# Efecto de la radiación solar sobre el ligante bituminoso

# ANA TADEO RICO (\*) y ALFREDO TORRES PÉREZ (\*\*)

**RESUMEN** El betún de las mezclas bituminosas se transforma a lo largo de su vida de servicio como pavimento asfáltico en un material frágil y duro. Este envejecimiento se debe principalmente a la oxidación de los grupos funcionales moleculares componentes de su estructura. Es conocido que la radiación ultravioleta acelera el proceso de oxidación. Sin embargo, se ha prestado poca atención al efecto de la radiación solar sobre el envejecimiento del betún. En este sentido, el objeto de este trabajo se ha orientado a estudiar el envejecimiento causado por acción de la radiación solar. Para el estudio se han seleccionado cuatro betunes comerciales de otras tantas empresas, dos betunes asfálticos 50/70, y dos betunes asfálticos modificados con polímeros. Se han preparado cuarenta muestras de cada betún y se han colocado bajo cuatro tratamientos de envejecimiento, variando las condiciones de temperatura y radiación, durante un periodo comprendido entre 40 y 500 días. De cada muestra se han medido el Punto de Reblandecimiento anillo y bola y el Punto de Fragilidad Fraass en función del tiempo bajo radiación. Los resultados de ensavo a lo largo del periodo de radiación han mostrado valores crecientes función del tratamiento de enveiecimiento y las características del betún. Como complemento, se ha determinado la densidad y estabilidad Marshall de una serie de muestras de un lote de una mezcla asfáltica sometidas a periodos crecientes de exposición bajo radiación solar. Los resultados han demostrado el incremento de la estabilidad en función del tiempo de exposición. Estos experimentos ponen de manifiesto que la radiación solar altera las propiedades físicas de los betunes, debido a la oxidación de su estructura molecular, dando lugar a un material frágil y duro. De manera que el estudio del efecto de la radiación solar sobre el betún podría ser considerado un buen medio de caracterización para valorar las propiedades de los betunes en su aplicación como ligantes bituminosos.

# SOLAR RADIATION EFFECT ON THE BITUMINOUS BINDER

**ABSTRACT** Asphalt, used as binder in road construction, becomes more brittle and harder during working life on the surface of the road pavement, conducting toward their deterioration. This is caused by the oxidation of the molecular functional groups of the asphalt molecular structure. Moreover, it is observed that ultraviolet radiation increases the oxidation process. However, the effect of solar light on the asphalt degradation has been poorly researched. The aim of this work is to study asphalt ageing caused by effect of solar radiation, by using standard tests. Four commercial asphalts from different companies were selected: two with penetration number 50/70, and the other two polymer modified asphalts. From each of the asphalts forty samples were taken off and placed in four different aging conditions of temperature and radiation for a period ranging from 40 to 500 days. Ring and Ball test, and Fraass breaking Point test, were used to analyze the changes of asphalt properties after exposition to solar radiation. The results of the four analyzed asphalts showed a distinct behavior, not only in the test temperature increase but also in the rate. Another experiment was carried out. Samples from a hot mix asphalt batch were placed under solar radiation, and were compacted by the Marshall procedure after increasing periods of time. Density and resistance to plastic flow using Marshall Apparatus were measured. Results showed an increase in the stability of samples under radiation. So that, the study of the effect of the solar radiation on the asphalt properties could be a good tool to asses the performances of asphalt pavement.

Palabras clave: Betún asfáltico, Betún modificado, Radiación solar, Envejecimiento, Punto reblandecimiento, Punto Fraass.

Keywords:

Asphalt, Modified asphalt, Solar radiation, Ageing, Ring and Ball Point, Fraass Point.

# 1. INTRODUCCIÓN

Es una realidad que los firmes de carreteras se degradan con el tiempo. Esta degradación se manifiesta porque la mezcla

(\*) Laboratorio de Materiales. Demarcación de Carreteras de Valladolid. M. Fomento.

(\*\*) Unidad de Apoyo, CEDEX.

bituminosa que constituye el firme pierde sus propiedades mecánicas de elasticidad y flexibilidad originales, cuya causa se atribuye, fundamentalmente, a las solicitaciones mecánicas a las que está sometida por el efecto de las cargas del tráfico soportado. En este sentido, el estudio y dosificación de las mezclas bituminosas se ha basado, en el devenir de esta ciencia de la ingeniería civil, en su comportamiento ante las solicitaciones mecánicas. No obstante, la mezcla está definida por la naturaleza del ligante, esto es, el betún asfáltico. El betún,

dadas sus propiedades termoplásticas, fácil adhesividad, durabilidad, impermeabilidad, y consistencia es un producto muy adecuado para el propósito ligante en las mezclas bituminosas. Ahora bien, si se hace abstracción de la mezcla v se separa en los dos componentes: esqueleto mineral, y ligante, desde el punto de vista de la degradación, el esqueleto mineral es, por lo general, inerte y durable, mientras que el ligante, por su naturaleza orgánica, es degradable; pierde sus propiedades adhesivas, termoelásticas y termoplásticas, haciéndose más frágil y quebradizo. De manera que el comportamiento durable de una mezcla está directamente relacionado con la estabilidad del betún componente. Los betunes han estado caracterizados, o clasificados más bien, para los propósitos de mezclas bituminosas, mediante ensayos normalizados, conectados con alguna propiedad física, cuvos resultados permiten una determinada clasificación de acuerdo con unas especificaciones. Obviamente, casi todos estos ensayos son empíricos. No obstante, se han usado y están en vigor debido, principalmente, a su simplicidad en el procedimiento operativo y la experiencia acumulada por el uso ininterrumpido de estos métodos de ensayo. Es de destacar que entre los ensayos para la caracterización, que en esencia se limitan a dos ensayos normalizados: Penetración (NLT-124) y Punto de reblandecimiento anillo y bola (NLT-125), no se contempla ninguno que se aproxime a medir la degradación con el tiempo o envejecimiento; el estudio del envejecimiento de betún se limita, sobre todo, a los empleados como impermeabilizantes. Este procedimiento de caracterización ha funcionado en tanto que el consumo de betún bituminoso ha sido moderado y los vacimientos, ya naturales o procedentes del residuo de la destilación del petróleo, se mantuvieron estables.

A comienzos de los años 70 se produjo una importante crisis del petróleo. Los betunes procedentes del residuo y destilación del petróleo ya no eran tan regulares en sus cualidades físicas. Se observó un deterioro importante y prematuro en los firmes de carreteras de los Estados Unidos, y se puso de manifiesto que los ensayos empíricos empleados hasta entonces se mostraban insuficientes y muy limitados. Como consecuencia se crea el programa SHRP (Strategic Highway Research Program) (1) con el objeto de desarrollar un conocimiento más claro de las propiedades fundamentales químicas y físicas del betún. El programa SHRP, establecido por el congreso americano en 1987 para mejorar el rendimiento y la durabilidad de las carreteras americanas, se orientó al desarrollo de un nuevo sistema de especificaciones, especificaciones Superpave, para caracterizar los pavimentos bituminosos. Bajo este programa se elaboraron nuevos métodos de ensayo que, en lo que respecta a la caracterización del betún, se centra, en especial, en la medida de sus propiedades físicas, motivado sin duda por la complejidad de su composición química. En las especificaciones la temperatura juega un papel importante, de tal modo que a cada rango de temperatura alta, media y baja, relacionados directamente con la ubicación geográfica donde se usará el betún, corresponden unos ensayos específicos para su caracterización. En este sentido, las especificaciones Superpave introducen, como novedad, un nuevo aspecto para la caracterización del betún: se toma en consideración la intervención del medio ambiente como elemento importante en la degradación del ligante. El envejecimiento se manifiesta a escala molecular por la oxidación de las moléculas de los grupos funcionales componentes del betún. La oxidación es la causa del incremento de la fragilidad del betún, y la pérdida de sus propiedades viscoelásticas. Con objeto de medir el proceso de envejecimiento, se proponen los ensavos RTFO (Rolling Thin Film Oven) (2), y PAV (Pressure Aging Vessel) (3). El ensayo RTFO se realiza a temperaturas elevadas, próximas a las de la envuelta de la mezcla asfáltica, y a presión atmosférica, con inyección de aire, mientras que en el ensayo PAV la muestra está sometida a alta presión de aire, 2 MPa, y temperaturas por encima de las máximas temperaturas estimadas para el pavimento. El primer ensayo da cuenta de la pérdida de materiales volátiles y envejecimiento del betún en el proceso de envuelta con los áridos y extendido, mientras que el ensayo PAV estaría relacionado con el proceso de envejecimiento de la mezcla bituminosa a largo plazo, que se produce durante su vida en servicio.

En lo que al envejecimiento a largo plazo se refiere, sin embargo, la correlación entre las condiciones de presión y temperatura del ensayo PAV y las de las mezclas en servicio distan bastante de ser equivalentes. En ningún modo la mezcla asfáltica va a estar sometida, durante su vida en servicio, a estas condiciones de presión y temperatura. Por lo tanto, es cuanto menos cuestionable que los resultados que se obtengan de este procedimiento de ensavo sean extrapolables para medir la degradación a largo plazo de las mezclas asfálticas en las condiciones ambientales a las que ésta estará sometida (4). En este supuesto, como en casos semejantes, la reciprocidad entre los binomios temperatura y presión, por una parte, y tiempo, por otra, no es del todo válida; aumentar la temperatura y presión para reducir el tiempo de ensayo no da como resultado la degradación que se esperaría de la mezcla asfáltica durante su vida de servicio (5,6).

