

Evaluación de recubrimientos producidos a partir de materiales reciclados mediante ensayos físico-químicos y de campo.

Evaluation of coatings produced from recyclable materials through physical-chemical and field tests.

Autores:



Dr. C. Carlos A. Echeverría Lage
Centro de Anticorrosivos y Tensoactivos, Unidad de Desarrollo e Innovación (CEAT-UDI). Universidad de Matanzas Sede "Camilo Cienfuegos", Matanzas, Cuba.
Teléfono: (53) (45) 256811
Ingeniero Químico
Doctor en Ciencias Técnicas, Profesor Titular.
carlos.echeverria@umcc.cu



Dr. C. Mayrén Echeverría Boan
Departamento de Ingeniería Civil y Medioambiental, Universidad Internacional de la Florida, Florida, Estados Unidos.
Ingeniera Química
Doctora en Ciencias Técnicas.
mayren1980@gmail.com



Ing. Adel Ortega Echeverría
Centro de Anticorrosivos y Tensoactivos. Unidad de Desarrollo e Innovación (CEAT-UDI). Universidad de Matanzas Sede "Camilo Cienfuegos", Matanzas, Cuba.
Teléfono: (53) (45) 256811
Ingeniero Químico
adel.ortega@umcc.cu



Ing. Diana Rosa Rodríguez Vega
Centro de Anticorrosivos y Tensoactivos. Unidad de Desarrollo e Innovación (CEAT-UDI). Universidad de Matanzas Sede "Camilo Cienfuegos", Matanzas, Cuba.
Teléfono: (53) (45) 256811
Ingeniera Química
Profesora Instructora
diana.rodriguez@umcc.cu

Resumen.

Una de las aplicaciones actuales del reciclado de neumáticos de desecho en proyectos de ingeniería es principalmente su utilización como rellenos ligeros para modificar mezclas asfálticas para recubrimientos. En ese sentido, el presente estudio se centra en la evaluación mediante ensayos físico-químicos y de campo aplicado a recubrimientos producidos a partir de materiales reciclados que en su composición contienen viruta de goma de neumáticos como agente de refuerzo. Los ensayos son aplicados a diferentes muestras con el objetivo de determinar las características físico-químicas evaluando su composición química, morfología y microestructura. También se realizan ensayos en exterior y de campo determinando su comportamiento bajo estas condiciones, así como ensayos acelerados para determinar posibles aplicaciones del producto y su certificado de conformidad. Los resultados demuestran que las muestras analizadas presentan excelentes propiedades protectoras, con un comportamiento clasificado de muy bueno, según establecen las normas internacionales, constituyendo una alternativa viable de producción nacional.

Palabras claves: reciclado de materiales, recubrimientos de materiales compuestos de matriz asfáltica modificada con polímero de goma, ensayos de materiales.

Abstract.

One of the current applications of recycling automotive tires waste in engineering projects is mainly its use as light fillers to modify asphalt mixtures for coatings. In this sense, the present study proposes an evaluation using physical-chemical and field assays applied to coatings produced from recycled materials, which in their composition contain rubber tire chip as a reinforcing agent. The assays are applied to different samples with the objective to determine the physico-chemical characteristics evaluating their chemical composition, morphology and microstructure. Furthermore, field and exterior assays are also carried out, determining their behavior under these conditions, as well as accelerated assays to determine possible applications of the product and its certificate of conformity. The results show that the analyzed samples have excellent protective properties, with a behavior classified as very good, as established by international standards, constituting a viable alternative of national production.

Keywords: recycling of materials, coatings of modified asphalt matrix composites with rubber tires polymer, materials assays.

Introducción.

Durante los últimos 30 años los investigadores han trabajado en la búsqueda de nuevas alternativas para reciclar diversos tipos de materiales y en especial aquellos que puedan ser reutilizados, los cuales ocasionan daños al medio ambiente [1]. Específicamente en Estados Unidos y Europa existe una clara preocupación con la gestión de los desechos sólidos, y para ello se han creado normativas y leyes que rigen la actual preocupación, para crear consciencia sobre del reciclaje y así lograr incentivar a sus comunidades para desechar los residuos en lugares apropiados, obteniendo beneficios tanto económicos como medioambientales [2].

Un ejemplo de estos desechos sólidos son los neumáticos usados y en el planeta se generan anualmente más de 600 millones de estos residuos. Por tratarse de un material que no es biodegradable, constituye una seria amenaza para el medio ambiente [3,4]. Solamente en Estados Unidos, se desechan al año alrededor de 250 millones de neumáticos: además, se estima que existen entre 2 a 3 billones de estos desechos acumulados en dicha nación. Aproximadamente, 10% de estos son incinerados, cerca del 4% son exportados a otros países (normalmente para ser incinerados allí), otro 2% es usado en caucho asfáltico y solamente el 2% es reciclado en otros productos.

En nuestro país, no se conocen intentos serios por reciclar o recuperar industrialmente neumáticos en cantidades significativas. La forma más común de eliminación consiste en depositarlos en vertederos y hacer un relleno sanitario, sin embargo, el constante crecimiento de la cantidad de neumáticos desechados y la gran cantidad de espacio que estos ocupan debido a su forma, está provocando una saturación de los vertederos [2].

El granulado de neumáticos usados proporciona las bases para la creación de nuevos proyectos innovadores, los cuales se utilizan actualmente en aplicaciones de tecnología de punta, debido a la gran calidad que se consigue en su fabricación y a las altas prestaciones de este material [3].

Algunos estudios han demostrado para el sector de la construcción, específicamente para la producción de recubrimientos, el empleo de diversos materiales reciclados que por sus propiedades brindan excelentes resultados, un ejemplo de ello son los neumáticos usados [1].

Una de las aplicaciones actuales de reciclar los neumáticos de desecho en nuevos proyectos ingeniería es principalmente para ser utilizados como rellenos ligeros para modificar mezclas asfálticas para recubrimientos, pero también es empleado como aditivo para el hormigón, así como son aprovechados los neumáticos enteros como barreras de choque, parachoques y de protección para los arrecifes, entre otras aplicaciones [5].

Algunas patentes [6] plantean que el caucho triturado obtenido a partir de neumáticos de vehículos reciclados se ha mezclado con asfalto para diversas aplicaciones y formar varios materiales compuestos conocidos generalmente como "asfalto modificado con caucho" o "cemento asfáltico de caucho" para lo cual es muy efectivo entre otras aplicaciones para la impermeabilización.

Los materiales compuestos están constituidos básicamente por matrices y rellenos. La matriz es, en esencia, el elemento aglomerante y sus propiedades determinan la resistencia a la fatiga, a los efectos del medio, a la temperatura de trabajo, adherencia. Uno de los materiales más utilizados como matriz es el asfalto [7,8].

Los rellenos poseen altos valores de dureza, resistencia y módulo de elasticidad y ayudan a incrementar estas propiedades en los materiales compuestos. La combinación adecuada de la matriz y el relleno origina unos materiales con mejores propiedades que las partes que los componen por separado [7,9].

Mundialmente es conocido el uso de diferentes polímeros como modificadores del asfalto que además de aumentar su viscosidad le brindan mejores propiedades mecánicas como mayor resistencia a deformaciones permanentes y en especial su recuperación elástica; estas propiedades que le confieren los polímeros al asfalto están vinculadas a su composición [10,11,12].

