

Grafeno funcionalizado como aditivo en mezclas bituminosas

Pablo Álvarez Troncoso,

palvarez@becsa.es

Aida Marzá Beltran,

amarza@becsa.es

Carlos Quintana Gálvez,

cquintana@becsa.es

Mireia Ballester Ramos,

mballester@becsa.es

En la actualidad el sector de la pavimentación asfáltica se encuentra inmerso en la búsqueda continua de nuevas soluciones para dotar a las mezclas asfálticas de una mayor durabilidad, alargando la vida útil de los pavimentos y minimizando así el impacto ambiental de los procesos de construcción y conservación de firmes bituminosos.

La utilización de nuevos materiales, compatibles con las mezclas, que puedan introducir efectos sinérgicos en propiedades clave, es uno de los principales campos de desarrollo hasta la fecha. El grafeno es uno de los materiales más estudiados debido a sus propiedades intrínsecas y a la aparición de nuevas técnicas de procesamiento que ha permitido abaratar su coste de obtención. La dificultad de su incorporación reside en la necesidad de una distribución homogénea en el conjunto de la mezcla y una correcta funcionalización química que permitan la constatación de mejoras significativas en el conjunto de la mezcla.

El presente artículo expone los resultados obtenidos durante las etapas de desarrollo y uso industrial hasta la fecha de un aditivo en base grafeno, especialmente diseñado para su inclusión en mezclas bituminosas, analizados desde el punto de vista de las mejoras observadas en las mezclas fabricadas.

Dichas mejoras han consistido fundamentalmente en un aumento de la tenacidad y ductilidad de las mezclas respecto a aquellas fabricadas con betún convencional sin aditivo, lo que supone una ventaja competitiva técnica y económicamente viable.

Palabras Clave: Mezcla asfáltica, durabilidad, grafeno, aditivo.

The asphalt paving industry is immersed at present in the continuous search for new solutions to provide asphalt mixes with greater durability, extending the useful life of the pavements and thus minimizing the environmental impact of the construction and conservation processes of bituminous layers.

The use of new materials, compatible with mixtures, which can introduce synergistic effects on key properties, is one of the main fields of development to date. Graphene is one of the most studied materials due to its intrinsic properties and the appearance of new processing techniques that have allowed to reduce its cost. The main difficulty of its incorporation lies in the need for a homogeneous distribution in the whole mixture and a correct chemical functionalization that allows the verification of significant improvements in the mixture performance.

This article presents the results obtained during the development and industrial use stages, to date, of a graphene-based additive specially designed for inclusion in bituminous mixtures, from the point of view of the improvements observed in the manufactured mixtures.

These improvements have mainly consisted of an increase in the tenacity and ductility of these mixtures compared to those manufactured with conventional bitumen without additive, what represents a competitive technically and economically viable advantage.

Keywords: Asphalt pavement, durability, graphene, additive.

1. INTRODUCCIÓN

La incorporación de nuevos materiales que sean capaces de introducir mejoras en el comportamiento de las mezclas bituminosas, por interacción con los compuestos presentes fundamentalmente en la fracción ligante, es una de las ramas de mayor desarrollo en la industria de la pavimentación en la actualidad. Estas adiciones buscan la maximización del desempeño funcional de las mezclas dotándolas de mayor competencia y durabilidad de forma análoga a lo conseguido en otras ramas de la industria con la aparición de los materiales compuestos.

2. INTEGRACIÓN DE GRAFENO EN MEZCLAS ASFÁLTICAS

2.1 Generalidades

Uno de los materiales más estudiados hasta la fecha y con mayor proyección en cuanto a sus capacidades mecánicas y termo-eléctricas es el grafeno. Se trata de una forma alotrópica del carbono, que posee una estructura laminar de un átomo de grosor compuesta por anillos hexagonales de átomos en un mismo plano unidos covalentemente mediante orbitales híbridos sp^2 tal y como se puede observar en la Figura 1. Esta estructura tipo red es responsable de las características mecánicas propias del material que derivan de la fuerte interacción covalente entre los átomos de carbono. Su elevada resistencia a la rotura, tenacidad y resiliencia le confieren un potencial extraordinario para la obtención de composites orientados a la mejora de materiales.

