



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**ESTABILIZACIÓN DE MEZCLAS MALTENOS/MICROESFERAS DE
SÍLICE MEDIANTE UN COPOLÍMERO DE ESTIRENO-BUTADIENO**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERA QUÍMICA**

PRESENTA

CECILIA OFIR LÓPEZ SÁNCHEZ



CIUDAD DE MÉXICO, D.F.

2018



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: **Profesor: MARTHA IMELDA MORENO BRAVO**

VOCAL: **Profesor: RODOLFO RUIZ TREJO**

SECRETARIO: **Profesor: CARLOS ALVAREZ MACIEL**

1er. SUPLENTE: **Profesor: JOSE GABRIEL TELLEZ ROMERO**

2° SUPLENTE: **Profesor: HUGO ORTIZ MORENO**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO DE INGENIERÍA QUÍMICA, FACULTAD DE QUÍMICA, CIUDAD UNIVERSITARIA.

ASESOR DEL TEMA:

M.I Rodolfo Ruiz Trejo

Firma

SUPERVISOR TÉCNICO:

M.I Alejandra Coatl Lorenzo

Firma

SUSTENTANTE:

Cecilia Ofir López Sánchez

Firma

CONTENIDO

Índice de Tablas.....	IV
Índice de Figuras.....	VI
Índice de Gráficas.....	VIII
Resumen.....	1
Introducción.....	2
Objetivo.....	4
1. Marco Teórico.....	5
1.1 Asfalto.....	5
1.1.1 Propiedades.....	5
1.1.2 Composición.....	5
1.1.3 Modelo Micelar del Asfalto.....	7
1.1.4 Fraccionamiento del Asfalto.....	8
1.1.4.1 Método SARA.....	9
1.2 Asfalto Modificado.....	10
1.2.1 Agentes Modificadores Más Empleados.....	11
1.2.2 Otros Agentes Modificadores.....	12
1.2.2.1 Óxido de Silicio.....	13
1.3 Polímeros.....	15
1.3.1 Características Básicas de los Polímeros.....	16
1.3.2 Clasificación de Polímeros por su Origen.....	17
1.3.3 Clasificación de Polímeros por su Forma.....	18
1.3.4 Clasificación de Polímeros por su Composición.....	18
1.3.5 Clasificación de Polímeros por su Aplicación.....	20
1.3.6 Polímeros en la Modificación de Asfalto.....	22
1.3.6.1 Copolímero Estireno-Butadieno SBR.....	25
1.3.6.2 Solprene ® 1205.....	26
1.4 Técnicas de Caracterización.....	27
1.4.1 Punto de Ablandamiento.....	27
1.4.2 Prueba de Penetración.....	27

1.4.3	Prueba de Segregación Bajo Condiciones de Almacenamiento Estático.....	28
1.4.4	Viscosidad.....	29
1.4.4.1	Factores que Influyen en la Viscosidad.....	29
1.4.4.2	Clasificación de Fluidos.....	30
1.4.5	Microscopía de Fluorescencia.....	32
2	Metodología de Trabajo.....	34
2.1	Separación de Asfalto (Obtención de un Lote de Maltenos).....	33
2.2	Elaboración de Mezclas por el Método de Mezclado en Caliente.....	38
2.3	Caracterización Termo-mecánica de las Mezclas por los Métodos de Temperatura de Ablandamiento y Penetración.....	41
2.3.1	Prueba de Ablandamiento.....	41
2.3.2	Prueba de Penetración.....	42
2.4	Determinación de la Viscosidad de las Muestras.....	44
2.5	Prueba de Segregación Bajo Condiciones de Almacenamiento. Determinación de la Estabilidad de la Mezcla.....	45
2.5.1	Estabilización de las Mezclas Maltenos/Microesfera de Sílice.....	46
2.6	Microscopía de Fluorescencia.....	46
3	Resultados y Análisis.....	48
3.1	Mezclas Maltenos/Microesfera de Sílice.....	48
3.1.1	Temperatura de Ablandamiento.....	48
3.1.2	Penetración.....	49
3.1.3	Análisis Cualitativo de las Pruebas Termo-Mecánicas.....	51
3.1.4	Determinación de la Viscosidad.....	52
3.1.5	Pruebas de Segregación Bajo Condiciones de Almacenamiento Estático.....	53
3.2	Estabilización de las Mezclas Maltenos/Microesfera de Sílice. Adición de un Polímero SBR.....	54
3.2.1	Temperatura de Ablandamiento.....	54
3.2.2	Penetración.....	55
3.2.3	Análisis Cualitativo de las Pruebas Termo-Mecánicas.....	56

3.2.4	Determinación de la Viscosidad.....	57
3.2.5	Pruebas de Segregación Bajo Condiciones de Almacenamiento Estático.....	59
3.2.6	Microscopía de Fluorescencia.....	60
3.3	Mezclas Maltenos/Solprene 1205 ®.....	61
3.3.1	Temperatura de Ablandamiento.....	61
3.3.2	Penetración.....	62
3.3.3	Determinación de la Viscosidad.....	62
3.3.4	Pruebas de Segregación Bajo Condiciones de Almacenamiento Estático.....	63
4	Conclusiones.....	64
4.1	Microesfera de sílice.....	64
4.2	Estabilización de las Mezclas.....	64
	Bibliografía.....	66
	Anexo I. Cálculo de la rapidez de deformación.....	69
	Anexo II. Imágenes de microscopía de fluorescencia.....	73
	Anexo III. Normas ASTM.....	74
	Anexo IV. Hojas técnicas.....	90

Índice de Tablas

Tabla 1. Composición general del asfalto.....	6
Tabla 2. Composición del Microsil 200S.....	14
Tabla 3. Comparación de Características entre Termoplásticos y Termorrígidos...21	
Tabla 4. Comparación entre las Diferentes Clases de Plásticos.....	22
Tabla 5. Comparación entre las Características del Caucho Natural y el Caucho Sintético.....	26
Tabla 6. Composición del Asfalto Empleado.....	36
Tabla 7. Composición Másica de las Mezclas.....	39
Tabla 8.- Resultados de las Pruebas de Temperatura de Ablandamiento para los Maltenos con y sin Tratamiento Térmico.....	48
Tabla 9.- Resultados de las Pruebas de Temperatura de Ablandamiento para las Mezclas Maltenos/Microesfera de Sílice.....	49
Tabla 10. Resultados de las Pruebas de Penetración para las Mezclas Maltenos/Microesfera de sílice.....	50
Tabla 11. Análisis Cualitativo de las Pruebas para las Mezclas Maltenos/Microesfera de sílice.....	51
Tabla 12. Resultados de la Prueba de Estabilidad Bajo Condiciones de Almacenamiento Estático. Mezclas Maltenos/Microesfera de Sílice.....	54
Tabla 13. Resultados de las Pruebas de Temperatura de Ablandamiento para las Mezclas Maltenos/Microesfera de sílice/Solprene 1205.....	55
Tabla 14. Resultados de las Pruebas de Penetración para las Mezclas Maltenos/Microesfera de sílice/Solprene 1205.....	55
Tabla 15. Análisis Cualitativo de las Pruebas para las Mezclas Maltenos/Microesfera de sílice/Solprene 1205.....	56

Tabla 16. Resultados de la Prueba de Estabilidad Bajo Condiciones de Almacenamiento Estático. Mezclas Maltenos/Microesfera de Sílice/Solprene 1205.....	59
Tabla 17. Resultados de las Pruebas de Temperatura de Ablandamiento para las Mezclas Maltenos/Solprene 1205.....	61
Tabla 18. Resultados de las Pruebas de Penetración para las Mezclas Maltenos/Solprene 1205.....	62
Tabla 19. Resultados de la Prueba de Estabilidad Bajo Condiciones de Almacenamiento Estático. Mezclas Maltenos/Solprene 1205.....	63

