

ENVEJECIMIENTO FOTO-OXIDATIVO DE BETUNES ASFÁLTICOS.

C.Cortés, J.M. Cadenas
Servià Cantó S.A., Spain, CCORTESFU@FCC.ES
A. Pérez Repsol, Spain
A.Costa Elsan, Spain
J. Garcia Sacyr, Spain
J. FerosoCARTIF, Spain
J. EsquenalQAC-CSIC, Spain
Juan José Potti Project FENIX Coordinator, Spain

RESUMEN

El término envejecimiento se refiere a la evolución lenta y la alteración irreversible de las propiedades físico-químicas del material bituminoso. Los primeros estudios, realizados a principios del siglo pasado, se centraron en desarrollar métodos y pruebas para comprobar la evolución de las características de la mezcla mediante la simulación de los efectos del clima. A menudo, el efecto causado por la radiación solar no está incluido en las simulaciones de envejecimiento del asfalto. Sin embargo, el efecto causado por la radiación en la mezcla a nivel molecular, puede acelerar los procesos de envejecimiento térmico en el pavimento o modificar las mezclas asfálticas para la sensibilidad de agua.

Existen estudios que establecen que la radiación ultravioleta afecta de manera diferente según el origen de los asfaltos. Otros estudios aseguran que los efectos del envejecimiento se encuentran en los primeros 5 mm. Por último, se ha demostrado en un estudio realizado con asfaltos que la UVB (280-315 nm), es la radiación más perjudicial para las mezclas.

En el presente artículo se presenta un método sistemático de evaluación química del envejecimiento acelerado ante la radiación ultravioleta de diferentes betunes asfálticos, mediante el cual se evalúa el posible efecto anti-envejecimiento de diferentes aditivos.

1. INTRODUCCIÓN

El término envejecimiento se refiere al fenómeno global de evolución lenta e irreversible de la alteración de las propiedades físico-químicas del material. El envejecimiento de asfaltos y mezclas asfálticas se lleva estudiando desde principios del siglo pasado (Dow, (1903) como se cita en Bell [1]). Las primeras investigaciones iban enfocadas al desarrollo de métodos y ensayos que relacionaran la evolución de las propiedades del ligante en servicio, mediante pruebas que simularan los efectos de la intemperie en condiciones aceleradas. A menudo, el efecto causado por la radiación solar no se incluye en las simulaciones de envejecimiento de asfaltos en laboratorio. Sin embargo, el efecto causado por la radiación, a nivel molecular del betún, puede además acelerar los propios procesos de envejecimiento térmico en el pavimento o alterar la sensibilidad al agua de las mezclas asfálticas, en las capas de rodadura.

Bocci et al [2] establecieron que la radiación ultravioleta afecta de manera diferente de acuerdo al origen de los asfaltos. Hugo et al, 1985[3], encontró efectos de endurecimiento dentro de los primeros 5 mm y los compara con viscosidades 2 mm más profundas. Finalmente Afanasieva et al, 2002 [4], indicaron, en un estudio realizado empleando asfaltos colombianos, que la radiación tipo UVB es la que causa un mayor daño sobre las

mezclas. Dentro de la fracción UV, la más dañina para la conservación del asfalto es la fracción UV-B (280-315 nm).

Las principales causas de envejecimiento de un betún son la pérdida de volátiles y la oxidación de ciertas moléculas con la formación de interacciones fuertes entre grupos que contienen oxígeno. La luz ultravioleta (fotodegradación) y la evaporación (volatilización) contribuyen al envejecimiento [5].

Cuando un betún envejece a través de procesos de oxidación, los puntos potencialmente activos de las moléculas (como hidrógenos bencílicos y sulfuros alifáticos) se convierten a través de su reacción con oxígeno en puntos polares (carbonilos y sulfóxidos respectivamente). Estos puntos polares contribuyen a aumentar las interacciones polar-polar conduciendo a un aumento de la viscosidad. Después de la oxidación, muchas de las interacciones polar-polar conducen a la formación de cadenas, provocando una mayor ganancia en la viscosidad y mayores índices de envejecimiento a través de procesos de polimerización o condensación. Los efectos de la oxidación de la estructura del betún se pueden resumir en:

- Deshidrogenación
- Oxidación de sulfuros de alquilo a sulfóxidos
- Oxidación de carbonos bencílicos a carbonilos
- Ruptura de cadenas con la consiguiente formación de ácidos orgánicos.

Estos procesos conducen al aumento de la aromaticidad, de la polaridad, de la acidez y a la condensación de las moléculas. Los grupos funcionales que sufren en mayor medida la oxidación son los carbonilos y sulfóxidos. Estos cambios que se producen en un betún durante su envejecimiento pueden ser estudiados mediante espectroscopía de infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) que indica la presencia o ausencia de grupos funcionales [5].

En este estudio se va a investigar si las nanopartículas de TiO_2 son capaces de disminuir los efectos negativos de la radiación UV sobre el betún. Para esto se ha realizado un exhaustivo estudio de radiación sobre diferentes tipos de betún y también sobre betunes modificados con diferentes aditivos.

2. DESCRIPCIÓN DE LA INSTALACIÓN EXPERIMENTAL Y DEL MÉTODO ANALÍTICO

La técnica analítica elegida para hacer el seguimiento del envejecimiento de los betunes por efecto de la radiación UV ha sido la Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR). El equipo empleado para el desarrollo de esta actividad es un Varian 670 con microscopio 610.

2.1. DESCRIPCIÓN DE LA INSTALACIÓN EXPERIMENTAL Y DEL MÉTODO DE ENVEJECIMIENTO DE BETUNES.

Atendiendo al objetivo marcado para esta actividad la instalación cuenta con los siguientes dispositivos:

- Suministro de aire a presión (mínimo 2 bares). El aire de partida es seco (~ 2% de humedad relativa).
- Medidor y controlador de flujo de aire
- Sistema de humidificación del aire
- Medidor de humedad del aire
- Sistema de control de temperatura

- Cámara de ensayos
- Sistema de irradiación UV

En la Figura 1 se ha recogido un esquema de la instalación diseñada para esta operación.

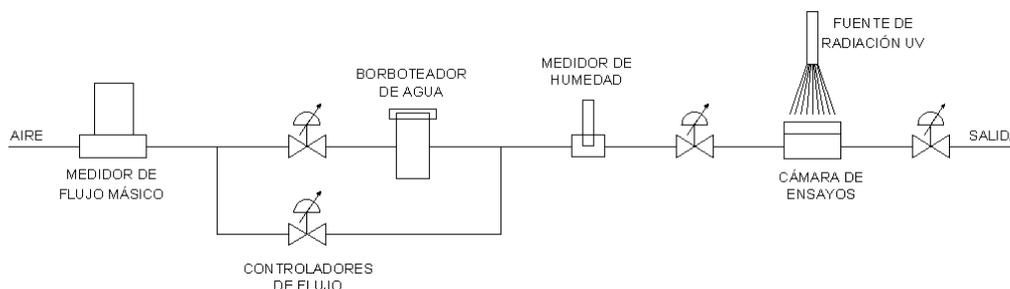


Figura 1: Esquema de la instalación para estudiar el envejecimiento de asfaltos.