En el presente trabajo el material polimérico que se emplea es el polvo y viruta de goma reciclada de los neumáticos usados de los automóviles [13,14, 15].

Las patentes de aplicación [16,17] reivindican composiciones asfálticas modificadas con polímeros y su preparación, y más específicamente, a un agente de dispersión que mejore las composiciones asfálticas modificadas con polímeros. Se plantea que un polímero, tal como el caucho, se puede agregar al asfalto para producir un asfalto modificado con polímero que mejora las propiedades reológicas de los asfaltos de modo que el producto satisface los límites especificados en las temperaturas requeridas. Con estas propiedades son aplicables como recubrimientos de sello y rellenos de uniones, como material asfáltico impermeabilizante para techos y otras aplicaciones.

La patente [18] reivindica una composición de asfalto modificado con goma, que puede ser utilizada a temperatura normal, por proyección y que encuentra aplicación en la protección de la humedad y del óxido y como relleno en edificaciones y estructuras para trabajos de ingeniería, formando un recubrimiento protector.

La producción de virutas y polvo del recape de neumáticos en Cuba supera las 500 toneladas mensuales, las cuales no son totalmente recicladas y constituyen una fuente de materias primas para la producción de materiales compuestos de cemento asfáltico modificado con polímeros. Esos materiales debido a su elasticidad, adherencia, resistencia a los microorganismos, impermeabilidad al agua y resistencia a los impactos se ha extendido su uso como recubrimiento anticorrosivo y de impermeabilización [13,14,15].

Materiales y métodos.

El material compuesto de matriz asfáltica modificada con polímero (MAP), está constituido por dos componentes esenciales, la matriz (cemento asfáltico) y el refuerzo (polímero: polvo o virutas de goma de los neumáticos), unidos a través de un agente enlazante (jabón). Es importante señalar que el cemento asfáltico y el jabón constituyen el mástique asfáltico, incorporándose a este el polímero. Este producto se obtiene a nivel de laboratorio y posteriormente a escala de Planta Piloto en las instalaciones del Centro de Anticorrosivos y Tensoactivos, Unidad de Desarrollo e Innovación (CEAT-UDI). Las características principales de los tres componentes del MAP se exponen a continuación.

- El cemento asfáltico empleado proviene de la refinería Níco López (Cuba).
- El polvo o viruta de goma usado proviene de una de las plantas recapadoras de neumáticos de Cuba. Este polvo es tamizado obteniéndose virutas de tamaño menores a 1.5 mm que se añaden a nuestro MAP. Las virutas de mayor tamaño (>1.5 mm y <3 mm) se usan para otras aplicaciones en las que se necesita añadir más polímero directamente sobre el producto terminado.
- El jabón o agente ligante se obtiene en la Planta Piloto de la Universidad de Matanzas, mediante un procedimiento de obtención ya patentado [19].

A continuación se exponen los ensayos que se efectúan a las diferentes muestras de MAP, con el objetivo de determinar sus características desde el punto de vista físico-químico a partir de una evaluación de la composición química así como el estudio de la morfología y microestructura de las muestras. También se realizan ensayos a la intemperie y de campo para determinar su comportamiento en el medio donde se aplican las muestras, así como ensayos acelerados para determinar las posibles aplicaciones del producto y su certificado de conformidad.

1. Ensayos realizados en los laboratorios de Ingenierías de Corrosión y Materiales (ENCOMAT) de la Universidad de Vigo, España.

A continuación se explican los materiales y métodos empleados en el desarrollo experimental desarrollado en España. Los ensayos se realizaron en los laboratorios de Ingenierías de Corrosión y Materiales (ENCOMAT), del CACTI perteneciente a la Universidad de Vigo.

Se tomaron diferentes variantes de MAP donde se estudiaron 4 muestras, una muestra de referencia (el cemento asfáltico más el ligante o jabón A+L) y tres variantes de MAP (MAP1, MAP2 y MAP3, ver Tabla 1) las cuales se le adiciona el polvo o viruta de goma. Cada variante de MAP tiene un 45% de cemento asfáltico y 55% de ligante o jabón, constituyendo el 100% de la masa de mástique (cemento asfáltico+jabón) y a cada variante se le incorpora el 30%, 20% o 15% en peso de goma con respecto al peso del mástique. Estas variantes de MAP fueron seleccionadas para su evaluación a partir de los resultados obtenidos en estudios anteriores y que además están siendo evaluadas actualmente en otros ensayos.

Tabla 1. Variantes del cemento asfáltico y polvo de goma.

Variantes	Componentes (%)	
	Cemento asfáltico	Polvo o viruta de goma
MAP 1	45	30
MAP 2	45	20
MAP 3	45	15

1.1 Ensayos para evaluar la composición química.

1.1.1 Espectroscopía infrarroja (IR).

Los ensayos de espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier mediante la técnica de muestreo de reflexión total atenuada (FTIR-ATR) se realizan en un espectrómetro Nicolet 6700 usando un divisor de haz de KBr y un detector DTGS KBr en el rango de 400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} .

1.2 Ensayos para estudiar la morfología y microestructura.

1.2.1 Microscopía estereoscópica.

Se emplea un microscopio estereoscópico NIKON SMZ1500 mediante el cual se realizan imágenes de las muestras de MAP a diferentes magnificaciones. Para ello se toman con espátula una pequeña cantidad de muestra y se coloca sobre un portaobjeto. Sobre este último se coloca otro portaobjeto haciendo presión sobre la muestra hasta intentar lograr una película delgada y de espesor homogéneo del material.

1.2.2 Microscopía electrónica de barrido ambiental (ESEM).

Se realizan imágenes de las muestras empleando un microscopio electrónico de barrido ambiental FEI QUANTA 200, en modo bajo vacío. Para ello, las muestras se aplican con una espátula sobre un porta muestra, extendiéndolas ligeramente.

1.2.3 Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo de ultra alta resolución (SEM).

Para este ensayo se emplea un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo de ultra alta resolución (SEM de emisión de campo) JEOL JSM-6700F. Las muestras se preparan por congelación en nitrógeno líquido (crio) y se transportan con un CRIO transfer VCT 100 al equipo BAL-TEC MED 020 donde se realiza un corte en frío (criocorte) y se recubre por sputtering, en las condiciones antes señaladas, con platino. Después se transportan con el criotransfer hasta el SEM para la obtención de las imágenes.

2. Ensayos realizados a la intemperie a las composiciones de MAP y ensayo de campo.

Para la evaluación de los ensayos a la intemperie como recubrimientos anticorrosivos se utilizan 8 composiciones de mástiques asfálticos semisólidos (MAP 1, MAP 2, MAP 3, MAP 4, MAP 5, MAP 6, MAP 7, MAP 8), tomado de estudios anteriores que actualmente son evaluados por medio de otros ensayos y se aplican sobre probetas de acero estructural y de fibrocemento, con dimensiones establecidas. Este ensayo se realiza por un período de dos años, en la Estación de Ensayo de Varadero, ubicada en el Hotel Puntarenas, para evaluar las características del producto.

El ensayo de campo para la evaluación del recubrimiento como impermeabilizante se realiza por un periodo de un año sobre cubiertas de techo del propio centro donde se producen estos recubrimientos (Centro de Anticorrosivos y Tensoactivos, Unidad de Desarrollo e Innovación (CEAT-UDI) de la Universidad de Matanzas).