Por otra parte el extendido de la mezcla en la carretera no sólo está en presencia del aire de la atmósfera, y sometida a cambios de temperatura; sufre los efectos de cambios de humedad, y contactos periódicos directos con el agua, y, lo que es más importante, está bajo la acción de la radiación electromagnética solar. En lo que se refiere a la interacción del agua con la mezcla, las mezclas asfálticas se someten a ensayos para determinar su susceptibilidad frente al agua. Ahora bien, no hay ensayos que midan la respuesta de la mezcla o del betún a la radiación solar. De los dos componentes principales de la mezcla, betún asfáltico y áridos, el betún, por su propia naturaleza, es en mayor medida más susceptible a la radiación solar que el árido. De manera que la respuesta de la mezcla a la radiación solar vendrá condicionada por la susceptibilidad del betún a la radiación.

La radiación solar es la causa del aumento de temperatura en la mezcla, y da lugar a la degradación del betún. El betún, como sustancia orgánica, es fotosensible. Es conocido que el betún de Judea se empleó para fabricar las primeras planchas fotográficas (7), y en algunos libros sobre la historia de la fotografía se define el betún como "un hidrocarburo que se endurece por la acción de la luz". Es un hecho que la luz, sobre todo en el rango Ultravioleta, induce a un endurecimiento de la capa superficial (8). Los estudios sobre betunes envejecidos por radiación ultravioleta, mediante análisis químicos de su composición antes y después de la radiación, ponen de manifiesto la oxidación de las moléculas orgánicas componentes del betún posterior al tratamiento (9). Es por esto que sólo se tiene en cuenta la oxidación en el proceso de envejecimiento, en el que las moléculas orgánicas componentes del betún son susceptibles de reaccionar con el oxigeno. Sin embargo, desde otro punto de vista, se puede argumentar que el campo electromagnético asociado a la radiación solar modifica la polaridad de las moléculas, lo que favorece la velocidad de oxidación de los componentes del betún. No obstante, hay muy pocas referencias en la literatura especializada acerca del envejecimiento o degradación del betún asociado con la radiación electromagnética solar en su uso como ligante bituminoso (10).

Desde la presentación en España del programa SHRP y las especificaciones Superpave en Barcelona (11) se nos suscitó la

inquietud de la razón por la cual la radiación solar no se tenía en cuenta como un factor adicional para caracterizar la degradación del betún. Las cuestiones surgieron de inmediato; en condiciones ambientales habituales ¿sería relevante el efecto de la radiación sobre la degradación del betún?, ¿cuál de los dos factores, radiación o temperatura, sería predominante?, ¿todos los betunes presentan la misma respuesta a la radiación?, ¿cuál es el rango de radiación, dentro del espectro solar, al que el betún es más susceptible?, ¿se podría emplear la susceptibilidad a la radiación como un parámetro de caracterización del betún?

Con objeto de tratar de descifrar estas preguntas hemos realizado la experimentación que exponemos en el presente artículo: la medida de la respuesta del betún a cuatro tratamientos de envejecimiento, diseñados previamente, mediante los métodos de ensayo disponibles en nuestro laboratorio. A modo de corolario, se presenta una segunda experiencia orientada a comprobar en que medida las propiedades mecánicas de una mezcla bituminosa se modifican por efecto de la radiación solar; para lo cual se determina la resistencia a compresión de la mezcla, según el procedimiento de ensavo Marshall (NLT-159), en función del periodo de envejecimiento. Entre una y otra experiencia, la voluntad quiso y las circunstancias fueron propicias para que uno de los autores del presente trabajo llevara a cabo un estudio, con mejores recursos, del alcance de la degradación del betún por efecto de la radiación electromagnética (12). Esto nos ha facilitado establecer la conexión de los resultados experimentales obtenidos en el presente trabajo con las modificaciones que sufre la estructura molecular de los betunes debido a la radiación solar. En los siguientes apartados se detalla el arreglo experimental de ambas experiencias, y se exponen los resultados experimentales y su discusión.

# 2. DISEÑO EXPERIMENTAL

# 2.1. ENVEJECIMIENTO DE BETUNES

El envejecimiento de betunes se lleva a cabo colocando una serie de muestras de betún en distintas situaciones de soleamiento, en el recinto del laboratorio, de coordenadas: 41°38'N. 4°43'O v altitud 698 m. Puesto que la película superficial del betún es la que va a estar sobre todo afectada por el efecto de la radiación solar, para la caracterización del betún después del periodo de radiación se escogen los ensavos normalizados disponibles en el laboratorio que requieren menor cantidad de muestra. Estos son el Punto de Reblandecimiento anillo y bola, PRayb, (13) v el Punto de fragilidad Fraass, PF (14). El ensayo PRayb proporciona la temperatura límite entre los grados de consistencia elastoplástico y viscoso, mientras que el ensavo PF da como resultado la temperatura a la que el betún pierde su carácter elástico y se torna quebradizo. Dada la naturaleza del betún, ambas temperaturas no pueden considerarse temperaturas de cambios de estado, por lo que sus valores están condicionados sin duda al procedimiento de ensayo. En cierto modo, estas temperaturas extremas permiten establecer un rango, que algunos autores definen como intervalo de plasticidad, que determinan los límites sólido-viscoelástico y viscoelástico-viscoso a bajas y altas temperaturas, respectivamente (15).

Para llevar a cabo el experimento se han seleccionado cuatro betunes asfálticos: dos betunes asfálticos B50/70, y dos betunes asfálticos modificados con polímeros. Los betunes han sido proporcionados por suministradores de empresas comerciales clientes del laboratorio. Las características de los betunes, de acuerdo con los ensayos normalizados recogidos en las especificaciones del PG3 (16), se presentan en la tabla 1.

Los cuatro tratamientos de envejecimiento se definen como: a) **laboratorio**, b) **oscuridad**, c) **acristalado** y d) **aire**, que significan:

- a) Laboratorio. Muestras almacenadas en el laboratorio, que se mantienen a temperatura constante, 25°C, en un recinto cerrado y oscuro, hasta la fecha de la realización de los ensayos de caracterización, de acuerdo con el programa establecido.
- **b) Oscuridad**. Las muestras de este grupo se alojan en bolsas apropiadas para proteger los materiales fotosensibles. Las bolsas se colocan en una zona sombría en la

BETUNES		Betunes	asfálticos	Betunes modificados		
Caracterización	Método	А	В	С	D	
Penetración (25°C;100g,5s), ( 0,1mm)	NLT-124	57	58	62	60	
Punto de reblandecimiento anillo y bola, (°C)	NLT-125	50,0	50,3	63,9	60,8	
Punto de fragilidad Fraass, (°C)	NLT-182	-9	-11	-7	-12	
Índice de Penetración	NLT-181	-0.89	-0,75	+2,4	+1,7	
Viscosidad S.S.F	NLT-133					
a 147°C, (s)		150	138	-	-	
a 160° C, (s)		86	86	-	-	
Densidad relativa (25°C/25°C)	NLT-122	1,04	1,03	1,02	1,02	
Recuperación elástica por torsión(25°C), (%)	NLT-329	-	-	25	50	
Consistencia flotador (60°C), (s)	NLT- 183	-	-	> 700	> 700	
Ductilidad (5 cm/min) 85°C), (cm)	NLT-126	-	-	15	21	

terraza del laboratorio. En estas condiciones, las muestras están a temperatura ambiente y protegidas de la radiación.

- c) Acristalado. Muestras exentas colocadas en la terraza sobre una superficie plana horizontal, y apantalladas por una superficie de vidrio cristalino transparente común. La superficie cristalina está situada a unos 25 cm por encima del conjunto de la superficie de las muestras. El cristal común es opaco a la radiación ultravioleta. En estas condiciones, las muestras están expuestas a la intemperie, con la excepción de la radiación absorbida por la pantalla de vidrio. Los recipientes con las muestras están alojados sobre bases de madera.
- d) Aire. Muestras colocadas en la misma disposición que las muestras del tratamiento c), sin ningún tipo de protección.

Para cada betún se preparan 47 muestras; 36 para alojar en la terraza y 11 para mantener en el laboratorio, a 25°C. Las muestras de la terraza constan de 20 g de betún extendido sobre una superficie circular de 15 cm de diámetro, de manera que el betún constituye una oblea de 1mm de espesor aproximadamente. Las muestras almacenadas en el laboratorio están en recipientes cilíndricos de 5 cm de diámetro y 5 cm de generatriz, y contienen 60 g, aproximadamente. Las 36 muestras por betún para alojar en la terraza se clasifican al azar, en tres grupos de 12. Cada grupo se dispone bajo los tres tratamientos b) **oscuridad**, c) **acristalado** y d) **aire**.