Índice de Figuras

Figura 1. Composición General del Asfalto.....	7
Figura 2. Modelo Micelar del Asfalto.....	8
Figura 3. Separación del Asfalto en Fracciones.....	9
Figura 4. Estructura Atómica del SiO ₂	14
Figura 5. Solubilidad de un Polímero por Expansión o Hinchamiento.....	17
Figura 6. Arquitecturas de los Polímeros.....	18
Figura 7. Clasificación de Copolímeros.....	19
Figura 8. Copolímeros más Empleados en la Modificación de Asfalto y su Clasificación.....	24
Figura 9. Efecto de la Concentración de Polímero en el Asfalto Modificado.....	24
Figura 10. Copolímero Estireno-Butadieno.....	25
Figura 11. Dimensiones de la Aguja para la Prueba de Penetración.....	28
Figura 12. Esquema del Tubo para la Prueba de Segregación.....	29
Figura 13. Diagrama de Calcificación de los Fluidos.....	30
Figura 14. Curva de Fluidez y Viscosidad Para Líquidos Newtonianos.....	31
Figura 15. Curva de Fluidez y Viscosidad Para Líquidos Dilatantes.....	31
Figura 16. Curva de Fluidez y Viscosidad Para Líquidos Plásticos.....	32
Figura 17. Curva de Fluidez y Viscosidad Para Líquidos Pseudoplásticos.....	32
Figura 18. Equipo Para el Proceso de Digestión.....	35
Figura 19. Sistema de Filtración.....	36
Figura 20. Apariencia de Asfaltenos y Maltenos.....	36
Figura 21. Equipo de Destilación.....	37

Figura 22. Equipo para la Elaboración de Mezclas por el Método de Mezclado en Caliente.....	40
Figura 23. Anillos Preparados con Muestra para la Prueba de Temperatura de Ablandamiento.....	42
Figura 24. Imágenes de la Prueba Temperatura de Ablandamiento.....	42
Figura 25. Equipo para la Prueba de Penetración.....	43
Figura 26. Charolas con Muestras para la Prueba de Penetración.....	44
Figura 27. Viscosímetro Brookfield para la Determinación de la Viscosidad.....	45
Figura 28. Equipo para la Prueba de Segregación Bajo Condiciones de Almacenamiento.....	45
Figura 29. Microscopio de Fluorescencia.....	47
Figura 30. Imágenes de Microscopía de Fluorescencia.....	60

Índice de Gráficas

Gráfica 1. Temperatura de Ablandamiento para las Mezclas Maltenos/Microesfera de Sílice.....	49
Gráfica 2. Penetración. Mezclas Maltenos/Microesfera de Sílice.....	50
Gráfica 3. Viscosidad. Mezclas Maltenos con y sin Tratamiento Térmico.....	52
Gráfica 4. Viscosidad. Mezclas Maltenos/Microesfera de Sílice.....	53
Gráfica 5. Viscosidad. Mezclas al 5% m/m de MES, Estabilizadas con Polímero...	57
Gráfica 6. Viscosidad. Mezclas al 10% m/m de MES, Estabilizadas con Polímero..	58
Gráfica 7. Viscosidad. Mezclas al 15% m/m de MES, Estabilizadas con Polímero..	58
Gráfica 8. Viscosidad. Mezclas Maltenos/Solprene 1205.....	62

Resumen

En estudios previos llevados a cabo en esta línea de investigación se ha comprobado que la modificación de asfalto con distintos agentes modificadores como lo son: hule de llanta, azufre, polímeros SB y SBS, y microesfera de sílice, favorecen y mejoran las propiedades termomecánicas, temperatura de ablandamiento y penetración del asfalto [1,2,3].

En el asfalto los maltenos son los que principalmente interaccionan con los agregados modificadores, influyendo de manera preponderante sobre las propiedades termomecánicas del sistema final. Con el fin de analizar el efecto y estabilidad que un modificador puede tener por sí solo, el presente estudio consiste en modificar sólo la fase malténica del asfalto. Para esto fue necesario separar la fase malténica por medio de una extracción con n-heptano, según lo descrito en el método SARA.

A partir de los maltenos obtenidos se realizaron mezclas de maltenos/microesfera de sílice por el método de mezclado en caliente. Para determinar las propiedades que la microesfera de sílice otorgó a los maltenos, las mezclas fueron caracterizadas termo-mecánicamente con las pruebas de penetración y temperatura de ablandamiento; adicionalmente se analizó la viscosidad. Los resultados de estas pruebas comprobaron que la microesfera de sílice otorga una mejora en las propiedades de la fase malténica.

Para comprobar la estabilidad de las mezclas, éstas fueron sometidas a una prueba de estabilidad de fases bajo condiciones de almacenamiento estático. Al analizar los resultados, se observó que las mezclas presentaron un grado de segregación, lo que quiere decir que la microesfera de sílice no puede dispersarse de manera homogénea en la fase malténica. Con el fin de estabilizar las mezclas maltenos/microesfera de sílice, se realizaron nuevas mezclas adicionando el copolímero SBR comercial Solprene 1205.

Introducción

El asfalto es una sustancia sólida o semisólida, que está compuesta esencialmente por asfaltenos, aromáticos, resinas y aceites saturados, los cuales le otorgan características de consistencia, aglutinación y ductilidad. El asfalto es uno de los derivados más importantes del petróleo y de los más utilizados en la industria, ya que es un material termoplástico de bajo costo [1,4].

Los asfaltos provienen de yacimientos naturales o como residuo de la destilación o extracción de determinados crudos de petróleo. Dado el tipo de procesamiento y la zona de la que fue extraído el crudo o el asfalto, éste varía en su composición.

El principal uso del asfalto, desde hace más de un siglo, es la pavimentación de calles y carreteras; en la actualidad aproximadamente el 95% del asfalto es utilizado con este fin, esto se debe a su alta adhesión, estabilidad térmica, resistencia e impermeabilidad. En comparación con otros materiales que suelen ser utilizados para la construcción de caminos, como lo son la tierra, la mezcla de piedra y tierra, el hormigón hidráulico y mezclas de estos con asfalto, son las carpetas asfálticas las que ofrecen un mejor desempeño en la conducción vehicular presentando menor desgaste en las llantas y facilidad para efectuar acciones de mantenimiento [4].

En la actualidad, se han desarrollado nuevas tecnologías en este campo, con el fin de mejorar el asfalto para que éste logre cumplir la nueva demanda de uso, ya que con el paso del tiempo las carpetas asfálticas de rodamiento vehicular han sido sometidas a mayores esfuerzos, tanto mecánicos como térmicos, esto debido a las variaciones del clima y al incremento en el tránsito vehicular [5]. A partir de los años sesenta comenzó el desarrollo de estas nuevas tecnologías, con el uso de polímeros, comúnmente de tipo elastómeros, como un modificador del asfalto; con las modificaciones lo que se pretende es obtener una carpeta asfáltica que no fluya a altas temperaturas ambientales, ni presente quiebre a bajas temperaturas, que tenga mayor duración, mayor resistencia a la lluvia y la radiación ultravioleta, mejor adhesión entre el asfalto y el material pétreo, mayor agarre con las llantas, etc.

Típicamente los componentes del asfalto pueden agruparse en maltenos y asfaltenos, donde estos últimos, se encuentran dispersos dentro de un medio malténico. Los maltenos componen la fase que es soluble en hidrocarburos saturados y se encuentra constituida por las resinas, anillos aromáticos y anillos saturados. Los asfaltenos son sólidos con alto peso molecular constituidos por estructuras cíclicas, aromáticos con heteroátomos de oxígeno, azufre, nitrógeno y metales [2].

Al poner en contacto el asfalto con algún agente modificador, la fase malténica es la que interacciona de inmediato con éste. Por esta razón, es importante estudiar el efecto real que tiene el modificador con los maltenos. A través del método SARA se pueden separar los asfaltenos de la fase malténica, permitiendo así un estudio directo de la interacción entre maltenos y los modificadores.

Objetivo general

Caracterizar mediante la viscosidad y las propiedades termomecánicas (temperatura de ablandamiento y penetración), el efecto que tiene sobre la estabilidad de fases la adición de un copolímero en bloque de estireno-butadieno, en las mezclas de maltenos/microesferas de sílice.

Objetivos particulares

- Separar la fase malténica del asfalto mediante el método SARA.
- Evaluar los efectos de la microesfera de sílice a distintas concentraciones (5%, 10% y 15% m/m), mediante las pruebas de penetración, temperatura de ablandamiento y viscosidad.
- Evaluar la estabilidad de las mezclas maltenos/microesfera de sílice, con la prueba de segregación bajo condiciones de almacenamiento estático.
- Estabilizar las muestras maltenos/microesfera de sílice, que presentaron segregación, mediante la adición de diferentes concentraciones (1% y 2% m/m) de un copolímero SBR comercial Solprene 1205.
- Evaluar el efecto de la adición del copolímero SBR, en las mezclas maltenos/microesfera de sílice, mediante las pruebas de penetración, temperatura de ablandamiento y viscosidad.
- Evaluar la estabilidad de las mezclas maltenos/microesfera de sílice/Solprene 1205, con la prueba de segregación bajo condiciones de almacenamiento estático.