2.1 Evaluación de la degradación de los recubrimientos.

Para evaluar la degradación de los recubrimientos de MAP, así como la designación de la intensidad, cantidad y tamaño de los tipos más comunes de defectos, son empleadas varias normativas [20, 21, 22, 23, 24, 25]. El fundamento de esta evaluación consiste en comparar el aspecto de la superficie del recubrimiento con patrones fotográficos o de referencia los cuales se encuentran vigentes en las normativas específicas para cada defecto. Estos patrones están catalogados en base al tamaño y densidad de los defectos; donde el tamaño es evaluado utilizando una escala entre 0 y 5 donde, "0" indica que no hay defectos y "5" indica defectos tan severos que una diferencia adicional no tendría prácticamente significado; y para el rango intermedio de la escala (1, 2, 3 y 4) será definido de manera tal que permita una diferenciación óptima dentro del rango completo de la escala.

Para evaluar la densidad de los defectos se considera la misma escala anterior, donde "0" indica defectos no visibles (específicamente con 10 aumentos) y "5" defectos mayores que 5 mm. Los valores intermedios varían en función del tamaño de estos.

Para obtener el grado de oxidación y de descamación se utiliza una escala similar, pero se evalúa el área afectada en función del porcentaje; es decir, cuando la evaluación es "0" significa (0% de área oxidada (Ri 0) o 0% de área descamada) y "5" (es de 40% a 50% de área oxidada (Ri 5) o 15% de área descamada), con valores intermedios entre 0 y 5. Existen normativas que resumen el tamaño y densidad de los defectos para la evaluación de estas fallas [21].

3. Ensayos acelerados realizados en el Laboratorio de Ensayos de Tropicalización (LABET).

El ensayo acelerado fue de 1000 horas (10 ciclos de 100 horas cada uno) y para ello se emplea el programa de ensayos establecido por los Laboratorios Acreditados Nacionalmente LABET. Las composiciones de MAP que se emplean para su evaluación son las mismas que se obtienen para el ensayo a la intemperie descrito anteriormente y también se aplican sobre probetas de acero estructural y de fibrocemento, con dimensiones establecidas.

3.1 Ensayos de resistencia a la humedad y temperatura con condensación constante.

Para este estudio se utiliza el procedimiento descrito en la norma [25], donde las condiciones del ensayo son de 40 ± 2 °C y aproximadamente 100% de humedad relativa con condensación de las probetas. Los requerimientos del ensayo son de 1000 horas en la cámara sin afectaciones de la muestra por ampollamiento, fisuras, corrosión en el metal base y sensible desprendimiento, con ciclos de evaluación cada 100 horas (10 ciclos). Esta prueba se realiza en una Cámara Climática modelo CCM/0/300.

3.2 Ensayo de resistencia a la atmósfera salina.

Este ensayo se realiza según las secciones 1, 2 y 3 de la norma [26]. Los requerimientos del ensayo y los ciclos de evaluación son los mismos que para el ensayo acelerado de humedad y temperatura. Para su ejecución es necesario el empleo de una solución de cloruro de sodio P.A. (50g/L \pm 5g/L), con una densidad (25°C) de (1.0255 a 1.0400) g/dm³, pH: 6,5 – 7,2 y temperatura 35 \pm 2°C según las condiciones requeridas del ensayo. El equipo utilizado es una cámara de niebla salina modelo Q- FOG C.C.T (*Cyclic Corrosion Tester*, EE.UU.) de capacidad 1,1 m³.

3.3 Ensayo de envejecimiento acelerado.

Para la ejecución de este ensayo se emplea el procedimiento descrito en la norma [27]. Fue necesario la utilización de lámparas fluorescentes UV-A de longitud de onda 340 nm como condiciones que se requieren para este análisis. La evaluación se realiza por un periodo 1000 horas según las exigencias del ensayo, sin que se produjeran afectaciones físicas importantes, ni mostrar cambios sensibles respecto a la determinación inicial y/o referencia. El equipo empleado para el ensayo de las muestras fue una cámara de intemperismo acelerado modelo QUV/SE.

3.4 Ensayo de adherencia por el método de tracción.

Se aplica el procedimiento descrito en la norma [28] para el ensayo de adherencia por el método de tracción, donde señala que específicamente para recubrimientos orgánicos se emplea un dinamómetro. Como exigencias del laboratorio se establece que la presión capaz de desprender los dados adheridos al recubrimiento bajo ensayo, no deben producir desprendimiento, fisura y/o levantamiento del recubrimiento. Se debe reportar además la presión a la cual son desprendidos los dados o cilindros. Se emplea un medidor de adherencia modelo ERSAD 2.80 Bar 8 MPa.

3.5 Ensayo de impacto.

Para este ensayo se utiliza el procedimiento descrito en la norma [29]. Esta prueba se realiza a alturas de 25, 50 y 100 cm respectivamente y como exigencia del laboratorio se establece que no debe producir ninguna fisura, desprendimiento o cuarteadura de los recubrimientos para un peso de 0,9kg y 15,9mm diámetro. Se emplea un impactómetro modelo 03040 10.

Resultados y análisis.

A continuación se exponen los resultados de los ensayos que se realizan en los laboratorios de Ingenierías de Corrosión y Materiales (ENCOMAT) de la Universidad de Vigo, España para determinar las características físico-químicas de las muestras ensayadas.

4. Resultados de los ensayos para evaluar la composición química.

4.1 Espectroscopía infrarroja (IR).

A continuación la figura 1 muestra los resultados obtenidos mediante el ensayo de espectroscopia infrarroja, obteniendo los espectros de transmitancia para cada una de las muestras evaluadas, siendo estas: un muestra de referencia: A+L y tres variantes de MAP: MAP1, MAP2, MAP3.