En estas condiciones se colocan, en total, 144 muestras en la terraza, distribuidas de acuerdo con los tratamientos previamente definidos, y 44 muestras en el laboratorio, según el tratamiento a). La experiencia comienza a primeros de marzo de 1999 de acuerdo con el siguiente calendario: al cabo de 40 días, se extrae una muestra al azar de cada betún que está bajo el tratamiento d), y se determinan los valores de PRayb y PF. A los diez días aproximadamente se extrae otra muestra de cada betún bajo el tratamiento c); se sigue de igual modo con las cuatro muestras del tratamiento b) y, por último se ensayan las cuatro muestras de cada betún alojadas en el laboratorio, tratamiento a). El proceso continúa de manera cíclica y sucesiva hasta agotar todas las muestras preparadas. De acuerdo con este protocolo, las últimas determinaciones de PRayb y PF se realizaron a finales de julio de 2000.

# 2.2. ENVEJECIMIENTO DE LA MEZCLA BITUMINOSA

Con objeto de verificar el efecto de la radiación solar sobre una mezcla bituminosa, se seleccionó la mezcla de tipo semidenso S-12, que es común en las capas de firme de aglomerado, y se escogió un lote de una planta de aglomerado asfáltico de la región. Las propiedades granulométricas de la mezcla y el contenido de ligante están recogidos en la figura 1. La mezcla se dividió en 12 muestras, de 4 kilos aproximadamente, que se extendieron en una superficie de 0,16 m<sup>2</sup>, que equivale a una capa de espesor aproximado de 1,5 cm. Cuatro de las muestras se almacenaron en el laboratorio, a temperatura constante, 25°C, en un recinto cerrado y oscuro, y las demás se colocaron sobre una superficie plana y horizontal en la terraza del laboratorio. De cada muestra se fabricaron dos probetas de aglomerado, mediante el procedimiento de la norma NLT-159 (17); se determinan la densidad, según la norma NLT-168 (18), y la resistencia a la deformación plástica, estabilidad, empleando el aparato Marshall. La resistencia y la deformación plástica quedan registradas tanto analógica, mediante un registro gráfico, como numéricamente.

El proceso comienza a primeros de marzo de 2007 con la fabricación de probetas con la mezcla de una de las muestras almacenadas en el laboratorio y se sigue de igual modo, cada 15 días aproximadamente, con las muestras alojadas en la terraza. El trabajo experimental termina a finales del mes de agosto del mismo año. En este periodo se intercala cada 40 días la fabricación de probetas con las tres muestras restantes almacenadas en el laboratorio.



FIGURA 1. Granulometrías de los áridos de la mezcla bituminosa y del huso S-12. En el gráfico se indican el contenido betún/áridos y la relación filler/betún. Los datos son el promedio de tres determinaciones, correspondientes a tres probetas extraídas al azar de las fabricadas en el curso de la experiencia.

# 3. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

# 3.1. ENVEJECIMIENTO DE BETUNES

Como se ha indicado más arriba, de cada una de las muestras de betún sometidas a los cuatro tratamientos de envejecimiento, 188 en total, se determinan los valores de PRayb y PF, según el calendario establecido. Puesto que estas dos determinaciones precisan dos medidas por ensayo, se comprende que el número de medidas en el proceso experimental ha sido suficientemente grande. No obstante, los datos que sirven para el análisis que se expone a continuación son el resultado del valor medio de las dos determinaciones por ensayo.

Las figuras 2 y 3 muestran las representaciones de los valores de PRayb y PF, respectivamente, de cada betún con res-



FIGURA 2. Punto de reblandecimiento anillo y bola, PRayb, de los cuatro betunes con respecto al tiempo de exposición, en función del tratamiento de envejecimiento diseñado. La línea de las figuras es la recta de regresión de los resultados de ensayo.



pecto al tiempo de exposición, en función del tratamiento de envejecimiento. La observación más patente de estas representaciones es que las temperaturas resultado de ensayo son aproximadamente lineales y sin gran variación con respecto al tiempo de exposición. Esto significa que, en primera aproximación, las variaciones de las temperaturas de PRayb y PF son casi inapreciables durante el periodo de envejecimiento considerado, y que los incrementos PRayb y PF con respecto a los valores iniciales se producen durante los primeros cuarenta días bajo exposición radiante, periodo que transcurre hasta realizar la primera medida.

Este argumento es válido en mayor medida para las muestras almacenadas en el recinto del laboratorio a 25°C, correspondiente al tratamiento a) laboratorio, figuras 2 y 3. Por con-

Punto de Reblandecimiento anillo y bola, PRayb												
	A		В		С			D				
	PRayb, °C	σ <sub>A</sub>	φ, °C/día	PRayb, °C	$\sigma_{B}$	φ, °C/día	PRayb, °C	σ <sub>C</sub>	φ, °C/día	PRayb, °C	$\sigma_{D}$	φ, °C/día
a, laboratorio	53,5	1,9	-3,4x10 <sup>-3</sup>	52,1	0,8	1,2x10 <sup>-3</sup>	64,5	1,8	3,8x10⁵	65,0	1,2	3,8x10 <sup>-3</sup>
b,oscuridad	58,1	1,2	-4,8x10 <sup>-3</sup>	58,1	0,8	3,4x10 <sup>-3</sup>	65,9	2,2	2,2x10 <sup>-3</sup>	72,8	1,6	2,3x10 <sup>-3</sup>
c, acristalado	63,8	4,7	5,7x10 <sup>3</sup>	62,0	2,0	7,7x10 <sup>-3</sup>	66,6	2,2	6,1x10 <sup>-3</sup>	78,0	2,3	4,1x10 <sup>-3</sup>
d, aire	66,3	3,1	-4,5x10 <sup>-3</sup>	63,2	2,4	1,0x10 <sup>-2</sup>	65,7	2,3	-7,5x10 <sup>-3</sup>	77,5	2,3	1,2x10 <sup>-2</sup>
Punto de Fragilio	Punto de Fragilidad Fraass, PF											
	A		В		С			D				
	PRayb, °C	$\sigma_A$	φ, °C/día	PRayb, °C	$\sigma_{B}$	φ, °C/día	PRayb, °C	$\sigma_{C}$	φ, °C/día	PRayb, °C	$\sigma_{\text{D}}$	φ, °C/día
a, laboratorio	-6,5	1,1	-1,1x10 <sup>-3</sup>	-9,3	1,1	8,3x10⁴	-8,8	2,4	1,3x10 <sup>-2</sup>	-14,6	1,5	5,2x10 <sup>-3</sup>
b,oscuridad	-5,6	2,6	1,3x10 <sup>-2</sup>	-8,3	2,5	1,2x10 <sup>-2</sup>	-4,3	1,3	5,7x10 <sup>-3</sup>	-11,4	1,6	4,7x10 <sup>-3</sup>
c, acristalado	-1,2	3,3	7,3x10 <sup>3</sup>	-2,1	2,6	6,3x10 <sup>-3</sup>	-2,3	1,8	5,8x10 <sup>-3</sup>	-5,2	2,4	1,0x10 <sup>-3</sup>
d, aire	-1,4	3,8	1,5x10 <sup>-2</sup>	-2,4	3,1	1,6x10 <sup>-2</sup>	-3,5	2,2	9,3x10 <sup>-3</sup>	-6,2	1,6	6,3x10 <sup>-2</sup>

**TABLA 2.** Valores promedio y desviación típica de PRayb y PF de los betunes en tunción del tratamiento de envejecimiento; φ, pendiente de la recta de regresión de los datos de cada tratamiento.

siguiente, desde el punto de vista estadístico, los resultados de ensayo sobre las muestras almacenadas en el laboratorio pueden considerarse muestras de la misma población. Por lo tanto, el valor medio y el error tolerado en cada procedimiento de ensayo nos facilitarán la discriminación de los resultados espurios y tomar de referencia los resultados resultantes para compararlos con los de las restantes condiciones de envejecimiento.

Basado en este supuesto, se aproximan los valores de cada tratamiento a la ecuación de una recta. En la tabla 2 se resumen los resultados de ajuste: la pendiente de la recta, así como la temperatura promedio y su desviación estándar. Las figuras 2 y 3 incluyen las respectivas rectas de regresión. Como se comprueba de los resultados de la tabla 2, las pendientes promedio del conjunto de las rectas son 5,2X10-3 °C/día, para el ensayo PRayb, y 8,0X10-3 °C/día, para el ensayo PF. Los valores tan pequeños de las pendientes, permiten asignar la temperatura media de los resultados de ensayo de cada tratamiento como temperatura representativa del proceso al que se han sometido las muestras de los cuatro betunes estudiados. Estas son las temperaturas de la tabla 2. Las desviaciones típicas promedio para los ensayos PRayb y PF son 1,9°C y 2,2°C, respectivamente. Se observa que las temperaturas promedio de los ensayos PRayb y PF son diferentes para cada estado de envejecimiento y crecientes, en general, desde el tratamiento a) al d). Por otra parte, para ambos ensayos y cualquiera de los betunes analizados, las pendientes de las rectas de regresión no pueden explicar la diferencia entre la temperatura del tratamiento a) laboratorio, y las temperaturas de los demás tratamientos. De manera que se puede deducir que los cuatro modelos de envejecimiento establecidos actúan sobre los betunes de manera diferente, y su efecto se produce, principalmente, durante los primeros cuarenta días bajo exposición a la radiación.