1 Marco teórico.

1.1 Asfalto.

Es un material sólido o semisólido cuyo color varía de negro a pardo oscuro y que puede constituirse únicamente por betunes presentes en la naturaleza en forma sólida o semisólida, o por el material obtenido mediante la destilación del petróleo; o combinaciones de éstos [6].

El asfalto también es conocido como betún y chapopote, donde el término betún es comúnmente utilizado para referirse al asfalto de origen natural. La palabra chapopote tiene su origen del nombre “chapopohtli” que era el nombre en náhuatl con el que se conocía al asfalto, en la actualidad este término se utiliza de manera indiferente para referirse al asfalto, ya sea natural o procesado [7].

1.1.1 Propiedades.

El asfalto es un material que, desde la antigüedad y hasta la fecha, ha sido utilizado para la pavimentación de caminos; actualmente, y dadas sus propiedades, también es utilizado como impermeabilizante.

El asfalto es un material de bajo costo y cuyas propiedades hacen de éste un buen material de construcción; estas propiedades son:

- Adhesión y cohesión.
- Susceptibilidad o resistencia térmica.
- Alta impermeabilidad.
- Resistencia a altos esfuerzos.
- Y actualmente también es conocido por su buena compatibilidad con polímeros (para su modificación).

1.1.2 Composición.

La composición química del asfalto varía dependiendo de la zona de donde se obtuvo el crudo y la manera en la que fue procesado; esta variación se presenta en una diferencia en cuanto a la cantidad de asfaltenos y maltenos, así como la

composición química específica de cada fase. Este hecho es importante, ya que se ha establecido que las propiedades del asfalto dependen de la relación entre la fase dispersa y la fase dispersante [7].

El asfalto es un material de composición compleja y de difícil separación, es por esto que se desconoce cuál su composición exacta, sin embargo, se conoce de manera general.

El asfalto tiene un peso molecular promedio de 600 a 1500 g/gmol, y químicamente hablando posee la siguiente composición elemental [1]:

Tabla 1. Composición General del Asfalto.

Carbono	80-85%
Hidrógeno	10%
Oxígeno	2-8%
Azufre	1-7%
Níquel y vanadio	Trazas

Otra de las formas de clasificar la composición del asfalto, y de las más generales, es partiendo del hecho de que el asfalto es considerado un sistema coloidal, en donde se pueden apreciar dos fases: la continua y la dispersa.

La fase dispersa está constituida por los compuestos de alto peso molecular, conocidos como asfaltenos, estos son sólidos de color negro o café, que se hallan dentro del medio malténico y que se asocian entre ellos formando micelas, constituyen entre el 5-25% del asfalto y le otorgan a éste la resistencia, viscosidad y susceptibilidad térmica.

La fase continua o malténica, está constituida por los compuestos de bajo peso molecular, resinas, anillos aromáticos y anillos saturados; también es la fase que se encuentra en mayor proporción y que es soluble en hidrocarburos saturados.

En la fase malténica los compuestos aromáticos actúan como medio de dispersión para los asfaltenos, y constituyen entre el 40% y 65% del cemento asfáltico.

Las resinas son sólidos o semisólidos de color café oscuro; éstas son muy adhesivas dada su alta polaridad y constituyen entre el 5% y el 30% del cemento asfáltico. Actúan como agente peptizante para los asfaltenos, mejorando su dispersión con la disminución en el tamaño de las micelas, por lo que a su vez también le otorgan una mejor fluidez al asfalto [7].

Los saturados son moléculas de hidrocarburos alifáticos, su estructura es en ramas-cadenas rectas y constituyen entre el 5% al 20% del cemento asfáltico.

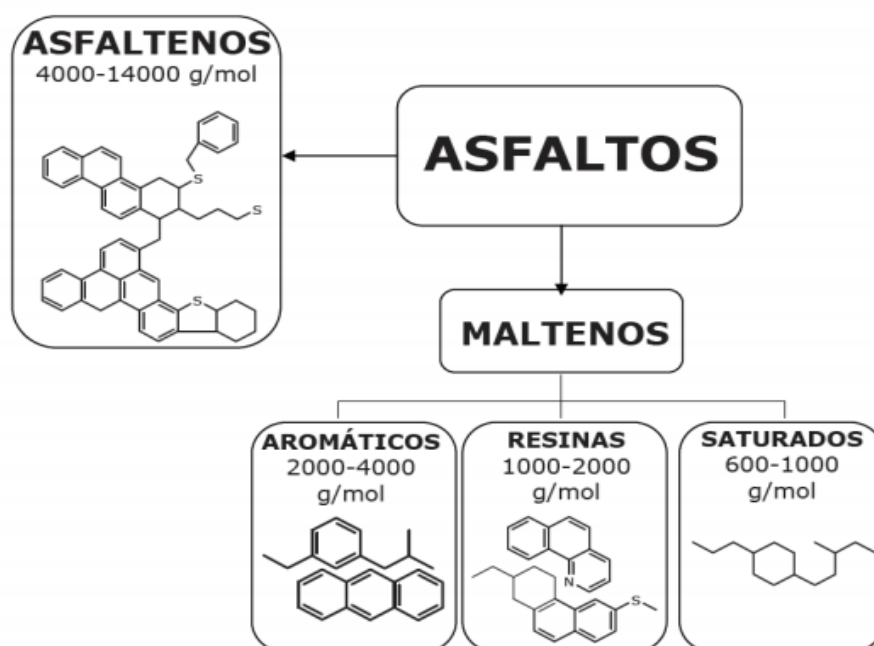


Figura 1. Composición General del Asfalto [8].

1.1.3 Modelo micelar del asfalto.

El asfalto está conformado por un sistema bifásico, como se mencionó anteriormente, esto es, que está compuesto por una fase malténica continua y por asfaltenos que conforman la fase dispersa. Ya que se considera que los asfaltenos pueden formar micelas, el sistema es visto como un sistema micelar multidisperso, es decir, un sistema coloidal en el cual es difícil percibir o establecer una diferencia entre la fase continua de la dispersa.

En este sistema, la formación de micelas es atribuida a la tendencia de los asfaltenos a absorber la fracción aromática más pesada de los maltenos, los cuales forman micelas complejas en suspensión, estas micelas son estabilizadas por las resinas que se encuentran en la fase malténica. Estas resinas además de estabilizar el sistema, también son las que le confieren la fluidez y plasticidad al asfalto [9].

Si los maltenos contienen suficientes compuestos aromáticos como para que los asfaltenos se saturen, las micelas formadas se pueden mover fácilmente en la fase continua, estas micelas serán muy pequeñas ($<10\mu\text{m}$) por lo que se encontrarán completamente rodeadas por la fase líquida o continua, y entonces se dice que la solución coloidal se encuentra en estado sol. Por el contrario, si no se tienen suficientes compuestos aromáticos las micelas se mueven menos y forman redes, confiriéndole al asfalto mayores propiedades elásticas, por lo tanto, más rigidez; a este estado se le conoce como gel [7,9].

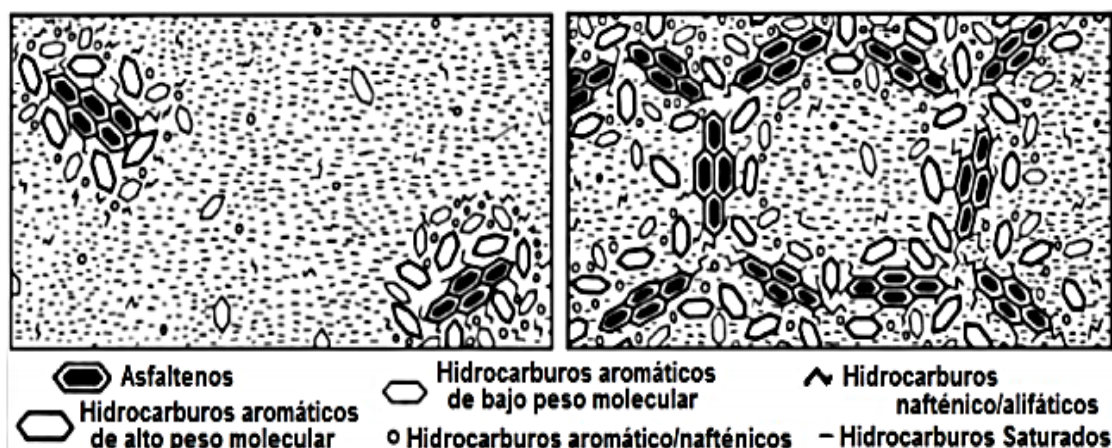


Figura 2. Modelo Micelar del Asfalto. Izquierda: Estado Sol. Derecha: Gel [7].