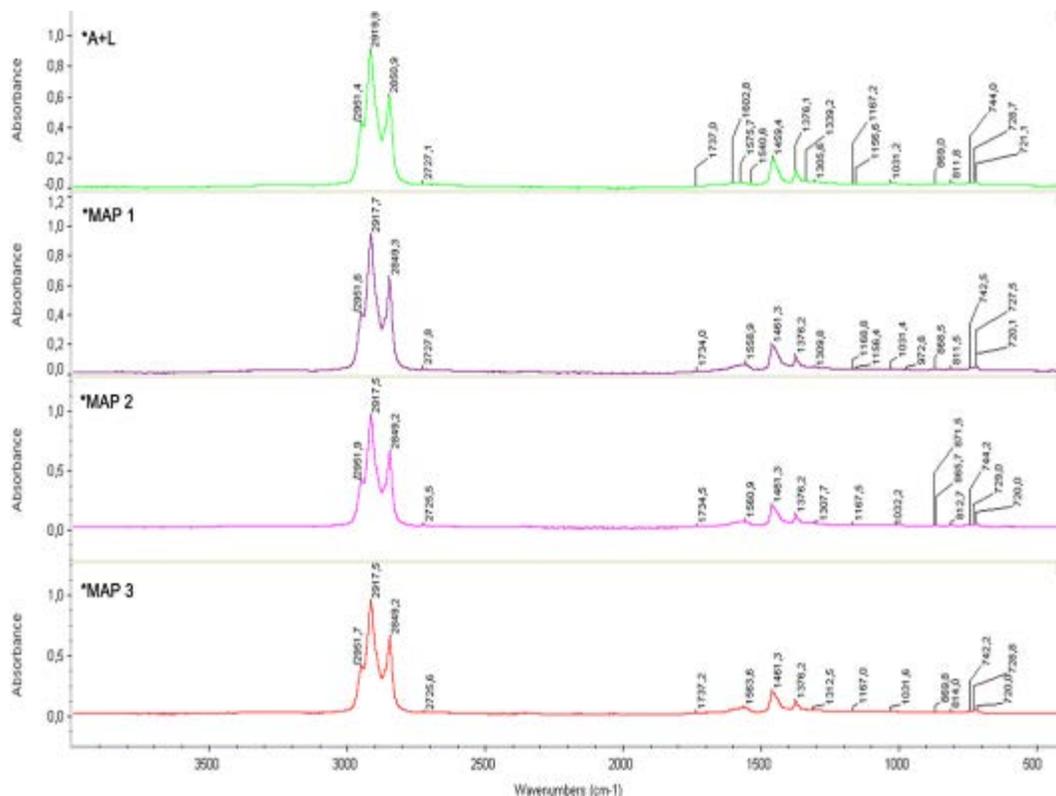


Figura 1. Comparación de los espectros de transmitancia para la muestra de referencia (A+L), y las tres variantes de MAP estudiadas (MAP1, MAP2 y MAP3).

Los principales grupos funcionales detectados en los espectros de transmitancia han sido resumidos en la Tabla 2, de acuerdo con estudios previos [10, 30, 31]. Los espectros evidencian claramente una presencia de aproximadamente los mismos grupos funcionales en todas las muestras estudiadas, como son los asociados a los compuestos aromáticos (1602,8 y 1459,4 cm^{-1}), las bandas de absorción (869, 811,8 y 744,0 cm^{-1}) que indican que el asfalto es derivado de aceites ligeros, entre otras no presentadas, (ver Tabla 2). Ello indica que la formación del MAP se produce a través de una mezcla física de los componentes que lo forman y no por reacción química entre ellos.

Tabla 2. Listado de principales bandas detectados en asfaltos a través del ensayo de IR.

Número de onda (cm^{-1})	Bandas
2924, 2853	Stretching C-H aliphatic
1735	Stretching C=O
1600-1604	Stretching C=C aromatic
1456-1460	bending C-H of $-(\text{CH}_2)_n-$
1375-1376	bending C-H of CH_3
1030	Stretching S=O sulfoxide
869, 815, 808, 744	C-H (in links C=C)
722	bending of alkyl groups

5. Resultados de los ensayos para estudiar la morfología y microestructura.

5.1 Microscopía estereoscópica.

En la Figura 2 se muestran las imágenes obtenidas mediante el microscopio estereoscópico de las muestras de asfalto+ligante, MAP3, MAP2 y MAP1 a diferentes aumentos. A partir del análisis de la figura se evidencia claramente la presencia de una sola fase, continua (Figura 2A), asociada al asfalto más el ligante. Esta fase es bastante homogénea, aunque se observan pequeñas partículas (exceptuando las de color blanco y las de mayor tamaño que son zonas sin recubrimiento producto de la preparación de la muestra) que al parecer están presentes en la muestra. En el caso de las muestras de MAP (ver Figura 2 B-D) se visualizan dos fases, una continua y una dispersa, debido a la presencia del polímero (polvo y virutas de goma). Se constata un aumento del polímero en la matriz de asfalto +ligante, de acuerdo con un incremento del porcentaje de este en la composición de las muestras estudiadas (MAP3, MAP2 y MAP1) de 15, 20 y 30 %, respectivamente (ver Figura 2 B-D y Tabla diseño). Las imágenes sugieren que la distribución del polímero en las muestras no es homogénea, aunque cabe señalar que la propia preparación de las muestras (muestra extendida entre dos portaobjetos al hacer presión con las manos) pudo influir en este aspecto. Se observa además que el tamaño del polímero varía, de acuerdo con las características de la materia prima empleada, según se comentó previamente; aunque pudiera darse el caso de la unión de varias partículas de polímero (conglomerado), aspecto este más probable en las muestras de mayor concentración de polímero (MAP3<MAP2<MAP1). Por último, la morfología del polímero es bastante diversa (forma alargada, redondeada, etc.) en todas las variantes estudiadas.

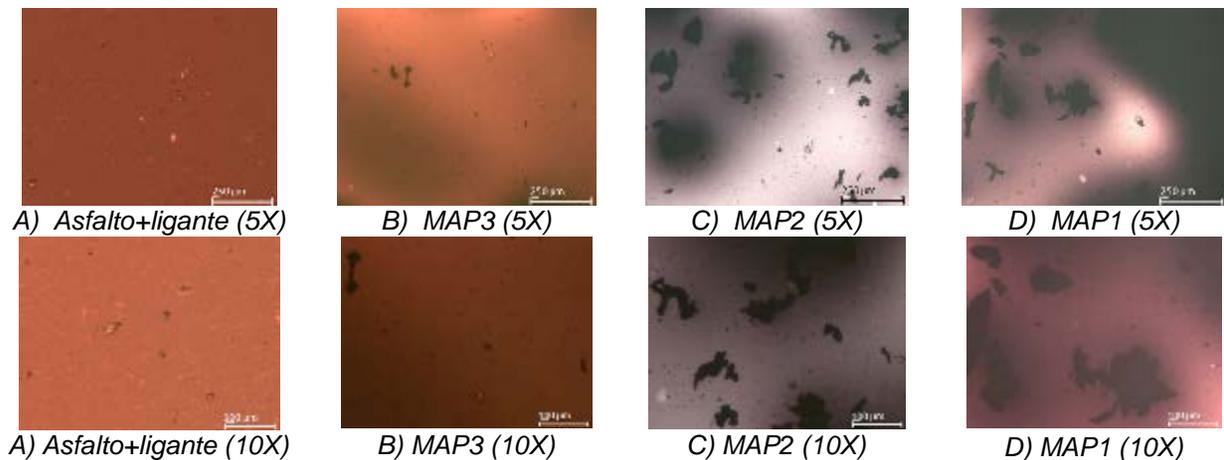


Figura 2. Imágenes obtenidas con el microscopio estereoscópico de las muestras: A) asfalto+ligante, B) MAP3, C) MAP2 y D) MAP1, a 5 y 10 aumentos.

5.2 Microscopía electrónica de barrido ambiental (ESEM).

En la Figura 3 se visualiza el aspecto de las muestras estudiadas (Asfalto+ligante, MAP3, MAP2 y MAP1) al ser observadas en el ESEM. Se corrobora la presencia de dos fases, una continua (el asfalto) y una dispersa (el polímero). El polímero se distribuye irregularmente en el asfalto y se evidencia un aumento de este a medida que incrementa su contenido en la composición del material. Las imágenes sugieren que las partículas de polímero se tienden a aglomerar al aumentar el contenido de este en la composición. Esto no se observa en las imágenes tomadas con el microscopio estereoscópico, probablemente por las limitaciones propias de esta técnica (solo se pueden ver zonas de la muestra suficientemente delgadas para que atraviese la luz y a pocos aumentos). Esta técnica complementa a la anterior y permite obtener imágenes con mayor resolución. La morfología del polímero es diversa, según se apunta previamente, sin embargo predomina las partículas con forma redondeada. Ello puede estar asociado a la formación de aglomeraciones de polímero, que son más evidentes a medida que aumenta su contenido en la composición. El tamaño del polímero es también variable, con partículas por debajo de las 100 micras o superiores a 500 micras.