Por su proceso de obtención y las características descritas, el grafeno ha resultado hasta nuestros días un material de coste elevado, sin embargo, la optimización de dichos procesos y el consiguiente abaratamiento ha activado numerosos proyectos en la búsqueda de nuevas aplicaciones técnicamente viables y económicamente abordables [1].

2.2 Mezclas asfálticas. Asfaltenos. Compatibilidad química

Las mezclas asfálticas son una combinación de áridos de esqueleto mineral determinado inmersos en una matriz de ligante bituminoso. Este ligante hidrocarbonado procede de la des-

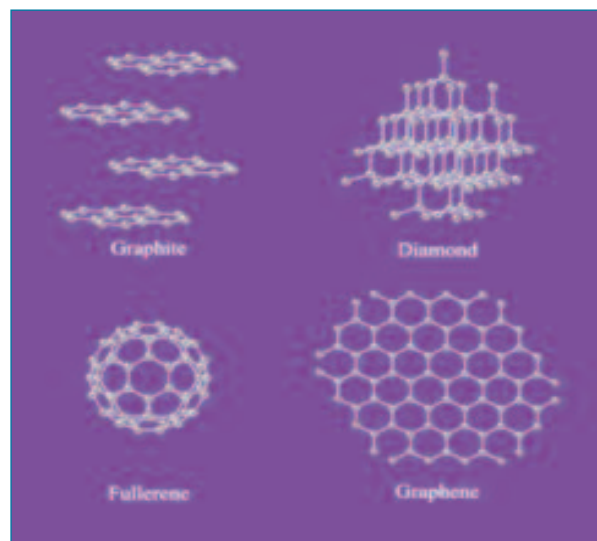


Figura 1. Formas alotrópicas del carbono

tilación de hidrocarburos naturales y de forma general está compuesto de cuatro fracciones fundamentales; asfaltenos, saturados, nafteno-aromáticos y resinas o polares. Puede observarse una compatibilidad química evidente si se comparan las estructuras descritas en 2.1 y la detallada en la Figura 2, que se corresponde con estructuras tipo de fracción asfáltica en un betún de pavimentación.

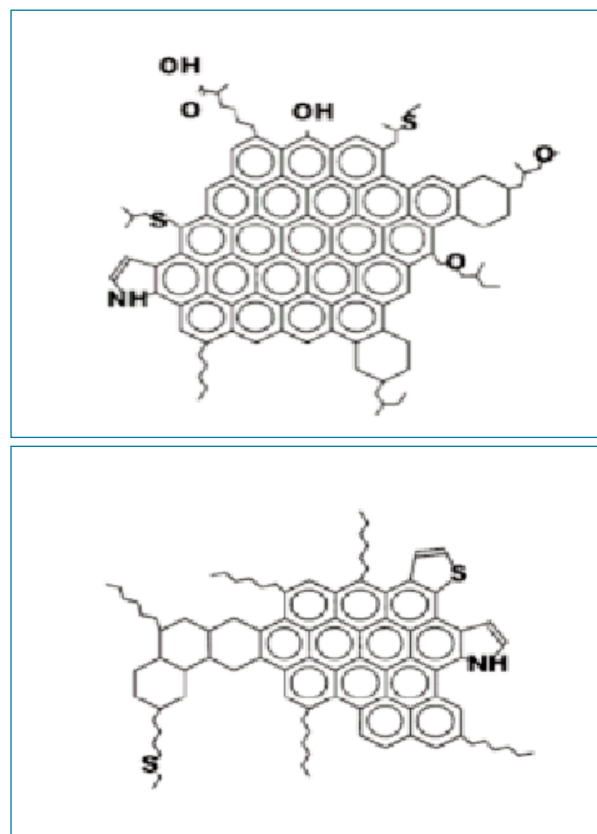


Figura 2. Ejemplos de estructura asfáltica en betún de pavimentación

2.3. Objetivo de la integración de grafeno en mezclas asfálticas. Funcionalización

El objetivo perseguido en la presente investigación es trasladar, vía síntesis de un aditivo comercial para mezclas bituminosas, los efectos sinérgicos ya conocidos de la adición de grafeno en matrices complejas. Con el fin de facilitar esta incorporación se ha trabajado con preparados de grafeno modificados químicamente buscando un aumento de solubilidad en el ligante a la vez que se potencian las interacciones árido-ligante en la interfase de la mezcla bituminosa.

