

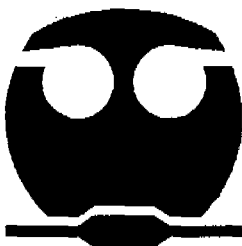


UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

“ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES TERMO-MECÁNICAS DE
ASFALTOS MODELO, MODIFICADOS CON COPOLÍMERO SBR”

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERA QUÍMICA
P R E S E N T A:
EIDI RODRIGUEZ RIVAS



MÉXICO, D.F.



EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUÍMICA

2007



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado asignado:

Presidente PROF: RAFAEL HERRERA NÁJERA
Vocal PROF: JESUS GONZALEZ PEREZ
Secretario PROF: ROGELIO CUEVAS GARCIA
1er Suplente PROF: ANGEL ENRIQUE CHAVEZ CASTELLANOS
2o Suplente PROF: RODOLFO RUIZ TREJO

Sitio donde se desarrolló el tema:

Laboratorio 213.
Conjunto E, Facultad de Química.
Universidad Nacional Autónoma de México.

Asesor del tema:



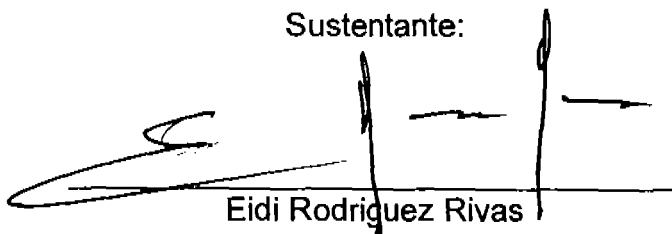
Dr. Rafael Herrera Nájera

Supervisor técnico:



I.Q. Rodolfo Ruiz Trejo

Sustentante:



Eidi Rodriguez Rivas

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Rafael Herrera

Por brindarme siempre su apoyo, su confianza y su continua motivación para culminar este proyecto.

Al profesor Rodolfo

Por su apoyo e interés durante el desarrollo de este proyecto, pero sobre todo por su amistad.

A Luis Apáez

Por transmitirme sus conocimientos y apoyarme en todo momento.

A Paola González

Por su gran apoyo, motivación y por brindarme su amistad incondicional.

A mis amigos que siempre me apoyaron y quienes hicieron de mis días en el laboratorio algo inolvidable:

Alonso, Graciela, Hugo, Isaac, Luis, Luis Medina, Mariano, Paola y Rodolfo.

A Jacqueline

La mejor amiga que se puede tener; por tu valentía, paciencia, apoyo y comprensión. Pero sobre todo, por caminar junto a mí durante todos estos años.

A mis Padres

Quienes siempre han sido mis mejores amigos y me han brindado su apoyo incondicional. Todo esto es por ustedes. Gracias.

A mis Hermanos

Que se han convertido en mis mejores amigos y a quienes tengo mucho que agradecer. Los quiero y los admiro.

ÍNDICE DE CONTENIDO

ÍNDICE DE TABLAS

ÍNDICE DE FIGURAS

ABREVIATURAS

RESUMEN

I.	INTRODUCCIÓN	1
II.	OBJETIVOS	3
	Objetivo Principal.....	3
	Objetivos Particulares.....	4
III.	ANTECEDENTES	5
	III. a. El Asfalto.....	5
	III. b. Modificadores de asfalto.....	9
	III. c. Asfaltos modificados con Polímero.....	11
	III. d. Preparación de asfalto modificado con Polímero.....	12
	III. e. Caracterización de los asfaltos modificados.....	12
IV.	DESARROLLO EXPERIMENTAL	14
	IV. a. Procedimiento para la separación de asfaltenos y maltenos.....	14
	IV. b. Procedimiento para la preparación de los asfaltos modelo	15
	IV. c. Modificación del asfalto.....	16
	IV. d. Modificación de asfaltos modelo por el método tradicional.....	17
	IV. e. Modificación de asfaltos modelo a partir de una mezcla polímero/maltenos (M), preparada al 15% en peso de polímero.....	18
	IV. f. Modificación de asfaltos modelo a partir de una mezcla polímero/maltenos, disolviendo previamente el polímero en ciclohexano (MD).....	20
	IV. g. Caracterización de los asfaltos modificados.....	21
	IV. g. i. <i>Temperatura de Ablandamiento (método de anillo y balón, ASTM D36)</i>	21
	IV. g. ii. <i>Penetración (ASTM D5)</i>	23
	IV. g. iii. <i>Microscopía de Fluorescencia</i>	25
V.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	26
VI.	CONCLUSIONES	44
VII.	BIBLIOGRAFÍA	45
	Anexo I. GPC (polímero SBR 4318).....	46
	Anexo II. DSC (polímero SBR 4318).....	47

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.	Análisis elemental del asfalto	5
Tabla 2.	Composición de los asfaltos modelo, modificados por el método tradicional.....	17
Tabla 3.	Composición de los asfaltos modelo, modificados a partir de una mezcla polímero/maltenos (M).....	19
Tabla 4.	Composición de los asfaltos modelo, modificados a partir de una mezcla polímero/maltenos, disolviendo previamente el polímero en ciclohexano (MD).....	21
Tabla 5.	Características del polímero utilizado.....	26
Tabla 6.	Composición del asfalto Ac-20 de Salamanca	26
Tabla 7.	Composición y caracterización de los asfaltos Ac-10, Ac-15, Ac-20, Ac-25 y Ac-30.....	27
Tabla 8.	<i>Temperatura de Ablandamiento y Penetración</i> de los asfaltos Ac-15 y Ac-25.....	28
Tabla 9.	<i>Temperatura de Ablandamiento y Penetración</i> de los asfaltos Ac-10M, Ac-15M, A20M, Ac-25M y Ac-30M.....	32
Tabla 10.	<i>Temperatura de Ablandamiento y Penetración</i> de los asfaltos Ac-10MD y Ac-20MD.....	37

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.	Composición del asfalto.....	6
Figura 2.	Estructura de asfaltenos (a), maltenos: aromáticos y saturados (b).....	7
Figura 3.	Representación esquemática del asfalto.....	8
Figura 4.	Base del anillo (A), base del balín (B). Dimensiones en mm.....	22
Figura 5.	Soporte para los anillos (C), Sistema ensamblado (D). Dimensiones en mm.....	22
Figura 6.	Aguja para la prueba de penetración.....	23
Figura 7.	Sistema ensamblado (Penetrómetro).....	24
Figura 8.	<i>Temperatura de Ablandamiento</i> de los Asfaltos Ac-15 y Ac-25 modificados por el método tradicional.....	29
Figura 9.	<i>Penetración</i> de los asfaltos Ac-15 y Ac-25, modificados por el método tradicional.....	29
Figura 10.	Sistema 15SB3.....	30
Figura 11.	Sistema 15SB10.....	30
Figura 12.	Sistema 25SB3.....	30
Figura 13.	Sistema 25SB10.....	30
Figura 14.	<i>Temperatura de Ablandamiento</i> de los asfaltos Ac-10M, Ac-15M, Ac-20, Ac-25M y Ac-30 modificados a partir de una mezcla polímero/maltenos (M).....	33
Figura 15.	<i>Penetración</i> de los asfaltos Ac-10M, Ac-15M, Ac-20M, Ac-25M y Ac-30 modificados a partir de una mezcla polímero/maltenos(M)	33
Figura 16.	Sistema 10SB3M.....	34
Figura 17.	Sistema 10SB10M.....	34
Figura 18.	Sistema 15SB3M.....	34
Figura 19.	Sistema 15SB10M.....	34
Figura 20.	Sistema 20SB3M.....	35
Figura 21.	Sistema 20SB10M.....	35
Figura 22.	Sistema 25SB3M.....	35
Figura 23.	Sistema 25SB10M.....	35
Figura 24.	<i>Temperatura de Ablandamiento</i> de los asfaltos Ac-10MD y Ac-20MD modificados a partir de una mezcla polímero/maltenos, disolviendo previamente el polímero en ciclohexano (MD).....	38
Figura 25.	<i>Penetración</i> de los asfaltos Ac-10MD y Ac-20MD modificados a partir de una mezcla polímero maltenos, disolviendo previamente el polímero en ciclohexano(MD).....	38
Figura 26.	Sistema 10SB3MD.....	39
Figura 27.	Sistema 10SB10MD.....	39
Figura 28.	Sistema 20SB3MD.....	39
Figura 29.	Sistema 20SB10MD.....	39
Figura 30.	<i>Temperatura de Ablandamiento</i> de los asfaltos Ac-15, Ac-15M, Ac-25 y Ac-25M.....	41
Figura 31.	<i>Penetración</i> de los asfaltos Ac-15, Ac-15M, Ac-25 y Ac-25M.....	41
Figura 32.	<i>Temperatura de Ablandamiento</i> de los asfaltos Ac-10M, Ac-10MD, Ac-20M y Ac-20MD.....	42
Figura 33.	<i>Penetración</i> de los asfaltos Ac-10M, Ac-10MD, Ac-20 y Ac-20MD.....	42

RESUMEN

Se ha demostrado que modificar un asfalto con polímero mejora las propiedades termomecánicas del mismo^{1, 2, 3}. Aunque diversos estudios se han realizado sobre asfalto modificado, aún no se han logrado establecer las condiciones precisas para obtener el mejor sistema asfalto-polímero. Por lo tanto, en este trabajo se estudia el efecto que tiene un copolímero comercial SBR, constituido a base de estireno-butadieno, en las propiedades termomecánicas de un asfalto modelo (asfalto con características bien definidas), cuando este es modificado, incorporando el polímero en el asfalto de tres formas diferentes.

Con el fin anterior, se presentan los resultados obtenidos después de aplicar distintas técnicas de caracterización (*Penetración, Temperatura de Ablandamiento y Microscopía de Fluorescencia*) a asfaltos con distinta composición, los cuales fueron modificados con un copolímero comercial SBR. Las modificaciones se realizaron a dos concentraciones de polímero (3% y 10%).

Los resultados muestran que las propiedades termomecánicas de un asfalto dependen de la composición del mismo y de la concentración de polímero. Se obtuvieron los valores más altos de *Temperatura de Ablandamiento*, en el caso de asfaltos con alto contenido de asfaltenos y asfaltos con alto contenido de polímero. Por otro lado, se observaron los valores más bajos de *Penetración* para asfaltos con alto contenido de asfaltenos, presentando variaciones irregulares al variar la concentración de polímero.

Comparando los resultados de las pruebas de caracterización de asfaltos modificados por tres métodos diferentes, se observó que no existen diferencias importantes en cuanto a *Temperatura de Ablandamiento* y *Penetración*.

La *Microscopía de Fluorescencia* nos permite conocer la morfología de un asfalto modificado, lo cual, nos da información acerca de la distribución del polímero en el sistema asfalto/polímero. Esto es importante, ya que las características finales de un asfalto modificado dependen en gran parte de la morfología del mismo.

I. INTRODUCCIÓN

El asfalto es un material sólido a temperatura ambiente y capaz de fluir a 40° C, es el residuo de la destilación del petróleo crudo. Químicamente está formado por C/H en un 82-88%; la fracción restante la componen el azufre, nitrógeno, oxígeno y algunas trazas metálicas de níquel y vanadio⁴.

Es un material adhesivo, resistente, impermeable y durable, además de que otorga cierta flexibilidad a la mezcla de agregados minerales con los que es usualmente combinado; debido a esto y a su bajo costo, este material es ampliamente utilizado para la construcción de carreteras, adhesivos, impermeabilizantes, mastiques, selladores, etc., destacando entre ellos el uso del asfalto en pavimentación.

Por otro lado, el asfalto es un material muy susceptible a los cambios de temperatura, sufre envejecimiento por intemperismo y es afectado por la oxidación. Sus propiedades mecánicas son relativamente pobres, ya que es quebradizo a baja temperatura y fluye a alta temperatura, además de tener una baja recuperación elástica^{1,2,5}.

Por lo anterior y debido a nuevos problemas a los que nos enfrentamos, como el hecho de que la calidad del asfalto ha cambiado, los factores de tráfico (número de automóviles, cargas más pesadas) se han incrementado y la necesidad de reducir costos en la construcción de pavimentos; el asfalto ha sido modificado utilizando diversos materiales con el fin de mejorar sus propiedades mecánicas.

El primer material utilizado en la modificación del asfalto fue el hule natural; también se han utilizado varios tipos de agentes modificadores como son el azufre, la fibra de vidrio y distintos tipos de polímeros. Entre los polímeros utilizados en la modificación de asfalto destacan: polietileno-vinil-acetato (EVA), polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno de alta densidad (HDPE), y los elastómeros como: estireno-butadieno-estireno (SBS), estireno-butadieno (SBR) y estireno-isopreno-estireno (SIS). Entre ellos, los más comúnmente utilizados son los elastómeros a base de estireno-butadieno, debido a sus excelentes propiedades y relativo bajo costo³.

Al modificar el asfalto con polímero, es posible obtener un asfalto con mejores propiedades mecánicas y una mayor recuperación elástica; por lo cual, el aplicar este tipo de asfalto en pavimentación, se traduce en un asfalto más resistente a las deformaciones permanentes, con:

1. Un buen desempeño a altas temperaturas (evitando el reblandecimiento).
2. Buen desempeño a bajas temperaturas (evitando la fractura).
3. Reducción en los costos de pavimentación (ya que el espesor de la carpeta asfáltica necesario para alcanzar cierta resistencia, es menor).
4. Disminución de costos de mantenimiento

A pesar de que se han realizado numerosas investigaciones sobre asfalto modificado con polímeros, aún no se ha logrado establecer cuales deben ser las características exactas que debe reunir un polímero, ni las condiciones óptimas para llevar a cabo la modificación. Es por ello que resulta indispensable continuar desarrollando este tipo de estudios, a fin de poder determinar el tipo de polímeros que se deben utilizar y las condiciones necesarias para lograr las características deseadas en un asfalto modificado.

Un factor importante que influye en la calidad final de un asfalto modificado, son las condiciones a las cuales se realiza la modificación. Uno de los requisitos para lograr buenos resultados en el sistema final asfalto-polímero, es alcanzar un contacto íntimo entre las fases durante el proceso de mezclado, para lo cual, se le da al polímero un tratamiento previo (generalmente pulverizarlo) a la modificación. Lo anterior, permite tener una distribución más homogénea del polímero en el asfalto ya que se incrementan las posibilidades de que el polímero se hinche y posteriormente se disuelva, obteniendo así mejores resultados.

