



## ASFALTO MODIFICADO CON ÓXIDO DE GRAFENO Y COPOLÍMEROS DE ESTIRENO-BUTADIENO-ESTIRENO (SBS) DE DIFERENTE POLARIDAD

**Mariana Bárcenas Castañeda**

*TecNM: Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec*  
[mbarcenas@tese.edu.mx](mailto:mbarcenas@tese.edu.mx)

**María de la Luz Delgadillo Torres**

*TecNM: Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec*  
[ldelgadillo@tese.edu.mx](mailto:ldelgadillo@tese.edu.mx)

**María de los Ángeles Vargas Hernández**

*TecNM: Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec*  
[maria\\_vargas@tese.edu.mx](mailto:maria_vargas@tese.edu.mx)

### Resumen

*Este artículo evalúa el efecto que tiene el óxido de grafeno (GO) sobre las propiedades mecánicas de dos mezclas de asfalto, una mezcla es con un copolímero tribloque de estireno-butadieno-estireno (SBS) y la otra con SBS injertado con anhídrido maleíco (SBS-g-MA). Se preparón mezclas de asfalto AC-20 con los dos tipos de copolímeros con concentraciones de 4% masa de polímero respecto al asfalto y diferentes cargas de óxido de grafeno (0.5%, 1.0% y 1.5 % en masa). Las mezclas se caracterizaron con base a las pruebas empíricas de penetración ASTM D-5 y temperatura de ablandamiento ASTM-D 36. Las muestras de asfalto modificadas con el copolímero SBS-g-MA/GO presentaron un decremento en la penetración (aumento de rigidez del material) y a un incremento en la temperatura de ablandamiento (mayor resistencia a la deformación por acanalamiento) en comparación a las mezclas de asfalto con SBS/GO. Con base a esta evidencia experimental se concluye que la presencia de un grupo polar (MA) en la cadena del polímero SBS y GO mejoran las propiedades mecánicas del asfalto.*

*Palabras clave: Asfalto AC-20, asfalto modificado, óxido de grafeno, SBS, SBS funcionalizado*

El asfalto es el componente principal de los pavimentos o carpetas asfálticas usadas en el mundo, debido a que presenta grandes ventajas

en comparación al pavimento base concreto; por ejemplo: menor costo, tiempo corto para el encarpetado, fácil manejo y transporte, así como mantenimiento sencillo. Sin embargo,



durante su tiempo de vida útil ocurren diferentes tipos de deterioros; 1) deformación permanente por acanalamiento a temperaturas altas ( $>50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ); 2) agrietamiento por fatiga; 3) agrietamiento a bajas temperaturas ( $<5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ); 4) envejecimiento u oxidación, entre otros.

Aunado a lo anterior, otros factores contribuyen al deterioro acelerado de este material como el aumento de la carga vehicular, cambio climático, falta de mantenimiento, etcétera.

Una manera de mitigar estos efectos sobre las carpetas asfálticas, prolongar su vida útil, y reducir los ciclos de mantenimiento es con la adición de agentes modificadores al asfalto virgen. Entre los modificadores más utilizados se encuentran; polímeros sintéticos, agentes antioxidantes, fibras, biopolímeros, aditivos, compatibilizantes, nanopartículas, etc.

El copolímero estireno-butadieno-estireno (SBS) es uno de los modificadores más usado, ya que este polímero mejora las propiedades mecánicas, la resistencia a la deformación permanente (acanalamiento), el agrietamiento provocado por la carga vehicular o por bajas temperaturas de servicio (en invierno  $< 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) del asfalto. Las desventajas que presenta este polímero es su elevado precio, no es compatible con el asfalto y es susceptible a la oxidación o envejecimiento a temperatura alta por las dobles ligaduras que contiene su estructura química (Han *et al.* 2021). Por otro lado, entre los diversos nanomateriales utilizados como modificadores de asfalto, el óxido de grafeno (GO) es más activo en comparación a otros nano-modificadores debido a que su estructura química es similar a la del asfalto y por su alta compatibilidad con éste (Zeng *et al.* 2020). El GO es un producto de la oxidación química de polvo de grafito (Wang *et al.* 2020).