3. ETAPA DE DESARROLLO DE PRODUCTO. PROPIEDADES MECÁNICAS ENCONTRADAS.

3.1 Desarrollo de producto

Durante el periodo de desarrollo de producto se llevaron a cabo diferentes experiencias enfocadas a la consecución de una incorporación homogénea de los preparados de grafeno al betún de pavimentación, buscando la total miscibilidad y estabilidad. De forma paralela, con las soluciones optimizadas, se realizaron test de trabajabilidad con el fin de descartar que, debido a su elevada superficie específica, la integración de grafeno supusiera un aumento de la viscosidad del betún tal, que hiciera incompatible la adición del preparado con el manejo y puesta en obra de la mezcla. Los tipos de mezcla de referencia elegidos para el desarrollo del producto fueron de tipo AC 16 S y BBTM 11B.

3.2 Propiedades mecánicas encontradas

Una vez superada la fase de compatibilidad, se procedió a evaluar las capacidades mecánicas de las mezclas fabricadas en laboratorio mediante el ensayo de sensibilidad al agua UNE EN 12697-12:2009 a 15°C para la mezcla tipo AC16S. Para ello se eligió un patrón con valor relativamente bajo de resistencia conservada con el fin de poder observar mejoras significativas debidas a la funcionalización potenciadora de la adhesividad y se prepararon muestras con porcentajes de aditivo de un 0.2% en peso sobre el betún de distintos preparados de grafeno. Las mezclas se fabricaron con árido de naturaleza caliza y betún B35/50. Los resultados obtenidos se detallan en la tabla 1.

Como se puede apreciar se han constatado mejoras en el parámetro ITS_R(%) en todos los casos y aumentos de resistencia a tracción, siendo especialmente relevantes las alcanzadas con los preparados de grafeno denominados ASF#03 y ASF#06, que poseían la misma funcionalización con vehículos de integración diferentes. Tras los resultados obtenidos para la mezcla tipo AC se procedió a realizar ensayos de cántabro seco (NLT 352/00) y húmedo (NLT-362/92) sobre mezcla discontinua BBTM 11B utilizando para ello el preparado ASF#06. En este caso se buscaba corroborar, a nivel de mezcla, los resultados preliminares de investigaciones ya publicadas que avalan un cambio en el comportamiento de betunes de pavimentación al integrar grafeno [2][3]. Los datos obtenidos se muestran en la Tabla 2.

Tabla 1. Sensibilidad al agua a 15°C mezcla AC16S con diferentes aditivos en base grafeno

Tipo de Muestra	ITS _d (MPa)	ITS _w (MPa)	ITSR (%)
Muestra patrón (AC-16)	2,32	1,78	77
AC16 (+0,2% BECSA-ASF#01)	2,46	2,10	85
AC16 (+0,2% BECSA-ASF#02)	2,56	2,12	83
AC16 (+0,2% BECSA-ASF#03)	2,53	2,26	90
AC16 (+0,2% BECSA-ASF#04)	2,76	2,33	84
AC16 (+0,2% BECSA-ASF#05)	2,52	2,04	81
AC16 (+0,2% BECSA-ASF#06)	2,47	2,25	91

Tabla 2. Ensayo Cántabro a 25°C sobre BBTM11B

Tipo de Muestra	% pérdida Cánt. Seco	% pérdida Cánt. Húmedo	Densidad (Kg/m ³)
Muestra patrón (BBTM 11 B) 35/50	13,0	15,6	2081
Muestra patrón (BBTM 11 B) PMB 45/80-65	5,1	5,8	2056
Muestra patrón (BBTM 11 B) 35/50 + (0,2% graphenit-BECSA-ASF#06)	4,9	4,0	2079

En los ensayos realizados se ha constatado que hay un cambio de comportamiento significativo de la mezcla fabricada con betún 35/50 cuando se integra el compuesto de grafeno ASF#06, evidenciando una tendencia a emular la pérdida de partículas obtenida con un betún PMB 45/80-65. Este comportamiento parecía encontrarse en la dirección apuntada por otros investigadores a nivel de ligante, pero era necesario un estudio más detallado para acotar lo representativo de la mejora en el conjunto de la mezcla asfáltica. Por otro lado, en presencia del aditivo, la acción del agua arrojaba resultados algo paradójicos; la mezcla se comportaba mejor, a efectos de este test, en condiciones de cántabro húmedo al integrar el aditivo respecto a las condiciones en seco. Con posterioridad se pudo evidenciar que este fenómeno tiene su origen en un proceso de hidrólisis en la funcionalización química utilizada que redundaba en un efecto multiplicador de la adherencia en la interfase en presencia de agua.