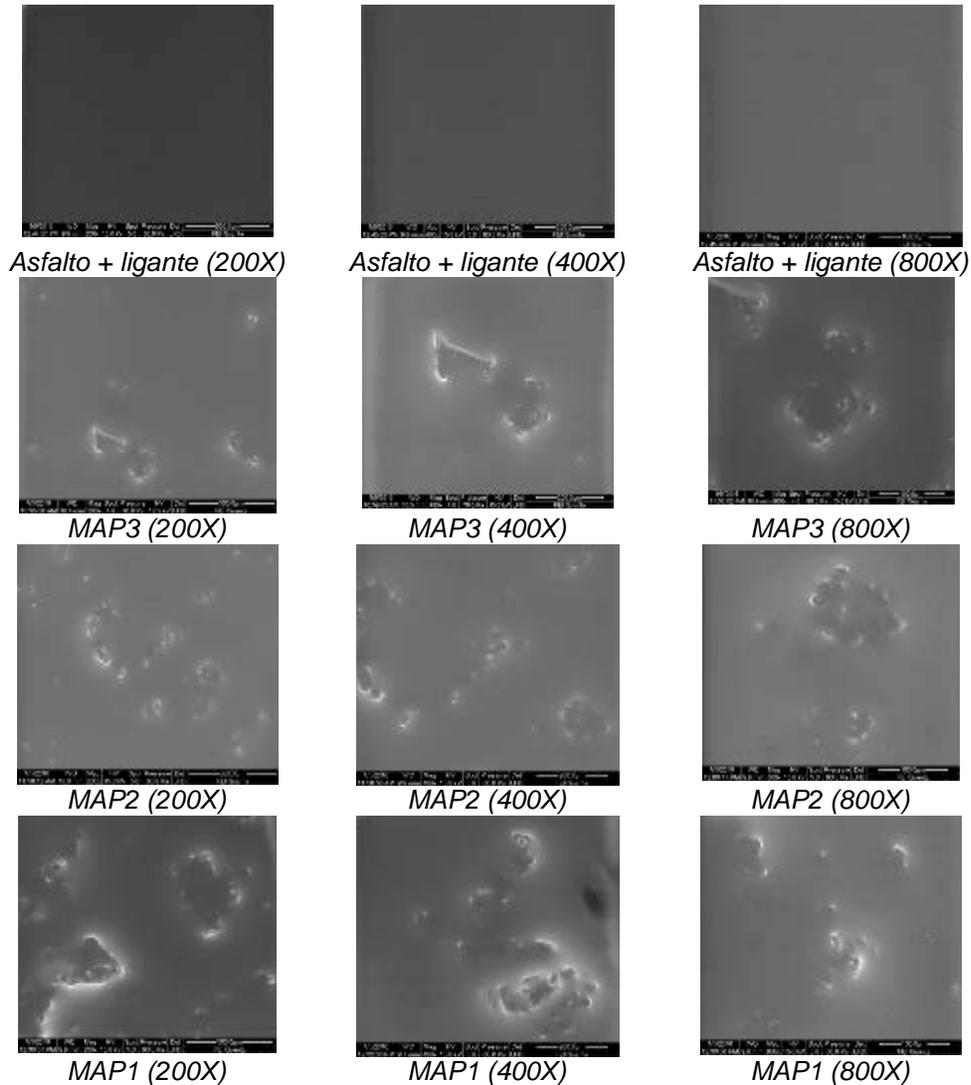


Figura 3. Imágenes tomadas con en el microscopio electrónico de barrido ambiental a diferentes magnificaciones.

5.3 Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo de ultra alta resolución (SEM).

Esta técnica es aplicada solamente para la muestra MAP2, que tiene una composición intermedia de polímero (20%), con el objetivo de conseguir más información acerca de la morfología y microestructura de las muestras. Las imágenes tomadas de la muestra objeto de estudio, a diferentes aumentos, se observan en la Figura 4.

Es importante explicar que durante la preparación de la muestra para ver al SEM, una parte del material se fracturó durante el proceso de crío corte (corte de la muestra estando congelada), y se obtiene así una superficie irregular del material con fragmentos del propio material sobre la superficie, dificultando así el análisis en cuestión. Por otro lado, por debajo de la zona del corte, la superficie muestra un acabado casi liso, aunque con ligeras grietas motivado probablemente por el propio corte, lo que facilita el estudio. En la Figura 4 se representa un área seleccionada en la zona por debajo del corte a diferentes magnificaciones (aumento de la imagen A a la F). Se constata nuevamente, de acuerdo con los resultados previos de microscopía, que hay dos fases (asfalto más ligante y polímero) y que el polímero tiene un tamaño y una

morfología variable (forma alargada, redondeada, etc.). Se observa además zonas donde presumiblemente el polímero se ha aglomerado y una distribución no homogénea del mismo. Por otro lado, se selecciona un área de la zona del corte (Figura 5), también a diferentes magnificaciones (aumento de la imagen A a la C, porque la D es un área diferente) en la que se evidencia una superficie fracturada e irregular del material que se estudia. En esta zona es más complicado hacer un análisis de la morfología y microestructura, de ahí que solo se profundiza en la anterior.

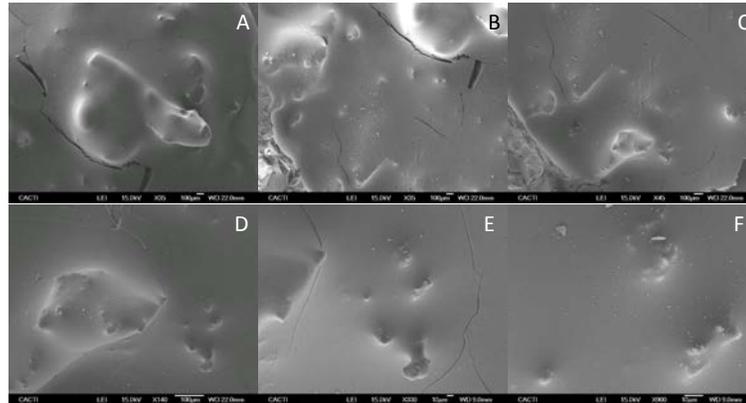


Figura 4. Imágenes de una zona por debajo del corte de la muestra MAP2 a diferentes magnificaciones (aumentando de la A a la F).

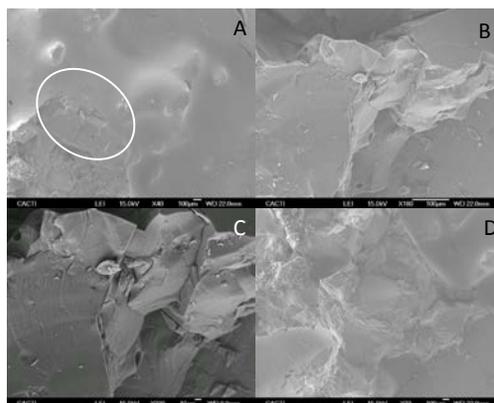


Figura 5. Imágenes a diferentes aumentos (aumento de la A a la C) del acabado superficial de la muestra MAP2, en un área cercana a la zona del corte. La imagen D es otra área seleccionada.

