

PROYECTO FÉNIX

MONOGRAFÍA 1: SOSTENIBILIDAD



www.proyectofenix.es

PROYECTO FÉNIX

MONOGRAFÍA 1: SOSTENIBILIDAD



www.proyectofenix.es



PRÓLOGO

Tras más de dos años de trabajo, el Proyecto Fénix entra en una nueva fase de desarrollo: la validación de las diversas tecnologías estudiadas y la difusión de los conocimientos generados. El ingente esfuerzo de los numerosos colaboradores, empresas y OPI's que participan en el Proyecto se muestra en los documentos recogidos en esta Monografía.

Aunque la totalidad de las publicaciones elaboradas se encuentran disponibles en la página web del Proyecto www.proyectofenix.es se ha querido elaborar un documento que recopile aquellas publicaciones que tratan de forma directa o indirecta sobre la sostenibilidad.

Este concepto tan de moda requiere un profundo conocimiento de los principios básicos en los que se basa. La mayoría de las investigaciones sobre las que trata el Proyecto Fénix encajan perfectamente en dichos principios: reciclado, minimización de impacto ecológico, ahorro, descontaminación, impacto económico, impacto social etc.

Además de abordar temáticas técnicas que se adecúen a las finalidades citadas anteriormente, se ha hecho un esfuerzo muy importante en la puesta a punto de herramientas que nos permitan categorizar de forma científica cada una de las alternativas técnicas disponibles, de forma que podamos objetivar las conclusiones obtenidas. En este campo, el uso del Análisis del Ciclo de Vida está siendo fundamental para conseguir los objetivos propuestos.

Podemos considerar esta Monografía un pequeño alto en el camino para reflexionar y coger nuevo impulso en el apasionante trabajo que supone la investigación y el desarrollo sobre el mundo de las carreteras.

Juan José Potti
Coordinador del Proyecto Fenix



CONTENIDO

PRÓLOGO	3
1 INTRODUCCIÓN	7
1.1 SOSTENIBILIDAD	7
1.2 LA INGENIERÍA Y LA SOSTENIBILIDAD	8
2 PUBLICACIONES DEL PROYECTO FÉNIX	11
2.1 EL ANÁLISIS DEL CICLO DE VIDA (ACV). OBJETIVOS Y LÍMITES DE APLICACIÓN	15
ANÁLISIS DEL CICLO DE VIDA DE LAS TÉCNICAS CONSTRUCTIVAS DE PAVIMENTOS PARA CARRETERAS	19
2.2 ESTUDIOS EXPERIMENTALES PARA MEJORAR Y PREDECIR EL COMPORTAMIENTO DE LAS MEZCLAS ASFÁLTICAS Y DE LOS FIRMES ...	27
APLICACIÓN DEL ENSAYO DE TRACCIÓN INDIRECTA PARA LA CARACTERIZACIÓN DE MEZCLAS BITUMINOSAS EN CALIENTE DE ACUERDO A LA NUEVA NORMATIVA EUROPEA	29
EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA FISURACIÓN EN MEZCLAS BITUMINOSAS MEDIANTE LA UTILIZACIÓN DEL ENSAYO FÉNIX	39
ESTUDIO DE VARIABILIDAD DEL MATERIAL ASFÁLTICO RECICLABLE (RAP) Y SU INFLUENCIA EN LAS MEZCLAS ASFÁLTICAS RECICLADAS FABRICADAS CON ALTAS TASAS.	49
2.3 MEZCLAS DE BAJA TEMPERATURA	63
ESTUDIO DE LOS ADITIVOS QUE PERMITEN REDUCIR LA VISCOSIDAD DEL LIGANTE A ELEVADAS TEMPERATURAS	65
2.4 RECICLADO DE PAVIMENTOS BITUMINOSOS	81
NUEVAS TECNOLOGÍAS EN EL RECICLADO EN FRÍO DE PAVIMENTOS ASFÁLTICOS.	83
ENVEJECIMIENTO DE LOS LIGANTES BITUMINOSOS EMPLEADOS EN MEZCLAS RECICLADAS EN CALIENTE CON MUY ALTAS TASAS	97
2.5 SISTEMAS PARA ELIMINAR LA CONTAMINACIÓN DE LOS GASES DE COMBUSTIÓN	121
NANOMATERIALES ACTIVOS PARA LA REDUCCIÓN DE GASES DE COMBUSTIÓN (PROYECTO FÉNIX)	123
3 AGRADECIMIENTOS	142



1. INTRODUCCIÓN

Hace casi tres años se definieron los objetivos generales del Proyecto Fénix: “generar los conocimientos científicos y técnicos necesarios para que el sector español de construcción de infraestructuras viarias lidere a nivel mundial el desarrollo de carreteras gracias a la obtención de nuevas tecnologías que las hagan más seguras para los usuarios y con un impacto medioambiental mínimo y sostenible”.

Tras más de dos años de desarrollo del Proyecto se puede afirmar que la definición de dichos objetivos fue acertada, ya que el trabajo desarrollado por cada una de las tareas está permitiendo avanzar de forma substancial en mejorar el conocimiento científico de las áreas objeto de estudio.

De los muchos campos en los que se ha trabajado, han sido aquellas relacionadas con la sostenibilidad las que han tenido un avance más destacado. Antes de pasar a los contenidos científicos de esta monografía, conviene hacer una serie de reflexiones sobre una serie de conceptos relacionados con la sostenibilidad y el medio ambiente.

1.1 SOSTENIBILIDAD

El término desarrollo sostenible, perdurable o sustentable se aplica al desarrollo socio-económico y fue formalizado por primera vez en el documento conocido como Informe Brundtland (1987), fruto de los trabajos de la Comisión Mundial de Medio Ambiente y Desarrollo de Naciones Unidas, creada en Asamblea de las Naciones Unidas en 1983. Dicha definición se asmiría en el Principio 3º de la Declaración de Río (1992):

Satisfacer las necesidades de las generaciones presentes sin comprometer las posibilidades de las del futuro para atender sus propias necesidades.

El ámbito del desarrollo sostenible puede dividirse conceptualmente en tres partes: ambiental, económica y social. Se considera el aspecto social por la relación entre el bienestar social con el medio ambiente y la bonanza económica.

El planteamiento de proyectos de investigación y desarrollo ha tenido tradicionalmente una orientación puramente científica, en la que la consecución de objetivos se medía en términos de mejora de propiedades de materiales, nuevas prestaciones, reducciones de costes de producción etc. Sin embargo, la consideración de la sostenibilidad como un condicionante en la investigación es relativamente nueva.

La protección del medio ambiente, especialmente en aspectos relacionados con la contaminación, es una preocupación sobre la que se ha trabajado desde hace bastantes décadas. Este enfoque ha quedado ampliamente superado, apareciendo consideraciones más complejas de evaluación del deterioro del medio ambiente, como pueden ser: contaminación del aire y del agua, extinción de especies, agotamiento de recursos naturales, el impacto del incremento de la población, etc. De esta forma, al tradicional concepto de medio ambiente se le han unido el de ecología y el de sostenibilidad.





Figura 1. Esquema de los tres pilares del desarrollo sostenible

1.2 LA INGENIERÍA Y LA SOSTENIBILIDAD

Ya se ha citado que los criterios de diseño de productos y tecnologías tienen como condicionante el concepto de sostenibilidad. La toma de decisiones sobre cómo abordar un problema se puede realizar de forma absolutamente racional si se aplican conceptos científicos fundamentales: termodinámica de sistemas, conservación de la energía y de los recursos no renovables etc.

El empleo de herramientas “objetivas” es el único camino certero para conseguir unos objetivos en los que la mayoría de la sociedad está de acuerdo.

La construcción y explotación de las carreteras exige el consumo de grandes cantidades de recursos naturales, energía y espacio que conllevan un deterioro de los ecosistemas. Si desde la fase de planificación de los proyectos se aplican criterios de ingeniería sostenible, el resultado final puede permitirnos llegar a un punto de mayor equilibrio.

El uso y difusión de herramientas como el Análisis de Ciclo de Vida está permitiendo aunar toda la información disponible para poder cuantificar, comparar y poder tomar decisiones sobre las diversas alternativas disponibles.

El empleo de estas nuevas metodologías de análisis permite seleccionar, incluso a priori, si un nuevo desarrollo tiene viabilidad desde el punto de vista de la sostenibilidad. De esta forma se podrán asignar recursos de forma eficiente a las mejores propuestas.

Desarrollos científicos como los generados en el Proyecto Fénix permiten avanzar en la dirección correcta.





2. PUBLICACIONES DEL PROYECTO FÉNIX



En esta Monografía se incluyen algunas de las publicaciones realizadas en el Proyecto Fénix a lo largo del año 2008 y 2009. Todas ellas tienen como línea argumental la sostenibilidad pero tratada desde aspectos muy diversos. Atendiendo a este criterio se han agrupado por temáticas, las cuales se detallan a continuación

- El análisis de ciclo de vida
- Estudios experimentales para mejorar y predecir el comportamiento de las mezclas asfálticas y de los firmes.
- Mezclas de baja temperatura
- Reciclado de pavimentos bituminosos
- Sistemas para eliminar la contaminación de los gases de combustión.

Es clara la orientación de sostenibilidad de los trabajos incluidos en la Monografía, variando esencialmente de una a otra temática la temporalidad de los objetivos buscados. Así, un pavimento de larga duración claramente mejora la sostenibilidad pero su plazo de "concreción" llevará un mínimo de 15-20 años, mientras que un sistema antidescontaminación de gases de combustión tiene un efecto inmediato.



2.1 EL ANÁLISIS DEL CICLO DE VIDA (ACV). OBJETIVOS Y LÍMITES DE APLICACIÓN



Un ACV es una representación de la realidad basada en un conjunto de datos disponibles. Sus resultados, por tanto, son los “impactos potenciales” del sistema analizado, y su validez depende de la disponibilidad y calidad de estos datos. Aunque se ha de llegar a un compromiso entre la información requerida y los resultados alcanzados, la existencia de lagunas en el inventario conduce, sin el menor género de duda, a importantes limitaciones, y el desconocimiento de la fiabilidad o confianza de los datos hacen perder efectividad al ACV como herramienta de apoyo a la toma de decisiones.

Por otra parte, puede haber varias fuentes de incertidumbre en los resultados de un ACV. Por ejemplo, la incertidumbre de las elecciones basadas en decisiones subjetivas, como el *alcance y sujeto del estudio* (límites del sistema, función y unidad funcional), la *asignación de los flujos* de materia y energía a cada uno de los procesos unitarios incluidos en el sistema multifuncional (que da lugar a más de un producto o utiliza materiales reciclados) y el *método de evaluación de los impactos* de los que dependen los factores de caracterización, ponderación y normalización.

Todo impacto tiene un mecanismo ambiental asociado. Si elegimos un indicador de categoría de punto medio (midpoint, por ejemplo el calentamiento global), el modelo tendrá menos incertidumbre al representar fenómenos menos subjetivos pero también su relevancia ambiental será menor que si se elige un indicador de punto final (endpoint, por ejemplo la salud humana), ya que estos métodos se refieren a temas de preocupación social. Por otro lado, los procesos de ponderación presentes en los métodos de evaluación generan controversia.

Consensuar los factores numéricos que deben emplearse para agregar los resultados de los indicadores de las categorías de impacto plantea dificultades ya que diferentes formas de valorar la importancia relativa de los distintos daños. Para ello, aparte de criterios únicamente científicos, habría que tener en cuenta consideraciones políticas, éticas y económicas, por lo que podría diferir de un país a otro e, incluso, de una región a otra. Sin embargo, en ACV no queda otro remedio que utilizar modelos genéricos. Por ejemplo, en el Ecoindicador 99 algunos expertos aceptan el arquetipo igualitario, mientras que otros prefieren el jerárquico y otros el individualista. Todos ellos están basados en criterios subjetivos.

El Eco-indicador 99 intenta salvar esta barrera mediante el “triángulo mixto”, que representa gráficamente el resultado de comparaciones de productos para todos los posibles juegos de ponderación. Cada punto dentro del triángulo representa una combinación de ponderaciones que suman 100%. El triángulo se divide en dos áreas por líneas de indiferencia, que representan factores de ponderación para los cuales los productos A y B causan los mismos perjuicios al medio ambiente, de modo que en un lado hay juegos de ponderación para los cuales el producto A es favorable para el producto B y al otro viceversa. Hay que recordar, no obstante, que la ponderación es un elemento opcional en ACV. También existe incertidumbre en los parámetros, causada por la falta de precisión en las medidas a la hora de la toma de datos. Pero la mayor incertidumbre es relativa al , que supone:

No contemplar *factores espaciales*. Esto es de especial importancia, por ejemplo, para la categoría de toxicidad humana ya que los factores de destino, exposición y efecto, pueden estar fuertemente influenciados por condiciones locales como la densidad de población, la concentración ambiental, la sensibilidad del receptor, el clima, los patrones de alimentación, el uso del suelo, etc. son variables muy influyentes. Aunque la evaluación de los efectos tóxicos es compleja debido al gran número de agentes causantes del estrés ambiental, los diferentes meca-

nismos de acción y los efectos sinérgicos y antagónicos entre ellos, existen formas de integrar el ACV y el análisis de riesgos para tener en consideración factores dependientes de lugar.

La regionalización no siempre es necesaria, sino que depende del objetivo y alcance del estudio, pero está claro que no es muy riguroso asimilar por ejemplo países en vías de desarrollo, de los que no existen datos, a Europa, EE.UU. o Japón, por lo que hay que incidir en mejorar las bases de datos de inventario.

No contemplar *factores temporales*. La relevancia de esta limitación se entiende claramente si pensamos en el distinto impacto que puede ocasionar la emisión de la misma cantidad de un determinado compuesto si consideramos distinto horizonte temporal, por ejemplo separados 20 años, ya que puede haber diferencias considerables en la concentración ambiental de las sustancias que afectan a cada categoría de impacto.

Asumir *modelos lineales* a la hora de establecer factores de caracterización para las distintas categorías de impacto. Los procesos ambientales no tienen por qué ser lineales.

El *consumo de tiempo* para su realización, y por consiguiente, su coste. Depende de la complejidad del estudio. Sin embargo, es posible simplificar el estudio modificando el objetivo y alcance del mismo.

La *integración de las tres áreas de la sostenibilidad*. El ACV no permite asociar costes a los flujos:

No se pueden cuantificar los aspectos sociales.

En cuanto a los costes económicos, sería difícil modelar tipos de interés al no tener el ACV una perspectiva temporal.

ANÁLISIS DEL CICLO DE VIDA DE LAS TÉCNICAS CONSTRUCTIVAS DE PAVIMENTOS PARA CARRETERAS

AUTORES

Jesús Felipo (PAVASAL), Rubén Irusta, Yolanda Núñez, Nuria García (Fundación CARTIF), Carlos García (COLLOSA), Julien Buisson (SORIGUÉ), Diego Peinado (INTRAME), Juan José Potti (Proyecto Fénix A.I.E).

RESUMEN

El diseño de firmes de carreteras se ha basado tradicionalmente en criterios como: costes, durabilidad prevista, disponibilidad de materiales, experiencia, climatología, etc. Todos estos criterios, aún siendo importantes, carecían de consideraciones ambientales.

Hoy en día es práctica habitual considerar la viabilidad de una actividad no sólo desde el punto de vista económico sino desde una perspectiva de sostenibilidad, incluyendo factores ambientales y sociales.

Para realizar este tipo de análisis son necesarias nuevas herramientas de evaluación que contemplen todo el ciclo de vida del producto, proceso o actividad. Dentro de éstas destaca el Análisis del Ciclo de Vida, herramienta que permite identificar y cuantificar la energía, los materiales usados y los residuos y emisiones producidos y, como consecuencia de ello, también diseñar y evaluar oportunidades de actuación ambiental.

En el caso concreto de los firmes de carreteras, ya existen experiencias de análisis ambiental, pero los resultados son contradictorios y, en general, se trabaja con datos escasos y de calidad variable.

En el Proyecto Fénix, (www.proyectofenix.es) dentro del plan de trabajo de varias actividades se ha incluido un capítulo específicamente dedicado al análisis del ciclo de vida de materiales y técnicas constructivas. Este enfoque es especialmente interesante ya que permite añadir un punto más de valoración a, por ejemplo, las novedosas tecnologías de fabricación de mezclas bituminosas a baja temperatura, a las tecnologías de reciclado o al desarrollo de plantas de fabricación de bajo consumo energético.

Palabras Clave: Proyecto Fénix, Sostenibilidad, Carreteras, Análisis Ciclo de Vida, Plantas Asfálticas

INTRODUCCIÓN

La protección del medio ambiente ha adquirido tal importancia en la sociedad actual que se ha convertido en un factor clave para la competitividad de las empresas, las cuales afrontan cada vez más el reto de la responsabilidad respecto al comportamiento ambiental de los productos que ponen en el mercado. Esta creciente concienciación ha propiciado el desarrollo de métodos y herramientas para comprender mejor los impactos que potencialmente producen dichos productos y así poder actuar con más eficacia en su prevención y minimización.

El Análisis del Ciclo de Vida (ACV) permite evaluar e identificar, desde un punto de vista ambiental, los puntos críticos de cada una de las etapas o subsistemas que constituyen un proceso productivo, desde la extracción de las materias primas hasta el fin de vida del producto final. El establecimiento de los límites que constituyen el sistema de producto o alcance del estudio

está condicionado por los objetivos que se pretenden conseguir o por la información disponible.

Esta información es útil para definir y priorizar las acciones de reducción de impacto ambiental más adecuadas, así como evaluar comparativamente, desde un punto de vista ambiental, diferentes productos, procesos o actividades, proporcionando una visión global de los beneficios y costes ambientales relativos a distintas estrategias industriales. De este modo se puede establecer un criterio ambiental en la toma de decisiones, que complementará los que ofrezcan las variables económicas y tecnológicas.

Aunque son muchos y variados los objetivos que se pretenden lograr en el Proyecto Fénix, entre ellos se incluye de forma transversal el estudio de la viabilidad ambiental del proceso de fabricación, transporte, control y puesta en obra de mezclas asfálticas. Diseñar y desarrollar productos más sostenibles requiere: i) aumentar el conocimiento sobre los aspectos e impactos ambientales asociados al ciclo de vida de los productos/servicios, ii) identificar y cuantificar, mediante un proceso objetivo y científico, el uso de materia y energía y los vertidos al entorno, utilizando herramientas apropiadas, como el ACV, iii) conocer los riesgos para la salud y el medio ambiente de las sustancias asociadas al ciclo de vida de los productos/servicios y iv) evaluar y poner en marcha estrategias de mejora ambiental, basadas en el conocimiento adquirido.

ANÁLISIS DEL CICLO DE VIDA

El Análisis del Ciclo de Vida (ACV) es un “proceso objetivo para evaluar cargas ambientales asociadas a un producto, proceso o actividad identificando y cuantificando el uso de materia y energía y los vertidos al entorno; para determinar su impacto en el medio ambiente y evaluar y poner en práctica estrategias de mejora ambiental” (Consoli et ál., 1993).

Cuando se introduce un cambio con el objetivo de disminuir las repercusiones ambientales de una determinada etapa, esta herramienta nos permite identificar si esta modificación tiene consecuencias ambientales negativas en otras etapas del ciclo de vida, y de esta forma evitar que el comportamiento ambiental del sistema en su conjunto sea peor. En el caso de la planificación de infraestructuras, facilita la toma de decisiones teniendo en consideración no sólo la primera inversión asociada a la construcción del proyecto sino también su explotación.

La metodología del ACV está regulada mediante la serie de normas internacionales ISO 14040 (ISO 14040:2006; ISO 14044:2006) y se compone de cuatro fases:

1. Definición de los objetivos y alcance. Determinación de “por qué” y “para qué” se quiere realizar el ACV, y “a quién” o “a quiénes” se van a comunicar los resultados obtenidos.
2. Inventario del Ciclo de Vida (ICV). Cuantificación de las entradas y salidas del sistema.
3. Evaluación de Impactos del Ciclo de Vida (EICV). Caracterización y evaluación de las cargas ambientales identificadas en la fase anterior.
4. Interpretación de resultados y análisis de la mejora. Evaluación sistemática de las necesidades y oportunidades para reducir la carga ambiental y los daños de los sistemas de producto analizados.

Estas cuatro fases no son simplemente secuenciales, ya que el ACV es una técnica que se *re-actualiza continuamente*, lo que permite ir incrementando el nivel de detalle en sucesivas iteraciones. Cabe resaltar el doble significado de ciclo en este contexto, ya que no sólo es un proceso de la “cuna a la tumba” sino que es un flujo no lineal al crearse bucles de modificación de información para mejorar la calidad del estudio.

Por tanto, en primer lugar se establecen los objetivos, el alcance o límite que se pone al sistema, los requerimientos de los datos y las suposiciones y limitaciones, para que en un posterior análisis de calidad se pueda determinar el grado de confianza de los datos de entrada y salida y de las decisiones derivadas de su uso.

En el marco del Proyecto Fénix se han incluido los subsistemas de fabricación de la mezcla (consumo de materias primas, transporte de materias primas y fabricación en planta), extendido, compactación, uso (considerando el consumo de combustible y las emisiones del tráfico que soporta la carretera), mantenimiento y fin de vida. Queda fuera de los límites la señalización (marcas viarias, luminarias, guardarraíles, etc.). Este carácter global del proyecto es imprescindible si tenemos en cuenta que, del ciclo de vida de la carretera, su construcción y mantenimiento solamente supone alrededor del 2% de la energía consumida. Por otra parte, el tráfico, en función de su densidad, puede superar el 95% del impacto global (EAPA/EUROBITUME, 2004).

Para realizar la imputación de cargas ambientales se toma como base la unidad funcional, que es una medida relevante de la función que el sistema ofrece. En el caso del ciclo de vida se ha considerado una unidad lineal de carretera para la categoría de tráfico pesado T0 durante un período de 40 años. Como la vida útil estimada de un pavimento de aglomerado asfáltico es de 20 años, al elegir un horizonte temporal superior, se contemplará el fin de vida de la carretera inicialmente construida.

Para facilitar el estudio de cada una de las etapas del ciclo de vida de la carretera se han definido distintas unidades funcionales. Por ejemplo, para evaluar el comportamiento ambiental de la etapa de fabricación se ha elegido una tonelada de mezcla asfáltica producida.

El ICV es un proceso técnico de recogida y procesado de datos que consiste principalmente en un balance de materia y energía. Las entradas al sistema son las materias primas (incluidas las fuentes de energía), y los flujos de salida son las emisiones al aire, agua y suelo.

En el proyecto Fénix esta tarea se está realizando mediante *datos obtenidos "in situ"*, para lo que ha sido necesario disponer de equipos avanzados de medición. De este modo, los resultados ofrecen más fiabilidad que cuando se tiene que recurrir a datos bibliográficos (bases de datos, Internet, etc), especialmente en este ámbito donde se han detectado importantes carencias en la amplitud y solidez de los estudios publicados hasta la fecha.

Para evaluar el impacto ambiental se emplean generalmente software comerciales, como el SimaPro 7.0 (PRé Consultants bv, 2008) o el GaBi 4 (PE Europe GmbH, 2008). La elección del método de evaluación condiciona las categorías de impacto que van a ser estudiadas.

Entre los más aceptados internacionalmente se encuentra el Ecoindicador'99 (PRé Consultants bv, 2000). Este método analiza tres categorías de daño:

- Daño a la salud humana, expresados en DALYs (Disability Adjusted Life Year, años de vida ajustados por discapacidad), indicador usado por el banco mundial y la OMS que establece una relación entre muerte prematura (expresada como años de vida perdidos) y los años vividos con una discapacidad. En esta categoría se engloban los efectos cancerígenos, los efectos respiratorios y los efectos del cambio climático, de la destrucción de la capa de ozono y de la radiación ionizante.
- Daño a la calidad del ecosistema, expresados en PDF, (Potentially Disappeared Fraction, o fracción potencial de desaparición). Categoría heterogénea que contempla la acidificación/eutrofización, la ecotoxicidad y el uso del suelo.
- Daño a los recursos, expresado en MJ_{surplus}. Se evalúa el exceso de energía que se necesitará para extraer minerales y combustibles fósiles en el futuro.

En la EICV se interpreta el inventario, analizando los impactos producidos y las cargas ambientales de estos impactos. Consta de cuatro etapas, siendo las dos últimas de carácter opcional:

- Clasificación, en la que las cargas ambientales del sistema se asignan a las distintas categorías de impacto según el tipo de efecto ambiental esperado.
- Caracterización, en la que se aplican modelos a las categorías de impacto para obtener indicadores ambientales, utilizando factores de caracterización.
- Normalización, en la que se relaciona la contribución de impactos de la unidad funcional con la magnitud total del impacto en esa categoría, en un determinado lugar y momento.
- Ponderación, en la que se sopesan las contribuciones de las diferentes categorías de impacto para poderlas comparar entre sí, con la intención de obtener un resultado único o índice medioambiental.

Mediante el uso de esta herramienta se obtiene un perfil ambiental del sistema de producto evaluado que permite decidir qué cambios se pueden introducir para reducir el impacto a lo largo del ciclo de vida. Por su parte, el Ecodiseño es una metodología que considera los aspectos ambientales en todas las etapas del proceso de desarrollo de productos, esforzándose por conseguir productos con el impacto ambiental mínimo posible a lo largo de todo su ciclo de vida.

Por tanto, los resultados obtenidos de la aplicación del ACV son un importante punto de partida para hacer Ecodiseño.

METODOLOGÍA DE ECODISEÑO

El proceso de Ecodiseño se puede dividir en seis etapas: i) definición del proyecto, ii) análisis de los aspectos ambientales (aplicando, por ejemplo, el ACV), iii) propuestas de mejora, iv) desarrollo de los nuevos conceptos, v) análisis y comprobación y vi) evaluación y revisión.

Las propuestas de mejora se pueden agrupar en los ocho picos de la Rueda Estratégica del Ecodiseño: i) selección de materiales de bajo impacto, ii) reducción de uso de materiales, iii) técnicas para optimizar la producción, iv) optimización sistema de distribución, v) reducción del impacto durante el uso, vi) optimización de vida útil, vii) optimización del sistema de fin de vida y viii) desarrollo de un nuevo concepto (Brezet y van Hemel, 1997).

CASO DE ESTUDIO: ACV COMPARATIVO DE DOS PLANTAS ASFÁLTICAS

En el marco de la evaluación de la viabilidad ambiental de las líneas de I+D+I a desarrollar en el Proyecto Fénix, una de las primeras tareas ha sido la de comparación del impacto ambiental asociado al funcionamiento de distintos tipos de plantas asfálticas (continuas y discontinuas, de distintas capacidades, móviles y fijas, con distintos tipos de combustible, etc.) para producir 1 tonelada de mezcla bituminosa.

Siguiendo las fases anteriormente descritas del ACV se identificaron los principales parámetros ambientales en los distintos módulos que componen la planta (tanques de betún, cribadora, elevador, mezclador, quemador, cintas transportadoras, etc.) a través de un cuestionario que incluía:

- Entradas: consumo de combustible, consumo de áridos (humedad, temperatura de los áridos, temperatura ambiente), consumo de energía, consumo de aditivos, consumo de filler, consumo de material reciclado.
- Salidas: emisiones atmosféricas (caudal, velocidad, temperatura y caracterización del efluente gaseoso: CO, CO₂, SO₂, NO_x, partículas, COVs, etc.), residuos.

Para simplificar las posibilidades que se presentan y facilitar la comprensión del tipo de información que se puede extraer de esta herramienta, a continuación se va a realizar un sencillo ejemplo de aplicación de ACV a dos plantas que difieran entre sí en el combustible empleado.

Una vez completado el ICV de ambas plantas, se realizaría su evaluación. Como muestra, en la figura 1 se representa el perfil para las dos plantas estudiadas de las categorías de daño consideradas por el Ecoindicador'99 (PRé Consultants, 2000). Se puede observar que la planta A es la que presenta mejor comportamiento ambiental tanto en daños a la salud humana, como a la calidad del ecosistema y a los recursos.

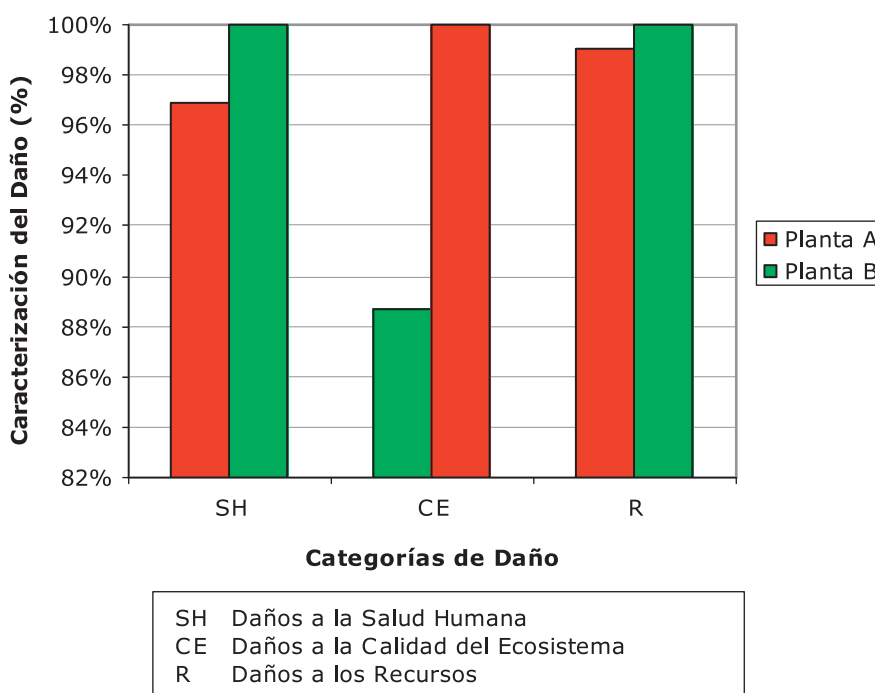


Figura 1. Caracterización comparativa del daño asociado al ciclo de vida de las dos plantas asfálticas (Ecoindicador'99)

Si se realiza la normalización y la ponderación de los resultados de la caracterización recogidos en la figura 1, utilizando los valores por defecto de la metodología del Ecoindicador'99, versión igualitaria, obtenemos los resultados que se muestran en la Figura 2.

Cuanto menor es el número de Ecopuntos mejor es el comportamiento ambiental, situación que corresponde a la planta A. Aunque su definición no es muy relevante, cabe señalar que 1 Ecopunto representa la milésima parte del impacto ambiental de un ciudadano europeo medio al año (PRé Consultants, 2000). Por tanto, como resultado de este análisis se podría concluir que el combustible empleado por la planta A es más respetuoso con el Medio Ambiente.

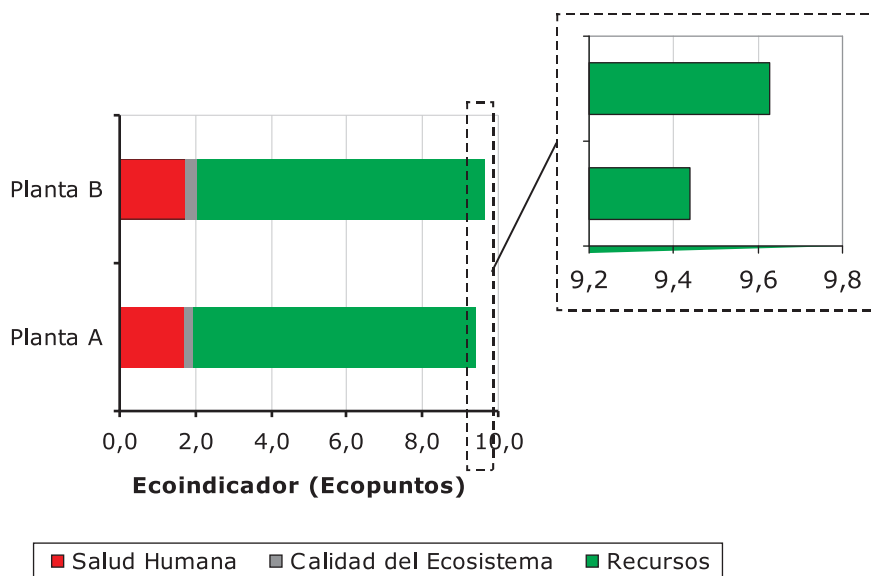


Figura 2. Evaluación comparativa del impacto asociado al ciclo de vida de las dos plantas asfálticas (Ecoindicador'99)

CONCLUSIONES

La carretera, plataforma activa para el desarrollo de las comunicaciones y los cambios culturales y sociales, es la infraestructura de transporte más importante en España.

A la vista de la falta de coherencia y transparencia en los reducidos resultados disponibles del estado del arte de estudios ambientales del ciclo de vida de firmes, se hace patente, dentro de un marco de sostenibilidad, la necesidad de realizar un análisis riguroso de la situación actual en el contexto nacional.

El Análisis del Ciclo de Vida (familia de normas ISO 14040) del proceso de fabricación, extendido y compactación de mezclas asfálticas permitirá establecer un perfil ambiental de las instalaciones, identificar los puntos críticos ambientales y diseñar áreas de mejora ambiental.

Dado el carácter global del Proyecto Fénix, esta misma herramienta se está aplicando en otras tareas paralelas para evaluar la viabilidad ambiental de:

- Utilizar distintos tipos de residuos o subproductos como combustibles en plantas asfálticas (Tarea 10: Subproductos).
- Introducir porcentajes de reciclado en las mezclas (Tareas 8: Reciclado en frío y 11: Reciclado en caliente).
- Disminuir la temperatura de fabricación del asfalto (Tareas 4: Mezclas templadas y 7: Mezclas semicalientes).
- Reducir emisiones (Tareas 2: Nanomateriales, 4 y 7).
- Aumentar la durabilidad de las infraestructuras (Tarea 6: Pavimentos de larga duración).
- Minimizar el consumo de combustible durante la etapa de uso mediante superficies más regulares y seguras (Tarea 9: Seguridad y confort).

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Brezet H., van Hemel C. (1997) Ecodesign: A Promising Approach to Sustainable Production and Consumption. UNEP.

Consoli et ál. (1993) Guidelines for Life-Cycle Assessment: A "Code of Practice". SETAC-Society of Environmental Toxicology and Chemistry, Bruselas, Bélgica.

EAPA/EUROBITUME (2004) Environmental Impacts and Fuel Efficiency of Road Pavements. Joint Task Group Fuel Efficiency. Disponible en: www.eapa.org (último acceso: agosto, 2008).

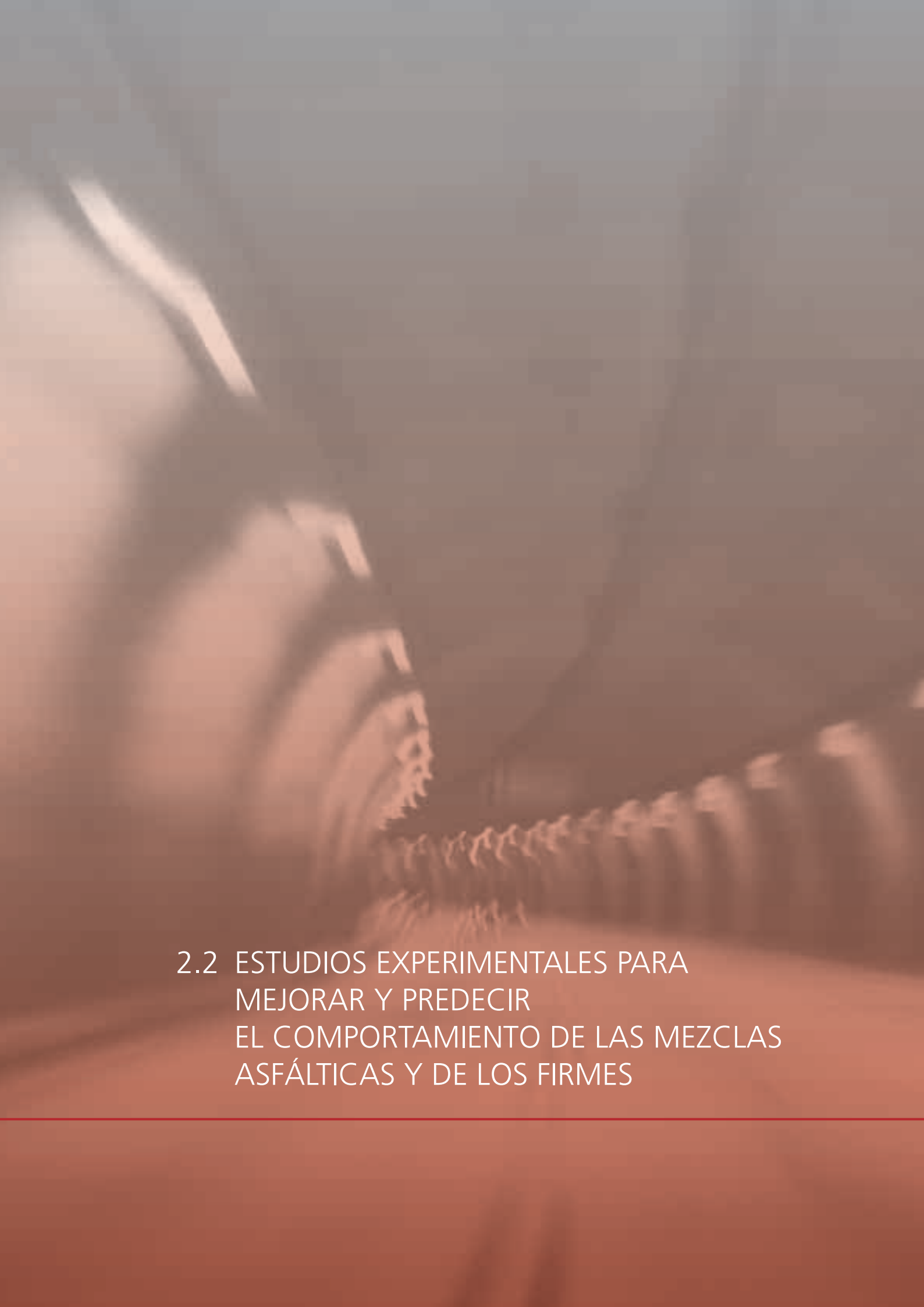
ISO (2006) ISO 14040 Environmental management - Life cycle assessment - Principles and framework. Suiza.

ISO (2006) ISO 14044 Environmental management - Life cycle assessment - Requirements and guidelines. Suiza.

PE Europe GmbH y IKP University of Stuttgart (2008) GaBi Software. Disponible en: www.gabi-software.com (último acceso: agosto, 2008).

PRé Consultants bv (2000) Ecoindicador'99. Manual for Designers. A damage oriented method for Life Cycle Impact Assessment. Ministry of Housing, Spatial Planning and the Environment. Disponible en: www.pre.nl/download/EI99_Manual.pdf (último acceso: agosto, 2008).

PRé Consultants bv (2008) SimaPro 7 LCA Software. Disponible en: www.pre.nl/simapro/default.htm (último acceso: agosto, 2008).



2.2 ESTUDIOS EXPERIMENTALES PARA MEJORAR Y PREDECIR EL COMPORTAMIENTO DE LAS MEZCLAS ASFÁLTICAS Y DE LOS FIRMES

APLICACIÓN DEL ENSAYO DE TRACCIÓN INDIRECTA PARA LA CARACTERIZACIÓN DE MEZCLAS BITUMINOSAS EN CALIENTE DE ACUERDO A LA NUEVA NORMATIVA EUROPEA

AUTORES

Ramón Botella (Departamento de Infraestructura del Transporte y del Territorio Universidad Politécnica de Cataluña, Barcelona-España), Gonzalo A. Valdés V. (Departamento de Ingeniería de Obras Civiles, Universidad de La Frontera, Temuco-Chile), Adriana Martínez (Departamento de Infraestructura del Transporte y del Territorio, Universidad Politécnica de Cataluña, Barcelona-España).

RESUMEN

Con la entrada en vigor de la nueva normativa europea para la caracterización de las mezclas bituminosas y la obtención de un marcado CE se han indicado nuevos ensayos sobre los que apenas existe experiencia sobre nuestras mezclas en nuestro país, tal es el caso del ensayo de tracción indirecta UNE-EN 12697-23 a 15 °C. Este ensayo, realizado en seco y húmedo de acuerdo con la UNE-EN 12697-12, va a ser exigido para evaluar la resistencia a la acción del agua de las mezclas bituminosas. Con la finalidad de conocer la resistencia a tracción indirecta en las mezclas bituminosas, se presenta un estudio realizado en el marco del proyecto FENIX por el Laboratorio de Caminos de la Universidad Politécnica de Cataluña, en el cual se analizan los resultados de dicho ensayo, aplicado a diversas tipologías de mezclas a una temperatura de 15 °C. En el presente estudio se muestra el análisis de las relaciones entre densidades y los esfuerzos de tracción indirecta resultantes de testigos y probetas. El espectro de mezclas ensayadas ha sido el más amplio posible, conteniendo desde mezclas tipo D, S y G con betunes 60/70 compactadas a diferentes temperaturas, hasta mezclas recicladas en caliente, estas últimas con varias tasas de material reciclado. A su vez, se presenta una correlación entre módulos resilientes y resistencias de las probetas y testigos evaluados.

Palabras Clave: Mezclas bituminosas, marcado CE, tracción indirecta, susceptibilidad al agua.

INTRODUCCIÓN

En los últimos años en el área de la ingeniería civil se ha producido un proceso de armonización en las normativas en toda Europa. Específicamente en las mezclas bituminosas, el Comité Europeo de Normalización (CEN) ha recogido la normativa europea en las dos series de normas EN-13108 y EN-12697[1][2][3]. La primera de ellas tiene por objeto establecer las especificaciones de las mezclas bituminosas siendo de carácter obligatorio, a su vez, estas especificaciones indican el correspondiente método de ensayo para evaluar cada propiedad, los cuales se recogen en la serie de normas EN 12697. Estas últimas han pretendido englobar los métodos de ensayos de los diferentes países, sin embargo, no se han considerado todos los posibles procedimientos de ensayos de cada país, debiendo algunos países adaptar sus procedimientos de ensayos a la nueva normativa [4].

Uno de los procedimientos contemplados en el nuevo marcado CE, del que apenas existe experiencia en las mezclas españolas, es el ensayo de tracción indirecta UNE-EN 12697-23 a 15 °C. Así mismo, otro de los procedimientos que se considera prioritario para la adaptación de la normativa española a la europea es el ensayo de sensibilidad al agua de las mezclas bitumi-

nosas, el cual emplea una metodología diferente al ensayo de inmersión compresión utilizado hasta entonces para evaluar tal propiedad. De acuerdo a lo anterior, y bajo la premisa de que en España al igual que el resto de los países de la UE se deben estudiar y valorar la influencia de la nueva normativa europea en sus mezclas bituminosas, se presenta en este trabajo un análisis de los resultados de un amplio espectro de mezclas ensayadas bajo el ensayo a tracción indirecta en su estado seco y húmedo de acuerdo a la nueva normativa europea.

METODOLOGÍA

En la determinación de la resistencia a tracción indirecta de probetas y testigos, se ha utilizado el ensayo contemplado en la UNE-EN 12697-23, el cual consiste en la aplicación de una carga diametral a lo largo de la dirección del eje de una probeta circular, igual a la definida para el ensayo Marshall, a velocidad constante de desplazamiento de 50 ± 2 mm/min a una temperatura de ensayo de 15°C , produciéndose un estado de tensiones ilustrado en la **Figura 1** [5], hasta alcanzar a rotura de la probeta. La resistencia a la tracción indirecta se calcula mediante la ecuación 1, la cual determina el esfuerzo a tracción máximo en función de la carga máxima aplicada cuando se produce la rotura de la probeta.

(Ecuación 1)

Donde,

RTI: Resistencia a la tracción indirecta (MPa)

P: Carga máxima aplicada (N)

H: altura de la probeta (mm)

D: Diámetro de la probeta (mm)

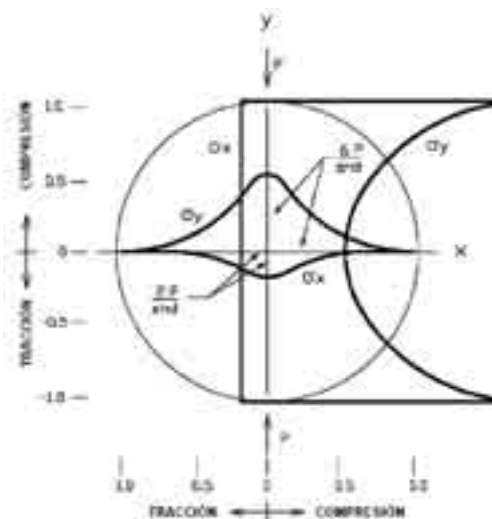


Figura 1. Distribución de tensiones ensayo Tracción Indirecta

La determinación de la sensibilidad a la acción del agua de las probetas y testigos se ha realizado mediante el procedimiento descrito en la norma de ensayo EN 12697-12, la cual tiene por objeto determinar el efecto que produce un proceso de saturación y de inmersión acelerada en agua sobre la resistencia a tracción indirecta de probetas cilíndricas de mezcla bituminosa. El procedimiento consiste en dividir dos grupos equivalentes un conjunto de probetas cilíndricas, uno de estos grupos se mantiene en seco a una temperatura ambiente de 20 ± 5 °C, mientras que el otro grupo se somete a una saturación en agua aplicando vacío hasta una presión de 6,7 kPa y posteriormente se mantienen las probetas en inmersión en un baño de agua a una temperatura de 40 °C durante un periodo comprendido entre 68 y 72 horas (Figura 2).



Figura 2. Probetas en saturación al vacío y probetas en baño de agua

Posteriormente ambos grupos de probetas se ensayan a tracción indirecta a una temperatura de ensayo de 15 °C, para calcular luego el porcentaje de resistencia conservada a tracción indirecta mediante la ecuación 2, la cual indica la sensibilidad a la acción del agua de la mezcla bituminosa.

(Ecuación 2)

Adicionalmente se realizó el ensayo de Determinación del módulo resiliente, en mezclas bituminosas, mediante el ensayo de compresión diametral según la Norma de ensayo NLT- 360/91.

Se presenta a continuación un esquema del ensayo de compresión diametral para la determinación del módulo resiliente con el montaje del aparato de medición de deformación y la configuración de la carga aplicada (Figura 3).