1.1.4 Fraccionamiento del asfalto.

Los métodos empleados son convencionales y están ordenados en categorías [10]:

- Fraccionamiento por precipitación.
- Fraccionamiento por destilación.
- Separación por técnicas cromatográficas.

- Análisis químico empleando técnicas espectrométricas (infrarrojo, ultravioleta, resonancia magnética nuclear, rayos X, fluorescencia, emisión, activación de neutrones), titulación y gravimetría.
- Análisis de peso molecular por espectrometría de masas, osmometría por presión de vapor, cromatografía de exclusión molecular.

1.1.4.1 Método SARA.

Este método consiste en la separación de las cuatro fracciones que componen el asfalto: Saturados, Asfaltenos, Resinas y Aromáticos, de allí que se denomine método SARA.

El método SARA, norma ASTM D-4124 [11], consiste en la separación del asfalto en asfaltenos y maltenos por precipitación de los primeros con n-heptano; la norma ASTM establece el uso de este solvente, no obstante, otros solventes como el n-hexano o n-pentano suelen emplearse. A esta etapa se le conoce como digestión y al concluir, los asfaltenos son separados por filtración al vacío. Posteriormente, el fraccionamiento de los maltenos se efectúa a través de una columna de alúmina (o sílica gel) con solventes de polaridad creciente [1,12].

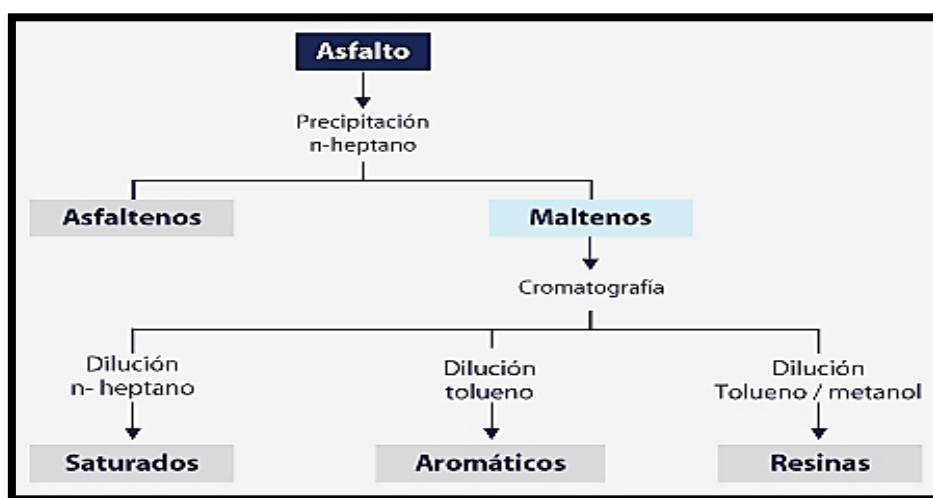


Figura 3. Separación del Asfalto en Fracciones [13].

1.2 Asfalto modificado.

El asfalto modificado es el producto de la disolución, o incorporación en el asfalto de un agente modificador. Estas sustancias deben ser estables en el tiempo y a los cambios de temperatura. Con esta incorporación se busca modificar las propiedades físicas y reológicas del material asfáltico, a fin de disminuir su susceptibilidad a la temperatura, humedad y a la oxidación [14].

Las propiedades que el agente modificador pueda proporcionar al asfalto no dependerá solo de este, si no también, de la compatibilidad asfalto/modificador y del proceso de incorporación. Sin embargo, en este proceso de optimización, las mejoras esperadas son las siguientes [14]:

- Disminuir la susceptibilidad térmica.
- Aumentar la cohesión interna; ya sea por la intervención del agente modificador en la misma cohesión o por una disminución en la susceptibilidad a la humedad..
- Mejorar la elasticidad y flexibilidad a bajas temperaturas.
- Mejorar el comportamiento a la fatiga.
- Aumentar la resistencia al envejecimiento.
- Reducir la deformación permanente.

Como se mencionó anteriormente, la compatibilidad de la mezcla asfalto/modificador es muy relevante, tomando en cuenta esto, podemos destacar lo siguiente en cuanto a los tipos de mezclas que podemos llegar a tener y las características que debemos considerar en éstas [15]:

- Mezcla heterogénea
Ocurre cuando el asfalto y el polímero son incompatibles. Los componentes de la mezcla se separan y el conjunto presenta las mismas características que el ligante original.
- Mezcla totalmente homogénea
Incluso molecularmente es el caso menos frecuente de compatibilidad perfecta. En este caso, el ligante es extremadamente estable, pero la

modificación de sus propiedades de uso es muy débil respecto al asfalto original y sólo aumenta su viscosidad. Este es un resultado no deseado.

- **Mezcla microheterogénea**

Constituida por dos fases finamente entrelazadas. Esta es la compatibilidad deseada, que permite realmente nidificar el ligante. En un sistema de estas características, el polímero se hincha luego de absorber una parte de las fracciones aceitosas ligeras del asfalto para formar una fase polimérica diferente de la fase asfáltica residual, constituida por las fracciones deseadas del ligante, los aceites restantes, las resinas y los asfaltenos.

1.2.1 Agentes modificadores más empleados.

Mundialmente el asfalto se ha modificado con polímeros y copolímeros, ya que estos proveen al asfalto de una mayor dureza a temperaturas altas y de una mayor elasticidad a temperaturas bajas [9]. Un polímero se considera compatible si la mezcla asfalto/polímero muestra propiedades adherentes, homogeneidad, ductilidad y cohesión [7].

Existen 4 clases de polímeros genéricos que son utilizados para mejorar el desempeño del asfalto, los cuales son [3]:

- Termoplásticos.
- Cauchos.
- Termoestables.
- Copolímeros en bloque termoplásticos.

Según la norma N-CMT-4-05-002/01, los modificadores del asfalto se pueden clasificar en 4 grupos importantes [14]:

- **Polímero tipo I**

Es un modificador que mejora el comportamiento de las mezclas asfálticas tanto a altas como a bajas temperaturas. Se fabrica a base de bloques de estireno, en polímeros elastoméricos radiales de tipo dibloque o tribloque,

mediante configuraciones como estireno-butadieno-estireno (SBS) o estireno-butadieno (SB), entre otras.

- **Polímero tipo II**

Es un modificador que mejora el comportamiento de las mezclas asfálticas a bajas temperaturas. Se hace a base de polímeros elastoméricos lineales, mediante una configuración de caucho de estireno, butadieno-látex o neopreno-látex.

- **Polímero tipo III**

Es un modificador que mejora la resistencia al ahuellamiento de las mezclas asfálticas; disminuye la susceptibilidad del cemento asfáltico a la temperatura y mejora su comportamiento a altas temperaturas. Se obtiene de un polímero de tipo plastómero, mediante configuraciones como etil-vinil-acetato (EVA) o polietileno de baja densidad (LDPE), entre otras.

- **Hule molido de neumáticos.**

Es fabricado con base en el producto de la molienda de neumáticos. Este modificador mejora la flexibilidad y la resistencia a la tensión de las mezclas asfálticas.

Para lograr una dispersión efectiva, económica y práctica del polímero, éste debe cumplir con lo siguiente:

- Costo adecuado.
- Estar disponible en el volumen requerido por el fabricante.
- Tener afinidad química con el asfalto.
- Ser resistente a las temperaturas típicas de trabajo.
- Mejorar la resistencia a fluir.

1.2.2 Otros agentes modificadores.

Antes de utilizar polímeros para modificar el asfalto se utilizaban diversos materiales con el fin de obtener los resultados deseados, algunos de estos materiales eran: asbestos, fillers especiales, fibras vegetales, minerales y cauchos [1].

En la actualidad, la investigación va direccionada a la búsqueda de nuevos materiales que no sólo mejoren aquellas propiedades del asfalto que son útiles para la aplicación de una carpeta de rodamiento vehicular, sino también, aquellas propiedades que puedan ampliar y diversificar sus aplicaciones, como la viscosidad y la densidad.