A fin de conocer si la manera de incorporar el polímero en el asfalto, al momento de realizar la modificación, es un factor que influya en las características finales de un asfalto modificado, se probaron tres formas distintas de incorporar el polímero en el asfalto.

Por todo lo anterior, en este trabajo se estudió el efecto en las propiedades termomecánicas de un asfalto, cuando este es modificado con un copolímero comercial SBR; en función de la composición del asfalto, de la cantidad de polímero y de la forma en que el polímero es incorporado al asfalto.

III. ANTECEDENTES

III. a. El Asfalto.

El asfalto es un material de bajo costo, es el residuo en el proceso de refinación del petróleo crudo. Este material se utiliza principalmente en la construcción de carreteras, adhesivos, impermeabilizante, selladores, etc. Sin embargo, el asfalto es un material con propiedades mecánicas pobres; es decir, a temperaturas debajo de la temperatura ambiente ($<0^{\circ}$ C) el asfalto se comporta como un sólido quebradizo, mientras que a temperaturas un poco arriba de la temperatura ambiente (30 y 45° C), el material fluye.

En cuanto a su composición, el asfalto es una mezcla química compleja de moléculas, principalmente hidrocarburos, con cantidades mínimas de grupos funcionales que contienen átomos de azufre, nitrógeno y oxígeno. Además contiene trazas de metales (menos del 1%) como vanadio, níquel, hierro, magnesio y calcio⁵.

A continuación se presenta el análisis elemental del asfalto:

Tabla 1. Análisis elemental del asfalto.

Elemento	Porcentaje
Carbono	82-88
Hidrógeno	8-11
Azufre	0-6
Oxígeno	0-1.5
Nitrógeno	0-1

Debido a que la composición química del asfalto es muy compleja, un análisis químico preciso resulta complicado. Sin embargo, de acuerdo a su solubilidad en n-heptano el asfalto se puede separar en sus dos componentes principales: asfaltenos y maltenos.

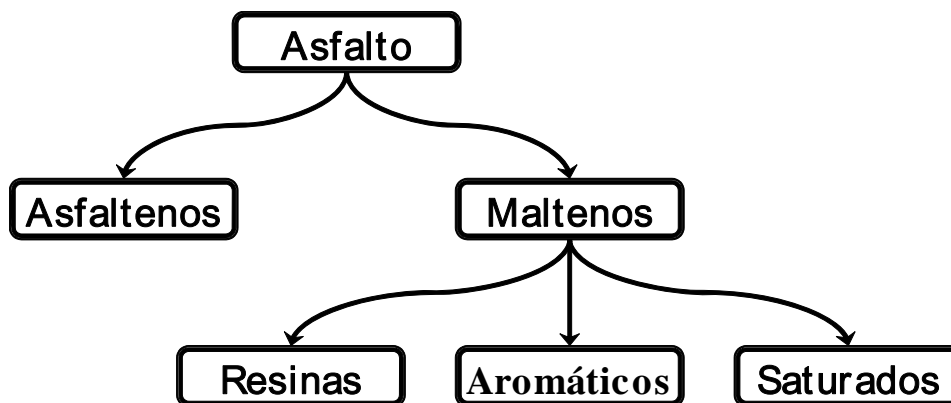


Figura 1. Composición del asfalto.

Los asfaltenos constituyen la fracción insoluble en n-heptano, son compuestos altamente polares con pesos moleculares altos (4000-7000 g/mol) y que son sólidos a temperatura ambiente. Contienen principalmente átomos de carbono e hidrógeno; además, pequeñas cantidades de nitrógeno, azufre y oxígeno.

Los maltenos son la fracción soluble en n-heptano y están formados por aceites y resinas.

Los asfaltenos no son solubles en los maltenos, pero las resinas los mantienen en suspensión formando un sistema coloidal; su contenido se asocia a la dureza que presenta un asfalto. Por lo tanto, un incremento en la cantidad de asfaltenos produce un asfalto con valor bajo de *Penetración* y un valor alto de *Temperatura de Ablandamiento*.

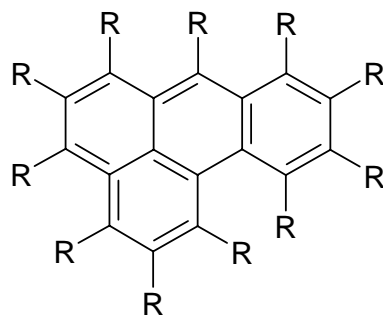
Las resinas con pesos moleculares de 1000 a 2000 g/mol mantienen a los asfaltenos en solución coloidal y están compuestas principalmente de carbono e hidrógeno, con pequeñas cantidades de oxígeno, azufre y nitrógeno. Son sólidas o semisólidas a temperatura ambiente y de naturaleza muy polar.

Los aceites son el medio en el que se encuentran las resinas y los asfaltenos y se dividen en: aromáticos y saturados.

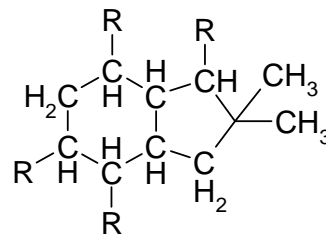
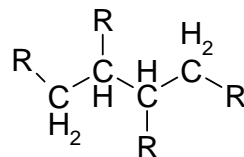
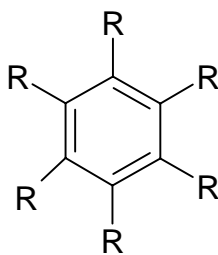
Los compuestos aromáticos con pesos moleculares de 2000 a 4000 g/mol comprenden a los compuestos nafténicos aromáticos y representan la mayor proporción del medio en el cual se encuentran dispersos los asfaltenos. Son líquidos viscosos café oscuro y consisten en cadenas de carbono no polares en las cuales domina el sistema de anillos insaturados. Además influyen en la facilidad que tiene un asfalto para admitir polímeros modificadores.

Finalmente, los compuestos saturados comprenden a los hidrocarburos alifáticos con ramificaciones junto con compuestos alquil-nafténicos y algunos compuestos alquil-aromáticos. Son aceites viscosos no polares y presentan pesos moleculares de 600 a 1000 g/mol.

Las moléculas que constituyen un asfalto pueden ser clasificadas en dos categorías: polares y no polares. Las moléculas polares forman una red y dan al asfalto sus propiedades elásticas. Las moléculas no polares forman el cuerpo alrededor de la red y contribuyen a las propiedades viscoelásticas del asfalto⁷. En la figura 2 se presenta un ejemplo de las estructuras químicas que se han propuesto para representar a los compuestos aromáticos, saturados y asfaltenos que constituyen al asfalto.



(a)



(b)

Figura 2. Estructura de asfaltenos (a); maltenos: aromáticos y saturados (b).

Al asfalto se le ha representado como un sistema coloidal formado por miscelas de asfaltenos que se encuentran dispersas en la fase malténica, en donde las resinas se encargan de mantener en suspensión a los asfaltenos, como se muestra en la figura.

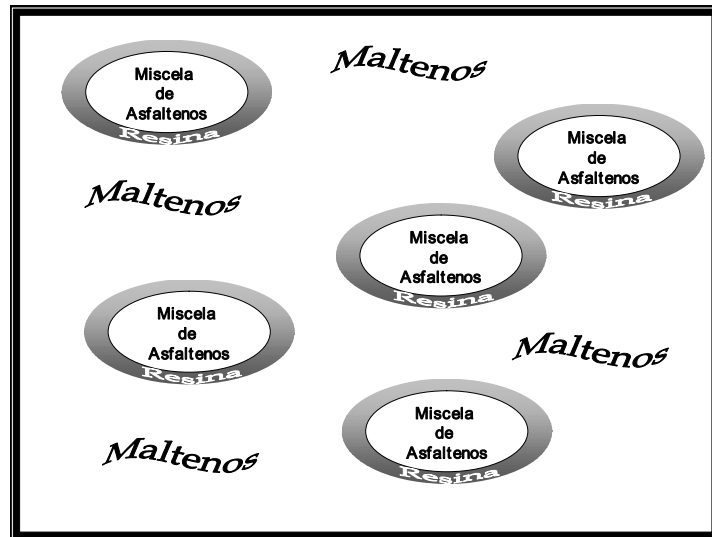


Figura 3. Representación esquemática del asfalto.

La microestructura del asfalto queda definida entonces por la cantidad de miscelas, su distribución de tamaños y por las interacciones físicas y químicas entre ellas. Los enlaces físicos que mantienen unidas a los diferentes tipos de moléculas son relativamente débiles, y son fáciles de romper por calentamiento o por la aplicación de un esfuerzo, lo cual explica la naturaleza viscoelástica del asfalto.

Debido a que el asfalto utilizado en pavimentación es sometido a diferentes condiciones de temperatura y carga, es necesario que dicho asfalto presente la resistencia necesaria para soportar los esfuerzos generados por la expansión y contracción térmica, así como los esfuerzos de carga a los cuales el asfalto es sometido.

Por lo tanto, un asfalto ideal debe presentar una susceptibilidad térmica muy débil en toda la gama de temperaturas de trabajo y muy fuerte en la gama de temperaturas de aplicación, buena adherencia, alta resistencia al envejecimiento tanto en la puesta en obra como en la carretera, además de que la susceptibilidad a los tiempos de carga debe ser débil, mientras que su resistencia a la deformación permanente, a la ruptura y a la fatiga debe ser alta.

Existen diversas formas de mejorar las propiedades del asfalto; sin embargo, diversos estudios han demostrado que la modificación con polímero es preferible si se desea mejorar sustancialmente sus propiedades mecánicas, en especial su recuperación elástica².

III. b. Modificadores de asfalto.

Como se mencionó anteriormente, las propiedades termomecánicas de un asfalto se pueden mejorar dando algún tipo de tratamiento al asfalto o bien mezclándolo con algún material. Los problemas que se tratan de evitar al modificar un asfalto son:

- La deformación permanente (formación de surcos).
- La fractura térmica a baja temperatura.
- La fractura por fatiga.

La formación de surcos es la deformación permanente del pavimento, causada por la aplicación de cargas a altas temperaturas de servicio ($>40^{\circ}\text{C}$). Esta deformación produce canales paralelos a la dirección del tráfico.

La fractura térmica es causada cuando el asfalto se encuentra sometido a bajas temperaturas, ya que en estas condiciones la mezcla se vuelve rígida, perdiendo la capacidad de deformarse elásticamente y produciendo grietas en el pavimento.

La fractura asociada a la fatiga es causada por la aplicación continua de cargas durante un periodo largo y un volumen de tráfico que excede al criterio que fue utilizado en el diseño del pavimento, produciendo fracturas importantes.

Existen diversas formas de modificar un asfalto, una de las formas más comunes es oxidándolo; sin embargo, aunque este tipo de tratamiento aumenta la dureza del asfalto, no mejora el comportamiento elástico del material¹.

Por otro lado, se ha incrementado el interés en mejorar las propiedades del asfalto adicionándole diferentes tipos de aditivos o agentes modificadores como son los polímeros.

La materia esta formada por moléculas que pueden ser de tamaño normal o moléculas gigantes llamadas polímeros. Los polímeros se producen por la unión de cientos de miles de moléculas pequeñas denominadas monómeros que forman enormes cadenas de las formas más diversas.

Existen polímeros naturales como el algodón, formado por fibras de celulosas. La celulosa se encuentra en la madera y en los tallos de muchas plantas, y se emplean para hacer telas y papel. La seda y la lana son otros ejemplos. El hule de los árboles de hevea y de los arbustos de Guayule, son también polímeros naturales importantes.

Sin embargo, la mayor parte de los polímeros que usamos en nuestra vida diaria son materiales sintéticos con propiedades y aplicaciones variadas. Lo que distingue a los polímeros de los materiales constituidos por moléculas de tamaño normal son sus propiedades mecánicas. En general, los polímeros tienen una excelente resistencia mecánica debido a que las grandes cadenas poliméricas se atraen.

La modificación polimérica produce cambios importantes en el comportamiento esfuerzo-deformación del material; la capacidad de algunos polímeros para recuperarse elásticamente proporciona durabilidad al asfalto.

Diferentes tipos de polímeros han sido utilizados para ser mezclados con el asfalto, incluyendo los termoplásticos como el etilen-vinil acetato (EVA), polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno de alta densidad (HDPE) y los elastómeros como el estireno-butadieno-estireno (SBS), estireno-butadieno (SBR), estireno-isopreno-estireno (SIS)³.

Los polímeros termoplásticos al mezclarlos con el asfalto aumentan la viscosidad del mismo, aunque prácticamente no incrementan su elasticidad y al calentar la mezcla puede ocurrir una separación de fases⁷.

Dentro del grupo de los elastómeros, los copolímeros en bloque de estireno han mostrado los mejores resultados al ser mezclados con el asfalto. Los elastómeros se caracterizan por su elasticidad, que les permite recuperar total o parcialmente su dimensión inicial después de haber sido sometidos a esfuerzos mecánicos y/o térmicos⁶.

Es importante que los polímeros utilizados en la modificación de asfalto tengan cierto grado de compatibilidad con el asfalto, además de no degradarse a las temperaturas de mezclado. Algunos trabajos han demostrado que los polímeros más compatibles con el asfalto son aquellos con parámetros de solubilidad en el intervalo de 7.6 - 8.6 tales como: los polibutadienos lineales, poli-isoprenos, los copolímeros de butadieno y estireno lineales y ramificados y el hule natural. Polímeros con parámetros de solubilidad cerca de 7.6 se disuelven en asfaltos con alto contenido de saturados y polímeros con parámetros cerca de 8.6 requieren asfaltos con alto contenido de aceites aromáticos¹.

Diversos estudios han demostrado que la modificación con polímero es preferible, si se desea mejorar sustancialmente sus propiedades mecánicas, en especial su recuperación elástica².

Algunos de los requisitos que debe cumplir un polímero para poder ser utilizado como agente modificador son:

- Obtenerse fácilmente.
- Ser resistente a la degradación a las temperaturas de mezclado y aplicación.
- Tener cierto grado de compatibilidad con el asfalto, de tal forma que no ocurra una completa separación entre fases.