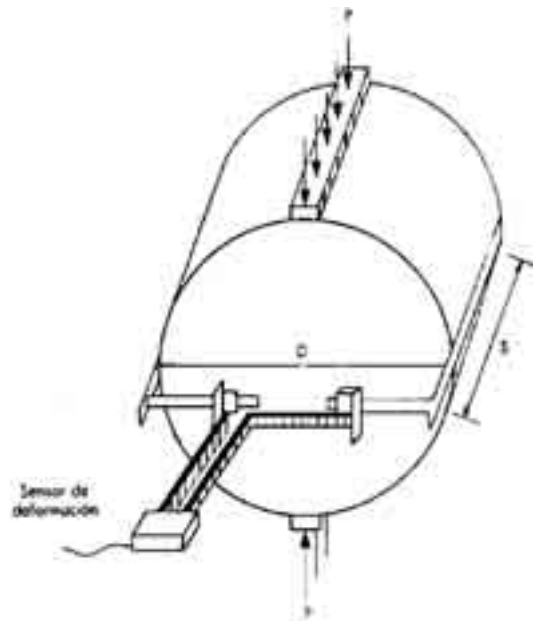


Figura 3. Ensayo de compresión diametral y montaje del aparato

(Ecuación 3)

(Ecuación 4)

Donde:

E_i = módulo resiliente instantáneo.

E_t = módulo resiliente total.

ν = coeficiente de Poisson.

t = espesor de la probeta.

D_i = deformación resiliente instantánea.

D_t = deformación resiliente total.

TRABAJOS REALIZADOS

En el estudio del ensayo de tracción indirecta a 15°C se han empleado probetas y testigos procedentes de diferentes tipos de mezclas bituminosas.

En primer lugar, se ensayaron probetas de mezclas bituminosas convencionales compactadas a diferentes temperaturas. El betún empleado en todas ellas fue un betún de penetración 60/70 y las granulometrías estudiadas fueron la S-12, S-20, D-20 y G-20.

Para el estudio de la aplicación del ensayo en seco y en húmedo se empleó una mezcla S-20 con un betún 60/70. Así mismo, se analizaron tres porcentajes de contenido de betún.

En lo referente a testigos, se ensayaron muestras extraídas in situ de una mezcla G-20 fabricada con un betún 60/70. Durante el extendido la temperatura de superficie de la mezcla fue controlada mediante el uso de cámaras termográficas. De esta forma se detectaron segregaciones térmicas y se procedió a la extracción de testigos de las zonas frías y las zonas a temperatura normal de extendido.

Otro tipo de mezclas estudiadas fueron las mezclas fabricadas con altas tasas de material reciclado. Por un lado, se ensayaron testigos procedentes de varias mezclas elaboradas empleando tasas de reciclado de entre el 40% y el 60%, y de granulometría S-12 y S-20. Así mismo, empleando material sobrante de la obra estudiada, se fabricaron probetas en laboratorio, con lo que se obtuvieron datos que permitieron la comparación de comportamientos de probetas y testigos provenientes de las mismas mezclas.

RESULTADOS OBTENIDOS

Efecto de la temperatura de compactación

Como parte de una de las tareas contempladas dentro del Proyecto FENIX, se llevaron a cabo ensayos de tracción indirecta a 15°C en diferentes mezclas convencionales compactadas a diferentes temperaturas.

Los resultados que se muestran a continuación son los promedios de las resistencias a tracción indirecta y de las densidades de las probetas obtenidos para cada tipo de granulometría. Pertenecientes a la granulometría S-20 se ensayaron 4 mezclas de diferente procedencia cuyos porcentajes de betún estuvieron entre el 4.3% y el 4.6%. Se ensayaron dos mezcla con granulometría S-12 y ambos porcentajes de betún estuvieron alrededor del 4.6%. Para las granulometrías D-20 y G-20 se dispuso de una mezcla en cada caso y los porcentajes de betún fueron 4.4% y 3.8% respectivamente.

Mezcla	Temperatura de compactación (°C)	RTI (MPa) a 15°C	Densidad (gr/cm ³)	Módulo Resiliente Total (MPa)
D-20	120	2,27	2,401	4464
	135	2,83	2,427	5062
	155	2,94	2,435	7144
S-12	120	1,82	2,343	2588
	135	2,10	2,366	3135
	155	2,22	2,372	3222
S-20	120	2,16	2,367	3470
	135	2,43	2,380	4439
	155	2,54	2,412	4504
G-20	120	1,59	2,325	3889
	130	1,63	2,331	3927
	140	1,65	2,329	3891
	150	1,83	2,330	4289
	160	1,90	2,336	4493

Tabla 1. Resultados promedio para el ensayo de tracción indirecta a 15°C sobre probetas de mezclas convencionales compactadas a diferentes temperaturas

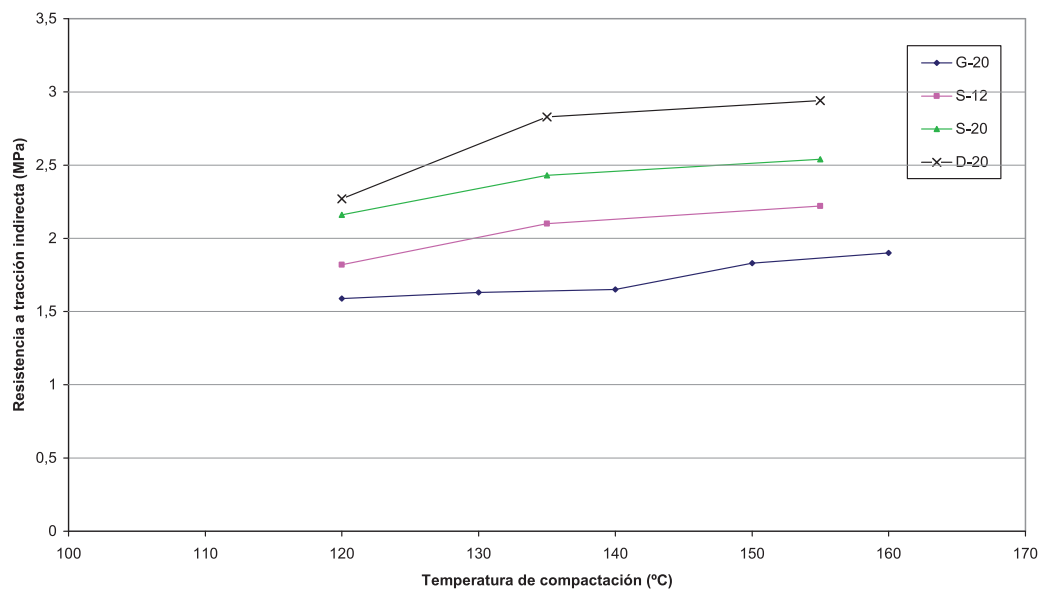


Gráfico 1. Resistencia a tracción indirecta en seco a 15°C en función de la temperatura de compactación para mezclas tipo G, S y D

Los resultados obtenidos en estos ensayos han sido recogidos en el Gráfico 1. En ellos se observa, como era de esperar, que los valores superiores de la resistencia a tracción corresponden a aquellas muestras compactadas a mayor temperatura. Por otra parte las mezclas densas obtuvieron los valores más elevados para esta magnitud, así como una mayor sensibilidad a la temperatura de compactación. Por el contrario, la mezcla G-20, con mayor contenido de huecos y menor presencia de mástico bituminoso, mostró una débil sensibilidad a la temperatura de compactación. También se observa que el efecto de la temperatura se agrava con el enfriamiento de la mezcla. Así, el descenso de resistencia no es muy significativo si la temperatura desciende 10°C-15°C, pero es importante cuando esta desciende de 20°C-30°C.

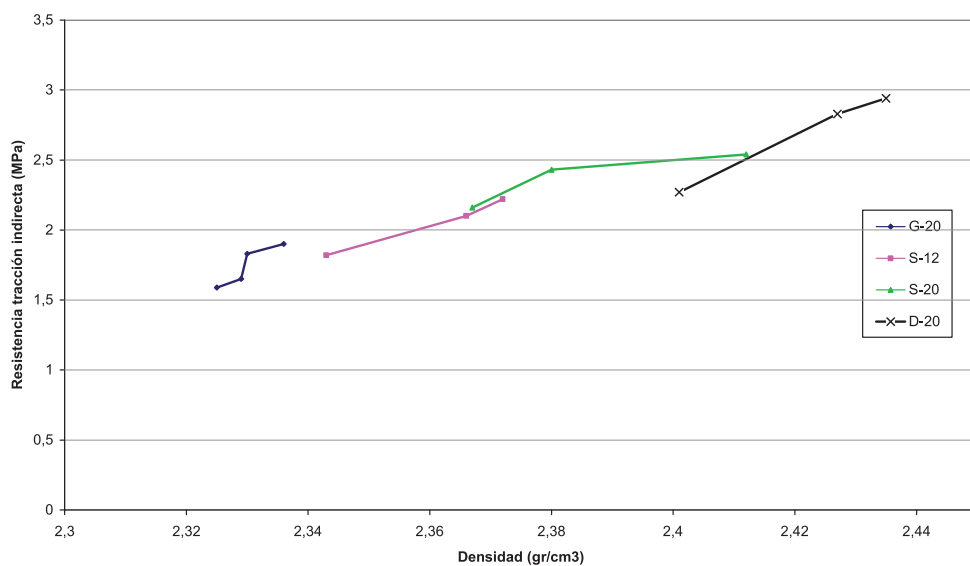


Gráfico 2. Resistencia a tracción indirecta en seco a 15°C en función de la densidad de las probetas

En el Gráfico 2 se muestra la clara correlación existente entre la resistencia a tracción indirecta y la densidad. Así mismo este gráfico muestra implícitamente la sensibilidad de la densidad en función de la temperatura de compactación. Las mezclas con curvas más largas en la dirección del eje de las abscisas pertenecen a aquellas mezclas que mostraron mayores cambios en la densidad con la temperatura de compactación.

Finalmente se muestran los resultados obtenidos para varios testigos procedentes de una mezcla G-20 fabricada con un betún 60/70. Dos de los testigos corresponden a una zona de parada de extendidora donde se detectó, mediante el uso una cámara termográfica (Figura 4) una disminución de la temperatura normal de extendido

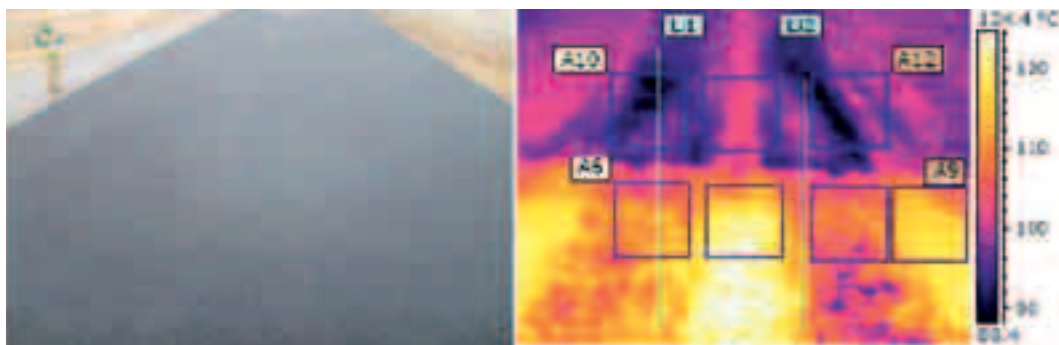


Figura 4. Termografía tomada durante el extendido de la zona de extracción de testigos (Sacyr).

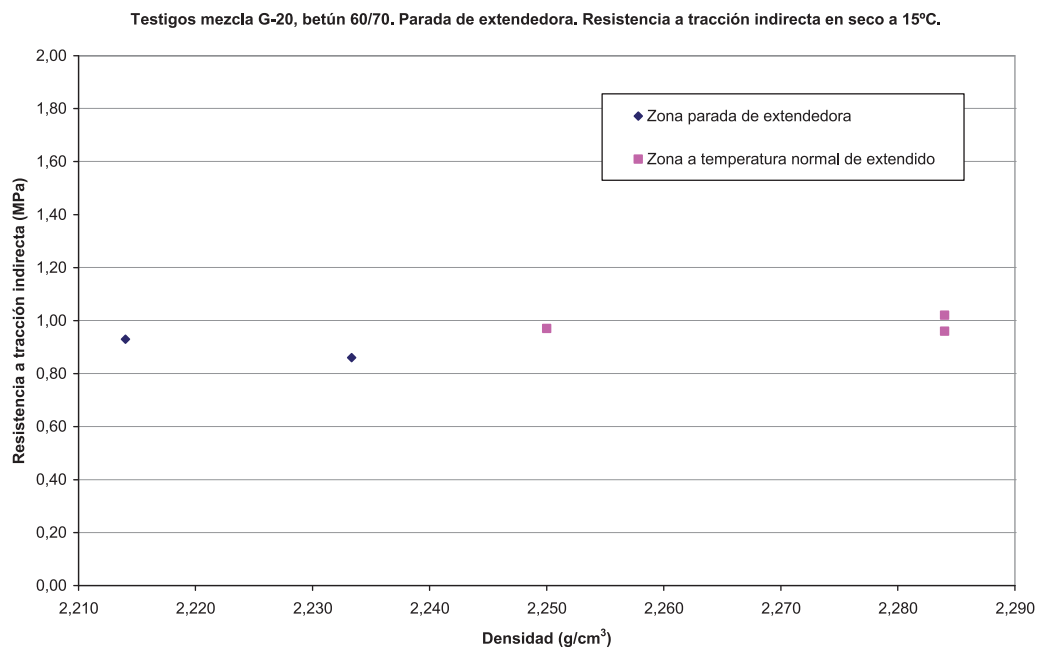


Gráfico 3. Resistencia a tracción indirecta a 15°C de testigos de mezcla G-20, betún 60/70.

Los valores para la resistencia a tracción indirecta son ligeramente bajos para las dos series de testigos, aunque los compactados a mayor temperatura han obtenido densidades y resistencias más altas (Gráfico 3).

Efecto del agua

Para analizar el empleo del ensayo para estudiar el efecto del agua se realizaron ensayos en seco y en húmedo a una mezcla S-20, fabricada con un betún 60/70, y se evaluó la resistencia conservada.

S-20 (60/70)	RTI Seco (MPa)	RTI Húmedo (MPa)	RTI Cons. (%)
4%	2,32	2,16	93
4.5%	2,10	2,03	97
5%	2,11	2,00	95

Tabla 2. Resistencia a tracción indirecta conservada a 15°C para la mezcla S-20 con tres dosificaciones de betún 60/70.

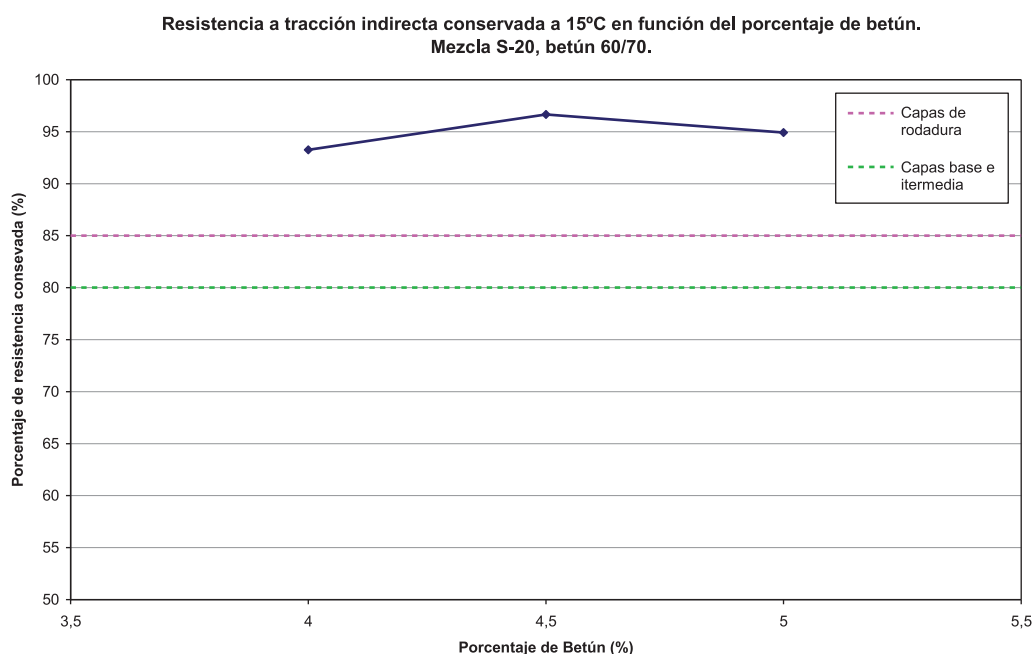


Gráfico 4. Resistencia a tracción indirecta conservada a 15°C en función del contenido de ligante para una mezcla S-20 y un betún 60/70.

Para todos los contenidos de ligante, la mezcla estudiada superó los mínimos impuestos por los artículos 542 y 543 del PG-3 para mezclas bituminosas de tipo S-20, resistencia en húmedo del 80% y 85% de la resistencia en seco para capas de base e intermedias y capas de rodadura respectivamente [6].

Comportamiento de mezclas bituminosas recicladas en caliente

Adicionalmente se aplicó el ensayo de tracción indirecta a 15°C a probetas y testigos de mezclas fabricadas en caliente con altas tasas de reciclado.

	Mezcla	RTI (MPa) a 15°C	Densidad (gr/cm3)
Probetas	S-12 Reciclado al 40%	3,51	2,398
	S-20 Reciclado al 60%	3,52	2,406
Testigos	S-12 Reciclado al 40%	2,53	2,331
	S-20 Reciclado al 60%	2,91	2,409

Tabla 3. Resultados obtenidos para el ensayo de tracción indirecta realizado en probetas y testigos de dos mezclas fabricadas con diferentes tasas de reciclado.

No se observaron diferencias significativas entre las dos mezclas estudiadas a pesar de la diferencia en porcentajes de material reciclado.

Comparando los resultados obtenidos para probetas y testigos, y teniendo en cuenta que estos provienen de exactamente las mismas mezclas, se debe destacar la pérdida de resistencia que experimentan estos últimos. Por otro lado, la resistencia a tracción indirecta que mostraron las probetas de mezcla reciclada está muy por encima de la máxima resistencia a tracción indirecta que se obtuvo para probetas de mezclas convencionales.

Resistencia a tracción indirecta – módulo resiliente

Previo a los ensayos de tracción indirecta a 15°C, se aplicó a las mismas probetas el ensayo no destructivo de determinación del módulo resiliente mediante compresión diametral (NLT-360/91). A continuación se han graficado los valores obtenidos para esta magnitud frente a la resistencia a tracción indirecta de las mismas muestras. Con esto se pretende mostrar la correlación existente entre estos dos ensayos.

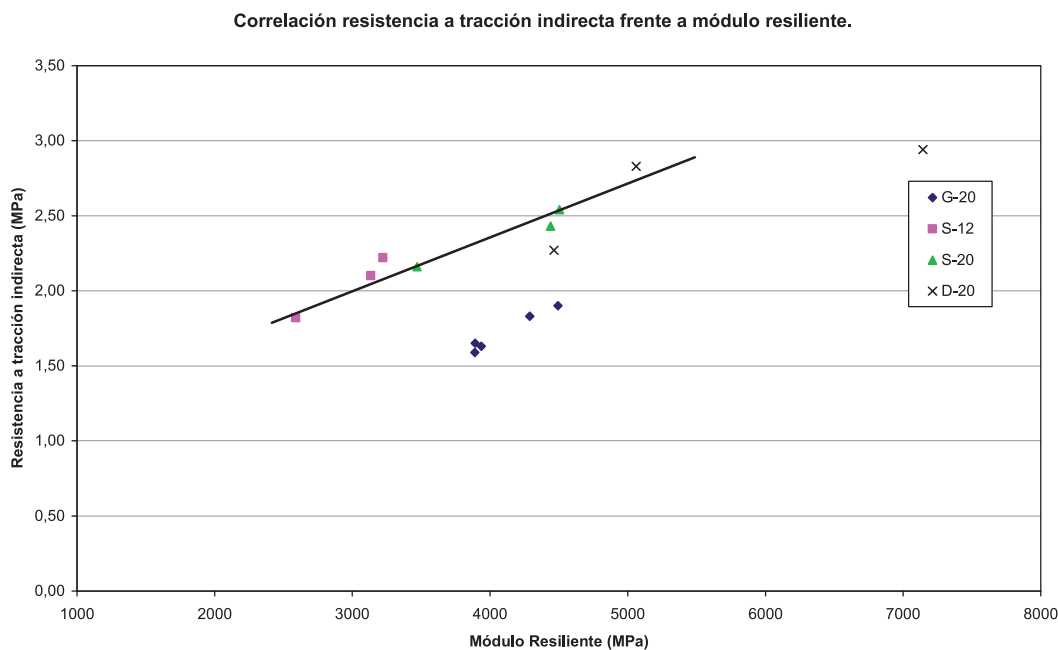


Gráfico 5. Módulo resiliente total frente a resistencia a tracción indirecta en seco a 15°C para mezclas convencionales compactadas a diferentes temperaturas.

Las mezclas S-20, S-12 y D-20 muestran una clara correlación entre las dos magnitudes representadas. La recta representada en el Gráfico 5 es una guía visual para enfatizar el comportamiento lineal que muestran estas tres mezclas. La mezcla G-20 se sale de la línea de tendencia marcada por las otras tres mezclas, debido su menor contenido en mástico bituminoso y mayor contenido de huecos.

CONCLUSIONES

En el presente artículo se han presentado datos obtenidos en la aplicación del ensayo de tracción indirecta a 15°C a una amplia gama de mezclas bituminosas de diferentes orígenes. Así mismo, se ha analizado la sensibilidad de dicho ensayo a diversas variables como la temperatura de compactación, tipo de mezcla, contenido de betún, sensibilidad al agua, origen de las muestras (probetas o testigos) e incluso empleo de materiales reciclados.

Las conclusiones finales se pueden resumir en los siguientes puntos:

- El ensayo es sensible al tipo de granulometría empleado en la mezcla bituminosa.
- La influencia de la temperatura de compactación de la mezcla depende del contenido en mástico bituminoso de las mezclas estudiadas. Así mezclas con gran cantidad de mástico presentan variaciones importantes a medida que la temperatura de compactación disminuye.
- La correlación de la resistencia a tracción indirecta con el módulo resiliente es buena. Esta correlación varía con el tipo de mezcla ensayada. Es diferente para mezclas gruesas, tipo G, que para mezclas densas y semidensas.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Norma europea EN-12697-23 Determinación de la resistencia a la tracción indirecta de probetas bituminosas.

[2] Norma europea EN-12697-12 Determinación de la sensibilidad al agua de una probeta.

[3] Norma europea EN-13108-20 Ensayos de tipo.

[4] RUBIO, Baltasar. Las nuevas normas de ensayo EN-12697, El mercado CE de las mezclas bituminosas, Barcelona, 2007.

[5] Pérez Jiménez, F.; Miró, R.; Martínez, A.; Empleo del ensayo de tracción indirecta para el control de calidad de la ejecución de mezclas bituminosas, X Congreso Ibero-latinoamericano del Asfalto, Asociación Española de la Carretera, Sevilla, España, 1999, pp. 869-878.

[6] ORDEN CIRCULAR 24/2008 SOBRE EL PLIEGO DE PRESCRIPCIONES TÉCNICAS GENERALES PARA OBRAS DE CARRETERAS Y PUENTES (PG-3). ARTÍCULOS: 542 – MEZCLAS BITUMINOSAS EN CALIENTE TIPO HORMIGÓN BITUMINOSO Y 543 – MEZCLAS BITUMINOSAS PARA CAPAS DE RODADURA. MEZCLAS DRENANTES Y DISCONTINUAS.

EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA FISURACIÓN EN MEZCLAS BITUMINOSAS MEDIANTE LA UTILIZACIÓN DEL ENSAYO FÉNIXA

AUTORES

Gonzalo Valdés (Universidad de La Frontera, Chile), Ramón Botella (Universidad Politécnica de Cataluña, España), Félix Pérez (Universidad Politécnica de Cataluña, España)

RESUMEN

El Laboratorio de Caminos de la Universidad Politécnica de Cataluña ha desarrollado un nuevo ensayo a tracción, ensayo Fénix, con la finalidad de evaluar los mecanismos de fisuración en las mezclas bituminosas, representando este fenómeno de deterioro mediante un ensayo sencillo, económico y fácil de ejecutar. El objetivo principal de este trabajo es presentar el ensayo Fénix como un procedimiento que permite determinar la resistencia a fisuración de las mezclas bituminosas mediante el cálculo de la energía disipada en el proceso de fisuración. Para ello se muestra en esta investigación la metodología del ensayo y un análisis de los resultados obtenidos de su aplicación a distintos tipos de mezclas. Las variables estudiadas fueron velocidad de aplicación de carga, envejecimiento, tipo de betún, contenido de betún, temperatura de ensayo y temperatura de compactación de la mezcla. El análisis de los resultados obtenidos señala que el ensayo Fénix es un procedimiento efectivo para determinar las propiedades mecánicas vinculadas con el deterioro de fisuración en las mezclas bituminosas.

INTRODUCCIÓN

La fisuración de los pavimentos bituminosos es una de las causas más frecuentes de deterioro. Debido a las características reológicas de las mezclas bituminosas hacen que su comportamiento a la fisuración sea complejo de analizar, puesto que éste depende de varios factores que hacen que este material se comporte de manera completamente diferente frente a las solicitaciones producidas por el medioambiente y el tráfico, que se manifiestan mediante variaciones térmicas, y diferentes tipologías y velocidades de aplicación de las cargas.

De acuerdo a lo anterior, en los últimos años, con la aplicación de conceptos desarrollados en el área de mecánica de fracturas aplicados a los materiales cuasi frágiles, la comunidad científica ha enfocado sus investigaciones con la finalidad de comprender el comportamiento de las mezclas bituminosas frente al fenómeno de fisuración por diversas áreas de la ingeniería, algunos mediante modelos analíticos y otros mediante estudios experimentales que simulen mejor el mecanismo de propagación de fisuras en las capas de mezclas bituminosas, y a su vez, que entreguen información que permita evaluar la resistencia de las mezclas ante este modo de deterioro (Li, 2008).

Al revisar la literatura, se han identificado tres ensayos cuya finalidad es medir propiedades de fractura en mezclas bituminosas, los cuales se ilustran en la Figura 1.

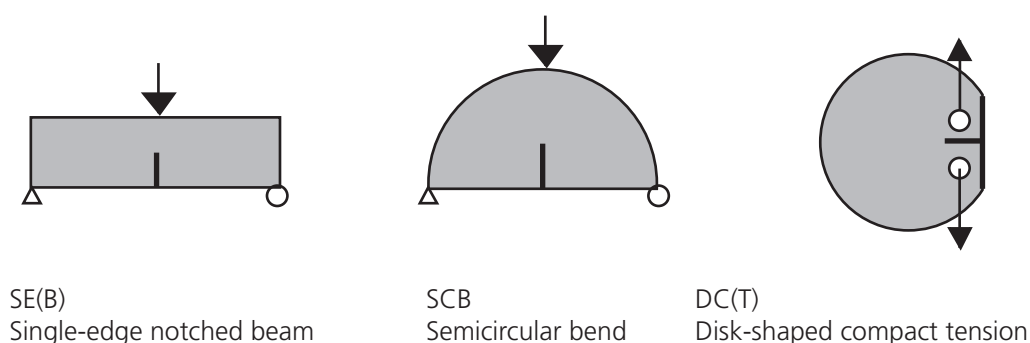


Figura 1. Diferentes geometrías de probetas de ensayos para medir energía de fractura

El ensayo de viga entallada, SE(B), se ha utilizado en varios estudios para determinar las propiedades de fractura de las mezclas bituminosas. La geometría del ensayo SE(B) proporciona una adecuada propagación de la fisura de acuerdo al modo I de fractura. Sin embargo, su geometría tiene la desventaja de al no ser una probeta estandarizada, se limita su aplicabilidad a vigas compactadas en laboratorio, no permitiendo su aplicación a testigos (Wagoner, 2005).

El ensayo aplicado a una viga semicircular a flexión, SCB, ha sido aplicado en varios estudios (Molenaar, 2002; Mull, 2002; Li, 2008), destacando las ventajas del ensayo SCB de su fácil aplicación a probetas y testigos, y que requiere un menor número de muestras por su geometría, sin embargo, la aplicación de la carga produce un complejo estado tensional que afecta en el proceso de propagación de la fisura, generando un efecto de arco con altos esfuerzos de compresión en la localidad cercana a la fisura (Wagoner, 2005).

El ensayo DC(T) tiene las ventajas que presenta un tamaño mayor del área de fractura y su aplicación a testigos. Sin embargo, en el proceso de fabricación de las probetas existe el inconveniente de generar microfisuras en los alrededores de los orificios donde se aplica la carga. Sumado a lo anterior, existe la complejidad de efectuar el ensayo a temperaturas superiores a los 10 °C.

Siguiendo esta línea de investigación, en el Laboratorio de Caminos de la Universidad Politécnica de Cataluña se ha desarrollado y puesto a punto un nuevo ensayo experimental práctico, cuya finalidad es evaluar la resistencia a la fisuración de las mezclas bituminosas. Este ensayo ha sido llamado Fénix y su montaje se observa en la Figura 2.

El ensayo Fénix permite obtener la energía disipada en el proceso de fisuración del material, la cual es una combinación de energía liberadas durante el proceso de deformación y fractura del material (Li, 2008). La evaluación de la energía disipada en ensayo se presenta como una forma eficiente de medir la resistencia a la fisuración en las mezclas bituminosas.

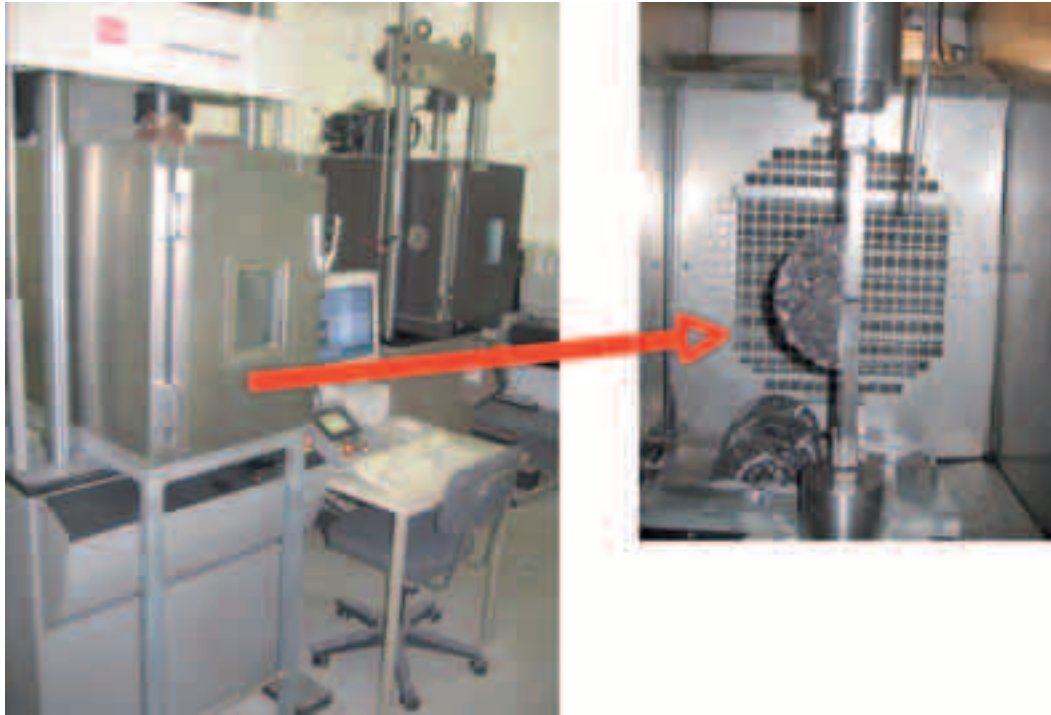


Figura 2. Montaje ensayo Fénix en prensa MTS

PROCEDIMIENTO DEL ENSAYO FENIX

El procedimiento del ensayo Fénix consiste en someter media probeta cilíndrica con una fisura inducida de 6 mm de longitud, fabricada mediante el procedimiento Marshall, o bien, mediante el compactador giratorio, a un esfuerzo de tracción con una velocidad de desplazamiento constante de 1 mm/min. a una temperatura deseada. Una vez preparada la probeta con la fisura inducida, se fijan a las dos secciones de la cara plana separadas por la entalladura, unas placas de acero. Estas a su vez, son fijadas a los soportes de la prensa, permitiendo un movimiento de rotación respecto a las fijaciones, tal cual se ilustra en la figura 3.

Durante la ejecución del ensayo se van registrando mediante un equipo de adquisición de datos las cargas generadas, en función del desplazamiento, Δ , para así poder calcular la energía disipada en el todo el proceso de fisuración del material, G_D , de acuerdo con la ecuación (1).

$$(1)$$

Donde, G_D = energía disipada en el proceso de fisuración, J/m²; W_D = trabajo disipado en el proceso de fisuración, KN-mm; h = espesor de la probeta, m; l = longitud inicial de ligamento, m.

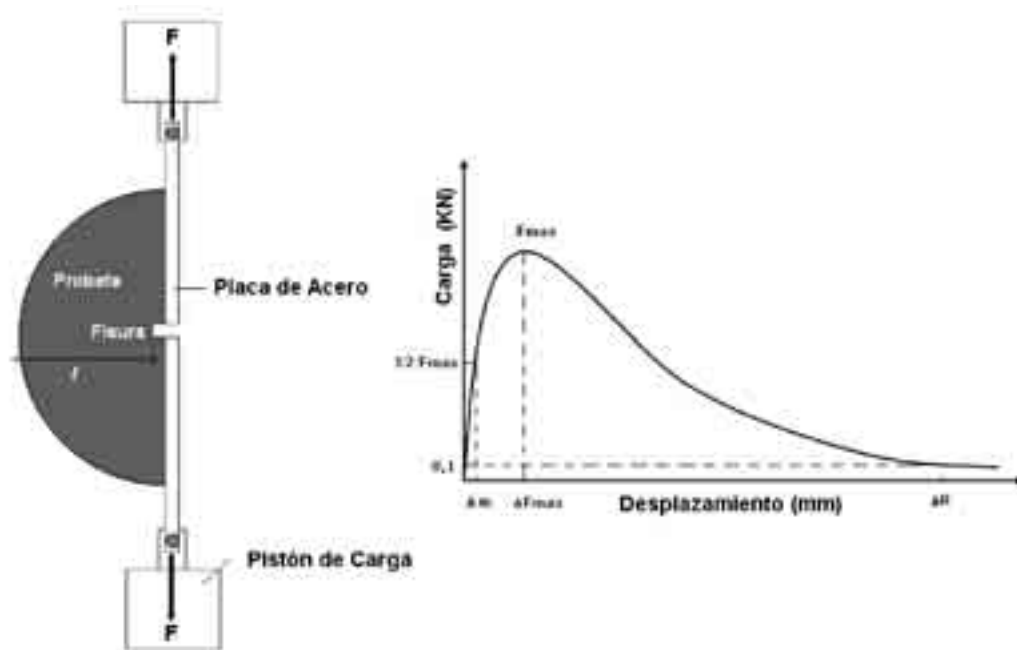


Figura 3. Representación esquemática ensayo Fénix y curva carga - desplazamiento resultante

Otros parámetros mecánicos de la mezcla como: carga máxima a tracción, F_{max} , desplazamiento a carga máxima, ΔF_{max} , y desplazamiento de rotura, ΔR , pueden ser determinados de la curva resultante carga – desplazamiento (figura 3). A su vez se obtiene el índice de rigidez a tracción, IRT, por medio de la ecuación (2)

$$(2)$$

Donde, I_{RT} = índice de rigidez a tracción, KN/mm; F_{max} = carga máxima a tracción, KN; Δ_m = desplazamiento antes de la carga máxima a $\frac{1}{2} F_{max}$, mm.

ESTUDIO EXPERIMENTAL

La aplicación del ensayo Fénix se ha realizado a series de probetas de distintos tipos de mezclas para evaluar el comportamiento mecánico de las mezclas y la sensibilidad del ensayo frente a diferentes variables, como:

Velocidad de aplicación de carga

Envejecimiento (protocolo SHRP)

Tipo de betún

Contenido de betún

Temperatura de ensayo

Temperatura de compactación.

Para ello, se han ensayado tres probetas Fénix para cada variable estudiada. Las probetas Fénix fueron fabricadas siguiendo el procedimiento Marshall. Las mezclas analizadas fueron los tipos S-12, S-20 y G-20 de acuerdo a las especificaciones españolas. A la mezcla S-12 se le evaluó la influencia de la velocidad de carga aplicada en el ensayo (0.1, 1 y 10 mm/min.) y el envejecimiento (protocolo SHRP), mientras que a la mezcla S-20 se evaluó la influencia del tipo de betún utilizado, la temperatura de ensayo (-10°C, 5°C y 20°C) y temperatura de compactación de la mezcla (120°C, 135°C y 155°C). En la mezcla G-20 se evaluó la influencia del contenido de ligante junto a la temperatura de ensayo.

Todas las mezclas evaluadas se fabricaron empleando áridos de origen calizo y diferentes tipos de ligante. Las granulometrías utilizadas se observan en la Tabla 1.

Tabla 1. Granulometrías empleadas en mezclas S-12, S-20 y G-20

Tamiz (mm)	S-12 Porcentaje que pasa	S-20 Porcentaje que pasa	G-20 Porcentaje que pasa
25	100	100	100
20	100	87.5	75
12.5	87.5	71.5	55
8	67.5	58	40
4	42.5	42.5	25
2	31	31	19
0.5	16	16	10
0.25	11	11	7
0.125	7.5	7.5	6
0.063	5	5	5

El betún empleado en la elaboración de la mezcla S-12 fue un B60/70 con un contenido de un 5%. En la mezcla S-20 se utilizaron los betunes de distinta penetración B60/70, B40/50, B13/22 y un betún modificado con polímeros tipo BM3-c, todos ellos con un contenido de un 4.3%. En la mezcla G-20 se utilizaron los betunes B60/70 y B40/50 en porcentajes de 3,5, 4,5, y 5,5%. Las características de los betunes empleados se ilustran en la Tabla 2.

Tabla 2. Características del ligante

Características del betún	Unidad	Norma española (NLT)	B-13/22	B-40/50	B-60/70	BM-3c
Penetración (25 °C; 100 g; 5s)	0.1 mm	124	17	43	64	58
Índice de penetración		181	0.1	-0.2	-0.2	2.8
Punto de reblandecimiento anillo y bola	°C	125	67.3	55.9	51.7	67.4
Punto de fragilidad Fraass	°C	182	-5	-12	-17	-20
Ductilidad a 25 °C	cm	126	15	>100	>100	-
Viscosidad dinámica 60 °C	(Pa.s)	-	4551	651	367	-
Viscosidad dinámica 135 °C	(Pa.s)	-	1.92	0.72	0.56	2.37
Residuo RTFOT						
Pérdida de masa	%	186	0.35	0.4	0.5	0.6
Penetración (25 °C; 100 g; 5s)	% p.o.	124	10	23	32	40
Incremento en el punto de reblandecimiento	°C	-	7.5	9.5	9.6	3.7
Ductilidad a 25 °C	cm	126	7	18	50	-

RESULTADOS EXPERIMENTALES

La Figura 4 muestra el resultado de las curvas carga-desplazamiento, para una mezcla S-12, envejecida y sin envejecer, obtenidas del ensayo Fénix a 20 °C para diferentes velocidades de aplicación de carga. El envejecimiento aplicado a la mezcla bituminosa fue empleado siguiendo un procedimiento SHRP, consistente en colocar las muestras durante un periodo de 4 días en un horno con una temperatura a 80 °C con aplicación de aire forzado (Kandhal & Chakraborty, 1996). En la Figura 4 se observa que en ambos casos, la mezcla envejecida y sin envejecer, presenta un comportamiento más rígido (mayor IRT) a medida que aumenta la velocidad de aplicación de carga para la temperatura de ensayo evaluada, exhibiendo una mayor energía disipada en el proceso de fisuración, GD. Las probetas envejecidas (Figura 4 izq.), han mostrado un comportamiento más frágil que las no envejecidas (Figura 4 der.), lo cual se observa al disminuir los desplazamientos de rotura, ΔR , para iguales velocidades de aplicación de carga. La velocidad de aplicación de carga de 0,1 mm/min no entrega un valor adecuado de carga máxima, F_{max} , para mezclas no envejecidas fabricadas con ligantes convencionales, por lo que se ha elegido la velocidad de 1 mm/min., para llevar a cabo los ensayos siguientes.

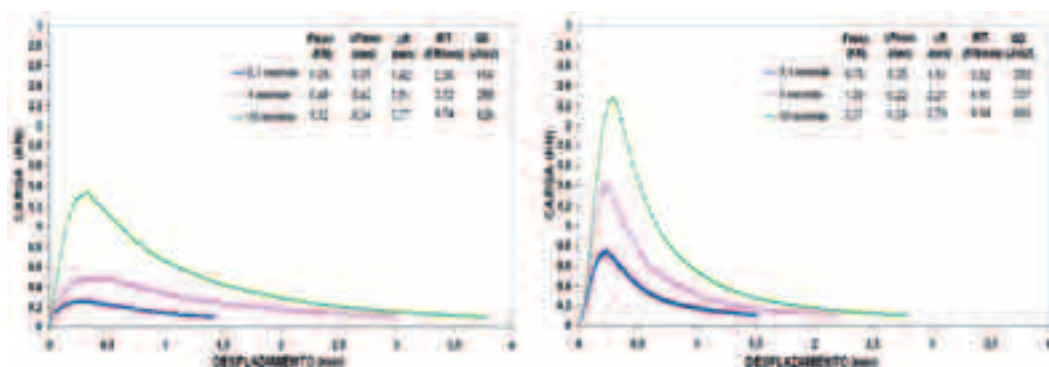


Figura 4: Influencia de la velocidad de aplicación de carga en mezcla S-12 no envejecida (izq.) y envejecida (der.), ensayo Fénix a 20 °C

La mayor parte de las mezclas evaluadas frente a la variable de temperatura de ensayo presentaron un comportamiento similar. A bajas temperaturas, -10 °C, las mezclas presentaron un comportamiento frágil con altas cargas máximas y bajos desplazamientos de rotura. A la temperatura de 20 °C se observó un comportamiento más dúctil, con altos valores de desplazamiento de rotura, ΔR , y bajos valores de carga máxima, F_{max} , y rigidez, IRT.

A temperaturas medias de ensayo, 5 °C, se aprecia un comportamiento intermedio. Un ejemplo de lo señalado se ilustra en la Figura 5 en la cual se muestra el comportamiento de una mezcla S-20 fabricada con un ligante B40/50 ensayada a diferentes temperaturas de ensayo. Los parámetros mecánicos obtenidos en todas las mezclas evaluadas para diferentes tipos de ligantes son señalados en la Tabla 3.

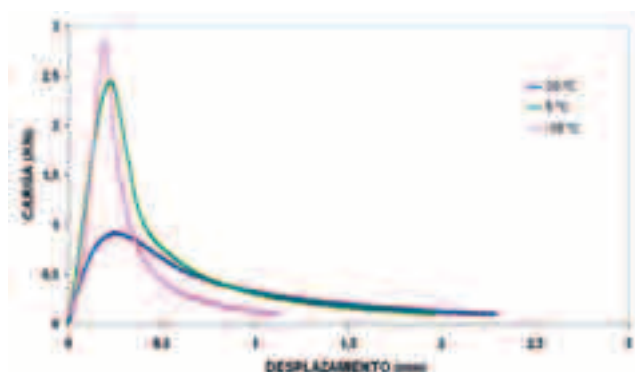


Figura 5: Curva carga-desplazamiento ensayo Fénix para diferentes temperaturas de ensayo, mezcla S-20 con ligante B-40/50.

Betún	Temperatura	Carga Máxima	Desplazamiento Carga Máxima	Desplazamiento de Rotura	Índice de Rigidez a Tracción	Energía Disipada
	(°C)	Fmax (KN)	ΔF_{max} (mm)	ΔR (mm)	IRT (KN/mm)	GD (J/m ²)
B-13/22	20	1.44	0.24	2.79	9.25	472
	5	3.32	0.22	1.46	14.62	310
	-10	2.83	0.18	0.98	14.67	229
B-40/50	20	0.93	0.25	2.28	7.07	319
	5	2.44	0.21	1.96	12.78	430
	-10	2.83	0.19	1.12	12.27	281
B-60/70	20	0.58	0.25	2.15	7.02	225
	5	1.90	0.24	3.03	11.37	603
	-10	2.58	0.18	1.44	13.80	304
BM-3c	20	0.76	0.36	4.20	4.39	529
	5	1.94	0.27	3.73	10.83	698
	-10	3.29	0.22	1.46	15.30	356

Tabla 3: Resultados mezcla S-20. Variables: Temperatura de ensayo y tipo de ligante

Los resultados obtenidos para la energía disipada en el proceso de fisuración, GD, relacionada con el tipo de betún y la temperatura de ensayo, han sido representados en la Figura 6. En ésta figura se observa que la mezcla que utiliza el betún BM-3c ha obtenido el valor mas alto de energía disipada en todas las temperaturas evaluadas presentando un mejor comportamiento a la fisuración. Las mezclas fabricadas con los betunes B60/70, B40/50 y BM3-c han obtenido su valor máximo de energía disipada a la temperatura de 5 °C. La mezcla que utilizó el betún B-13/22 registró la mayor energía disipada a la temperatura de ensayo de 20 °C, lo que se explica producto de la dureza del ligante, observándose un comportamiento menos tenaz y más frágil a temperaturas inferiores.

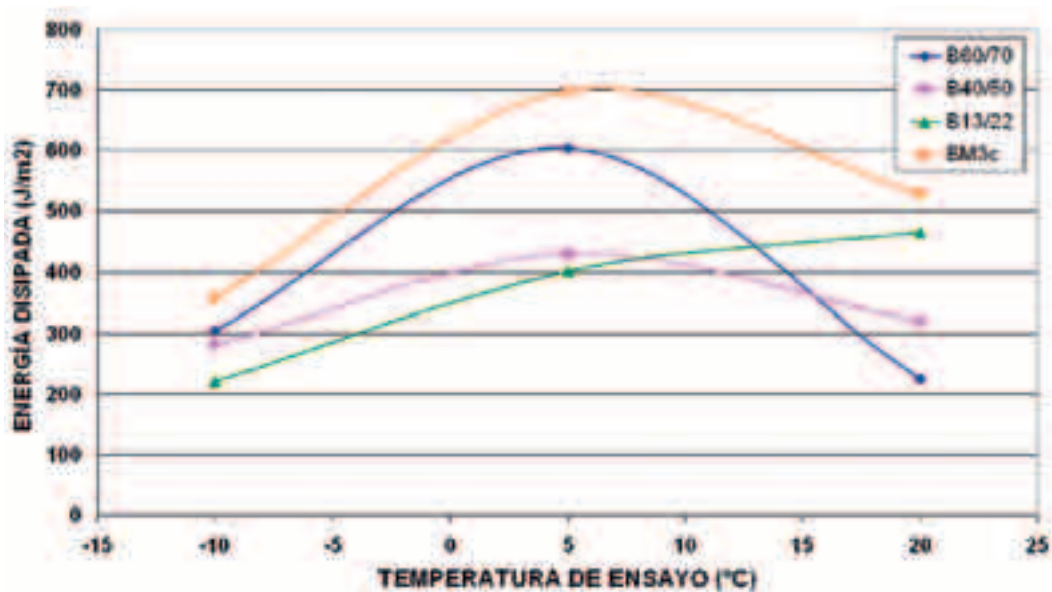


Figura 6: Energía disipada en el proceso de fisuración a diferentes temperaturas de ensayo y para diferentes ligantes

La Figura 7 presenta los resultados de energía disipada versus temperatura de ensayo para tres distintos contenidos de ligante en la mezcla. A -10 °C y 5 °C se observa mayores valores de energía disipada en el proceso de fisuración para las mezclas fabricadas con mayor contenido de ligante, indicando una mayor resistencia a la fisuración de la mezcla. A la temperatura de 20 °C no se aprecia diferencias para los contenidos de ligante evaluados. Los parámetros obtenidos del análisis de contenido de ligante para las tres temperaturas de ensayo son ilustrados en la Tabla 4.