En relación con los dos betunes asfálticos, muestras A y B, con referencia a los resultados de PRayb, figura 2 y tabla 2, es

de destacar que los resultados de los dos primeros tratamientos, a) laboratorio, y b) oscuridad, se aproximan razonablemente bien a una recta, con pendiente nula, esto es, con valores de temperatura casi constante, como se deduce de la observación de las figuras y los valores numéricos de la pendiente y la desviación típica. Bajo los tratamientos c) y d), no obstante, hay una tendencia creciente de la temperatura durante el periodo de envejecimiento. Por otra parte, la dispersión de los resultados es distinta entre ambas muestras. En primer lugar, la desviación típica de las temperaturas del betún A está comprendida entre 1,2 y 4,7, mientras que el rango para el betún B está entre 0,8 y 2,4. Con respecto a cada muestra en concreto, hay menor dispersión en los valores bajo los tratamientos a) y b), que en los otros dos restantes. Esta dispersión en función del tratamiento se puede explicar a la vista del diseño experimental, bajo la hipótesis bien fundada de que el envejecimiento del betún bajo radiación solar se genera en la película de la superficie con avance hacia las capas más profundas.

Las muestras de los tratamientos a) v b) sufren un envejecimiento por calentamiento, exento de radiación solar, y en todo el volumen expuesto; toda la muestra está en equilibrio térmico con su ambiente. Por lo tanto, cualquier porción de muestra empleada para ensayo se puede considerar que ha estado sometida al mismo grado de degradación térmica, y por consiguiente, la porción de muestra ensavada es uniforme. La porción de ensayo de las muestras bajo los tratamientos c) y d) se toma de la superficie y, aunque se extreman los cuidados para que esta porción sea lo más somera posible, en el conjunto de las medidas no se tiene garantía de haber tomado porciones de muestra de ensayo sometidas a un proceso de degradación térmico y radiante equivalente. De acuerdo con la configuración experimental de las muestras en sus recipientes, el espesor del volumen de betún es del orden de 1 mm, y a la vista la dispersión de los resultados nos lleva a la reflexión de que el alcance en profundidad del envejecimiento por radiación esta por debajo del 1 mm de espesor.

Es de destacar el carácter aparentemente cíclico que presentan las temperaturas PRayb bajo los tratamientos c) y d), el cual es más pronunciado bajo el tratamiento c), en especial en el betún A, figura 2. Es difícil interpretar estos resultados sin atribuirlo a la disposición experimental bajo la que se ha realizado el tratamiento c). Puesto que, en todos los casos, la extracción de las muestras para ensayo se ha realizado mediante un sistema aleatorio, solo se puede interpretar esta circunstancia debido a que precisamente el tratamiento c) es el menos controlable experimentalmente de los cuatro tratamientos diseñados, pues no se tienen garantías de que la superficie de las muestras estén protegidas en su totalidad por la capa de vidrio absorbente de la alta frecuencia de la radiación solar.

Los resultados del ensayo PRayb para los betunes modificados C y D, se representan en la figura 2. Al igual que los resultados de los betunes asfálticos, las pendientes de las rectas de regresión bajo los tratamientos a) y b) son menores que para los tratamientos c) y d). Se puede apreciar el carácter cíclico de los resultados bajo el tratamiento c) en ambos betunes. Bajo el tratamiento d) el comportamiento es dispar; el betún C presenta una pendiente negativa, mientras que los resultados del betún D presentan una pendiente claramente positiva, con valor de 1,2°C/100días. Las temperaturas promedio en el betún C son del mismo orden bajo cualquier tratamiento, mientras que en el betún D son crecientes desde el tratamiento a) al c) y del mismo orden para los tratamientos c) y d). Las desviaciones típicas están en un rango más reducido que las equivalentes de los betunes asfálticos, lo que viene a significar que los resultados son menos dispersos.

Los resultados del ensavo Punto Fraass, PF, para los betunes A y B se recogen en la figura 3. Las muestras bajo el tratamiento a) laboratorio, presentan una pendiente prácticamente nula. En el resto de los tratamientos se detecta una pendiente no nula y positiva que llega a alcanzar el valor de 1,6°C/100días bajo el tratamiento d), valor comparativamente más elevado que el registrado en los resultados del ensavo PRavb para estos betunes. En los resultados bajo el tratamiento c) se puede vislumbrar el comportamiento aparentemente cíclico en consonancia con los resultados de PRayb. Las temperaturas promedio bajo cada tratamiento aumentan desde el tratamiento a) al d). No obstante, la secuencia de crecimiento de temperatura sigue un comportamiento algo distinto al observado en los resultados de PRAyb. Las temperaturas resultado de ensayo son del mismo orden para los tratamientos a) y b), muestras bajo degradación térmica, con una diferencia menor que 2°C, y prácticamente iguales para los tratamientos c) y d), muestras sometidas a radiación solar. Contrariamente a los resultados de PRayb, la temperatura de c) es ligeramente más alta que la de d), y el salto entre los tratamientos bajo radiación, c) y d) y los tratamientos térmicos, a) y b), es bastante más notable, tabla 2. La diferencia de temperaturas entre los grupos de tratamientos es más acusado en el betún B que en el A.

En la figura 3 se representan, también, las temperaturas del ensayo PF para los betunes modificados C y D. Frente al ensayo PF los resultados bajo el tratamiento a) laboratorio presentan una pendiente no nula, e incluso la pendiente bajo el tratamiento a) en el betún C es la mayor registrada. No obstante, las pendientes son menores que las correspondientes a las muestras de los betunes asfálticos A y B en el ensayo PF. Las temperaturas promedio bajo los tratamientos a) y b) siguen un comportamiento diferente al observado en los betunes asfálticos, tabla 2. En el betún C, la separación entre muestras sometidas a radiación solar, tratamientos c) y d), y muestras bajo el efecto de la temperatura solamente, a) y b), no está tan diferenciada como en las muestras de los betunes asfálticos. La temperatura del tratamiento a) es más baja que la del tratamiento b), sin embargo, la temperatura bajo este tratamiento se aproxima a las temperaturas de los tratamientos c) y d); lo que no deja de ser un caso singular con respecto al resto de los valores de ensayo registrados. En cuanto al betún D, se puede establecer un escalón de temperatura claramente diferenciado entre las muestras sometidas a radiación solar y las muestras bajo el efecto de la temperatura solamente. Por otra parte, en ambos betunes C y D, la temperatura bajo el tratamiento c), es más alta que la temperatura del tratamiento d). Este comportamiento de descenso de temperatura del tratamiento d) frente al c), que es del mismo orden en los betunes asfálticos, se manifiesta claramente en los betunes modificados C y D.

Bajo el supuesto de que los resultados de ensayo en cada tratamiento son independientes del tiempo de exposición en el periodo considerado, como se ha puesto de manifiesto en los párrafos anteriores, se pueden observar claramente los cambios en las propiedades reológicas de los betunes estudiados mediante la representación de la temperatura promedio con respecto al tratamiento. La Figura 4 representa la temperatura del ensayo PRayb de los cuatro betunes. La acción de los diferentes tratamientos de envejecimiento modifica claramente las propiedades de los betunes. No obstante, el comportamiento de los betunes asfálticos. A y B, es diferente al de los betunes modificados, C y D. Los betunes asfálticos parten del mismo valor PRayb para las muestras almacenadas en el laboratorio, tratamiento a), y siguen la misma tendencia con respecto a los tratamientos de envejecimiento; aumentan monótonamente desde el tratamiento b) al d), con un ligero incremento del PRayb de las muestras bajo radiación del betún A con respecto de las del betún B. Los betunes modificados, por el contrario, presentan un comportamiento distinto entre ellos. Las temperaturas de PRayb en el betún C son insensibles a los tratamientos térmicos y de radiación solar, mientras que el betún D es muy sensible, con un incremento del valor del tratamiento b) frente al a) y de los tratamientos de radiación, c) y d), con respecto del b).

Los resultados del ensayo PF están representados en la figura 5. Los betunes asfálticos, A y B, tienen un valor PF de las muestras en el laboratorio, tratamiento a) de -6,5°C y -9,3°C, respectivamente. No obstante, el incremento en el valor absoluto de PF de los tratamientos a) a b) y de c) a d) son del mismo orden, por lo que se observa un crecimiento paralelo en las líneas de seguimiento de los resultados de PF entre estos dos betunes. Se observa claramente que el escalón de temperatura entre los tratamientos a) y b), y los tratamientos bajo radiación, c) y d), está bien diferenciado. Los betunes modificados, por su parte, no siguen un perfil tan similar. Los cambios reológicos del betún C, medidos por el ensayo PF, son sensibles a los tratamientos de degradación, contrariamente a lo observado en el ensayo de PRayb. Es de destacar que, en los cuatro betunes, las temperaturas más altas se alcanzan bajo el tratamiento c). Pudiera esperarse que el tratamiento más agresivo sería el d), donde no hay ninguna restricción al espectro solar: No obstante, parece que el apantallado a la radiación UV, medianamente controlado, produce un efecto observable. Este resultado no es evidente ni se puede explicar fácilmente teniendo en cuenta el procedimiento experimental diseñado. Un estudio de la modificación de la estructura molecular del betún bajo



la acción de un espectro de radiación monocromática en el rango de la radiación solar podría aportar una valiosa información a este respecto.