A continuación se muestran los resultados de los ensayos que se realizan a la intemperie de las composiciones de MAP y ensayo de campo para determinar el comportamiento de las muestras ensayadas con respecto al medio de exposición.

6. Evaluación de la degradación de los MAP. Designación de la intensidad, cantidad y tamaño de los tipos más comunes de defectos.

Los resultados de la evaluación de la degradación de los materiales compuestos de MAP se muestran en las Tablas 3 y 4, específicamente refiriéndose a las fallas que pueden surgir como por ejemplo: ampollamiento, oxidación, agrietamiento y descamación. La importancia de esta evaluación radica en los resultados que ofrece estos ensayos; pues se obtiene el comportamiento de estos recubrimientos ante el medio que se exponen, y específicamente el lugar de la prueba en la Estación de Ensayo de Varadero presenta una agresividad corrosiva del acero de bajo contenido de carbono clasificada de Muy Alta.

En la Tabla 3 se observa que la composición 1 de MAP no muestra durante todo el período de evaluación ampollamiento, oxidación, ni descamación, solamente presenta agrietamiento del tipo 2 S(3) a partir de los 3 meses de exposición. Estas son grietas de tamaño 2 densidad S(3) las cuales son visibles solamente con aumentos y fueron verificados con los patrones gráficos que se muestran en la normativa siguiente, (UNE-EN ISO 4628-4 2003). Según la norma antes mencionada establece que estos parámetros se consideran aceptables, pues la escala de medición empleada es la de menor tamaño. Pasado tres meses de aparecer el primer agrietamiento, el material expuesto presenta grietas que ya son visibles; es decir, grietas de tamaño 3, densidad S(4), según los patrones gráficos anteriormente mencionados. Este comportamiento del material se mantiene constante hasta que finalmente a los 21 meses, solamente aumenta la densidad de la grieta hasta densidad 5, manteniendo el mismo tamaño.

A pesar de que la muestra presenta grietas, no se considera de gran importancia debido a que estas son superficiales y por lo tanto no penetran totalmente al recubrimiento; por lo que se puede concluir que el sustrato metálico continúa protegido del medio exterior, en un ambiente de muy alta agresividad corrosiva durante dos años. Sin embargo la aparición de grietas en el material es producto principalmente de la penetración del agua y los contaminantes los cuales afectan al recubrimiento a largo plazo, y a partir de un análisis de la relación de este comportamiento con la composición del material, no se puede asociar directamente las causas de la aparición de este problema con respecto a un componente determinado del material, por no tener una composición extrema en ninguno de sus constituyentes, pudiendo desechar esta composición. Las demás composiciones de MAP (2, 3, 4, 5, 6, 7 y 8), no presentaron ningún tipo de afectación durante el periodo de exposición y los resultados se pueden observar en la Tabla 4.

Tabla 3. Propiedades protectoras de la composición asfáltica 1.

Período meses	Fallas			
	Ampollamiento	Oxidación	Agrietamiento	Descamación
1 (Junio/04)	0	Ri 0	0	0
2 (Julio/04)	0	Ri 0	0	0
3 (Agosto/04)	0	Ri 0	2S(3)	0
6 (Noviembre/04)	0	Ri 0	3 S(4)	0
9 (Febrero/05)	0	Ri 0	3 S(4)	0
12 (Mayo/05)	0	Ri 0	3 S(4)	0
15 (Agosto/05)	0	Ri 0	3 S(4)	0
18 (Noviembre/05)	0	Ri 0	3 S(4)	0
21 (Febrero/06)	0	Ri 0	3 S(5)	0
24 (Mayo/06)	0	Ri 0	3 S(5)	0

Tabla 4. Propiedades protectoras de las composiciones asfálticas 2, 3, 4, 5, 6, 7, y 8.

Período meses	Fallas			
	Ampollamiento	Oxidación	Agrietamiento	Descamación
1 (Junio/04)	0	Ri 0	0	0
2 (Julio/04)	0	Ri 0	0	0
3 (Agosto/04)	0	Ri 0	0	0
6 (Noviembre/04)	0	Ri 0	0	0
9 (Febrero/05)	0	Ri 0	0	0
12 (Mayo/05)	0	Ri 0	0	0
15 (Agosto/05)	0	Ri 0	0	0
18 (Noviembre/05)	0	Ri 0	0	0
21 (Febrero/06)	0	Ri 0	0	0
24 (Mayo/06)	0	Ri 0	0	0

Después de haber realizado un análisis de todas las fallas que pueden presentarse en los recubrimientos de MAP expuestos a la intemperie, según lo establecen las normas internacionales; se puede plantear, que

presentan excelentes propiedades protectoras contra la corrosión, con un comportamiento clasificado de Muy Bueno.

Según el criterio de selección de sistemas de pinturas de la norma internacional (UNE-EN ISO 4628-1 2003) sugiere, que la durabilidad mínima es de 2 a 5 años, sin presentar afectaciones por corrosión; por lo que se puede concluir teniendo en cuenta este criterio, que estos recubrimientos han resistido un mínimo de dos años, en una zona de muy alta agresividad corrosiva, categoría C5, sin presentar ninguna afectación por corrosión; mientras que en la mayoría de los casos, los recubrimientos que se utilizan en estos medios no superan este mismo período sin afectaciones, provocando consecuentes gastos por concepto de mantenimiento.

Por otro lado, las composiciones ensayadas de MAP abarcan una amplia gama en cuanto a composición, sin embargo, en experiencias prácticas posteriores a este ensayo, se ha demostrado que a partir de un incremento de la composición de la matriz asfáltica y del compuesto de enlace (jabón), se obtienen composiciones con resultados excelentes como por ejemplo productos más blandos y adherentes, así como de mayor permanencia en el tiempo sin agrietamiento y por consiguiente aumentan la resistencia a la corrosión y al deterioro. Por lo tanto para el ensayo de campo se establece este tipo de composición para ser analizado como impermeabilizante de techos y el resultado del ensayo se muestra a continuación.

7. Ensayo de campo.

En el ensayo de campo tras una inspección visual del producto, se observa la efectividad del material como impermeabilizante en cubiertas de hormigón pasado un año de su aplicación, destacándose que mantiene una buena adherencia y flexibilidad, el material no presenta grietas, solamente una ligera pérdida de goma (ver Figuras 8 y 9), pero esto no influye negativamente en la función y calidad del recubrimiento.

No obstante este material además está siendo evaluado actualmente por el Centro de Investigación para el Desarrollo de la Construcción (CIDC) a partir de una evaluación técnica al producto para obtener el Dictamen Técnico (DITEC) como requisito indispensable para poder comercializar el producto y lograr su inserción en el mercado cubano dado la demanda significativa que existe en el país, debido a que actualmente todos los productos de impermeabilización que se emplean en Cuba son de importación; y el impermeabilizante propuesto está compuesto por materiales reciclados de producción nacional constituyendo como alternativas la sustitución de importaciones y lograr una disminución del impacto al medio ambiente. A continuación se observan los ensayos de campo del MAP a la intemperie tras su aplicación en cubiertas y después de un año de aplicado el producto.