Con el fin de poder cuantificar los posibles efectos modificadores producidos en el seno de la mezcla asfáltica, se abordó la realización de ensayos tipo Fénix [4], en colaboración con la Universidad Politécnica de Cataluña (UPC), con objeto de analizar la variación de parámetros algo más específicos, como el índice de tenacidad (IT) o la ductilidad (d0.5PM). Los datos obtenidos para mezcla BBTM11B a 20°C se muestran en la Figura 3.

En los gráficos se observa un aumento significativo de la tenacidad y ductilidad de las mezclas al integrar el aditivo en base grafeno, lo que explicaría el comportamiento observado en los ensayos de pérdida de partículas (cántabro).

En referencia al comportamiento anteriormente citado de la mezcla aditivada en presencia de agua, se desarrollaron una serie de pruebas encaminadas a evaluar el efecto de la presencia del aditivo en mezclas semicalientes fabricadas con espuma de betún. Estas mezclas sufren variaciones en algunas de sus características físico-mecánicas con respecto a sus homónimas fabricadas en caliente, hecho atribuido generalmente al

menor envejecimiento que sufre el ligante durante un proceso de fabricación a menor temperatura. Pero parece razonable pensar que estas variaciones pudieran, de algún modo, incluir los efectos negativos de la presencia residual de agua, bien proveniente de la propia técnica de fabricación, o bien trazas de agua presente en los áridos como consecuencia de un menor calentamiento durante el proceso de fabricación [5]. Para comprobar este extremo se realizaron ensayos de sensibilidad al agua según UNE EN 12697-12:2009 de forma comparativa para una mezcla patrón y la misma mezcla fabricada mediante espumación directa a 130°C. La experiencia se realizó en planta y los resultados obtenidos se observan en la Tabla 3.

Se puede apreciar que existe una diferencia significativa en el parámetro ITSR(%) entre la mezcla patrón en caliente (161°C) y su equivalente espumada, asociada a una bajada de resistencias a tracción indirecta tanto en seco como en húmedo. La integración de grafeno por vía húmeda antes de la espumación produce un efecto rebote al recuperar parte de la resistencia en el grupo de probetas en seco y una sustancial mejora de la resistencia en húmedo, aumentando las prestaciones de la mezcla espumada para este ensayo, manteniendo el menor grado de envejecimiento del ligante.

4. FABRICACIÓN DE MEZCLAS ASFÁLTICAS CON ADICIÓN DE GRAFENO. EXPERIENCIA EN PLANTA.

4.1 Fabricación de mezclas en planta

Tras la etapa de desarrollo, y una vez validadas las características promovidas por la adición de los compuestos en base grafeno, se ha dispuesto en una de nuestras instalaciones, un sistema de dosificación sincronizado vía autómatas de control (Figura 4), que incorpora el aditivo de grafeno al proceso industrial de fabricación con la precisión requerida. Para ello, la adición se realiza por vía húmeda directamente a la báscula de betún mediante pesada dinámica ya que la elevada miscibili-



Figura 2. Ejemplos de estructura asfáltica en betún de pavimentación

Tabla 3. Sensibilidad al agua a 15°C y estabilidad Marshall de AC16S

Tipo de Muestra	Est. Marshall (KN)	ITS _d (MPa)	ITS _w (MPa)	ITSR (%)	Temp (°C)
Muestra patrón (AC16 S)	13,6	2,95	2,50	85	161
AC16 S Espumada (2,0% en agua)	11,4	2,43	1,86	77	131
AC16 S Espumada (2,0% en agua) AC16 S Espumada (2,0% en agua) + (0,05% ASF#06)	12,6	2,62	2,18	83	130



Figura 4. Sistema de dispensación de aditivo en base grafeno en planta

dad del aditivo permite una correcta homogenización durante el proceso de pesaje y bombeo al mezclador del ligante.