No obstante los resultados resumidos en las figuras 4 y 5, habida cuenta de las condiciones experimentales de cada tratamiento, se constata que estos se han llevado a cabo a distintas temperaturas, crecientes desde el tratamiento a) al d). Entonces, la degradación medida bajo los tratamientos c) y d) podría estar sustentada no tanto en la acción de la energía radiante solar, sino debido al incremento de temperatura por absorción de la radiación. Con objeto de esclarecer esta cuestión, se procedió a estimar la temperatura de las muestras bajo radiación a partir de las temperaturas ambiente, máximas y mínimas, registradas durante el periodo de duración de la experiencia. Las temperaturas, así como la intensidad de la radiación durante el periodo citado, han sido pro-



FIGURA 5. Representación del valor medio del Punto de fragilidad Fraass, PF, en función del tratamiento de envejecimiento: a) laboratorio, b) oscuridad, c) acristalado y d) aire.



porcionadas por el Observatorio Meteorológico de Valladolid, figuras 6 y 7.

Si se compara el proceso cíclico de la temperatura máxima ambiente, figura 6, con las temperaturas PRayb del betún A bajo el tratamiento c), figura 2, se observa un perfil afín. A pesar de la similitud, el comportamiento cíclico de las propiedades del betún A no se puede atribuir a los cambios de temperatura. En primer lugar, porque de todos los procedimientos de degradación estudiados, el parecido sólo ocurre en este betún, bajo un determinado tratamiento, y en los valores de PRayb. Dada la igualdad de los valores de PRayb para los betunes A y B, podría haberse detectado, también, en el betún B. En segundo lugar, si el efecto de la temperatura o la radiación modifican las propiedades físicas del betún, debido a la



alteración de su estructura química, en ningún caso éste puede ser reversible y, en consecuencia, los valores de PRayb deberían ser iguales, o en su defecto crecientes en función del tiempo de exposición. Por tanto, el comportamiento cíclico se atribuye, más bien, a la dispersión de los resultados de medida, que engloba la aleatoriedad del experimento y la propia del ensayo. Por otra parte, según la gráfica de temperatura ambiente, figura 6, las primeras muestras ensayadas alcanzan una temperatura del orden de 18°C a los 40 días bajo radiación, y la temperatura crece monótonamente hasta 32°C al cabo de los 160 días. Según este perfil, si la temperatura fuera la causa predominante de la degradación se observaría un crecimiento notable de las temperaturas de ensayo en las primeras muestras ensayadas. Las rectas de regresión de las temperaturas de ensayo contradicen este supuesto.

La estimación de la temperatura máxima de las muestras bajo radiación solar se determina mediante la siguiente ecuación de balance energético (19):

$$R_0 \alpha \tau_a^{1/\cos z} \cos z + \varepsilon_a \sigma T_a^4 - h_c (T_s - T_a) - k' (T_s - T_a) - \varepsilon \sigma T_s^4 = 0$$

Donde los dos primeros términos son la energía absorbida por la muestra de betún debido a la radiación directa y la radiación atmosférica, respectivamente, y los tres siguientes corresponden a la energía cedida por la muestra al ambiente en sus tres aspectos de convección, conducción y radiación.  $R_0$ , es la densidad de energía solar en el borde de la atmósfera terrestre, e igual a 1394W/m<sup>2</sup>;  $\alpha$ , es la absorbancia de la radiación solar por la superficie del betún, e igual a 0,9;  $T_{\alpha}$  mide el factor de soleamiento, variando de 0,81 en días claros a 0,62 a días nublados, y z es el ángulo cenital; ángulo que forma la vertical del lugar con la posición del Sol; el valor máximo es *z*≈*latitud*-20. En el término de radiación atmosférica,  $\varepsilon_a$  es una constante, función de la presión de vapor del lugar, igual a 0,7;  $\sigma$  es la constante de la ley de Stefan-Boltzmann de emisión del cuerpo negro, e igual a 5,67x10<sup>-8</sup> W/(m<sup>2</sup>.K<sup>4</sup>), y  $T_a(K)$ es la temperatura de la atmósfera en el lugar. En los términos correspondientes a la energía cedida por el betún,  $h_c$ , es el coeficiente de transferencia de energía por convección, e igual a 22,7W/(m².K), k', el coeficiente de conducción, 1,38 W/(m².K),  $T_s({\rm K})$ , la temperatura del betún, y  $\varepsilon$  es la emisividad del betún, numéricamente igual a la absorbancia, e igual a 0,9. En primera aproximación, de acuerdo con el diseño experimental, las temperaturas del betún y del recipiente pueden considerarse iguales, por lo que se puede prescindir del término radiante por conducción.

Teniendo en cuenta el criterio de las especificaciones Superpave (20) para definir la temperatura ambiente máxima, temperatura promedio de los siete días de máxima temperatura, la temperatura ambiente máxima sería 32°C, figura 6. Tomando, entonces, el valor de  $T_a = 305$ K, se resuelve la ecuación 1 mediante un procedimiento iterativo, resultando la temperatura máxima estimada de 59,7°C. De acuerdo con este valor estimado, se diseñó un nuevo tratamiento de envejecimiento que definimos como **tratamiento t**), que consistió en colocar 12 muestras de cada uno de los cuatro betunes en un recinto cerrado y oscuro a la temperatura de 60°C, durante 15 días, en condiciones análogas a las muestras sometidas al tratamiento a). Al cabo de este periodo se procedió a medir PRayb y PF de cada muestra.

En la tabla 3 se recogen los resultados promedio y la desviación típica de los ensayos PRayb y PF junto con los resultados de ensavo de los tratamientos a) y b). Puesto que las muestras del tratamiento b) están a temperatura ambiente, sin luz, los resultados de esta tabla corresponden a tratamientos en oscuridad a tres temperaturas diferentes. Los valores de PRayb y PF de la tabla 3 están representados en la figura 8 con respecto a la temperatura del tratamiento de envejecimiento. Los valores de ensayo de las muestras bajo tratamiento b) se han representado a la temperatura de 32°C, temperatura ambiente máxima registrada durante el periodo de la experiencia, figura 6. Por lo que respecta a los betunes asfálticos, A y B, los resultados PRayb y PF bajo el tratamiento t) registran un ligero incremento con respecto a los del tratamiento b). Las temperaturas PRayb son idénticas en ambos betunes, y las temperaturas PF sufren el mismo incre-

Punto de Reblandecimiento Anillo y Bola, PRayb											
	A		В		С		D				
	PRayb, °C	σ <sub>A</sub>	PRayb, °C	$\sigma_{B}$	PRayb, °C	σ <sub>C</sub>	PRayb, °C	σ <sub>D</sub>			
a, laboratorio, 25°C	53,5	2,1	52,1	0,8	64,5	1,8	65,0	1,2			
b,oscuridad, 32°C	58,1	1,2	58,1	0,8	65,9	2,2	72,8	1,6			
t, oscuridad, 60°C	59,8	1,9	59,9	1,5	64,6	2,6	72,0	1,5			
Punto de Fragilidad Fraass, PF											
	A		В		С		D				
	pf, °C	σ <sub>A</sub>	pf, °C	$\sigma_{B}$	PF, °C	σ <sub>C</sub>	pf, °C	σ <sub>D</sub>			
a, laboratorio, 25°C	-6,5	1,1	-9,3	1,1	-8,8	2,4	-14,6	1,5			
b,oscuridad, 32°C	-5,6	2,6	-8,3	2,5	-4,3	1,3	-11,4	1,6			
t, oscuridad, 60°C	-4,0	2,1	-6,9	1,7	-5,5	1,2	-12,5	1,8			

TABLA 3. Valores promedio y desviación típica de PRayb y PF de los betunes sometidos a 60°C, en oscuridad, durante 15 días, tratamiento t). Se adjunta los valores promedio de los tratamientos a) a 25°C y b) a 32°C. Para el tratamiento b) se toma la temperatura ambiente máxima, de acuerdo con el perfil de temperaturas de la figura 6.



mento en valor absoluto; por lo que, frente al ensayo PRayb, ambos betunes son indistinguibles, y en cuanto al ensayo PF, sus comportamientos siguen líneas paralelas, desplazada 3°C, que es la diferencia PF registrada en los betunes asfálticos a temperatura ambiente. Por otra parte, en los betunes modificados, C y D, no hay un incremento de los resultados PRayb ni de los de PF a 60°C frente los obtenidos a 32°C, sino que para ambos ensayos se registran valores ligeramente más bajos que los medidos a 32°C. De manera que los betunes, después de su envejecimiento en oscuridad a 60°C, muestran unos resultados de ensayo más próximos a los obtenidos bajo el tratamiento b) que a los registrados mediante los tratamientos bajo radiación c) y d). Se infiere, por tanto, que el incremento de los valores en PRayb y PF bajo los tratamientos c) y d) respecto del resto, figuras 3 y 4, se puede atribuir sin ambigüedad al efecto de la radiación solar.