III. c. Asfalto modificado con polímero.

El asfalto modificado es un material compuesto que consta de dos componentes principales, el asfalto y el polímero.

La modificación de asfalto se lleva a cabo adicionando a alta temperatura (180° C) un polímero de alto peso molecular. Al entrar en contacto el polímero con la fase malténica del asfalto, el polímero absorbe parte de esos maltenos aumentando hasta nueve veces su volumen inicial, formando a bajas concentraciones de polímero pequeños dominios de polímero dispersos en el asfalto; cuando la concentración de polímero aumenta el polímero se comienza a disolver lentamente formándose pequeños filamentos de polímero que comienzan a unirse entre si hasta formar una red. En algunos casos, dependiendo de la composición del asfalto y del tipo y cantidad de polímero, se alcanza la inversión de fases; es decir, que la red polimérica se convierte en la fase continua del sistema y el asfalto se convierte en la fase discreta.

Las características físicas finales de la mezcla asfalto-polímero dependen tanto del tipo de asfalto como de la cantidad y tipo de polímero, de la compatibilidad entre los componentes del sistema y del proceso de mezclado. El polímero debe tener cierto grado de compatibilidad con el asfalto; es decir asfalto y modificador deben coexistir como sistema de acuerdo a lo planeado, para evitar que se lleve a cabo una separación completa de fases ya que esto impediría que las propiedades del compuesto sean mejoradas; esta compatibilidad parcial se logra mediante la disolución parcial del polímero por los aceites malténicos del asfalto. Los asfaltos más ricos en fracciones aromáticas serán los más compatibles, ya que estas son las que disuelven principalmente al polímero. Por el contrario, los asfaltos menos compatibles son aquellos que en su composición son más ricos en asfaltenos.

Algunas razones para utilizar polímeros en la modificación de asfalto:

- Mejorar la adhesividad (minimiza el deslave).
- Aumentar la resistencia al envejecimiento (oxidación).
- Reducir la formación de roderas.
- Mejorar la resistencia a la fatiga.
- Disminuir la susceptibilidad térmica.
- Mejorar la recuperación elástica.
- Reducir los costos de mantenimiento.
- Reducir el espesor de las capas requeridas en pavimentación.

III. d. Preparación de asfalto modificado con polímero.

Las características resultantes de un asfalto modificado dependen tanto de las características de los materiales precursores como del tratamiento que se le dé al sistema durante el proceso de mezclado.

La modificación de un asfalto se realiza agregando una cantidad conocida de polímero al asfalto que se encuentra en fase líquida, a una temperatura aproximada de 180° C, manteniendo dicha temperatura constante y utilizando un mezclador tipo propela. Antes de incorporar el polímero en el asfalto, es necesario homogeneizar la temperatura del asfalto y mantenerla constante, para ello se da un tiempo de mezclado inicial de aproximadamente 20 minutos. Una vez incorporado el polímero en el asfalto, el tiempo de mezclado que se requiere para tener un sistema homogéneo es de aproximadamente 4 horas.

III. e. Caracterización de los asfaltos modificados.

La caracterización de un asfalto consiste en utilizar distintas técnicas para determinar las propiedades tanto de los materiales precursores como de los asfaltos modificados. La caracterización de un asfalto modificado nos da información acerca de las características finales del mismo.

A nivel industrial, la caracterización del asfalto modificado se lleva a cabo mediante técnicas empíricas tales como: *Temperatura de Ablandamiento (TA)*, *Penetración (PE)* y *Viscosidad Aparente (η)*. Sin embargo, en trabajos de investigación cada vez es más frecuente recurrir a técnicas científicas para el análisis del asfalto modificado, como el análisis Reológico, Cromatografía por Permeación en Gel, Espectroscopia por Infrarrojo y Microscopía de Fluorescencia.

En este trabajo las técnicas de caracterización de asfalto utilizadas fueron:

- *Temperatura de Ablandamiento (ASTM D36)*

Esta técnica nos permite determinar *Temperatura de Ablandamiento*, parámetro indicativo de la capacidad que tiene un asfalto a fluir a temperaturas elevadas.

- *Penetración (ASTM D5)*

La *Penetración* es una prueba que nos da información acerca de la homogeneidad de nuestro material, así como de la cohesión entre las moléculas y la resistencia a la fractura.

- *Microscopía de Fluorescencia*

La *Microscopía de Fluorescencia* nos permite observar tanto la distribución del polímero como su compatibilidad con el asfalto, aprovechando que estos materiales responden de manera muy diferente al ser excitados con radiación de longitud de onda conocida. En este caso el componente que fluoresce es el polímero observándose en color blanco mientras que el asfalto se observa como un fondo en color negro⁷.

II. OBJETIVOS

Objetivo Principal

Obtener información acerca del comportamiento termomecánico de asfaltos con diferente contenido de asfaltenos (asfaltos modelo) y de asfaltos modificados a partir de estos asfaltos modelo, con un copolímero comercial SBR. Estas mezclas fueron preparadas mediante los procedimientos siguientes: 1) Mezcla directa del polímero granulado con el asfalto; 2) A partir de una mezcla de polímero/maltenos, la cual fue preparada mezclando directamente el polímero granulado con los maltenos; 3) A partir de una mezcla polímero/maltenos, que fue preparada disolviendo primeramente el polímero en ciclohexano. Los asfaltos modificados fueron evaluados en términos de los parámetros: *Temperatura de Ablandamiento*, *Penetración*; y de su distribución de la fase rica en polímero, obtenida ésta mediante el análisis de las muestras por *Microscopía de Fluorescencia*.

Objetivos Particulares

- Separación del asfalto Ac-20 de Salamanca en: asfaltenos y maltenos; para disponer de materiales que permitan obtener asfaltos con una composición conocida, razón por la cual, a dichos asfaltos se les denominó *asfaltos modelo*.
- Obtención de asfaltos modelo (Ac-10, Ac-15, Ac-20, Ac-25 y Ac-30).
- Caracterización de los asfaltos modelo, en términos de sus valores de *Penetración y Temperatura de Ablandamiento*.
- Modificación de los asfaltos con un copolímero comercial SBR a base de estireno-butadieno, variando la manera de incorporar el polímero en el asfalto, a dos concentraciones de polímero (3% y 10%). Las distintas formas de incorporar el polímero en el asfalto se explican a continuación:
 1. Asfalto modificado por el método tradicional (el polímero granulado se agrega directamente al asfalto reconstituido).
 2. Asfalto modificado a partir de una mezcla polímero/maltenos (se incorpora inicialmente el polímero granulado a los maltenos y después se reconstituye el asfalto).
 3. Asfalto modificado a partir de una mezcla polímero/maltenos, disolviendo previamente el polímero en ciclohexano (se disuelve el polímero en ciclohexano y se agrega a los maltenos, finalmente se reconstituye el asfalto).
- Caracterización de los asfaltos modificados en términos de *Penetración, Temperatura de Ablandamiento y Microscopía de fluorescencia*.
- Comparación de los resultados obtenidos, mediante las pruebas de caracterización, de asfaltos modificados variando la manera de incorporar el polímero en el asfalto.

IV. DESARROLLO EXPERIMENTAL

IV. a. Procedimiento para la separación de asfaltenos y maltenos.

De acuerdo a su solubilidad en n-heptano, el asfalto se encuentra constituido principalmente por dos grandes componentes: asfaltenos y maltenos. Los asfaltenos se definen como la fracción insoluble del asfalto en n-heptano y son los componentes de mayor peso molecular en el asfalto, por otra parte, los maltenos constituyen la parte soluble del asfalto en n-heptano y presentan pesos moleculares menores. Los maltenos están constituidos por hidrocarburos saturados, resinas y aromáticos^{6, 3}.

La separación del asfalto, se llevó a cabo con base en los procedimientos propuestos en las normas: ASTM D4124-86, ASTM D3279-90.

En base a la norma ASTM D3279-90, se pesa la cantidad de asfalto que deseamos separar y se agrega el n-heptano en una razón de 100 ml de disolvente por 1g de muestra. La mezcla se coloca en un reactor y se calienta con agitación constante hasta alcanzar la temperatura de ebullición del disolvente n-heptano (aproximadamente 85° C); esta temperatura se mantiene constante durante dos horas al igual que el sistema de reflujo y la agitación, para lograr así, la separación de los componentes. Una vez transcurridas las dos horas, el sistema se deja enfriar a temperatura ambiente, se procede a separar ambas fases: asfaltenos y maltenos. Mediante un embudo de filtración se obtienen los asfaltenos que son insolubles en n-heptano, la filtración se realiza a vacío utilizando un sistema Büchner-Kitasato y papel filtro, los asfaltenos se lavan repetidas veces con n-heptano a fin de eliminar los residuos de maltenos que se encuentren adheridos a ellos. Una vez obtenidos los asfaltenos, se introducen a la estufa a una temperatura de 110° C durante 24 horas para eliminar los residuos de disolvente.

Por su parte, los maltenos que se encuentran disueltos en n-heptano se separan por medio de una destilación, la cual, nos permite además de obtener los maltenos recuperar el disolvente utilizado. La destilación se lleva a cabo a una temperatura de 82° C aproximadamente a presión atmosférica, el disolvente n-heptano es recuperado como el destilado y los maltenos quedan en el fondo del reactor con un pequeño residuo de disolvente. A fin de eliminar dichos residuos, los maltenos se colocan en un recipiente dentro de la estufa a una temperatura de 100° C, durante 12 hrs.

IV. b. Procedimiento para la preparación de los asfaltos modelo.

Esta etapa consiste en preparar asfaltos con distintas composiciones; esto se logra variando las proporciones en las que se encuentran los asfaltenos y maltenos.

La reconstitución de los asfaltos se llevó a cabo partiendo del asfalto Ac-20 de Salamanca, cuya composición es aproximadamente: 20% de asfaltenos, 80% de maltenos. Es importante mencionar, que si se desea obtener asfaltos con una menor cantidad de asfaltenos que aquellos que conforman el Ac-20, es necesario agregar maltenos en la proporción requerida. Por el contrario, si deseamos obtener un asfalto con mayor contenido de asfaltenos que aquellos que conforman el Ac-20, es necesario agregar asfaltenos al Ac-20 en la cantidad requerida.

Por lo tanto, fue necesario realizar un balance de materia para determinar la cantidad de cada una de las fracciones antes mencionadas que debemos adicionar al Ac-20, a fin de obtener diversas composiciones.

El procedimiento se describe a continuación:

- Se conoce la cantidad y tipo de asfalto que deseamos obtener.
- Se realiza un balance de materia para conocer la cantidad de asfalto Ac-20, asfaltenos y/o maltenos que vamos a mezclar.

Las ecuaciones para el balance son las siguientes:

Para asfaltos con contenidos de asfaltenos mayores al del Ac-20 (>20% de asfaltenos)

$$\text{BA: } 0.2 (m_{\text{Ac-20}}) + m_{\text{asfaltenos}} = (X * 10^{-2}) \times (m_{\text{Acx}})$$

$$\text{BM: } 0.8 (m_{\text{Ac-20}}) = [1 - (X * 10^{-2})] \times (m_{\text{Acx}})$$

Para asfaltos con contenidos de asfaltenos menores al del Ac-20 (<20% de asfaltenos)

$$\text{BM: } 0.8 (m_{\text{Ac-20}}) + m_{\text{maltenos}} = [1 - (X * 10^{-2})] \times (m_{\text{Acx}})$$

$$\text{BA: } 0.2 (m_{\text{Ac-20}}) = (X * 10^{-2}) \times (m_{\text{Acx}})$$

Dónde

BA: Balance de asfaltenos

BM: Balance de maltenos

m_{Ac-20} = cantidad de asfalto Ac-20 (g)

$m_{maltenos}$ = cantidad de maltenos (g)

$m_{asfaltenos}$ = cantidad de asfaltenos (g)

x = % de asfaltenos que se desean obtener

- Se pesa la cantidad de Ac-20 obtenida en el balance y se calienta en un baño de aceite a 180° C, con agitación constante.
- A continuación, se calientan los maltenos hasta que fluyan y se agregan (en caso de ser requeridos) al asfalto Ac-20 en la cantidad indicada por el balance. Se deja mezclar durante media hora.
- Finalmente, se agregan poco a poco los asfaltenos previamente molidos, y manteniendo la temperatura constante (180° C), se da un tiempo de mezclado de 2 horas.

IV. c. Modificación de los asfaltos modelo.

La modificación de un asfalto es la etapa en la cual, el polímero es adicionado al asfalto con el fin de modificar las propiedades termo-mecánicas del mismo.

Es importante resaltar que los asfaltos fueron modificados variando la manera de incorporar el polímero en el asfalto:

- Modificación por el método tradicional
- Modificación a partir de una mezcla polímero/maltenos
- Modificación a partir de una mezcla polímero/maltenos disolviendo previamente el polímero en ciclohexano.

Las tres formas de preparar asfaltos modificados se describen a continuación.

IV. d. Modificación de los asfaltos modelo por el método tradicional.

- Se coloca en un recipiente de aluminio una cantidad conocida de asfalto (120g), y se calienta gradualmente en un baño de aceite. Una vez que el asfalto comienza a fluir, se inicia la agitación con un agitador tipo propela a aproximadamente 500 rpm.
- Una vez que se alcanzó la temperatura de 180° C (temperatura de trabajo) y que se mantuvo constante durante 20 minutos, se comienza a agregar lentamente el polímero previamente molido, dependiendo de la cantidad de polímero que estemos utilizando este paso puede tardar de 20 a 30 minutos.
- Se da un tiempo de mezclado de 4 horas. Al finalizar, se toma una muestra de asfalto modificado en una charolita de aluminio, la cual se utiliza para realizar las pruebas de penetración y microscopía de fluorescencia; una segunda muestra es colocada en un anillo de latón, el cual será utilizado durante la prueba de temperatura de ablandamiento.

En la Tabla 2, se presentan las cantidades de asfalto y polímero utilizadas en cada caso, así como la composición del asfalto y la clave asignada al mismo.

Tabla 2. Composición de los asfaltos modelo, modificados por el método tradicional.

clave del asfalto	asfaltenos (% en peso)	asfalto (g)	concentración de polímero (% peso)	polímero (g)
15SB3	15	120	3	3.71
25SB3	25	120	3	3.71
15SB10	15	120	10	13.4
25SB10	25	120	10	13.4

La clave del asfalto nos indica el porcentaje de asfaltenos, así como el tipo y la cantidad de polímero utilizado. Así por ejemplo, la clave 15SB3 representa un asfalto que tiene 15 % en peso de asfaltenos y que fue modificado con un copolímero de estiren-butadieno, a una concentración de 3 % en peso de polímero.