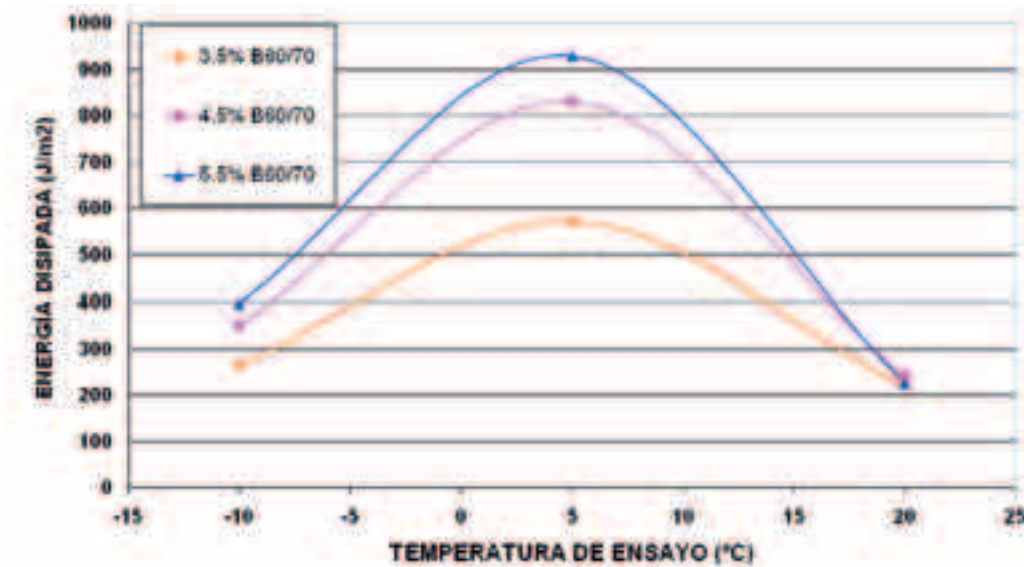


Figura 7: Energía disipada en tres temperaturas de ensayo con diferentes contenidos de ligante en la mezcla

Betún	Cont.de	Temperatura	Carga	Desplazamiento	Desplazamiento	Índice	Energía
	Betún						
	%	(°C)	Fmax	ΔFmax	ΔR	IRT	GD
			(KN)	(mm)	(mm)	(KN/mm)	(J/m2)
B40/50	3.5	20	0.84	0.31	2.58	5.11	344
		5	2.10	0.25	2.89	10.03	465
		-10	2.34	0.19	1.98	10.90	249
	4.5	20	0.82	0.39	3.06	4.54	407
		5	1.71	0.30	3.18	9.12	617
		-10	2.39	0.19	2.66	12.05	386
	5.5	20	0.75	0.34	3.54	4.53	431
		5	1.93	0.30	5.03	8.56	890
		-10	2.32	0.17	1.96	12.09	341
B60/70	3,5	20	0.47	0.32	2.51	3.08	217
		5	1.90	0.23	3.20	9.90	571
		-10	2.38	0.16	1.80	12.33	265
	4,5	20	0.39	0.32	2.93	2.94	240
		5	1.99	0.30	4.92	9.54	829
		-10	2.11	0.16	1.91	11.51	348
	5,5	20	0.35	0.43	2.96	2.42	225
		5	1.74	0.33	5.51	6.87	928
		-10	2.36	0.21	1.97	9.74	395

Tabla 4. Resultados mezcla G-20. Variables: temperatura de ensayo y contenido de ligante

La Figura 8 ilustra la influencia de la temperatura de ensayo en las superficies de fractura de las probetas luego de realizado el ensayo Fénix. En esta imagen se observa que a bajas temperaturas, $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, la superficie fracturada muestra que la fisura se produce en toda la matriz árido – betún, dejando áridos fracturados a medida que la fisura progresa. A temperaturas intermedias, $5\text{ }^{\circ}\text{C}$, se observa una mayor predominancia de que la fractura del material se produce en la interfase árido betún, fracturando solo algunos de los áridos a medida que se propaga la fisura. Finalmente, a $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, la fractura se produce prácticamente solo en la interfase árido betún.

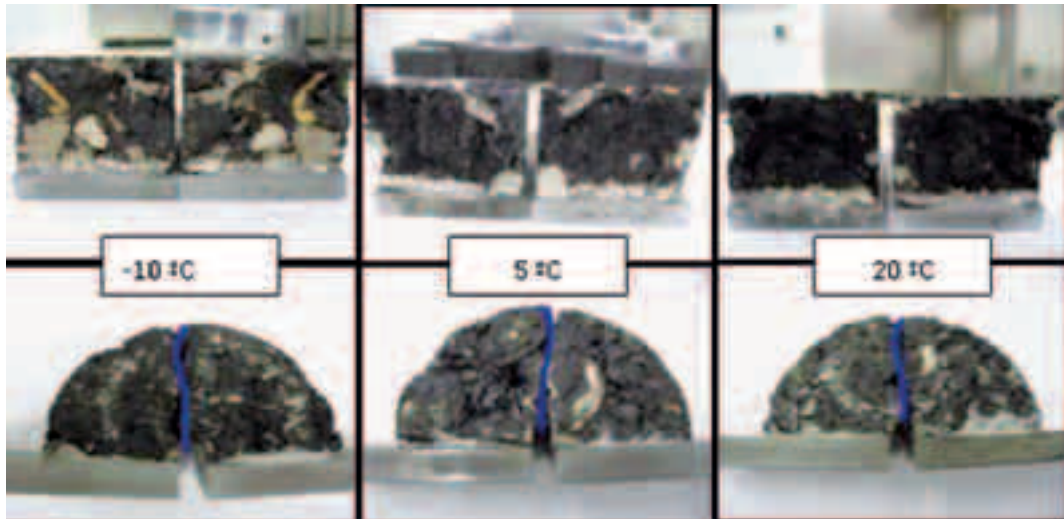


Figura 8: Superficies de fractura para mezcla G-20 a diferentes temperaturas de ensayo

El efecto de la temperatura de compactación en la mezcla se observa en el gráfico carga-desplazamiento de la Figura 9. Como se observa en el gráfico, la temperatura de compactación posee un importante rol en la resistencia a la fisuración de la mezcla, puesto que al decrecer la temperatura de compactación de 155 a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ los valores calculados para la energía disipada en el proceso de fisuración, GD, y la resistencia máxima a tracción, F_{max} , disminuyen en un 37 y 31% , respectivamente. Lo anterior establece que la mezcla pierde cohesión y resistencia al decrecer la temperatura de compactación, requiriendo una menor cantidad de energía para iniciar y propagar una fisura.

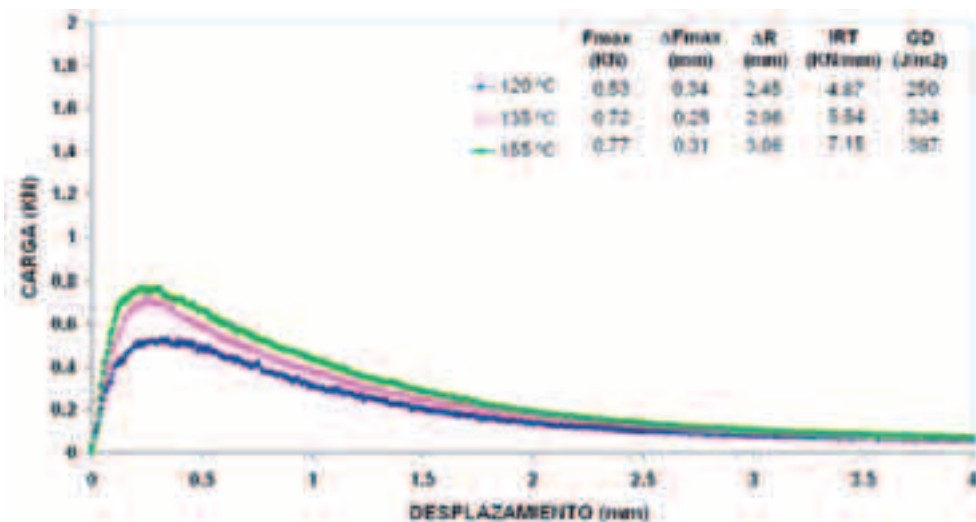


Figura 9: Ensayo Fénix a $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ para diferentes temperaturas de compactación, mezcla S-20

La repetibilidad del ensayo Fénix ha sido evaluada a través de valores de coeficiente de variación (Cv), obteniendo como resultados valores promedio de 15% y 8,5% para los parámetros de energía disipada, GD, y carga máxima a tracción, F_{max} , respectivamente. Basándose en valores de C_v para la energía disipada, el ensayo Fénix presenta una buena repetibilidad, comparado con los ensayos SE(B) (3-18%), DC(T) (4-25%) y SCB(15-34%) (Wagoner et al. 2005).

RESUMEN Y CONCLUSIONES

En este trabajo se presenta el desarrollo de un ensayo simple para determinar la resistencia a la fisuración en mezclas bituminosas a través del cálculo de la energía disipada en el proceso de fisuración. El ensayo Fénix posee una simple metodología experimental que permite aplicarlo fácilmente tanto a probetas fabricadas en laboratorio (Marshall o compactador giratorio) como a testigos. Con la finalidad de validar el ensayo y determinar su sensibilidad, se han evaluado diferentes temperaturas de ensayo y tipos de mezclas bituminosas en el presente estudio experimental.

Tomando en cuenta los resultados obtenidos, las principales conclusiones de este trabajo son:

El ensayo Fénix ha probado ser un buen procedimiento para caracterizar el comportamiento a la fisuración en mezclas bituminosas debido a su sensibilidad y repetibilidad a variables como:

Velocidad de aplicación de carga

Envejecimiento (protocolo SHRP)

Tipo de betún

Contenido de betún

Temperatura de ensayo

Temperatura de compactación.

- Puede ser aplicado en un amplio rango de temperaturas
- Es posible analizar el comportamiento de la mezcla bituminosas después de alcanzada su carga máxima (área softening).

REFERENCIAS

Kandhal P. & Chakraborty S. 1996. Effect of Asphalt Film Thickness on Short and Long Term Aging of Asphalt Paving Mixtures. National Center for Paving Technology, TRB, USA.

Li X., Braham A., Marasteanu M., Buttlar W. & Williams R. 2008. Effect of Factors Affecting Fracture Energy of Asphalt Concrete at Low Temperature. Third EATA conference 2008, European Asphalt Technology Association, 397-416.

Molenaar A., Scarpas A., Liu X. & Erkens S. 2002. Semi-Circular Bending Test; Simple but Useful?, Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists, 71, 795-815.

Mull M., Stuart K. & Yehia, A., 2002, Fracture Resistance Characterization of Chemically Modified Crumb Rubber Asphalt Pavement, Journal of Materials Science, 37, 557-566.

Wagoner M., Buttlar W. & Paulino G., 2005. Disk-shaped Compact Tension Test for Asphalt Concrete Fracture.

ESTUDIO DE VARIABILIDAD DEL MATERIAL ASFÁLTICO RECICLABLE (RAP) Y SU INFLUENCIA EN LAS MEZCLAS ASFÁLTICAS RECICLADAS FABRICADAS CON ALTAS TASAS.

AUTORES

Gonzalo A. Valdés (Universidad de La Frontera, Temuco, Chile), Adriana H. Martínez (Politécnica de Cataluña, España), Félix E. Pérez (Universidad Politécnica de Cataluña, España)

RESUMEN

En el presente trabajo se presentan los resultados del estudio destinado a caracterizar y determinar la variabilidad de las propiedades del material asfáltico reciclable (RAP) y de las mezclas asfálticas fabricadas en caliente con altas tasas de RAP. Los resultados obtenidos indican una mayor variabilidad granulométrica y de contenido de asfalto en las mezclas con altos contenidos de RAP respecto a las mezclas convencionales. A su vez, señalan que las técnicas de homogenización realizadas al RAP y el fraccionamiento de éste, previo a su utilización, permiten disminuir considerablemente la variabilidad granulométrica y de contenido de asfalto de las mezclas recicladas, junto con registrar variabilidades de sus propiedades volumétricas y mecánicas similares a las mezclas convencionales.

INTRODUCCIÓN

En el marco del proyecto de investigación CENIT 2007: Investigación Estratégica de Carreteras más Seguras y Sostenibles (Acrónimo: FENIX), llevado a cabo actualmente en España, cuyo objetivo principal se basa en crear los conocimientos técnicos necesarios para la obtención de tecnologías en la construcción de infraestructura viaria que haga que éstas sean más seguras para los usuarios y con un impacto medioambiental mínimo y sostenible, y dentro del área de mezclas recicladas en caliente, se presenta el siguiente estudio destinado a evaluar, en mezclas asfálticas recicladas fabricadas en planta en caliente, la variabilidad existente del material asfáltico reciclable (RAP: término anglosajón - Reclaimed Asphalt Pavement), y la influencia de éste, en las mezclas con altas tasas de material reciclado, además de determinar los factores que originan variaciones de las mezclas recicladas a altas tasas fuera de las permitidas en las especificaciones españolas actuales.

Frecuentemente, en las mezclas recicladas se utilizan tasas de RAP que varían del 10% al 30% y según lo señalado en varios estudios. Para estas tasas de reciclado, las mezclas tienen un comportamiento similar a las mezclas convencionales^{1,2}. Sin embargo, hoy en día, en algunos proyectos de rehabilitación se requiere reciclar a mayores tasas, si se desea utilizar íntegramente los residuos generados producto del fresado o demolición de los pavimentos asfálticos, desarrollando así, una construcción sostenible que minimiza el gasto energético y de recursos naturales mediante el aprovechamiento íntegro tanto del ligante adherido como del agregado pétreo contenido en el RAP.

El RAP se define como el pavimento asfáltico que ha cumplido su vida útil que ha sido fresado o extraído y posteriormente triturado³, y sus propiedades dependen directamente de varios

¹ KANDHAL, Prithvi, RAO Shridhar, WATSON, Donald and YOUNG, Brad. Performance of recycled hot mix asphalt mixtures in State of Georgia, National Center for Asphalt Technology, NCAT Report 95-01, 1995, p. 19.

² MIRÓ, Rodrigo y PÉREZ, Félix. "Características Mecánicas de las Mezclas Recicladas en Caliente", Revista Carreteras, N° 119, 2002, pp. 29 -44.

³ McDANIEL, Rebecca. and ANDERSON, R. Michael. Recommended use of reclaimed asphalt pavement in the Superpave mix design method: Technician's Manual, Rep. No. 452, NCHRP, Transportation Research Board, National Research Council, Washington D.C, 2001, p. 58.

factores como: el tipo de mezcla asfáltica del que proviene, la metodología empleada en su extracción, la capa del pavimento que se extrajo, o bien, del proyecto que proviene, lo que produce generalmente una heterogeneidad en el material, implicando algunas variaciones significativas en cuanto a la calidad los áridos, contenido y tipo de ligante adherido, lo cual puede influir en homogeneidad de la mezcla final que se desea fabricar, sobretodo cuando el RAP se emplea en altas tasas.

Por ello, se presentan a continuación los objetivos planteados para el estudio, que se resumen en:

Determinar la variabilidad existente en los acopios de RAP y sus posibles causas de heterogeneidad.

Determinar la variabilidad existente en las propiedades de las mezclas fabricadas en planta en caliente que contengan altas tasas de RAP, comprobando sus desviaciones con mezclas convencionales sin RAP en su composición.

Determinar la influencia del RAP en las propiedades de las mezclas que contienen altas tasas de material reciclado.

PROYECTOS SELECCIONADOS

Se seleccionaron tres proyectos para el análisis de los resultados de los ensayos de control efectuados tanto al material reciclado como a las mezclas asfálticas, que cumplieron con la condición de haber fabricado y empleado mezclas utilizando altas tasas de RAP, y además tuvieron la particularidad de haber empleado en su etapa de producción de mezcla la misma planta continua, con doble tambor, de la marca ASTEC, ilustrada en la Figura 1, cuya principal característica es que posee un tambor secador doble, con dos tambores concéntricos, especialmente diseñada para la fabricación de mezclas recicladas, en que el RAP no entra en contacto directo con la llama del mechero, calentándose el mismo por una parte a través de la transferencia de calor desde el primer tambor y posteriormente en el proceso de mezclado cuando entra en contacto con los áridos vírgenes.

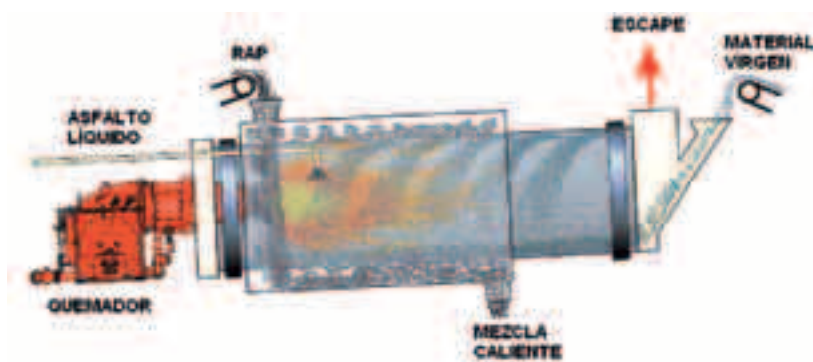


Figura 1: Planta continua, secador mezclador tipo doble tambor

El primer proyecto seleccionado fue el refuerzo y rehabilitación de la carretera nacional N-230, ubicado en la provincia de Lérida (Figura 2), ejecutado en el 2004, en el cual se realizó el fresado de los 6 cm superiores de mezcla asfáltica del pavimento antiguo y luego se extendió una carpeta asfáltica de 8 cm de mezcla reciclada en caliente en planta tipo S-20⁴ con una tasa de 50% de RAP, y sobre ésta, una carpeta de rodadura de 6 cm de mezcla convencional. Esta obra tuvo la particularidad de realizar un proceso de cribado en los 40 mm del RAP previo a su utilización.

⁴ Mezcla semidensa, tamaño máximo nominal de 20 mm - especificación española.

El segundo proyecto seleccionado fue la rehabilitación del pavimento de la autovía A-7, ubicado en la provincia de Murcia (Figura 2), ejecutado en el 2005, en el cual se realizó un fresado del carril derecho en todo el espesor de la mezcla existente, que se efectuó primero en un espesor de 20 cm en los tramos con base asfáltica, y luego, en 15 cm en los tramos con base grava cemento. Luego, se empleó en las capas de reposición y primera capa de refuerzo una mezcla reciclada única tipo GS-20⁵ con una tasa de 50% de RAP, y sobre ésta, se extendió una capa de 7 cm de mezcla convencional tipo S-20, y finalmente, se extendió una carpeta de rodadura de 3 cm de una mezcla tipo M-10. Esta obra tuvo la particularidad de realizar un proceso de cribado, homogenización y secado del RAP previo a su utilización.



Figura 2: Provincias españolas donde se construyeron los proyectos seleccionados.

El tercer proyecto seleccionado fue la rehabilitación del pavimento de la carretera A-140, ubicado en la provincia de Huesca (Figura 2), ejecutado durante el 2007, en el cual se procedió al fresado de los 8 cm superiores de mezcla asfáltica del pavimento antiguo y luego se extendió una capa asfáltica de 8 cm de mezcla reciclada en caliente tipo S-20 con una tasa de 60% de RAP. Sobre ésta, se construyó una capa intermedia de 5 cm de mezcla reciclada en caliente tipo S-12⁶ con una tasa de 40% de RAP, y finalmente se dispuso de una capa de rodadura de una mezcla discontinua tipo F8⁷ en la que se utilizó un ligante asfáltico modificado con polímeros. Este proyecto tuvo la particularidad de la utilización de dos fracciones del RAP en el proceso de fabricación de las mezclas de recicladas, con el objetivo de disminuir la heterogeneidad del material. Las fracciones y proporciones de RAP utilizadas para la mezcla S-20 fueron 15% de RAP 0/8 mm y 45% de RAP 8/25mm, y para la mezcla S-12 fueron 20% RAP 0/8 mm y 20% RAP 8/25mm.

Los ensayos realizados en los proyectos seleccionados, tanto al RAP como a las mezclas recicladas en caliente, se ejecutaron de acuerdo a las actuales especificaciones españolas mediante las normas que se señalan a continuación:

NLT-164/90 Contenido de ligante en mezclas bituminosas.

NLT-165/90 Análisis granulométrico de los áridos recuperados de las mezclas bituminosas.

NLT-168/90 Densidad y huecos en mezclas bituminosas compactadas.

⁵ Mezcla que se encuentra en la zona de solape de las bandas granulométricas de las mezclas semidensa S-20 y gruesa G-20, tamaño máximo nominal de 20 mm - especificación española.

⁶ Mezcla semidensa, tamaño máximo nominal de 12 mm - especificación española.

⁷ Mezcla discontinua, tamaño máximo nominal de 8 mm - especificación española.

NLT-159/00 Resistencia a la deformación plástica de las mezclas bituminosas empleando el aparato Marshall.

La Tabla 1 indica las características principales de las mezclas asfálticas utilizadas en los proyectos seleccionados en el estudio.

Proyecto	Carretera	Kilometrajes	Ligante de aportación	Tipo de mezcla	Mezcla reciclada (Ton)	RAP (%)
1	N-230	163,2 al 187,1	B 100	S20 R50	30.000	50
2	A-7	566,0 al 572,0	B 110	G/S20 R50	20.000	50
3	A-140	16,3 al 22,2	REJUV-250	S20 R60	16.128	60
			REJUV-200	S12 R40	12.960	40

Tabla 1: Proyectos seleccionados para el análisis de variabilidad del RAP y mezclas recicladas

NORMATIVA ESPAÑOLA ACTUAL

La normativa española que regula la utilización del RAP y de las mezclas recicladas viene redactada en el artículo 22 del Pliego de Prescripciones Técnicas Generales para Obras de Conservación de Carreteras, PG-4. Esta normativa describe el procedimiento que se debe cumplir para el reciclado en planta de capas asfálticas, el cual se aplica a mezclas asfálticas recicladas con una proporción en masa del material asfáltico reciclable (RAP) comprendida entre el 10 y el 50% de la masa total de la mezcla, donde las tolerancias permitidas al RAP, tras la extracción del ligante, se observan en la Tabla 2 y algunos de sus puntos más importantes se describen a continuación:

La dotación de ligante de aportación deberá ser como mínimo el 60% de la dotación total del ligante hidrocarbonado de la mezcla reciclada.

La razón entre la estabilidad Marshall y la deformación Marshall será inferior a 8 KN/mm.

La dotación total de ligante hidrocarbonado (el de aportación más el procedente del material asfáltico reciclable) no será inferior expresada en proporción en masa sobre el total de los áridos en seco de la mezcla (incluido el polvo mineral y los áridos procedentes del RAP), al 4% en capas intermedias y 3,5% en capas de base, incluidas las tolerancias.

Características	Unidad	Tolerancia
Cernido de tamices > 2 mm	% en masa del material a reciclar seco	± 5
Cernido de tamices > 0,063 mm y ≤ 2 mm		± 3
Cernido tamiz 0,063 mm		± 1,5
Contenido de ligante		± 0,4
Penetración del ligante recuperado	0,1 mm	± 4

Tabla 2: Tolerancias sobre la fórmula de trabajo del RAP.

Para la mezcla reciclada fabricada en planta, el artículo 22 del PG-4 hace referencia a cumplir con las tolerancias admisibles especificadas en el artículo 542 del Pliego de Prescripciones Técnicas para Carreteras y Puentes, PG-3, el cual señala lo siguiente:

La tolerancia admisible, en más o en menos, respecto de la dotación de ligante hidrocarbonado de la fórmula de trabajo será del tres por mil ($\pm 0,3\%$) en masa, del total de áridos (incluido el polvo mineral).

Las tolerancias admisibles, en más o en menos, respecto de la granulometría de la fórmula de trabajo serán las siguientes, referidas a la masa total de áridos (incluido el polvo mineral):

Tamices superiores al 2 mm de la UNE-EN 933-2: $\pm 3\%$.

Tamices comprendidos entre el 2 mm y el 0,063 mm de la UNE-EN 933-2: $\pm 2\%$.

Tamiz 0,063 mm de la UNE-EN 933-2: $\pm 1\%$.

DISCUSIÓN Y DESARROLLO

Los resultados de los ensayos fueron almacenados y organizados en una base de datos, posteriormente se determinaron y analizaron parámetros estadísticos como desviaciones medias y desviaciones estándar de las propiedades controladas al RAP y a las mezclas con diferentes tasas de RAP. En un primer análisis se estudió la variabilidad del RAP y luego la variabilidad de los parámetros de las mezclas recicladas, junto con el nivel de cumplimiento de la normativa española actual.

Análisis de variabilidad del RAP

Los resultados de los ensayos de extracción de asfalto del RAP muestran en la Figura 3 una clara dispersión durante el periodo en que estos ensayos fueron realizados, pero en la mayor parte de los resultados observados, los contenidos de ligante del RAP fluctuaron entorno al contenido considerado en la fórmula de trabajo (F.T), donde el promedio de las extracciones fue similar al contenido de ligante utilizado para realizar la fórmula de trabajo. En algunos sectores del gráfico ilustrado en la Figura 3 se aprecian dispersiones altas, del orden de 1 y 1,5% del contenido de ligante del RAP respecto a la fórmula de trabajo, lo cual se considera un rango bastante amplio, sobretudo cuando se emplea RAP en altas tasas en las mezclas. Respecto a lo señalado por la normativa española en la Tabla 2, se obtuvo un 35,1% de cumplimiento en las extracciones del RAP utilizado en la carretera N-230, pero a su vez, el 94,4% y el 72,2% de las extracciones realizadas al RAP utilizado en la carretera A-140 cumplió con la normativa, para las fracciones de 0/8 mm y 8/25 mm, respectivamente.

Las variaciones granulométricas obtenidas en el RAP se ilustran en la Tabla 3, en la cual se observa que las mayores variaciones, dadas por la desviación estándar respecto de la fórmula de trabajo, se producen en los tamices 2, 4, 8 y 12,5 mm UNE, en los cuales se observan amplios rangos de variabilidad, superando en muchos casos lo permitido en la normativa. Sin embargo, a nivel global, las granulometrías efectuadas al RAP cumplen en un 73,2 % en el RAP 0/25 mm utilizado en la carretera N-230, y en la carretera A-140, en un 94 y 72%, en el RAP 0/8 mm y 8/25 mm, respectivamente. El RAP 0/8 mm fue el que obtuvo una menor variabilidad granulométrica, tal como se aprecia en la Tabla 3 y se ilustra en la Figura 4.

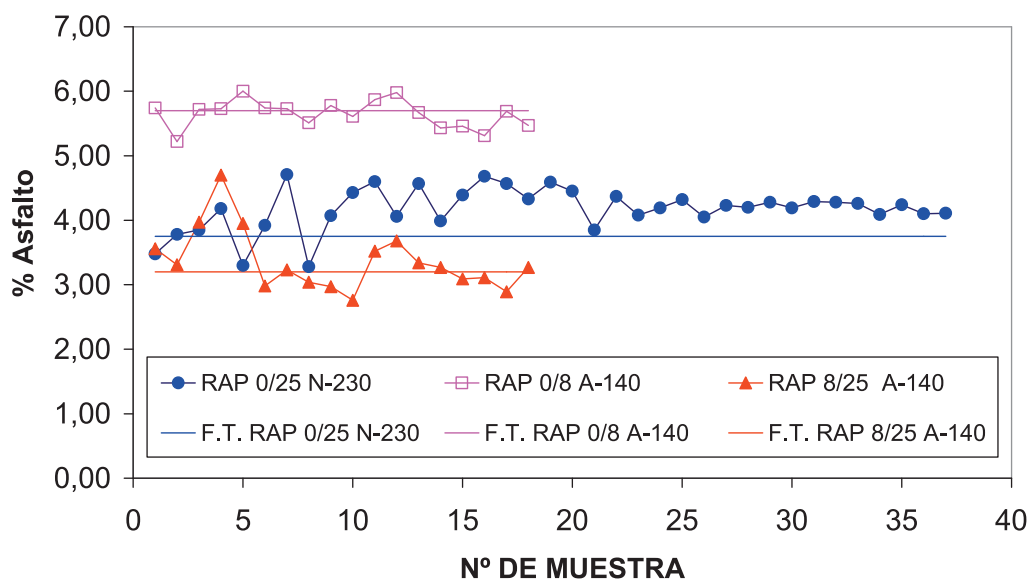


Figura 3: Contenido de asfalto en RAP.

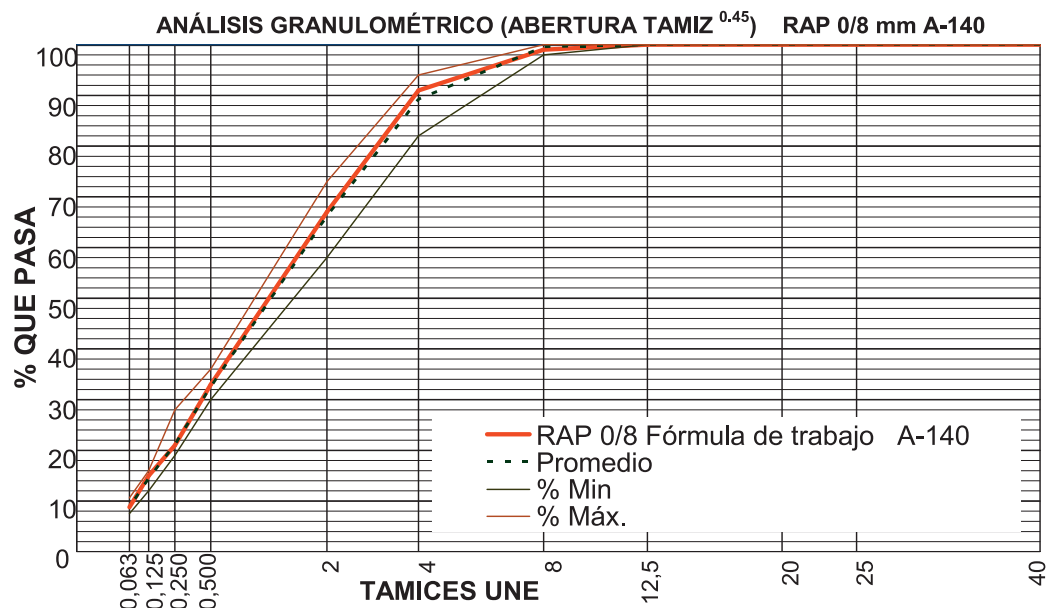


Figura 4: Variabilidad del RAP 0/8 mm utilizado en la carretera A-140.

En el análisis de variabilidad realizado al RAP utilizado en dos de los tres proyectos seleccionados, carreteras N-230 y A-140, indican que al separar el RAP en fracciones para la fabricación de la mezcla se logra tener un mayor control sobre las variables de contenido de asfalto y granulometría. La mayor variabilidad se encuentra en los tamaños mayores de RAP, tanto para el contenido de asfalto como para los tamaños de sus partículas, por lo tanto al tener un mayor control sobre esta fracción es factible reducir las heterogeneidades del material. Esto confirma lo señalado por Don Brock (2007), que al trabajar con más de una fracción de RAP en la fabricación de mezclas recicladas se reduce la variabilidad del material en relación al contenido de asfalto y la granulometría.

Granulometría del RAP

Proyecto	Tamices UNE (mm)	25	20	12,5	8	4	2	0,5	0,25	0,125	0,063
RAP 0/25 N-230	Desviación estándar	0,42	3,18	6,23	6,44	6,49	5,36	3,14	2,17	1,42	1,24
	Cumplimiento normativa (%)	100	94,6	73	64,9	37,8	21,6	54,1	83,8	97,3	78,4
RAP 0/8 A-140	Desviación estándar	-	-	-	0,61	3,12	3,61	1,82	2,15	1,38	0,67
	Cumplimiento normativa (%)	-	-	-	100	88,9	77,8	100	94,4	100	94,4
RAP 8/25 A-140	Desviación estándar	0,51	1,70	6,36	7,90	6,51	5,04	2,48	1,88	1,23	0,91
	Cumplimiento normativa (%)	100	100	33,3	38,9	61,1	50	83,3	72,2	94,4	94,4

Tabla 3: Estadísticas de las granulometrías realizadas al RAP.

Análisis de variabilidad de la mezcla reciclada

Contenido de asfalto y granulometrías

La variabilidad del contenido de asfalto en las mezclas recicladas se presenta en la Figura 5, en la cual se ilustran las desviaciones medias y las desviaciones medias respecto a la fórmula de trabajo de los valores de contenido de asfalto de todas las mezclas analizadas en este estudio. Estas

desviaciones representan, por una parte, el valor medio de las diferencias en valor absoluto entre los valores obtenidos en las granulometrías y del valor medio de las muestras (ecuación 1), y por otra, el valor medio de las diferencias en valor absoluto entre los valores obtenidos en las granulometrías respecto al valor señalado en la fórmula de trabajo (ecuación 2). Los valores estadísticos obtenidos son comparados con las desviaciones medias respecto de su fórmula de trabajo de mezclas convencionales, obtenidas de un promedio de 86 mezclas extendidas en proyectos ya ejecutados (Tahmoressi, M y Kennedy, T, 1988; Solaimanian, M y Kennedy, T, 1989).

$$DM = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |X_i - \bar{X}| \quad (1)$$

$$DM_{FT} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |X_i - X_{FT}| \quad (2)$$

donde,

DM: Desviación media

DM_{FT}: Desviación media c/r a la fórmula de trabajo

Xi: Valor de una muestra

\bar{X} : Valor medio de las muestras

X_{FT}: Valor propuesto en la fórmula de trabajo

En la Figura 5 se observa una primera comparación de las desviaciones medias respecto al promedio de los valores del contenido de asfalto obtenido de las extracciones realizadas a las muestras de las mezclas recicladas analizadas, indicando variaciones que van de 0,1 a 0,27 % apreciando una tendencia a incrementar la variabilidad en el contenido de asfalto a medida que se incrementa el porcentaje de RAP en la mezcla. Sin embargo, se aprecia para la mezcla S20 R50⁸, empleada en la carretera N-230 y la mezcla GS20 R50, utilizada en la autovía A-7, con igual porcentaje de RAP en su composición, que existe una clara diferencia en las desviaciones medias obtenidas, observándose una mayor homogeneidad de la segunda mezcla descrita, producto del tratamiento previo realizado al RAP utilizado en la fabricación de la mezcla.

En las desviaciones medias del contenido de ligante respecto a la fórmula de trabajo de las mezclas analizadas, no se observa una tendencia clara, puesto que la mezcla con menor desviación media (GS20 R50) no es la que contiene menor cantidad de RAP en su composición, pero si la que realizó un proceso previo de homogenizado y secado del RAP antes de incorporarlo en la mezcla, y por otro lado, la mezcla S12 R40 utilizó mayor porcentaje de RAP 0/8 mm en su composición, lo que implica que se reduce la variabilidad en la mezcla fabricada procesando el RAP mediante un homogenizado y secado, y mediante la utilización de RAP en sus fracciones mas homogéneas.

La Tabla 4 muestra los valores estadísticos globales obtenidos para las mezclas analizadas respecto al contenido de asfalto en su composición, donde se observa que las mezclas GS20 R50 y S12 R40, resultaron ser las mezclas más homogéneas obteniendo similares desviaciones medias y porcentajes de cumplimiento de la normativa española expuesta en el Pliego PG-3.

⁸ La especificación española denomina el tipo de mezcla asfáltica en caliente reciclada añadiendo a la denominación del tipo de mezcla correspondiente la letra "R" y dos dígitos que indiquen la proporción de material asfáltico reciclable empleado en la mezcla (Por ejemplo: S20R35).

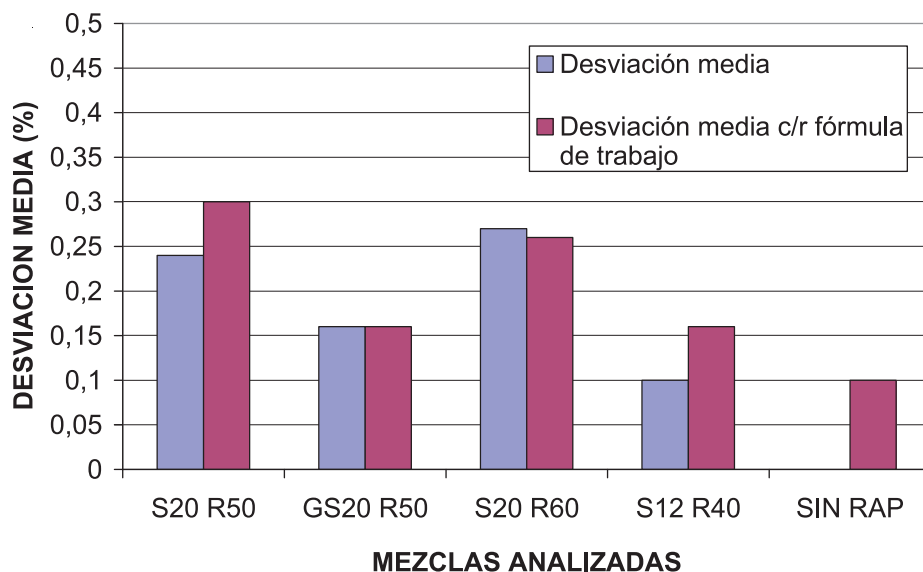


Figura 5: Desviaciones del contenido de asfalto.

Contenido de asfalto s/m (%)				
	S20 R50 N-230	GS20 R50 A-7	S20 R60 A-140	S12 R40 A-140
Fórmula de trabajo	4,53	4,3	4,4	4,5
Promedio	4,73	4,33	4,36	4,65
Desviación media	0,24	0,16	0,27	0,10
Desviación media c/r fórmula de trabajo	0,30	0,16	0,26	0,16
Cumplimiento normativa (%)	58,8	89,4	60	85,7

Tabla 4: Estadísticas del contenido de asfalto.

Las Figuras 6 y 7 ilustran las desviaciones medias respecto al promedio y las desviaciones medias respecto al valor señalado en las fórmulas de trabajo en los tamices 8 y 0,063 mm UNE para cada tipo de mezcla. Además se observa que estos valores son comparados con las desviaciones respecto de su fórmula de trabajo de mezclas convencionales, obtenidas de un promedio de 58 mezclas (Tahmoressi, M y Kennedy, T, 1988; Solaimanian, M y Kennedy, T, 1989).

En la Figura 6 se realiza una primera comparación de las desviaciones medias respecto al promedio de las granulometrías efectuadas en el tamiz 8 mm UNE, indicando variaciones que van de 1,6 a 4,3 %, apreciando una ligera tendencia a incrementar la variabilidad a medida que se incrementa el porcentaje de RAP en la mezcla. Si se analizan las desviaciones medias respecto a la media y respecto a la fórmula de trabajo de las mezclas con iguales contenidos de RAP de 50%, se observa una mayor homogeneidad para la mezcla G/S20 R50, donde el proceso de homogenizado realizado tuvo una gran influencia en el resultado. Al analizar las desviaciones medias respecto a la fórmula de trabajo se observan las mayores desviaciones en las mezclas S20 R60 y S12 R40 utilizadas en la carretera A-140, con porcentajes de 8,3 y 7,5%, respectivamente. Si se comparan las diferencias de desviación respecto de la fórmula de trabajo con las obtenidas para el tamiz de 10 mm de mezclas convencionales, se observa que existe una gran diferencia, ya que para mezclas convencionales se tiene una desviación media respecto su fór-

mula de trabajo de un 1% y para las mezclas recicladas con alto contenido de RAP estas variaciones fluctúan entre 2,7 y 8,3%.

En la Figura 7 se observan las desviaciones medias de las granulometrías realizadas respecto al promedio de las muestras y respecto a la fórmula de trabajo para el tamiz 0,063 mm UNE. En este gráfico se observa que para el tamiz 0,063 mm UNE no se exhibe una gran desviación media respecto al promedio de las muestras, mostrando que las mezclas más homogéneas en su composición, son las mezclas S12 R40 y S20 R60, con valores de 0,18 y 0,24%, respectivamente. Las desviaciones medias respecto a la fórmula de trabajo son similares a las obtenidas en mezclas convencionales e incluso menores en la mayoría de las mezclas recicladas analizadas.

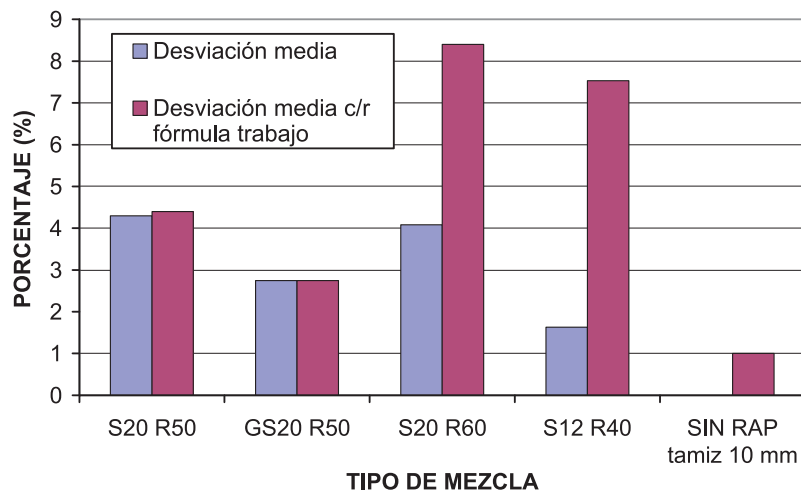


Figura 6: Desviaciones granulométricas para el tamiz 8mm UNE

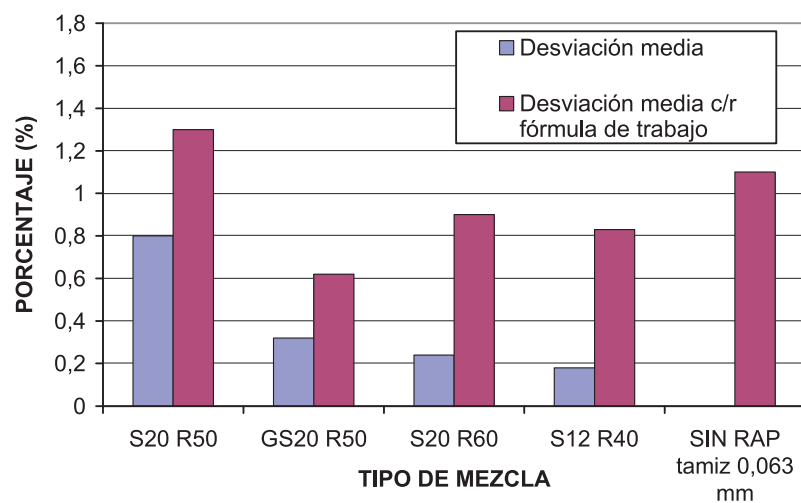


Figura 7: Desviaciones granulométricas para el tamiz 0,063 mm UNE

Propiedades volumétricas y mecánicas

Los parámetros volumétricos y mecánicos fueron obtenidos de los ensayos Marshall realizados a las mezclas recicladas utilizadas en los proyectos seleccionados, los cuales fueron comparados entre sí y con los resultados obtenidos del análisis de ensayos realizados en seis proyectos que se utilizaron mezclas convencionales y fueron ejecutados en la comunidad autónoma de Cataluña, España, durante los años 2006 y 2007 (Laboratorio de Caminos de la Universidad Politécnica de Cataluña, 2007).

Densidades

En la Figura 8 se presenta una comparación de las desviaciones estándar de las mezclas analizadas, en la cual se observa una menor variabilidad de las densidades obtenidas en la mezcla S20 R60, ilustrándose a su vez, que el resto de las mezclas analizadas fluctúan en torno a 0,020 gr/cm³. Por otra parte, se observa en la Figura 8, que las mezclas analizadas son comparadas con la desviación estándar de mezclas convencionales sin RAP en su composición, en la cual las desviaciones de las densidades obtenidas se encuentran en el rango típico e incluso son inferiores en algunos casos en relación a las mezclas convencionales.

Contenido de huecos

La variabilidad del contenido de huecos de las mezclas estudiadas se observa en la Figura 9, en la cual se aprecia que las desviaciones son inferiores a 0,9 % para todas las mezclas analizadas, y se encuentran incluso bajo la desviación estándar de mezclas convencionales analizadas para este parámetro, por otra parte, no se observa una incidencia directa de que el porcentaje de RAP en la fabricación de la mezcla altere la variable de contenido de huecos, puesto que la mezcla más homogénea resultó ser la con mayor contenido de RAP.

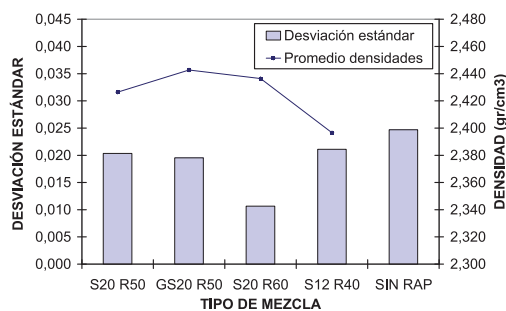


Figura 8: Desviación estándar de densidades

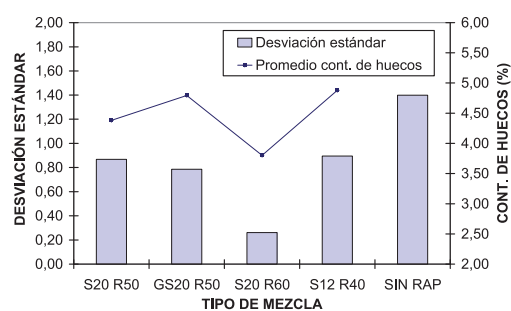


Figura 9: Desviación estándar contenido de huecos

Estabilidad Marshall

La variabilidad de las estabildades Marshall registradas en las probetas de las mezclas estudiadas se presentan en la Figura 10, donde se observa que las mezclas S12 R40 y GS20 R50 obtuvieron las menores desviaciones de las mezclas recicladas analizadas y cuyas variabilidades obtenidas son levemente superiores a las obtenidas en las mezclas convencionales sin RAP, lo que implica nuevamente que el proceso de homogenizado y secado del RAP y la mayor utilización de fracciones más pequeñas del RAP como la utilizada en la mezcla S12 R40 aportan a disminuir la variabilidad de la mezcla reciclada en lo que a estabilidad Marshall se refiere. Por otra parte se puede apreciar una tendencia a incrementar la estabilidad conforme existe un aumento de porcentaje de RAP existe en la mezcla.