El funcionamiento de la instalación se basa en la introducción de aire con un caudal controlado que se modula a través del borboteador de agua para fijar la humedad relativa del mismo. Con este sistema se puede operar en un rango de humedades relativas entre el 3 y el 90%. Una vez estabilizado el flujo se enciende la fuente de radiación y se comenzaría a contar el tiempo de experiencia. Con la instalación experimental se consigue realizar el envejecimiento de los betunes empleando la radiación UV como principal agente inductor en unas condiciones de temperatura, humedad y flujo de aire controladas.

2.2. MÉTODO ANALÍTICO

Existen varios procedimientos para el análisis con FTIR. El primero y el más simple, es el empleo del dispositivo de Reflectancia Total Atenuada (ATR) de punta de diamante del que dispone el equipo. Con este sistema no destructivo simplemente se ha de situar la placa con el betún sobre el dispositivo y tomar la medida. A continuación se puede devolver la placa de betún a la instalación de envejecimiento. Otro de los métodos que se puede emplear consiste en la preparación de una pastilla convencional de KBr con parte del betún extraído de la superficie de la muestra. El último de los métodos consiste en disolver una pequeña muestra de betún tomado de la superficie en tetrahidrofurano (THF) y analizarlo con la celda de líquidos del equipo. Para realizar este estudio se ha empleado el primero de los procedimientos mencionados anteriormente ya que es el método más cómodo y rápido y el único que no es destructivo.

3. EFECTOS DE LA RADIACIÓN UV EN EL BETÚN CON DIFERENTES MODIFICADORES

3.1. EFECTOS DE LA RADIACIÓN UV EN EL BETÚN

En primer lugar se analizó un betún convencional suministrado por REPSOL. Para preparar la muestra simplemente se le calentó a 50 °C y a continuación se extendió sobre un porta de vidrio de los usados comúnmente en microscopía óptica.

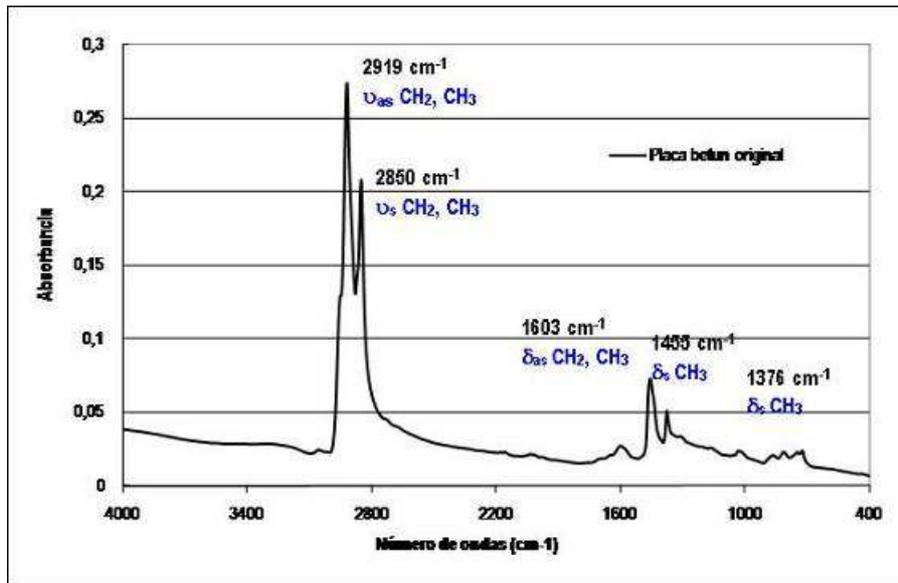


Figura 2: Espectro FTIR de una muestra de betún convencional.

En la Figura 2 se recoge el espectro de una muestra de betún convencional donde se han señalado los principales picos que aparecen y se han identificado los grupos a los que corresponden. A continuación, en la Figura 3 se muestra el espectro FTIR de una muestra de betún preparada igual que la anterior pero sometida a una fuerte radiación UV (5 mW/cm²) durante 90 horas.

La diferencia en los espectros de muestras envejecidas y sin envejecer se observa en la región de vibración de los C-H, C=O y O-H. En el espectro del betún sin envejecer se observan picos alrededor de 2920 y 2851 cm⁻¹ que se asocian a las vibraciones de enlace asimétricas y simétricas del enlace C-H respectivamente. Estas vibraciones se deben a las vibraciones de los C-H y de los CH₂ y CH₃ terminales de las cadenas alifáticas. Asimismo, las bandas correspondientes a la vibración de deformación asimétrica y simétricas de los enlaces C-H de las cadenas alifáticas aparecen alrededor de 1459 y 1376 cm⁻¹, respectivamente.

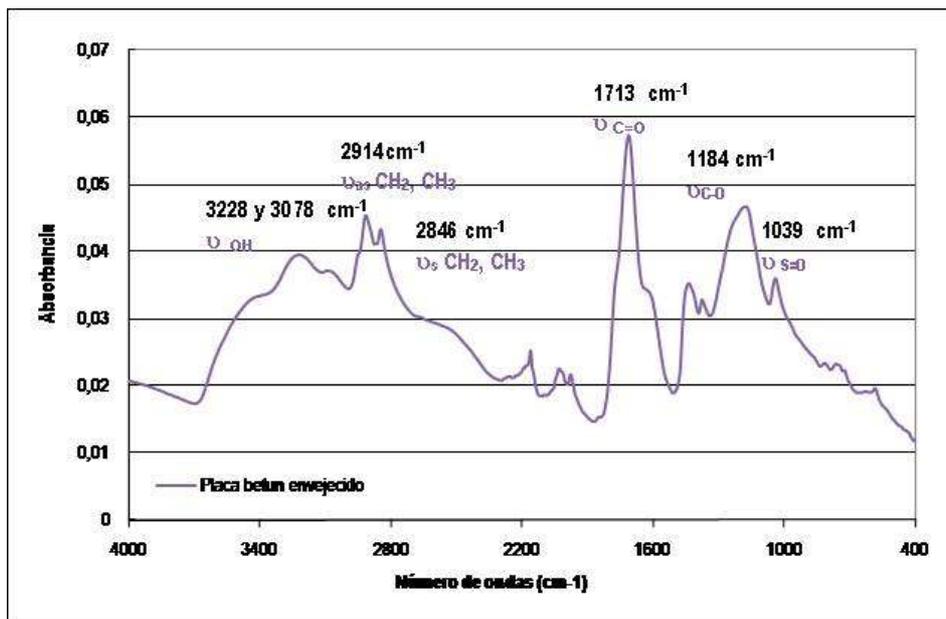


Figura 3: Espectro FTIR de una muestra de betún envejecida.

En el espectro del betún envejecido se observan bandas diferentes a las encontradas para el betún que no ha sido irradiado con UV. En primer lugar aparecen las bandas correspondientes a los enlaces O-H a aproximadamente a 3230 y 3070 cm^{-1} y se incrementa la banda centrada a 1712 cm^{-1} , que se asigna a la vibración de enlace del grupo carbonilo, probablemente cetonas debido a la ausencia de bandas en la zona de 3000 cm^{-1} . Asimismo se observa la aparición de numerosas bandas entre 1300-1000 cm^{-1} que se asocian al enlace C-O. Además, en la muestra de betún envejecida aparece una pequeña banda debida a la presencia de sulfóxidos en la muestra a 1039 cm^{-1} .

A más bajos números de onda aparecen las pequeñas bandas características de los enlaces C-H de los anillos aromáticos. En la Tabla 1 se recogen las bandas y la asignación de los enlaces C-H de los anillos aromáticos.