4.2 Evaluación de propiedades mecánicas encontradas

Durante los primeros meses de 2019 comenzó la fabricación de mezclas que incorporan el nuevo aditivo en base grafeno en nuestras instalaciones de Castellón, habiendo fabricado, a fecha de la redacción del presente artículo, un total aproximado de 3.000 toneladas mediante esta técnica. Paralelamente se ha implantado un sistema de control de calidad adicional con el fin de evaluar los parámetros más significativos en estudio, mediante ensayos tipo Fénix de análisis de curvas tensión-deformación.

El comportamiento encontrado en los ensayos de control de tracción indirecta y sensibilidad al agua evidencian las tendencias encontradas en la etapa de desarrollo de producto. En la Figura 5, derivada de los datos de ensayo Fénix a 20°C, se ha plasmado la evolución de la resistencia a tracción (RT) y la ductilidad (d50PM) para una mezcla AC 16 50/70 S fabricada

con árido calizo (se incluye mezcla patrón con betún modificado PMB 45/80-65). Las flechas indican la variación de los parámetros al añadir aditivo:

Se aprecia un comportamiento similar para la ductilidad que el encontrado en la fase de estudio de laboratorio para la mezcla en caliente. En el caso de la mezcla semicaliente espumada se observa un cambio de comportamiento con la adición de grafeno con respecto a lo observado en su equivalente en caliente. Este cambio, consistente en una ligera disminución de la ductilidad y un ligero aumento de la resistencia a tracción en condiciones de espumación, avala la hipótesis de un cambio de comportamiento del aditivo (hidrólisis ya comentada) en presencia de agua. La mejora de las características observadas en los ensayos de tracción indirecta y sensibilidad al agua de mezclas a 130°C descritos en 3.2 puede a su vez correlacionarse con este cambio de tendencia.

En los siguientes gráficos, Figuras 6 y 7, se exponen los datos obtenidos a 5°C y 20°C de forma más detallada:

- Para la mezcla convencional (160°C):

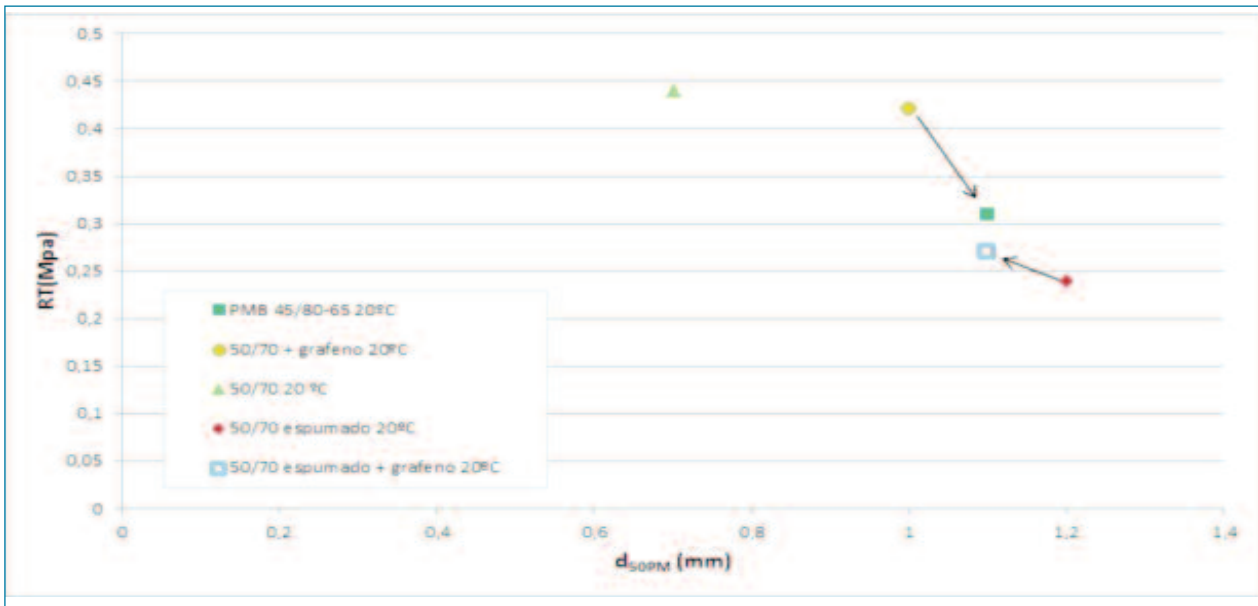


Figura 5. Variación en la relación entre resistencia (RT) y ductilidad Fénix (d50PM) con la adición de grafeno en AC 16 50/70 S