No obstante el análisis anterior, los resultados de los experimentos diseñados se pueden analizar desde un punto de vista estadístico. Mediante el método de inferencia estadística se puede estimar si los cambios observados de los valores de PRayb y PF en función de los tratamientos de envejecimiento diseñados son significativos. Mediante el procedimiento del contraste de hipótesis se puede establecer la hipótesis  $H_0$  por la cual los valores medidos pertenecen a muestras de la misma población, o bien, que las diferencias de los resultado de ensayo entre dos tratamientos no son significativas (21). Puesto que los valores de PRayb y PF son, por lo general, crecientes en el sentido de los tratamientos a) a d), incluidos los resultados del tratamiento t), se han escogido los valores medios de dos tratamientos consecutivos y las correspondientes desviaciones típicas, tablas 2 y 3, y se ha contrastado la hipótesis  $H_0$ , a un nivel de significación  $\alpha = 0.05$ .

El contraste de hipótesis para los valores PRayb, en los betunes asfálticos A y B, da como resultado que las muestras bajo los tratamientos c) y d), muestras bajo radiación solar, cumplen la hipótesis  $H_0$ . Se rechaza la hipótesis, sin embargo, en el resto de los tratamientos. Los betunes modificados, C y D, tienen un comportamiento dispar. Los valores del betún C cumplen la hipótesis  $H_0$  entre todos los resultados de los cinco tratamientos diseñados; todos los resultados son estadísticamente iguales. En el betún D, por el contrario, los resultados bajo los tratamientos c) y d) son estadísticamente indistinguibles, así como los de los tratamientos b) y t); cumplen la hipótesis  $H_0$ . Sin embargo, hay una diferencia significativa entre ambos grupos, como también es significativo el incremento de PRayb de los valores bajo el tratamiento b) con respecto al tratamiento a). Basado en este análisis de inferencia estadística se agrupan los resultados indistinguibles tomando como valor estadístico el valor medio. De acuerdo con este criterio, en la figura 9 se muestra la variación del PRayb de los cuatro betunes con respecto al tratamiento de envejecimiento sometido.

En cuanto al ensayo PF, las respuestas de los betunes asfálticos, A y B, a los tratamientos de envejecimiento son muy similares. En ambos betunes los valores de PF bajo los tratamientos a), b) y t) por una parte, y los valores bajo los tratamientos c) y d), por otra, son estadísticamente iguales, aunque la diferencia de PF que separa ambos grupos es más pronunciada en el betún B. Los betunes modificados, C y D, por su parte, tienen, también, análogamente a los betunes asfálticos, un comportamiento muy similar frente a los tratamientos. Por una parte, los valores PF de las muestras bajo los tratamientos c) y d) verifican la hipótesis  $H_0$ , así como los de las muestras de los tratamientos b) y t). Éstos, a su vez, están estadísticamente diferenciados de los valores de las muestras bajo tratamiento a). Bajo el mismo criterio que el empleado en la figura anterior, se representa en la figura 10 la variación de los valores PF de cada betún en función del tratamiento de envejecimiento.

Como se puede observar en las figuras 9 y 10, el apantallamiento a la radiación solar de alta frecuencia empleado en el tratamiento c) no parece que sea suficiente para poder ser discriminado de las muestras sin protección, tratamiento d). Por otra parte, el incremento sensible de PRayb y PF en las muestras bajo radiación, tratamientos c) y d), con respecto a las muestras a temperatura de 60°C, tratamiento t), se puede





atribuir, sin ambigüedad, a la acción de la radiación solar, dado que la temperatura máxima es la misma en los tres experimentos. Otro aspecto a destacar es la comparación de los resultados de los tratamientos b) y t). En estos tratamientos las muestras se han almacenado a distintas temperaturas, 32°C y 60°C, respectivamente, y en oscuridad. En los cuatro betunes y para los dos ensayos de caracterización, los resultados son estadísticamente iguales, salvo en los resultados de PRayb para los betunes asfálticos A y B, donde la diferencia es de 2°C, diferencia mucho menor a la observada en cualquiera de los escalones en los que se han clasificado los resultados de ensayo. Por otra parte, el incremento de 2°C es significativamente menor que el registrado entre el tratamiento b) y las muestras alojadas en el laboratorio a 25°C, tratamiento a), cuya diferencia es de 6°C. Tanto en los tratamientos a) y t) las muestras se han alojado en el laboratorio, en oscuridad, y a temperaturas constantes de 25°C y 60°C, respectivamente. Por consiguiente, el incremento de PRayb y PF entre ambos



FIGURA 10. Valores medios estadísticos del Punto de fragilidad Fraass, PF, en función del tratamiento de envejecimiento: a) laboratorio, b) oscuridad, tratamiento t), c) acristalado y d) aire.

tratamientos se puede atribuir al incremento de temperatura. Sin embargo las muestras bajo el tratamiento b), en oscuridad, se han almacenado a temperatura variable y cíclica, entre 0°C y 32°C, figura 6, con valores de humedad relativa variable y por encima de la humedad relativa en el interior del laboratorio. La presencia de la humedad ambiente y los cambios de temperatura modifican la presión de vapor. La interacción del agua con el betún, dado el carácter fuertemente polar del agua y los componentes polares del betún, podrían explicar la aproximación de los resultados de los ensayos PRayb y PF en los tratamientos b) y t) (22).

La identidad de los resultados de los tratamientos b) y t), pertenecientes a muestras almacenadas en oscuridad y a diferente temperatura, y la diferencia entre los tratamientos a la misma temperatura y distinto estado de radiación, tratamientos t), y c) y d), respectivamente, evidencian que la temperatura, al menos en el intervalo de temperaturas ambiente, no es el factor más determinante en la degradación del betún a largo plazo.

Si se comparan los resultados PRayb y PF de las muestras en el laboratorio, tratamiento a), con los de las muestras expuestas a radiación, tratamiento d), se verifica que, salvo en la muestra C, el intervalo de plasticidad se ha incrementado. En su conjunto el intervalo de plasticidad se ha desplazado hacia temperaturas más altas, lo que se traduce en que las propiedades elastoplásticas de los betunes son más sensibles y, por tanto, más susceptibles a bajas temperaturas que a temperaturas elevadas. En definitiva se han transformado en materiales más frágiles. No obstante, puesto que, según algunos autores (23), cuanto mayor es el intervalo de plasticidad, mejores son las prestaciones del ligante, resulta paradójico que según este criterio la degradación del betún por efecto de la radiación solar se transforme en un ligante de mejores cualidades. Se deduce, por tanto, que al menos que se revise la interpretación del intervalo de plasticidad, los dos ensavos de caracterización empleados en este trabajo no son suficientes para definir la sensibilidad al envejecimiento. En los recientes estudios de caracterización de los ligantes bituminosos, la determinación de la viscosidad dinámica se ha mostrado uno de los ensayos más apropiados para conectar las propiedades del betún con los riesgos de degradación más importantes observados en los pavimentos asfálticos. Por lo tanto, el empleo de ensayos de determinación de viscosidad proporcionaría información más valiosa para valorar el alcance de la degradación del betún por efecto de la radiación solar.

A la vista de las gráficas de las figuras 9 y 10, los betunes asfálticos, A y B, manifiestan una respuesta idéntica frente al PRayb, y muy afín en la respuesta al PF. Podría argumentarse que estos ensayos de caracterización no han resultado suficientemente discriminadores. Sin embargo, aunque los betunes asfálticos son proporcionados por distintos suministradores no se tiene constancia de que no tengan el mismo origen. No obstante, si esto fuera así, dada la reproducibilidad de los resultados, pondría de manifiesto el buen hacer de los analistas del laboratorio responsables de la ejecución de los ensayos. Los betunes modificados, C y D, por otra parte, muestran un comportamiento afín con respecto al ensayo de PF v muy diferente frente al ensavo PRayb, donde las propiedades del betún C no se alteran y en el betún D el PRayb se desplaza hacia temperaturas más altas. En cierto modo, los betunes modificados se elaboran principalmente con la incorporación de polímeros, con el fin de mejorar sustancialmente sus propiedades elásticas, de acuerdo con su expectativa de empleo, mientras que los betunes asfálticos son por lo general más estable en sus propiedades, en la medida en que el proceso de refino del petróleo de origen no se altere; circunstancia que sucedió durante la crisis del petróleo de los años 70. Por tanto, si una caracterización más completa de los betunes asfálticos es importante, lo es en mayor medida en los betunes modificados, dada la incertidumbre que pueden presentar en aquellas propiedades distintas a las de la finalidad para la fueron elaborados.