Deformación Marshall

La variabilidad de las deformaciones Marshall registradas en las probetas de las mezclas estudiadas se presentan en la Figura 11, en la cual se observa, al igual que en el análisis de las estabildades registradas, que las mezclas S12 R40 y GS20 R50 obtuvieron las menores desviaciones estándar respecto a los valores de deformación Marshall registrados en las mezclas recicladas analizadas y cuyos valores son similares a los obtenidos de las mezclas convencionales sin RAP. Las deformaciones promedio obtenidas en las mezclas recicladas se encuentran en el rango establecido en el PG-3 y sus valores son similares a las obtenidas en las mezclas convencionales.

Módulo Marshall

La Figura 12 presenta un gráfico comparativo de las variaciones producidas en el módulo Marshall para las mezclas recicladas, en la cual se aprecia que la mezcla que obtuvo una mayor variación fue la S20 R60, utilizada en la carretera A-140, sin embargo, se puede observar que las mezclas S20 R50, GS20 R50 y S12 R40 obtuvieron variaciones muy similares a las mezclas convencionales sin RAP en su composición e incluso la mezcla S12 R40 obtuvo variaciones menores. Respecto al promedio de los módulos Marshall obtenidos, se observa en la Figura 11 que la mezcla más frágil es la GS20 R50, con el mayor módulo Marshall obtenido, sin embargo todas las mezclas se encuentran en su promedio bajo los 8 KN/mm exigidos en el Pliego PG-4 para este parámetro.

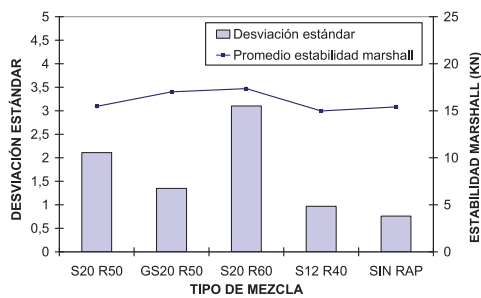


Figura 10: Desviación estándar estabilidad Marshall

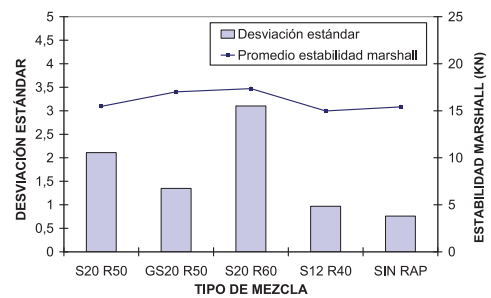


Figura 11: Desviación estándar deformación Marshall

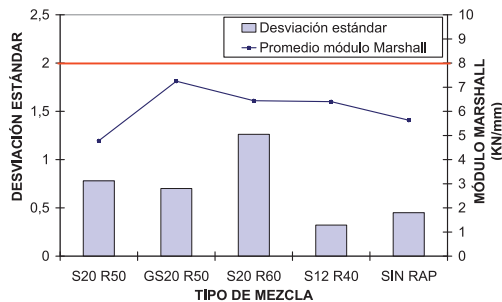


Figura 12: Desviación estándar del módulo Marshall

CONCLUSIONES

En la caracterización del RAP utilizado en los proyectos seleccionados, los resultados de los ensayos de extracción realizados muestran una clara variabilidad en el contenido de ligante y en la granulometría, sin embargo, al analizar el RAP en fracciones, se observa que existe una menor variabilidad en estos parámetros en las fracciones menores (0/8 mm) que en las fracciones mayores (8/25 mm), lo cual indica, que al separar el RAP en fracciones para la fabricación de la mezcla se logra tener un mayor control sobre las variables de contenido de asfalto y granulometría, incidiendo directamente en la homogeneidad de la mezcla final, sobretodo cuando se utilizan altas tasas de RAP en su fabricación.

En las mezclas recicladas analizadas se observa una variabilidad general en las granulometrías efectuadas, sobretodo en los tamaños de los tamices 4, 8 y 12,5 mm UNE, no así en los tamaños menores, cuyas variaciones respecto a la fórmula de trabajo son similares a las de mezclas convencionales. Además, se concluye que el proceso de homogenizado y secado del RAP, y la utilización en mayor cantidad de la fracción más fina del RAP (0/8 mm), ayuda reducir la variabilidad granulométrica en la mezcla final.

El contenido de asfalto de las mezclas recicladas que fueron elaboradas con RAP previamente homogenizado y secado tuvieron una variabilidad mínima, ligeramente superior que las mezclas convencionales, al igual que aquellas que utilizaron mayor porcentaje de RAP más fino (0/8 mm) en su composición, lo que indica la influencia directa de la variabilidad del contenido de asfalto obtenido en el RAP en la variabilidad del contenido de asfalto de la mezcla final.

Se manifiesta una tendencia a incrementar la variabilidad en el contenido de asfalto a medida que se incrementa el porcentaje de RAP en la mezcla, sin embargo para las mezclas analizadas con igual porcentaje de RAP en su composición, existe una diferencia marcada en las desviaciones medias obtenidas, observándose una mayor homogeneidad en la mezcla que realizó un tratamiento previo al RAP antes de utilizarlo.

En el caso de las mezclas que trataron previamente el RAP mediante un proceso de homogenizado o utilizaron en una mayor proporción la fracción más fina del RAP, las variabilidades registradas en las granulometrías y contenidos de asfalto, tanto en el RAP como en las mezclas recicladas a altas tasas, no se reflejaron en variabilidades significativas en las propiedades volumétricas y mecánicas obtenidas por el ensayo Marshall, encontrándose en las desviaciones determinadas, valores similares a los obtenidos en mezclas sin RAP en su composición.

En comparación con las mezclas convencionales las propiedades volumétricas determinadas a las mezclas recicladas analizadas, contenidos de huecos y densidades, mostraron una variabilidad similar.

En la estabilidad Marshall registrada en las mezclas recicladas se observa una tendencia a incrementar conforme aumenta el porcentaje de RAP existente en la mezcla, al igual que la variabilidad. Las variaciones en la deformación Marshall, en algunas mezclas, se observaron similares e incluso inferiores las determinadas en mezclas convencionales.

Los módulos Marshall registrados en las mezclas analizadas cumplieron con lo exigido por la normativa, que sea inferior a 8 KN/mm, y su grado de variabilidad fue similar al establecido en las mezclas convencionales.

REFERENCIAS

DON BROCK, J and RICHMOND, Jeff. Milling and Recycling, Technical Paper T-127, ASTEC INC., Chatanooga, USA, 2007, p 36.

KANDHAL, Prithvi, RAO Shridhar, WATSON, Donald and YOUNG, Brad. Performance of recycled hot mix asphalt mixtures in State of Georgia, National Center for Asphalt Technology, NCAT Report 95-01, 1995, p. 19.

LABORATORIO DE CAMINOS, Informes Técnicos de Obras, ETSECCPB, Universidad Politécnica de Cataluña, Barcelona-España, 2007.

McDANIEL, Rebecca. and ANDERSON, R. Michael. Recommended use of reclaimed asphalt pavement in the Superpave mix design method: Technician's Manual, Rep. No. 452, NCHRP, Transportation Research Board, National Research Council, Washington D.C, 2001, p. 58.

MINISTERIO DE FOMENTO. Firmes y Pavimentos. Pliego de Prescripciones Técnicas Generales para Obras de Carreteras y Puentes (PG-3), Orden FOM 891/2004, España, 2004.

MINISTERIO DE FOMENTO. Firmes y Pavimentos. Pliego de Prescripciones Técnicas Generales para Obras de Conservación de Carreteras (PG-4), Dirección General de Carreteras, Madrid, España, 2002.

MIRÓ, Rodrigo y PÉREZ Félix. "Características Mecánicas de las Mezclas Recicladas en Caliente", Revista Carreteras, N° 119, 2002, pp. 29 -44.

SOLAIMANIAN, Mansour and KENNEDY, Thomas. Evaluation of Field Compaction, Density Variations, and Factors Affecting Density Through 1987 HMA Field Construction Data. Report 468-4F. Center for Transportation Research, University of Texas at Austin, 1989.

TAHMORESSI, Mansour and KENNEDY, Thomas. Organization and analysis of 1987 HMA Field Construction Data. Report 1197-1F. Center for Transportation Research, University of Texas at Austin, 1988.



2.3 MEZCLAS DE BAJA TEMPERATURA

ESTUDIO DE LOS ADITIVOS QUE PERMITEN REDUCIR LA VISCOSIDAD DEL LIGANTE A ELEVADAS TEMPERATURAS

AUTORES

Santiago Gil Redondo (Ditecpesa), José Ignacio Amor (Universidad de Alcalá), Jesús Felipo (Pavasal), Andrés Costa (Asfaltos y Construcciones Elsan), Christian Cortés (Serviv Cantó), Antonio Páez (Repsol), Fernando Valor (CIESM), Juan José Potti (Coordinador Proyecto Fénix).

INTRODUCCION

Las Mezclas semicalientes (WMA: Warm Mix Asphalt) son un grupo de tecnologías que permiten reducir las temperaturas de fabricación y puesta en obra del aglomerado. Este tipo de tecnología reporta distintos beneficios [1]:

Reducción de emisiones: al reducir la temperatura se reduce de manera exponencial las emisiones de gases contaminantes. Hay datos que indican que se reducen entre un 30-40% la cantidad de CO₂ y SO₂; sobre un 50% la cantidad de compuestos orgánicos volátiles (VOC); entre el 10-30% de CO; entre el 60-70% de NOX.

Reducción de combustible: La reducción de la temperatura reduce también en gran medida el consumo energético de las plantas. Se estima un ahorro entre el 11 y el 35%.

Beneficios prestacionales: este tipo de tecnología permite trabajar a temperaturas ambientes más bajas, mayores distancias planta-extendido, y con energías de compactación menores.

Reducción de la exposición de los trabajadores: se reduce significativamente las emisiones de humos e hidrocarburos policíclicos aromáticos al que los trabajadores están expuestos. Se considera una reducción entre el 30-50%.

Una de las vías para conseguir reducir las temperaturas de fabricación y extendido del aglomerado es el empleo de ligantes de menor viscosidad a elevadas temperaturas mediante el empleo de aditivos tipo ceras.

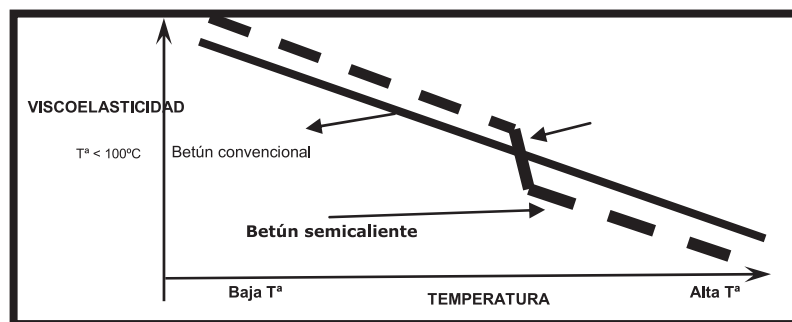


Figura 1. Concepto de ligante para mezclas bituminosas semicalientes

El betún tiene un comportamiento reológico característico:

Se comporta como un fluido newtoniano a altas temperaturas (>100°C)

Se comporta como un sólido viscoelástico a bajas temperaturas (entre 0 y 60°C) y cuanto menor es la temperatura, más cercano es su comportamiento al de un sólido elástico.

La mezcla idónea de un betún con los áridos, para fabricar el aglomerado, se produce cuando la viscosidad del betún es próxima a los 180 cP (mPa.s) [2]; valor que para un betún convencional se alcanza a una temperatura cercana a 170°C; el objetivo principal es reducir la temperatura a la que el ligante alcanza los 180cP. Una de las formas de conseguir este efecto es por interacción química con un aditivo añadido al betún, además, la adición de este componente no ha de reducir la viscosidad a temperaturas bajas (Figura 1).

Para modificar el comportamiento reológico de los betunes se pueden utilizar ciertos aditivos. Cada aditivo modifica la curva de viscosidad vs. Temperatura de un modo concreto. Lo difícil es conseguir rebajar la viscosidad a elevadas temperaturas sin que se rebaje ésta a bajas temperaturas de tal modo que no se comprometa la resistencia de la mezcla frente a las deformaciones plásticas.

En el presente artículo se ha estudiado como afecta la adición de aditivos tipo ceras en las propiedades térmicas y reológicas del betún, tratando de evaluar las interacciones químicas que se producen y como afectan éstas a sus propiedades físicas. Estos estudios han sido realizados en los laboratorios de la Universidad de Alcalá y de Ditecpesa. El trabajo esta englobado a la actividad 7 del Proyecto FENIX (proyecto cofinanciado por el CDTI). En esta actividad participan las empresas: Ciesm, Elsan, Pavasal, Repsol, Servia-Canto y Ditecpesa (líder); y las Universidades de Alcalá, Cantabria y Politécnica de Cataluña.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

ADITIVOS ESTUDIADOS

Los aditivos estudiados en el presente trabajo son compuestos que reducen la viscosidad del ligante a temperaturas superiores a los 100°C. Estas sustancias son conocidas como ceras.

La siguiente figura recoge los distintos tipos de ceras que se conocen [3]:

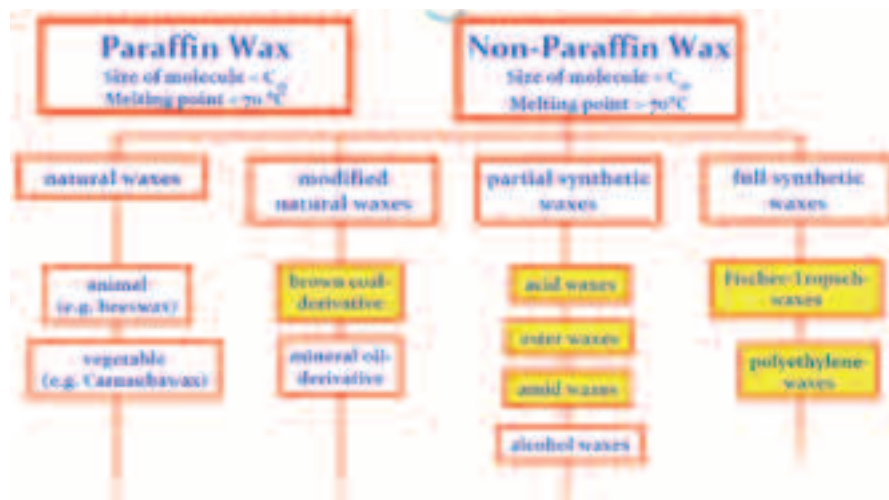


Figura 2. Clasificación Ceras parafínicas y no parafínicas.

Se han estudiado las siguientes ceras de distinta naturaleza:

Ceras Slack: Las ceras slack son productos comercialmente accesibles que presentan puntos de congelación próximos a los 41/42°C, están constituidos en un 90% por cadenas de n-alcános con un número de carbonos que varía entre 19 y 36. El 10% restante es, mayoritariamente, cadenas ramificadas de alcános. Esta cera es similar a las ceras macrocristalinas parafínicas que

se encuentran en la mayoría de los betunes, que están compuestas por n-alcanos con contenidos mínimos en iso y ciclo-parafinas. Tienden a cristalizar como placas o agujas. Los puntos de fusión se encuentran normalmente entre los 50-70°C cuando están aisladas, cuando están incorporadas en el betún los puntos de fusión suelen disminuir unos 20°C.

Fischer-Tropsch: son ceras no parafínicas, 100% sintéticas, obtenidas a partir de gas natural y agua. Se tratan de cadenas hidrocarbonadas alifáticas (C40-C120), con puntos de fusión entre 90-114 °C.

Amidas de ácidos grasos: se tratan de ceras no parafínicas, parcialmente sintéticas. Tienen un punto de fusión próximo a los 130°C. Contiene cadenas hidrocarbonadas de 16 átomos de carbono enlazadas por grupos amida, el peso molecular es de 578 g/mol, lo que es relativamente bajo en comparación con las ceras de Fischer-Tropsch.



Ceras de polietileno: son 100% sintéticas con puntos de fusión comprendidos entre 110 y 130°C. Esta cera de polietileno es utilizada como lubricante para plásticos y cauchos, masterbatches, hot melts y para el recubrimiento de papel, pero no se conoce su aplicación como modificador del betún.

MÉTODOS EXPERIMENTALES APLICADOS

Las técnicas que fundamentalmente se han empleado en el presente estudio han sido el Reómetro de corte dinámico (DSR: Dinamic Shear Reometer) y la calorimetría diferencial de barrido (DSC: Differential Scanning Calorimery). Son técnicas de naturaleza muy distinta pero que se complementan perfectamente para evaluar y comprender el comportamiento del betún.

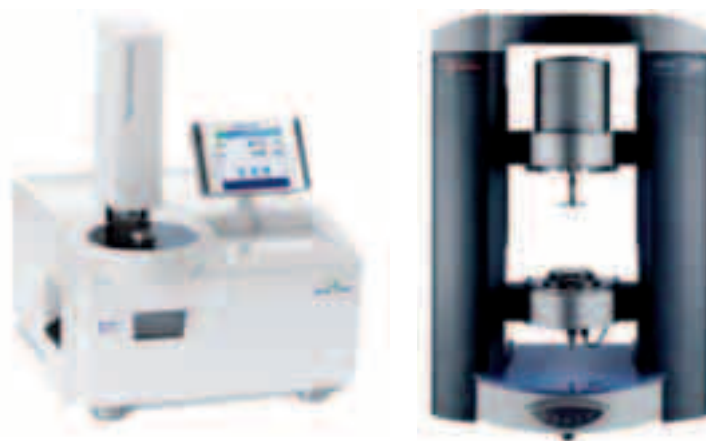


Figura 3. Equipos DSC y DSR

REÓMETRO DE CORTE DINÁMICO (DSR)

La reología es la ciencia que estudia la deformación y el flujo de los materiales. Estudia la relación existente entre las fuerzas externas que actúan sobre un cuerpo y la deformación que estas producen.

El estudio reológico del betún es importante, porque a pesar de que representa una parte relativamente pequeña en una mezcla asfáltica, condiciona en gran medida la mayoría de las propiedades mecánicas y reológicas de las mismas y es el responsable del complejo comportamiento de ella.

Según diversos autores [4] los ensayos empíricos, combinados con medidas de viscosidad, fallan a la hora de caracterizar las prestaciones de los betunes. Las tradicionales medidas como índice de penetración o punto de reblandecimiento no pueden describir perfectamente las propiedades visco elásticas necesarias para relacionar las propiedades físicas del ligante y su comportamiento en servicio. Los ensayos de viscosidad, aún siendo uno de los ensayos empíricos fundamentales para la determinación del comportamiento reológico de betunes, no informan sobre el comportamiento de éste con el tiempo. Estas medidas son, por tanto, incapaces de describir las propiedades visco elásticas necesarias para caracterizar completamente el comportamiento reológico de los betunes y su comportamiento en servicio. Los principales parámetros visco elásticos que se obtienen de un equipo DSR son el módulo complejo IG^*I , y el ángulo de fase, d . IG^*I se define como la proporción existente entre la máxima deformación y el máximo esfuerzo y es una medida de la resistencia total del betún a la deformación cuando el betún es sometido a esfuerzos de cizalla. El ángulo de desfase, d , es una medida del grado de visco elasticidad del material.

El método utilizado para la fabricación de las probetas se ha comprobado que tiene gran influencia en las posteriores medidas. El método empleado en este estudio consistió en la preparación de planchas de betún de un determinado grosor. Para ello, se vierte una cantidad dada de betún caliente entre una superficie no adherente como es el papel kraft, posteriormente se dispone entre dos planchas metálicas, una superior y otra inferior formando un "bocadillo", que previamente han sido separadas 2 ó 1 mm con unas pastillas de separación calibradas. El conjunto es posteriormente presionado con tres gatos de carpintero durante 24 horas. Pasado este tiempo, el betún ha quedado como una lámina de 1 ó 2 mm de grosor, dependiendo de la separación seleccionada. Esta lámina es troquelada con el troquel de 8 ó 25 mm de diámetro según la geometría a ensayar. La Figura 4 representa una probeta de 25 mm y el troquel utilizado.



Figura 4. Probeta DSR de 25 mm de diámetro y 2 mm de altura + troquel

La selección del plato de medida es también un factor a tener en cuenta. En términos de rangos de operación, los platos de 25 mm son generalmente adecuados para determinar la rigidez en el rango comprendido entre 1 kPa y 100 kPa y los platos de 8 mm son adecuados para una rigidez en el rango de 100kPa a 10 MPa [5]. De manera general se puede establecer por la temperatura del ensayo, así la geometría de 8 mm está indicada para el rango de temperaturas desde 5°C a 20°C, y la geometría de 25 mm para temperaturas desde 20°C a 80°C.

Tal y como algunos autores recogen en estudios precedentes, se observan modificaciones en las propiedades visco elásticas de los betunes cuando estos son agitados a temperaturas cercanas a los 180°C durante prolongados tiempos [6]. Así, los diferentes autores describen aumentos en los valores de los módulos de almacenamiento y pérdida, después de 8 horas de agitación en ensayos de barridos de frecuencia a 75°C. Estos aumentos se relacionan con fe-

nómenos de endurecimiento y pérdida de volátiles. Estas pérdidas, se han descrito ya en la literatura y se supone que son consecuencia de la oxidación de los asfaltenos y de procesos de reestructuración de moléculas y clusters, siendo menos importante la pérdida de compuestos volátiles de naturaleza lipídica. También se ha comprobado que en los procesos de mezclado, se producen dos efectos en el comportamiento de flujo. Por un lado, se observa un aumento en los valores de viscosidad cuando aumentan los tiempos de mezclado; y por otro lado, se constata una disminución del valor crítico de cizalla, en el punto de disminución de la viscosidad intrínseca. Estos efectos se relacionan con cambios estructurales debidos a los procesos de oxidación en el betún, que hacen que el betún sea más frágil. Se está prestando una mayor atención al efecto que sobre las propiedades reológicas del betún ejerce la historia térmica a la que ha sido sometido el mismo, pues las condiciones de almacenamiento, tiempo y temperatura, parece ejercer un gran efecto [7]. Este, se puede comprender fácilmente, si se piensa que la estructura coloidal del betún requiere un determinado tiempo para reorganizarse internamente, una vez ha sido calentado, y este tiempo no es el mismo dependiendo de la temperatura a la que se produzca dicho reordenamiento.

CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

Esta técnica es un método físico de análisis térmico, basado en el cambio, con la temperatura, de una propiedad física o mecánica del material frente a una referencia. El ensayo consiste en el calentamiento o enfriamiento de una muestra y una referencia, mediante dos resistencias eléctricas, a una velocidad determinada, mientras se mantienen sus temperaturas iguales, midiendo el flujo de calor necesario para mantener la temperatura de la muestra igual a la temperatura programada. Este flujo de calor es directamente proporcional al cambio de energía interna (entalpía) de la muestra. Las curvas experimentales de DSC mostrarán el flujo de calor o la capacidad calorífica frente a la temperatura o el tiempo. Las anomalías en estas curvas indican las distintas transformaciones o procesos físico-químicos en el material, como: fusión, cristalización, desvitrificación (transición), transición vítrea, polimerización, curado, descomposición, evaporación, sublimación, etc. En la figura 5 se muestran distintos eventos térmicos a modo de ejemplo. Existen varios factores que van a afectar a la forma de una curva de DSC. Intervienen factores de tipo instrumental, como la velocidad de calentamiento, geometría de las células de soporte de las muestras o tipo de sensor de temperatura, y factores de la propia muestra, como tamaño de la muestra, grado de división de la muestra sólida, empaquetamiento, atmósfera ambiente, historia térmica o material de referencia.

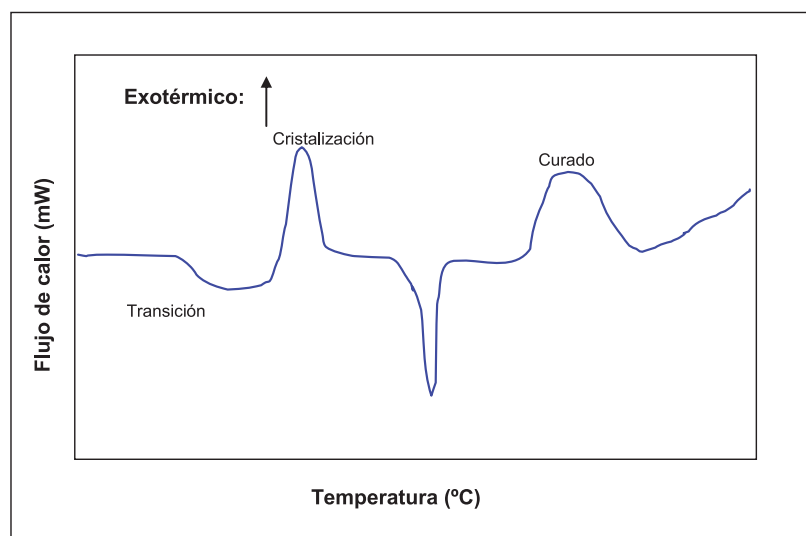


Figura 5. Termograma esquemático

El análisis térmico se llevó a cabo por ADSC y DSC en un equipo de calorimetría diferencial de barrido Mettler Toledo. Las mezclas fueron calentadas desde -80°C hasta 150°C a 5°C/min., con un periodo de modulación de 60s y amplitudes comprendidas entre los $\pm 0,47$ y $\pm 0,50$ °C. La curva total obtenida fue separada en las curvas reversing y non-reversing para su posterior análisis.

El betún es un material oligomérico cuya micro estructura presenta una fuerte dependencia del tiempo, que afecta a las propiedades visco elásticas del mismo. Una vez que el betún ha sido calentado hasta su fusión completa, al enfriarse, endurece según pasa el tiempo. El endurecimiento físico necesita entre 1 y 2 días, a -15 y -35°C [8] que es la región en la cual se encuentra la temperatura de transición vítrea (T_g) de los betunes. El endurecimiento estérico [9], que ocurre normalmente a temperatura ambiente, necesita días o incluso semanas para desarrollarse completamente. El endurecimiento del betún es dirigido, por tanto, por dos mecanismos moleculares distintos, responsables de la micro estructura del betún y, por tanto, del endurecimiento del mismo. El endurecimiento físico se ha relacionado siempre con la pérdida de volumen libre a la temperatura de transición vítrea, y con la cristalización de la fracción de saturados [10]. El endurecimiento estérico se ha atribuido a la reestructuración de los asfaltenos, y que podría ser explicado por el endurecimiento producido por moléculas de asfaltenos oxidadas. Sin embargo, los maltenos también han mostrado un comportamiento dependiente del tiempo. La figura 6 recoge el termograma por DSC de un betún 60/70 agitado a 165°C durante treinta minutos.

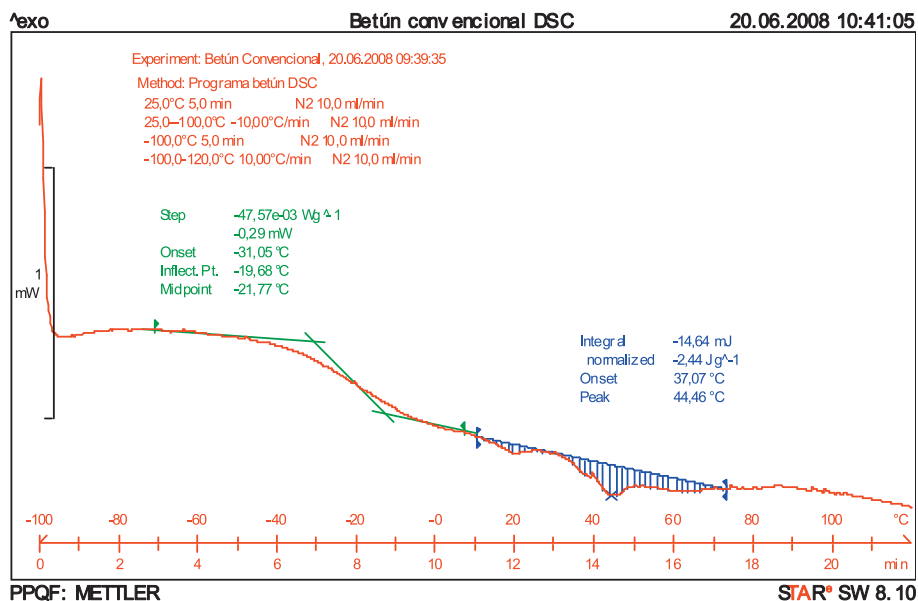


Figura 6. Termograma DSC B 60/70

Si se aplica al estudio térmico de los betunes la técnica DSC modulada o alterna (MDSC/ADSC), la “deconvolución” de la curva resultante permite obtener dos curvas en las que se registrarán las transiciones reversibles, o que pueden alcanzar el equilibrio durante el periodo de la señal de temperatura modulada, como T_g 's, de las no-reversibles, como cristalizaciones, fusiones,

reacciones. La Figura 7 muestra la curva non-reversing para este betún B 60/70. De este termograma se pueden distinguir 4 eventos que corresponden a reordenamientos moleculares que se producen en la matriz del betún.

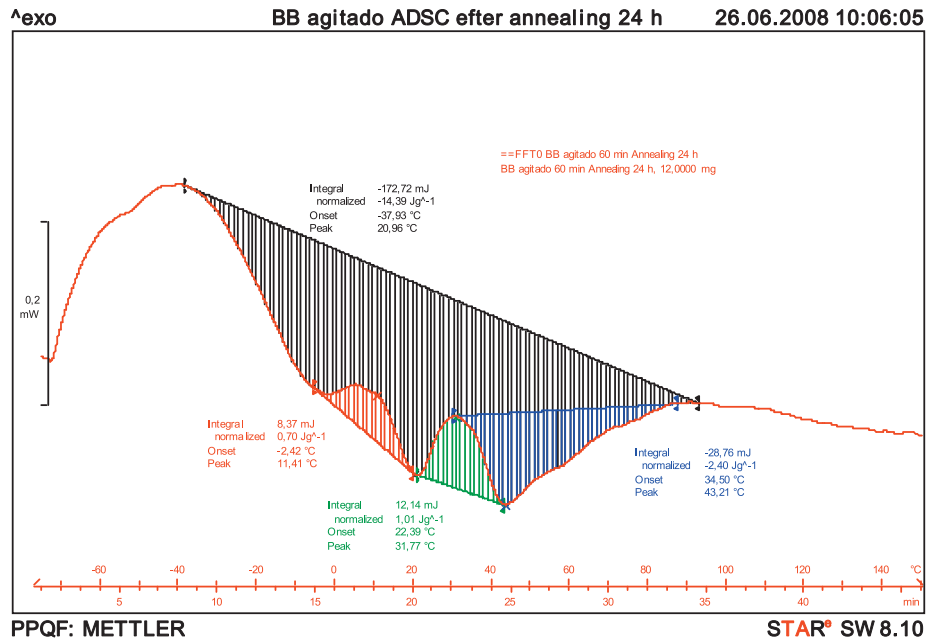


Figura 7. ADSC, curva non-reversing B 60/70

PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

Para la preparación de los ligantes, el betún (B 60/70) fue calentado a 160°C en estufa, y a una cantidad pesada de betún caliente se le añadió 1, 3 y 6% en peso del aditivo, se agitó a 165°C con un agitador de hélice a 2000 rpm, o un dispersor a 3000 rpm, durante treinta minutos, hasta conseguir la total dispersión del aditivo y homogeneización de la mezcla. Ésta, así preparada, se vertió en tarrinas de aluminio y se estabilizó en estufa a 160°C durante una noche. Posteriormente, se estabilizó el contenido de la tarrina a temperatura ambiente.

RESULTADOS OBTENIDOS

Cera Slack

De los ensayos reológicos se observa que los valores del módulo complejo para el betún aditivado con cera slack presenta menores valores del módulo complejo en todo el rango de temperatura, y un mayor ángulo de fase, lo que indica una menor elasticidad comparada con el betún base, en sólido. Esto se traduce en efectos negativos en el betún. La Figura 8 recoge las curvas de viscosidad en ensayo rotacional a diferentes temperaturas. Se observa claramente que la viscosidad disminuye al aumentar la cantidad añadida de cera slack. Se puede observar como esta disminución de la viscosidad se produce en todo el rango de temperaturas, lo que compromete la resistencia a las deformaciones plásticas de este aditivo.

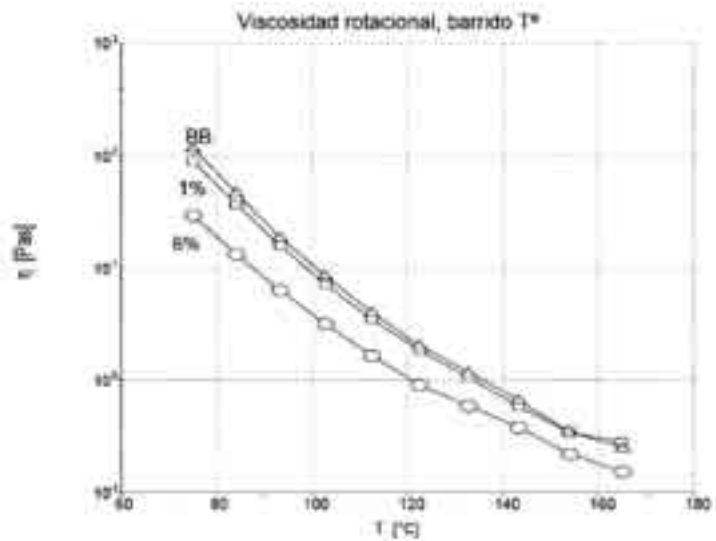


Figura 8. Viscosidad rotacional, barrido de Tª. Distintos % Slack

La Figura 9 muestra el termograma por DSC de las mezclas con cera slack al 1, 3 y 6 %, y su comparativa con los termo gramas del betún original y betún original agitado, gráficas superiores. Se observa la presencia de una transición vítrea y de un fondo endotérmico que se corresponde con la fusión de las fracciones cristalinas. Este fondo endotérmico aumenta al hacerlo el porcentaje del aditivo. Además la adición de esta cera desplaza el valor de la Tg a temperaturas inferiores.

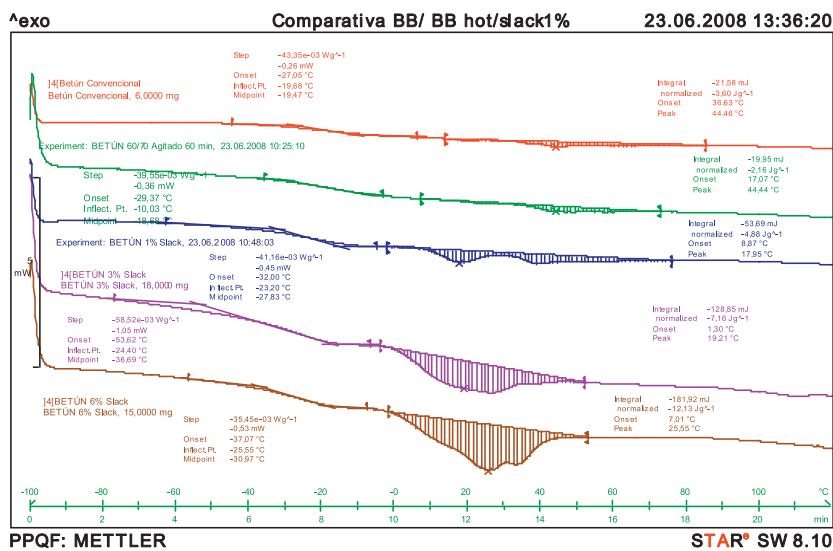


Figura 9. Termograma DSC para betunes con cera Slack al 1, 3 y 6%.

Cera Fischer-Tropsch (F-T)

Al contrario que con la cera slack, esta cera aumenta los valores del módulo complejo, G^* , por encima de los valores propios del betún base. Esta cera aumenta la rigidez del betún. A su vez, los valores del ángulo de fase son menores que los del betún base, lo que hace que el betún sea más elástico a bajas temperaturas que el betún de referencia.

Se observa en la Figura 10 que la viscosidad para todas las mezclas con la cera Fischer-Tropsch es superior a la del betún base, hasta 4,5 veces. Esta diferencia se va reduciendo según aumenta la temperatura, haciéndose casi igual a 100°C. Este resultado implica que a las temperaturas de uso del pavimento el betún aditivado con esta cera presenta una mayor viscosidad y mejores propiedades mecánicas que el betún Base. Al aumentar la temperatura por encima de los 100°C, o del punto de fusión de la cera, la viscosidad de las mezclas que lo contienen disminuyen notablemente, ello implica que se puedan utilizar menores temperaturas de mezclado y compactación.

El análisis por ADSC de las curvas non-reversing sí muestra información útil para comprender el efecto de estas ceras sobre el betún y tratar de explicar el efecto que sobre ellos ejerce. La

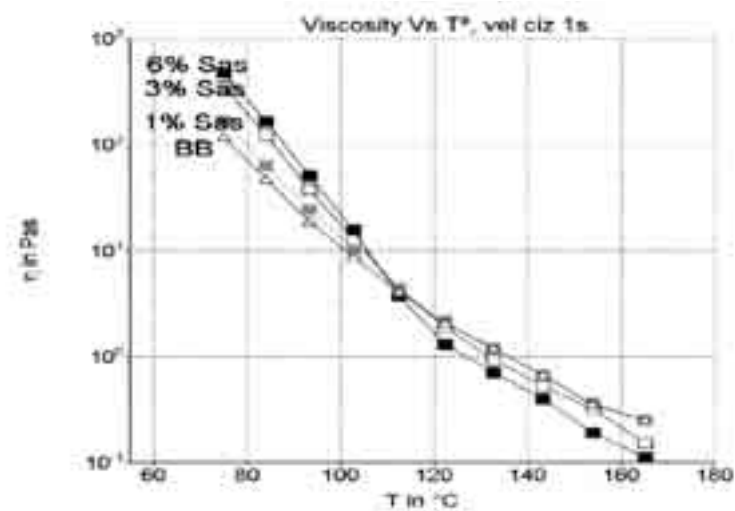


Figura 10. Viscosidad rotacional, barrido de T°

Figura 11 recoge las curvas non-reversing para muestras de mezclas al 3% de cera Fisher-Tropsch de una muestra estabilizada durante un mes, curva superior, y la misma muestra una vez que se ha calentado hasta los 150°C (se ha borrado su historial térmico).

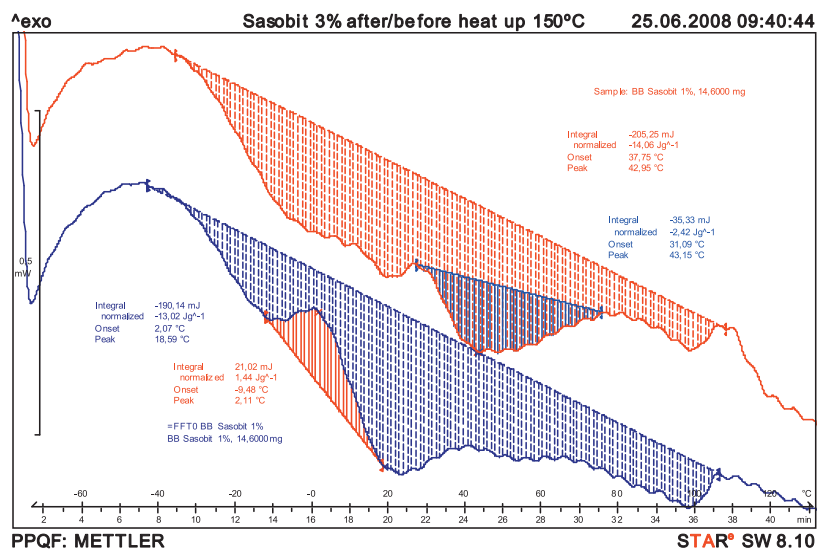


Figura 11. Curvas non-reversing para la cera F-T al 3%.

En la gráfica, la curva non-reversing superior muestra los procesos térmicos debido a la fracción cristalizante del betún aditivado con un 3% de cera F-T, de una muestra estabilizada durante un mes. Se ve claramente que el betún presenta un fondo endotérmico, evento 1, con una entalpía de -14.06 J/g. En dicha curva no se aprecia la exoterma debida a la fracción de saturados de bajo peso molecular, segundo evento, y la exoterma de saturados de alto peso molecular, tercer evento, está solapada con la endoterma de resinas y asfaltenos, cuarto evento térmico, esta endoterma presenta una entalpía de -2.42J/g a 43,15°C. Si ahora esta misma muestra, una vez que ha sido calentada a 150°C, la volvemos a someter al mismo ciclo dinámico, observamos que, por no tener tiempo suficiente de estabilización, el fondo endotérmico ha disminuido ligeramente, 13,02 J/g; que el segundo evento térmico, cristalización de saturados de bajo peso molecular, aparece centrado a 2.11°C, y que el tercer y cuarto evento térmico han desaparecido.

Se sabe que la cera F-T forma estructuras tipo lattice, o nido de abeja, en el betún, según se va enfriando el mismo, de forma que confiere una dureza añadida al betún. Según este resultado, la cera F-T tendería a formar puentes C-H/ con las moléculas de las resinas, aromáticos y asfaltenos, con ello se provocaría que la endoterma total aumentase y por tanto el endurecimiento estérico incrementara la dureza del betún. Al calentar la muestra hasta 150°C y posterior enfriado, las moléculas de la cera F-T no pueden moverse libremente y por eso la endoterma del cuarto evento, fusión de los asfaltenos y resinas, no se desarrolla rápidamente.

Por otro lado, la desaparición de la cristalización de las moléculas de saturados de bajo peso molecular, segundo evento, sugiere que la cera F-T establece algún tipo de meso fase con ellos, de forma que los obliga a precipitar haciendo aumentar la endoterma y dureza del betún. Dada la distribución de peso molecular y los valores de los mismos para cera F-T, es fácil entender que el endurecimiento estérico de los betunes así aditivados presenten una gran dependencia del tiempo hasta lograr su total estabilización a temperatura ambiente.

A partir de ensayos empíricos se pueden resumir las siguientes características:

- Aumenta la viscosidad a temperaturas de servicio, reduciendo la penetración, aumentando el punto de reblandecimiento y el índice de penetración.
- La adición de un 3% no altera las propiedades a bajas temperaturas
- Aumenta el intervalo de plasticidad
- No altera la ductilidad.
- No altera la resistencia al envejecimiento
- Confiere algo de elasticidad al ligante
- Modifica sustancialmente la susceptibilidad térmica del ligante: aumenta la viscosidad por debajo de los 100°C y la disminuye por encima de esta temperatura
- Reduce las temperaturas de mezclado y compactación
- Mejora la resistencia a deformaciones plásticas

Ceras de Amidas de ácidos grasos (AAG)

En las medidas reológicas de nuevo se aprecia como aumenta la rigidez del ligante conforme aumentamos el porcentaje de la cera. Respecto a la viscosidad rotacional se ha encontrado una tendencia parecida al de la cera F-T, pero en este caso la caída de la viscosidad se produce a temperaturas mayores (entre 130-140°C) que coincide con el punto de fusión de esta cera.

Igual que anteriormente, las curvas non-reversing de estas mezclas muestran una información muy interesante. La Figura 12 muestra las curvas non-reversing para una mezcla al 3% de cera AAG antes y después de haber sido calentadas a 150°C (es decir antes y después de borrar su historial térmico). Ambas curvas son prácticamente iguales. La cera AAG incrementa el endurecimiento estérico por segregar en mayor grado a los asfaltenos, evento 4, centrado entre 40-60°C, de forma que éstos se encuentran formando siempre una meso fase, independiente del resto de moléculas, y hace que precipiten rápidamente al ser enfriado, no necesitando tiempos de acondicionamiento largos, como se veía con la cera F-T.

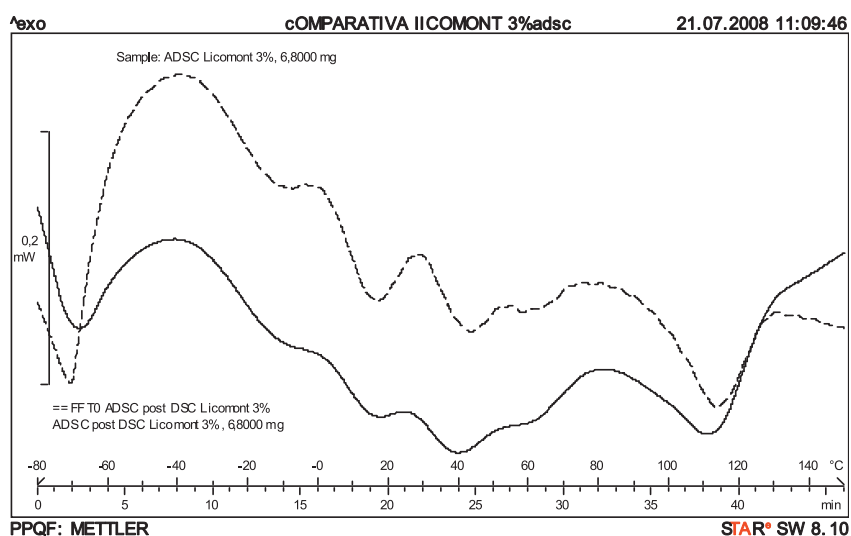


Figura 12. Curvas non-reversing para la cera AAG al 3%.

La naturaleza química de esta cera, que posee grupos amida, debe interaccionar más fácilmente con los distintos heteroátomos de los grupos funcionales presentes en los asfaltenos, como los grupos carbonilo, cetonas, aldehídos, tiofenos, benzotiofenos, naftenobenzoditiofenos, sulfuros alquílicos, sulfuros alquílicos y sulfuros arílicos. Esta interacción química debe impedir la difusión de los asfaltenos en el betún por movimientos aleatorios de tipo Browniano.

Ceras de Polietileno

Los estudios realizados muestran que esta cera sólo aumenta el valor del módulo a concentraciones del 6%, permaneciendo el ángulo de fase siempre en valores altos para contenidos del 1 y 3%, pero más bajos a contenidos del 6%, lo que se asocia con una mayor elasticidad del betún.