Buscando esta innovación, se han realizado estudios que consisten en modificar el asfalto por medio de cargas funcionales de compuestos inorgánicos como lo son los óxidos de silicio, aluminio, potasio, sodio, etc. [3].

1.2.2.1 Óxido de silicio.

El óxido de silicio (IV) o dióxido de silicio (SiO_2) es un compuesto de silicio y oxígeno, llamado comúnmente sílice. Éste se encuentra frecuentemente en dos formas; la más común es su forma cristalina, y raramente se le encuentra en estado amorfo. La sílice cristalina se presenta principalmente en cuatro formas: cuarzo, cristobalita, tridimita y trípoli. Mientras que la sílice amorfa, se presenta principalmente en forma de tierra de diatomeas.

Algunos de sus usos específicos son:

- Elaboración del vidrio, en donde se funde y se moldea junto con otros minerales.
- En la industria de materiales de construcción para fabricar cerámicas y cemento.
- Fabricar adhesivos y selladores estructurales especiales que permiten la unión de diferentes materiales como el acero, el aluminio y el plástico.
- En la industria de pinturas y recubrimientos para el control de las características reológicas (viscosidad, consistencia).
- En su forma granular y porosa como gel sílice, el cual actúa como agente desecante y ayuda a controlar la humedad local.
- Como elemento fertilizante en forma de mineral primario rico en silicio para la agricultura.

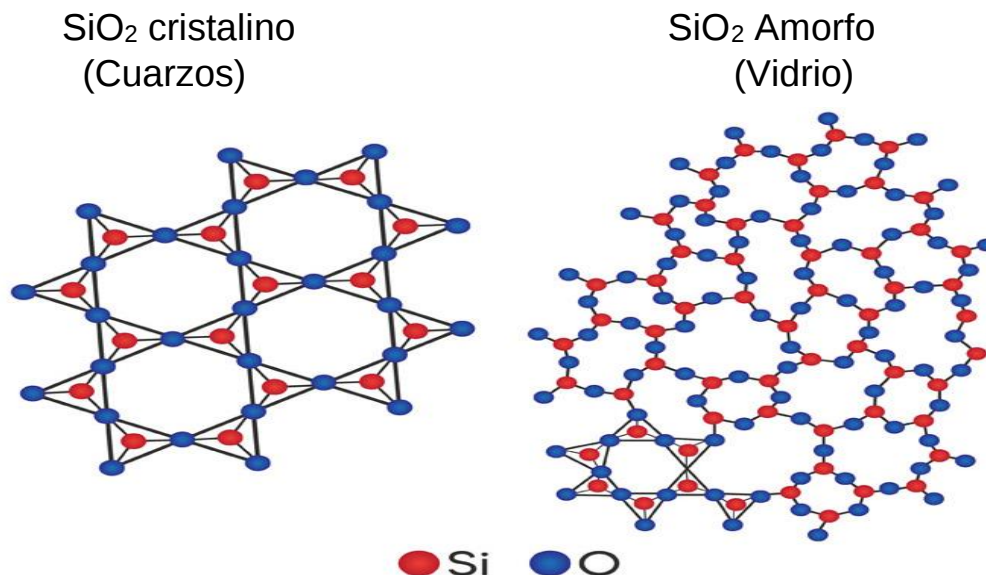


Figura 4. Estructura Atómica del SiO₂.

Un compuesto comercial ampliamente utilizado en la modificación de asfalto para la producción de pavimentos, membranas asfálticas, emulsiones asfálticas y sellos asfálticos es el Microsil 200S, el cual es una carga funcional hecha a base de óxidos, en su mayoría de sílice.

Otras de las aplicaciones del Microsil 200S son su uso en mármol y piedra cultivada, concreto polimérico, morteros cementosos, productos base cemento, productos base yeso, agente reductor de agua, pinturas texturizada y elastomérica, resanadores automotrices, pulimentos y ceras, entre otros. La composición de este compuesto se presenta en la siguiente tabla [16]:

Tabla 2. Composición del Microsil 200S

Compuesto	% w/w	Compuesto	% w/w
Óxido de Silicio (SiO ₂)	79.92	Óxido de Magnesio (MgO)	0.24
Óxido de Aluminio (Al ₂ O ₃)	11.6	Óxido de Titanio (TiO ₂)	0.14
Óxido de Potasio (K ₂ O)	4.68	Óxido de Zirconio (ZrO ₂)	0.06
Óxido de Sodio (Na ₂ O)	1.51	Óxido de Estroncio (SrO)	0.01
Óxido de Hierro (Fe ₂ O ₃)	1.16	Óxido de Plomo (Pb ₂ O ₅)	≤ 0.02
Óxido de Calcio (CaO)	0.64		

Ventajas del Microsil 200S:

- Muy baja densidad.
- Resistencia al fuego.
- Más carga por metro cúbico.
- Blanco.
- Inerte.
- Inercia química y pH neutro.
- Reduce la transmisión de calor.
- Resistencia al fuego.
- Fluye libremente.
- Buena resistencia a la compresión.
- Reduce la demanda de aglutinantes.

Ventajas del uso del Microsil como agente modificador [17]:

Cabe señalar que las siguientes ventajas son las que la empresa promete, al utilizar el Microsil como agente modificador.

- Permite una importante reducción de la densidad del sistema.
- Mejora el flujo y nivelación del recubrimiento.
- Reducción de la retracción y formación de grietas.
- Reduce la demanda de resinas, por lo que se pueden incrementar los niveles de carga.
- Reduce la transmisión de calor.

1.3 Polímeros

La palabra polímero viene del griego *poly* que significa mucho y *meros* que significa partes, por lo que el significado de la palabra es “muchas partes”.

Los polímeros son macromoléculas de alto peso molecular compuestas por varias unidades químicas que se repiten a lo largo de toda una cadena, a estas unidades se les conoce como monómeros.

1.3.1 Características básicas de los polímeros.

Estructura: La estructura química y distribución en el peso molecular, determinan las propiedades de un polímero. De modo directo la estructura y el peso molecular, determinan las fuerzas cohesivas, densidad de empaquetamiento (cristalinidad) y movilidad molecular (transición de fases). Y de modo indirecto determinan la morfología y los fenómenos de relajación. La estructura química comprende [18,19]:

- La naturaleza de las unidades repetitivas (monómeros).
- La naturaleza de los grupos terminales.
- La composición de las posibles ramificaciones y redes entrelazadas.
- La naturaleza de los defectos en la secuencia estructural.

Peso molecular: Las propiedades de los polímeros, son afectadas por su forma, extensión y distribución del peso molecular. Por ejemplo, la resistencia a la tracción y al impacto es dado por las moléculas pequeñas, mientras que la viscosidad está en función del peso molecular medio [18].

Enlaces: Las cadenas de polímero se forman por varias moléculas de monómeros unidas por enlaces covalentes, mientras que estas macromoléculas o segmentos son atraídos entre sí por fuerzas débiles o secundarias como lo son las fuerzas de Van Der Waals, puentes de hidrógeno, entre otras.

Los enlaces covalentes se caracterizan por altas energías, de 35 a 150 kcal/mol, por distancias cortas entre los átomos, de entre 0.11 a 0.16 nm, y por ángulos relativamente constantes [18].

Transición de fase: Las moléculas simples pueden presentarse en tres estados: gaseoso, líquido y sólido. En los polímeros, el caso es más complejo; un polímero no se puede evaporar, ya que se descompone antes de alcanzar la temperatura de ebullición.

En la fase sólida los polímeros se presentan en una fase amorfa, total o parcial, ya que es muy difícil que se presenten en un estado completamente cristalino.

En su fase líquida, estos presentan una alta viscosidad.

Debido a esta complejidad, el polímero presenta temperatura de transición vítrea (T_g). A esta temperatura, los polímeros están en un pseudoestado entre el estado sólido y líquido del material. Por otra parte, también poseen temperatura de fusión (T_m o T_f), y por encima de ésta el polímero puede ser líquido, viscoso o gomoso; esto dependerá de su peso molecular.

Parámetro de solubilidad: De acuerdo con el concepto de Hildebrand, el polímero se disuelve si los valores de δ (parámetro de solubilidad) del polímero y el solvente son semejantes.

En la disolución, un polímero se expande con ayuda del disolvente. Si un polímero está compuesto por cadenas individuales, la viscosidad de la solución aumentará a medida que el polímero se expanda. En el caso de que el polímero presente una estructura de red, al irse expandiendo, éste irá formando un gel hinchado.