Las láminas de GO están fuertemente oxigenadas y sus planos basales contienen grupos epóxidos, hidroxilos, carbonilos y carboxilos. Estos grupos activos convierten al GO en un material anfifílico, posee compatibilidad tanto con los polímeros polares como con los no polares (Luo *et al.* 2012). Cuando se adiciona GO a las mezclas de asfalto/SBS, se mejoran las propiedades reológicas del material, lo que se atribuye a la elevada superficie específica y tamaño del GO (Yang *et al.* 2019).

La presencia de un agente compatibilizador con grupos polares como el anhídrido maleico (MA) en la mezcla asfáltica mejora la dispersión y las interacciones entre los componentes (Hari *et al.* 2021). Con este propósito, el polímero SBS se modifica químicamente mediante una reacción de injerto del anhídrido maleico (MA) en la cadena del polímero, la reacción puede llevarse en solución, fundido, sólido o por radiación (Ma *et al.* 2016). La funcionalización del polímero permite la formación de compuestos de GO con capas exfoliadas de SBS-g-MA, este efecto se da por el enlace de hidrógeno entre los grupos -OH y -COOH de GO y el grupo anhídrido injertado en la cadena del SBS (Shanks and Cerezo 2012).

En este artículo se analiza el efecto que tiene el GO sobre las propiedades mecánicas (temperatura de ablandamiento y penetración) del asfalto modificado con dos polímeros de diferente polaridad SBS, SBS-g-MA.

### Metodología

El asfalto AC-20 y el polímero SBS fueron proporcionados por PEMEX, Salamanca, México y Chemcentral, México respectivamente. El SBS es un Kraton D1102 con 30 % masa de estireno, lineal. El polímero

SBS-g-MA se preparó por una reacción de funcionalización de SBS con MA usando el método de extrusión reactiva propuesto por Sánchez, et al. 2000. El producto obtenido contiene 0.43% masa de MA y  $M_w=8.30 \times 10^4$  g/mol. El GO se sintetizó de acuerdo con el método de Hummer y se caracterizó con las técnicas de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), espectroscopía Raman y por Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), de acuerdo a la referencia (Vargas-Hernández *et al.* 2020).

El asfalto modificado se preparó en un contenedor metálico a temperatura de 180 °C, con agitación continua de 900 rpm bajo una atmósfera de N<sub>2</sub>. El proceso duró 4 h hasta obtener una mezcla “homogénea”. Finalmente, las mezclas se enfriaron a temperatura ambiente y se estabilizaron térmicamente para determinar su temperatura de ablandamiento y penetración siguiendo los estándares internacionales ASTM D5 y ASTM D36, respectivamente. La Figura 1 muestra un diagrama resumido del método de preparación del asfalto modificado y equipo utilizado.

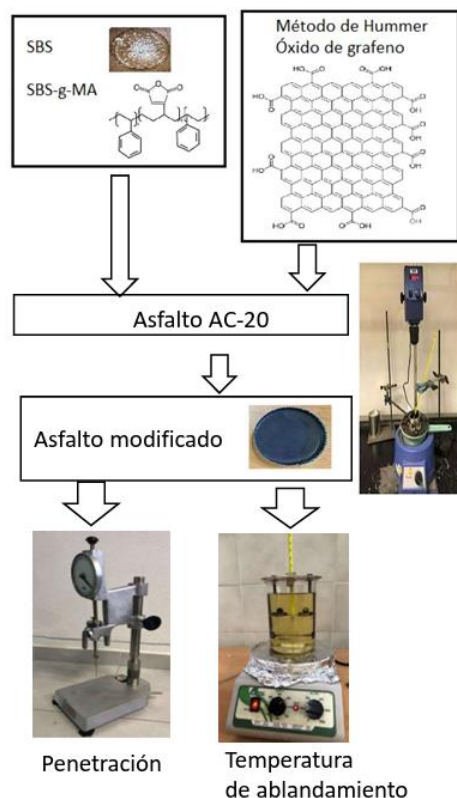


Figura 1 Preparación de asfalto modificado.

### Resultados

La composición del asfalto AC-20 se determinó de acuerdo con el método ASTM D3279-90 basado en la solubilidad del asfalto en n-heptano (Figura 2). La composición del asfalto corresponde a 20 % de asfáltenos y 80 % de malténos. Este aspecto es importante, ya que al modificar el asfalto con el polímero SBS, el bloque de polibutadieno absorbe parte de la fracción malténica del asfalto, aumentando su volumen en un proceso de hinchamiento conduciendo al endurecimiento del asfalto (Zhu *et al.* 2014).