IV. e. Modificación de los asfaltos modelo a partir de una mezcla polímero/maltenos (M), preparada al 15% en peso de polímero.

Se ha demostrado en estudios anteriores que es la parte malténica de los asfaltos la que interacciona principalmente con el polímero modificador², lo que llevó a pensar en incorporar previamente el polímero a los maltenos formando así una mezcla polímero/maltenos (M). Este procedimiento permite obtener una incorporación más eficiente del polímero en el asfalto.

Para llevar a cabo la modificación, es necesario realizar un balance de materia como el que se mostró en el caso de la modificación por el método tradicional (pero en esta ocasión deberemos incluir a la mezcla polímero/maltenos), lo cual, nos permitirá determinar las proporciones en las que deben ser introducidos cada uno de los componentes necesarios para poder obtener el asfalto que se desea. De la misma forma, se debe determinar la cantidad requerida de polímero, el cual, como ya se mencionó anteriormente será proporcionado por la mezcla polímero/maltenos.

El procedimiento se describe a continuación:

Preparar un lote de mezcla polímero/maltenos al 15% en peso de polímero.

- Se calienta gradualmente, en un baño de aceite, cierta cantidad de maltenos; una vez que los maltenos se encuentren en fase líquida se comienza la agitación; esta debe ser a velocidad constante.
- Una vez que se alcanzan los 180° C y que han permanecido constantes durante al menos 10 min., se adiciona lentamente el polímero granulado; esta operación tarda aproximadamente 1 hora. La cantidad de polímero que se debe adicionar es la necesaria para obtener una mezcla polímero / maltenos al 15% en peso de polímero.
- Al terminar la adición del polímero se da un tiempo de mezclado de 2 horas, manteniendo la temperatura y agitación constantes. Al finalizar, se coloca la cantidad necesaria de mezcla polímero/maltenos (dicha cantidad depende del tipo de asfalto que será preparado y se obtiene a partir de un balance) en cada una de las latas en las cuales los asfaltos serán reconstituidos.

Preparación de asfalto modificado a partir de la mezcla polímero/malthenos.

- Se coloca la lata que contiene la mezcla polímero/malthenos en un baño de aceite y se comienza a calentar de manera gradual. Igualmente en fase líquida, se adiciona la cantidad de asfalto Ac-20 indicada por el balance, continuando con la agitación.
- Dejamos mezclar durante aproximadamente 20 minutos.
- Lentamente y con agitación continua, se agregan los asfaltenos (aproximadamente 40 minutos, dependiendo la cantidad).
- Una vez realizado lo anterior, se da un tiempo de mezclado de 3 hrs.
- Finalmente, se toman las muestras que serán utilizadas para caracterizar el AM.

En la Tabla 3, se presentan las cantidades de cada uno de los componentes utilizados en la preparación de los asfaltos modificados a partir de una mezcla polímero/malthenos.

Tabla 3. Composición de los asfaltos modelo, modificados a partir de una mezcla polímero/malthenos (M).

clave del asfalto	M (g)	Ac-20 (g)	malthenos (g)	asfaltenos (g)	polímero (g)
10SB3M	21	60	39	---	3.71
15SB3M	21	90	9	---	3.71
20SB3M	21	93.75	---	5.25	3.71
25SB3M	21	86.25	---	12.75	3.71
30SB3M	21	78.75	---	20.25	3.71
10SB10M	76	40	---	4	13.4
15SB10M	76	32.5	---	11.5	13.4
20SB10M	76	25	---	19	13.4
25SB10M	76	17.5	---	26.5	13.4
30SB10M	76	10	---	34	13.4

IV. f. Modificación de los asfaltos modelo a partir de una mezcla polímero/maltenos, disolviendo previamente el polímero en ciclohexano (MD).

Debido a que los polímeros son materiales muy elásticos resulta complicado manipularlos. Anteriormente se mencionó que para mezclar nuestros polímeros con el asfalto es necesario que el polímero se encuentre finamente granulado, lo cual, en ocasiones resulta muy difícil y requiere de un tiempo considerable.

Por lo anterior, se tomó la decisión de disolver previamente el polímero en ciclohexano, lo cual nos permite incorporar con mayor facilidad el polímero a los maltenos. Esto se realizó después de haber verificado (gracias a una prueba de GPC) que el polímero no sufre cambio alguno en su estructura al ser disuelto en ciclohexano, es decir, que no se modifica el Peso Molecular del polímero.

Procedimiento para modificar asfalto a partir de una mezcla polímero/maltenos, disolviendo previamente el polímero:

- Se disuelve el polímero en ciclohexano a temperatura ambiente y con agitación, con una razón de 1 g de polímero/10 ml de ciclohexano. Para lograr una disolución completa del polímero en el disolvente, debemos esperar aproximadamente 2 horas.
- Los maltenos se calientan gradualmente hasta alcanzar una temperatura de 80° C, temperatura a la cual el ciclohexano se evapora. Se comienza la agitación.
- Una vez que la temperatura se mantuvo constante se comienza a agregar lentamente el ciclohexano con el polímero disuelto, manteniendo la agitación constante.
- Una vez agregado el polímero a los maltenos, se aumenta la temperatura a 180° C (temperatura normal de trabajo) y se da un tiempo de mezclado de 2 horas.
- A continuación, se coloca la cantidad necesaria de la mezcla polímero/maltenos en cada una de las latas en las que el asfalto será reconstituido.
- Finalmente, se lleva a cabo la reconstitución del asfalto y se toman las muestras correspondientes para la caracterización del asfalto.

En la Tabla 4, se presentan las cantidades de cada uno de los componentes utilizados en la preparación de los asfaltos modificados a partir de una mezcla polímero/maltenos, con el polímero previamente disuelto en ciclohexano.

Tabla 4. Composición de los asfaltos modelo, modificados a partir de una mezcla polímero/maltenos, disolviendo previamente el polímero en ciclohexano (MD).

clave del asfalto	MD (g)	Ac-20 (g)	maltenos (g)	asfaltenos (g)	polímero (g)
10SB3MD	21	60	39	---	3.71
20SB3MD	21	93.75	---	5.25	3.71
10SB10MD	76	40	---	4	13.4
20SB10MD	76	25	---	19	13.4

IV. g. Caracterización de los asfaltos modificados.

El objetivo principal del presente proyecto es estudiar el comportamiento de las propiedades termomecánicas de un asfalto base Ac-20, cuando es modificado con un polímero. Para este propósito, se utilizarán como criterios de evaluación los resultados de los siguientes parámetros:

- *Temperatura de Ablandamiento (TA)*
- *Penetración (PE)*
- *Microscopía de fluorescencia*

IV. g. i. *Temperatura de Ablandamiento (Método de anillo y balín, ASTM D36).*

Para la determinación de *Temperatura de Ablandamiento*, se coloca la muestra de asfalto modificado en un anillo de latón, el anillo se monta en un soporte de aluminio y se le coloca encima un balín de acero de masa conocida⁸. Este sistema que cuenta con un termómetro, debe ser sumergido en un baño de etilenglicol (medio de calentamiento) con agitación lenta y constante.

La temperatura se eleva gradualmente, hasta que el balín envuelto en el asfalto cae a través del anillo y toca la placa inferior del sistema. En ese momento, se toma lectura de la temperatura, la cual, será registrada como *Temperatura de Ablandamiento (TA)* del asfalto.

En las figuras siguientes se muestra detalladamente el sistema, así como las dimensiones de cada uno de sus componentes.

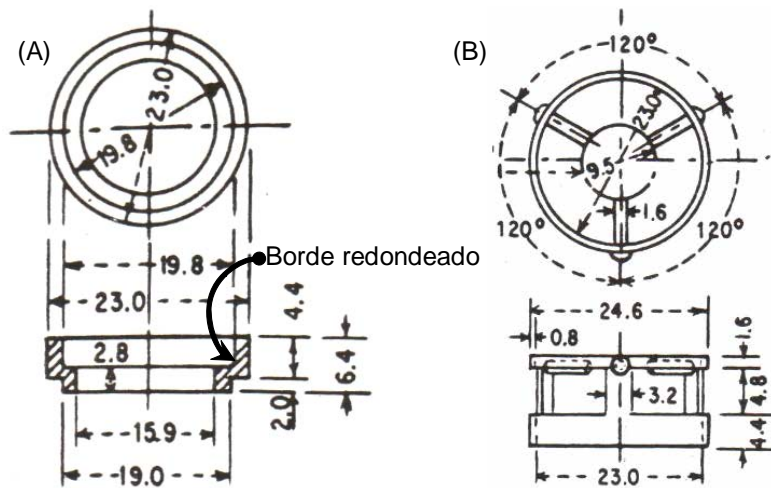


Figura 4. Base del anillo (A), base del balón (B). Dimensiones en mm.

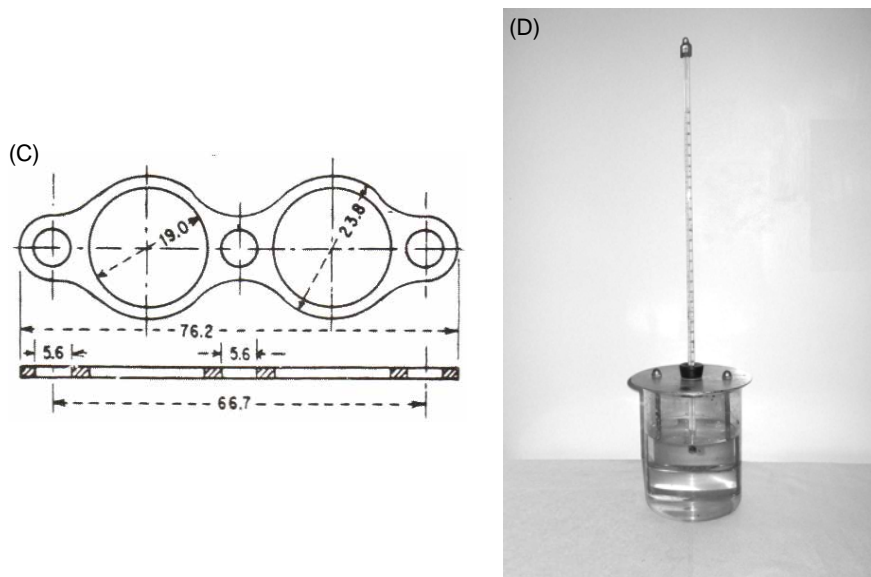


Figura 5. Soporte para los anillos (C), Sistema ensamblado (D). Dimensiones en mm.

Especificaciones del equipo:

- Dos anillos de latón de 15.9 mm de diámetro interno.
- Un plato de latón de latón de 50 por 75mm.
- Dos balines de acero inoxidable de 9.5 mm de diámetro, con una masa de 3.5 g.
- Dos guías de latón para centrar el balín con un diámetro de 23 mm.
- Un vaso de precipitado de 800 ml para el baño.
- Un termómetro de vidrio calibrado con error de $\pm 0.1^\circ \text{ C}$.

IV. g. ii. *Penetración (ASTM D5)*

El penetrómetro consta de una aguja estandarizada, una carátula de lectura de medición y un soporte sobre el cual se coloca una pesa de masa conocida. Este aparato nos permite conocer la distancia que una aguja estandarizada logra penetrar en una muestra de asfalto bajo condiciones conocidas de carga, tiempo y temperatura. Esta distancia se reporta en dmm y es conocida como la *Penetración* de la muestra. El penetrómetro tiene una capacidad de lectura de 0 a 400 (dmm)⁹.

Para realizar esta prueba, se deposita la muestra de asfalto en una pequeña charola de aluminio y se monta en el penetrómetro. A continuación se coloca la aguja estandarizada justo sobre la superficie de la muestra de asfalto. Se deja caer la aguja que va a penetrar el asfalto durante un tiempo de 5s; transcurridos los 5s se detiene la aguja y se toma la lectura que registra el aparato. Se toman 10 lecturas de cada muestra y se calculan tanto el promedio como la desviación estándar.

Debido a la alta susceptibilidad del asfalto frente a la temperatura, la prueba de *Penetración* se debe realizar a temperatura constante y dicha temperatura debe ser la misma en todos los casos, si se desea comparar los resultados.

A continuación se muestra el equipo y se indican las dimensiones de cada uno de sus componentes.

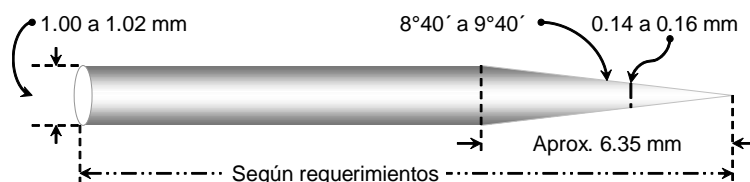


Figura 6. *Aguja para la prueba de penetración.*

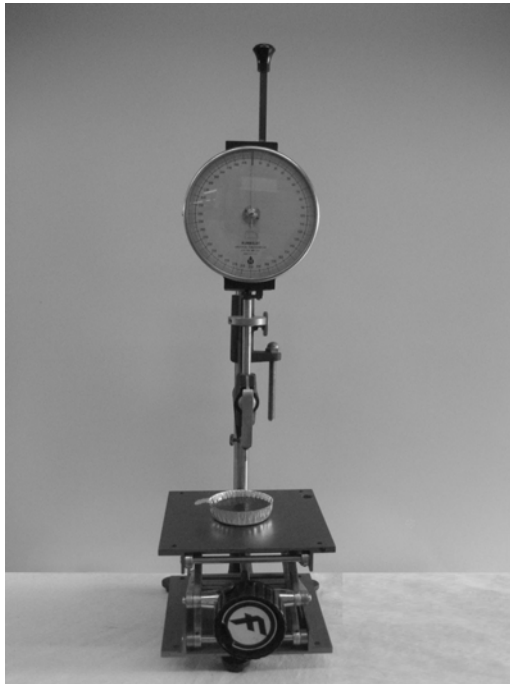


Figura 7. Sistema ensamblado (Penetrómetro).