Figura 6. En el momento de la aplicación del producto.



Figura 7. Después de 1 año de aplicado el producto.

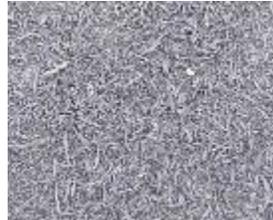


Figura 8. En el momento de la aplicación del producto (polvo de goma).



Figura 9. Después de 1 año de aplicado el producto (polvo de goma).

Seguidamente se muestran los resultados de la evaluación del comportamiento de los MAP en ensayos acelerados y otros, en el Laboratorio de Ensayos de Tropicalización (LABET) para obtener el certificado de calidad de los recubrimientos resistentes a la corrosión y es necesario destacar que estos tipos de ensayos que se exponen a continuación son de obligatorio cumplimiento según exigencias para llevar a cabo su aplicación en el territorio nacional.

8. Resistencia a la humedad y temperatura con condensación constante.

El producto demuestra una adecuada compatibilidad con el sustrato base (acero). En la cámara climática se observa un ligero cuarteamiento y desprendimiento superficial tras el reblandecimiento del material en el periodo de 400 y 500 horas. Este comportamiento fue menos marcado que en las condiciones del ensayo salino. A partir de las 700 horas, se observa el material más endurecido, indicativo de cierta pérdida de su flexibilidad. Por lo antes expuesto el laboratorio acepta el resultado de la prueba.

9. Resistencia a la niebla salina neutra.

Se comprueba igualmente que en el ensayo anterior, una adecuada compatibilidad del producto con el sustrato base (acero). Entre las 400 y las 500 horas de exposición se observa un leve desprendimiento del material que no está directamente adherido a la base, esto es producto de cierto reblandecimiento superficial. Sin embargo no se considera importante el desprendimiento presentado debido a que los resultados de la pérdida de masa obtenida con las diferentes probetas (muestras) no se consideran significativas; por lo tanto según estos resultados el laboratorio acepta la prueba.

10. Envejecimiento Acelerado QUV para materiales bituminosos.

En el material se observa cierto endurecimiento y pérdida de flexibilidad a partir de las 700 horas y se mantiene constante este comportamiento hasta finalizar el período de exposición en las condiciones de dicho ensayo pero aun así los recubrimientos resisten a 1000 horas de envejecimiento acelerado sin afectaciones por lo tanto el laboratorio acepta el resultado de la prueba por lo anteriormente expuesto.

11. Ensayo de adherencia por el Método de Tracción.

En este ensayo la composición de las muestras presenta buena adherencia y cumple con las exigencias del laboratorio. No se logra desprender las capas del material directamente adheridas a la base, solo se aprecian escasos desprendimientos por ruptura de las capas externas. El material se somete a un estrés superior (1,5MPa) al límite máximo establecido (0,67MPa) y aún bajo estas condiciones, solamente se desprenden las capas más externas, por lo tanto el laboratorio acepta el resultado de la prueba debido al cumplimiento del ensayo.

12. Ensayo de impacto.

Los resultados de este ensayo muestran que para una altura de 25cm el recubrimiento no sufre ninguna alteración y para una altura de 50cm se observa cierto desgarre del recubrimiento, sin dejar expuesta la base; sin embargo para una altura de 100cm se observa un total desgarre del recubrimiento.

Según los resultados de esta prueba para una altura de 100 cm no cumplió con el ensayo debido al desprendimiento total del material, pero esto no significa que el todo el ensayo de impacto deba ser rechazado debido a que el recubrimiento específicamente para una altura de 100 cm se somete al impacto de una masa de 0,9 kg de peso y en la práctica no se someterá a condiciones tan extremas; sin embargo para una altura de 25 y 50 cm el material si soporta el ensayo de impacto considerándose como un resultado positivo y por lo tanto el laboratorio acepta el resultado de la prueba.

Como se ha analizado el material es capaz de cumplir las funciones de protección en sus diferentes líneas de aplicación. En general el material asfáltico se comporta bastante bien bajo las condiciones del ensayo de impacto a 25 cm y 50 cm de la altura en que es suspendida la carga.

De acuerdo con los resultados obtenidos, el Laboratorio de Ensayos de Corrosión (LECO), le propone al Centro de Certificación de Productos Tropicalizados (LABET), otorgar los certificados de conformidad para tres variantes de aplicación del producto, a partir del cumplimiento de los ensayos citados anteriormente. Las variantes de aplicación son:

1. Material asfáltico modificado con polímero como sistema impermeabilizante y sellador de pisos y cubiertas.
2. Material asfáltico modificado con polímero como sistema de protección y aislante en las uniones metal-metal, metal-mortero y metal-hormigón.
3. Material asfáltico modificado con polímero como recubrimiento anticorrosivo.

Según los resultados emitidos por el LABET demuestran que las 8 composiciones de MAP presentan excelentes propiedades protectoras contra la corrosión, dada la efectividad de la protección anticorrosiva de estos productos, la cual fue confirmada en los ensayos correspondientes.

Estos resultados vinculados a la protección anticorrosiva que ofrecen los materiales compuestos, concuerdan con los ensayos de campo realizados con estos materiales, sobre probetas de acero sometidas a condiciones de intemperie.

La evaluación anterior, conjuntamente con las propiedades de adherencia, flexibilidad y resistencia al impacto permiten su empleo en las uniones metal – metal, metal – mortero, y metal – hormigón, que originan con mucha frecuencia problemas de diseño anticorrosivo. Una aplicación de estos productos, permite evitar la aparición de resquicios que incrementan los problemas de corrosión y constituye uno de los componentes de mayor importancia dentro de los sistemas de protección anticorrosiva y conservación.

Como resultado de estas evaluaciones, se ha desarrollado la producción de 4 nuevos materiales compuestos modificados con polímero, producidos a escala Planta Piloto en el CEAT, con la denominación DISTIN 404 y DISTIN 404 L, como anticorrosivos y los productos DISTIN 405 y DISTIN 406 como impermeabilizantes de cubiertas. Estos dos últimos evaluados mediante ensayos de campo en techos durante un año y en proceso de evaluación para obtener el Dictamen Técnico (DITEC) con el Centro de Investigación para el Desarrollo de la Construcción (CIDC).

Conclusiones.

Mediante los ensayos realizados en los laboratorios de Ingenierías de Corrosión y Materiales (ENCOMAT) de la Universidad de Vigo, España fue evaluada la composición química de 4 muestras, una muestra de referencia (el cemento asfáltico más el ligante o jabón A+L) y tres variantes de MAP (MAP1, MAP2 y MAP3) las cuales se le adiciona el polvo o viruta de goma. Los resultados demuestran la presencia de prácticamente los mismos grupos funcionales en todas las muestras estudiadas así como se evidencia que la formación del material se produce a través de una mezcla física de los componentes que lo forman y no por reacción química entre ellos.

Se estudia también la morfología y microestructura de estas muestras demostrando que la muestra de referencia (A+L) evidencia claramente la presencia de una sola fase, continua, asociada al asfalto más el ligante, mientras que las muestras de MAP están en presencia de dos fases, una continua (el asfalto) y una dispersa (el polímero), se comprueba que el polímero presenta un tamaño y una morfología variable y se observa además zonas donde presumiblemente el polímero se ha aglomerado con una distribución no homogénea del mismo.