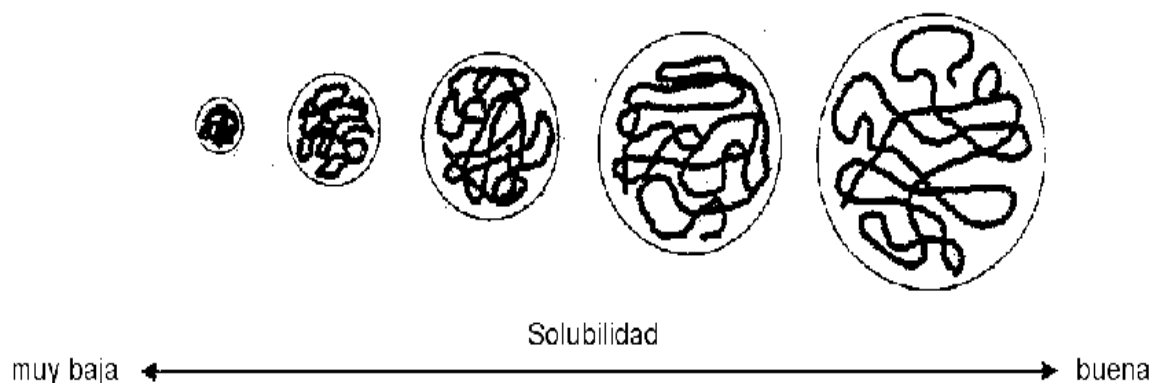


Figura 5. Solubilidad de un Polímero por Expansión o Hinchamiento [20].

1.3.2 Clasificación de polímeros por su origen.

Los polímeros se clasifican de acuerdo a su origen en polímeros naturales y sintéticos.

Los polímeros de origen natural son aquellos que obtenemos a partir de seres vivos o que se forman en ellos. Algunos ejemplos de estos son: las proteínas, los

polisacáridos, los ácidos nucleicos, la seda, el caucho, el algodón, la celulosa, entre otros.

Los polímeros sintéticos son los que se obtienen por síntesis artificial, y están conformados a base de monómeros naturales. También tenemos los llamados polímeros semisintéticos que son el resultado de modificar un monómero natural, con el fin de mejorar sus propiedades. Algunos ejemplos de polímeros sintéticos son: el vidrio, el nailon, el rayón, adhesivos, entre otros. Por otra parte, la nitrocelulosa y siliconas son algunos ejemplos de polímeros semisintéticos.

1.3.3 Clasificación de polímeros por su forma.

Esta clasificación depende de la arquitectura que tengan las cadenas en el espacio. Existen varias formas; pero la manera más simple en las que se puede clasificar son en: lineales, ramificados y entrecruzados.

Otras estructuras que pueden apreciarse son: de estrella, escalera, dendrítica, peine, etc., las cuales pertenecen a los polímeros ramificados o entrecruzados.

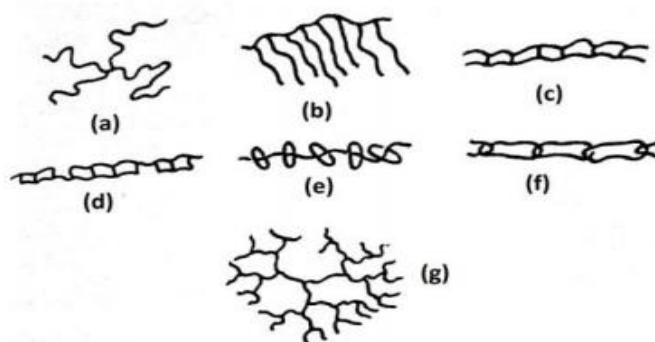


Figura 6. Arquitecturas de los Polímeros [5].
(a) Estrella. (b) Peine. (c) Escalera. (d) Semiescalera. (e) Poliroxatato. (f) Policatenado. (g) Dendrítica.

1.3.4 Clasificación de polímeros por su composición.

Los polímeros se clasifican por su composición en homopolímeros y copolímeros. Los homopolímeros, son estructuras poliméricas que están constituidos por un solo tipo de monómero, mientras que los copolímeros poseen dos o más tipos de monómeros.

Los copolímeros se pueden clasificar dependiendo de cómo se distribuyan los monómeros de cada tipo a lo largo de la cadena o estructura. Esta subclasificación sería:

- Copolímero aleatorio o al azar: la composición de éste consiste en un segmento de polímero constituido por uno o más monómeros de un tipo, seguido de un segmento constituido por uno o más monómeros de otro tipo; esta distribución, tal como su nombre lo indica es completamente aleatoria por lo que no está definida.
- Copolímero alternado: la composición de este consiste en alternar una unidad monomérica de cada tipo.
- Copolímero en bloque: la composición de éste consiste en alternar segmentos largos o bloques conformados por un solo tipo de monómero.
- Copolímero ramificado, de inserción o injertado: la composición de éste consiste en una cadena principal conformada por un solo tipo de monómero a la cual se le injertan de manera lateral cadenas más cortas compuestas por un tipo de monómero diferente al de la cadena principal.

Suponiendo monómeros del tipo A y monómeros del tipo B, la subclasificación mencionada anteriormente sería la presentada en la figura 7.

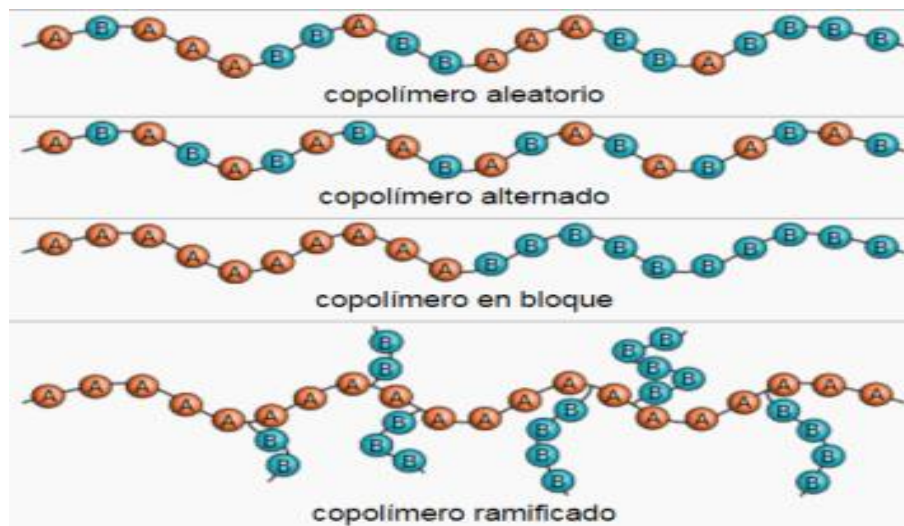


Figura 7. Clasificación de Copolímeros.

1.3.5 Clasificación de polímeros por su aplicación.

Según sus propiedades, a los polímeros se les otorga un uso, por lo que pueden clasificarse de la siguiente manera:

- **Elastómeros:** Estos materiales cuentan con un módulo elástico muy bajo por lo que presentan buena elasticidad y resiliencia, es decir, son capaces de recuperarse; al ser sometidos a un esfuerzo estos materiales se deforman, pero al eliminar este esfuerzo recuperan su estado inicial.
- **Fibras:** Estos materiales cuentan con módulo elástico alto, por lo que presentan una baja elasticidad y extensibilidad. En este tipo de materiales las cadenas poliméricas están extendidas en línea recta. Todas estas características le proporcionan al material estabilidad, por lo que comúnmente son utilizados para la elaboración de tejidos.
- **Recubrimientos:** Son sustancias comúnmente líquidas que pueden adherirse a la superficie de otros materiales, con el fin de otorgarle a estos alguna propiedad, como por ejemplo: resistencia a la abrasión.
- **Adhesivos:** Son sustancias que poseen una alta adhesión y cohesión, la combinación de estas propiedades les permite unir dos o más cuerpos por contacto superficial.
- **Plásticos:** Éste es un término que comúnmente se utiliza para referirse a todos los polímeros; hay que resaltar que esto es incorrecto ya que los plásticos sólo son aquellos polímeros que se deforman de manera irreversible cuando se les ha aplicado un esfuerzo lo suficientemente intenso.