Especificaciones del equipo:

- Los valores de *Penetración* se reportan en dmm.
- El peso del huso es de 47.5 ± 0.05 g.
- El peso del huso más la aguja es de 50 ± 0.05 g.
- Se tiene un peso de 100 ± 0.05 g.
- La aguja es de acero inoxidable resistente a la temperatura con 50 mm de largo y un diámetro de 1 mm.
- La superficie en la cual se coloca la muestra es plana y forma un ángulo de 90° con la aguja.

IV. g. iii. *Microscopía de Fluorescencia*

Las moléculas fluorescentes absorben la luz de una determinada longitud de onda y emiten luz de otra longitud de onda más larga. Si un componente de este tipo es iluminado a su longitud de onda absorbente y visualizado a través de un filtro que sólo permita pasar la luz de longitud de onda igual a la de la luz emitida, el componente aparece brillante sobre un fondo oscuro. La intensidad y el color de la luz es una propiedad característica de la molécula fluorescente utilizada¹⁰.

Actualmente, la *Microscopía de Fluorescencia* combina la elevada potencia de los componentes ópticos con el control computarizado de los instrumentos y las imágenes digitales, todo esto, con el fin de alcanzar un nivel de sofisticación que nos permita ir más allá de donde puede alcanzar el ojo humano¹¹.

Esta técnica consiste en iluminar una muestra de asfalto modificado con una luz de longitud de onda pequeña; en este caso se utilizó una lámpara de luz ultravioleta. Parte de esa luz es absorbida por la muestra y reemitida como fluorescencia.

La *Microscopía de Fluorescencia* nos permite conocer la morfología de nuestro material; es decir, que tanto han disuelto los maltenos al polímero, así como la compatibilidad existente entre los dos componentes principales del sistema asfalto-polímero.

Un polímero es compatible con el asfalto cuando la heterogeneidad de la mezcla no se puede apreciar a simple vista. La compatibilidad asfalto-polímero es un factor importante; ya que en caso de no haber compatibilidad se daría una separación de fases que evitaría que el polímero transfiriera sus propiedades al asfalto.

Para realizar esta prueba se utilizó un microscopio de fluorescencia con fuente de luz ultravioleta (390-420nm), las pruebas se realizaron a temperatura ambiente y se utilizó un objetivo 20X.

V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación se presentan los resultados obtenidos durante el desarrollo de los experimentos así como un análisis de los mismos.

Datos generales de los materiales utilizados

Polímero

El polímero comercial SBR, que será denominado genéricamente como S4318, es un copolímero lineal en bloque de estireno-butadieno constituido por 32% de estireno, presente en su mayoría como un bloque de poliestireno, lo cual proporciona al polímero un comportamiento termoplástico. Sus propiedades se presentan a continuación.

Tabla 5. Características del polímero utilizado.

Copolímero	% Estireno	Mn (g/mol)	Tg (° C)
SBR	32	146,000	-88.06

Nota: Las propiedades del polímero Mn y Tg fueron obtenidas a partir de las técnicas: Cromatografía de Permeación en Gel (GPC) y Cromatografía Diferencial de Barrido (DSC), respectivamente.

Asfalto Ac-20

En el presente trabajo se utilizó como asfalto base el asfalto Ac-20 de Salamanca-Guanajuato. A continuación se presenta una tabla mostrando sus componentes principales y la proporción en las que estos se encuentran presentes en dicho asfalto^{1,9}.

Tabla 6. Composición del asfalto Ac-20 de Salamanca.

Fracción	Peso Molecular (g/mol)	Composición (%)
Asfaltenos	4000-7000	21.2
Resinas	1000-2000	29.0
Aromáticos	2000-4000	38.7
Saturados	600-1000	11.1

A partir del asfalto Ac-20 se reconstituyeron diferentes tipos de asfalto, variando el contenido de asfaltenos y maltenos. La composición y caracterización de dichos asfaltos modelo se muestra a continuación.

Asfaltos modelo

Con el objetivo de obtener información de los asfaltos modelo, se les caracterizó para de poder determinar los cambios producidos en dichos asfaltos una vez que fueron modificados con polímero.

En la tabla siguiente se muestran los resultados de *Temperatura de Ablandamiento* ($^{\circ}$ C) y *Penetración* (5° C, dmm) de asfaltos con un contenido de asfaltenos entre 10% y 30% en peso.

Tabla 7. Composición y caracterización de los asfaltos Ac-10, Ac-15, Ac-20, Ac-25 y Ac-30.

Tipo de asfalto	Polímero (% en peso)	Asfaltenos (% en peso)	Temperatura Ablandamiento ($^{\circ}$ C)	Penetración (T =5° C, dmm)
Ac-10	0	10	38	31
Ac-15	0	15	45	19
Ac-20	0	20	52	10
Ac-25	0	25	62	8
Ac-30	0	30	78	5

En base a los datos reportados en la tabla anterior, podemos destacar que en el caso de asfaltos con alto contenido de asfaltenos los valores de *Temperatura de Ablandamiento* son altos y los valores de *Penetración* son bajos. Esto es debido a que los asfaltenos le confieren al asfalto sus características elásticas; es decir, proporcionan la dureza al asfalto.

Asfaltos modificados por el método tradicional

Se presentan a continuación los resultados de asfaltos modificados (y sus blancos correspondientes), preparados a partir de los asfaltos Ac-15 y Ac-25. Es importante destacar que estos asfaltos fueron modificados adicionando el polímero por el método tradicional; es decir, el polímero se incorporó directamente en el asfalto modelo.

En la tabla 8 se reportan los resultados de la caracterización en términos de *Temperatura de Ablandamiento* y *Penetración*, dichos resultados fueron graficados con el fin de poder observar su tendencia (Figuras 8 y 9).

Inmediatamente después, se presentan las micrografías correspondientes a cada asfalto modificado; en las cuales es posible observar la distribución del polímero en cada sistema.

Tabla 8. Temperatura de Ablandamiento y Penetración de los asfaltos Ac-15 y Ac-25.

Tipo de asfalto	Temperatura Ablandamiento (° C)	Penetración (T =5° C, dmm)
15SB0	45	19
25SB0	62	8
15SB3	62	11
25SB3	75	7
15SB10	89	21
25SB10	102	16

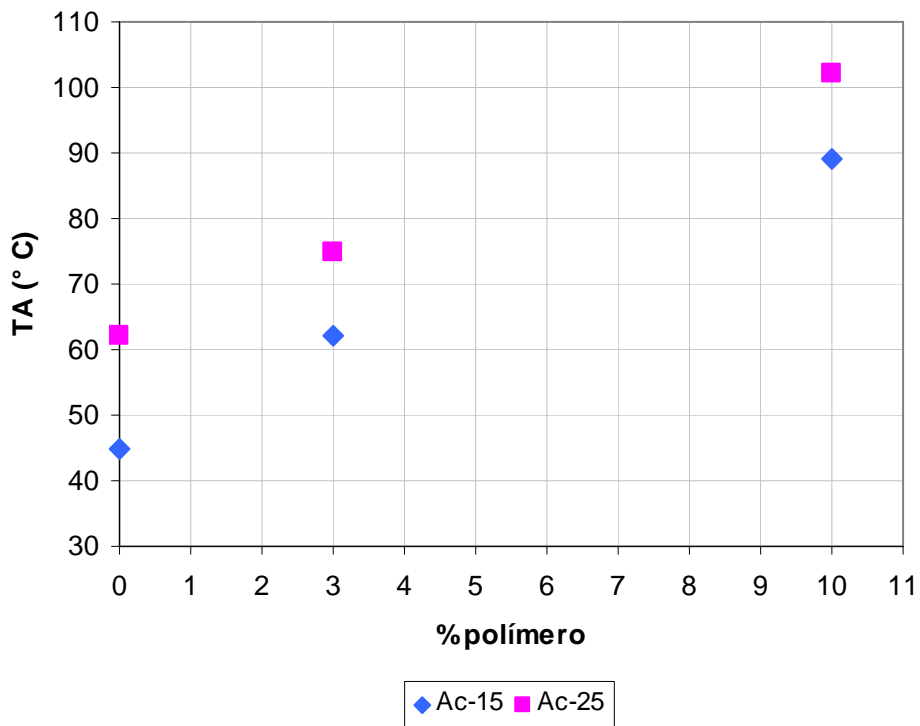


Figura 8. Temperatura de Ablandamiento de los asfaltos Ac-15 y Ac-25.

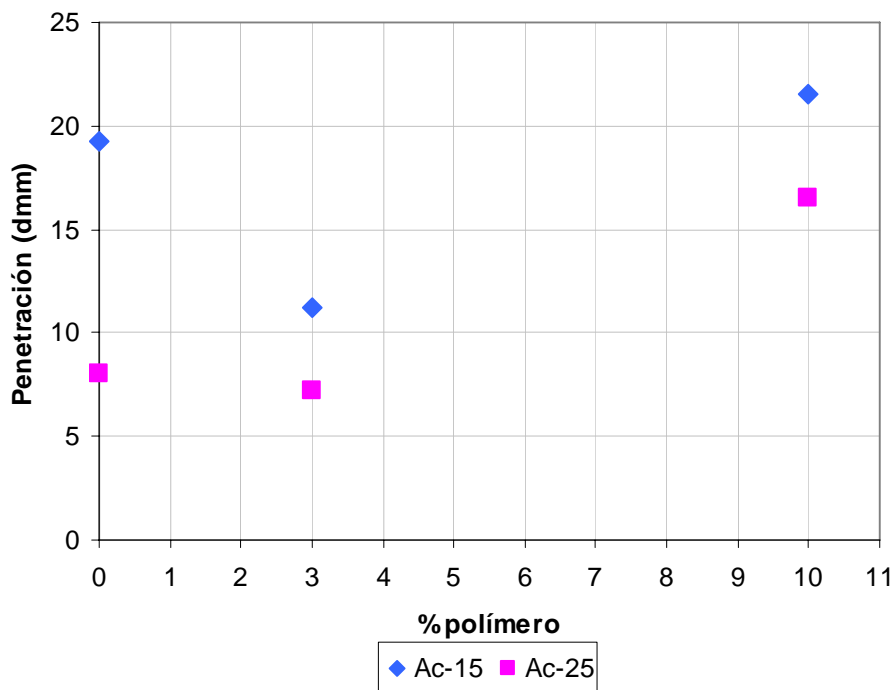


Figura 9. Penetración de los Asfaltos Ac-15 y Ac-25.



Figura 10. Sistema 15SB3

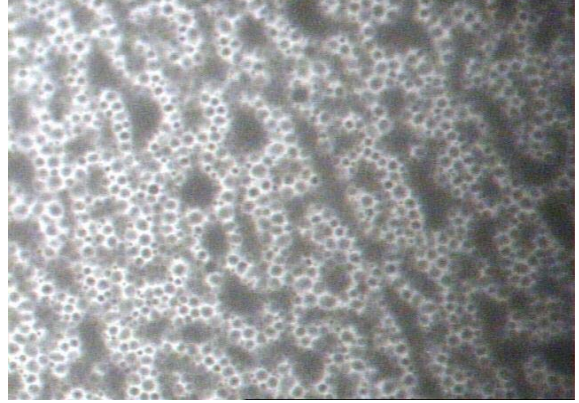


Figura 11. Sistema 15SB10



Figura 12. Sistema 25SB3

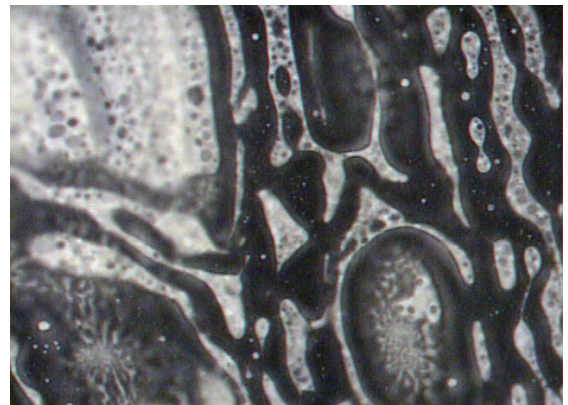


Figura 13. Sistema 25SB10

De los resultados de *Microscopía de Fluorescencia* es importante destacar que todos los sistemas estudiados son sistemas bifásicos, donde se puede observar que para asfaltos con bajo contenido de polímero el sistema muestra una morfología tipo emulsión, en la cual, el asfalto constituye la fase continua del sistema, mientras que el polímero, siendo la fase discreta, se encuentra disperso en toda la matriz de asfalto.

Mientras que, cuando se tienen asfaltos con alto contenido de polímero se observa una inversión de fases, en la cual, el polímero se convierte en la fase continua del sistema y el asfalto en la fase discreta; esto se traduce en un cambio importante en los valores de *Temperatura de Ablandamiento* y *Penetración*, como se discutirá a continuación.

Para un mismo asfalto, con distintas concentraciones de polímero el valor de *Temperatura de Ablandamiento* es más alto cuando se tiene una mayor concentración de polímero. El valor más alto se observa en los casos en que se tiene una concentración de 10% de polímero, ya que a dicha concentración el polímero comienza a unirse formando una red que otorga una mayor resistencia al sistema.

En lo referente a la prueba de *Penetración*, se observa a baja concentración de polímero una disminución en el valor de *Penetración*, esto debido a que el polímero absorbe parte de los maltenos del asfalto, propiciando que las miscelas de asfaltenos sean más grandes, todo lo cual da como resultado un asfalto más duro.

Sin embargo, cuando tenemos concentraciones elevadas de polímero (10%), el valor de *Penetración* aumenta de manera importante. En este caso, el polímero forma una red que es la fase continua del sistema, por lo que es más probable que durante la prueba de *Penetración* la aguja actúe sobre la fase rica en polímero que sobre la fase rica en asfaltenos, dando como resultado valores más grandes de *Penetración* si se compara con los sistemas en donde las miscelas de asfaltenos están mejor distribuidas, como es el caso de los asfaltos modificados con cantidades relativamente menores de polímero (3 % en peso).

Por otro lado, para asfaltos con una misma concentración de polímero, y con altas concentraciones de asfaltenos se presentan valores altos de *Temperatura de Ablandamiento* y valores bajos de *Penetración*, esto se debe a que son los asfaltenos quienes proporcionan la dureza al asfalto.