Tabla 1: Bandas de asignación de los enlaces de vibración de los enlaces C-H de los anillos aromáticos fuera de los planos.

Banda (cm-1)	Asignación
671	6 átomos de H adyacentes
820-720	5 átomos de H adyacentes (monosustituidos)
790-720	4 átomos de H adyacentes (orto-sustituidos)
830-750	3 átomos de H adyacentes (meta y 1,2,3-trisustituidos)
880-780	2 átomos de H adyacentes (para y 1,2,3,4-tetrasustituidos)
935-810	1 átomo de H adyacentes (meta y 1,2,3,5 y 1,2,3,4,5-tetra y pentasustituido)

En el envejecimiento del betún se observa una importante desaparición de las bandas debidas a los CH, la aparición de compuestos oxigenados (ha habido una oxidación de compuestos) y la disminución de aromáticos (las bandas más pequeñas). Comparando los espectros de una muestra de betún nueva y otra envejecida durante 90 horas con una radiación UV alta (Figura 4), se pueden apreciar grandes diferencias en las bandas en las que identifican compuestos oxidados como se ha comentado anteriormente. Además, parece intuirse una disminución en la cantidad de compuestos aromáticos que también estaría provocada por la acción de la radiación UV.

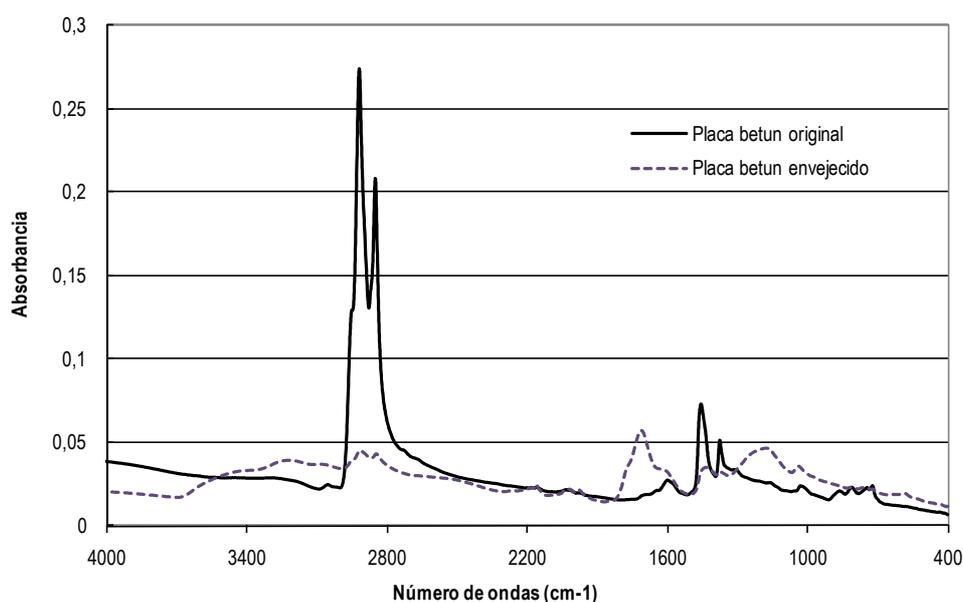


Figura 4: Comparación de los espectros de una muestra de betún nuevo y otra envejecido con radiación UV durante 90 h.

3.2. EFECTOS DE LA RADIACIÓN UV EN EL BETÓN MEZCLADO CON TiO₂ P25

El envejecimiento es un fenómeno físico-químico muy complejo, que consiste fundamentalmente en una pérdida de los componentes más volátiles y en un proceso de oxidación; por tanto, depende de la composición y estructura química del betón y de otros parámetros inherentes a la mezcla bituminosa (huecos de la mezcla, espesor de la película de betón, etc.), así como de las condiciones ambientales (temperatura, radiación solar, humedad, etc.).

De forma general, el oxígeno atmosférico reacciona con los constituyentes más reactivos del betón, dando lugar a reacciones de oxidación, deshidrogenación, condensación y polimerización, lo que provoca alteraciones en su composición química. Estas reacciones son activadas por el efecto de la temperatura, así como por la acción de la radiación solar; el agua de lluvia contribuye al envejecimiento al solubilizar algunos de los compuestos de oxidación. Los cambios de composición química dan lugar a alteraciones en su estructura coloidal, ya que como consecuencia de estas reacciones se produce un aumento del contenido de asfaltenos, y una disminución del contenido de resinas y de los compuestos más aromáticos, lo que conduce a una gelificación progresiva del sistema coloidal. Estas variaciones de composición química y estructura coloidal se traducen en un endurecimiento del betón asfáltico (disminución de la penetración, aumento del punto de reblandecimiento A y B, aumento de la fragilidad, etc.), y en una pérdida del poder aglomerante.

El estudio que se ha realizado es simplemente cualitativo. Para estudiar el efecto de la radiación UV sobre los diferentes betunes modificados se sometieron las placas preparadas con 1%, 5%, 10%, 15% y 20 % de TiO₂ P25, a un envejecimiento mediante radiación ultravioleta de intensidad de 1mW/cm², durante 72, 93, 116, 256 y 300 horas.

Este estudio se centró en el análisis de las vibraciones con mayor interés, que son las debidas a las vibraciones de los enlaces C-H, C=O y S=O. Las regiones de IR de mayor importancia en el proceso de envejecimiento de un betón son las siguientes:

- 1750-1650 cm⁻¹ (área de los carbonilos)
- 1625-1560 cm⁻¹ (área de aromáticos)
- 1050-950 cm⁻¹ (área de sulfóxidos)

En la Tabla 2 se resumen los modos de vibración de los enlaces que se han estudiado.

Tabla 2: Asignación de los modos de vibración de los enlaces C-H, C=O y S=O.

Modos de vibración	Pico (cm ⁻¹)
<i>C-H enlace simétrico en CH₃</i>	2954
<i>C-H enlace en el plano en CH₂</i>	2926
<i>C-H enlace fuera del plano en CH₂</i>	2854
<i>C-H deformación simétrica en CH₃</i>	1376
<i>C-H deformación asimétrica en CH₂ y CH₃</i>	1456
<i>C=C enlace en aromáticos</i>	1605
<i>Grupo funcional</i>	
✓ <i>Amida</i>	1600

✓ Cetona	1590, 1600
✓ amida	1590, 1600
✓ Carboxílico	1600
✓ Pirrol	1605
✓ Eter	1590, 1605
✓ Fenol	1580, 1600
✓ Aromáticos Condensados	1600
<hr/>	
C=O enlace en carbonilos/ carboxílicos	1698, 1704
Grupo funcional	
✓ Amida	1696
✓ Cetona	1675
✓ Ester	1740
✓ Carboxílico (sim y asim)	1707, 1750
✓ Aldehido	1660
<hr/>	
S=O enlaces en sulfóxidos	1032

En las Figura 5 y Figura 10 se recogen los espectros realizados a las muestras original y las modificadas con TiO_2 P25, envejecidas con radiación ultravioleta de intensidad de $1\text{mW}/\text{cm}^2$, durante 72, 93, 116, 256 y 300 horas. Las muestras se han codificado primero con el contenido en tanto por ciento del catalizador TiO_2 P25 seguidas del número de horas a las cuales han estado sometidas a radiación UV, excepto la muestra de Betún original que se ha codificado con la palabra Betún seguida del número las horas a las cuales han estado sometidas a radiación UV.