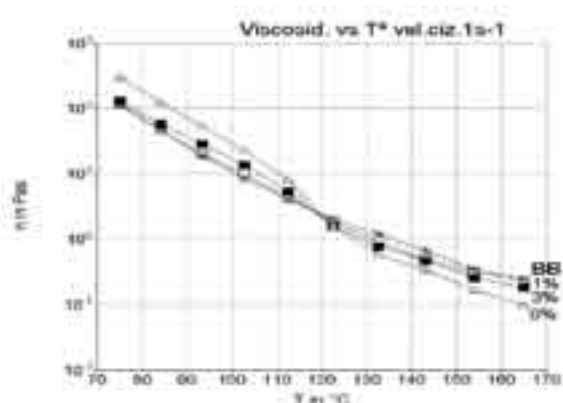


Figura 13. Viscosidad rotacional, barrido de T°

La Figura 13 muestra la evolución de la viscosidad con la temperatura. La viscosidad de las mezclas es mayor que la del betún a bajas temperaturas, no diferenciándose mucho del betún para bajos contenidos. A partir de unos 120°C, punto de fusión de la cera de polietileno, se invierten las tendencias, y la mezcla con mayor contenido en cera W-1111 es la que presenta menor viscosidad.

Endurecimiento Estérico, Efecto de los Aditivos

En la Figura 14 se recogen las curvas non-reversing para muestras de betún base y mezclas con los aditivos al 3%, que han sido estabilizadas a temperatura ambiente durante dos meses.

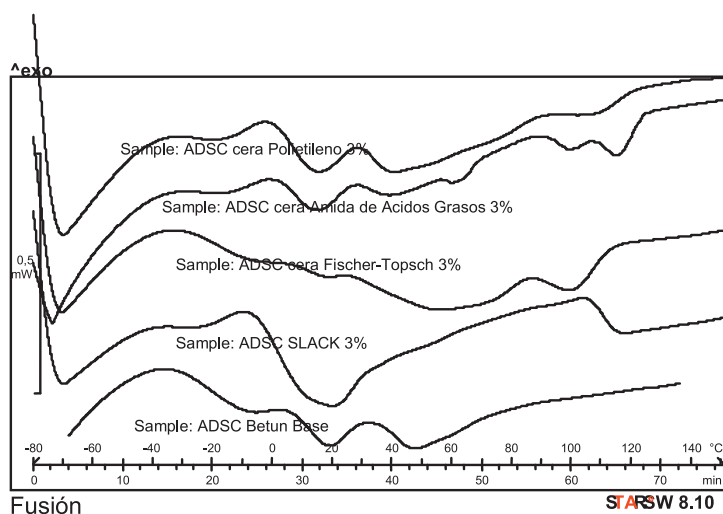


Figura 14. Comparativa non-reversing total.

La curva inferior se corresponde con el betún base sin aditivar, se aprecian los cuatro eventos térmicos. Se distingue claramente la endoterma centrada a 50°C y que se corresponde con la fusión de las meso fases de asfaltenos, resinas y saturados de alto peso molecular.

La siguiente curva se corresponde con el betún modificado con cera slack. Ahora, la curva presenta un distinto perfil, aumentando la exoterma de cristalización fría y que se asocia a la cera slack. La endoterma a 50°C, que se asigna con la fusión de la mesofase de asfaltenos, desaparece en esta curva. Una posible explicación sería que la cera slack provocaría la dilución de los segmentos de saturados de alto peso molecular que son necesarios para la precipitación de las meso fases de asfaltenos y resinas, provocando un menor grado de precipitación y por tanto menor endurecimiento del betún.

En la siguiente curva, que se corresponde para la mezcla con la cera Fischer-Tropsch al 3%, se produce el efecto contrario, ahora la endoterma a 50°C se ve reforzada y la exoterma correspondiente a la cristalización de los saturados se ve reducida. Además, el fondo endotérmico aumenta al incorporar una sustancia que presenta un alto rango de temperatura para su completa fusión, con ello se provoca un aumento de la densidad de interacciones C-H/ y por tanto un mayor endurecimiento.

Una situación similar sería la encontrada para la mezcla con la cera Amida de Ácidos Grasos y la cera de polietileno. En la primera, el fondo endotérmico es incluso mayor y con un rango muy amplio, tal vez esa sea la causa de la mayor rigidez mostrada por este aditivo. Para la cera de polietileno, se observa efectos parecidos y un ligero aumento de la exoterma debida a los saturados, tal vez por la presencia de segmentos de bajo peso molecular del polietileno.

El endurecimiento del betún, con el tiempo, puede ser seguido por la variación de la deformación conseguida bajo la aplicación de una determinada carga durante 60s a una muestra que ha sido calentada previamente a 120°C y enfriada a 25°C, este ensayo es denominado comúnmente como ensayo de Creep. La deformación conseguida dependerá del tiempo transcurrido a temperatura ambiente, consiguiendo un valor asintótico entre las 16-24 h. La figura 15 recoge las curvas creep para el betún en un ensayo con 100 Pa de carga a 25°C, los tiempos de medida son similares en todos los casos, 0, 1, 2, 4, 16 y 24h.

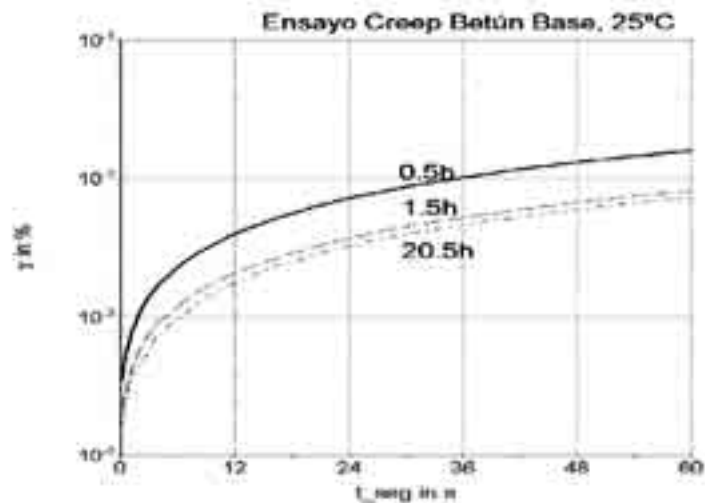


Figura 15. Ensayo de Creep - Betún Base

También se ha realizado este ensayo para los ligantes aditivados con las distintas ceras, encontrando una dependencia con el tiempo de reposo de las muestras, donde se producen los fenómenos de endurecimiento estérico. La Figura 16 muestra una comparativa de los distintos aditivos después de un reposo de 24h. Las diferencias existentes entre estas gráficas, hace pensar que el endurecimiento estérico está altamente relacionado con la fracción de asfaltenos y la compatibilidad existente entre estas fracciones y los aditivos utilizados, de forma que aquellos que sean compatibles y refuerzan la endoterma correspondiente a dicha mesofase, harán aumentar la dureza del betún.

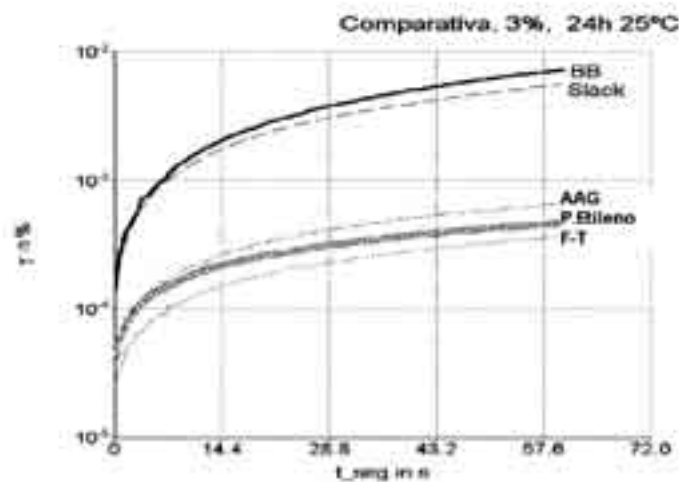


Figura 16. Ensayo de Creep - Betún Base + aditivos

La siguiente tabla recoge los valores del parámetro SHRP a 60°C para el betún base y sus modificaciones con las distintas ceras; relacionado con este valor, también se han calculado las temperaturas máximas para las cuales $G^*/\text{sen}\delta$ es igual o mayor a 1KPa. En la misma tabla se recogen los valores de las temperaturas de Equiviscosidad EVT1 y EVT2 para dichas mezclas. Por último, se han recogido también los valores de las pendientes de las variaciones logarítmicas del módulo complejo entre 25 y 60°C a la frecuencia de 1 rad/s.

Cera	wt%	$[G^*]/\text{sen}\delta$ a 60°C (Pa)	max T ^a , $[G^*]/\text{sen}\delta = 1\text{kPa}$ (°C)	EVT 1 (°C) 0,1 rad/s	EVT 2 (°C) 0,00063 rad/s	S ₂₅₋₆₀ x10 ⁻²	G* (25°C) x10 ⁵	G* (60°C) x10 ²
Slk	0	7016	71,3	52,8	53,2	-7,41	2,14	7,23
	1	9417	73,5	56,0	56,3	-	-	-
	3	4517	68,3	51,8	52,0	-7,68	2,00	6,23
	6	2055	63,7	47,0	47,5	-8,90	1,61	2,00
F-T	1	15276	75,7	60,2	60,8	-7,77	6,05	17,56
	3	26295	81,0	65,0	65,9	-7,36	9,54	37,72
	6	57067	85,1	71,9	75,2	-6,50	20,65	156,00
AAG	1	13118	74,9	59,5	60,4	-7,73	4,07	12,22
	3	32771	82,0	67,0	70,6	-6,86	9,01	51,94
	6	70162	91,5	77,9	85,7	-5,36	11,81	209,70
P.etileno	1	11176	74,5	57,7	58,4	-7,91	4,61	12,15
	3	10297	73,4	58,4	59,5	-7,12	3,95	18,76
	6	16434	74,9	64,9	67,5	-7,20	8,55	38,56

CONCLUSIONES

Se ha estudiado el comportamiento reológico y efectos de la adición de ceras de distinta naturaleza a un betún 60/70. También se han estudiado los efectos térmicos, por ADSC, de dichas mezclas. Se pueden obtener las siguientes conclusiones de los resultados obtenidos:

La magnitud y tipo del efecto ejercido sobre la reología del betún, depende del tipo y cantidad de aditivo utilizado.

La adición de la cera slack reduce la rigidez de los betunes, expresado en términos de factores de susceptibilidad a las deformaciones plásticas, como $[G^*]/\text{sen}\delta$ a 60°C, temperatura máxima, temperaturas de equiviscosidad y pendiente de módulo. Estos efectos pueden ser debidos a la diferente micro estructura del betún conseguida con la adición de la cera slack que, por los ensayos de calorimetría, parece deberse a un aumento de la fracción cristalizable de bajo peso molecular que evita o dificulta el desarrollo de las meso fases de asfaltenos y resinas, responsables del endurecimiento estérico del betún. Esta diferente ordenación interna del betún, hace que se fluidifique el mismo, consiguiendo una reducción de la viscosidad en todo el rango de temperaturas estudiado. Los valores de pendiente de la variación del módulo hacen a estas mezclas las más sensibles a la temperatura. Luego la cera Slack serviría para reducir las temperaturas de fabricación del aglomerado, al reducir la viscosidad del ligante, pero comprometería las características de la mezcla.

La adición de cera Fischer-Tropsch proporciona betunes con una elevada rigidez. El efecto que ejerce sobre un betún 60/70, es el de aumentar la rigidez en todo el intervalo de temperaturas y frecuencias estudiado. Confiere elevadas temperaturas de equiviscosidad (EVT 1/2), y dota al betún de los mayores valores de módulo a baja frecuencia a 25 y 60°C. La explicación a estos resultados puede ser dado si se atiende a los ensayos por ADSC, en donde se aprecia que la cera Fischer-Tropsch presenta una mayor afinidad por los asfaltenos y resinas, provocando un mayor endurecimiento estérico por aumento del fondo endotérmico de las fracciones cristali-

zables del betún. Los ensayos de viscosidad rotacional a diferentes temperaturas, han demostrado que la viscosidad del betún, así modificado, sufre una caída de la misma alrededor del punto de fusión de la cera (100-120°C). Luego permitiría fabricar el aglomerado a menores temperaturas, mejorando incluso las características mecánicas de las mezclas.

La cera Amida de ácidos grasos proporciona los mismos efectos que los ya descritos para la cera F-T, si bien se muestra como la cera que imparte mayor rigidez según parámetro SHRP pero no así según el estudio de las pendientes y módulos a 25 y 60°C, en donde la cera F-T consigue los mayores valores. Las temperaturas de equiviscosidad son similares a las conseguidas para la cera F-T. El efecto de esta cera sobre la viscosidad rotacional del betún es el mismo que el descrito para la cera F-T, pero la disminución se produce a una mayor temperatura, 10°C más, debido al mayor punto de fusión de dicha cera. La modificación ejercida sobre la micro estructura del betún, y por tanto sobre el endurecimiento estérico, es similar a la cera F-T. Luego permitiría fabricar el aglomerado a menores temperaturas, mejorando incluso las características mecánicas de las mezclas, aunque no permitiría reducir tanto la temperatura como la cera anterior.

La utilización de la cera de polietileno, de composición similar a la de la cera F-T, produce efectos parejos a las anteriores ceras, si bien los valores de módulo y temperatura son sensiblemente menores. Los cambios micro estructurales conferidos al betún son más parecidos a la cera AAG que a la cera F-T debido al mayor rango de fusión de la cera. Los cambios conferidos en la viscosidad rotacional del betún son también similares.

El estudio del endurecimiento estérico de los betunes modificados, por medio de ensayos ADSC y ensayos reológicos, revela los efectos que, sobre la micro estructura del betún ejercen estos aditivos, y la intensidad de los mismos sobre el grado de endurecimiento final conseguido y la velocidad a la que se produce el mismo.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] Warm-Mix Asphalt: European Practice.
- [2] H. U. Bahia, D. A. Anderos "Glass transition behavior and physical hardening of asphalt binder"
- [3] Rheological effects of commercial waxes and polyphosphoric acid in bitumen 160/220-high and medium performance. Y. Edwards; U. Isacsson
- [4] Kim Jenkins, Rheological characterisation of some (polymer modified) bitumen and bitumen-Filler system at compactation and in service temperatures.
- [5] Fritz Soergel, Cornelia Küchenmeister, Rheological characterization of asphalt binders, Thermo Fisher Scientific
- [6] Influence of the processing conditions on the rheological behaviour of polymer-modified bitumen. A, Pérez-Lepe, F.J. Martínez-Boza, C. Gallegos, O. González, M.E. Muñoz, A. Santamaría
- [7] H. Soenen; J. De Visscher; P. Redelius. Rheological Acta (2006)
- [8] Lu, X.; Isacsson, U. Const. Build. Mater. 2000
- [9] Brown, A.B.; Sparks, J.W.; Smith, F.M. Proc. Assoc. Asphalt Paving Technol. 1957
- [10] J-F. Masson, G.M. Polomark. Energy & Fuels 2002



2.4 RECICLADO DE PAVIMENTOS BITUMINOSOS

NUEVAS TECNOLOGÍAS EN EL RECICLADO EN FRÍO DE PAVIMENTOS ASFÁLTICOS.

AUTORES

Antonio Páez Dueñas (Repsol), Jacinto Luis García Santiago (Sacyr), Ramón Tomás Ras (CIESM), Juan José Potti Cuervo (Proyecto Fénix).

RESUMEN.

El reciclado de pavimentos asfálticos es una tecnología cuyo uso se incrementará y se irá ampliando en un futuro.

Las razones fundamentales de este incremento serán tanto de índole económica como medioambiental. Desde un punto de vista económico, las carreteras agotadas presentan un valor residual intrínseco que puede aprovecharse mediante técnicas adecuadas de reciclado. Desde un punto de vista medioambiental, el reciclado supone un ahorro en la extracción de áridos, en algunos países es vital por la falta de canteras, y en productos derivados del petróleo. La idea que subyace detrás de los reciclados es el uso de la carretera como fuente de materias primas.

La Industria española de los Asfaltos y las mezclas bituminosas, consciente de este reto, incorporó la investigación de los aspectos del Reciclado en Frío. Prueba de ello es que un Proyecto CENIT (www.proyectofenix.es) en que participan mayoritariamente empresas del sector, se contempla el reciclado como una de las tareas del Proyecto.

En este trabajo se presentan las nuevas tecnologías desarrolladas para el reciclado en frío de los pavimentos asfálticos. En el trabajo se exponen los principios básicos del reciclado y la experiencia adquirida tanto en los reciclados en frío. Estos mismos principios se están adaptando a las nuevas necesidades de reciclados en frío de altas prestaciones. La experiencia obtenida hasta ahora, permite constatar los buenos resultados obtenidos.

1. INTRODUCCIÓN.

El reciclado de los firmes de carreteras es una técnica que se inició en Estados Unidos en los años cincuenta y que ha estado presente en la Península Ibérica desde los años ochenta. Las primeras obras de esta técnica se realizaron en caliente utilizando tecnología desarrollada por Repsol.

El reciclado en frío con emulsión de rejuvenecedores es una técnica más reciente ya que data de principios de los noventa. Actualmente está volviendo la Tecnología en caliente y se están empezando a realizar actuaciones con altas tasas de pavimento envejecido, mientras que en el Reciclado en Frío se está evolucionando hacia sistemas de Altas Prestaciones, en que se alcanza la cohesión en tiempos mucho menores.

El reciclado de pavimentos envejecidos y su utilización en capas de base presenta las siguientes características:

- Economía de energía y materiales.
- Se consiguen mejoras estructurales o de regularidad manteniendo la rasante.
- Permite la rehabilitación estructural de carriles individuales.
- Conservación medioambiental.

El potencial de desarrollo de esta tecnología es muy grande. Sin embargo para obtener unos resultados adecuados es necesario el conocimiento y la aplicación correcta para cada caso de las técnicas existentes.

En este documento se expone el estado actual de la técnica y se presentan diferentes realizaciones de una técnica cuya importancia pensamos que se irá incrementando en el futuro.

2.-PRINCIPIO DEL MÉTODO.

El reciclado consiste en reutilizar para capas de base un material que ha estado en servicio durante varios años mediante su tratamiento con un nuevo ligante (betún o emulsión bituminosa), con regenerante o no, y con o sin aportación de áridos nuevos.

Mediante el método desarrollado por Repsol se realiza un análisis de las deficiencias fisicoquímicas del ligante envejecido del pavimento a reciclar y se prepara un ligante adecuado para corregir dichas deficiencias. En el caso de que se utilicen emulsiones, la emulsión se fabrica partiendo del ligante preparado.

A continuación se describen los principios en los que se basa el estudio y formulación del rejuvenecedor.

2.1.- ENVEJECIMIENTO DE LOS BETUNES.

El envejecimiento del betún es un proceso de naturaleza fisicoquímica que altera su composición química y su estructura coloidal y que se manifiesta en la práctica por un endurecimiento y una pérdida de sus características mecánicas y aglomerantes.

Los principios que gobiernan el comportamiento de los betunes pueden explicarse teniendo en cuenta una serie de principios básicos.

El betún está compuesto fundamentalmente por cinco grupos de componentes (Tabla I). Cada grupo está formado por multitud de compuestos químicos y se comporta de una manera predecible. Para mantener la estructura fisicoquímica del betún es importante que cada uno de los cinco grupos están presentes en unas relaciones muy estrechas, lo que asegurará su buen comportamiento en carretera.

Fracción	Descripción	Reactividad Química	Función principal	Grupo al que pertenece
Asfaltenos (As)	Productos de condensación Presentan el mayor Peso Molecular	Baja	Agente de estructura	Asfaltenos
Bases nitrogenadas (Polares) (N)	Componentes nitrogenados de los maltenos	Alta	Peptizante	Maltenos
Primeras Acidafinas (A1)	Hidrocarburos o Resinas aromáticas	Alta	Disolvente	Maltenos
Segundas Acidafinas (A2) Saturados (P)	Nafteno Aromáticos Hidrocarburos saturados o Parafinas	Baja	Disolvente	Maltenos
			Gelificante	Maltenos

Tabla I.- Componentes del betún.

La influencia de los maltenos en la estabilidad del betún frente a la oxidación se establece mediante la denominada Relación de Reactividad Química (CRR) o parámetro de durabilidad:

$$\text{CRR} =$$

Ésta es la relación entre los componentes más reactivos de los maltenos y los menos reactivos. El CRR tiene que ser suficientemente alto para dispersar los asfaltenos pero no demasiado alto para evitar su disolución. Los valores adecuados para este parámetro son los comprendidos entre 0,4 y 1,5.

La estabilidad coloidal del betún se estima mediante el Índice de inestabilidad coloidal

$$\text{IC} =$$

Ésta relaciona los componentes sólidos presentes en el sistema (Asfaltenos y Parafinas) con los componentes líquidos dispersantes. En los betunes de Penetración este factor presenta valores inferiores a 1 y la acción química y compatibilidad del rejuvenecedor mediante la relación:

$$\text{C} =$$

Dicha relación debe presentar valores superiores a 0,5. Si fueran menores, indicaría un bajo contenido en bases nitrogenadas (agente peptizante) o un alto contenido en parafinas que podría suponer un riesgo de exudación de las mismas.

La composición de los rejuvenecedores se debe ajustar de tal forma que en el nuevo betún se cumplan simultáneamente los valores requeridos por los tres Índices.

2.2.- PRODUCTOS REJUVENECEDORES.

Un rejuvenecedor es un producto que aporta los componentes que se han perdido del betún como consecuencia de su envejecimiento, devolviéndole sus características originales (físicas y químicas) perdidas.

Se trata de productos formulados con componentes de los maltenos y un contenido en asfaltenos muy bajo. Nunca entran en su composición fluxantes o fluidificantes por muy alto intervalo de destilación que posean. Dependiendo de la composición del betún envejecido, la composición del rejuvenecedor variará por lo que se trata de productos hechos a medida de las circunstancias concretas de cada proyecto y de la fórmula de trabajo seleccionada.

En el diseño de una emulsión de rejuvenecedor deben cumplirse simultáneamente estas tres premisas:

- Restaurar la composición óptima del betún envejecido para mantener la durabilidad de la mezcla.
- Llevar al betún envejecido a una consistencia (Penetración) adecuada.
- Satisfacer el contenido adecuado de ligante de la mezcla.

3.-PROCEDIMIENTO DE DISEÑO.

Independientemente de la técnica que vaya a utilizarse, existe un procedimiento general de diseño que debe respetarse escrupulosamente. Las etapas que comprende ese procedimiento se indican en el Anexo I. En este apartado se tratará con mayor amplitud el procedimiento de diseño de mezclas.

3.1.- DISEÑO DE LAS MEZCLAS.

Esta etapa se subdivide a su vez en las siguientes:

3.1.1.- Ajuste de la granulometría del fresado.

Si es preciso, ajuste de la granulometría por adición de las fracciones necesarias.

3.1.2.- Determinación de la fórmula del rejuvenecedor.

Partiendo del análisis químico del betún envejecido se diseña un rejuvenecedor a la medida para mejorar el balance de los Índices de calidad definidos anteriormente.

	BETÚN VIEJO	REJUVENECEDOR	BETUN+ REJUVENECEDOR	60/70 COMERCIAL
Contenido en betún (%)	4,7			
Penetración 1/ 10 mm)	7	290	67	68
Anillo y Bola (°C)	88		50	48
Ductilidad @ 25°C, cm	2,5	> 100	>100	> 100
Índice de Penetración	-1,7	-0,15	-0,5	- 1,0
Fragilidad Fraass (° C)	7		-11	-11
Análisis s/ ASTM 2006				
Asfaltenos (%)	46,8	9,5	23,3	19,0
Polares (%)	21,1	23,4	21,8	19,0
1as. Acidafinas (%)	12,9	18,8	16,5	22,2
2as. Acidafinas (%)	13,6	40,5	31,1	27,9
Saturados (%)	5,5	7,8	7,4	11,9
CRR (Durabilidad)	1,8	0,87	1,0	1,0
C (Compatibilidad)				
IC (Inestabilidad Coloidal)	1,1	0,21	0,44	0,44

Tabla II.- Análisis de productos para reciclado.

En la Tabla II se presentan resultados obtenidos en el estudio de la fórmula de trabajo de un reciclado. Se recogen los análisis de un betún envejecido, del rejuvenecedor, del betún envejecido más rejuvenecedor y de un betún comercial 60/70. Como puede observarse mediante el uso de rejuvenecedores se obtienen unos parámetros del betún rejuvenecido prácticamente iguales a los del comercial.

3.1.3 .-Formulación de la emulsión.

Como ligante residual, se utiliza el descrito en el párrafo anterior. Se suelen probar diferentes fórmulas alternativas de emulsión hasta conseguir una envuelta adecuada.

	ANTES DEL RECICLADO	REJUVENECEDOR	DESPUES DEL RECICLADO
Contenido en betún (%)	4,86		
Penetración (1/ 10 mm)	11	280 - 300	28
Anillo y Bola (°C)	70	35	60
Ductilidad @ 25°C, cm		> 150	
Índice de Penetración	-0,2		-0,24
Fragilidad Fraass (° C)	0	-30	-4
Análisis s/ ASTM 2006			
Asfaltenos (%)	40.5	12.64	33.53
Polares (%)	11.65	19.97	13.73
1as. Acidafinas (%)	12.72	18.77	14.23
2as. Acidafinas (%)	20.05	34.23	23.6
Saturados (%)	15.08	14.39	14.9
Índices de calidad del reciclado			
CRR (Durabilidad)	0.77	0.80	0.92
C (Compatibilidad)	1.25	1.39	0.94
IC (Inestabilidad Coloidal)	0.69	0.37	0.73

Tabla III. Resultados obtenidos en un reciclado en frío.

En esta etapa se deberá realizar el ajuste del contenido de agua de preenvuelta para la emulsión escogida si se trata de una emulsión de rotura lenta.

Un ejemplo de los resultados que se obtienen con la tecnología de emulsión se resume en la Tabla III. En ella se pueden observar las características de los betunes envejecidos, del rejuvenecedor elegido y del ligante después del tratamiento. Aunque el efecto no es tan significativo como en caliente, se puede apreciar la sustancial mejora de los Indices de calidad.

Una de las variantes recientemente desarrolladas, consiste en el tratamiento de reciclado de altas prestaciones. Mediante un sistema de mezcla con cemento y aditivo, se consigue que la mezcla alcance unas cohesiones suficientes para poder colocar la capa de rodadura a las 24 h. En la Figura 1 se presenta la evolución del módulo de este nuevo sistema comparado con el convencional. Como puede observarse, tanto las velocidades de curado como las propiedades finales dependen del sistema que se utilice. Mientras que con el sistema reciclado/emulsión se obtienen unos Módulos Resilientes de unos 800 MPa a los siete días, con el sistema emulsión/cemento se llega a los 1800 MPa y con el sistema emulsión/cemento/aditivo a los 2800 MPa.

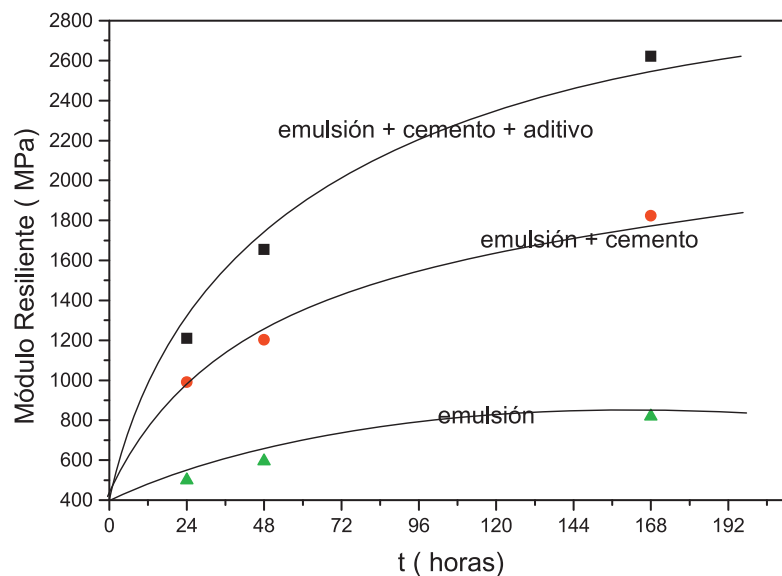


Figura 1.- Curado del sistema

Con este sistema si a las 24 horas se perfora el tratamiento con una máquina de sacar testigos, se observa que el corte de la pared era perfecto, sin arrancamiento del árido en toda la profundidad de la perforación (14 cms). Este resultado cualitativo contrasta con una experiencia dilatada de reciclado en frío con emulsión en que la extracción de testigos, con broca mayor, de 15 cms de diámetro y a las dos semanas, resultó un intento vano, ya que la propia perforación arrancaba, en vez de cortar, el árido de la pared, desmoronando ésta.

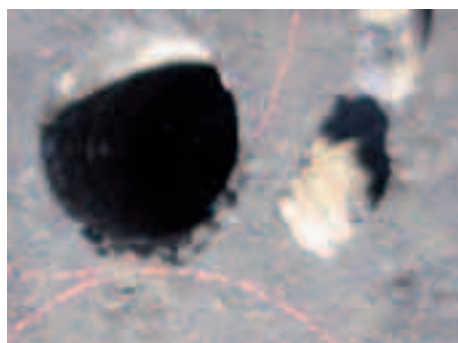


Figura 2.- Perforación de testigo a las 22 horas.

Por lo tanto, podemos decir que el sistema permite la colocación de una mezcla en caliente a las 24 horas y que en las 22 horas posteriores es posible sacar testigos, algo impensable con los procedimientos en frío de uso actualmente.

3.1.4.- Fórmula de trabajo.

En España para obtener la fórmula de trabajo del reciclado en frío se usan los ensayos convencionales de Inmersión-Compresión. En la Tabla IV se indican los criterios de resistencias en seco y después de inmersión que deben exigirse.

TIPO DE VIA	VALORES MINIMOS DE RESISTENCIAS		
	Resistencia en seco	Resistencia después de inmersión	Resistencia conservada
T1-T2	3 MPa	2,5 MPa	75%
T3 -T4 - arcén	2,5 MPa	2,0 MPa	70%

Tabla IV.- Valores requeridos en el ensayo de Inmersión-Compresión.

En la Figura 3 se recogen los resultados de Inmersión - Compresión obtenidos en el estudio de un reciclado en frío. Es de destacar las altas resistencias, superiores a las mínimas exigidas, que se obtienen con muy poca cantidad de emulsión.

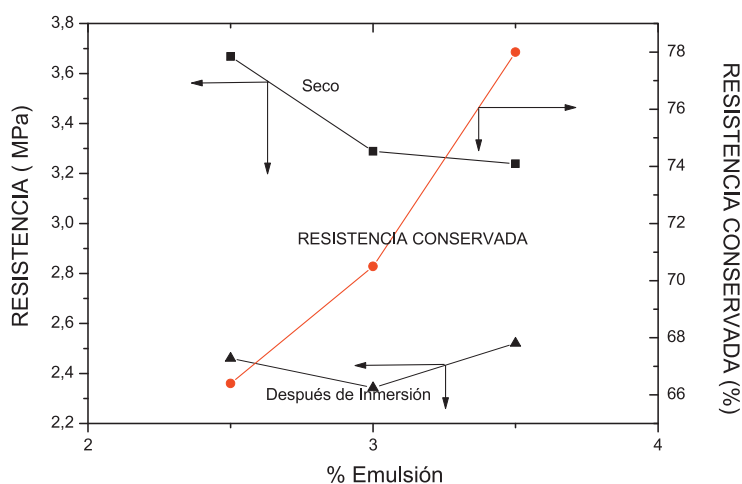


Figura 3.- Valores obtenidos en el Ensayo de Inmersión-Compresión.

3.1.5 Pruebas de puesta en obra.

En esta etapa se comprueba que la fórmula de trabajo se extiende y la emulsión rompe tal y como estaba previsto. Si es necesario, se realizarán los ajustes convenientes en la fórmula de trabajo.

4.-EJECUCIÓN DEL TRATAMIENTO.

Esencialmente consiste en:

- Fresar el firme deteriorado a la profundidad requerida.
- Disgregar el material recuperado.
- Añadir los diferentes componentes, es decir, emulsión, agua de preenvuelta, aditivos si se requieren y, en caso necesario, áridos .

- Mezclar el material
- Extender el aglomerado. Se puede utilizar una extendedora tradicional y mejor si tiene alto poder de compactación. De todas formas, es mejor utilizar una máquina que realice las operaciones de fresado, mezclado y extendido en una sola etapa.



Figura 4.- Ejecución del reciclado en frío

- En la mayoría de los casos suele ser necesario realizar un tratamiento superficial con una emulsión y extendido de gravilla (2/4, 4/6 o 2/6).
- Compactar. La compactación debe ser muy enérgica y se suele utilizar primeramente un rodillo vibrante seguido de neumáticos.
- Extender la capa de rodadura. Se debe de hacer lo más tarde posible para dejar tiempo a que se produzca el máximo curado posible de la capa reciclada.

5.- SEGUIMIENTO DE TRAMOS DE OBRA

En España las técnicas de reciclado, sobre todo en frío, cuentan con una experiencia de más de diez años. En este tiempo se puede hacer una evaluación de su comportamiento, que ha sido excelente. A lo largo de los años 2004 y 2005, considerando que había transcurrido un tiempo suficiente, se realizaron campañas de recogida de testigos para realizar un seguimiento del estado de las actuaciones en dichas fechas.

Por limitaciones de los ensayos de Inmersión/Compresión y Marshall, solamente se contemplaron los ensayos de Resistencia a Tracción Indirecta y Módulo Resiliente.

Resistencia a tracción indirecta (NLT-346).

El ensayo de tracción indirecta consiste en aplicar una carga de compresión diametral, empleando el mismo procedimiento de carga que en el ensayo anterior, y determinar la tensión que produce su rotura (NLT-360). El ensayo se realiza a una velocidad constante de deformación de los platos de 50.8 mm/min y a una temperatura de 5° C.

Conocida la carga de rotura, la resistencia a compresión diametral a tracción indirecta, se calcula mediante la siguiente fórmula:

Donde:

R_t = Resistencia a tracción indirecta, en MPa.

P = Carga máxima de rotura, en N.

s = Altura de la probeta, en mm.

d = Diámetro de la probeta, en mm.

Resultados típicos para este ensayo son de 1,7- 2, 0 MPa para una mezcla G25, 2,3-3,0 MPa para una G20 y 3,0-3,5 MPa para una S20.

Módulo Resiliente (NLT-360/91).

Los materiales bituminosos tienen un comportamiento visco-elástico, recuperan con el tiempo parte de la deformación producida, una vez retirada las cargas. Esta deformación recuperada se llama resiliente y, por ello, el módulo obtenido en estos ensayos, relación entre la tensión impuesta y la deformación recuperada, se denomina módulo resiliente. Este módulo dinámico suele determinarse a la temperatura de 20° C. Siguiendo la norma española, el módulo resiliente ha sido determinado para una carga senoidal de 0.2 segundos de duración, habiéndose calculado la deformación resiliente al final del pulso de carga (0.2 segundos) y al final del ciclo, 2 segundos.



Figura 5.- Medida de Módulo Resiliente.

Valores típicos de este parámetro son para una mezcla G-20 o S-20, 5000-8000 MPa y de 2500 a 3500 en las mezclas recicladas.

5.2.- RESULTADOS OBTENIDOS.

5.2.1. Tramo Cañaveral-Cáceres.

Antes de la actuación la carretera se podía subdividir en dos tramos claramente diferenciados. El primero comprendido entre los PK 514 - 528 estaba formado por mezclas en caliente y en frío. El segundo tramo, comprendido entre los PK 528 - 552 estaba constituido exclusivamente por mezclas en caliente.

De forma generalizada la calzada presentaba un aspecto de "piel de cocodrilo" en los dos tramos, sin deformaciones excepto en zonas singulares en las que existían blandones o insuficiente capacidad portante del firme y presencia de fisuras transversales y longitudinales.

Ante la situación anteriormente descrita, se trataba de un pavimento viejo, agotado y roto, se decidió realizar un refuerzo consistente en el reciclado en frío de los doce centímetros superiores y posterior extensión de la mezcla bituminosa en caliente como rodadura.

Emulsión (%)	Resistencia seco (Kg-f)	Resistencia después de inmersión (Kg-f)	Resistencia conservada (%)
TRAMO 1			
2.0	2432	1784	73
2.5	2270	1946	86
3.0	1946	1784	92
TRAMO 2			
2.0	2270	1946	86
2.5	2513	2108	84
3.0	2270	2026	89

Tabla V.- Resultados del estudio de la Fórmula de Trabajo.

Después de los correspondientes estudios de Laboratorio (Tabla V), se decidió realizar el reciclado con un 2,5% de emulsión de rejuvenecedores. Los resultados obtenidos después de 10 años de servicio, se indican en la Tabla VI.

	Densidad (g/cm3)	Valor (MPa)
MODULO RESILIENTE		
Promedio	2.257	3570
TRACCION INDIRECTA SECA		
Promedio	2.189	1.5
TRACCIÓN INDIRECTA HÚMEDA		
Promedio	2.227	1.6

Tabla VI.- Resultados obtenidos en el seguimiento.

Como puede observarse, un módulo medio resiliente instantáneo de 3570 MPa, valor considerado habitual para este tipo de material. Con respecto a los resultados de tracción indirecta se obtiene un valor medio de 1.5 MPa, siendo normal con este tipo de mezclas valores de 1.0 - 1.3 MPa. Asimismo los valores indican una excelente resistencia a la acción del agua, con una alta resistencia conservada, siendo mayor del 100% en los testigos ensayados.

5.2.2. Tramo Zalea- Ardales

Los resultados del ensayo del firme existente antes del reciclado arrojaban altos valores de deflexiones, que impedían la ejecución de una solución clásica de extendido. La solución planteada fue el reciclado completo de las MBC existentes (9 cm) y el extendido de 9 cm de MBC de refuerzo (5 cm de S-20 y 4 cm de S-12). A lo largo de 16,3 Km. La ejecución se realizó a finales del 2001.

% H2O PREENVUELTA	% EMULSION	SECO Kg-f	DESPUES INMERSION Kg-f	RESISTENCIA CONSERVADA
3,63	1,5	3377	2591	77
3,25	2,5	2855	2419	84
3,06	3	2384	2147	90

Tabla VII. Resultados de la Fórmula de Trabajo del Reciclado.

Los estudios previos de Laboratorio se recogen en la Tabla VII. El reciclado se realizó con un 2,75% de emulsión de rejuvenecedores. Los resultados obtenidos después de 10 años de servicio, se indican en la tabla XI.

	Densidad (g/cm3)	Valor (MPa)
MODULO RESILIENTE		
Promedio	2.288	10400
TRACCIÓN INDIRECTA SECA		
Promedio	2.296	2.4
TRACCIÓN INDIRECTA HÚMEDA		
Promedio	2.300	2.5

Tabla VIII.- Resultados del seguimiento

Los resultados obtenidos presentan un módulo medio resiliente instantáneo de 10400 MPa, valor considerado muy alto para este tipo de material. Este Módulo se acerca mucho más al de una mezcla tipo S en caliente que para un reciclado en Frío. Asimismo se ha obtenido una alta resistencia a la tracción indirecta, con un valor medio de 2.5 MPa, siendo normal con este tipo de mezclas valores de 1.0 - 1.3 MPa. Además se observa un excelente comportamiento de la resistencia a la acción del agua, no presentándose diferencia en la resistencia con las muestras ensayadas en seco.

5.2.3. Tramo de la A-92

Se trata del tramo de autovía comprendida entre el PK 6 y el PK 28 en Sevilla. En el estudio previo al reciclado, el firme presentaba el agotamiento estructural de las capas superiores. El firme presentaba el aspecto de piel de cocodrilo y que con el paso del tiempo había dado lugar a la formación de baches muy concentrado en el carril de vehículos lentos.

Se adoptó la solución de reciclar en frío in situ las mezclas bituminosas deterioradas en una profundidad media de 12 cm (prácticamente todo el paquete del firme) para posteriormente completar la sección con otras tres capas de MBC, una primera capa G25 con regularización de espesor variable, una segunda mezcla densa D20 de 6 cm y una tercera capa de rodadura de MBC drenante PA12.

En la Tabla IX se recogen los resultados del estudio de Laboratorio para obtener la fórmula de trabajo.

% H2O PREENVUELTA	% EMULSION	SECO	DESPUES INMERSION	RESISTENCIA CONSERVADA
		Kg-f	Kg-f	
2,8	2,5	3668	2461	66,4
2,6	3	3289	2343	70,5
2,4	3,5	3239	2521	81

Tabla IX.- Estudio de la Fórmula de Trabajo.

Con estos resultados, se realizó la Obra con un 3,5% de emulsión a finales de 1998 y principios de 1999. Los resultados de seguimiento después de siete años de servicio se indican en la Tabla X.

	Densidad (g/cm3)	Valor (MPa)
MODULO RESILIENTE		
Promedio	2.336	5116
TRACCION INDIRECTA SECA		
Promedio	2.317	2.38

Tabla X.- Resultados obtenidos en el seguimiento.

Se han obtenido unas altas resistencias, por encima de los 1.5 MPa en todos los casos y en bastantes casos valores superiores a los 3.0 MPa. El valor medio obtenido es de 2.30 MPa. Este valor es el que suele obtenerse normalmente en mezclas tipo G-20 fabricadas en caliente.

Con respecto al módulo resiliente, los valores obtenidos son altos, similares a los obtenidos habitualmente en mezclas en caliente tipo G-20 o S-20, 5000-8000 MPa. Aunque en este caso se observa una mayor variación de los valores medidos y se aprecian también algunos valores mas bajos, de 2000 MPa.

5.2.4 Tramo Zafra-Llerena

Antes de la realización de la actuación, el firme presentaba un estado de fisuración muy extendido con presencia de roderas en piel de cocodrilo, llegando incluso, en las zonas de peor estado, a pérdidas de material de las capas superiores del firme. La estructura del firme existente estaba constituida por MBC de 12 cm sobre 50 cm de zahorra artificial. Se procedió al reciclado de 68.000 m² con una profundidad de 9 cm. Sobre la capa reciclada se extendió una capa intermedia de 8 y 6 cm y una rodadura de 6 cm.

Los resultados previos de estudio de la mezcla se recogen en la Tabla XI.

% H2O PREENVUELTA	% EMULSION	SECO	DESPUES INMERSION	RESISTENCIA CONSERVADA
		Kg-f	Kg-f	
2,0	2,5	3790	3490	66,4
1,8	3	3560	3530	70,5
1,6	3,5	3610	3110	81

Tabla XI.- Resultados de estudio de la fórmula de trabajo.

A partir de estos resultados se decidió realizar el reciclado con un 2,5% de emulsión de rejuvenecedores. La Obra se realizó a finales de 1999. Los resultados de las propiedades mecánicas de la mezcla después de siete años de servicio se indican en la Tabla XII.

	Densidad (g/cm ³)	Valor (MPa)
MODULO RESILIENTE		
Promedio	2.355	5464
TRACCION INDIRECTA SECA		
Promedio	2.359	2.64

Tabla XII. Resultados del seguimiento.

Los valores de resistencia obtenidos para estos testigos són altos, entre 2.0 a 3.0 MPa, valores que corresponden a mezclas en caliente tipo G-20, siendo la densidad media de los testigos de 2.359 g/cm³ y su resistencia de 2.64 MPa. El valor medio obtenido para el módulo resiliente de esta mezcla es de 5464 MPa, que como se ha comentado anteriormente es un valor más alto que los que hasta ahora se estaban obteniendo en mezclas recicladas en frío y que resulta similar al de una mezcla en caliente tipo G-20.

6.-CONCLUSIONES.

A lo largo de este trabajo se han ido exponiendo diferentes conclusiones que sería muy prolijo enumerar. Sin embargo, y como síntesis de todas ellas, podemos decir que el reciclado rejuvenecedor es una tecnología eficaz, perfectamente desarrollada y que conduce a una reutilización adecuada del material de carreteras agotadas a un precio muy competitivo con otras técnicas.

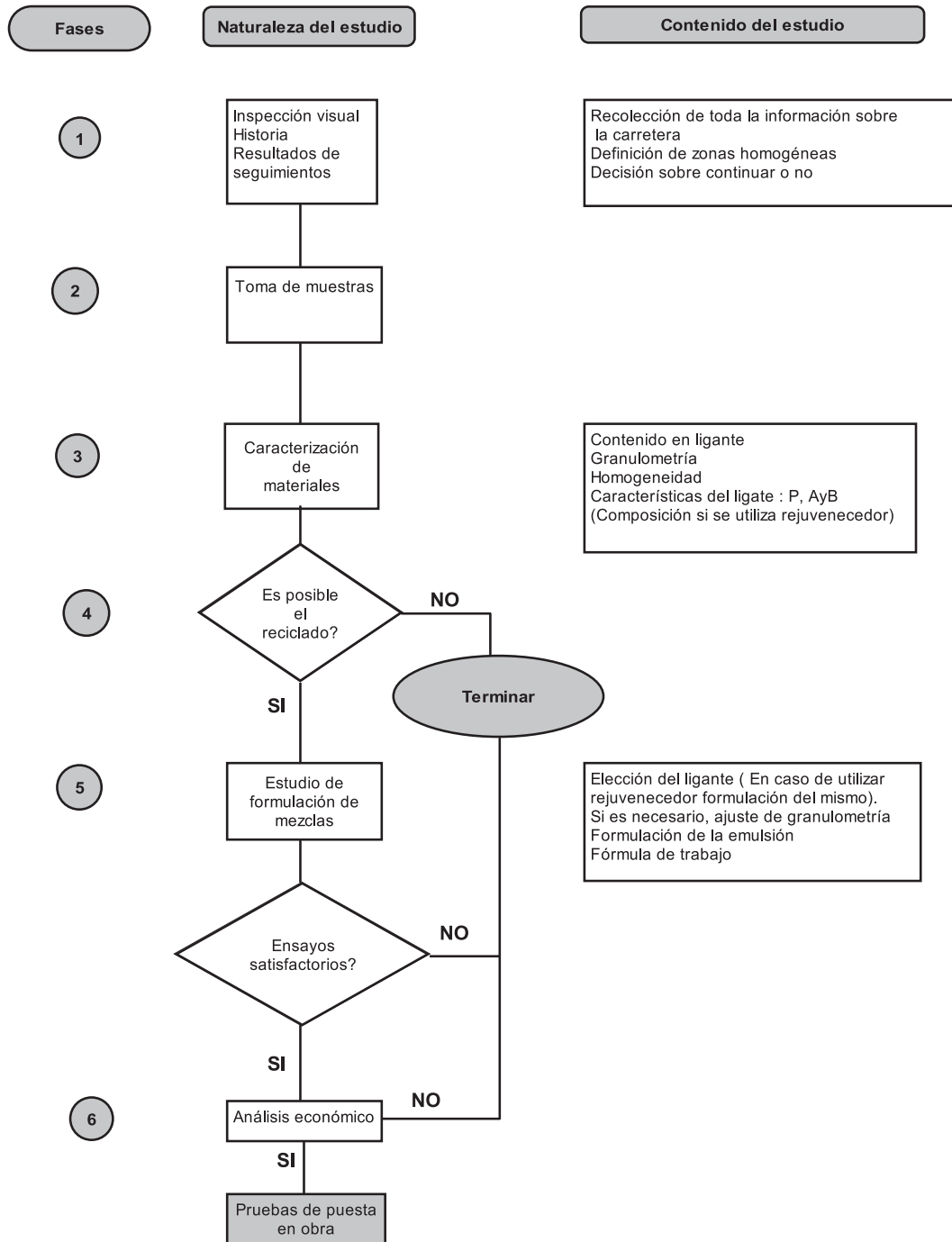
De todo el trabajo, creemos muy relevante y sí lo señalamos en este apartado de conclusiones los ensayos mecánicos, Tracción Indirecta y Módulo Resiliente, realizados sobre los testigos procedentes de las capas recicladas en frío con emulsión ponen de manifiesto que las capas recicladas con emulsiones de rejuvenecedores presentan una gran cohesión y un elevado módulo, similares al de una mezcla nueva en caliente tipo grueso.