También es posible observar que en aquellos sistemas con un mayor contenido de asfaltenos el polímero se encuentra más disperso, debido a que el polímero es compatible únicamente con la fase malténica del asfalto. Por lo tanto, al aumentar la cantidad de asfaltenos en el sistema estos comienzan a unirse entre sí formando dominios de asfaltenos (regiones oscuras), lo cual provoca una separación de los dominios ricos en polímero (regiones blancas).

Asfaltos modificados a partir de una mezcla polímero/maltenos (M), preparada al 15% en peso de polímero.

A continuación se muestran los resultados de asfaltos modificados (y sus blancos correspondientes), preparados a partir de los asfaltos Ac-10, Ac-15, Ac-20, Ac-25 y Ac-30. Estos asfaltos fueron modificados a partir de una mezcla polímero/maltenos al 15% en peso de polímero.

En la tabla 9 se reportan las características de dichos asfaltos en términos de *Temperatura de Ablandamiento* y de *Penetración*. Posteriormente, se presentan las gráficas correspondientes con el fin de poder observar su tendencia (figuras 14 y 15).

Además, se presentan las micrografías correspondientes a cada sistema; en las cuales, es posible observar la distribución del polímero.

Tabla 9. Temperatura de Ablandamiento y Penetración de los asfaltos Ac-10M, Ac-15M, Ac-20M, Ac-25M y Ac-30M.

Tipo asfalto	T. Ablandamiento (° C)	Penetración (T = 5° C, dmm)
10SB0	38	31
15SB0	45	19
20SB0	52	10
25SB0	62	8
30SB0	78	5
10SB3M	50	15
15SB3M	62	13
20SB3M	59	11
25SB3M	70	8
30SB3M	75	8
10SB10M	81	25
15SB10M	92	19
20SB10M	96	17
25SB10M	116	14
30SB10M	113	11

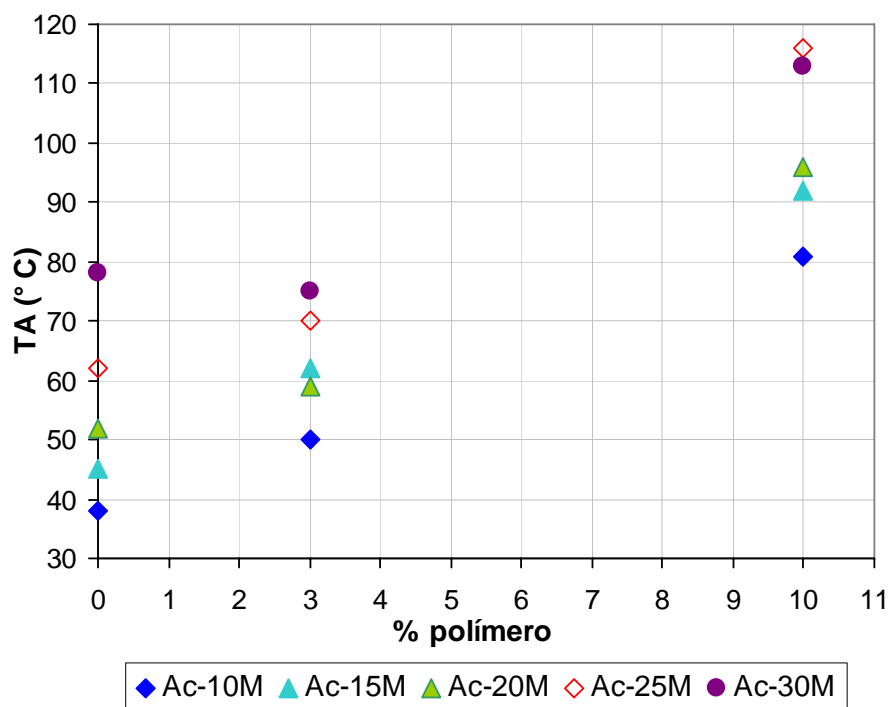


Figura 14. Temperatura de Ablandamiento de los asfaltos Ac-10M, Ac-15M, Ac-20M, Ac-25M y Ac-30M.

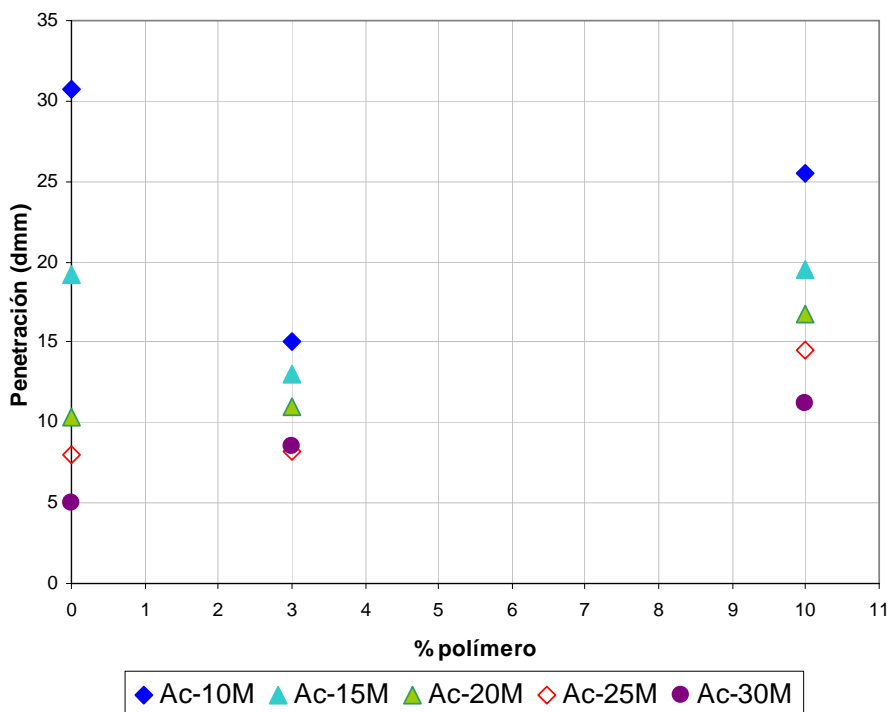


Figura 15. Penetración de los asfaltos Ac-10M, Ac-15M, Ac-20M, Ac-25M y Ac-30M.



Figura 16. Sistema 10SB3M

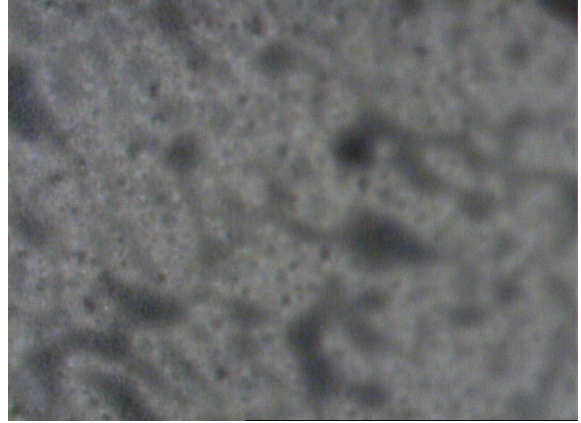


Figura 17. Sistema 10SB10M



Figura 18. Sistema 15SB3M



Figura 19. Sistema 15SB10M

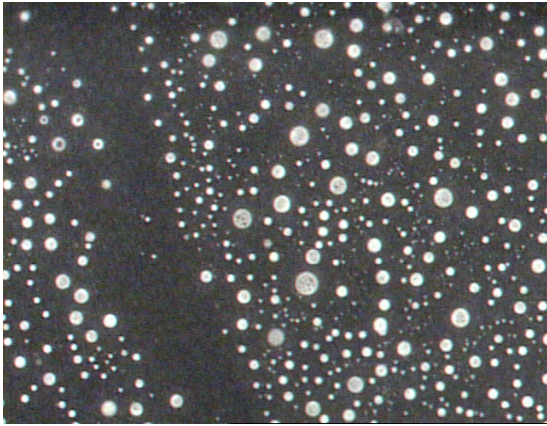


Figura 20. Sistema 20SB3M

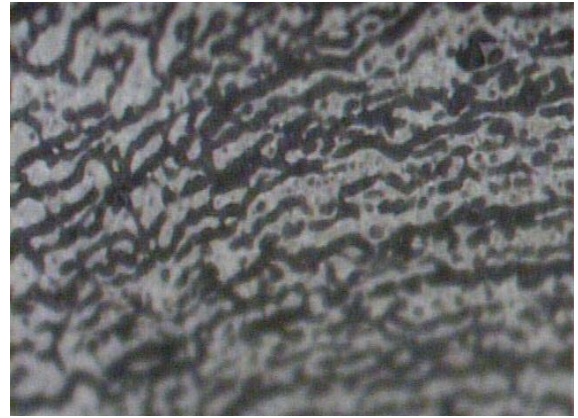


Figura 21. Sistema 20SB10M



Figura 22. Sistema 25SB3M



Figura 23. Sistema 25SB10M

En el caso de asfaltos modificados a partir de una mezcla polímero/malthenos debemos destacar de acuerdo a los resultados de *Microscopía de Fluorescencia*, que al igual que en el caso anterior, todos los sistemas estudiados son sistemas bifásicos, donde se observa de manera general que para asfaltos con bajo contenido de polímero el sistema muestra una morfología tipo emulsión, donde la fase continua la constituye el asfalto.

Por el contrario, cuando se tienen asfaltos con alto contenido de polímero se observa que el polímero ha comenzado a disolverse y a unirse entre si llegando a producirse en la mayoría de los casos una inversión de fases, lo cual, como se mencionó anteriormente, se traduce en un cambio importante en los valores de *Temperatura de Ablandamiento* y *Penetración*.

Tomando en cuenta la cantidad de polímero, se observa que para un mismo asfalto con distintas concentraciones de polímero, los valores de *Temperatura de Ablandamiento* más altos corresponden a los sistemas que tienen una mayor concentración de polímero (10%), en donde, ha ocurrido una inversión de fases.

En cuanto a los valores de *Penetración*, para un mismo asfalto con distintas concentraciones de polímero, se observa que a bajas concentraciones de polímero hay una disminución en el valor de *Penetración*. Lo anterior ocurre únicamente cuando los asfaltos tienen bajo contenido de asfaltenos y se debe a que el polímero absorbe parte de los malthenos del asfalto dando como resultado un asfalto más duro. Por el contrario, en el caso de asfaltos con alto contenido de asfaltenos se produce un aumento poco significativo en el valor de la *Penetración*, ya que estando el sistema saturado de asfaltenos el efecto de agregar polímero provoca una ligera reducción en la dureza del mismo.

Por otro lado, cuando se tienen concentraciones elevadas de polímero (10%), el valor de *Penetración* aumenta debido a la formación de una red polimérica, la cual, se convierte en la fase continua del sistema, reduciendo la dureza del mismo.

Tomando en cuenta únicamente la concentración de asfaltenos, para asfaltos con una misma concentración de polímero y con altas concentraciones de asfaltenos se presentan valores altos de *Temperatura de Ablandamiento* y valores bajos de *Penetración*, debido a que los asfaltenos le confieren mayor dureza al asfalto.

También es posible observar que en aquellos sistemas con un mayor contenido de asfaltenos el polímero se encuentra más disperso, debido a la separación de los dominios ricos en polímero que es provocada por el aumento en el tamaño de las zonas ricas en asfaltenos.

Asfaltos modificados a partir de una mezcla polímero/maltenos, preparada al 15% en peso de polímero, disolviendo inicialmente el polímero en ciclohexano (MD).

A continuación se presentan los resultados de asfaltos modificados (y sus blancos correspondientes), preparados a partir de los asfaltos Ac-10 y Ac-20. Estos asfaltos fueron modificados a partir de una mezcla polímero/maltenos, preparada a una concentración de 15% en peso y disolviendo previamente el polímero en ciclohexano.

En la tabla 10 se reportan los resultados de la caracterización de los asfaltos antes mencionados en términos de *Temperatura de Ablandamiento* y *Penetración*, dichos resultados fueron posteriormente graficados con el fin de poder observar su tendencia (figuras 24 y 25).

Por otro lado, se presentan las micrografías correspondientes a cada asfalto modificado, en donde es posible observar la distribución del polímero.

Tabla 10. *Temperatura de Ablandamiento y Penetración de los asfaltos Ac-10MD y Ac-20MD.*

Tipo de asfalto	T. ablandamiento (° C)	Penetración (T =5° C) (dmm)
10SB0	38	31
20SB0	52	10
10SB3MD	45	16
20SB3MD	61	11
10SB10MD	79	23
20SB10MD	94	18

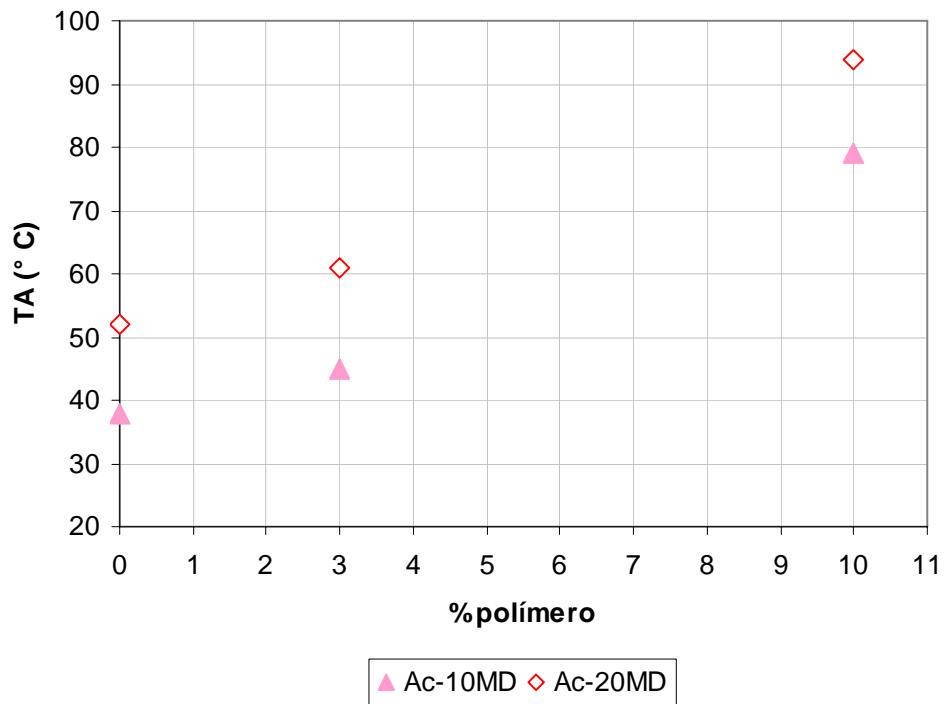


Figura 24. Temperatura de Ablandamiento de los asfaltos Ac-10MD y Ac-20MD.