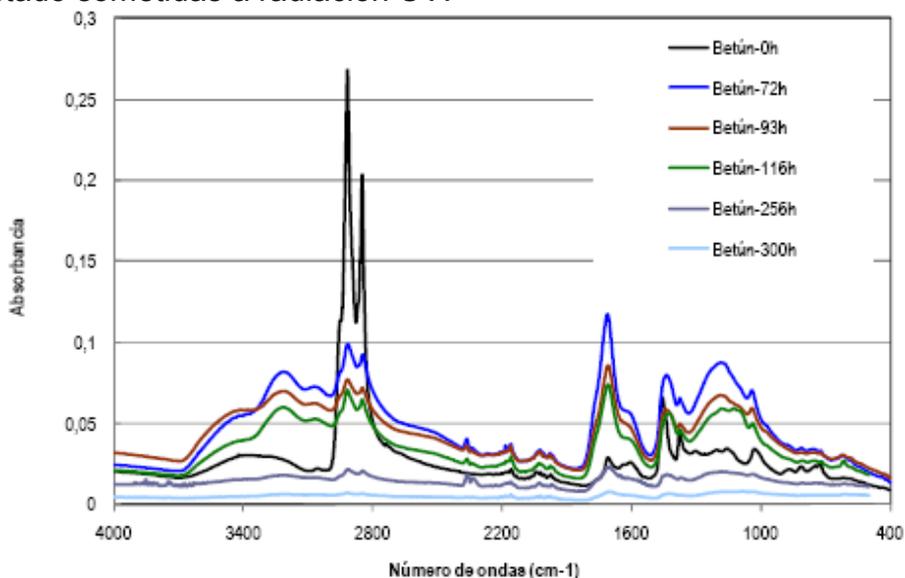


Figura 5: Comparación de los espectros IR de la muestra de betún original y envejecida durante 72, 93, 116, 256 y 300 h con radiación UV ($1\text{mW}/\text{cm}^2$).

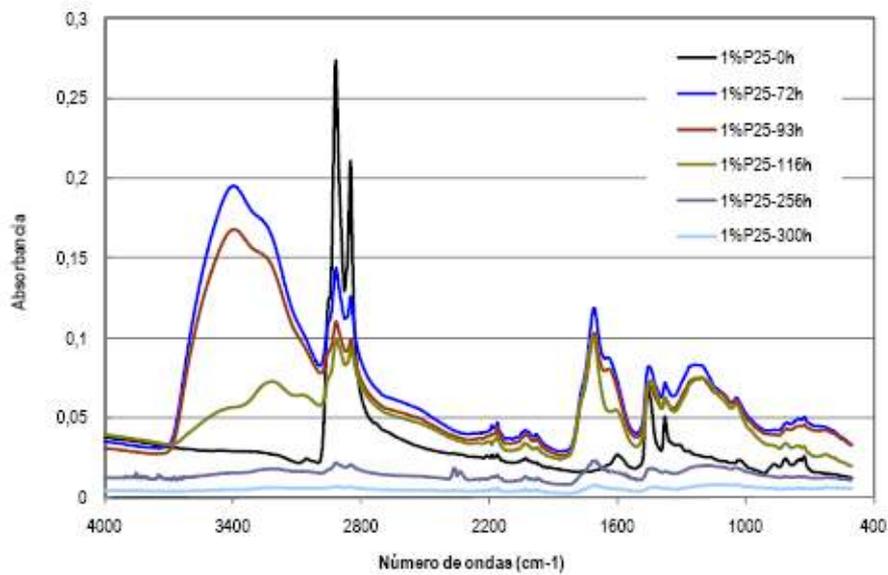


Figura 6: Comparación de los espectros IR de la muestra de betún original mezclada con 1% TiO₂ P25 y envejecida durante 72, 93, 116, 256 y 300 h con radiación UV (1mW/cm²).

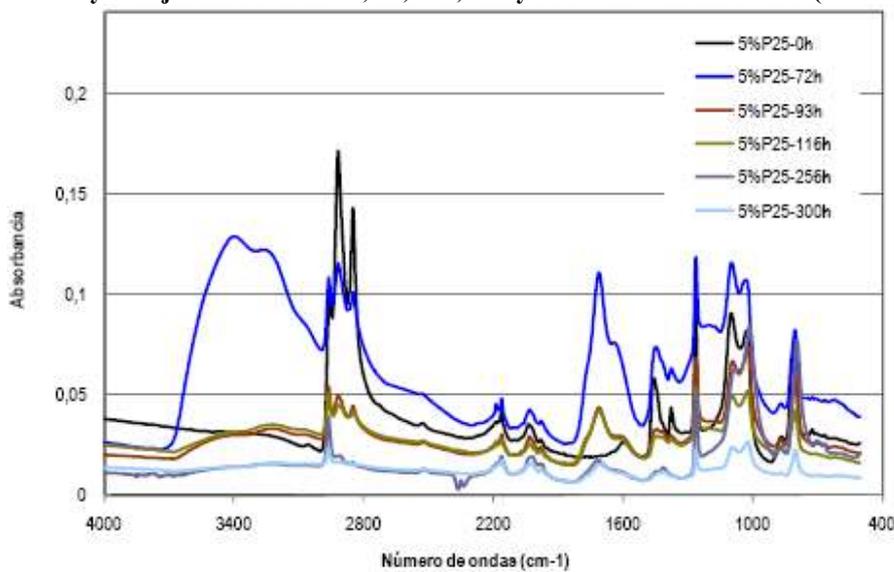


Figura 7: Comparación de los espectros IR de la muestra de betún original mezclada con 5% TiO₂ P25 y envejecida durante 72, 93, 116, 256 y 300 h con radiación UV (1mW/cm²).

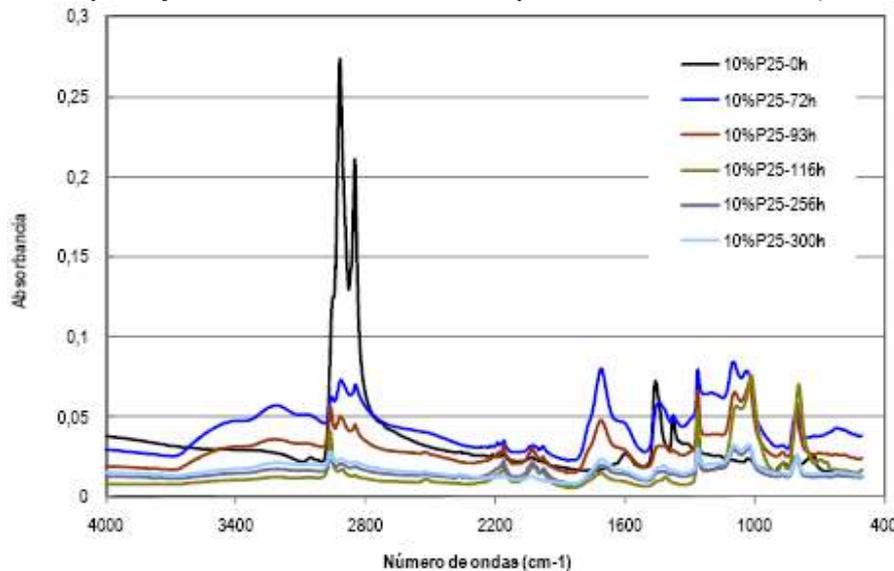


Figura 8: Comparación de los espectros IR de la muestra de betún original mezclada con 10% TiO₂ P25 y envejecida durante 72, 93, 116, 256 y 300 h con radiación UV (1mW/cm²).