Los ensayos realizados a la intemperie en la Estación de Ensayo de Varadero a las composiciones de MAP demuestran que las muestras analizadas presentan excelentes propiedades protectoras contra la corrosión, con un comportamiento clasificado de Muy Bueno, según establecen las normas internacionales. Además en el ensayo de campo se observa que el producto mantiene su efectividad durante el periodo analizado en cuanto a su función como recubrimiento de techo, sin embargo aún el producto se encuentra en proceso de evaluación técnica por el CIDC.

Los ensayos acelerados fueron certificados por los Laboratorios LABET ratificando las excelentes propiedades del material y por lo tanto propone tres variantes de aplicación del producto: material asfáltico modificado con polímero como sistema impermeabilizante y sellador de pisos y cubiertas, material asfáltico modificado con polímero como sistema de protección y aislante en las uniones metal-metal, metal-mortero y metal-hormigón y material asfáltico modificado con polímero como recubrimiento anticorrosivo, para dar respuesta a la demanda actual existente en el país de estos tipos de materiales los cuales reducirían el impacto ambiental debido a que son producidos a partir de materiales reciclados y es un producto de producción nacional lo cual lograría la sustitución de importaciones.

Referencias.

- [1] Echeverría, M., et al. Spent tyre valorisation: new polymer modified asphalts for steel protection in an aggressive marine environment. *Royal Society of Chemistry*, 2015, 5 pp. 76057–76064.
- [2] Castro G. Reutilización, reciclado y disposición final de neumáticos. Departamento de ingeniería mecánica F.I.U.B.A. 2007

- [3] Cahill, P. J. Patente 200201177663: 2002. Materiales compuestos para polines de ferrocarriles y otros productos. (Patente de aplicación). USA.
- [4] Kubicky, P., N. Charles, et al. Patente 20020147255: 2002 Mezclas de goma. (Patente de aplicación). USA.
- [5] Shu X., Huang B. Recycling of waste tire rubber in asphalt and portland cement concrete: An overview. *Construction and Building Materials*, 2014, 67 pp. 217–224.
- [6] Laurence M. Patente 20030018106: 2005 Aqueous asphalt emulsions containing liquefied or devulcanized recycled rubber (Patente de aplicación). USA.
- [7] Sagaró, R., Olivares L., et al. "Evaluación y desarrollo de materiales compuestos de matriz polimérica con rellenos cubanos (Primera parte)." *Tecnología Química* 44(2): 24-36. 2004
- [8] Rodríguez M., et al. "Desarrollo de aditivos para asfaltos modificados con bajos contenidos de hule." *Publicación Técnica* 160. 2006
- [9] Roca, X. Estudio de la aplicabilidad de materiales compuestos avanzados en la construcción de edificios industriales. *Departamento de Ingeniería de la Construcción*. Barcelona, Universidad Politécnica de Cataluña. 2005.
- [10] Múnera, J. C. et al. Fabricación y análisis de asfaltos modificados con polímeros. Grupo de investigación en materiales de ingeniería, Escuela de ingeniería, Universidad EAFIT, Medellín, Colombia. 2010.
- [11] Reyes, F. and Lizarazo C. Caracterización dinámica de asfaltos con y sin polímeros, Grupo CECATA. Universidad Javeriana. 2006.
- [12] Tonda, M. Asfaltos modificados con polímeros: Monografía. 2006
- [13] Echeverría, M., Echeverría, C. A. et al. Utilización de goma reciclada en la producción de mástiques asfálticos. Aplicaciones. VIII Congreso Internacional de Reciclaje. RECICLAJE 2005, La Habana. Palacio de Convenciones, METANICA 2005.
- [14] Echeverría, M., Echeverría, C. A., et al. Goma reciclada en recubrimientos anticorrosivos y de la construcción. IX CONGRESO INTERNACIONAL DE RECICLAJE. RECICLAJE, Palacio de Convenciones. La Habana, CUBA. 2006.
- [15] Echeverría, M., Echeverría, C. A., et al. Estudio y evaluación de materiales compuestos de matriz asfáltica modificado con polímeros (MAP) para su aplicación como recubrimientos anticorrosivos. CD Monografías. Matanzas, Universidad de Matanzas. 2007.
- [16] Buras, P., J. R. Butler, et al. Patente 20040249024: 2004. Agente dispersante y método para la entrega del agente de cadena transversal a la composición de asfalto modificada con polímero. (Patente de aplicación). USA.
- [17] Partanen, J. E. Patente 20050027046: 2005. Emulsiones con goma de neumáticos reciclados y procesos para su obtención. (Patente de aplicación). USA.
- [18] Aoyama, T., Y. Hayashi, et al. Patente 5,674,313: 1997. Composición resistente al agua, del tipo de asfalto modificado con goma. USA.
- [19] Echeverría, C. A. and R. Martínez Patente 142/94:1994. Composición para recubrimiento y procedimiento de obtención (Certificado de Autor de Invención Cubano). Cuba.
- [20] UNE-EN ISO 4628-1:2003. Pinturas y barnices. Evaluación de la degradación de los recubrimientos. Designación de la intensidad, cantidad y tamaño de los tipos más comunes de defectos. Parte 1: Introducción general y sistema de designación.
- [21] UNE-EN ISO 4628-2:2003. Pinturas y barnices. Evaluación de la degradación de los recubrimientos. Designación de la intensidad, cantidad y tamaño de los tipos más comunes de defectos. Parte 2: Evaluación del grado de ampollamiento.
- [22] UNE-EN ISO 4628-3:2003. Pinturas y barnices. Evaluación de la degradación de los recubrimientos. Designación de la intensidad, cantidad y tamaño de los tipos más comunes de defectos. Parte 3: Evaluación del grado de oxidación.

- [23] UNE-EN ISO 4628-4:2003. Pinturas y barnices. Evaluación de la degradación de los recubrimientos. Designación de la intensidad, cantidad y tamaño de los tipos más comunes de defectos. Parte 4: Evaluación del grado de agrietamiento.
- [24] UNE-EN ISO 4628-5:2003. Pinturas y barnices. Evaluación de la degradación de los recubrimientos. Designación de la intensidad, cantidad y tamaño de los tipos más comunes de defectos. Parte 5: Evaluación del grado de descamación.
- [25] DIN 50017: 1982. Atmospheres and their technical application; Condensation water test atmospheres.
- [26] ISO 9227:1990. Ensayo de corrosión en atmósferas artificiales. Ensayo de niebla salina.
- [27] ASTM D 4799:2000. Práctica estandarizada de ensayo de envejecimiento acelerado para recubrimientos no metálicos.
- [28] ASTM D 4541:1995. Método de ensayo estandarizado de adherencia por el método de tracción.
- [29] ASTM D 2794:1993. Método de ensayo estandarizado para la resistencia de recubrimientos orgánicos al efecto de una deformación rápida. (Impacto).
- [30] Larsen D. O., et al. Micro-structural and rheological characteristics of SBS-asphalt blends during their manufacturing. *Construction and Building Materials*, 2009, 23 pp. 2769-2774.
- [31] R. Li et al. Experimental study on aging properties and modification mechanism of Trinidad lake asphalt modified bitumen. *Construction and Building Materials*, 2015, 101 pp. 878–883.