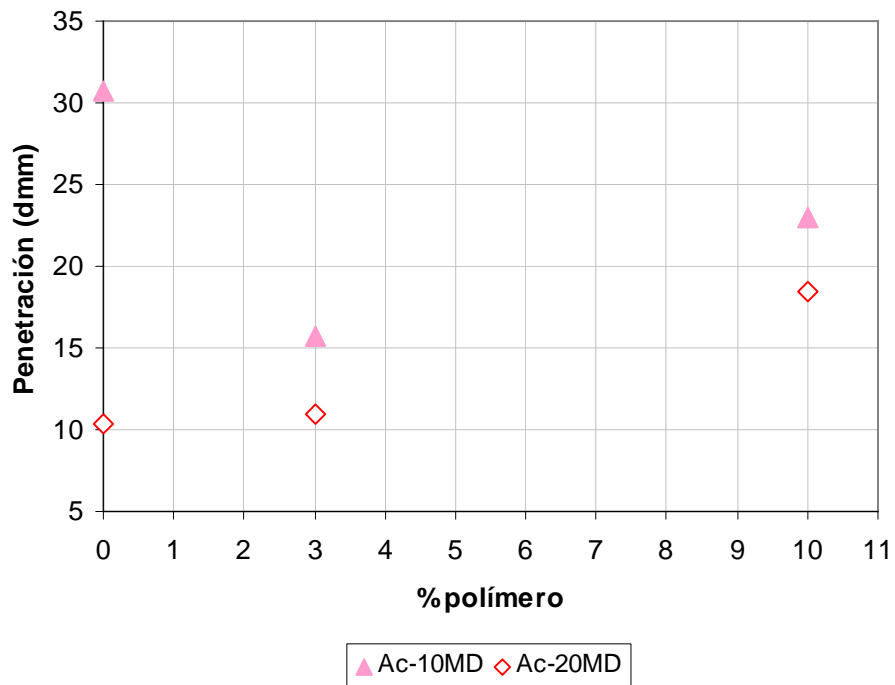


Figura 25. Penetración de los asfaltos Ac-10MD y Ac-20MD.



Figura 26. Sistema 10SB3MD

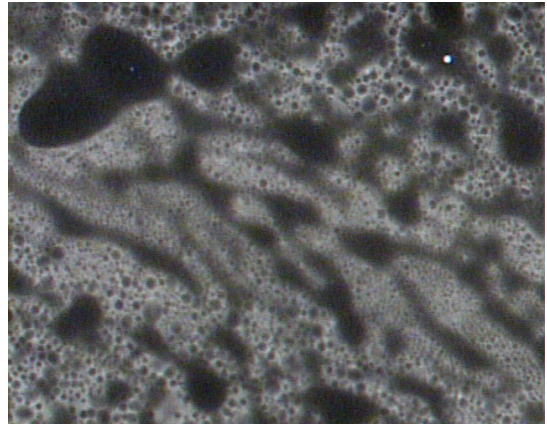


Figura 27. Sistema 10SB10MD

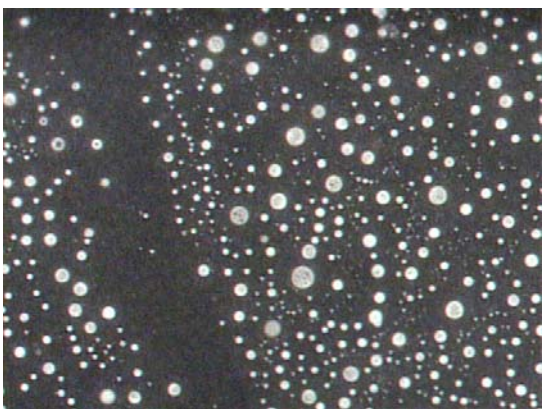


Figura 28. Sistema 20SB3MD

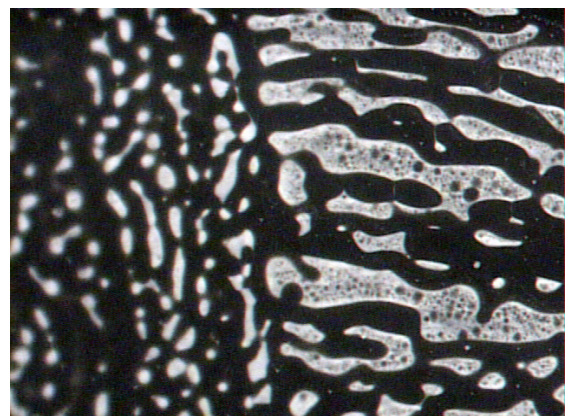


Figura 29. Sistema 20SB10MD

En cuanto a los asfaltos modificados a partir de una mezcla polímero/maltenos, disolviendo previamente el polímero en ciclohexano y en base a los resultados de *Microscopía de Fluorescencia*, cabe destacar que al igual que en los casos antes mencionados, todos los sistemas estudiados son sistemas heterogéneos.

En el caso de asfaltos con alto contenido de polímero se observa que el polímero ha comenzado a disolverse y a unirse entre si llegando en ocasiones a producirse una inversión de fases, lo cual provoca cambios significativos en los valores de *Temperatura de Ablandamiento* y *Penetración*.

Nuevamente, se observa que para un mismo asfalto con distintas concentraciones de polímero, los valores de *Temperatura de Ablandamiento* más altos corresponden a los sistemas que tienen una mayor concentración de polímero (10%), en donde, el polímero ha comenzado a unirse entre si, o bien ya ha ocurrido una inversión de fases.

En cuanto a los valores de *Penetración*, para un mismo asfalto con distintas concentraciones de polímero, se tiene que a bajas concentraciones de polímero hay una disminución en el valor de *Penetración*, lo cual ocurre únicamente cuando los asfaltos tienen bajo contenido de asfaltenos y se debe a que el polímero absorbe parte de los maltenos del asfalto. Por el contrario, en el caso de asfaltos con alto contenido de asfaltenos hay un ligero aumento en el valor de *Penetración*, ya que el efecto de agregar polímero es mínimo debido a que el sistema contiene una proporción mayor de asfaltenos.

Mientras tanto, a elevadas concentraciones de polímero (10%), el valor de *Penetración* aumenta debido a la abundancia del polímero en el sistema o bien a la posible existencia de una red polimérica que se convierte en la fase continua del sistema, reduciendo la dureza del mismo.

Tomando en cuenta únicamente la concentración de asfaltenos, para asfaltos con una misma concentración de polímero y altas concentraciones de asfaltenos se presentan valores altos de *Temperatura de Ablandamiento* y valores bajos de *Penetración*, ya que los asfaltenos proporcionan mayor dureza al asfalto.

Además es posible observar, que el polímero se encuentra más disperso, debido a la separación de los dominios ricos en polímero provocada por el aumento en el tamaño de las zonas ricas en asfaltenos.

Comparación de asfaltos modificados por el método tradicional y a partir de una mezcla polímero/maltenos.

A continuación se presenta una comparación de los resultados de asfaltos modificados (y sus blancos correspondientes), preparados a partir de los asfaltos Ac-15 y Ac-25.

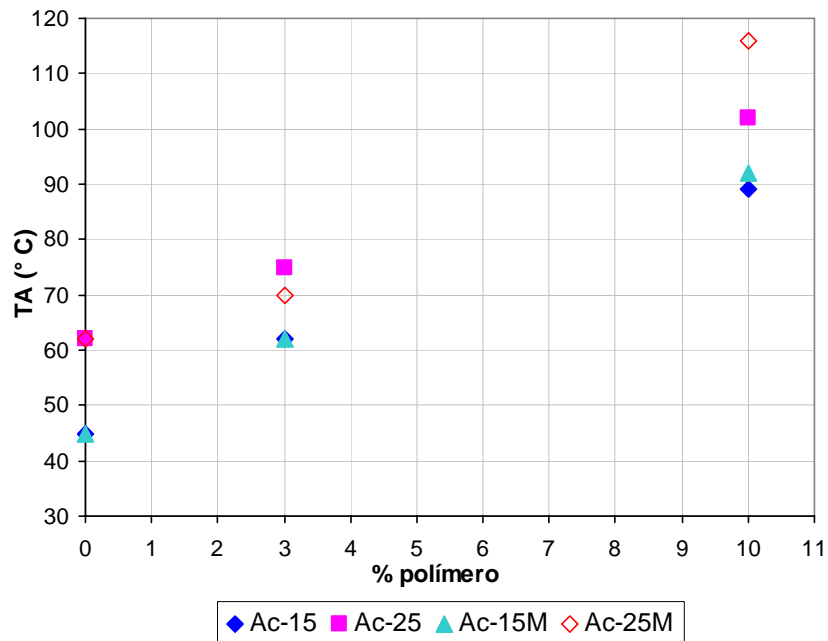


Figura 30. Temperatura de Ablandamiento de los asfaltos Ac-15, Ac-15M, Ac-25 y Ac-25M.

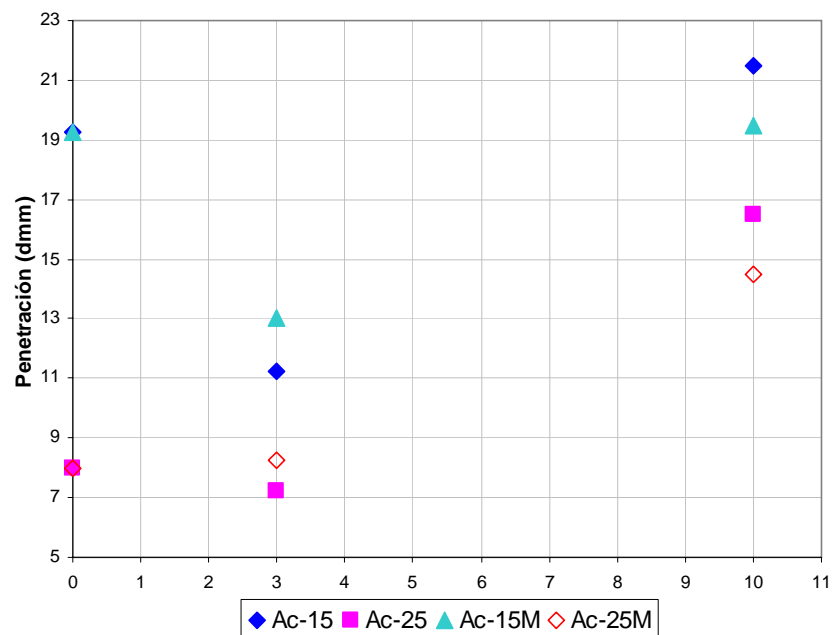


Figura 31. Penetración de los asfaltos Ac-15, Ac-15M, Ac-25 y Ac-25M.

Comparación de asfaltos modificados a partir de una mezcla polímero/maltenos, sin disolver (M) y disolviendo previamente el polímero en ciclohexano (MD).

En la gráfica siguiente se presenta una comparación de los resultados de asfaltos modificados (y sus blancos correspondientes), preparados a partir de los asfaltos Ac-10 y Ac-20.

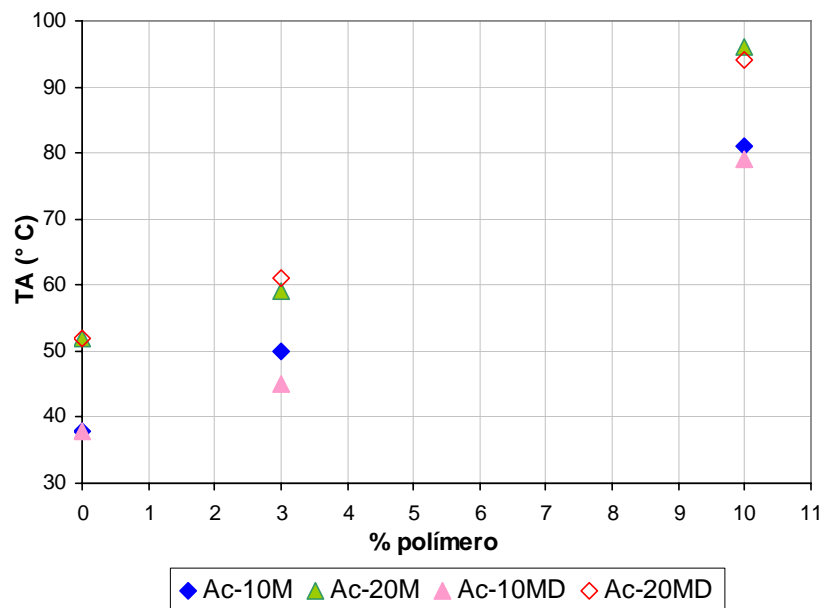


Figura 32. Temperatura de Ablandamiento de los asfaltos Ac-10M, Ac-10MD, Ac-20M y Ac-20MD.

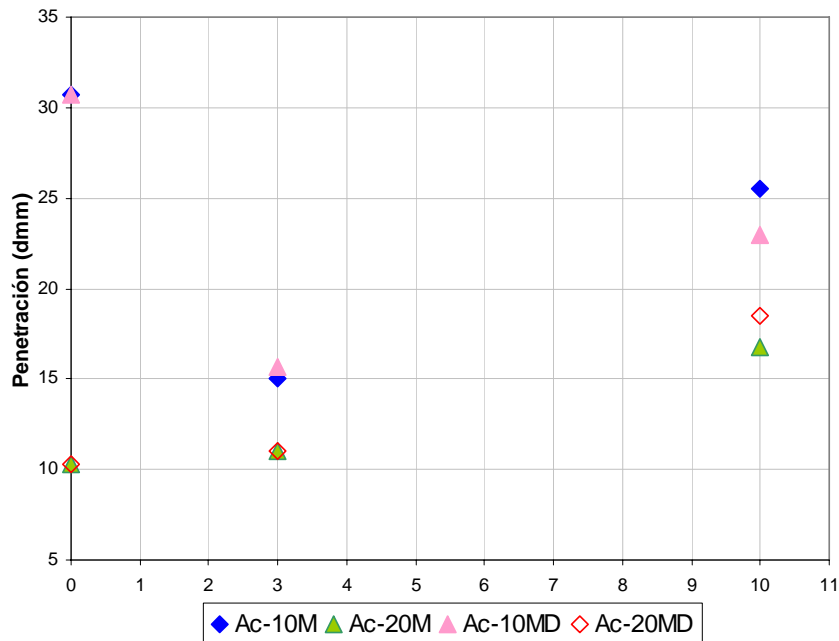


Figura 33. Penetración de los asfaltos Ac-10M, Ac-10MD, Ac-20M y Ac-20MD.