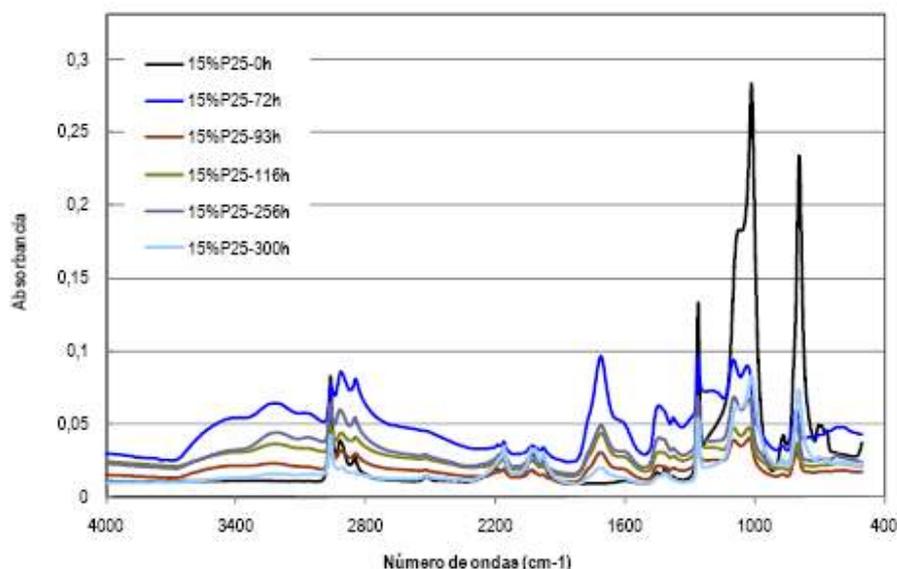


Figura 9: Comparación de los espectros IR de la muestra de betún original mezclada con 15% TiO₂ P25 y envejecida durante 72, 93, 116, 256 y 300 h con radiación UV (1mW/cm²).

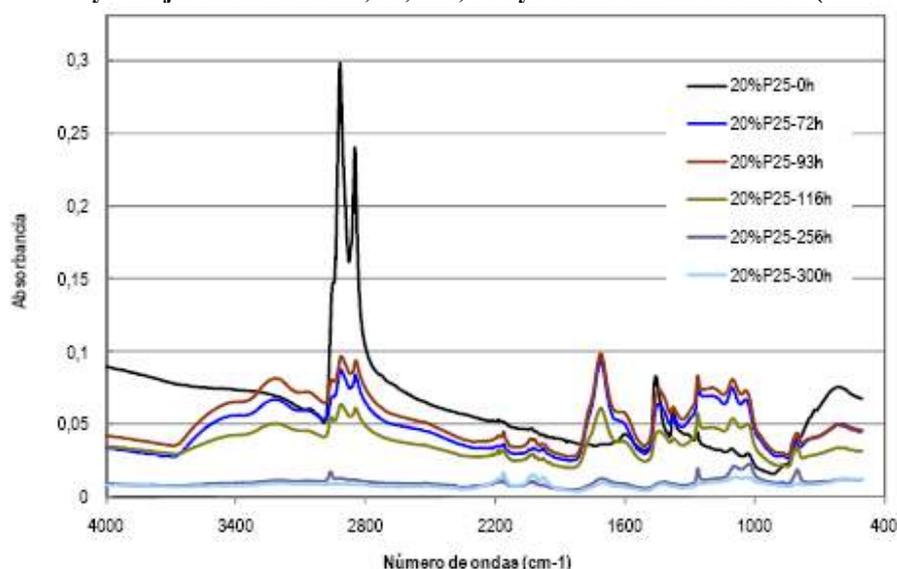


Figura 10: Comparación de los espectros IR de la muestra de betún original mezclada con 20% TiO₂ P25 y envejecida durante 72, 93, 116, 256 y 300 h con radiación UV (1mW/cm²).

En el espectro del betún original, sin contenido en TiO₂ P25, tras 72 h de envejecimiento aparece una banda intensa situada a 1700 cm⁻¹ correspondiente a la vibración del enlace C=O, que indica el grado de envejecimiento que sufre el betún, ya que la medida del grupo funcional carbonilo en un asfalto es de particular importancia, a causa de la relación de este grupo con la viscosidad, el avance del envejecimiento químico del asfalto y la facilidad de monitoreo del grupo funcional carbonilo. Asimismo se observa la disminución de las bandas correspondiente a los enlaces C-H y la aparición de nuevas bandas situadas alrededor de 3000 cm⁻¹ correspondientes a los enlaces O-H. A medida que aumenta el tiempo de exposición de las muestras a la radiación UV, las bandas indicadas van disminuyendo de intensidad. A partir de 116 h de envejecimiento con radiación ultravioleta no se obtiene una buena señal en los espectros y esto se debe probablemente a que las muestras se vuelven muy rígidas y secas y por tanto no se consigue buen contacto con la punta de diamante del ATR para llevar a cabo la medida.

En cambio para las muestras de betún con diferentes contenidos de TiO₂ P25 se observa una evolución diferente, ya que la banda correspondiente a los carbonilos y las bandas

correspondientes a los enlaces O-H son mucho más intensas para las muestras con un 1% y 5 % de TiO₂ P25 tras 72 h de tratamiento. Esto nos indica que el envejecimiento se ha producido más rápidamente con el mismo tiempo de exposición a la radiación UV. La muestra con un 1% de TiO₂ P25 muestra un comportamiento muy parecido tanto a las 72 h como a las 93 h de tratamiento UV, e incluso el pico correspondiente al carbonilo es prácticamente igual a los 116 h de tratamiento, sufriendo una disminución de intensidad tras este tiempo que quizás se deba a que no se obtiene buena señal a partir de 116h de exposición UV como se ha comentado anteriormente.

Para las muestras con contenido un 10% y un 20% de TiO₂ P25 siguen un comportamiento muy parecido a la muestra original de betún tras 72 h de envejecimiento. Para la muestra con un contenido del 15% de TiO₂ P25 se observa a tiempo 0 h la aparición de bandas situadas a 1010 y 790 cm⁻¹, que van desapareciendo a medida que aumentamos el tiempo de exposición a la radiación UV. Con respecto a la banda de los carbonilos y las bandas de los OH se observa un comportamiento muy similar al del betún original.

La incorporación de contenidos bajos de TiO₂ P25 al betún parece afectar al envejecimiento de los mismos frente a la radiación ultravioleta como se desprende de la observación y comparación del estudio de los espectros de la muestra original sin TiO₂ P25 y de los espectros de las muestras con TiO₂ P25. De los resultados obtenidos se desprende que la incorporación de un 1% y de un 5% de TiO₂ P25 al betún se consigue un efecto contrario al deseado ya que esta incorporación produce un envejecimiento acelerado de los betunes tras 72 h de tratamiento con radiación UV.