Figura 2 Fraccionamiento del asfalto basado en su solubilidad en *n*-heptano

El espectro FTIR del grafito y óxido de grafeno se muestra en la Figura 3. Se observa que el grafito no muestra señales significativas. Durante la oxidación del grafito aparecen señales en la región de 3300-3600  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente al OH y otros grupos funcionales base oxígeno, como C-O-C localizado a 1044  $\text{cm}^{-1}$ , carbonilos C=O a 1724  $\text{cm}^{-1}$ , C-O a 1400  $\text{cm}^{-1}$  y 1264  $\text{cm}^{-1}$  y epoxi a 1044  $\text{cm}^{-1}$ . Los grupos C=C aparecen a 1614  $\text{cm}^{-1}$  atribuidos a los dominios del grafito sin oxidar.

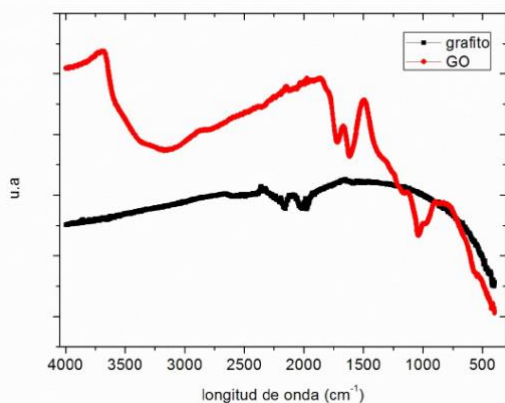


Figura 3 Espectro FTIR del grafito y óxido de grafeno.

La prueba de penetración se realizó tomando varios puntos de muestreo en cada mezcla de asfalto con el propósito de tener un valor representativo de la rigidez del material. Los componentes de la mezcla se distribuyen

aleatoriamente en la matriz asfáltica por lo que existen zonas sin la misma rigidez.

La Figura 4 presenta los resultados obtenidos para los dos sistemas analizados con diferentes cargas de óxido de grafeno y sin carga, además de la muestra de asfalto con el propósito de comparar el desempeño de estos materiales.

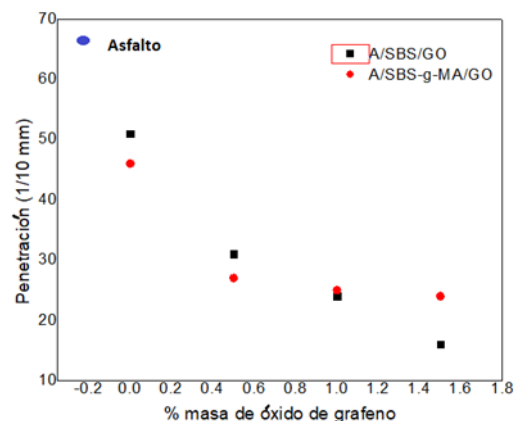


Figura 4 Penetración de las muestras con asfalto y asfalto modificado determinada por el método ASTM D36.

Como se observa en el gráfico, la presencia de GO reduce la penetración en ambos polímeros y la rigidez del material aumenta con la carga de GO en comparación a asfalto modificado/polímero sin óxido de grafeno. El sistema asfalto/SBS-g-MA/GO muestra una tendencia constante sin cambio apreciable con la carga de GO. Este efecto podría deberse a una probable aglomeración de las partículas de GO.

Las Figura 5 muestra la temperatura de ablandamiento ( $T_{R\&B}$ ) de las muestras de asfalto modificado, se observa que el asfalto presenta un valor de 45°C, indicando la temperatura de inicio de la deformación permanente del asfalto puro. Al agregar polímero al asfalto, la temperatura aumenta hasta 79 °C mostrando menor sensibilidad a los cambios de temperatura de servicio. Cuando se refuerza con GO las mezclas de asfalto/polímero, los valores de la

temperatura de ablandamiento aumentan, especialmente en el sistema A/SBS-g-MA con carga de GO de 1.5 % masa.