Estos a su vez se clasifican en función a sus propiedades térmicas en:

- **Termoplásticos:** Son materiales que pueden ser remoldeados varias veces ya que al ser calentados presentan fluidez y vuelven a recuperar su rigidez al enfriarse, esto se debe a que son materiales que presentan poco o un nulo entrecruzamiento molecular.
- **Termorrígidos o termoestables:** Estos materiales sólo pueden ser moldeados durante su procesamiento, ya que al formarse presentan un alto entrecruzamiento molecular; debido a ello estos materiales al

exponerse a altas temperaturas en lugar de fluir presentan una descomposición química.

Tabla 3. Comparación de Características Entre Termoplásticos y Termorrígidos [21].

Termoplásticos	Termorrígidos
• Se usa material fundido en la etapa de conformación en líquidos. • Se endurecen al solidificar el material fundido. • Estados sólido-líquido reversibles. • Es posible la recuperación de los desperdicios. • Hay una temperatura máxima de uso. • Al tratar el material fundido se orientan, por lo común, las cadenas del polímero.	• Se usan polímeros líquidos o gomosos de menor peso molecular en la conformación. • Endurecen por reacción química, con frecuencia por formación de enlaces cruzados de las cadenas. • El líquido se convierte irreversiblemente en un sólido. • No pueden recuperarse directamente los desperdicios. • Muchas veces pueden soportar altas temperaturas. • Pueden manejarse con baja orientación.

A los elastómeros también se les suele clasificar como un tipo de plástico; en la siguiente tabla se presenta una comparación entre los diferentes tipos de plásticos, tomando en cuenta a los elastómeros.

Tabla 4. Comparación Entre las Diferentes Clases de Plásticos [22,23].

Clase	Termoplásticos	Termorrígidos	Elastómeros
Estructura	Macromoléculas lineales o ramificadas.	Normalmente son macromoléculas muy entrecruzadas.	Normalmente son macromoléculas ligeramente entrecruzadas.
Aspecto físico	Semicristalinos: son lechosos u opacos, solo las películas delgadas son transparentes. Amorfos: incoloros, claros; presentan transparencia cuando no tienen aditivos; van de duros a elásticos.	Duros, normalmente contienen cargas y son opacos, sin cargas son transparentes.	Poseen elasticidad tipo caucho, por lo que pueden ser estirados.
Densidad (g/cm³)	Semicristalinos: 0.9- 1.4 Amorfos: 0.9- 1.9	Sin carga: 1.2- 1.4 Con carga: 1.2- 2.0	0.8- 1.3
Comportamiento al calor	Materiales blandos, se hacen transparentes al fundirse	Permanecen duros; son dimensionalmente estables, por lo que llegan casi a la descomposición química.	No fluyen hasta temperaturas próximas a la descomposición química.
Comportamiento a los disolventes	Semicristalinos: pueden hincharse, difíciles de disolver en frío, pero suelen disolverse en caliente. Amorfos: Solubles en disolventes orgánicos.	Son insolubles, y pueden presentar un ligero hinchamiento.	Insolubles, pero se hinchan.

1.3.6 Polímeros en la modificación de asfalto.

Como se mencionó anteriormente, los agentes modificadores más empleados para la modificación de asfalto son los polímeros; y específicamente hablando, los copolímeros. Estos materiales son utilizados en el asfalto no sólo como modificador, sino también como estabilizador, ya que puede mejorar la dispersión de aquellos

modificadores, que no sean completamente estables por sí solos en la mezcla asfáltica.

De estos copolímeros se derivan los plastómeros y elastómeros. Los plastómeros son aquellos que al ser sometidos a un esfuerzo, éste sobrepasa la tensión de fluencia, por lo que no vuelve a recuperar su forma original. Dentro de este tipo tenemos los copolímeros [24]:

- EVA: etileno-acetato de vinilo.
- EMA: Etileno-acrilato de metilo
- PE: (polietileno).
- PP: (Polipropileno).
- Poliestireno.

Los elastómeros son aquellos que, al ser sometidos a un esfuerzo, pueden volver a su forma original cuando éste deja de ser aplicado. Dentro de este tipo tenemos los copolímeros:

- Naturales: caucho natural, celulosa, ceras y arcillas.
- SBS: (estireno-butadieno-estireno) o caucho termoplástico.
- SBR: Cauchos sintéticos del 25% de Estireno y 75% de butadieno.
- EPDM: (polipropileno atáctico).

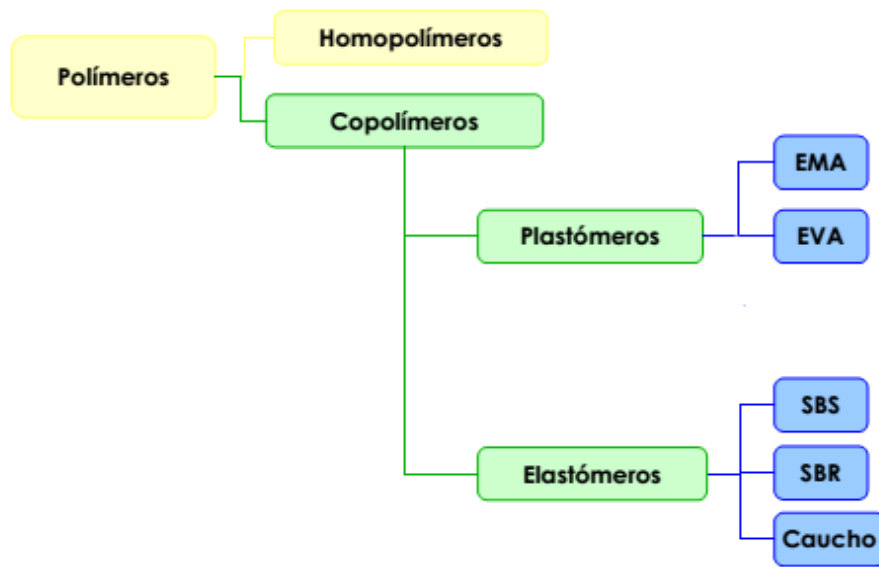


Figura 8. Copolímeros más Empleados en la Modificación de Asfalto y su Clasificación [24].

Los asfaltos modificados con polímeros están constituidos por dos fases, una formada por el polímero hinchado y la otra por el asfalto. Cuando la concentración de polímero es baja existe una matriz continua de asfalto que actúa como medio disperso para el polímero; pero si la concentración de polímero aumenta se produce una inversión de fases, lo que provoca que la fase continua sea constituida por el polímero.



Cantidad relativa de polímero B (Coloración azul) en la mezcla.



El asfalto en color amarillo.

Figura 9. Efecto de la Concentración de Polímero en el Asfalto Modificado [24].

1.3.6.1 Copolímero estireno-butadieno SBR.

Un polímero SBR, es un copolímero random o estadístico, esto quiere decir que son copolímeros cuya composición es aleatoria; está compuesto por estireno y butadieno, y son obtenidos principalmente por polimerización en emulsión. Presenta propiedades elastoméricas que le otorgan resiliencia, además cuentan con buena compatibilidad con el asfalto. Sus propiedades mecánicas son intrínsecamente bajas, pero pueden ser mejoradas con una vulcanización. Estos hules comerciales suelen contener un 25% de estireno y un 75% de butadieno [1,18].

Éste copolímero otorga al asfalto no modificado una mejora en sus propiedades, las cuales son:

- Resistencia a la fatiga.
- Resistencia a la deformación.
- Resistencia a la rotura térmica.
- Menor susceptibilidad a la temperatura.
- Resistencia al envejecimiento.
- Incrementa la adhesión entre el asfalto y el agregado, lo que reduce el desprendimiento de éste.

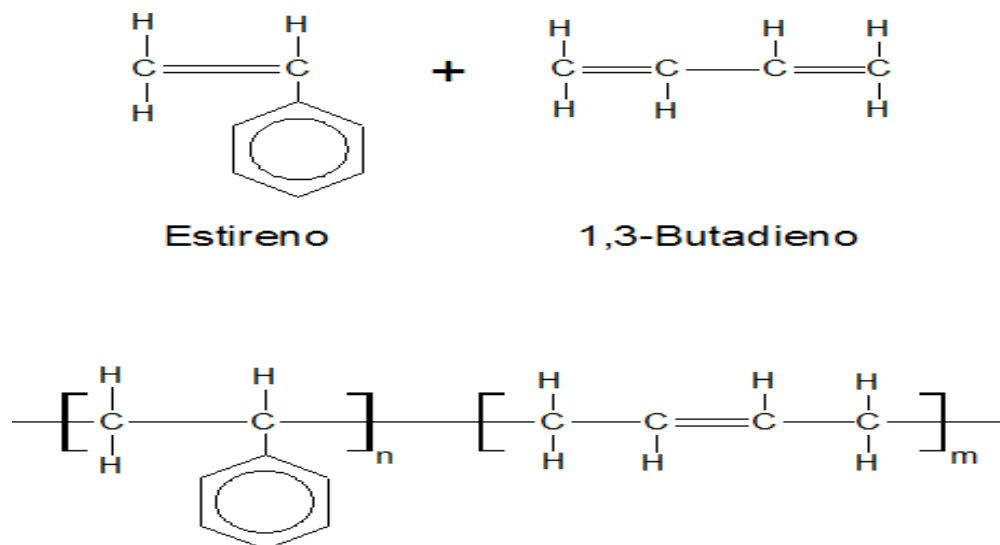


Figura 10. Copolímero Estireno-Butadieno [25].