3.3. EVOLUCIÓN DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA CON DIFERENTES MODIFICADORES

El estudio que se ha realizado es simplemente cualitativo. Para estudiar el efecto de la radiación UV sobre los diferentes betunes modificados se sometieron las placas FRASS a un envejecimiento mediante radiación ultravioleta de intensidad de 1mW/cm², durante 2, 4, 8, 12, 31 y 53 horas, ya que los estudios que se han realizado anteriormente nos confirman que en las primeras horas de exposición ultravioleta es cuando se producen los cambios más importantes y observables a través de la técnica FT-IR con dispositivo ATR.

La codificación de las muestras sigue la nomenclatura que se recoge en la Tabla 3, seguida tras un guión del tiempo de exposición a la radiación UV. En las Figura 11 y Figura 18 se han representado los espectros de IR de las muestras envejecidas con radiación UV a tiempos diferentes.

Tabla 3: Nomenclatura de muestras

Descripción	Codificación Muestra
50/70 (1) BB1_Betún Base asfáltico	BB1
50/70 (2) BB2_Betún Base aromático	BB2
BMP (1) Betún modificado con elastómeros a partir de BB1	BMP1
BMP (2) Betún modificado con elastómeros a partir de BB2	BMP2
BC 35/50 Betún mejorado con caucho NFU, a partir de BB2	BC
BB2 + 5% de Negro de Carbono	CB
BB2 + 5% BHT (antioxidante)	BHT
BB2 + 5% SEP (sepiolita)	SEP

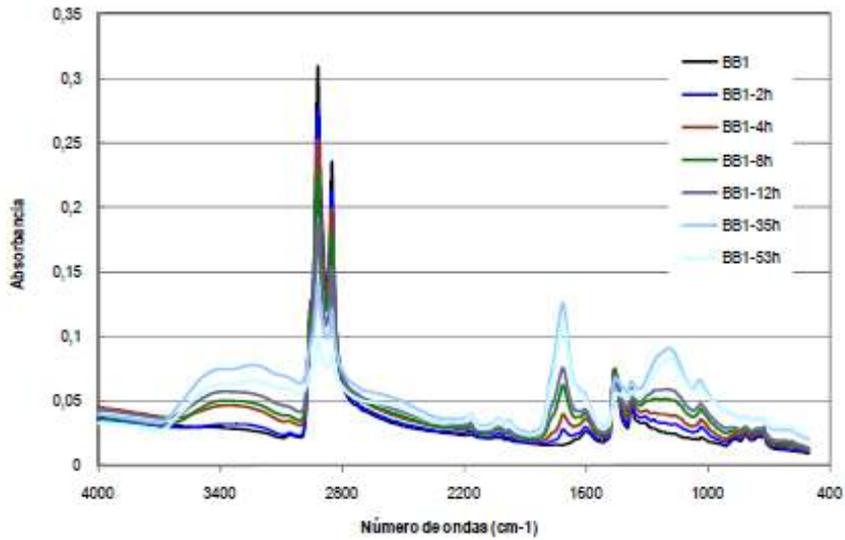


Figura 11: Comparación de los espectros IR de la muestra de betún BB1 original y envejecida durante 2, 4, 8, 12 y 31h con radiación UV ($1\text{mW}/\text{cm}^2$).

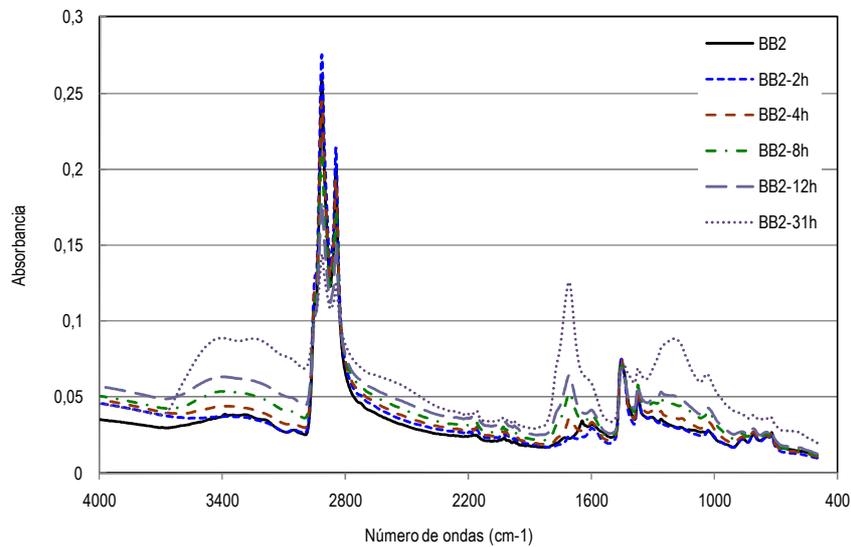


Figura 12: Comparación de los espectros IR de la muestra de betún BB2 original y envejecida durante 2, 4, 8, 12 y 31h con radiación UV ($1\text{mW}/\text{cm}^2$).

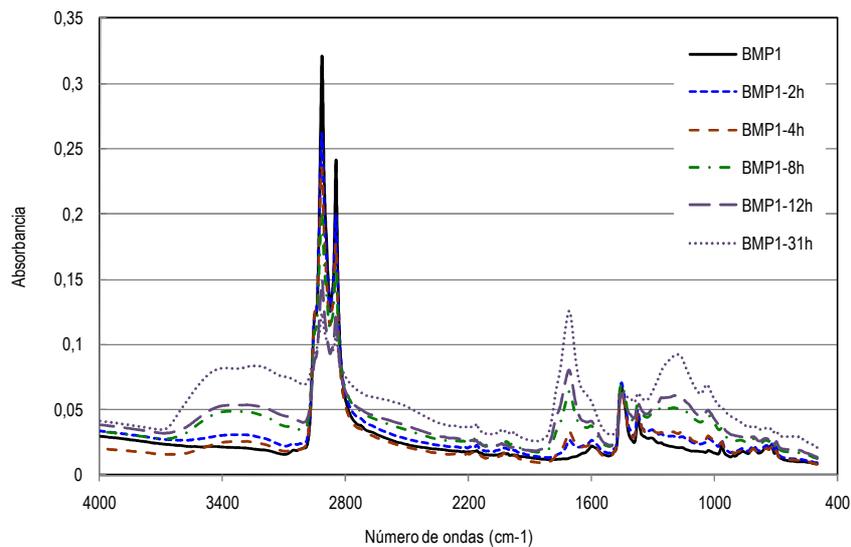


Figura 13: Comparación de los espectros IR de la muestra de betún BMP1 original y envejecida durante 2, 4, 8, 12 y 31h con radiación UV ($1\text{mW}/\text{cm}^2$).