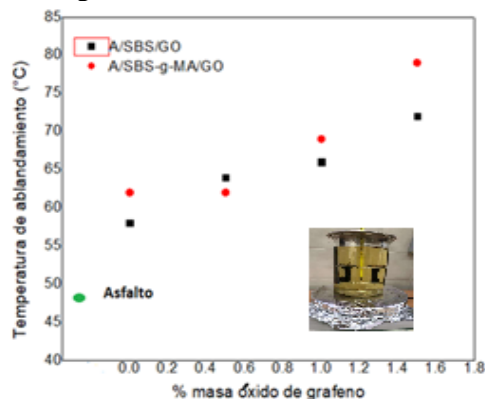


Figura 5 Temperatura de ablandamiento para el asfalto y mezclas de asfalto con polímero y óxido de grafeno.

## Conclusión

Con base a los resultados se concluye la presencia de óxido de grafeno en las mezclas asfalto/polímero mejora las propiedades mecánicas del asfalto modificado. Una carga pequeña de GO aumenta la rigidez del material y la resistencia a la deformación permanente de las carpetas asfálticas a temperaturas mayores a 50 °C. El cambio de polaridad del polímero se manifiesta con el mejoramiento del desempeño del material, sin descartar la incertidumbre asociada a las mediciones de los parámetros empíricos de penetración y temperatura de ablandamiento obtenidos. Como trabajo futuro, los resultados discutidos en este trabajo serán validados con análisis reológico y microscopia óptica de fluorescencia para dilucidar el efecto que tienen las partículas de óxido de grafeno y la polaridad del polímero en el desempeño de las mezclas asfálticas.

## Referencias

- Han, M., Muhammad, Y., Wei, Y., Zhua, Z., Huang, J., and Li, J. (2021). A review on the development and application of Graphene based materials for the fabrication of modified asphalt and cement *Constr. Build. Mater.* 285 122885
- Hari, B.S.K., Mahesh Kumar, V., Krishnamurthy, K., Sathish Kumar, P., Gobinatha, V.K., Sachinbala, R., and Rajasekar, R. (2021). Influence of graphene oxide on the morphological and mechanical behaviour of compatibilized low density polyethylene nanocomposite *Mater. Today Proc.* 39 (4) 1487-1493
- Luo, F., Chen, L., Ning, N., Wang, K., Chen, F., and Fu, Q. (2012). Interfacial Enhancement of Maleated Polypropylene/Silica Composites Using Graphene Oxide *J. Appl. Polym. Sci.* 125, E348-E357
- Ma, D., Zhao, D., Zhao, J., Dua, S., Panga, J., Wang, W., and Fan, C. (2016) Functionalization of reclaimed polyethylene with maleic anhydride and its application in improving the high temperature stability of asphalt mixtures *Constr. Build. Mater.* 113 596-602.
- Sánchez Solís, A., Estrada, M.R., Cruz, J., Manero, O. (2000). On the properties and processing of polyethylene terephthalate/styrene-butadiene rubber blend. *Polym. Eng. Sci.* 40, 1216-1225.
- Shanks, R.A., and Cerezo, F.T. (2012). Preparation and properties of poly(propylene-g-maleic anhydride) filled with expanded graphite oxid *Compos. P. A.* 43 1092-1100.
- Vargas-Hernández, M.A., Sulbarán-Rangel, B., and Vázquez-Torres, H. (2020). Non-isothermal curing kinetics of biocomposite from poly(furfuryl alcohol) and graphene oxide or reduced graphene oxide with different contents of oxygen-groups by DSC *Thermochim. Acta* 684 178485



Wang, R., Xiong, Y., Yue, M., Hao, M., and Yue, J. (2020). Investigating the effectiveness of carbon nanomaterials on asphalt binders from hot storage stability, thermodynamics, and mechanism perspectives *J. Clean. Prod.* 276 124180

Yang, Q., Liu, Q., Zhong, J., Hong, B., Wang, D., and Oeser, M. (2019). Rheological and micro-structural characterization of bitumen modified with carbon nanomaterials *Constr. Build. Mater.* 201 580-589.

Zeng, Q., Liu, Y., Liu, Q., Liu, P., He, Y., and Zeng, Z. (2020). Preparation and modification mechanism analysis of graphene oxide modified asphalts *Constr. Build. Mater.* 238 117706.

Zhu, J., Birgisson, B., Kringos, N. (2014). Polymer modification of bitumen: Advances and challenges *Eur. Polym. J.* 54, 18-38.