En las Figuras 30 y 31 se presentan los resultados de *Temperatura de Ablandamiento y Penetración* de los asfaltos modelo Ac-15 y Ac-25, modificados de dos maneras distintas. Los sistemas Ac-15 y Ac-25 fueron modificados incorporando el polímero directamente en el asfalto modelo y los sistemas Ac-15M y Ac-25M fueron modificados a partir de una mezcla polímero/maltenos, que fue preparada incorporando directamente el polímero granulado en los maltenos.

De dichos resultados se destaca que en general no se presentan diferencias notables, en cuanto al valor de *Temperatura de Ablandamiento y Penetración*, si comparamos los resultados de asfaltos modificados por cualquiera de los métodos antes descritos.

En las Figuras 32 y 33 se presentan los resultados de *Temperatura de Ablandamiento y Penetración* de los asfaltos modelo Ac-10 y Ac-20, modificados de dos maneras distintas. Los sistemas Ac-10M y Ac-20M fueron modificados a partir de una mezcla polímero/maltenos, la cual, fue preparada mezclando el polímero granulado directamente en los maltenos y los sistemas Ac-10MD y Ac-20MD fueron modificados a partir de una mezcla polímero/maltenos, que fue preparada disolviendo previamente el polímero en ciclohexano.

Comparando los resultados de *Temperatura de Ablandamiento y Penetración* de asfaltos modificados por los métodos antes descritos, se destaca que no existen diferencias notables entre los resultados obtenidos a partir de un método o el otro.

VI. CONCLUSIONES

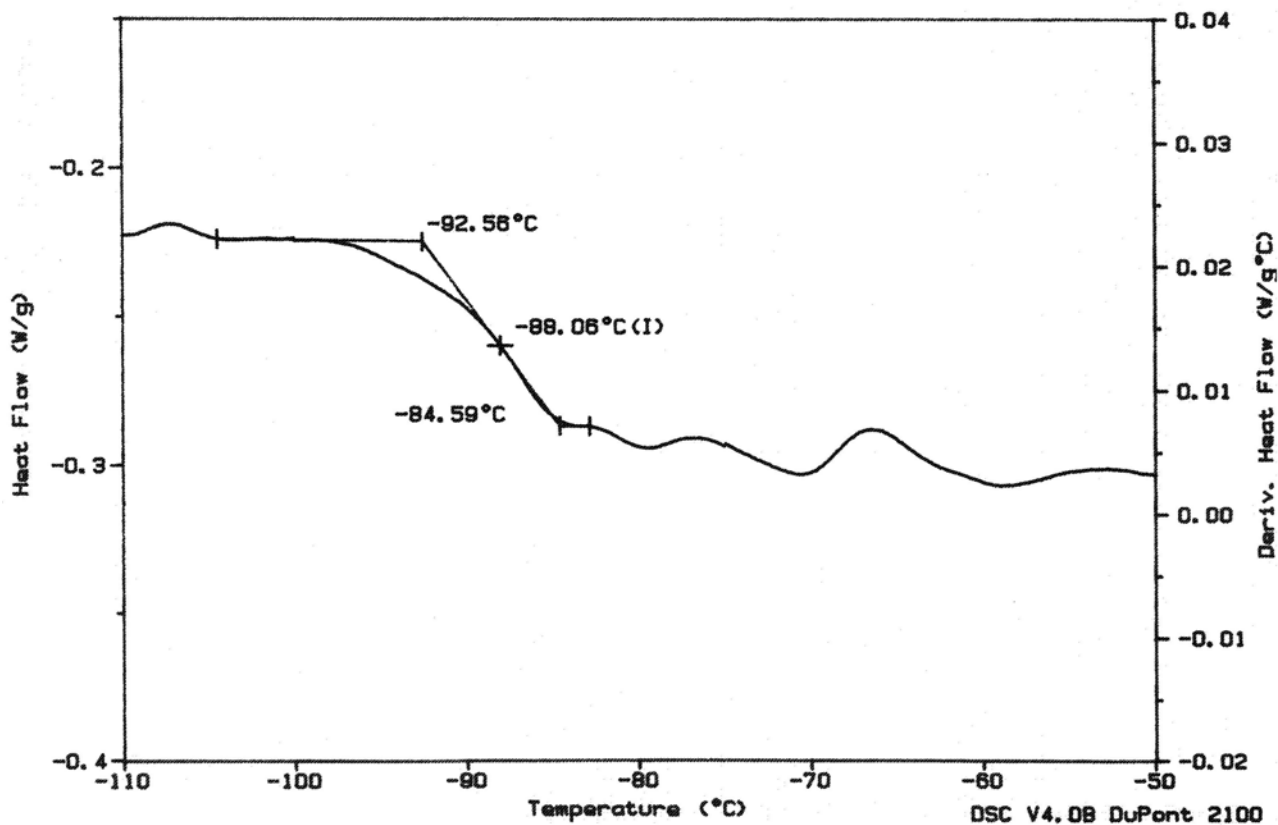
- Las propiedades de un asfalto modificado dependen tanto de las características del asfalto como de la concentración de polímero.
- En el rango de composición investigado, la *Temperatura de Ablandamiento* de un asfalto aumenta conforme aumenta la cantidad de asfaltenos que lo constituyen.
- En el rango de composición investigado, la *Temperatura de Ablandamiento* de un asfalto modificado aumenta al agregar polímero al sistema, este efecto es más notorio a altas concentraciones de polímero (10% en peso).
- La *Penetración* de un asfalto disminuye, si la cantidad de asfaltenos que constituyen al asfalto aumenta.
- En asfaltos con alto contenido de asfaltenos ($> 15\%$ peso), la *Penetración* del correspondiente asfalto modificado aumenta conforme se aumenta la cantidad de polímero.
- En el caso de asfaltos con bajo contenido de asfaltenos ($< 20\%$ en peso), los asfaltos modificados y con un contenido de polímero del 3% en peso, mostraron una *Penetración* menor que el asfalto sin modificar. Una tendencia opuesta se observó cuando el contenido de polímero fue del 10% en peso.
- La morfología de las muestras depende tanto del tipo de asfalto como de la cantidad de polímero. En algunos casos, la concentración de polímero es suficiente para que se presente una inversión de fases en el sistema asfalto-polímero.
- No hay diferencias importantes en el valor de *Temperatura de Ablandamiento*, cuando comparamos asfaltos que fueron modificados por los tres métodos distintos.
- En lo referente a la prueba de *Penetración*, no se presentan cambios importantes cuando comparamos asfaltos modificados por cualesquiera de los tres métodos.
- El hecho de que las propiedades de los asfaltos modificados investigados no dependan fuertemente del método de preparación indica que es posible utilizar de manera indistinta dichos métodos para llevar a cabo la modificación del asfalto. No obstante, el hecho de disolver el polímero es ventajoso cuando se trabaja con polímeros difíciles de granular.

ANEXOS

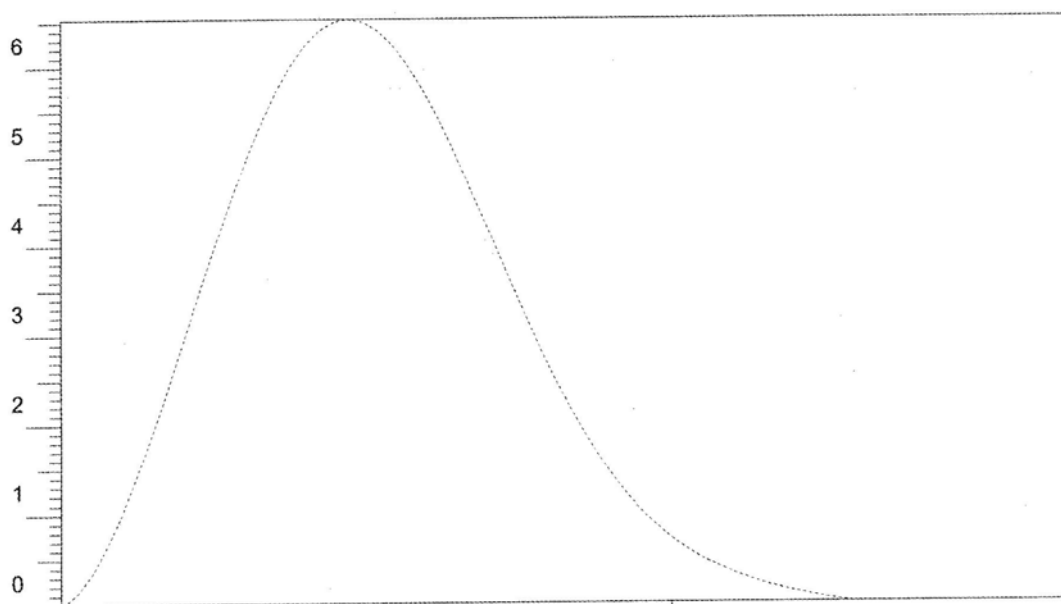
Sample: 01431801
Size: 9.7000 mg
Method: POLIBUTADIENO

DSC

File: 01431801
Operator: HUGO E ISAAC
Run Date: 9-Aug-06 16:00



Sample : 4318N
Calibration file : E:\HPCHEM\1\DATA\CAL05\Calibracion140905_1.CAL
Integration from: 5.525 ml
MHK - A (Cal.): 1.000E+0
Eluent : not defined
Concentration : 1.000 g/l
Column 1 : PLGel MIXED C
Detector 1 : RID A, Refractive Index Signal
Operator : PAOLA
Integration to : 6.014 ml
MHK - K (Cal.): 0.000E+0 ml/g
Flowrate : 1.000 ml/min
Inject volume : 20.000 ul
Temperature : 0.000 C
Delay volume : 0.000 ml
Acquisition interval : 0.430 sec



HP GPC-Addon Rev. A.01.03

Molar mass

rid1A

Mn :	1.4601e5	g/mol
Mw :	1.4878e5	g/mol
Mz :	1.5174e5	g/mol
Mv :	1.4878e5	g/mol
D :	1.0189e0	
[n]:	0.000000	ml/g
Vp :	5.8678e0	ml
Mp :	1.4343e5	g/mol
A :	5.0681e2	ml*V
10%:	1.2400e5	g/mol
30%:	1.3588e5	g/mol
50%:	1.4600e5	g/mol
70%:	1.5760e5	g/mol
90%:	1.7711e5	g/mol

Path : E:\HPCHEM\1\DATA\PAOLA\15020607.D
Date : Wednesday 02/15/06 16:08:26

Sign :

ABREVIATURAS

Ac-20: Asfalto Ac-20

AM: Asfalto modificado

M: Mezcla polímero/maltenos preparada al 15% en peso de polímero

MD: Mezcla polímero/maltenos preparada al 15% en peso de polímero, disolviendo previamente el polímero en ciclohexano

BM: Balance de maltenos

BA: Balance de asfaltenos

TA: *Temperatura de Ablandamiento*

PE: *Penetración*

dmm: (1/10 mm)

Mn: Peso molecular promedio numeral

Tg: Temperatura de transición vítrea

VII. BIBLIOGRAFÍA

¹ Rogelio Rodríguez Talavera, Víctor Manuel Castaño Meneses, Miguel Martínez Madrid, Genoveva Hernández Padrón. *“Desarrollo de aditivos para asfaltos modificados con bajos contenidos de hule”*. Publicación técnica No. 160 Sanfandila, Qro., 2001

¹ Rogelio Rodríguez Talavera, Víctor Manuel Castaño Meneses, Miguel Martínez Madrid. *“Desarrollo de Asfaltos Modificados con hule SBR para pavimentos de alto desempeño”*. Secretaria de Comunicaciones y Transportes Instituto Mexicano del Transporte. Publicación Técnica No. 140 Sanfandila, Qro. 2000.

¹ Jian-Shiuh Chen, P.E., Min-Chih Liao, Ming-Shen Shiah. *“Asphalt Modified by Styrene-Butadiene-Styrene Triblock Copolymer: Morphology and Model”*. Journal of Materials in Civil Engineering/May/June 2002.

¹ Aida Viridiana Vargas Zavala. *“Estudio de la Modificación de Asfalto con Mezclas de Copolímeros de Estireno - Butadieno”*. Tesis UNAM, Facultad de Química, 2003.

¹ Jorge Octavio Virues Delgadillo. *“Estudio de las Propiedades Mecánicas a Baja Temperatura (Creep) de Asfalto Modificado con Copolímero Modelo de Estireno-Butadieno”*. Facultad de Química 2004. Programa de Posgrado en Ingeniería. Maestría en Ingeniería.

¹ Nidia Irania Orduña Fonseca. *“Modificación de Asfalto con copolímeros Modelo”*. Tesis UNAM. Facultad de Química 2003.

¹ José Manuel Rojas García. *“Effet de la microstructure, de la macrostructure, et de la composition des copolymeres a base de styrene et butadiene sur les propriétés de bitumes modifiés”*. Tesis de Doctorado. Institut National Polytechnique de Lorraine. École Nationale Supérieure des Industries Chimiques. (2005).

¹ The American Society for Testing and Materials. *“Standard Test Method for Softening Point of Bitumen (Ring-and-Ball Apparatus)”*. ASTM D36, 1986.

¹ The American Society for Testing and Materials. *“Standard Test Method for Penetration of Bituminous Materials”*. ASTM D5, 1986.

¹ Métodos en Biología Celular

http://www.ub.es/biocel/wbc/tecnicas/principio_microscopia_fluorescencia.htm

¹ Molecular Expressions Microscopy Primer: Specialized Microscopy.

<http://micro.magnet.fsu.edu/primer/techniques/fluorescence/fluorhome.html>