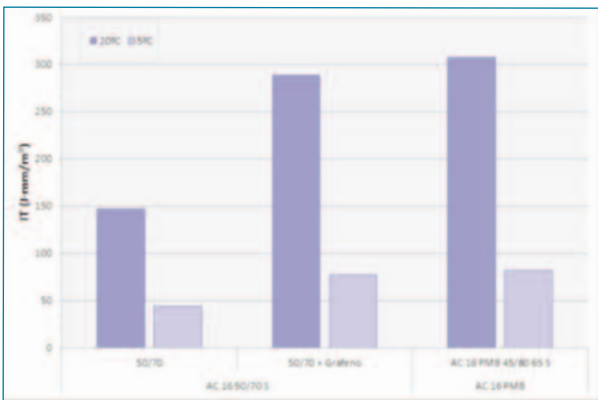


Figura 6. Variación en los parámetros de tenacidad y ductilidad en el ensayo Fénix con la adición de grafeno en mezcla en caliente AC16 50/70 S.

- Para la mezcla semicaliente espumada (130°C):

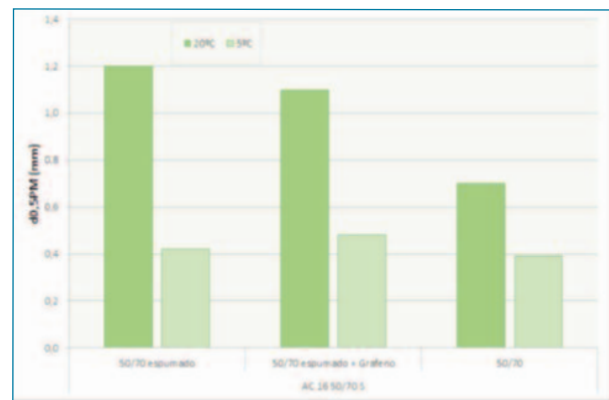
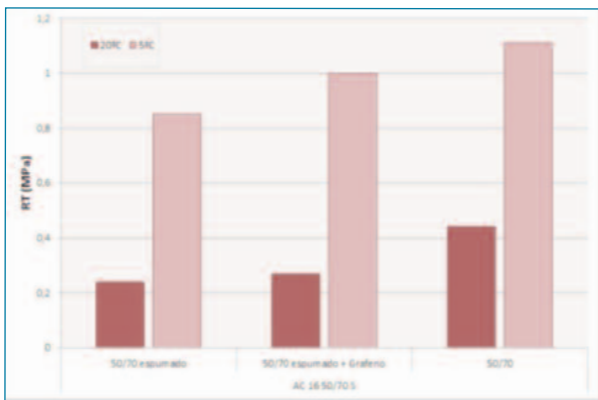


Figura 7. Variación en los parámetros de resistencia y ductilidad en el ensayo Fénix con la adición de grafeno en mezcla semicaliente espumada AC 16 50/70 S

Grafeno funcionalizado como aditivo en mezclas bituminosas

Los efectos encontrados en el comportamiento de la mezcla en caliente al añadir el aditivo son incluso detectables en el ensayo Fénix a menor temperatura (5°C), donde las diferencias tienden a minimizarse por la mayor rigidez del material. Para la mezcla espumada se observa un aumento de la resistencia a tracción para ambas temperaturas de ensayo y una menor ductilidad a 20°C al añadir el aditivo. Sin embargo, a menor temperatura (5°C), se obtiene una inversión de la tendencia para d_{0.5PM} con respecto a lo observado a 20°C. Este comportamiento deberá ser analizado en lo sucesivo para comprobar su reproducibilidad, pues indicaría el aporte de un pequeño plus de ductilidad para las mezclas espumadas cuando el pavimento trabaja a baja temperatura.

Los valores encontrados para el resto de parámetros del ensayo Fénix a 20°C para este ejemplo se detallan en la Tabla 4.

Es interesante resaltar el efecto que la espumación del betún produce en los parámetros de la mezcla. Aumenta de forma considerable su ductilidad y tenacidad respecto a la mezcla en caliente convencional (efecto del menor envejecimiento del betún en el proceso de fabricación) en detrimento de su energía de rotura (cohesión, G_p). La adición del aditivo en base grafeno parece compensar en parte esta disminución, manteniendo los efectos positivos del menor envejecimiento.