Estos resultados tan elevados solamente pueden explicarse si existe una difusión efectiva del rejuvenecedor a través del betún envejecido de la mezcla.

BIBLIOGRAFIA.

1. Davidson, Donald D. , Canessa, V. , Escobar , Steven,J.. "Recycling of Substandards or Deteriorated Asphalt Pavements- A Guideline for Design Procedures" , PROCEEDINGS, ASSOCIATION OF ASPHALT PAVING TECHNOLOGISTS, 1977.
2. Asphalt Institute, A BASIC ASPHALT EMULSION MANUAL, 2nd Edition, 1979
3. Rogge, D.F. , Scholz, T.V. ,Hicks, R.G. " Asphalt Concrete Pavement Preservation with Cold In-Place Recycling" , 7th INTERNATIONAL CONFERENCE ON ASPHALT PAVEMENTS, August 1992.

Anexo 1.- Esquema del trabajo



ENVEJECIMIENTO DE LOS LIGANTES BITUMINOSOS EMPLEADOS EN MEZCLAS RECICLADAS EN CALIENTE CON MUY ALTAS TASAS

AUTORES

Julien Buisson (Sorigué), Julio Del Pozo (Sorigué), Antonio Pérez (Repsol), Jesús Felipo (Pavasal), Jacinto García Santiago (Sacyr), Juan José Potti (Coordinador Proyecto Fénix).

RESUMEN

Por numerosas causas, durante los últimos años se ha desarrollado de forma exponencial a través de todo el mundo la técnica del reciclado en caliente de mezclas bituminosas recicladas. Entre otras, la aplicación del protocolo de Kyoto, destacan un ahorro energético importante, la posibilidad de reutilización de material destinado en principio a un vertedero y, también, otra ventaja es el ahorro económico, que puede ser muy importante según la época del precio del betún.

Una de las posibilidades para trabajar con tasas muy altas de material fresado (descrito en inglés como RAP por Reclaimed Asphalt Pavement) es la utilización de agentes rejuvenecedores para reconstituir un ligante con características similares a las que ofrece un betún nuevo en una mezcla en caliente convencional [1].

El Proyecto Fénix (www.proyectofenix.es) incluye dentro de sus actividades, una dedicada en exclusiva a esta temática. Nuestra comunicación tiene por intención presentar un estudio que se ha hecho en 2008 a través de la Tarea 11 del proyecto Fénix, denominada "Reciclado en caliente de pavimentos". El objetivo de ese estudio es analizar la evolución, tanto física como química, de cuatro betunes distintos durante diferentes procesos de envejecimiento, con el fin de tener una mejor comprensión de los fenómenos de envejecimiento de los ligantes, obteniendo así un mejor diseño de mezcla, un mejor control de los procesos de fabricación, obteniendo de esa forma mezclas recicladas con muy altas tasas, de mismas características que una mezcla convencional.

Para describir de forma completa las características de los betunes estudiados, se ha decidido hacer ensayos empíricos como el Punto de Reblandecimiento Anillo y Bola (A&B), Penetración (Pen) y fragilidad Fraass. También ensayos más complejos como la viscosidad Brookfield, el Reómetro de Corte Dinámico (DSR) para tener información sobre la reología de los ligantes, y finalmente un ensayo para determinar la composición química por cromatografía sobre columna de sílice (IASTROSCAN).

Considerando que el envejecimiento de los ligantes bituminosos es principalmente debido a un fenómeno de oxidación [2], se ha decidido envejecer en laboratorio de forma acelerada los ligantes en película fina (RTFOT), simulando el envejecimiento que afectan a los ligantes durante el proceso de fabricación de mezclas en planta y su extendido en obra. Una vez ensayados los betunes, se han sometido a otro ensayo a largo plazo, poniendo el material a presión y temperatura (PAV) representando de esta forma la vida útil de los ligantes.

Palabras Claves: Proyecto Fénix, Mezclas recicladas, RAP, Sostenibilidad, Envejecimiento, Agente rejuvenecedor

II. INTRODUCCIÓN

La fabricación de mezclas recicladas en caliente tuvo un gran éxito a partir de los años setenta, debido a las graves crisis del petróleo y a una fuerte subida del precio del crudo. Desde esta época y hasta el día de hoy, considerando mucho más el aspecto energético, debido a impor-

tantes orientaciones políticas (protocolo de Kyoto, “Grenelle de l’environnement” en Francia [3]), no se han interrumpido los distintos trabajos necesarios para explorar las distintas posibilidades de utilización de esa técnica, empleando cada vez tasas de material reciclado más importantes. De hecho, el reciclado en caliente no tiene que ser considerado como una técnica especial de fabricación de mezclas bituminosas sino más bien como una técnica convencional más.

Hoy mismo, en 2009, viviendo una época de fuertes variaciones del precio del petróleo y apostando cada vez más por la reutilización de mezclas procedentes de firmes viejos, se está favoreciendo técnicas más sostenibles [4] como las del reciclado, y en particular el empleo de mezclas recicladas en caliente con muy altas tasas. Sin embargo, España a pesar de ser un país líder, en Europa, a nivel de producción de toneladas de mezclas bituminosas en caliente (MBC), se sitúa a un rango muy lejano cuando se considera la producción de mezclas recicladas en caliente, fabricando solamente el 3,5% de mezclas recicladas sobre su producción total. [5].

Con las numerosas pruebas conocidas a través distintos países líderes al nivel de fabricación de mezclas en caliente, se sabe que se puede trabajar con altas tasas de RAP. La única condición es la de estudiar un buen diseño de la mezcla, para tener las mismas o mejores propiedades que una mezcla convencional. Es un hecho asumido al día de hoy que hay una correlación entre las propiedades de un ligante y el comportamiento mecánico de las capas del firme [6].

Una de las claves en esa técnica, es la de rejuvenecer correctamente el betún viejo. De hecho se ha demostrado en múltiples ocasiones que el envejecimiento de los ligantes bituminosos es uno de los factores determinantes para la vida útil de un pavimento [7]. Durante este periodo (desde la fabricación en planta y durante toda su vida útil) ocurren en el betún cambios físicos y químicos, dejando el material bituminoso más duro, más frágil, menos resistente a la fatiga, aumentando así los riesgos de deterioro. Por esa razón, es fundamental estimar la evolución de las propiedades físicas e químicas de los ligantes bituminosos con el objeto de obtener una buena durabilidad y utilidad de las mezclas bituminosas.

Así, este estudio que forma parte de la Tarea 11 del Proyecto Fénix, denominada “Reciclado en Caliente de Pavimentos”, ha tenido por objeto evaluar los cambios de las propiedades físicas e químicas de cuatro betunes distintos, empleados en un reciclado al 50%, haciendo los ensayos siguientes:

- Anillo y Bola
- Penetración
- Composición química por cromatografía (IATROSCAN)
- Fraass
- Viscosidad Brookfield
- Reómetro de Corte Dinámico (DSR)

Considerando las etapas de envejecimiento, para simular los fenómenos de oxidación que afectan a los ligantes bituminosos, se ha estudiado los cambios después una primera etapa, denominada envejecimiento RTFOT (Rolling Thin Film Oven Test), Foto 1. Esa etapa representa la fase de mezclado del betún con los áridos en planta de fabricación y el envejecimiento que afecta al ligante durante el transporte y la puesta en obra, lo que se describe como el envejecimiento a corto plazo (descrito en inglés como “short-term ageing”, [8].

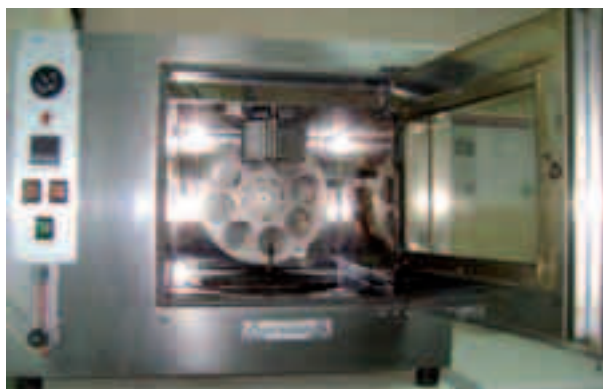


Foto 1: RTFOT

Por otra parte, se sabe que el envejecimiento a largo plazo, simulado por el ensayo a presión (2 bares) y temperatura (100°C) PAV (Presión Vessel Ageing), representa el efecto de oxidación y de la acción de los rayos UV que afectan a la capa de superficie de los ligantes durante toda la vida útil del pavimento. Por esta razón se han realizado los mismos ensayos descritos, sobre los betunes después un envejecimiento PAV.

A continuación se describe de forma completa el estudio experimental realizado.

III. ESTUDIO EXPERIMENTAL

Como se ha descrito en la parte anterior se decidió estudiar cuatro betunes: el primer ligante bituminoso, esta formado al 50% por un betún viejo (recuperado de un material fresado) y 50% por un betún muy blando (betún 150/200); el segundo es una mezcla al 50% betún viejo y 50% betún rejuvenecedor diseñado a medida por Repsol, con el fin de obtener un betún equivalente a un 60/70 comercial; el tercer ligante es una mezcla al 50% betún viejo y 50% betún 60/70, con el objeto de ver cual podría ser el resultado en el caso de no poner nada mas que un ligante convencional, y por ultimo, se ha cogido un betún convencional 60/70, como referencia. Estos datos están resumidos en la tabla siguiente.

Betún A	50% betún Viejo - 50% betún 150/200
Betún B	50% betún Viejo - 50% rejuvenecedor
Betún C	50% betún Viejo - 50% betún 60/70
Betún D	Betún 60/70

Tabla 1: composición de los betunes estudiados

Los primeros ensayos realizados, han sido ensayos físicos empíricos, como el ensayo Anillo y Bola (Punto de reblandecimiento anillo y bola de los materiales bituminosos, NLT 125 o UNE 1425), el ensayo de Penetración (Penetración de los materiales bituminosos, NLT 124 o UNE 1426), el punto Fraass [9], y finalmente la determinación de la viscosidad Brookfield. Para interpretar mejor los distintos ensayos, se describe a continuación las características del betún viejo. Ha sido extraído de una mezcla tipo D20, puesta en obra, en 2005 en una carretera de trafico tipo T0. El fresado tenía un porcentaje de betún sobre árido de 4,43%. El ligante tenía las siguientes características:

■ Temperatura de anillo y bola = 66,3°C

■ Penetración = 16*1/10 mm

A continuación se describen los resultados de estos ensayos.

III.1. Ensayos físicos

Anillo y Bola / Penetración

En la Tabla 2, se pueden ver los resultados de Anillo y Bola (en °C) e Penetración (1/10 mm) para los cuatro betunes, tanto los valores iniciales como después un primer envejecimiento RTFOT y por fin después un envejecimiento RTFOT + PAV. Para todas las etapas, se ha calculado el índice de penetración (IP), y también las variaciones en porcentaje de los valores Anillo y Bola (ΔAB en %) y penetración (ΔP° en %), que se calcularon de la forma siguiente.

$$D AB = ((AB \text{ final} - AB \text{ inicial}) / AB \text{ inicial})$$

$$D P^\circ = ((P^\circ \text{ final} - P^\circ \text{ inicial}) / P^\circ \text{ inicial})$$

	A&B (°C)	Penetración	IP	ΔAB (%)	ΔP° (%)
Betun A	54,2	63,0	0,4		
Bet A + RTFOT	64,0	28,0	0,5	18,1	55,6
Bet A + PAV	67,0	23,0	0,6	23,6	63,5
Betun B	53,2	52,0	-0,4		
Bet B + RTFOT	59,2	36,0	0,1	11,3	30,8
Bet B + PAV	62,2	31,0	0,4	19,6	40,4
Betun C	56,8	47,0	0,3		
Bet C + RTFOT	67,2	23,0	0,6	18,3	51,1
Bet C + PAV	75,2	21,0	1,7	32,4	55,3
Betun D	50,6	64,0	-0,5		
Bet D + RTFOT	60,8	33,0	0,2	20,2	48,4
Bet D + PAV	70,4	23,0	1,1	39,1	64,1

Tabla 2: Resultados de Anillo y Bola e Penetración

De los primeros resultados encontrados, se puede concluir lo siguiente: los betunes A, B y C, a nivel de anillo y bola, tienen las especificaciones de un betún 60/70 [10], lo que significa una buena recomposición de estas mezclas de betunes.

Por otra parte, si se analizan los resultados de penetración (expresados en 1/10 de mm), se ve que el betún A está dentro del rango de un ligante 60/70, al contrario del betún B (penetración 52*1/10 mm) y por último, el betún C tiene una penetración muy baja, lo que no es sorprendente considerando que el betún de recuperación tenía una penetración de 16*1/10 mm.

Una vez envejecidos los betunes con el RTFOT, durante 1 hora a 163°C, se puede de nuevo comparar los resultados de los cuatro ligantes. Así se observa, estudiando la evolución en porcentaje de los valores tanto de A&B como de Pen, que el betún B (con el rejuvenecedor) se envejece menos que el A, C y D. Variación de 11% al nivel de anillo y bola para el betún B, contra 18% a 20% para los demás.

Al nivel de penetración los resultados dan un tercio de variación para betún B contra 50% para los otros tres. Es importante notar que a pesar de tener las menores variaciones tanto por el nivel

anillo y bola como por la penetración, el betún B tiene los mejores valores (mas alto en caso de la penetración y mas bajo en el incremento de la temperatura de A&B).

Después esa caracterización, se han envejecido estos betunes mediante el PAV, para simular el efecto de 5 a 10 años de vida útil sobre el ligante.

De la misma forma que antes, podemos observar, en el Gráfico 1 y en el Anexo 1 (representación de la variación de la temperatura de Anillo y Bola de los ligantes), que el betún constituido por el agente rejuvenecedor tiene los mejores valores de variación tanto al nivel de temperatura de reblandecimiento, como de penetración.

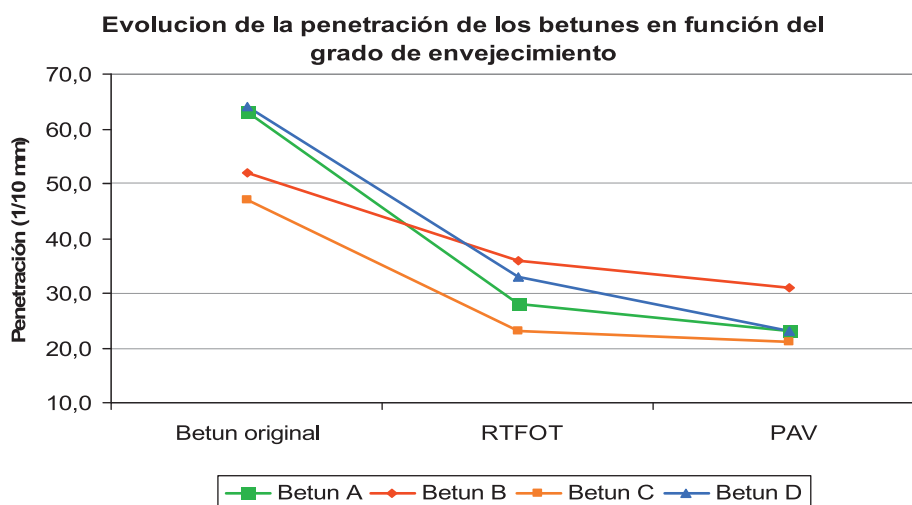


Grafico 1: evolución de la penetración (1/10mm)

Estas curvas a parte de confirmar lo anterior, permiten ver la variación de pendiente (disminución) cuando se pasa de un envejecimiento RTFOT a un envejecimiento PAV.

Esto nos permite también concluir que la mayor parte del envejecimiento durante toda la vida útil de un ligante bituminoso se produce durante el proceso de fabricación de la mezcla (fabricación en planta + transporte + extendido), donde el betún esta sometido a temperaturas altas (entre 130 y 160°C).

Al contrario, el envejecimiento con PAV, representando 5 a 10 años de servicio en carreteras, no tiene un efecto tan importante sobre las propiedades físicas empíricas (A&B y Pen), considerando que la oxidación al aire y los rayos UV no son tan agresivos para el ligante una vez puesto en obra.

Se puede pensar que el efecto del agente rejuvenecedor interviene directamente sobre los resultados descritos, disminuyendo los cambios físicos que afectan al ligante durante la fase de fabricación / transporte / extendido, y también durante la vida útil de la mezcla puesta en obra.

Posteriormente se va a estudiar adicionalmente la química de los betunes, analizando su composición por cromatografía IATROSCAN, con los resultados físicos y sus cambios correspondientes.

Punto Fraass

Con el objeto de conocer la fragilidad de los ligantes a bajas temperaturas, factor esencial para analizar su comportamiento a fisuración, se ha determinado la temperatura Fraass de los ligantes. A continuación se puede observar en la Tabla 3 los resultados y también la evolución grafica de las temperaturas (Anexo 1).

	LIGANTES A	B	C	D
T° FRAASS (°C)	-15	-13	-10	-16
T° FRAASS (°C) después RTFOT	-10	-16	-9	-11

Tabla 3: Resultados de la temperatura Fraass de los ligantes

Es importante notar que al día de hoy no se ha podido realizar el ensayo con los betunes envejecidos con el PAV. Esta previsto hacerlo en un futuro inmediato para completar el estudio.

Analizando los resultados, se puede observar que el betún B es el único ligante que tiene una temperatura de fragilidad Fraass mas baja después de someterlo al RTFOT (-16°C contra -13°C). Se supone un fallo durante el ensayo, considerando que no es logico obtener un ligante menos frágil (T° Fraass RTFOT < T° Fraass inicial), o con una menor susceptibilidad a las temperaturas bajas, una vez envejecido.

En los otros tres ligantes se observa un aumento de la temperatura Fraass, lo que permite concluir un aumento de la fragilidad de estos betunes una vez envejecidos. Son todos equivalentes considerando la susceptibilidad a temperaturas bajas (resultados entre -9° C y -11° C).

Teniendo en cuenta la climatología española en invierno, tanto en zonas frías como moderadas, las capas inferiores del pavimento nunca llegan a esas temperaturas. En cambio en las capas de rodadura si podría ocurrir, aunque durante un tiempo insuficiente para afectar de forma irreversible el pavimento. Con todo eso, se puede deducir que difícilmente estos betunes (dudando del betún B) serán afectados por la figuración debida a las bajas temperaturas.

Es interesante notar que en un futuro, está previsto ensayar estos ligantes con el BBR (Bending Beam Rheometer) para afinar mas estos resultados.

Viscosidad Brookfield

Una vez ensayados los materiales bituminosos a temperaturas bajas se ha determinado la viscosidad por viscosímetro Brookfield a 100, 125 y 150°C, para conocer la manejabilidad de los ligantes a altas temperaturas. A continuación en la tabla 4, se pueden ver los resultados de la viscosidad dinámica expresada en centi-Poise (cP).

Considerando la temperatura de fabricación de una mezcla asfáltica en planta (180°C), se ha enfocado el estudio a la temperatura más alta de la Tabla 4 (150°C), para saber en condiciones reales, las facilidades de manejo de los ligantes bituminosos (Gráfico 2). Así se ve que la viscosidad de los betunes A, B y D es equivalente a la correspondiente antes de envejecer. El cuarto ligante (mezcla con el betún viejo) es el más viscoso a todas las temperaturas, lo que parece normal considerando que es un material con mayor dureza.

	T (°C)		
	100	125	150
Betun A	5050	870	240
Betun B	5980	1010	283
Betun C	15500	1825	455
Betun D	4800	854	240
A + RTFOT	2550	3180	702
B + RTFOT	1169	1548	430
C + RTFOT	56500	3485	722
D + RTFOT	16430	2260	588

Tabla 4: Viscosidad Brookfield

Viscosidad Brookfield a 150° C

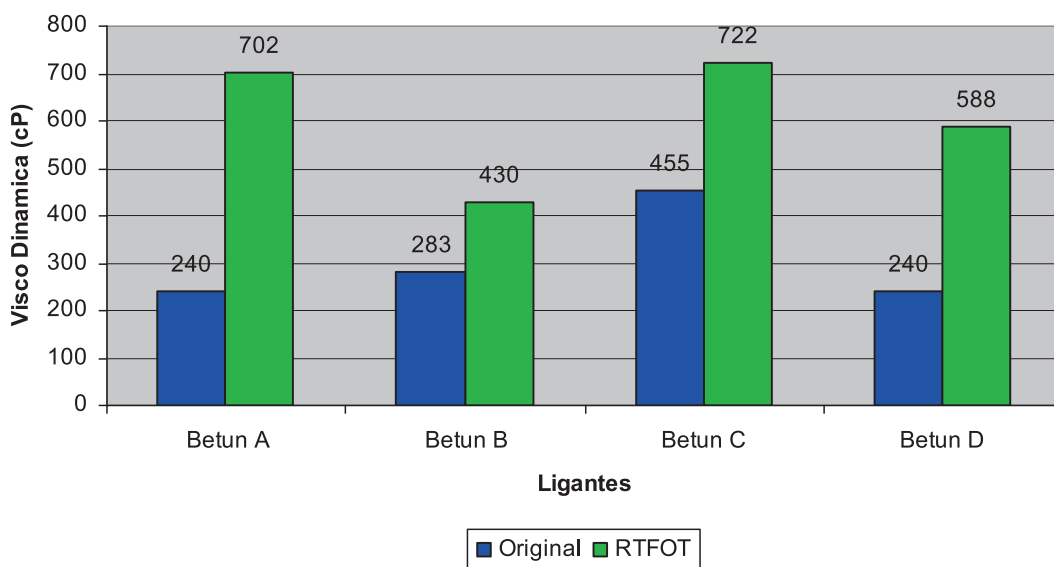


Gráfico 2: Viscosidad Brookfield a 150°C

Una vez envejecido con RTFOT, los betunes A y C son los más viscosos (722 contra 702 cP), a continuación viene el ligante D (588 cP) y finalmente se encuentra con el de menos viscosidad, que es el B (430 cP). Se puede estudiar también la variación en porcentaje de la viscosidad de cada uno de los ligantes por el efecto de un envejecimiento RTFOT.

	D visco (%)
Betun A	193
Betun B	52
Betun C	59
Betun D	145

Tabla 5: Variación de la viscosidad Brookfield

Con todos estos resultados, considerando que el ligante B, compuesto a 50% por el rejuvenecedor, tiene a 150°C, la viscosidad más baja con lo que se puede deducir que será más factible intentar disminuir la temperatura de fabricación de una mezcla asfáltica reciclada a altas tasas de RAP con el material bituminoso B.

III.2. Análisis de los componentes químicos

El fraccionamiento del betún se ha efectuado mediante la técnica TLC (Thin Layer Chromatographic method) por medio del latroscan. Este aparato, suficientemente contrastado, se considera igualmente representativo que el método de la cromatografía líquida de la norma ASTM D 4124, siendo más rápido y utilizando menos material. Los resultados han sido los siguientes:

	Saturados (%)	Aromaticos (%)	Resinas (%)	Asfaltenos (%)	IC	Pol/No Pol	Δ Arom (%)
Betun A	7,50	42,10	34,60	15,80	0,30	1,02	0,00
Bet A + RTFOT	10,15	34,31	35,11	20,42	0,44	1,25	-18,51
Betun B	5,40	47,10	28,30	19,30	0,33	0,91	0,00
Bet B + RTFOT	5,10	44,00	28,70	22,30	0,38	1,04	-6,58
Bet B + PAV	5,80	42,60	34,10	17,50	0,30	1,07	-10,23
Betun C	5,40	48,30	29,00	17,30	0,29	0,86	0,00
Bet C + RTFOT	5,20	45,50	29,70	19,60	0,33	0,97	-5,80
Bet C + PAV	5,40	45,40	30,50	18,80	0,32	0,97	-6,37
Betun D	6,90	52,80	22,80	17,50	0,32	0,68	0,00
Bet D + RTFOT	7,30	49,30	23,60	19,80	0,37	0,77	-6,63
Bet D + PAV	6,00	46,20	29,40	18,40	0,32	0,92	-13,39

Tabla 6. Componentes químicos de los betunes

Para interpretar la evolución de los componentes del betún se han calculado los siguientes índices de envejecimiento:

a.- IC (Índice de Inestabilidad Coloidal), acorde con el modelo tradicionalmente admitido de estructura coloidal con unas micelas de alto peso molecular, los asfaltenos, peptizados y disueltos por las resinas, en un medio dispersante constituido por los aromáticos y saturados [11] y [12]. El IC relaciona los elementos floculantes con los dispersantes:

$$IC = \frac{ASFAL + SATUR}{ARON + RESIN}$$

b.- Moléculas polares, asfaltenos y resinas, respecto a las no polares, aromáticos y saturados, acorde con el modelo más reciente de interpretación del SUPERPAVE [13].

c.- Pérdida de aromáticos en el proceso.

En primer lugar se observa que la mayor parte del envejecimiento se ha producido, en los tres casos, en el proceso del RTFOT, consiguiendo con el PAV resultados desiguales en cuanto al % de asfaltenos e índices IC. Sin embargo, atendiendo al índice de polares/no polares, y pérdida de aromáticos, la interpretación de los dos grados de envejecimiento resultan más coherentes.

Puestos los diversos componentes en un diagrama triangular se obtienen las siguientes trayectorias:

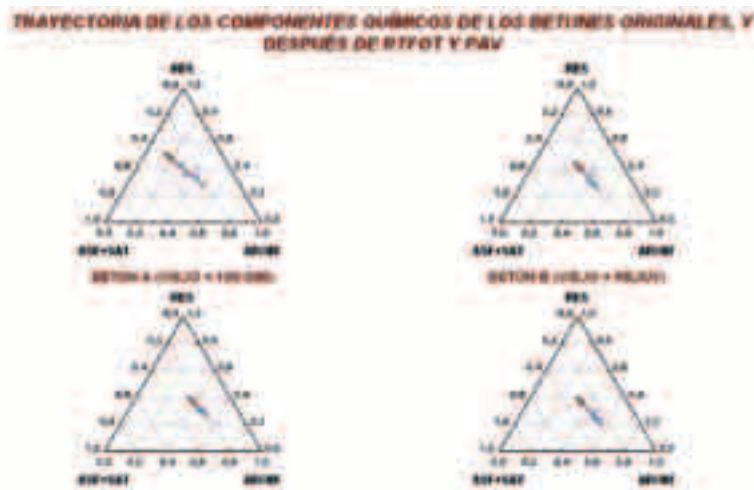


Figura 1. Diagramas triangulares

La tendencia global es una disminución fuerte de aromáticos compensada con un crecimiento mayor de resinas y menor de asfaltenos más saturados, y entrando en más detalle, se manifiesta en la fase RTFOT una leve variación en las resinas, disminución de aromáticos y aumento de asfaltenos + saturados, y en una segunda fase, PAV, aumento importante de las resinas y disminución adicional de aromáticos.

El envejecimiento del betún puede sintetizarse como un proceso donde los saturados permanecen cuasi constantes, consumiendo aromáticos y fabricando resinas y asfaltenos. La relación entre estos últimos también es importante en el modelo coloidal, pues si los asfaltenos crecen más en proporción que las resinas, éstas quedarán en déficit, con lo que los asfaltenos tendrán más facilidad para condensarse y el envejecimiento se acelerará.

A la vista de estas consideraciones, se puede decir que el betún A (viejo + B 150-200), parte de una fuerte proporción de moléculas polares y por lo tanto de menos aromáticos, y su proceso de envejecimiento es más rápido disminuyendo los aromáticos en el 40 % después del PAV.

El betún B (viejo + rejuvenecedor), presenta una menor relación moléculas polares/no polares y un mantenimiento más sostenido de la proporción de aromáticos con una pérdida de solo el 10 %, después del PAV. Este es el betún que menos ha envejecido en el proceso.

El betún C (viejo + B60/70) presenta resultados anómalos porque no parece lógico que el betún D (B 60-70), y el mismo D + viejo, tengan la misma cantidad de asfaltenos, y además sea el que menos ha envejecido. Los tres puntos en el diagrama triangular están también excesivamente juntos, es decir, el betún no ha experimentado apenas variación, por lo tanto se ignoran los resultados de este ensayo.

Finalmente, el betún de referencia, el betún D (B 60-70), parte de un alto contenido en aromáticos, perdiendo un 13 % en el proceso, pero manteniendo la mayor proporción de aromáticos después del PAV.

La conclusión final es que el betún B, es el más parecido al de referencia, betún D, y que en base al envejecimiento es el más adecuado para sustituirle en los trabajos de reciclado partiendo del betún viejo. El betún A tanto en la fase RTFOT como en el PAV ha sido el más susceptible al envejecimiento, como también indica la inclinación mayor hacia los asfaltenos + saturados en el diagrama triangular.

Es necesario comentar que en la práctica, los betunes recuperados de las mezclas bituminosas al cabo de 10 años dan unas penetraciones inferiores a las obtenidas con el RTFOT+PAV. Como se ha indicado en el apartado correspondiente, las penetraciones han sido de 23, 31 y 23 1/10mm, para los betunes A, B y D respectivamente. Igualmente la pérdida de penetración después del RTFOT ha sido mayor del esperado, del orden del 30 % para el betún B (valor usualmente aceptado), pero del orden del 50 % para el A y D.

En base a los valores observados en la práctica, puede decirse que el envejecimiento en RTFOT ha sido mayor del usualmente admitido para el proceso de fabricación y puesta en obra, y el PAV, menor del envejecimiento del betún al cabo de 10 años.

III.3. Reología de los betunes

El estudio de reología se ha planteado en dos fases: en una primera se analiza el comportamiento de los betunes a deformaciones plásticas y a fatiga, en base a las especificaciones del SUPERPAVE, así como barrido de frecuencias a altas temperaturas; dejando para una segunda fase de desarrollo inmediato, el estudio de fisuración a bajas temperaturas con criterios del SUPERPAVE, y el barrido de frecuencias a temperaturas medias y bajas.

a) Ensayo Superpave

A fin de conocer el comportamiento de los betunes a distintas temperaturas y con distintos impulsos de carga, se van a clasificar los 4 betunes mediante el reómetro DSR.

Los resultados permitirán, aplicando los criterios del SUPERPAVE para las deformaciones plásticas y fatiga, discernir si un betún viejo recompuesto puede ser más o menos adecuado para un determinado clima, para cargas lentas ó rápidas, o para una capa de superficie, capa de base ó intermedia.

Igualmente y de momento solo para altas temperaturas de servicio, 58 °C, se analizan los betunes a distintas frecuencias, para conocer su comportamiento en un amplio espectro de sollicitaciones.

En el Anejo nº 1 se resumen los resultados obtenidos con los betunes originales y envejecidos con RTFOT y PAV. Algunos de los límites utilizados por el SUPERPAVE son los siguientes:

- Una primera condición para asegurar el bombeo y manipulación del betún original en planta, limita la viscosidad a 135 °C, a 3 Pa.s, Interpolando linealmente a las temperaturas y doble logaritmo de las viscosidades, en base a los valores obtenidos en la Tabla 4, se obtienen para los cuatro betunes viscosidades comprendidas entre 0.50 y 1.01 Pa.s, con lo que cumplen sobradamente.
- La segunda es para asegurar el buen comportamiento a las deformaciones plásticas considerando las máximas temperaturas de servicio, calculadas a -2 cm de la superficie del firme. Esta condición asegura un mejor comportamiento elástico a altas temperaturas, y las condiciones exigidas son: $G^*/\text{sen} > 1$ kPa para el betún original, y $G^*/\text{sen} > 2,2$ kPa envejecido en RTFOT, lo cual da una temperatura crítica de 70 °C, para los betunes A, B y D y 76 °C para el betún C.
- Para la tercera, al efecto de asegurar el buen comportamiento a fatiga, se consideran temperaturas intermedias, como son las que corresponden a la parte inferior del firme donde se producen las máximas tracciones. Estas temperaturas son la media entre la máxima y mínima de servicio, más 4 °C. La condición para el betún es limitar el valor de G'' , es decir, el valor de la energía disipada en las deformaciones cíclicas, relacionada con la deformación no recuperada y con la fatiga. Los valores concretos son: $G^*.\text{sen} < 5000$ kPa, lo que da unas temperaturas críticas de 13 °C, 16 °C, 19 °C y 22 °C, para los betunes A, B, C y D, respectivamente.

En la Tabla 7, se resumen los valores pedidos por el SUPERPAVE para los cuatro betunes. Por lo tanto se pueden extraer las siguientes conclusiones:

1.- Atendiendo a las deformaciones plásticas, los betunes A, B y D tienen características similares, si bien el betún B tiene un valor más favorable en G^*/sen en betún original, y más bajo en RTFOT, compatible con su menor tendencia al envejecimiento. El betún C tiene una temperatura crítica superior y por lo tanto conserva un mejor comportamiento elástico.

2.- En cuanto al comportamiento a fatiga, el betún A tiene la menor temperatura crítica, 13 °C, y por lo tanto un mayor rango de utilización para distintas climatologías, después estaría situado el betún B y el C, y los tres, mejores que el D, que es el betún comercial de referencia.

3.- Atendiendo al envejecimiento, y de momento en base a su composición química y sin haber calificado al betún C, se ha visto en el apartado 3 que el betún B es el más favorable, equivalente al betún D de referencia, y ambos alejados significativamente del betún A.

		BETÓN ORIGINA	BETÓN ORIGINAL+ RTFOT	BETÓN ORIGINAL+ RTFOT+PAV	TEMPERATURA CRÍTICA SUP	TEMPERATURA CRÍTICA FATIGA
BETÓN A	VISCOSIDAD (135 °C), < 3 Pa.s	0,50			70,00	13,00
	G*/sen α , 1 kPa (BO), y > 2,2 kPa (RTFOT)	1,09	7,19			
	G*/sen α , < 5000 kPa			3.990,00		
BETÓN B	VISCOSIDAD (135 °C), < 3 Pa.s	0,59			70,00	16,00
	G*/sen α , > 1 kPa (BO), y > 2,2 kPa (RTFOT)	1,30	3,40			
	G*/sen α , < 5000 kPa			3.520,00		
BETÓN C	VISCOSIDAD (135 °C), < 3 Pa.s	1,01			76,00	19,00
	G*/sen α , < 1 kPa (BO), y > 2,2 kPa (RTFOT)	1,10	3,80			
	G*/sen α , < 5000 kPa			4.605,00		
BETÓN D	VISCOSIDAD (135 °C), < 3 Pa.s	0,50			70,00	22,00
	G*/sen α , > 1 kPa (BO), y > 2,2 kPa (RTFOT)	1,07	3,97			
	G*/sen α , < 5000 kPa			3.750,00		

Tabla 7: Resultados ensayo SUPERPAVE

Se puede concluir que para capas de rodadura, el betún C sería una buena opción si no fuera por malos resultados en viscosidades que más adelante se detallan y que denuncian una gran tendencia al envejecimiento. A continuación cualquiera de los otros tres serían adecuados para capas expuestas a los agentes atmosféricos, y preferentemente el betún B por su menor envejecimiento. Para las capas de base e intermedias, los betunes A y B serían los de más amplio uso seguidos por el betún D de referencia..

En las figuras 2, 3 y 4 se presentan las curvas maestras de los cuatro betunes originales, envejecidos con RTFOT, y envejecidos con PAV.

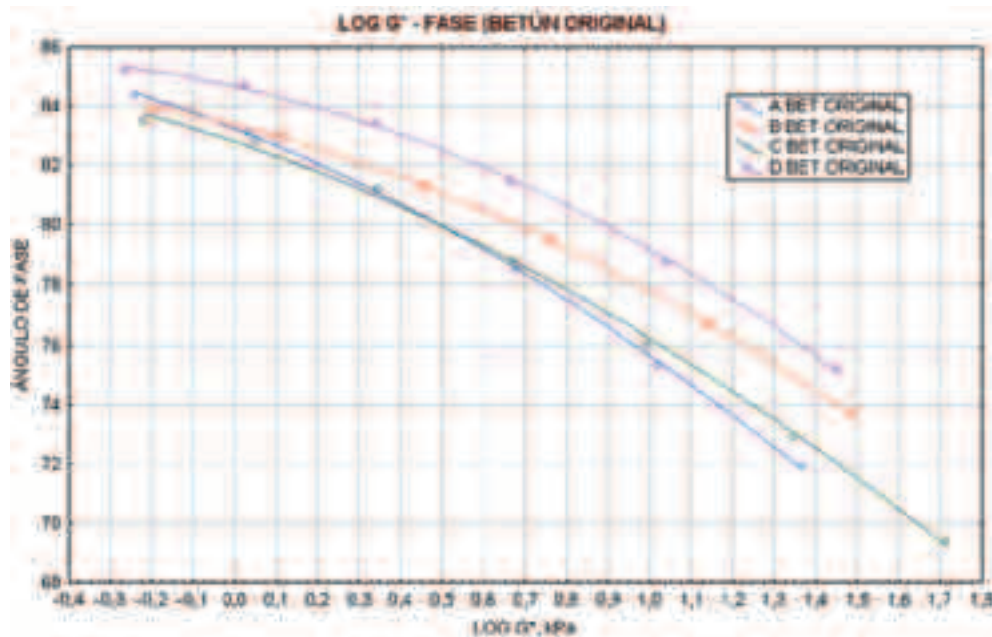


Figura 2: Log G* - Ángulo de fase del betún original

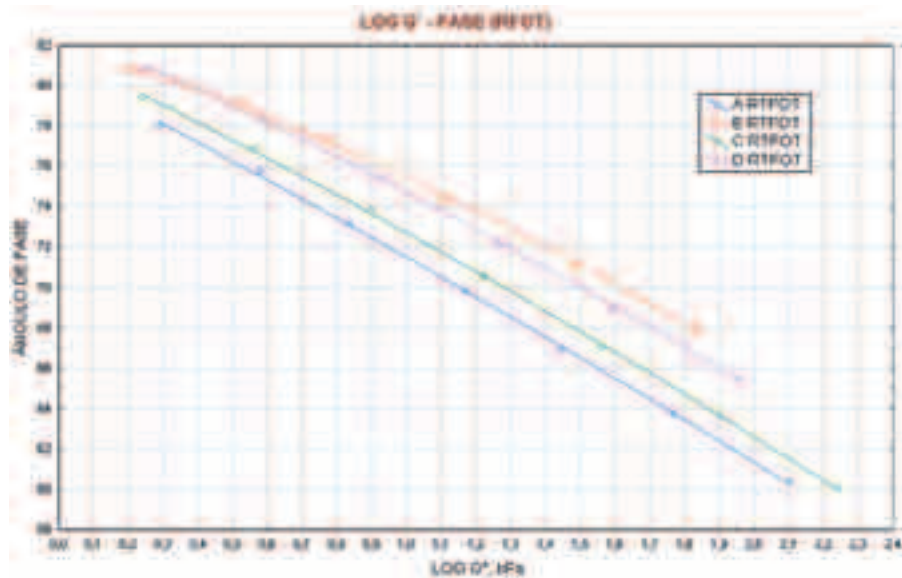


Figura 3: Log G* - Ángulo de fase después de RTFOT

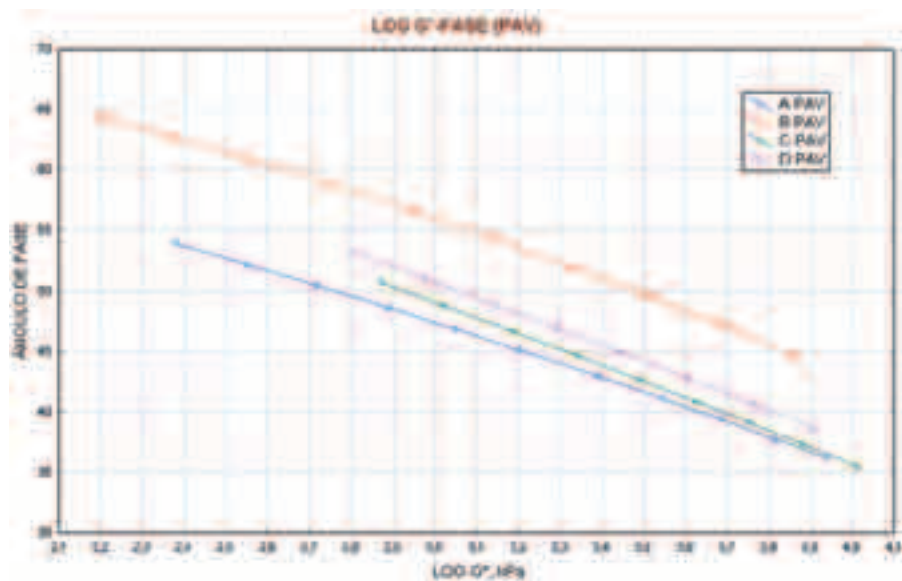


Figura 4: Log G* - Ángulo de fase después de PAV

b) Barrido de frecuencia

Se han ensayado los betunes A, B, C y D en el DSR para ver su comportamiento mediante un barrido de frecuencias desde 0.01 Hz a 10 Hz, a fin de estudiar para cargas lentas y rápidas la variación de módulos y viscosidades. En principio se han ensayado a 58 °C, dejando para la segunda fase el estudio a temperaturas más bajas.

Esta temperatura permitirá ver a partir de qué frecuencias los betunes se comportan de un modo viscoso ó newtoniano.

En la Figura 5 se muestra la relación viscosidad-frecuencia para los betunes originales. Las curvas de comportamiento indican que el betún A tiene la mayor viscosidad a bajas y altas frecuencias,

tendiendo a un comportamiento cuasi-newtoniano (viscosidad de corte cero) para frecuencias inferiores a 0.01 Hz. Posteriormente se sitúa el betún B y C con una viscosidad constante por debajo de 0.05 Hz, y finalmente y muy diferenciado, el betún A, con unas viscosidades claramente más bajas y un comportamiento viscoso por debajo de 0.08 Hz

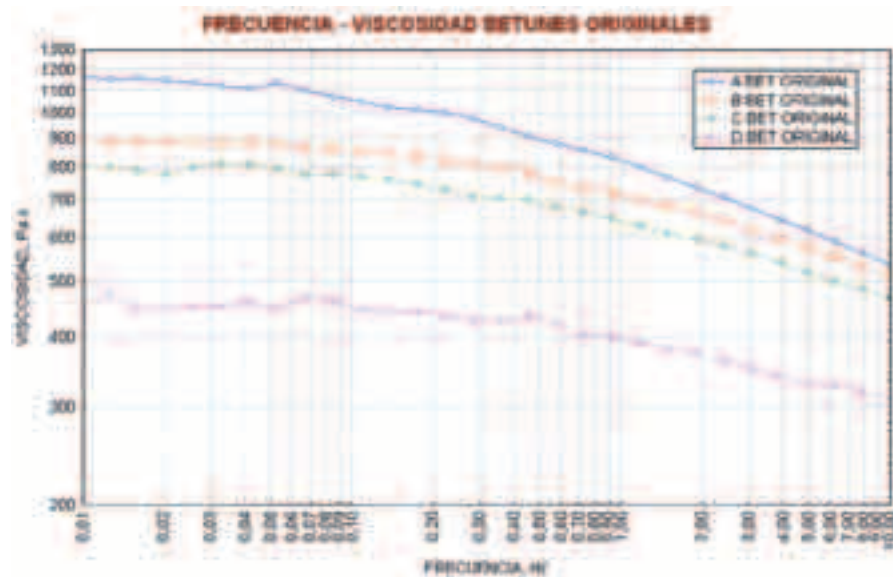


Figura 5: Viscosidad dinámica

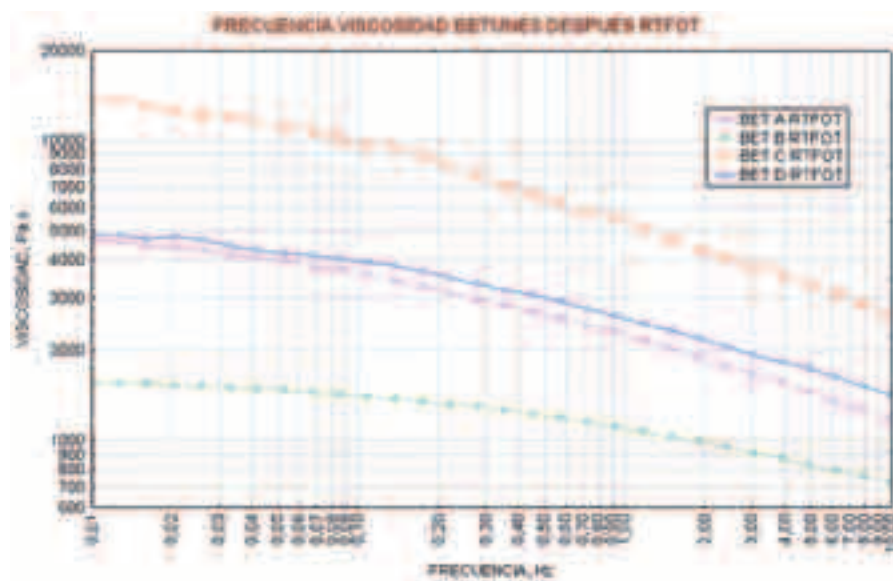


Figura 6: Viscosidad dinámica

Después de envejecidos con RTFOT, Figura 6, los resultados se consideran más relevantes puesto que representan mejor el estado de las mezclas en servicio. El betún C presenta la mayor viscosidad a todas las frecuencias y mayor gradiente en 0.01 Hz, los betunes A y D en una situación intermedia, y los tres, con mayores viscosidades que el B, compatible con su menor sensibilidad al envejecimiento. El campo de comportamiento newtoniano se aleja lógicamente a frecuencias más bajas, resultando cercanas a su asíntota horizontal a 0.01 Hz para los betunes A, B y D, e inferiores a 0.01 para el betún C.

En la Tabla 8, como medida del envejecimiento, se han relacionado los valores de la viscosidad antes y después del RTFOT. Los valores a 0.01 y 10 Hz han sido las siguientes:

	BETÓN A	BETÓN B	BETÓN C	BETÓN D
VISCO ORIG/ RTFOT (0.01 Hz)	4.1	1.8	18.7	10.6
VISCO ORIG/ RTFOT (10 Hz)	2.3	1.4	5.7	4.8

Tabla 8: Relación de viscosidades antes t después del RTFOT

En términos de viscosidad los resultados difieren algo de los obtenidos en el análisis de los componentes físicos y químicos. Así, el betún B sigue siendo el menos susceptible al envejecimiento, aunque con unas viscosidades bajas, y el betún A no solo no se ha envejecido tanto como en componentes químicos, sino que queda a continuación del B y con menor envejecimiento que el D, de referencia. El betún C, como es de esperar, es el más envejecido y con mayores viscosidades después de RTFOT.