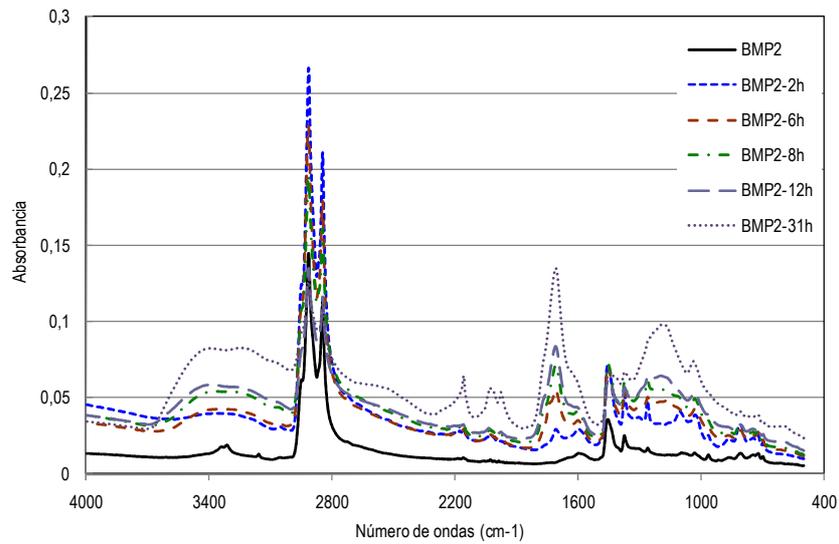


Figura 14: Comparación de los espectros IR de la muestra de betún BMP2 original y envejecida durante 2, 4, 8, 12 y 31h con radiación UV (1mW/cm²).

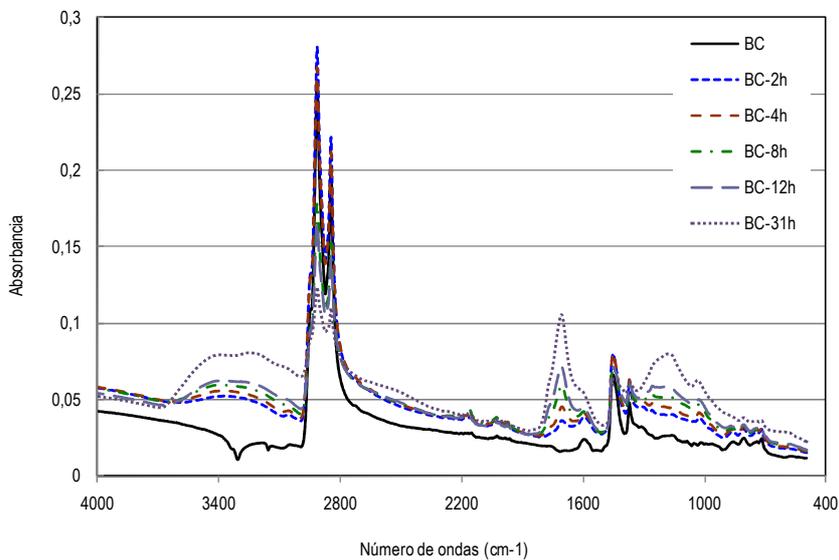


Figura 15: Comparación de los espectros IR de la muestra de betún BC original y envejecida durante 2, 4, 8, 12 y 31h con radiación UV (1mW/cm²).

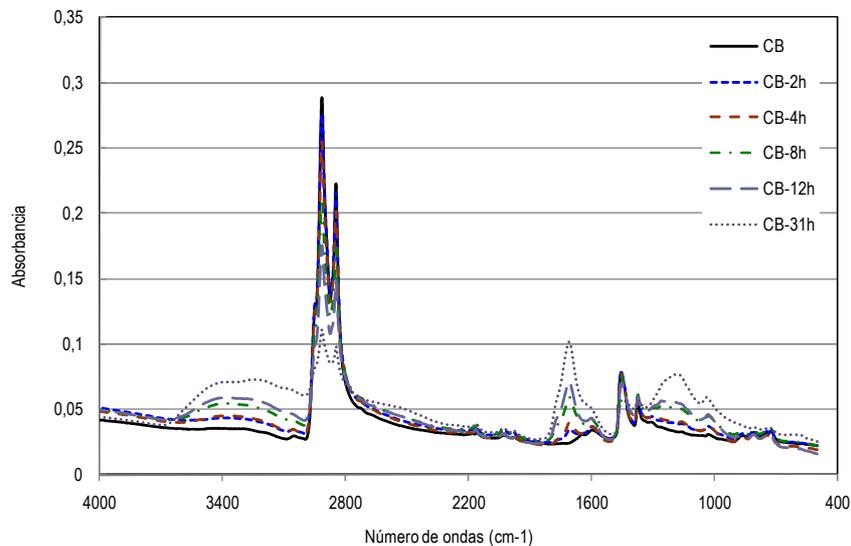


Figura 16: Comparación de los espectros IR de la muestra de betún CB original y envejecida durante 2, 4, 8, 12 y 31h con radiación UV (1mW/cm²).

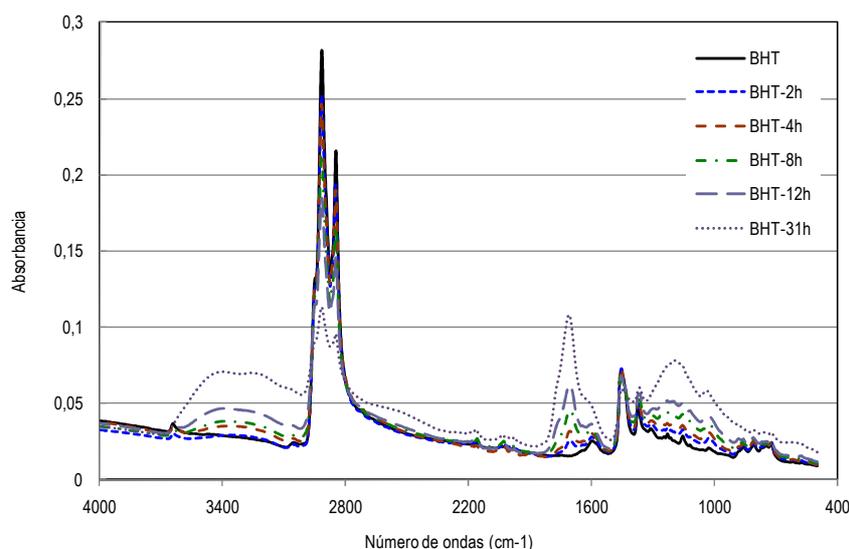


Figura 17: Comparación de los espectros IR de la muestra de betún BHT original y envejecida durante 2, 4, 8, 12 y 31h con radiación UV ($1\text{mW}/\text{cm}^2$).

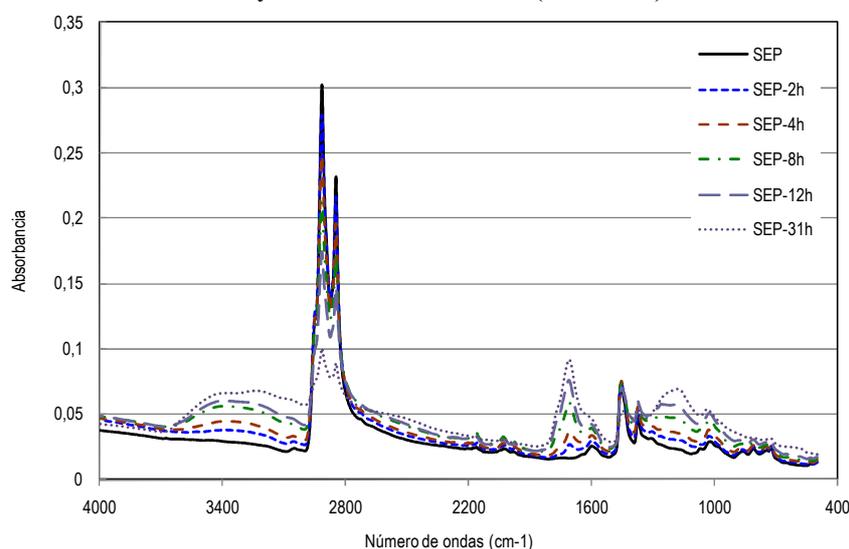


Figura 18: Comparación de los espectros IR de la muestra de betún SEP original y envejecida durante 2, 4, 8, 12 y 31h con radiación UV ($1\text{mW}/\text{cm}^2$).