Cabe reseñar que, de forma paralela a los efectos ya descritos, se producen con carácter general, con la inclusión del adi-

Temp (°C)	Tipo de mezcla	Grafeno (%)	Espumación (% agua)	Densidad (Kg/m ³)	RT (MPa)	IRT (KN/mm)	G _p (J/m ²)	IT (J•mm/m ²)	d _{50PM} (mm)
20° C	AC16PMB 45/80-65	--	--	2462	0,31	6,8	418	308	1,1
	AC16 50/70 S	--	--	2422	0,44	8,7	369	147	0,7
		0,05	--	2454	0,42	7,3	490	289	1,0
		--	2,5	2401	0,24	5,6	325	269	1,2
		0,05	2,5	2449	0,27	5,6	354	267	1,1

Tabla 4. Resumen de parámetros Fénix del estudio en planta de AC 16 50/70 S.

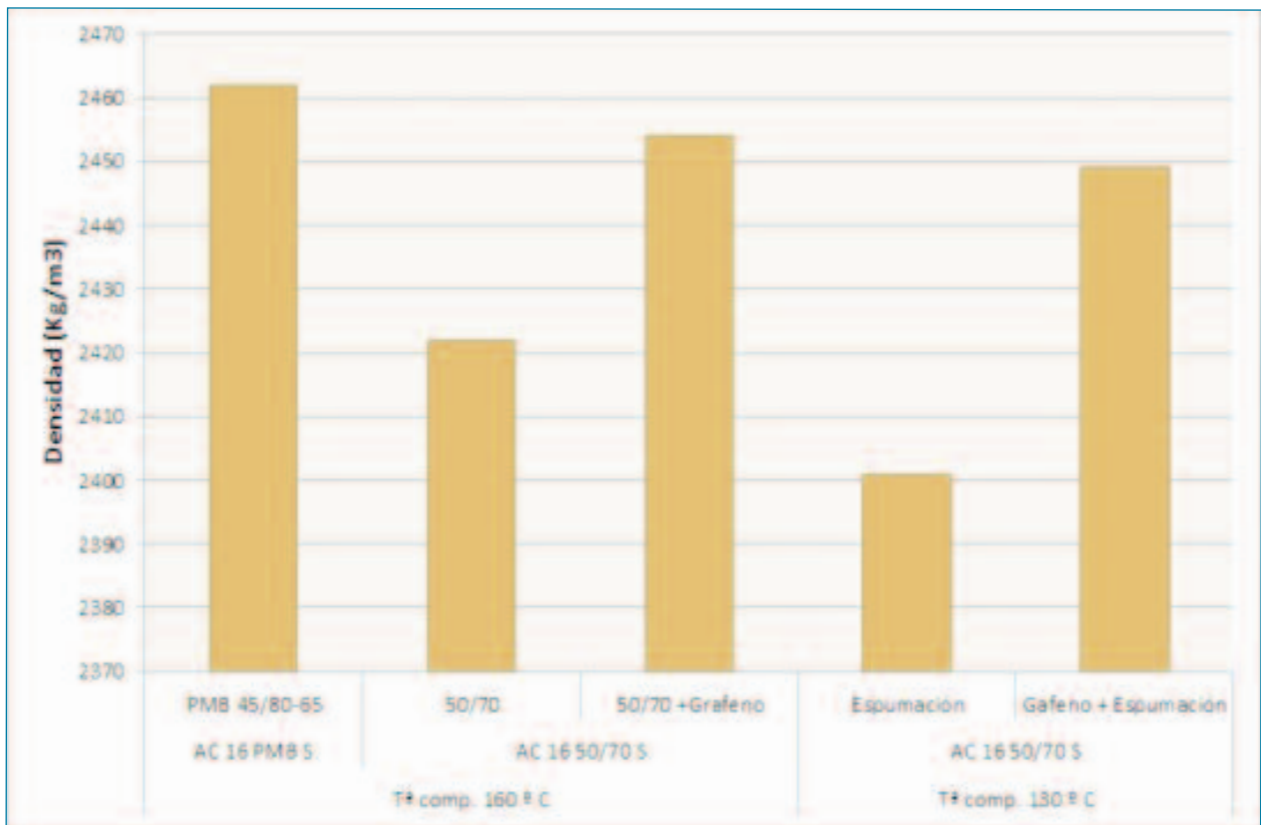


Figura 8. Densidades de compactación por impactos en laboratorio de la mezcla AC 16 50/70 S estudiada.

tivo en base grafeno, variaciones significativas en la compactabilidad de las mezclas analizadas como las indicadas en la Figura 8. Así se obtienen para el mismo ejemplo descrito, las siguientes densidades tras compactación en laboratorio.