En cuanto a la evolución de los módulos G^* , dado que en el comportamiento viscoelástico, las variables tiempo de carga (t) y temperatura (T) son duales, es decir, un mismo módulo G^* se puede obtener por infinitas parejas de distintos valores, (tn, Tn). Para analizar el continuo de comportamiento en la ventana de frecuencias experimentada, el diagrama de Black permite, por esta razón, compactar el análisis de frecuencias y temperaturas, para referirse solamente a módulos.

Se ha representado como referencia el criterio del SUPERPAVE para las deformaciones plásticas, porque dado un módulo a frecuencia y temperatura cualquiera, en este caso (t1, 56 °C), puede trasladarse por ejemplo, a frecuencia 10 Hz variando la temperatura, T1.

En la Figura 7 puede verse que el betún A para todos los módulos tiene un ángulo de fase menor que los otros, y mayor masa de puntos superiores a la condición límite del SUPERPAVE, y por lo tanto tiene un mejor comportamiento a las deformaciones plásticas. Posteriormente se sitúan los betunes B y C, prácticamente iguales, y finalmente el betún D de referencia.

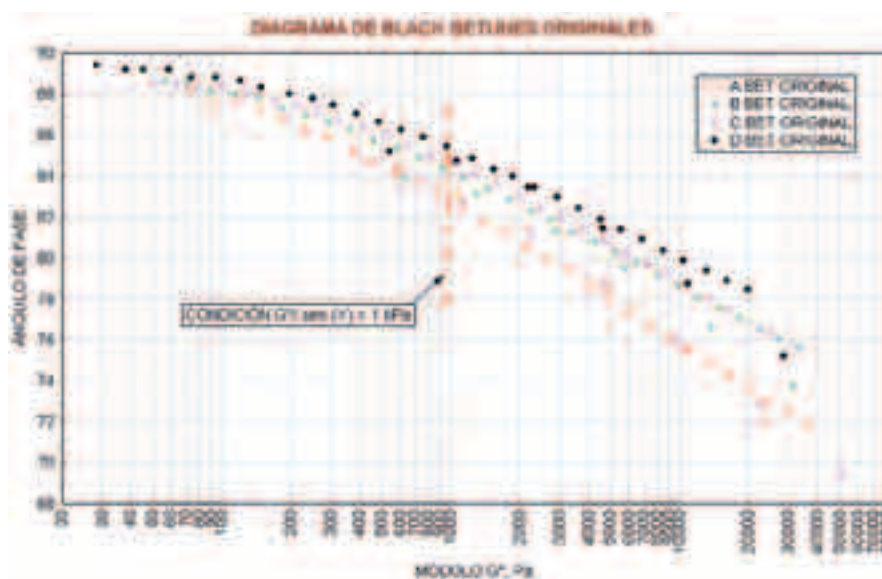


Figura 7: Módulo G^* - Ángulo de fase betunes originales

Una vez envejecidos los betunes con el RTFOT (Figura 8), que representa mejor el estado de las mezclas en servicio, son los A y C los mejor situados tanto por su menor ángulo de fase como por su mayor masa de puntos superiores a la condición del SUPERPAVE. Posteriormente se sitúa el betún D de referencia, y finalmente el B, conseguido a base de rejuvenecedor. Esto coincide bien con alguna experiencia efectuada en la autopista AP2 [14]

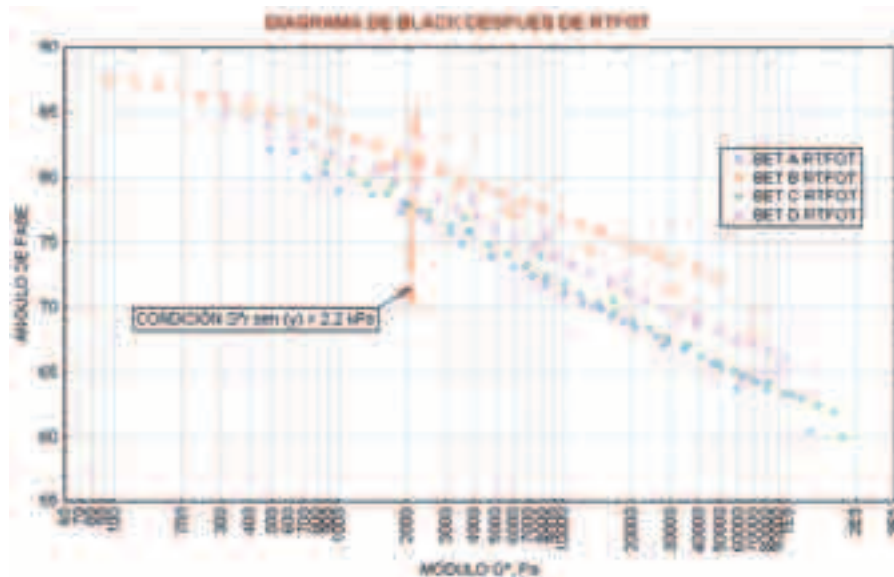


Figura 8: Diagrama de Black de los betunes envejecidos RTFOT

CONCLUSIONES

De esta primera fase del estudio se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- En los cuatro betunes el envejecimiento más importante se ha obtenido con el RTFOT, consiguiendo con el PAV, un incremento de envejecimiento menor, y correspondiente a un periodo menor de 10 años. Este efecto ha sido patente tanto en los ensayos físicos como en los químicos. Con lo cual se podría plantear, para reducir el envejecimiento de los ligantes, una reducción de la temperatura de fabricación de la mezcla asfáltica en planta, considerando su grande influencia sobre el envejecimiento [15]
- El betún B (viejo + rejuvenecedor) ha sido en todos los ensayos el menos sensible al envejecimiento.
- En las dos fases de envejecimiento, RTFOT y PAV, tanto el índice que relaciona las moléculas polares con las no polares, como la variación de aromáticos, han representado mejor el estado de los betunes que el Índice de Inestabilidad Coloidal (IC).
- En los diagramas triangulares se manifiesta, de una forma cualitativa, que en la fase RTFOT hay poca variación de resinas, aumento de asfaltenos y fuerte disminución de aromáticos, y que en la segunda fase, PAV, aumentan las resinas de forma importante con disminución adicional de aromáticos y menor variación de asfaltenos.
- En el estudio de reología se deduce que los distintos betunes pueden ser más o menos adecuados. El diseño de un betún rejuvenecedor se ha de realizar teniendo en cuenta no sólo la penetración y el punto de reblandecimiento sino las propiedades reológicas más adecuadas en función de la sollicitación mecánica a la que a de estar sometida cada capa de firme. En pocas palabras, se sabe que no hay que rejuvenecer igual en una capa de rodadura que en una intermedia o base, teniendo también en cuenta la climatología

- Para capas de rodadura y a falta de la segunda fase del estudio, el betún B puede ser una buena alternativa, pero por su baja viscosidad debe ir acompañado de ensayos mecánicos sobre la mezcla. Si estos ensayos fueran positivos sería la mejor alternativa. En términos de viscosidades el betún A también sería una buena elección.
- Para capas de base ó intermedias, se manifiesta que los betunes A y B son los más adecuados, mejor el primero para climas fríos, y el B para el resto. El betún C quedaría en tercer lugar.
- Independientemente de los ensayos mecánicos adicionales para calificar el betún B, es interesante ensayar el mástic, en cuanto que el filler concreto con el que se deba mezclar, dependiendo de su naturaleza mineralógica y de su finura, puede contribuir a rigidizar más o menos el conjunto, corrigiendo en la práctica su comportamiento.
- Otra posibilidad de reducción del envejecimiento de los ligantes bituminosos podría ser la utilización de polvo de neumático (en algunas condiciones) por su efecto anti-oxidante [16] o bien el empleo de cal como filler de aportación [15]

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] A. Bardesi, A. Páez, E. Moreno; Revista Carreteras núm 119, ene-feb 2002.
- [2] Etude d'une méthode de simulation du vieillissement des bitumes sur route, F. Farcas, LCPC, septembre 1998
- [3] www.legrenelle-environnement.fr
- [4] Del Val M.A., Consideraciones Ambientales sobre las Mezclas Asfálticas, Rutas, 112, 8-14, (2006).
- [5] European Asphalt Pavement Association (EAPA), Asphalt en Figures 2005, http://www.eapa.org/default_news.htm
- [6] J. Gallego, M:A: Del Val, R. Tomás, Envejecimiento en laboratorio de mezclas asfálticas fabricadas con betunes polimeros, revista Carreteras núm 116, jul-augo 2001
- [7] X. Lu, Y.Talon, P. Redelius, Aging of bituminous binders-Laboratory tests and field data
- [8] A.Montepara, F. Giuliani, Performance Testing and Specifications for Binders and Mix
- [9] NLT 182, Punto de fragilidad Fraass de los materiales bituminosos
- [10] Art 211, PG3.
- [11] Lesueur, D La rhéologie des bitumes. Principios y modificación. 2002
- [12] Lesueur D, et al. A structure-related model to describe asphalt linear viscoelasticity.1996.
- [13] David R. Jones, IV Ph. D. Understanding How the origen and Composition of Paving-Grade Asphalt Cements Affect Their Performance. SUPERPAVE Memorandum #4
- [14] J. del Pozo. Pruebas experimentales de reciclado de mezclas bituminosas con agentes rejuvenecedores. Jornadas sobre Mezclas Bituminosas en Caliente. Barcelona 2001.
- [15] H. Bianchetto, A. Asurmendi, Influencia de la temperatura de fabricación y del contenido de cal en el envejecimiento de mezclas bituminosas:un caso real; revista carreteras num 161, sept-oct 2008.
- [16] John V Accorsi, el impacto de la morfología y la dispersión del negro de carbono sobre la resistencia a la intemperie del polietileno, Simposium International Wire and Cable, Atlantic city, 1999.

ANEXO 1

REPRESENTACIONES GRAFICAS DE LOS RESULTADOS

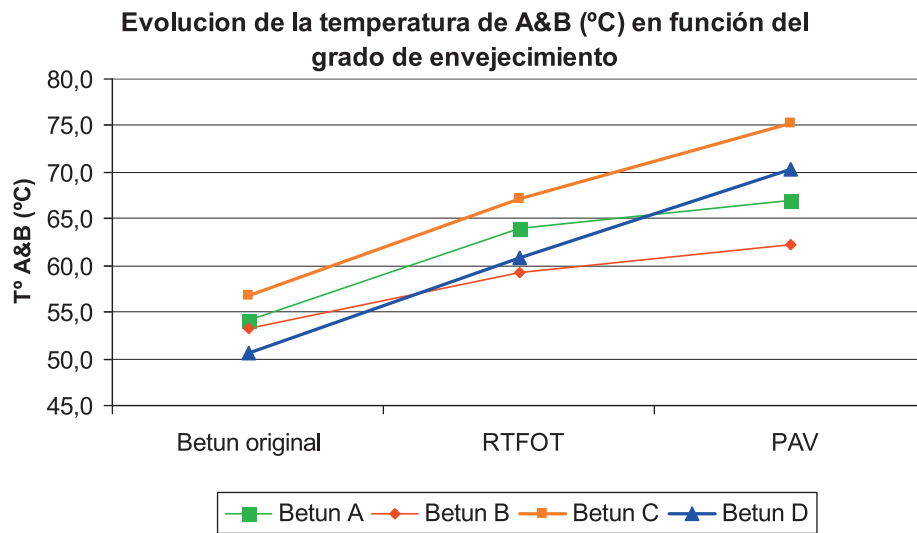


Grafico 1: representación de la temperatura de Anillo y Bola (°C) de loa ligantes

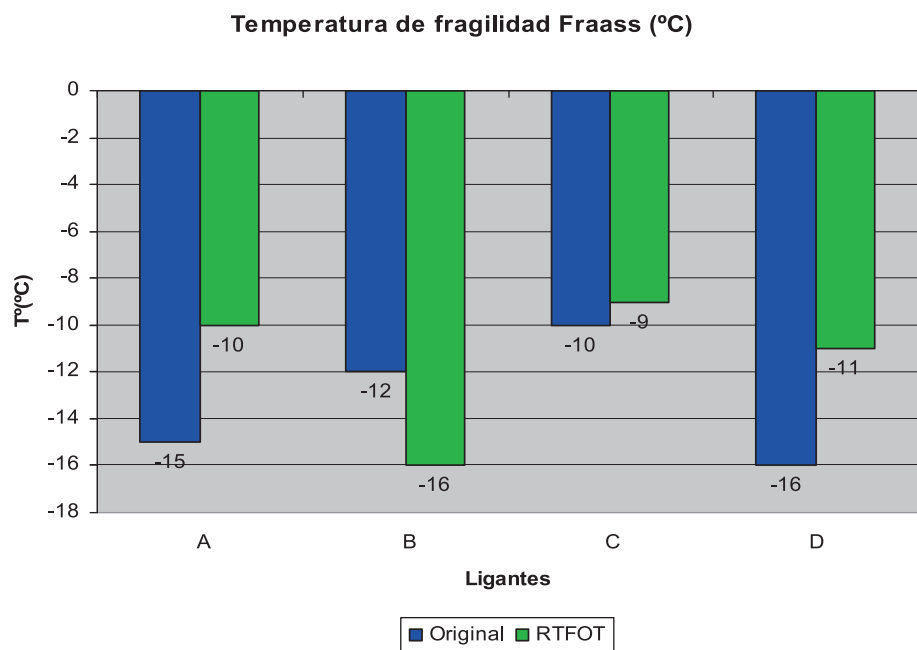


Grafico 2: temperatura de la fragilidad Fraass de los ligantes

ANEXO 2

RESULTADOS DEL DSR PARA EL ENSAYO SUPERPAVE

Betun A							
Resultado :	PG70						
Temp. crítica :	70,83						
Velocidad angular (rad/s) :	10,03						
T(°C)	46,0	52,0	58,0	64,0	70,0	76,0	
G*/sinδ(kPa)	24,5	10,1	4,9	2,2	1,1	0,6	
δ(°)	71,9	75,3	78,5	81,2	83,1	84,4	
G*(kPa)	23,3	10,5	4,8	2,2	1,1	0,6	
Log G*	1,4	1,0	0,7	0,3	0,0	-0,2	
Deformation(%)	12,0	12,0	12,0	12,0	11,7	11,9	
Esfuerzo cortante(Pa)	2806,6	1257,7	574,1	263,1	126,4	68,2	
η dinamica (Pa s)	2208,1	1012,6	469,0	216,8	106,9	57,4	
Log η dinamica	3,3	3,0	2,7	2,3	2,0	1,8	
G'(kPa)=G*cosδ	7,2	2,7	1,0	0,3	0,1	0,1	
Log G'	0,9	0,4	0,0	-0,5	-0,9	-1,2	
G*(kPa)=G*sinδ	22,1	10,2	4,7	2,2	1,1	0,6	
Log G*	1,3	1,0	0,7	0,3	0,0	-0,2	

Betun A + RTFOT								
Resultado :	PG76							
Temp. crítica :	81,08							
Velocidad angular (rad/s) :	10,03							
T(°C)	46,0	52,0	58,0	64,0	70,0	76,0	82,0	
G*/sinδ(kPa)	145,5	65,7	30,4	15,8	7,2	3,9	2,0	
δ(°)	60,4	63,7	67,0	69,8	73,2	75,8	78,0	
G*(kPa)	126,5	58,9	28,0	14,9	6,9	3,8	1,9	
Log G* (kPa)	2,1	1,8	1,4	1,2	0,8	0,6	0,3	
Deformación(%)	2,6	5,5	10,0	10,0	10,2	9,9	10,0	
Esfuerzo cortante(Pa)	3255,7	3255,7	2792,7	1483,5	698,5	375,8	193,4	
η(Pa s)	10960,8	5257,8	2564,2	1389,0	656,5	367,7	189,7	
Log η(Pa s)	4,0	3,7	3,4	3,1	2,8	2,6	2,3	
G'(kPa)=G*cosδ	62,6	26,1	10,9	5,1	2,0	0,9	0,4	
Log G' (kPa)	1,8	1,4	1,0	0,7	0,3	0,0	-0,4	
G*(kPa)=G*sinδ	109,9	52,7	25,7	13,9	6,6	3,7	1,9	
Log G* (kPa)	2,0	1,7	1,4	1,1	0,8	0,6	0,3	

Betún A + RTFOT+PAV											
Temp. crítica :	10,28										
Velocidad ang (rad/s)	10,03										
T(°C)	40,0	37,0	34,0	31,0	28,0	25,0	22,0	19,0	16,0	13,0	10,0
G* sinδ(kPa)	193,0	281,0	403,0	581,0	816,0	1130,0	1670,0	2310,0	3070,0	3990,0	5120,0
δ(°)	54,0	52,1	50,4	48,6	46,8	45,1	42,9	41,1	39,4	37,6	36,2
G*(kPa)	239,0	356,0	523,0	775,0	1120,0	1600,0	2450,0	3510,0	4840,0	6550,0	8670,0
Log G* (kPa)	2,4	2,6	2,7	2,9	3,0	3,2	3,4	3,5	3,7	3,8	3,9
Deformacion(%)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Esfuerzo (kPa)	2,4	3,5	5,2	7,8	11,2	16,0	24,6	35,1	48,9	62,6	87,8
η(kPa s)	75,8	110,1	157,9	227,8	320,0	444,2	653,7	904,3	1204,1	1566,3	2006,9
Log η(Pa s)	1,9	2,0	2,2	2,4	2,5	2,6	2,8	3,0	3,1	3,2	3,3
G'(kPa)=G*cosδ	140,5	218,7	333,4	512,5	766,7	1129,4	1794,7	2645,0	3740,0	5189,5	6996,3
Log G' (kPa)	2,1	2,3	2,5	2,7	2,9	3,1	3,3	3,4	3,6	3,7	3,8
G*(kPa)=G*sinδ	193,4	280,9	403,0	581,3	816,4	1133,3	1667,8	2307,4	3072,1	3996,5	5120,6
Log G* (kPa)	2,3	2,4	2,6	2,8	2,9	3,1	3,2	3,4	3,5	3,6	3,7

Betun B						
Resultado :	PG70					
Temp. crítica :	74,04					
Velocidad angular (rad/s) :	10,03					
Num del ensayo	1	2	3	4	5	6
T(°C)	46,0	52,0	58,0	64,0	70,0	76,0
G*/sinδ(kPa)	32,5	14,1	5,8	2,9	1,3	0,6
δ(°)	73,7	76,6	79,5	81,3	83,1	83,9
G*(kPa)	31,2	13,7	5,7	2,9	1,3	0,6
Log G*	1,5	1,1	0,8	0,5	0,1	-0,2
Deformacion(%)	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0
Esfuerzo cortante(Pa)	3255,7	1678,3	669,6	339,1	155,0	76,4
η dinamica (Pa s)	26344,1	11724,1	4965,1	2495,8	1135,4	552,0
Log η dinamica	4,4	4,1	3,7	3,4	3,1	2,7
G'(kPa)=G*cosδ	8,8	3,2	1,0	0,4	0,2	0,1
Log G'	0,9	0,5	0,0	-0,4	-0,8	-1,2
G*(kPa)=G*sinδ	29,9	13,3	5,6	2,8	1,3	0,6
Log G*	1,5	1,1	0,8	0,5	0,1	-0,2

Betun B + RTFOT						
Resultado :	PG70					
Temp.critica :	73,56					
Velocidad angular (rad/s) :	10,03					
T(°C)	46,0	52,0	58,0	64,0	70,0	76,0
G*/sinδ(kPa)	74,7	32,2	13,6	6,1	3,4	1,6
δ(°)	67,9	71,1	74,4	77,3	79,1	80,8
G*(kPa)	69,2	30,5	13,1	6,0	3,4	1,6
Log G*	1,8	1,5	1,1	0,8	0,5	0,2
Deformation(%)	4,71	10,01	9,86	10,07	9,90	10,24
Esfuerzo cortante(Pa)	3255,76	3053,30	1292,89	600,79	332,40	162,99
η dinamica (Pa s)	43196,0	19440,5	8500,6	3930,3	2229,5	1064,1
Log η dinamica	4,6	4,3	3,9	3,6	3,3	3,0
G'(kPa)=G*cosδ	26,0	9,9	3,5	1,3	0,6	0,3
Log G'	1,4	1,0	0,5	0,1	-0,2	-0,6
G''(kPa)=G*sinδ	64,1	28,9	12,6	5,8	3,3	1,6
Log G''	1,8	1,5	1,1	0,8	0,5	0,2

Betun B+ RTFOT+PAV										
Temp critica :	13,17									
Velocidad ang (rad/s) :	10,03									
T(°C)	40,0	37,0	34,0	31,0	28,0	25,0	22,0	19,0	16,0	13,0
(G') * sinδ(kPa)	143,00	206,00	312,00	485,00	753,00	1130,00	1700,00	2500,00	3620,00	5100,00
δ(°)	64,6	62,7	60,7	58,7	56,6	54,4	52,0	49,6	47,4	44,6
G*(kPa)	158,0	232,0	357,0	568,0	902,0	1360,0	2150,0	3280,0	4780,0	7260,0
Log G* (Kpa)	2,2	2,4	2,6	2,8	3,0	3,1	3,3	3,5	3,7	3,9
Deformacion(%)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Esfuerzo (Pa)	8535	2286	3459	5673	8964	13911	21488	32804	48338,8	72697,8
η(kPa s)	60,7	87,2	131,6	205,2	318,3	477,8	716,2	1056,0	1487,4	2155,0
Log η(Pa s)	1,8	1,9	2,1	2,3	2,5	2,7	2,9	3,0	3,2	3,3
G'(kPa)=G*cosδ	68,2	106,4	174,7	295,1	496,5	809,2	1323,7	2125,8	3235,5	5189,3
Log G' (Kpa)	1,8	2,0	2,2	2,5	2,7	2,9	3,1	3,3	3,5	3,7
G''(kPa)=G*sinδ	143,6	206,2	311,3	485,3	753,0	1130,2	1694,2	2497,8	3598,5	5097,6
Log G'' (Kpa)	2,2	2,3	2,5	2,7	2,9	3,1	3,2	3,4	3,5	3,7

Betun C							
Resultado :	PG76						
Temp. crítica :	77,17						
Velocidad angular (rad/s) :	10,03						
T(°C)	46,0	52,0	58,0	64,0	70,0	76,0	82,0
G*/sinδ(kPa)	55,4	23,2	10,2	4,8	2,3	1,1	0,6
δ(°)	69,4	72,9	76,0	78,8	81,2	82,8	83,5
G*(kPa)	51,9	22,2	9,9	4,7	2,2	1,1	0,6
Log G*	1,7	1,3	1,0	0,7	0,3	0,0	-0,2
Deformación(%)	6,3	12,3	12,0	12,0	12,0	12,1	11,9
Esfuerzo cortante(Pa)	3255,6	2730,2	1182,2	560,8	265,9	135,3	71,5
η dinámica (Pa s)	4843,6	2115,5	952,9	457,7	219,7	110,8	59,9
Log η dinámica	3,7	3,3	3,0	2,7	2,3	2,0	1,8
G'(kPa)=G*cosδ	18,3	6,5	2,4	0,9	0,3	0,1	0,1
Log G'	1,3	0,8	0,4	0,0	-0,5	-0,9	-1,2
G''(kPa)=G*sinδ	48,6	21,2	9,6	4,6	2,2	1,1	0,6
Log G''	1,7	1,3	1,0	0,7	0,3	0,0	-0,2


Betun C + RTFOT							
Resultado :	PG76						
Temp. crítica :	80,29						
Velocidad angular (rad/s) :	10,03						
T(°C)	46,0	52,0	58,0	64,0	70,0	76,0	82,0
G*/sinδ(kPa)	202,0	89,3	39,6	17,7	8,3	3,8	1,8
δ(°)	60,0	63,6	67,0	70,5	73,8	76,9	79,4
G*(kPa)	175,0	80,0	36,4	16,7	7,9	3,7	1,7
Log G*	2,2	1,9	1,6	1,2	0,9	0,6	0,2
Deformación(%)	1,9	4,1	8,9	10,2	9,9	10,2	10,0
Esfuerzo cortante(Pa)	3255,5	3255,5	3255,7	1700,7	783,6	371,0	174,4
η dinámica (Pa s)	15110,1	7144,3	3340,6	1569,5	759,2	354,4	170,5
Log η dinámica	4,2	3,9	3,5	3,2	2,9	2,5	2,2
G'(kPa)=G*cosδ	87,5	35,6	14,2	5,6	2,2	0,8	0,3
Log G'	1,9	1,6	1,2	0,7	0,3	-0,1	-0,5
G''(kPa)=G*sinδ	151,6	71,7	33,5	15,7	7,6	3,6	1,7
Log G''	2,2	1,9	1,5	1,2	0,9	0,6	0,2

Betun C + RTFOT+PAV									
Resultado :									
Temp. crítica : 18,07									
Velocidad angular (rad/s) : 10,03									
Num del ensayo	1	2	3	4	5	6	7	8	9
T(°C)	40,0	37,0	34,0	31,0	28,0	25,0	22,0	19,0	16,0
G* sinδ(kPa)	576,0	792,0	1120,0	1540,0	2090,0	2770,0	3580,0	4610,0	5960,0
δ(°)	50,7	48,7	46,6	44,6	42,6	40,8	39,1	37,3	35,4
G*(kPa)	745,0	1050,0	1540,0	2200,0	3090,0	4240,0	5670,0	7600,0	10300,0
Log G* (kPa)	2,9	3,0	3,2	3,3	3,5	3,6	3,8	3,9	4,0
Deformacion(%)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Esfuerzo cortante(kPa)	7,5	10,6	15,4	22,1	31,0	42,6	57,7	77,4	99,4
η(kPa s)	11,8	16,2	23,0	31,7	42,9	56,9	73,4	94,6	122,5
Log η(kPa s)	1,1	1,2	1,4	1,5	1,6	1,8	1,9	2,0	2,1
G'(kPa)=G*cosδ	471,9	693,0	1058,1	1566,5	2274,5	3209,7	4400,2	6045,6	8395,8
Log G' (kPa)	2,7	2,8	3,0	3,2	3,4	3,5	3,6	3,8	3,9
G''(kPa)=G*sinδ	576,5	788,8	1118,9	1544,7	2091,5	2770,5	3575,9	4605,5	5966,6
Log G'' (kPa)	2,8	2,9	3,0	3,2	3,3	3,4	3,6	3,7	3,8

Betun D						
Resultado : PG70						
Temp. crítica : 70,11						
Velocidad angular (rad/s) : 10,03						
T(°C)	46,0	52,0	58,0	64,0	70,0	76,0
G*/sinδ(kPa)	29,3	11,2	4,7	2,2	1,1	0,5
δ(°)	75,2	78,8	81,5	83,5	84,8	85,2
G*(kPa)	28,4	10,9	4,6	2,2	1,1	0,5
Log G*	1,5	1,0	0,7	0,3	0,0	-0,3
Deformacion(%)	11,5	12,1	12,1	13,1	11,8	12,3
Esfuerzo cortante(kPa)	3255,7	1322,7	561,3	284,9	125,0	66,5
Modulo dinámico (Pa)	2737,6	1065,9	457,0	216,9	105,2	53,8
Log η dinámico	3,4	3,0	2,7	2,3	2,0	1,7
G'(kPa)=G*cosδ	7,3	2,1	0,7	0,2	0,1	0,0
Log G' (kPa)	0,9	0,3	-0,2	-0,6	-1,0	-1,3
G''(kPa)=G*sinδ	27,5	10,7	4,6	2,2	1,1	0,5
Log G'' (kPa)	1,4	1,0	0,7	0,3	0,0	-0,3

Betun D + RTFOT							
Resultado :	PG70						
Temp.critica :	75,12						
Velocidad angular (rad/s) :	10,03						
T(°C)	46,0	52,0	58,0	64,0	70,0	76,0	
G*/sinδ(kPa)	99,8	42,0	19,5	8,8	4,0	1,8	
δ(°)	65,5	69,0	72,1	75,4	78,4	80,9	
G*(kPa)	90,6	39,2	18,6	8,5	3,9	1,8	
Log G* (Kpa)	2,0	1,6	1,3	0,9	0,6	0,3	
Deformacion(%)	3,6	8,3	10,1	9,6	7,2	9,4	
Esfuerzo cortante(kPa)	3255,6	3255,7	1867,2	814,4	264,9	168,3	
η(Pa s)	8220,4	3651,8	1761,8	817,0	379,9	175,2	
Log η(Pa s)	3,9	3,6	3,2	2,9	2,6	2,2	
G'(kPa)=G*cosδ	37,6	14,1	5,7	2,1	0,8	0,3	
Log G' (Kpa)	1,6	1,1	0,8	0,3	-0,1	-0,5	
G''(kPa)=G*sinδ	82,5	36,6	17,7	8,2	3,8	1,8	
Log G'' (Kpa)	1,9	1,6	1,2	0,9	0,6	0,2	

Betun D + RTFOT+PAV									
Resultado :	PG19								
Temp.critica :	19,06								
Velocidad angular (rad/s) :	10,03								
T(°C)	40,0	37,0	34,0	31,0	28,0	25,0	22,0	19,0	
(G*) * sinδ(kPa)	506,0	738,0	1050,0	1440,0	1960,0	2740,0	3750,0	5040,0	
δ(°)	53,3	51,0	48,8	46,9	44,9	42,8	40,7	38,6	
G*(kPa)	631,0	950,0	1400,0	1970,0	2770,0	4030,0	5760,0	8080,0	
Log G* (Kpa)	2,8	3,0	3,1	3,3	3,4	3,6	3,8	3,9	
Deformacion(%)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	
Esfuerzo cortante(kPa)	6,3	9,6	14,0	19,8	27,7	40,4	57,7	80,8	
η(kPa s)	41,8	61,0	87,0	118,8	161,5	226,2	310,3	416,4	
Log η(Pa s)	1,6	1,8	1,9	2,1	2,2	2,4	2,5	2,6	
G'(kPa)=G*cosδ	377,1	597,9	922,2	1346,0	1962,1	2956,9	4366,9	6314,7	
Log G' (Kpa)	2,6	2,8	3,0	3,1	3,3	3,5	3,6	3,8	
G''(kPa)=G*sinδ	505,9	738,3	1053,4	1438,4	1955,3	2738,1	3756,1	5040,9	
Log G'' (Kpa)	2,7	2,9	3,0	3,2	3,3	3,4	3,6	3,7	



2.5 SISTEMAS PARA ELIMINAR LA CONTAMINACIÓN DE LOS GASES DE COMBUSTIÓN

NANOMATERIALES ACTIVOS PARA LA REDUCCIÓN DE GASES DE COMBUSTIÓN (PROYECTO FÉNIX)

REVISIÓN DEL ESTADO DE LAS TECNOLOGÍAS DE DESCONTAMINACIÓN-

AUTORES

Christian Cortés (Servià Cantó), Juan Manuel Cadenas (Servià Cantó), Antonio Pérez Lepe (Repsol), Andrés Costa (Asfaltos y Construcciones Elsan), Jacinto García Santiago (Sacyr), José Feroso (CARTIF), Rubén Irusta (CARTIF), Jordi Esquena (IIQAB-CSIC), Alex Vilchez (IIQAB-CSIC), Juan José Potti (Coordinador Proyecto Fénix)

RESUMEN

La necesidad de un ambiente más limpio y de una mayor calidad de vida lleva a pensar en un uso ecocompatible de la luz del sol. La fotoquímica aplicada a los materiales de construcción y obra civil puede ser una solución interesante para reducir la contaminación ambiental mediante el uso de materiales que contienen nano-compuestos con características fotocatalíticas. En este marco se está investigando en la síntesis y la funcionalidad de diferentes semiconductores y nanopartículas de metales con diferentes formas y tamaños. También se está trabajando en la preparación y el estudio de diversos compuestos, así como sus posibles aplicaciones en firmes asfálticos.

Actualmente existen compañías que comercializan productos basados en un principio activo fotocatalíticamente que utilizado en productos de cemento tiene la capacidad de reducir el nivel de sustancias contaminantes orgánicas e inorgánicas presentes en el aire, además de contar con propiedades autolimpiantes, aportando a la construcción una nueva dimensión, como es la capacidad de descontaminar las superficies exteriores de los edificios o de los pavimentos.

El desarrollo de este tipo de tecnologías tiene gran interés para reducir las emisiones contaminantes de los vehículos, especialmente en ambientes urbanos, donde las altas concentraciones de los compuestos contaminantes hacen que su efectividad se incremente substancialmente.

El conocimiento de los parámetros básicos que permitan desarrollar esta tecnología es el objeto del trabajo realizado dentro del Proyecto Fénix, con especial énfasis en el desarrollo de nuevos compuestos y soportes físicos para los mismos, que permitan maximizar su eficacia como materiales descontaminantes dando un valor añadido al firme asfáltico.

INTRODUCCIÓN

La revolución nanotecnológica ha llegado al mundo de la construcción de carreteras, autopistas y puentes. No podemos considerar a las carreteras únicamente como una estructura de capas superpuestas por la superficie de la cual circulan ciudadanos y mercancías, sino que son estructuras que han de aportar un valor añadido a la sociedad. Por estas razones, en la actualidad se están explorando nuevas aplicaciones mediante el uso de nanopartículas en infraestructuras como las carreteras para que contribuyan a la mejora de la seguridad de los usuarios y a la mejora del medio ambiente.

En este marco de trabajo se considera que la necesidad de un ambiente más limpio y de una mayor calidad de vida lleva a pensar en un uso ecocompatible de la luz del sol. Las tecnologías que se basan en la destrucción fotocatalítica de los contaminantes orgánicos, constituyen una herramienta más, de reciente desarrollo, para brindar soluciones a algunos problemas álgidos de nuestra sociedad y se pueden aplicar desde la desinfección de aguas, hasta el tratamiento de efluentes gaseosos y que podemos, desde nuestro sector, aplicar en las carreteras.

En el caso de los gases, los compuestos orgánicos volátiles pueden actuar como contaminantes químicos y representar un riesgo ambiental para la salud pública. Estas sustancias pueden ser destruidas químicamente (mineralizadas), o tratadas por adsorción, incineración o condensación. En este sentido, la fotocatalisis en fase gas es una de las técnicas de oxidación avanzada que viene siendo investigada en los últimos 20 años para el tratamiento de aire contaminado de diverso origen por lo que algunas aplicaciones tecnológicas ya han alcanzado madurez. Dichas aplicaciones apuntan a materiales autolimpiables en el sector de la construcción, como pinturas, baldosas cerámicas, metal y cristal, que incorporados en las paredes o suelos de los edificios o en carreteras, túneles y otras obras civiles que se convertirían en una posible solución para reducir la contaminación ambiental. Estos materiales autolimpiables utilizan procesos de oxidación avanzada para la disminución de la mayoría de los agentes contaminantes como son los compuestos orgánicos volátiles (COVs) además de los NOx y SOx.

En este aspecto cabe decir que la principal fuente de NOx es la combustión de combustibles fósiles como petróleo, carbón o gas natural. De hecho, las emisiones más importantes corresponden a los vehículos (la combustión de gasoil produce 40 veces más óxidos de nitrógeno que la de gasolina). Los óxidos de nitrógeno son un grupo de compuestos químicos gaseosos muy reactivos de los cuales, los más importantes son el óxido nítrico (NO) y el dióxido de nitrógeno (NO₂) por sus efectos nocivos sobre el sistema respiratorio. Se ha demostrado que exposiciones prolongadas a dióxido de nitrógeno (NO₂) pueden disminuir los niveles de la función pulmonar y aumentar el riesgo de padecer síntomas respiratorios, especialmente en personas asmáticas y en niños.

La eliminación de estos contaminantes se basa en los Procesos de Oxidación Avanzada (POA) que se definen como aquellos procesos de oxidación que implican la generación de radicales hidroxilo en cantidad suficiente para interactuar con los compuestos orgánicos del medio y capaces de degradar estos contaminantes a sustancias inocuas para el medio ambiente. Por esta razón constituyen uno de los recursos tecnológicos futuros para el tratamiento de emisiones gaseosas contaminadas. Las características que hacen atractivos a este tipo de procesos son:

El contaminante se destruye, no se concentra ni se cambia de medio.

Se consigue la mineralización total o casi total de contaminantes orgánicos.

Tienen aplicación en la destrucción de la inmensa mayoría de compuestos orgánicos, en especial en compuestos no biodegradables como son los organoclorados, PCB's, PAH's, etc.

Es una tecnología limpia y segura, y en algunos procesos como los fotocatalíticos, se puede emplear la radiación solar como iniciador del proceso.

ESTADO DEL ARTE

Procesos de Oxidación Avanzada (POA)

Los Procesos de Oxidación Avanzada (POAs) [1] se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes. El concepto fue inicialmente establecido por Glaze y colaboradores [2,3], quienes definieron los POAs como procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, principalmente el radical hidroxilo (HO•). Este radical puede ser generado por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía, y posee alta efectividad para la oxidación de materia orgánica [1] y de contaminantes inorgánicos.

Los POAs tienen actualmente un grado de desarrollo y comercialización variado, en constante cambio a medida que se avanza científica y tecnológicamente en el tema.

Entre los diferentes procesos POAs, la fotocatalisis heterogénea es el sistema que tiene un mayor interés, ya que no necesita de la adición de reactivos químicos y puede emplear la radiación ultravioleta del sol [1]. Este proceso se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante UV

por un fotocatalizador, normalmente un semiconductor de banda ancha como el TiO_2 , para producir pares "hueco-electrón" con un extraordinario potencial oxidante, y por lo tanto capaces de mineralizar completamente contaminantes orgánicos presentes en el aire [4,12].



Las reacciones de destrucción de los contaminantes tienen lugar en la región interfacial entre el sólido excitado y la solución, sin que el catalizador sufra cambios químicos. Por lo que, los componentes necesarios para que la reacción de fotocatalisis tenga lugar son un compuesto a degradar, un compuesto oxidante como es el oxígeno contenido en el aire, un medio donde se produce la reacción, en este caso el propio aire, un fotocatalizador como es el dióxido de titanio u otro compuesto semiconductor, y una fuente de luz ultravioleta ya sea natural (proveniente del sol) o artificial (lámparas).

DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE CONTAMINANTES EN FASE GAS

Los trabajos realizados por Teichner et al sobre la oxidación selectiva de moléculas orgánicas constituyen el primer estudio de la utilización del TiO_2 para la oxidación de moléculas orgánicas en fase gaseosa. El objetivo de estos autores era utilizar la fotocatalisis como un método de síntesis, pero los resultados demostraban que era imposible evitar la oxidación de las especies orgánicas a CO_2 .

Las investigaciones de Teichner sobre oxidación fotocatalítica de moléculas orgánicas no tienen continuidad en la comunidad científica hasta la década de los 80, cuando Cunningham [10] estudia la oxidación de alcoholes en fase gaseosa,

Una serie de estudios realizados en Japón apuntan la viabilidad de tratar mediante fotocatalisis bajas concentraciones de óxidos de nitrógeno en fase gas. Así, Murata [13] consideraron la eliminación de NO_x con esta tecnología como solución a la contaminación producida por el tráfico en grandes áreas urbanas. Yumoto y colaboradores [14] estudiaron la destrucción de NO_2 , y Takeuchi [15] estudia la eliminación de NO , NO_2 y SO_2 en concentraciones entre 0,01 y 10 ppmv. Fukaya y colaboradores [16] estudiaron la eliminación de NO_x del aire ambiente utilizando bloques cerámicos impregnados con una película de TiO_2 . Se logró eliminar un 94 y 98% de NO_x usando varios bloques con simple y triple impregnación, respectivamente. Asimismo Ichiura y col. [17] estudiaron la oxidación fotocatalítica de NO_x sobre placas de dióxido de titanio modificadas con compuestos metálicos.

Se han realizado trabajos para modificar o sustituir el dióxido de titanio en busca de mejor actividad catalítica [18-22]. Kim y Park [23] buscaron mejorar la actividad fotocatalítica de TiO_2 anatasa controlando el tamaño de partícula y Vigil y colaboradores [24] prepararon películas de TiO_2 sintetizado por activación con microondas, buscando un método sencillo de preparación de fotocatalizadores con vistas a abaratar el producto para su comercialización.

En este marco de trabajo y dentro del proyecto FENIX estamos estudiando primero los diferentes materiales que disponen de unas propiedades tales que pueden actuar como fotocatalizadores y los diferentes métodos de preparación de estos materiales.

SEMICONDUCTORES Y NANOPARTÍCULAS CON PROPIEDADES FOTOCATALÍTICAS

En los últimos años ha crecido el interés por la investigación en el avance de la síntesis y la funcionalidad de semiconductores y nanopartículas de metales con diferentes formas y tamaños. El objetivo de estas investigaciones es la mejora de las funciones y la utilización de las nanopartículas en varias aplicaciones desde sensores de materiales fotónicos hasta para técnicas de oxidación avanzada. El tamaño y la forma dependiente de las propiedades ópticas y electrónicas de estas nanopartículas resulta ser interesante para ser explotadas en las reacciones químicas inducidas con luz. Con un particular énfasis en sus aplicaciones en procesos de oxidación avanzada, donde las nanopartículas son empleadas normalmente como fotocatalizadores.

Los semiconductores constituyen una amplia clase de materiales cuya conductividad eléctrica aumenta con la temperatura y es significativamente menor que la de los metales. Los semiconductores de interés en fotocatalisis son sólidos (generalmente óxidos) donde los átomos constituyen una red tridimensional.

Existen diversos materiales con propiedades idóneas para actuar como catalizadores y llevar a cabo reacciones fotosensibilizadas como, por ejemplo, el arseniuro de galio (GaAs), fosfuro de galio (GaP), seleniuro de cadmio (CdSe), sulfuro de cadmio (CdS), óxido de zinc (ZnO), óxido de tungsteno (WO_3), óxido de titanio (TiO_2 (anatasa)) o carburo de silicio (SiC). Estos materiales son económicamente asequibles, e incluso muchos de ellos participan en procesos químicos en la naturaleza. Además, la mayoría de estos materiales puede excitarse con luz de no muy alta energía, absorbiendo parte de la radiación del espectro solar que incide sobre la superficie terrestre ($\lambda > 310$ nm), lo cual incrementa el interés para un posible aprovechamiento de la luz solar.

El sulfuro de cadmio y los óxidos de hierro, a pesar de poseer una respuesta espectral adecuada para la captación de la radiación solar (energía de salto de banda pequeña), no son apropiados para la realización de este estudio. Estos Semiconductores se caracterizan por no ser estables en todo el rango de pH y sufrir procesos de fotocorrosión. El sulfuro de cadmio, además, se descompone dando lugar a especies solubles de Cd^{2+} , ambientalmente nocivas.

Algunos estudios han confirmado que el óxido de zinc exhibe mejor eficiencia que el TiO_2 en la fotodegradación de colorantes en medio acuoso. Kormann [12] realizó un estudio comparativo de la actividad fotocatalítica del ZnO, Fe_2O_3 y TiO_2 . Los resultados mostraron que el ZnO y TiO_2 exhiben mucha más actividad fotocatalítica que el Fe_2O_3 en la degradación de hidrocarburos clorados. El ZnO tiene el inconveniente que sufre fotocorrosión con la luz UV inducida por autooxidación, y este fenómeno es uno de los responsables del decrecimiento de la actividad fotocatalítica del ZnO hasta su inactivación.

Los fotocatalizadores más investigados hasta el momento son los óxidos metálicos semiconductores de banda ancha y, particularmente, el TiO_2 , el cual es el semiconductor más utilizado para aplicaciones medioambientales [25], por diversos motivos. En primer lugar, muchos compuestos orgánicos tienen el potencial de oxidación por encima de la banda de valencia del TiO_2 , y por este motivo pueden ser oxidados fotocatalíticamente por el TiO_2 . En segundo lugar, el potencial redox del par H_2O/OH^* se encuentra dentro del dominio del salto de banda del material. Otros motivos para la gran utilización del TiO_2 es su estabilidad química frente a los ácidos y a las bases fuertes, su estabilidad bajo irradiación, es químicamente inocuo y económico [25]. En fase gas, Liqiang y col. [26] observaron que el comportamiento fotocatalítico del TiO_2 es ligeramente mejor que el ZnO bajo radiación UV y muestra una vida media superior. Concluyendo, El TiO_2 empleado como catalizador, es un producto limpio, fotoestable y sin repercusión negativa sobre el Medio Ambiente.

El Dióxido de Titanio (TiO_2) empleado como fotocatalizador, es un producto limpio, fotoestable y sin repercusión negativa sobre el Medio Ambiente.

Otros factores favorables para la elección del TiO_2 como fotocatalizador en este proyecto han sido que hasta el momento no se ha encontrado ninguna investigación sobre la compatibilidad de otros óxidos semiconductores diferentes al TiO_2 y el ZnO para ser utilizados en materiales de construcción y obra civil. Tampoco se han encontrado ni referencias ni patentes, ni a nivel de laboratorio ni de aplicaciones industriales en las que se combinen el asfalto de las carreteras con el TiO_2 para dotar al pavimento de las propiedades que aporta dicho fotocatalizador y conseguir que parte de la contaminación producida por el tráfico rodado sea eliminada por la propia carretera, objetivo que se busca en este proyecto.

DIÓXIDO DE TITANIO

A continuación se describen las principales características del dióxido de titanio (TiO_2). El TiO_2 presenta tres formas polimórficas a presión atmosférica: rutilo, brooquita y anatasa. Rutilo es la única fase estable, mientras que anatasa y brooquita son metaestables y se transforman a rutilo irreversiblemente por calentamiento [27]. Todas estas fases se encuentran en la naturaleza formando monocristales, mientras que los procesos industriales empleados en la producción de TiO_2 [28,29] dan como producto anatasa, rutilo o una mezcla de ambas fases. Como muchas aplicaciones requieren preferentemente una fase, la transformación anatasa-rutilo es de gran interés para diversas industrias (pinturas, cerámicos, electrónica).

La estructura cristalina del TiO_2 más estable termodinámicamente es la estructura del rutilo [30,31]. Sin embargo, la estructura que presenta mayor actividad fotocatalítica es la anatasa, que es la utilizada de manera habitual para aplicaciones de descontaminación ambiental [30,31]. Como consecuencia de las diferencias en sus estructuras de red, el rutilo y la anatasa tienen densidades de masa y estructuras de banda electrónica diferentes.