De acuerdo con las variaciones observadas en los resultados de PRayb y PF, se trata de argumentar por qué es la radiación solar la principal responsable. El betún asfáltico es una sustancia orgánica, y como tal sufre transformaciones por efecto de la luz. Baste recordar, como más comunes, el efecto de la función clorofílica o la degradación de la materia orgánica, en general. La radiación solar actúa en una doble función, incrementa de temperatura del betún, al aumentar la energía cinética de las moléculas componentes por la absorción de la radiación, y es susceptible de romper los enlaces químicos de los componentes orgánicos del betún de energía equivalente a la radiante, dando lugar a nuevos enlaces químicos de mayor energía de enlace. La evidencia de los nuevos enlaces se manifiesta por la presencia de oxígeno en su estructura. Se trata, en definitiva, de la observación experimental del fenómeno de interacción radiación-materia que, puesto que el betún está constituido por moléculas de enlaces de un amplio especto de energía, sólo precisa de la energía radiante solar para causar modificaciones en su estructura capaz de romper enlaces débiles, reaccionar con los átomos de oxígeno y dar lugar a nuevas estructuras que modifican sus propiedades reológicas trastocando, en consecuencia, las propiedades ligantes y elásticas causa de su utilidad como material en la fabricación de firmes de carreteras. Esta oxidación de su estructura le confiere un carácter rígido y frágil origen del envejecimiento consecuente de las mezclas bituminosas.

El efecto de la radiación solar sobre el betún no es un fenómeno desconocido. De hecho, para el envejecimiento acelerado de los betunes empleados como impermeabilizantes se usa una lámpara radiante de espectro análogo al espectro solar. Sin embargo, como los cambios estructurales en el betún obedecen en gran medida a la formación de compuestos con presencia de oxígeno, radicales carboxílicos y sulfóxidos, para dar cuenta del envejecimiento a largo plazo de los betunes empleados en los firmes de carreteras se usa el ensayo PAV, donde las condiciones de temperatura y presión son nada acordes con la realidad. La presencia de un ambiente rico en oxigeno no conduce a una concentración mayor de compuestos oxigenados en el betún envejecido y, viceversa, hay betunes en los que, con un ambiente pobre en oxigeno, la concentración de compuestos oxigenados es elevada. Por otra parte, se ha verificado que se produce una concentración de carboxilos y sulfóxidos en betunes sometidos a radiación en una atmósfera de nitrógeno, atmósfera inerte, del mismo orden a la que obtiene en los mismos betunes en atmósfera ambiente (24). De manera que hay evidencias de que el intercambio energético generado por la radiación solar es un elemento importante y no despreciable a tener en cuenta en el proceso de envejecimiento.

Una de las razones por las que se evitan los estudios del envejecimiento por efecto de la radiación solar se debe al alto coeficiente de absorción del betún; su color negro lo atestigua. Por lo que la radiación sobre las mezclas bituminosas afectaría sólo a las capas más externas de la superficie del pavimento. En efecto, ensayos de envejecimiento por radiación en película fina de betún ponen de manifiesto que la profundidad de la capa afectada es del orden de 0.01 mm (25). Se verifica, también, que el fenómeno de degradación es muy rápido; se produce en menos de siete días. Sin embargo, a pesar de su limitado alcance, debe recordarse que el espesor aproximado de la película de betún que envuelve los áridos en las mezclas bi-

tuminosas es del orden de 0.02 mm. El envejecimiento del betún contribuye a la degradación del pavimento debido principalmente a la generación de grietas por fatiga. Por otra parte, el betún degradado aumenta la susceptibilidad de la mezcla a la humedad ambiente debido al incremento del contenido de grupos moleculares polares. Por consiguiente, tanto el agrietamiento por fatiga como el incremento de los grupos polares contribuyen a la penetración del agua acelerando la degradación de la mezcla. En este sentido, en un estudio reciente sobre pavimentos asfálticos de larga duración, pavimentos que mantienen su capacidad portante con el paso del tiempo, se recomienda que la capa de rodadura contenga una elevada dotación de ligante bituminoso y se destaca que los cuidados de conservación se centren casi exclusivamente en la detección y reparación de los fallos detectados en la superficie (26). Aumentar el contenido de ligante reduce la velocidad de degradación del betún pues se incrementa el espesor de la película que envuelve los áridos de la mezcla. No cabe duda que estas recomendaciones llevan implícitas la prevención debida a la degradación del ligante bituminoso, donde el efecto de la radiación solar juega un papel importante como ha quedado patente en el presente trabajo.

## 3.2. ENVEJECIMIENTO DE LA MEZCLA BITUMINOSA

De acuerdo con el experimento programado en el diseño de envejecimiento de la mezcla bituminosa, se seleccionó una muestra al azar de la terraza o del laboratorio, en los periodos establecidos, se fabricaron dos probetas de aglomerado por cada muestra, y se determinó la densidad y estabilidad Marshall, según las normas NLT-168 y NLT-159, respectivamente. En la figura 11 se muestran los resultados promedio de densidad relativa superficie saturada seca (densidad relativa sss), en función del tiempo de exposición a la radiación solar. En el grafico se incluyen las densidades de las cuatro muestras almacenadas en el laboratorio. Así mismo, junto con la densidad relativa sss, está representada la densidad relativa, definida por el cociente entre la masa de la probeta en el aire y la

masa del volumen de agua desplazado. La determinación de la densidad relativa no supone más que una operación numérica adicional con los datos proporcionados por el procedimiento de obtención de la densidad relativa sss. Y viene justificada porque, como puede observarse en la figura 11, los valores de la densidad relativa son menos dispersos que los de la densidad relativa sss. Esto es, el procedimiento operativo empleado para la determinación de la densidad relativa es más preciso, y por tanto más fiable, que el de la determinación de la densidad relativa sss. Por consiguiente, desde el punto de vista del control y seguimiento de las densidades de una mezcla bituminosa ofrece más garantías la densidad relativa, tal y como se ha definido más arriba, que la densidad relativa sss. Esto que parece probado en las mezclas semidensas S-12, requeriría su aserto en el estudio de mezclas de otro tipo, objeto que se escapa del alcance de este trabajo.

La observación de los valores de densidad relativa, ya sean densidad relativa sss o no, no permite discernir entre las densidades de las muestras expuestas a radiación y las muestras depositadas en el laboratorio. Por lo que se refiere a la variación de la densidad con respecto al tiempo, hay un ligero incremento de los valores de densidad en los primeros cuarenta días, que es más relevante en los valores densidad relativa sss. Pero este aparente incremento no está sustentado desde el punto de vista estadístico: Un análisis de inferencia no permite obtener conjuntos de densidades con valores estadísticamente diferentes; no se puede rechazar la hipótesis de que los valores de densidades pertenezcan a muestras de la misma población.

Por lo que se refiere a la estabilidad Marshall, en la figura 12 se recogen los valores promedios de las dos determinaciones por muestra del conjunto de las doce muestras ensayadas con respecto al tiempo de exposición a la radiación, donde se han incluido también las muestras del laboratorio. Al contrario que los valores de las densidades, se observa un incremento de los valores de estabilidad en su conjunto de las muestras alojadas en la terraza frente a las muestras almacenadas en el laboratorio. No obstante, analizando en detalle los valores de estabili-



FIGURA 11. Densidades, relativa y relativa superficie saturada seca, de probetas Marshall, fabricadas con mezcla bituminosa envejecida según los tratamientos a) laboratorio y d) aire, con respecto al tiempo de envejecimiento de la mezcla.



dad se observa que las estabilidades de las muestras del laboratorio son del mismo orden y no dependen del tiempo de almacenamiento. El cociente entre las estabilidades extremas es 1,17. Por su parte, el cociente entre estabilidades extremas de las muestras alojadas en la terraza es del orden de 1,46, valor bastante más elevado que el anterior. Entre las estabilidades de las muestras alojadas en la terraza se puede establecer un límite alrededor de los cuarenta días, donde por encima de este tiempo de exposición las muestras tienen un umbral de estabilidad de 14 kN, mientras que las tres primeras muestras ensayadas a los 4, 14 y 24 días bajo radiación, el valor de la estabilidad es variable; la primera y tercera muestra tiene valores próximos a los de las muestras del laboratorio, y la muestra sometida a 14 días bajo radiación la estabilidad supera los 14 kN. El valor de estabilidad de la muestra ensavada pasados 4 días en la terraza es del orden del obtenido en las muestras almacenadas en el laboratorio. Dado el tiempo de exposición a la radiación tan reducido y los valores de estabilidad obtenidos, los resultados de esta muestra se pueden incluir en el conjunto de las muestras de laboratorio.