Es importante resaltar que esta serie de valores se obtiene en el marco de un continuo de fabricación por lo que se han minimizado las posibles interferencias que podrían producir variaciones significativas en la densidad relativa de los áridos. Se observa un aumento de la densidad tanto al añadir grafeno a la mezcla en caliente convencional como en el caso de la mezcla espumada. Este fenómeno de mejora subyace, muy probablemente, tras el comportamiento observado para algunas magnitudes determinadas en los ensayos mecánicos, mientras es incierto su grado de responsabilidad en otras, como por ejemplo la ductilidad. Indistintamente, no cabe duda que la adición puede aumentar por esta otra vía el potencial de durabilidad de las mezclas al disminuir el contenido en huecos y facilitar su puesta en obra.

5. Conclusiones

El presente artículo muestra los resultados obtenidos en las fases de desarrollo e implementación industrial de una nueva adición que integra grafeno para mezclas bituminosas incorporando el aditivo por vía húmeda. Se aplica tanto a la fabricación de mezclas en caliente convencionales como de mezclas semicalientes fabricadas con tecnología de espuma de betún. En base a los resultados obtenidos pueden extraerse las siguientes conclusiones:

- La integración en mezclas bituminosas de grafeno como aditivo debidamente funcionalizado y en concentraciones de entre 0.05-0.2% con respecto al contenido de betún en las mismas, produce mejoras significativas en las características mecánicas de la mezcla asfáltica en lo referente a susceptibilidad al agua, tenacidad y ductilidad, influyendo por tanto en su durabilidad, siendo dicha integración viable en términos industriales y competitiva en términos económicos.
- La adición de aditivo en base grafeno en mezclas semicalientes fabricadas con tecnología de espuma de betún genera un efecto positivo en su comportamiento mecánico, que se evidencia en un repunte de la resistencia a tracción, una mejora en la susceptibili-

dad al agua y un aumento de la cohesión (energía de rotura) con respecto a la mezcla espumada sin aditivo. Este efecto es compatible con el aumento de ductilidad y tenacidad que conlleva el menor envejecimiento del betún durante la fabricación.

- Se ha evidenciado de forma paralela la existencia de un efecto colateral de mejora de la compactabilidad de las mezclas con la adición de grafeno funcionalizado lo que redundará en una potencial mejora de durabilidad, al facilitar su puesta en obra.
- Los hallazgos descritos en la presente comunicación han sido contrastados tanto a nivel laboratorio como a nivel fabricación industrial en planta, lo que indica una cierta robustez de los comportamientos aún trabajando con bajas concentraciones de aditivo.

6. Bibliografía

- [1] Zeng W., Wu S. et al. (2017). The utilization of graphene oxide in traditional construction materials: Asphalt. Materials 2017. Wuhan University, Wuhan, China.
- [2] Moreno Navarro F., Del Sol Sánchez M., et al. (2017). Contribución del grafeno en el desarrollo de materiales asfálticos de nueva generación: Análisis de las propiedades termo-mecánicas. Comunicación 14, XII Jornada Nacional de ASEFMA. Universidad de Granada, Granada, España.
- [3] Zigeng Wang, Qingli Dai, Shuaicheng Guo. Laboratory performance evaluation of both flake graphite and exfoliated graphite nanoplatelet modified asphalt composites. Beijing University of Technology and Michigan Technological University. Construction and Building Materials n°149 (2017) 515-524.
- [4] Valdés, G.; Pérez, F.; Botella, R. Ensayo Fénix: una nueva metodología para medir la resistencia a la fisuración en mezclas asfálticas. "Revista de la construcción", 2009, vol. 8, núm. 1, p. 114-125.
- [5] Martin A.E., Arambula E., et al. (2014). Evaluation of the Moisture Susceptibility of WMA Technologies, NCHRP 763, Transportation Research Board, Washington D.C., US.