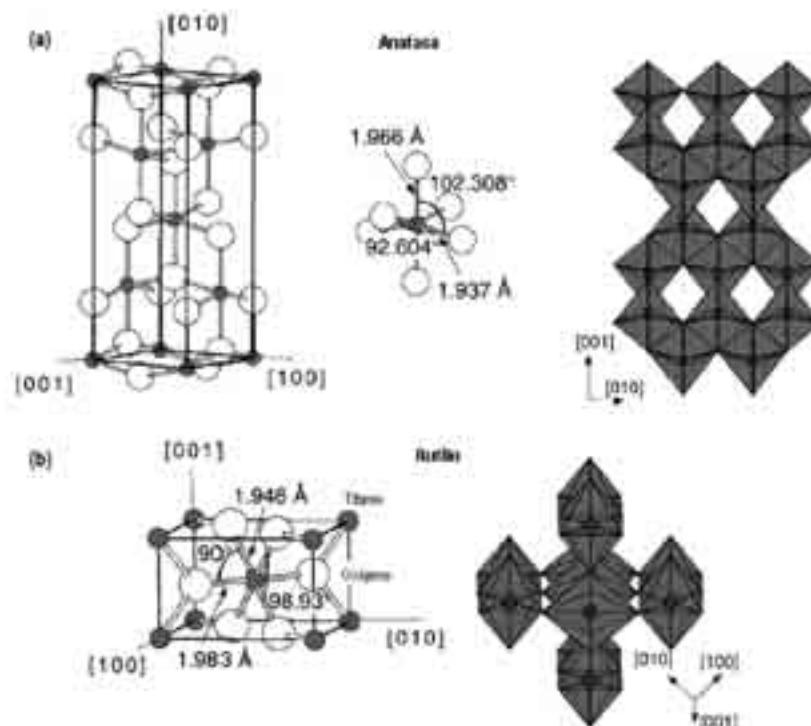


Figura 2: Estructuras de la anatasa (a) y del rutilo (b). U.Diebold [0].

Respecto a la respuesta espectral del TiO_2 , cabe mencionar que este material solo es activo en la región ultravioleta cercana (UVA), por lo que, el TiO_2 solo puede aprovechar alrededor de un 5 % de la intensidad del espectro de la luz solar que es la parte correspondiente a la región ultravioleta que se encuentra por debajo de ≈ 400 nm.

En el mercado existe un material TiO_2 comercializado por Degussa y denominado P25. El TiO_2 Degussa P25 se sintetiza a partir de la hidrólisis del tetracloruro de titanio en fase gas, en presencia de hidrógeno y oxígeno a una temperatura superior a 1200°C [32,33]. El óxido consiste en una mezcla 70:30 en peso de las estructuras anatasa y rutilo, respectivamente. Posee una elevada fotoreactividad, que se ha sugerido que es debida, precisamente, a que la presencia de ambas estructuras (anatasa y rutilo) ya que promueve la separación del par de cargas electrón-hueco, inhibiendo su recombinación. Contiene pequeñas cantidades de otros óxidos ($\text{SiO}_2 < 0,2\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 < 0,3\%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0,01\%$) y de HCl ($< 0,3\%$). Se trata de un material poroso, con una densidad de $3,7\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ y un área superficial BET de $55\pm 15\text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Consiste en cristales con un tamaño medio de partícula de 21 nm, que forman agregados de un diámetro aproximado de 0,1 μm .

Actualmente, el coste del dióxido de titanio activo fotocatalíticamente es alto porque mayoritariamente se produce con fines de investigación y desarrollo. Aún no se ha consolidado su producción a nivel industrial lo que reduciría enormemente su coste. Sin embargo, la enorme cantidad de grupos de investigación que están trabajando en el tema y las numerosas publicaciones que aparecen anualmente sobre sus aplicaciones, hace pensar que en un futuro la demanda de estos productos crecerá considerablemente y resultará rentable su explotación industrial.

MECANISMOS DE DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE NOX MEDIANTE DIÓXIDO DE TITANIO

Debido al gran incremento de las emisiones gaseosas contaminantes dentro de las ciudades en todo el mundo, es necesario eliminar contaminantes tales como los óxidos de nitrógeno (NO_x) y dióxido de azufre (SO_2) de la atmósfera. Estos gases además de perjudiciales para la salud humana, son causantes también de la lluvia ácida que es uno de los problemas ambientales más serios que afectan actualmente al mundo. Para reducir las emisiones de NO_x a la atmósfera se han diseñado varios procesos que incluyen las modificaciones en la combustión, procesos en vía seca y procesos en vía húmeda. Sin embargo, continúa siendo un gran reto el desarrollo de un proceso económico y ambientalmente adecuado para la reducción de las emisiones de estos compuestos.

Durante los últimos 20 años, se ha investigado la oxidación fotocatalítica en respuesta a la necesidad de tecnologías innovadoras para el tratamiento de residuos peligrosos. Esta tecnología se ha estudiado tanto para la purificación de aire como de agua, puesto que ofrece una alternativa atractiva a los métodos convencionales como la adsorción con carbón activo, la incineración o la oxidación catalítica [34].

El mecanismo del proceso fotocatalítico, el TiO_2 irradiado con radiación UV es capaz de destruir completamente muchos compuestos orgánicos en presencia de aire u oxígeno. La activación del TiO_2 con radiación UV se puede escribir como:

Donde h^+ y e^- son los agentes oxidantes y reductores respectivamente. Las Reacciones de oxidación y de reducción se expresan:

Con respecto al mecanismo de de degradación fotocatalítica de NO_x , en la Figura 3 se recoge un esquema general del proceso de degradación fotocatalítica de NO_x .

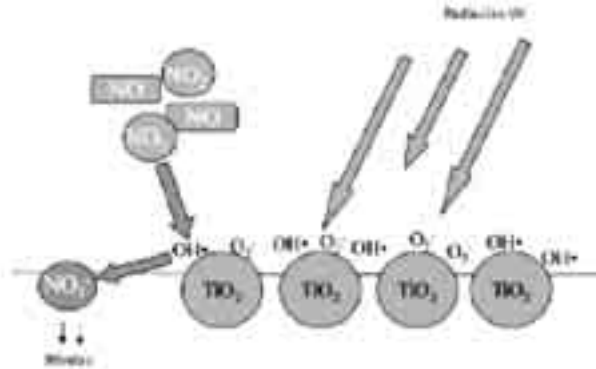


Figura 3: Esquema del proceso de eliminación de NO_x .

Dalton y col. [35] llevaron a cabo la degradación fotocatalítica de NO_x de la atmósfera, utilizando TiO_2 como fotocatalizador. Así publican que el TiO_2 es efectivo para la oxidación de los gases NO_x a nitratos. En la Figura 4 se recoge los posibles mecanismos que Dalton y col. [35] propusieron para la degradación fotocatalítica de NO_x . Así proponen tres posibles vías o caminos por los cuales se produce la degradación fotocatalítica del NO_x . Las dos primeras proponen la oxidación mediante los radicales HO^\bullet , la primera y mediante el radical O_2^- , la segunda mediante oxígeno activo y por último plantean una disproporción entre el NO_2 con Ti-OH .



Figura 4: Posibles mecanismos de degradación fotocatalítica de NO_x . Dalton y col.[0]

En general el objetivo de las tecnologías de control de emisiones de NO_x es reducir estos óxidos a N_2 . Sin embargo, la oxidación fotocatalítica está basada en la oxidación de NO a NO_2 y HNO_3 . Los productos de la oxidación fotocatalítica se pueden absorber en un scrubber húmedo o recoger en un lecho adsorbente y ser utilizados posteriormente como fertilizantes.

MÉTODOS SOL-GEL INVESTIGADOS PARA LA SÍNTESIS DE DIÓXIDO DE TITANIO

Los métodos más utilizados para la síntesis de óxidos inorgánicos generalmente se basan en los procesos "Sol-Gel". Esta denominación se utiliza, desde los años cincuenta en el campo de materiales cerámicos y vidrios, para referirse a los procesos de obtención de materiales mediante una preparación de una suspensión de partículas (sol), formación de un gel mediante la agregación de dichas partículas y eliminación del disolvente. Actualmente, se sugiere que el término Sol-Gel sea considerado como la abreviación de disolución-gelificación, ya que en numerosos procesos no se detectan soles en etapas previas a la gelificación [36]. La definición de "proceso Sol-Gel" debe considerarse en un sentido amplio, incluyendo todos los procesos de síntesis de óxidos inorgánicos mediante reacciones en fase líquida. En este sentido se incluyen también la formación de films, fibras y partículas no agregadas [33, 37, 38].

En los procesos sol-gel los precursores son compuestos constituidos por un metal o semimetal con varios ligandos que pueden ser orgánicos o inorgánicos, como por ejemplo $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ o $\text{Al}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$, para la síntesis de Al_2O_3 . Los precursores más utilizados son los alcóxidos, que reaccionan fácilmente con agua, proporcionan elevadas conversiones y permiten obtener productos de elevada pureza. Para la síntesis del dióxido de titanio se utiliza frecuentemente el tetraetil ortotitanato (TEOT), $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$.

Los distintos procesos sol-gel se muestran de forma esquemática en la Figura 5 [33]. Se basan en la hidrólisis – policondensación de los alcóxidos metálicos (Si o Ti por ejemplo), en disolución de precursor (indicado como (1) en la figura 5) que normalmente se prepara con un alcohol al que se le añade una cantidad determinada de agua para producir la hidrólisis y condensación de los precursores (2). La reacción de hidrólisis - condensación entre los alcóxidos produce una solución homogénea. La dispersión de partículas formadas por la condensación de los precursores recibe el nombre de sol (desde 1 nm hasta 500 nm). Cuando el medio líquido es el agua, el sistema se denomina hidrosol y cuando el medio es un alcohol se denomina alcosol. Si se elimina el disolvente, se pueden obtener partículas en forma de polvo (7).

El sol (o la solución de precursor) puede utilizarse para impregnar una fibra, un monolito o cualquier objeto que puede actuar como molde para la obtención de un film denso (3) sobre dicho molde. Factores como la temperatura o el pH influyen en la evolución de un sol para formar una red de materia sólida en una fase líquida continua, denominada gel. Una transición Sol-Gel se observa visualmente cuando la viscosidad aumenta considerablemente. El disolvente es atrapado en la red de partículas y dicha red polimérica (4) impide que el líquido se separe, mientras el líquido previene que el sólido colapse en una masa compacta.

La deshidratación parcial o total de un gel forma estructuras con poco volumen de poro, denominadas "xerogel", que al aumentar la temperatura da lugar a un material cerámico denso. La eliminación del disolvente, como pueden ser el secado supercrítico o la liofilización dan lugar a aerogeles (6), que se caracterizan por tener un elevado volumen de poro. Por último, mediante procesos Sol-Gel también se pueden obtener fibras cerámicas (8) partiendo de los soles.

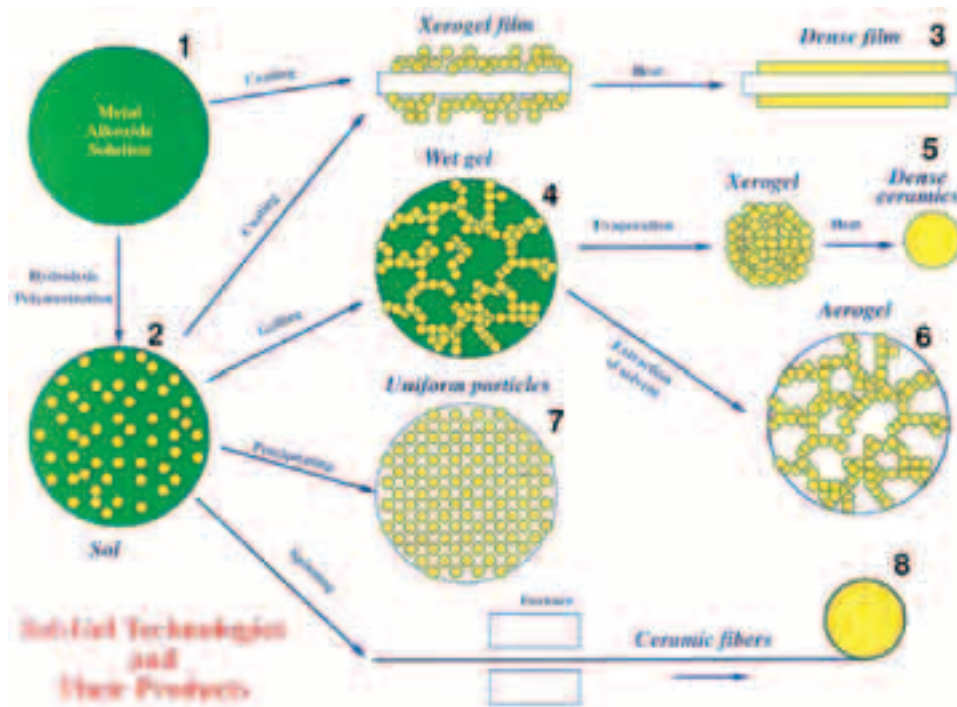


Figura 5: Procesos Sol-Gel, indicando las distintas etapas para la obtención de films (3), materiales densos (5), aerogeles (6) y fibras (8). Reproducido de la referencia [33].

En el marco de este proyecto y habiendo definido las condiciones de la investigación, estamos trabajando en diferentes metodologías basadas en los procesos Sol-Gel con el objetivo de preparar materiales con nanoestructuras controladas. Actualmente, se están estudiando tres métodos de preparación de TiO₂: a) Métodos clásicos Sol-Gel en solución acuosa; b) En soluciones micelares; c) Utilizando emulsiones altamente concentradas como plantillas.

En la Figura 6 se muestran ejemplos de materiales de TiO₂ obtenidos mediante estos métodos.

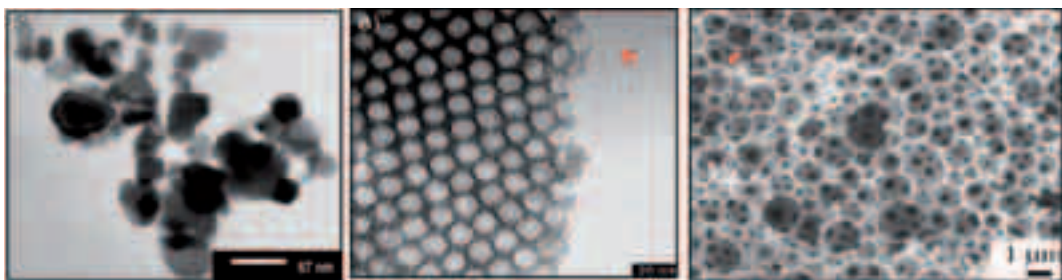


Figura 6. Imágenes de TiO₂. (a) Imagen de microscopía de transmisión electrónica (TEM) de nanopartículas (20 -300 nm) obtenidos por el método clásico sol-gel en medio acuoso [38]; (b) Imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) de TiO₂ mesoporoso (tamaño de poro entre 5 y 50 nm) obtenido a partir de soluciones micelares [39]. (c) Imagen de SEM de TiO₂ meso/macroporosos (macroporos de tamaño entre 0,5 m y 5 m obtenido a partir de emulsiones altamente concentradas [40].

A continuación se describen brevemente los tres métodos estudiados.

Síntesis de TiO₂ utilizando métodos clásicos Sol-Gel en solución acuosa.

Se hidrolizan los alcóxidos, con exceso de agua, en medio ácido [38]. Debido a la gran reactividad de estos precursores aparece un precipitado, que se lava con agua para extraer el alcohol formado como subproducto de la reacción de hidrólisis. Posteriormente, el precipitado se re-dispersa en otra solución más ácida [38]. Finalmente, se obtiene una suspensión de partículas (sol) de anatasa coloidal con una superficie específica superior a 200 m²/g. Es posible obtener nanopartículas estables de tamaños muy pequeños, de aproximadamente 20 nm. La Figura 7 presenta la evolución del tamaño de dichas nanopartículas en función del tiempo.

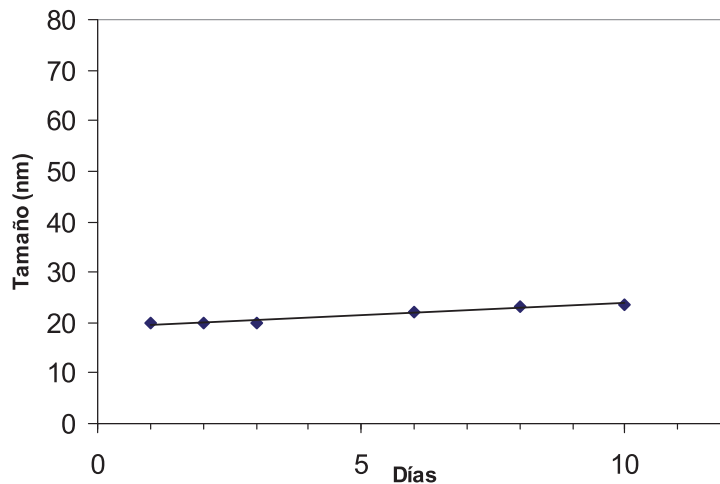


Figura 7. Evolución del tamaño de partícula, determinado mediante dispersión dinámica de luz láser (DLS).

En la figura anterior se indica como el tamaño de partícula aumenta ligeramente con el tiempo. Sin embargo, se ha observado que las nanopartículas se mantienen estables.

3.2.1. Síntesis de TiO₂ utilizando soluciones micelares.

Estos métodos permiten la obtención de materiales mesoporosos (con poros de tamaños entre 2 y 50 nm). Se basan en la utilización de soluciones micelares de tensioactivo como plantillas.

Existen diversos métodos descritos en la bibliografía, basados en este principio. En la Figura 8 se describe, de forma esquemática, el método descrito por Serrano et al. [39]. Este procedimiento se basa en el uso de una solución de precursor metálico disuelto normalmente en etanol o isopropanol, adicionado a una solución micelar de tensioactivo. Mediante un tratamiento a 40 °C durante 20 horas la solución gelifica incorporando las micelas dentro de la estructura polimérica. Posteriormente el tensioactivo es extraído (creando la mesoporosidad) a 70 °C con etanol y el TiO₂ amorfo es convertido en anatasa con un tratamiento ácido. La extracción y la cristalización se llevan a cabo simultáneamente.

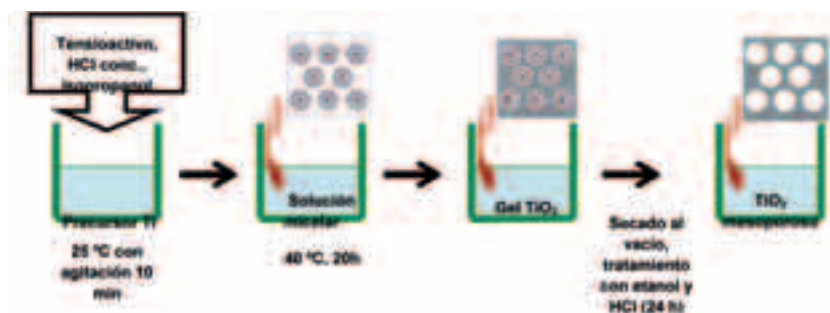


Figura 8. Esquema de la preparación de TiO₂ mesoporoso en soluciones micelares. Basado en el método de Serrano et al. [39].

Se han obtenido materiales con una superficie específica de la orden de 250 m²/g., determinada por porción de nitrógeno (método BET). Los materiales obtenidos se han caracterizado mediante difracción de rayos X (XRD), con la finalidad de caracterizar la estructura cristalina. Los resultados permiten afirmar que dichos materiales poseen estructura de anatasa (Figura 9).

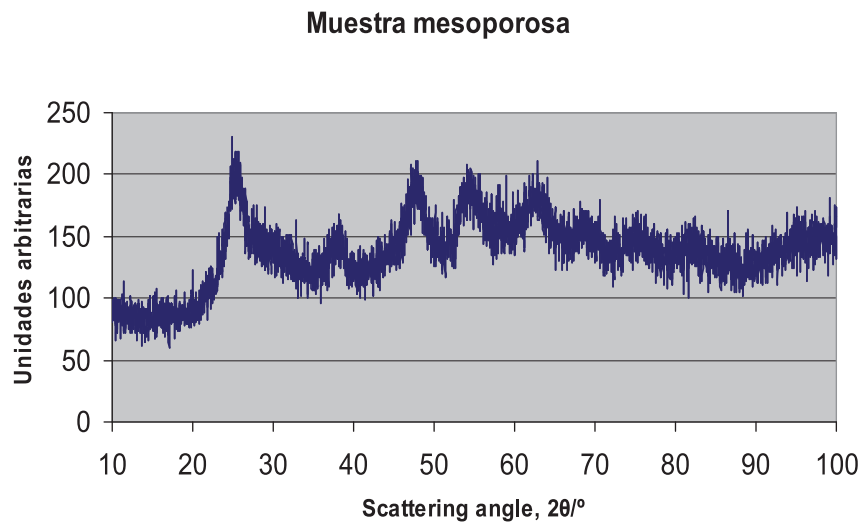


Figura 9. Espectro de difracción de rayos X de TiO₂.

En la Figura 9 se observan los picos correspondientes a anatasa. Sin embargo, dichos picos poseen poca intensidad, lo que demuestra la existencia de una componente amorfa.

En numerosas aplicaciones industriales, como por ejemplo en catálisis, procesos de purificación, filtración, etc., se requieren materiales con elevadas superficies específicas. Para estas aplicaciones, actualmente se utilizan zeolitas. Sin embargo, las zeolitas poseen el inconveniente de poseer volúmenes de poro demasiado pequeños (< 2 cm³g⁻¹), que impiden su utilización en procesos que impliquen moléculas grandes (enzimas, polímeros, etc.).

Recientemente, los materiales que poseen estructuras duales meso- y macroporosas (es decir, distribución bimodal de tamaño de poro) están siendo el centro de una gran atención, tanto científica como tecnológica. Estos materiales combinan las ventajas de poseer excelentes permeabilidades, debidas a la presencia de los macroporos, con elevadas superficies específicas, debido a la presencia de mesoporos en las paredes que delimitan los macroporos. Debido a estas propiedades duales, los materiales meso/macroporosos pueden poseer una gran importancia en numerosas aplicaciones industriales, tales como catálisis.

Síntesis de TiO₂, con estructura dual meso/macroporosa, utilizando emulsiones concentradas.

El método utilizado utiliza espumas de poliestireno macroporosas sintetizadas a partir de Emulsiones altamente concentradas de tipo agua en aceite para impregnarlas con una solución de precursor de titanio [40]. La calcinación alcanza los 400 °C, lo que permite obtener la forma polimórfica anatasa. La Figura 10 muestra la imagen, obtenida por microscopía electrónica de barrido, de TiO₂ meso/macroporoso.

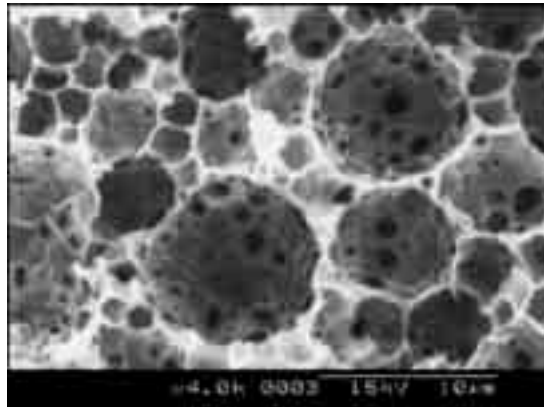


Figura 10. Imágenes obtenidas por SEM del TiO₂ meso/macroporoso.

La estructura cristalina de los materiales ha sido estudiada mediante XRD. La Figura 11 presenta el espectro obtenido para una muestra calcinada a 400°C.

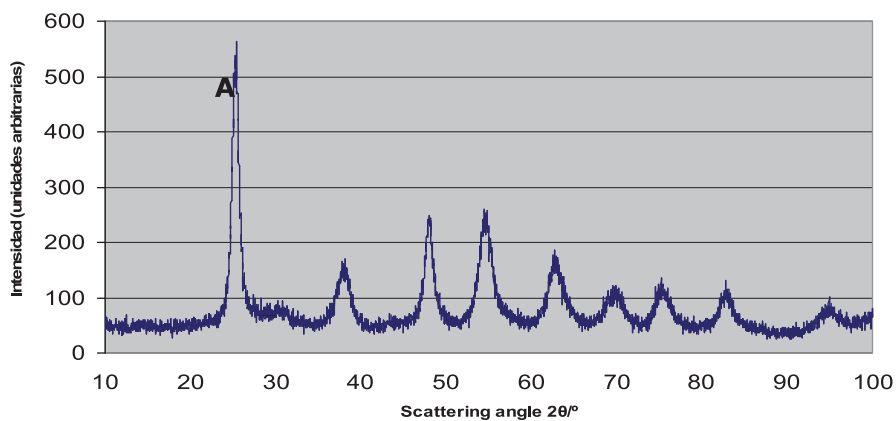


Figura 11. Espectro de difracción de rayos X a ángulo grande de una muestra calcinada a 400°C. (A = pico correspondiente a anatasa, R = pico correspondiente a rutilo).

El espectro de la Figura 11 indica que el TiO₂ estudiado posee estructura cristalina de anatasa, con una pequeña componente de rutilo. Se considera que esta es una combinación óptima para alcanzar buenas propiedades fotocatalíticas. Ello ha sido confirmado por CARTIF, mediante la realización de ensayos de actividad fotocatalítica.

APLICACIONES

Existe un amplio abanico de aplicaciones potenciales de este material para solucionar problemas de contaminación en atmósferas interiores (síndrome del edificio enfermo), degradación de compuestos químicos (como plaguicidas), tratamiento de aguas y tratamiento de gases entre otros.

A continuación se exponen algunas aplicaciones de este material [1]:

Tratamiento del aire del interior de edificios

La fotocatalisis heterogénea podría convertirse en el método más adecuado para el tratamiento de atmósferas interiores que contienen bajos niveles de contaminantes, pero con consecuencias graves para la salud de las personas [41]. Se ha utilizado para el tratamiento de este tipo de atmósferas, entre otras técnicas, la adsorción de contaminantes sobre carbón activo. En este proceso no destructivo los contaminantes se acumulan en la superficie del adsorbente hasta agotarlo. Los cartuchos de carbón activo se deben regenerar periódicamente, obteniéndose una nueva fase contaminada con altas concentraciones que precisa de posterior tratamiento.

Pichat y colaboradores [42], Peral y colaboradores [43,44] y Sánchez y colaboradores [45,46] apuntan a la utilización de la fotocatalisis heterogénea en fase gas para la desodorización de corrientes de gases o de atmósferas cerradas tales como los gases recogidos en los túneles.

Desinfección

En una serie de trabajos de divulgación, Fujishima y colaboradores [47] reflejan el poder bactericida de la fotocatalisis. El tema también fue estudiado en aguas entre otros por Ohgaki y colaboradores [48] y Kersters y colaboradores [49].

En aire, la estrategia básica consiste en fijar las bacterias en una superficie fotocatalíticamente activa para su irradiación. Jacoby y colaboradores [50] depositan *E. Coli* sobre superficies impregnadas de TiO_2 y consiguen su fotooxidación en aire a CO_2 , proporcionando evidencias de la oxidación total de la materia orgánica constituyente de estas células. Apuntan la idea de que una superficie fotocatalíticamente activa sea utilizada para la desinfección acoplada en un sistema de purificación de aire.

Tratamiento de olores

Las plantas de tratamiento de lodos y de aguas residuales urbanas y/o industriales, emiten olores causados por bajas concentraciones de compuestos que contienen azufre, tales como mercaptanos, sulfuros orgánicos, disulfuros y ácido sulfhídrico, y compuestos nitrogenados como aminas y piridinas.

Canela y colaboradores [51] pudieron destruir en presencia de O_2 hasta el 99% de sulfuro de hidrógeno con $\text{TiO}_2/\text{UV-Vis}$ en el rango de concentraciones entre 33 y 855 ppmv. El catalizador no se inactiva en el tiempo ensayado cuando la concentración de H_2S es de 217 ppmv, pero sí para altas concentraciones, tales como 600 ppmv. El principal subproducto de la reacción, el ión sulfato, se deposita en su mayoría sobre el catalizador.

Tratamiento de suelos y aguas contaminadas

Los suelos contaminados pueden ser tratados mediante extracción con vapor seguido del tratamiento fotocatalítico de este vapor. En esta línea hay que apuntar el trabajo realizado por Changrani y colaboradores [52] de integración del proceso de oxidación fotocatalítica para depuración de aguas de acuíferos.

Aplicación del TiO_2 a nivel industrial

La fotocatalisis parece no ser una técnica adecuada para el tratamiento de efluentes gaseosos concentrados, como son la mayoría de los gases de emisión industrial. El catalizador tiende a quedar rápidamente saturado, si no pasivado, y su rendimiento es bajo. Pichat y colaboradores [42], en una extrapolación presumiblemente sobredimensionada, calculan que se requieren lámparas de UV con una potencia eléctrica de 10 KW para eliminar un contaminante presente en un efluente industrial gaseoso en concentraciones de alrededor de 25 ppmv, con un caudal gaseoso de $100 \text{ m}^3/\text{h}$.

En los últimos años se ha prestado mucha atención, fundamentalmente en Japón [53], a los materiales autolimpiables, como ventanas y baldosas impregnadas con TiO_2 y utilizadas en túneles

con circulación de vehículos, baños, etc. Se presentan buenos resultados en la eliminación de manchas de grasa sobre vidrios impregnados con TiO_2 , eliminación de capas de ácidos esteárico y palmítico depositados en la misma clase de material, así como en el humo y olores del tabaco.

Murata [13], Yumoto y colaboradores. [14], Fukaya y colaboradores. [16] y Hashimoto y colaboradores [54] demuestran que las superficies activas fotocatalíticamente pueden eliminar óxidos de nitrógeno generados por el tráfico. Se han creado nuevos materiales autolimpiables basados en TiO_2 que se utilizan ya en túneles, en losetas del pavimento en interior y exterior de edificios y en los vidrios que cubren los sistemas de iluminación en ciudades. Fujishima [55] usó el fotocatalizador TiO_2 para la prevención de los efectos de la contaminación en edificios bajo irradiación solar, y Murata [56] trató losetas de pavimento con esta misma finalidad.

En bibliografía se encuentran trabajos sobre la aplicación del TiO_2 en materiales cementicios tipo cemento Portland, sobre vidrios y baldosas. Actualmente ya se encuentran en el mercado distintos materiales protegidos bajo patente que utilizan las propiedades fotocatalíticas del dióxido de titanio.

En la Tabla 1 se recogen algunos de los materiales que han sido desarrollados con fotocatalizador soportado.

Compañía	País	Comentario	Ref.
TOTO	Japón	Desarrolló "Hydrotech ® " que son baldosas con propiedades autolimpiantes	[57]
Murakami Corporation	Japón	Empresa que ha desarrollado espejos con las propiedades de hidrofiliidad	[58]
Pilkington Glass plc	Reino Unido	La mayor compañía que ha desarrollado cristales autolimpiantes (Activ™)	[59]
Pittsburgh Plate Glass Co. (PPG)	Estados Unidos	Ha desarrollado cristales autolimpiantes (SunClean™)	[60]
AFG	Estados Unidos	Ha desarrollado cristales autolimpiantes (Radiance-Ti™)	[61]
Nippon Sheet Glass	Japón	Ha patentado un cristal autolimpiante (sin nombre comercial)	[62]
Taylor Made System	Estados Unidos	Produce cristales marinos autolimpiantes	[63]
Kawasaki Heavy Industries Ltd.	Japón	Produce Folium™, para la purificación de aire, la fotoesterilización y láminas autolimpiantes.	[64]
Nippon Soda Corporation	Japón	Desarrollaron un catalizador de TiO_2 para un amplio rango de aplicaciones incluyendo cristales autolimpiables.	[65]
Tekenaka Corporation	Japón	Recientemente han lanzado Sparkt®, producto que contiene TiO_2 y con propiedades antibacterianas y que puede ser utilizado para prevenir olores y reducir los NO_x .	[66]

Tabla 1. Materiales autolimpiantes a nivel Industrial

Actualmente la compañía Italcementi comercializa el producto TxActive® , un principio activo fotocatalíticamente que utilizado en productos de cemento tiene la capacidad de reducir el nivel de sustancias contaminantes orgánicas e inorgánicas presentes en el aire, además de contar con propiedades autolimpiantes, aportando a la construcción una nueva dimensión, como es la capacidad de descontaminar las superficies exteriores de los edificios o de los pavimentos [67].

Por otra parte la compañía EUROVIA está aplicando el producto denominado Noxer® [68] como recubrimiento de muros, pavimentos y suelos cuya principal función es la degradación fotocatalítica de los gases NO_x, procedentes principalmente de los tubos de escape de los coches, utilizando el TiO₂ como principio fotocatalítico para la degradación de este tipo de contaminantes. Este producto se está aplicando principalmente en Francia.

Se ha revisado en bibliografía artículos en los cuales hacen referencia a la aplicación de TiO₂ en materiales como son cemento y/o hormigón [30,69,70], baldosas de interior y de exterior [70,71], vidrios [69,70,72] y plásticos y/o fibras de vidrio [30,71,74]. Y en ninguno de ellos se hace referencia al estudio de incompatibilidad del material soporte con el uso del TiO₂ como material fotocatalítico.

CONCLUSIONES

A continuación se listarán las conclusiones a las que se ha llegado después del trabajo de investigación realizado:

El Dióxido de Titanio (TiO₂) empleado como fotocatalizador, es un producto limpio, fotoestable y sin repercusión negativa sobre el Medio Ambiente.

Los materiales con estructuras duales meso- y macroporosas poseen una gran importancia tecnológica por sus numerosas aplicaciones. Estos materiales poseen simultáneamente elevados volúmenes de poro y altas superficies específicas. Distintos métodos de preparación han sido ya descritos y se encuentran disponibles en la bibliografía.

Las propiedades fotocatalíticas de los materiales pueden depender tanto de la morfología del material (granulometría, porosidad, superficie específica, etc...) como de su naturaleza química y cristalina (pureza, estructura de anatasa o rutilo, etc...).

El material de dióxido de titanio obtenido posee una distribución bimodal de tamaño de poros, con macroporos y mesoporos.

La densidad final obtenida en el material de TiO₂ es ≈ 0,2 g/ml y el volumen total de poro de ≈ 5.2 ml/g.

El material sintetizado hasta el momento en la etapa anterior presenta una alta superficie específica (150 m²/g) debido a la presencia de mesoporos, y se confirma que es anatasa mediante espectroscopia Raman.

La fotocatalisis es una tecnología ampliamente estudiada a escala de laboratorio y piloto y que existen aplicaciones industriales de la misma tanto para el tratamiento de aire y agua contaminados.

Recientemente aparece un gran interés por combinar este catalizador con diferentes materiales y substratos empleados en la construcción y obra civil, para aprovechar sus propiedades oxidantes, desinfectantes y de auto-limpieza.

No se han encontrado ni referencias ni patentes, ni a nivel de laboratorio ni de aplicaciones industriales en las que se combinen el asfalto de las carreteras con el TiO₂ para dotar al pavimento de las propiedades que aporta dicho fotocatalizador y conseguir que parte de la contaminación producida por el tráfico rodado sea eliminada por la propia carretera, objetivo que se busca en este proyecto.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Blesa y col. "Eliminación de contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea". (2001). <http://www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/cyted/default.htm>
- [2] W.H. Glaze, *Environ. Sci. Technol.*, 21, 224-230 (1987).
- [3] W.H. Glaze, J.W. Kang y D.H. Chapin, *Ozone Sci. & Technol.*, 9, 335-352 (1987).
- [4] Mills, S. Le Hunte. "An overview of semiconductor photocatalysis". *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 108 (1997) 1.
- [5] P.C. Gravelle, F. Juillet, P. Meriaudeau y S.J. Teichner, *Discuss. Faraday Soc.*, 52, 140 (1971).
- [6] M. Formenti, F. Juillet, P. Meriaudeau y S.J. Teichner, *Chem. Technol.*, 1,680 (1971).
- [7] N. Djeghri y S.J. Teichner, *J. Catal.*, 62, 99 (1980).
- [8] N. Djeghri, M. Formenti, F. Juillet y S.J. Teichner, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 58, 185 (1974).
- [9] S.J. Teichner, M. Formenti y M. Schiavello, Reidel Publishing Company, 457-489 (1985).
- [10] J. Cunningham, B.K. Hodnett, M. Ilyas y E.L. Leahy, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 72, 283 (1981).
- [11] S. Dindar, J. Icli. "Unusual photoreactivity of zinc oxide irradiated by concentrated sunlight". *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 140 (2001) 263.
- [12] C. Kormann, D.W. Bahnemann, M.R. Hoffmann. "Environmental photochemistry: Is iron oxide (hematite) an active photocatalyst? A comparative study: -Fe₂O₃, ZnO, TiO₂". *J. Photochem. Photobiol. A* 48 (1989) 161.
- [13] Murata, Y., *Journal of the Society of Inorganic Materials*, 7 (284), 50 (2000).
- [14] Yumoto, H., Inoue, T., Li, S.J., Sako T., y Nishiyama, K., " Application of ITO films to photocatalysis" *Thin Solid Films*, 345(1), 38 (1999).
- [15] Takeuchi, K., *Taiki Kankyo Gakkaishi*, 33(3), 139 (1998).
- [16] Fukaya, M., Taoda, H., Watanabe, E., Nonami, T., Iseda, K., Kato, K., Kunieda S., y Kato, S., *Aichi*, 28, 11 (1997).
- [17] Ichiura, H., Kitaoka, T., Tanaka, H.. "Photocatalytic oxidation of NO_x using composite sheets containing TiO₂ and a metal compound". *Chemosphere* 51, 855 (2003).
- [18] B. Pal, G. Nogami y M. Sharon, *Materials Chemistry and Physics*, 59(3), 254-261 (1999).
- [19] A.V. Vorontsov, I.V. Stoyanova, D.V. Kozlov, V.I. Simagina y E.N. Savinov, *Journal of catalysis*, 189(2), 360-369 (2000).
- [20] A.I. Cardona, B. Sánchez, A. Bahamonde y P. Avila, *Actas SECAT'99* (1999).
- [21] P. Sawunyama, A. Yasumori y K. Okada, *Materials Research Bulletin*, 33(5), 795-801 (1998).
- [22] L. Cao, A. Huang, F.J. Spiess y S.L. Suib, *Journal of catalysis*, 188(1), 48-57 (1999).
- [23] K.Y. Kim y S.B. Park, *Journal of the Korean Institute of Chemical Engineers*, 36(1), 116-119 (1998).

- [24] E. Vigil, L. Saadoun, R. Rodriguez-Clemente, J.A. Ayllón y X. Domenech, *Journal of materials science letters*, 18, 1067-1069 (1999).
- [25] H. Tahiri, N. Serpone y R. Le van Mao. "Application of concept of relative photonic efficiencies and surface characterization of a new titania photocatalyst designed for environmental remediation". *J. Photochem. Photobio A: Chem.*, 93, 199 (1996).
- [26] J. Liqiang, X. Baifu, Y. Fulong, W. Baiqi, S. Keying, C. Weimin, F. Honggang. "Deactivation and regeneration of ZnO and TiO₂ nanoparticles in the gas phase photocatalytic oxidation of n-C₇H₁₆ or SO₂". *Appl. Catal. A: General* 275 (2004) 49-54.
- [27] C. N. Rao, S. R. Yoganarasimhan, P. A. Faeth, "Mechanism of Crystal Structure Transformations:II", *Trans. Faraday Soc.* 57, 504 (1961).
- [28] L. Edelson, A. Glaeser, "Role of Particle Substructure in the Sintering of Monosized Titania", *J. Am. Ceram. Soc.* 71, 225 (1989).
- [29] R. D. Shannon, J. A. Pask, "Kinetics of the Anatase-Rutile Transformation", *J. Am. Ceram. Soc.*, 48, 391 (1965).
- [30] U. Diebold. "The Surface Science of Titanium Dioxide". *Surf. Sci. Report* 48, 53 (2003).
- [31] G.V. Samsonov, Ed., *The oxide Handbook*, IFI/Plenum, New York, 1982.
- [32] Highly Dispersed Metallic oxides Produced by Aerosil Process; Degussa Tech. Bull. Pigm. 56, 13 (1990)
- [33] Terho, K. Preparation of multifunctional coating material and their application; VTT Publication 499: ESPOO, 2003.
- [34] Chen, S.F., Zhao, M.Y., Tao, Y.W. Photocatalytic degradation of organophosphorus pesticides using TiO₂ supported on fiberglass. *Microchem. J.* 54, 54 (1996).
- [35] Dalton, J.S., Janes, P.A., Nicholson, J.A., Hallam, K.R., Allen, G.C. "Photocatalytic oxidation of NO_x gases using TiO₂: a surface spectroscopic approach". *Environ. Pollut.* 120, 415 (2002).
- [36] D.W. Jonson, *Cramic Bulletin*, 64 (1985), 1597
- [37] C.J. Brinker, "The Colloid Chemistry of Silica", ed. H. Bergna, *Advances in Chemistry Series*, Vol. 234, ACS, Washington 81994), 361-402.
- [38] Attia, Y.A. *Sol-gel Processing and Applications*; Plenum Press: New York, 1994.
- [39] D. P. Serrano, G. Calleja, R. Sanz, P. Pizarro, *Chem. Commun.* (2004), 1000
- [40] H. Maekawa, J. Esquena, S. Bishop, C. Solans, B. F. Chmelka. *Adv Mater*, 15 (2003), 591-596.
- [41] J. Peral, X. Domènech y D.F. Ollis, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 70, 117 (1997).
- [42] P. Pichat, J. Disdier, C. Hoang-Van, D. Mas, G. Goutailler, Gaysse, *Catalysis Today*, 63, 363-369 (2000).
- [43] J. Peral y D.F. Ollis, *J. Molec. Catal.* 115, 347 (1997).
- [44] J. Peral y D.F. Ollis, "Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air", 741. D.F. Ollis y H. Al-Ekabi H. Editores, Elsevier, 1993.
- [45] B. Sánchez, A.I. Cardona y M. Romero, *CYTED Subprog. V*, 73-79 (1998).

- [46] B. Sánchez, A.I. Cardona y P. Avila, V Congreso Nac. de M. A, P. Cong. y Exp. Madrid (2000).
- [47] A. Fujishima, K. Hashimoto y T. Watanabe, Photocatalysis. Fundamentals and Appl. BKC, Inc., 24-37 (1999).
- [48] S. Ohgaki, M. Otaki, H. Katayama, K. Oguma y T. Hirata, Tokyo Daigaku Kogakubu Sogo Shikenjo Nenpo, 58, 65-70 (2000).
- [49] I. Kersters, T. De Keyser y W. Verstraete, Indian Journal of Engineering and Materials Sciences, 5(4), 211-216 (1998).
- [50] W.A. Jacoby, P.C. Maness, E.J. Wolfrum y D.M. Blake, Environmental Science & Technology, 32(17) 2650-2654 (1998).
- [51] M.C. Canela, R.M. Alberici y W.F. Jardim, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 112, 73-80 (1998).
- [52] R. Changrani, G.B. Raupp y Turchi, C. Report PB-99-127920/XAB (1998).
- [53] A. Fujishima, K. Hashimoto y T. Watanabe, Photocatalysis. Fundamentals and Appl. BKC, Inc., 24-37 (1999).
- [54] A. Fujishima, K. Hashimoto y T. Watanabe, Photocatalysis. Fundamentals and Appl. BKC, Inc., 24-37 (1999).
- [55] A. Fujishima, Taiyo Enerugi, 26(2), 2-6 (2000).
- [56] Y. Murata, Semento Konkurito (Cement and Concrete), 622, 32-37 (1998).
- [57] www.toto.co.jp/en/index.him.
- [58] www.murakami-kaimeido.co.jp/english/mirror/mirror_e_tech_hcm.html.
- [59] <http://www.pilkington.com/pilkington/international+products/activ/default.htm>.
- [60] www.ppg.com/gls_sunclean/features.htm.
- [61] <http://www.afgglass.com/products/radianceti.asp>.
- [62] www.nsg.co.jp.
- [63] <http://www.taylormadegroup.com/0302prages/So1ar%20Control%20Glassmail.htm>.
- [64] www.khi.co.jp/fohium/index_e.html.
- [65] www.nippon-soda.co.jp/e/ar2001/SPD.htm.
- [66] www.takenaka.co.jp/takenaka_e/haccp_e/tech/4/tech0.html.
- [67] <http://www.italcementigroup.com/ENG/Media+and+Communication/News/Corporate+events/20060228.htm>
- [68] <http://www.eurovia.fr/fr/produit/136.aspx>
- [69] M. Lackhoff, X. Prieto, N. Nestle, F. Dehn, R. Niessner. "Photocatalytic activity of semiconductor-modified cement. Influence of semiconductor type and cement ageing". Appl. Catal. B: Environ. 43, 205 (2003).

[70] A. Strini, S. Cassese, L. Schiavi. "Measurement of benzene, toluene, ethylbenzene and o-xylene gas phase photodegradation by titanium dioxide dispersed in cementitious materials using a mixed flow reactor". Appl. Catal. B: Environ. 61, 90 (2005).

[71] A. Mills, S.K. Lee. "A web-based overview of semiconductor photochemistry-based current commercial applications". J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 152, 233 (2002).

[72] Eric Puzenat, Pierre Pichat. "Studying TiO₂ coatings on silica-covered glass by O₂ photo-sorption measurements and FTIR-ATR spectrometry Correlation with the self-cleaning efficacy". J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 160 127 (2003).

[73] W.Y. Choi, J.Y. Ko, H.W. Park, J.S. Chung, "Investigation on TiO₂-coated optical fibers for gas-phase photocatalytic oxidation of acetone", Appl. Catal. B: Environ. 31 (2001) 209.

[74] R.L Pozzo, M.A Baltanas, A.E Cassano. "Supported titanium oxide as photocatalyst in water decontamination: state of the art". Catal Today 39, 1997, 219.

AGRADECIMIENTOS

La realización del Proyecto Fénix www.proyectofenix.es ha sido posible gracias a la contribución financiera del Centro para el Desarrollo Tecnológico e Industrial (CDTI) dentro del marco del programa Ingenio 2010 y, más concretamente, a través del Programa CENIT. Las empresas y centros de investigación que participan en el Proyecto desean mostrar su gratitud por dicha contribución.

Los autores quieren agradecer a todas las organizaciones y empresas participantes del Proyecto Fénix: Centro de Investigación Elpidio Sánchez Marcos (CIESM), Centro Zaragoza, Construcciones y Obras Llorente (Collosa), Ditecpesa, Asfaltos y Construcciones Elsan, Intrame, Pavasal, Repsol YPF, Sacyr, Serviá Cantó, Sorigué, CARTIF, CEDEX, CIDAUT, CSIC (IIQAB), GIASA, Intromac, Labein, Universidad de Alcalá de Henares, Universidad Carlos III de Madrid, Universidad de Castilla La Mancha, Universidad de Huelva, Universidad de Cantabria, Universidad Politécnica de Cataluña, Universidad Politécnica de Madrid, y a sus numerosos colaboradores cuya capacidad de trabajo y eficacia están permitiendo el desarrollo de este Proyecto en un ambiente de cooperación.



PARTICIPANTES DEL PROYECTO FÉNIX
(REUNIÓN MID TERM MEETING – JUNIO 2009)