En analogía con los resultados obtenidos en la caracterización de los betunes, se podría vislumbrar también en las mezclas bituminosas que el periodo de 40 días es suficiente para que el betún de la mezcla alcance el nivel de envejecimiento. Esto es una suposición un poco arriesgada, y debería tomarse con las debidas reservas. La película de betún que envuelve los áridos está sometida a la acción de la radiación solar, pero la compatibilidad del betún con los áridos, el posible desplazamiento del betún por el agua, entre otros factores, juegan un papel importante en el comportamiento de la mezcla. Por otra parte, si del análisis del efecto de la radiación solar sobre el ligante bituminoso se desprende que el betún, desde el punto de vista de su propiedades físicas, se hace más rígido y frágil, por lo tanto más susceptible a fractura, muy probablemente la determinación de la estabilidad Marshall en la mezcla no es el ensayo más aparente para medir el alcance del efecto de la radiación sobre la mezcla bituminosa. Los ensayos de fatiga aportarían mayor información en este sentido. No obstante, de acuerdo con el diseño experimental llevado a cabo, hay diferencias en los valores de estabilidad en su conjunto entre las muestras de laboratorio y terraza. Con objeto de valorar estadísticamente estas diferencias hemos establecido un test de contraste de hipótesis nula de igualdad de estabilidades entre las muestras de laboratorio y terraza. Se trata de contrastar la hipótesis nula de muestras pertenecientes a la misma población. Para lo cual, la muestra de la terraza ensayada a los cuatro días se incluye en el lote de las muestras de laboratorio. Establecidos los cálculos pertinentes, a un nivel de significación  $\alpha$  = 0,05, se rechaza la hipótesis de muestras de la misma población. Por lo tanto, debemos aceptar que las muestras de aglomerado asfáltico, a partir de cuarenta días bajo la acción de la radiación solar, incrementan su resistencia a la deformación plástica, tal y como se ha determinado por medio del ensayo de estabilidad Marshall.

Las experiencias presentadas en el presente artículo ponen de manifiesto que la radiación solar altera las propiedades físicas de los betunes, dando lugar a la oxidación de su estructura molecular, provocando el endurecimiento del betún. De manera que el estudio del efecto de la radiación solar sobre el betún podría ser considerado un buen medio de caracterización para valorar las propiedades de los betunes en su aplicación como ligantes bituminosos.

# 4. CONCLUSIONES

El objeto de este trabajo se ha orientado a poner de manifiesto que la radiación solar es un parámetro suficientemente importante para ser tenido en cuenta en la caracterización de los betunes asfálticos con objeto de poder definir con mayor extensión sus cualidades y posibilidades como ligante bituminoso. Una caracterización en este sentido contribuiría a colaborar en el conocimiento de las propiedades de la mezcla bituminosa en lo que a su vida útil se refiere. Bien entendido, que la principal responsabilidad de la capacidad portante de la mezcla corresponde a la naturaleza, calidad y geometría de los áridos, así como el diseño de su composición y puesta en obra.

El análisis de las variaciones de las propiedades de los betunes sometidos a radiación solar, de manera a como se presentan en este artículo, presenta la ventaja de que tanto la radiación solar como la temperatura asociada están en consonancia con las condiciones medioambientales a la que estará sometido el betún durante su uso.

Como resultado del trabajo presentado, se está en condiciones de responder a las cuestiones planteadas en el apartado de introducción del presente artículo. La principal conclusión es que, bajo las condiciones medioambientales en las que se ha llevado a cabo la experiencia, la radiación solar tiene un efecto dominante frente a la temperatura en la oxidación de los grupos funcionales moleculares componentes de la estructura del betún, causa de su envejecimiento, que se manifiesta en sus propiedades físicas por el aumento de su viscosidad y fragilidad. Los parámetros de ubicación y medioambientales experimentales han sido en el laboratorio de materiales de Valladolid, durante un periodo de 560 días, con dos fases de verano, temperaturas extremas ambiente de -4°C y 32°C, respectivamente, temperatura máxima del betún de 60°C y radiación máxima de 300 kJ/m<sup>2</sup>. En estas condiciones se ha verificado que:

- La radiación solar es la causa principal que modifica las propiedades físicas del betún, y estas modificaciones son medibles, como ha quedado de manifiesto con los cambios en los resultados de los ensayos normalizados de caracterización empleados.
- El efecto de la radiación solar sobre el envejecimiento del betún se produce en el periodo anterior a los cuarenta días bajo la exposición a la radiación y afecta sobre todo a la superficie de betún expuesta, con un alcance en profundidad inferior a 1 mm.
- Los betunes, después de radiación con respecto a las muestras no radiadas, aumentan tanto el Punto de Reblandecimiento, PRayb, como el Punto de fragilidad Fraass, PF.
- Cada uno de los betunes asfálticos 50/70 y los betunes asfálticos modificados con polímeros empleados en el presente trabajo presenta una respuesta a la radiación diferente, que es propia de su estructura química y composición molecular, esto es, característica del origen del crudo de procedencia, y de la naturaleza del polímero modificante empleado.
- La disposición experimental en el intento de discriminación entre altas y bajas frecuencias del espectro solar para determinar su influencia sobre la degradación del betún ha resultado infructuosa.
- El efecto de la radiación solar sobre el betún es susceptible de incrementar la resistencia a la deformación plástica de mezclas bituminosas expuestas a radiación solar, a pesar de que el efecto es predominantemente superficial.

En resumen, se concluye que el estudio del efecto de la radiación solar sobre el betún en las condiciones de temperatura y radiación medioambientales se muestra un buen procedimiento de caracterización para valorar las propiedades de los betunes y catalogarlos en su rendimiento como ligantes de las mezclas bituminosas.

# 5. AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a los técnicos del laboratorio J. Alonso, C. Collantes, R. Ortega y E. Rejón, el cuidado, paciencia y perseverancia que han compartido con los autores para llevar acabo el extenso trabajo experimental presentado.

- 1. Binder characterization and evaluation. Volumes 1-4. SHRP-A-367-370, Washington D.C., USA, 1994.
- 2. ASTM D 2872. Standard test method for effect of heat and air on a moving film of asphalt (Rolling Thin-Film Oven Test).
- 3. ASTM D6521. Standard practice for accelerated aging of asphalt binder using a pressurized aging vessel (PAV).
- M. Liu, C.H. Domke, R.R. Davinson, C.J. Clover, J.A. Bullin. "Evaluation of the SHRP PAV procedure with longterm, low-temperature aging experiments and asphalt kinetics, 76th Meeting of Transportation Research Board, Washington D.C., 1997.
- G.R. Kemp, N.H. Predoehl, "A comparison of field and laboratory environments on asphalt durability". Proceedings association of asphalt paving technologists, 50, 492, 1981.
- J.C. Petersen, J. Branthaver, R.E. Robertson, P.M. Hansberger, J.J. Duval, E.K. Ensley. "Effects of physicochemical factor on asphalt oxidation kinetics", Transportation Research Record, 1391, 1993.
- 7. L. Monje Arenas. "Historia de la Fotografía". Universidad Alcalá de Henares, 2008.
- P.G. Campbell, J.R Wright. "Infrared spectra of asphalts: some aspects of the changes caused by photooxidation". J. of Research of the National Bureau of Standards. 68C, 2, 1964.
- 9. J. C. Petersen. "Chemical composition of asphalt as related to asphalt durability: State of the art". Trans. Res. Rec., **999**, 1984.
- V.F.C. Lins, M.F.A.S. Araújo, M.I. Yoshida, V.P. Ferraz, D.M. Andrada, F.S. Lameiras. "Photodegradation of hotmix asphalt", Fuel, 87, 2008.
- Jornadas sobre nuevas especificaciones para productos bituminosos. El programa SHRP y las normativas europeas. Barcelona (30 Nov-1 Dic) 1995.
- Resolución 19 de julio de 2004 de concesión de las becas Ministerio de Fomento/Fulbright, en USA, para el curso académico 2004/2005 (BOE de 10 de agosto).
- 13. Norma NLT 125. Punto de reblandecimiento anillo y bola de los materiales bituminosos.
- 14. Norma NLT 182. Punto de fragilidad Fraass de los materiales bituminosos.
- J.Carswell, F. Cruz, F. "Misión y ventajas de los betunes modificados con polímeros". Rutas, Asociación Técnica de Carreteras de España, 63,1997.
- 16. Pliego de prescripciones técnicas generales para obras de carreteras y puentes. PG-3. Ministerio de Fomento.
- 17. Norma NLT 159. Resistencia a la deformación plástica de mezclas bituminosas empleando el aparato Marshall.
- Norma NLT 168. Densidad y huecos en mezclas bituminosas compactadas.
- M. Solaimanian, T.W. Kennedy. "Predicting maximum pavement surface temperature using maximum air temperature and hourly solar radiation". Transportation Research Record 1417, 1993.
- Superpave Level 1 Mix Design. Superpave Series Number 2 (SP-2). Asphalt Institute. Lexington, KY, USA, 1995.
- 21. M.R. Spiegel. "Estadistica". Ed. McGraw-Hill, 1993.
- R.E. Robertson, J. Branthaver, F.P. Miknis. "Fundamental properties of asphalts and modified asphalts". Volume I. Chapter 5. FHWA. RD-99-212. 2001.
- A. Páez, A. Gómez, E. Muñoz. "Betún multigrado". Carreteras, 122, 2002.
- 24. A. Torres. "Asphalt photooxidation study". 2009 Petersen asphalt research conference. Laramie, WY, USA, 2009.
- A. Torres. "Aproximación al estudio de la fotodegradación de asfaltos". VII Congreso nacional de firmes, Ávila, 2006.
- A. Mateos, J.O. Marrón, J. Pérez. "Firmes de larga duración". Ingeniería Civil, 155, 2009.