Se ha tomado como referencia final de ensayos de envejecimiento la medida de 31 h debido principalmente a que a partir de este tiempo la señal que se registra en el ATR es muy baja, ya que las muestras, sobre el soporte que se realiza los ensayos, se vuelven muy rígidas y secas y por tanto no se consigue buen contacto con la punta de diamante del ATR para llevar a cabo la medida.

De acuerdo con los cambios químicos registrados en los espectros FTIR, se constata que el origen del betún de partida tiene influencia en la resistencia a la degradación por radiación UV, según los espectros de las muestras BB1 y BB2. El aumento en grupos carbonilos, que es una medida indiscutible del avance de las reacciones de oxidación, se produce en parte por la oxidación de naftenos presentes en las fracciones aromáticas y resinosas de los betunes [6], por lo que diferentes composiciones químicas del betún van a tener diferente comportamiento ante la degradación por UV. Los betunes con un carácter más asfáltico y menos aromático son los que presentan mayor resistencia al envejecimiento por radiación.

La modificación con polímeros no parece producir una mejora en los betunes ante esta fuerte radiación, según observamos en los espectros de BMP1 y BMP2. Sin embargo, sí se observa una ligera mejoría en el caso de betún mejorado con caucho, muestra denominada BC. Para entender esta mejora, se ha fabricado a partir del betún BB2, que es el que mayor degradación sufre, una dispersión de negro de carbono al 5% (muestra CB). Aunque en los betunes mejorados el contenido neto en negro de carbono sería inferior (el negro de carbono está presente en el caucho NFU en un contenido en torno al 25-30%), se ha fijado esta cantidad para poder detectar cambios en los productos de oxidación. En efecto, se observa una mejoría, en tanto en cuanto tras 31 horas de exposición los picos de carbonilo, sulfóxido y determinados grupos –CH, suben en menor medida.

De igual manera se han dispersado en el mismo betún BB2, un 5% de un aditivo antioxidante y un aditivo de origen inorgánico. En el primer caso, de los dos tipos de antioxidantes comúnmente empleados en betunes, se ha elegido el BHT, cuya actividad es implementada mediante la donación de un electrón o átomo de hidrógeno a un derivado radicalario (free-radical scavenger). De esta forma, mediante la reacción con los radicales libres se puede ralentizar la velocidad de auto-oxidación. El otro tipo de antioxidantes (llamados secundarios) previenen la iniciación de las reacciones de oxidación, aunque tienen menos efecto en la oxidación de betunes. Efectivamente, se observa una velocidad de aumento de los picos significativos menor para el caso de betún con antioxidante. En el segundo caso, se ha añadido un aditivo inorgánico, tipo sepiolita. En bibliografía se han descrito las propiedades anti-oxidativas de los aditivos tipo montmorillonita, por un efecto puramente de impedimento geométrico o estérico ante la permeabilidad de oxígeno a través del material en estudio [1]. Así, se ha dispersado un 5% de sepiolita modificada (muestra SEP), e igualmente, se observa una ligera mejoría respecto al betún base BB2, a las 31 horas de exposición.

En la Tabla 4, se presentan los valores de punto de fragilidad Fraass de los materiales estudiados, antes y después del envejecimiento con radiación UV (1mW/cm² tras 31h).

Tabla 4: Punto de fragilidad Fraass, °C

MUESTRA	<u>MUESTRA FRESCA</u>	<u>MUESTRA OXIDADA U.V</u>
BB1	-12	-10
BB2	-14	-8
BMP1	-27	-24
BMP2	-24	-22
BC	-13	-12
CB	-10	-8
BHT	-14	-13
SEP	-16	-12

CONCLUSIONES

- El protocolo expuesto en el presente trabajo constituye una buena técnica discriminadora y de evaluación semi-cuantitativa de la resistencia de los betunes, y por tanto de las capas superiores de las capas de rodadura del firme, ante la fotodegradación producida por la radiación UV.
- Se ha estudiado el efecto de una radiación UV sobre el betún mezclado con TiO₂ P25 y betún modificado con diferentes aditivos mediante Espectroscopia Infrarroja

con Transformada de Fourier con dispositivo de ATR. Se ha encontrado que la radiación UV (1 mW/cm^2) modifica el betún sin modificaciones favoreciendo su oxidación, la aparición de bandas correspondientes a grupos hidroxilos, carbonilos y sulfóxidos.

- Con respecto a las muestras de betún que contienen TiO_2 P25, la incorporación de un 1% y de un 5% de TiO_2 P25 al betún se consigue un efecto contrario al deseado ya que esta incorporación produce un envejecimiento acelerado de los betunes tras 72 h de tratamiento con radiación UV.
- Por otra parte, la modificación con polímeros no parece producir una mejora en los betunes ante la radiación UV, sin embargo, sí se observa una ligera mejoría en el caso de betún mejorado con caucho. En el caso de los aditivos antioxidante y de origen inorgánico también se observa una ligera mejoría del envejecimiento comparado con el betún sin aditivos.

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, Servià 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.

BIBLIOGRAFIA

1. Bell, C.A. 1989. Summary report on ageing of asphalt aggregate systems, SHRP-A/IR-9-004, Strategic Highway Research Program (National Research Council, Washington, D.C.).
2. Bocci, M. and Cerni, G. 2000. The ultraviolet radiation in short- and long-term aging bitumen. Proc. 2nd Euroasphalt & Eurobitume congress, session 1: performance testing and especifications for binder and mixtures Barcelona, pp 49-58.
3. Hugo, F. and Kennedy, T.W. 1985. Surface cracking of asphalt mixtures in Southern Africa, Proc. Assn. Asphalt Paving Technol. 54, 454–501.
4. Afanasieva, N. & Cifuentes, M. 2002. Efecto de la radiación solar en el proceso de envejecimiento en los asfaltos colombianos. 4tas Jornadas Internacionales del Asfalto, Popayán.
5. A. Martínez, N. Martín, A. Gómez y A. Páez. Betunes Asfálticos: materiales muy utilizados y poco conocidos químicamente. Anales de la Real Sociedad Española de Química. Segunda Época Octubre-Diciembre 2003. p 43-52.
6. Tan Yi-Qiu, Wang Jia-Ni, Feng Zhong-Liang and Zhou Xing-Ye. INFLUENCE AND MECHANISM OF ULTRAVIOLET AGING ON BITUMEN PERFORMANCE. Proceedings of the 26th Southern African Transport Conference (SATC 2007)
7. Chen D.H., Devahasdin S., Fan C. TiO_2 photocatalytic oxidation of nitric oxide: transient behavior and reaction kinetics. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 156 (2003) 161–170.
8. Ohko Y., Nakamura Y., Takeuchi K. Photocatalytic Oxidation of Nitrogen Dioxide with TiO_2 Thin Films under Continuous UV-Light Illumination. J. Phys. Chem. C (2008), 112, 10502–10508.