Hay que señalar que este copolímero es considerado un hule o caucho sintético, por lo que algunas de sus aplicaciones son para mejorar materiales en los que típicamente se utilizaba el caucho natural. Las aplicaciones de este hule sintético, por orden de importancia, son las siguientes [1,25]:

- Llantas.
- Espumas.
- Empaques.
- Suelas para zapatos.
- Aislamiento de alambres y cables naturales.
- Mangueras.

A continuación, se presentan las diferencias entre algunas características del caucho natural y del sintético.

Tabla 5. Comparación Entre las Características del Caucho Natural y el Caucho Sintético [25].

Propiedades	Caucho Natural	Caucho sintético SBR
Rango de Dureza (shore A)	20-90	40-90
Resistencia a la rotura	Buena	Regular
Resistencia abrasiva	Excelente	Buena
Resistencia a la compresión	Buena	Excelente
Permeabilidad a los gases	Regular	Regular

1.3.6.2 Solprene® 1205.

El Solprene® 1205 es un copolímero lineal de bloques aleatorios de estireno-butadieno que tiene un 25% de contenido de estireno, del cual el 17.5% está presente como un bloque de poliestireno [26].

El Solprene® 1205 es un excelente modificador para asfalto, también es utilizado en la formulación de masillas, selladores, como modificador de resinas

termoplásticas y en formulaciones de adhesivos. Posee una buena resistencia a bajas temperaturas.

1.4 Técnicas de caracterización.

Estas técnicas son utilizadas para medir propiedades específicas, y por tanto caracterizar las muestras de estudio de una forma práctica. En el caso del asfalto, estas técnicas están estandarizadas por las normas ASTM. Estas normas son utilizadas para caracterizar también a los asfaltos modificados, y como una referencia para cuando se trabaja con maltenos, solos o modificados.

1.4.1 Punto de ablandamiento.

Esta prueba se utiliza para determinar la temperatura a la cual un material comenzará a fluir. Lo cual nos da un parámetro de cómo se comportará nuestro material a altas temperaturas.

La temperatura de ablandamiento, es usualmente determinada por el método de anillo y bola, norma ASTM D36 [27]. El método consiste en llenar un anillo de latón de 20 mm de diámetro interno, con asfalto fundido. Posteriormente el anillo con la muestra preparada, se suspende en un baño de agua o etilenglicol, dependiendo del rango de temperatura esperado; sobre la muestra se coloca un balón de acero de 9.5 mm de diámetro y $3.5 \text{ g} \pm 0.05 \text{ g}$. El baño es calentado con una velocidad de $5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ por minuto y se toma la temperatura en el momento que la muestra fluye y permite que el balón recorra una distancia ascendente de 25 mm, esta distancia está dada por una lámina metálica colocada a esa distancia en la parte inferior de donde se colocó la muestra.

1.4.2 Prueba de penetración.

Esta prueba se realiza con un penetrómetro, con el fin de determinar la dureza y consistencia de la mezcla. Según la norma ASTM D5 [28], la muestra a la que se le aplicará la prueba debe estar a $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$, y los valores de penetración se obtienen del efecto de dejar caer, sobre la superficie de la muestra y por efecto de la gravedad, una aguja estandarizada que posee una carga de 100 g, esta carga se aplica

durante 5 segundos; al finalizar este tiempo se obtiene la medida de penetración que está expresada en decimas de milímetro.

La aguja es de acero inoxidable resistente a la temperatura, debe tener entre 1.00 y 1.02 mm de diámetro, y 50.8 mm largo más 6.35 mm de la punta.

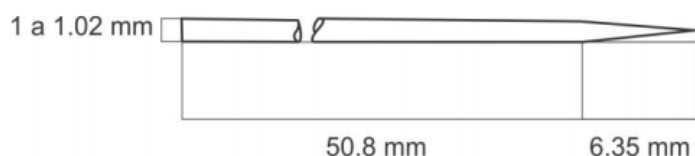


Figura 11. Dimensiones de la Aguja para la Prueba de Penetración [29].

1.4.3 Prueba de segregación bajo condiciones de almacenamiento.

Esta prueba se realiza con el fin de analizar la estabilidad de una mezcla. Según la norma ASTM D7173 [30], que habla de mezclas asfalto/polímero, indica que la prueba debe realizarse emulando condiciones de almacenamiento estático, y con el fin de determinar el grado de compatibilidad de la base asfáltica con el polímero; esto se logra comparando los resultados obtenidos de analizar las partes superior e inferior de la muestra que fue sometida a la prueba.

La prueba consiste en colocar una muestra de la mezcla asfalto/polímero dentro de un tubo de aluminio, que posteriormente será colocado en un horno o estufa hasta alcanzar una temperatura de 180 °C, la cual se mantendrá constante durante 24 horas, procurando tener las condiciones estáticas, para emular el almacenamiento. Al terminar el periodo de tiempo indicado, la muestra es cortada en dos partes, la superior e inferior, denominadas “cabeza” y “cola” respectivamente.

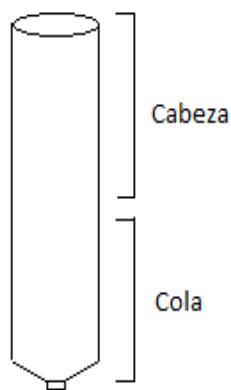


Figura 12. Esquema del Tubo para la Prueba de Segregación.

1.4.4 Viscosidad.

La viscosidad es una de las medidas más importantes al momento de caracterizar un líquido, ya que la viscosidad representa la resistencia de un líquido a fluir.

Al tener un parámetro de viscosidad, podemos predecir de qué forma se va a comportar el material al momento de ser procesado y si puede o no cumplir con su función final.

En el desarrollo industrial, caracterizar un fluido es esencial, ya que es una herramienta que nos permite:

- Determinar propiedades funcionales.
- Diseñar operaciones básicas, como mezclado, bombeo y envasado.
- Llevar el control de calidad.
- Tener un parámetro de consumo, ya que las características del fluido se pueden asociar con ciertas propiedades organolépticas, como la “textura”.

1.4.4.1 Factores que influyen en la viscosidad.

La resistencia de un fluido depende de dos factores importantes:

- Las fuerzas de cohesión entre las moléculas.
- La rapidez de transferencia de cantidad de movimiento molecular.

Es la cohesión la que parece ser la causa más predominante de la viscosidad en líquidos. La viscosidad también guarda una relación con la temperatura, cuando se aumenta la temperatura de un líquido, aumenta la energía cinética de sus moléculas haciendo que las fuerzas de cohesión disminuyan en magnitud provocando una disminución en la viscosidad.

Otros factores que influyen en la viscosidad de fluido son:

- Velocidad de deformación: Los fluidos se deforman de manera continua cuando se encuentran sometidos a un esfuerzo cortante; en materiales como los plásticos, el cambio de la velocidad de deformación influye en su viscosidad.
- Presión: La viscosidad aumenta con la presión, sin embargo, los cambios son bastante pequeños para presiones distintas a la atmosférica.
- Degradación: Este factor está asociado al desgaste del material cuando se encuentra en uso o expuesto a ciertas condiciones.
- Aditivos: Cuando a un material se le agrega una carga, relleno o polímero suele sufrir un cambio relevante en su viscosidad.

1.4.4.2 Clasificación de fluidos.



Figura 13. Diagrama de Clasificación de los Fluidos.

Los fluidos pueden clasificarse típicamente en newtonianos y no newtonianos. Los fluidos newtonianos cumplen con una relación lineal entre el esfuerzo cortante y la rapidez de doformacion, es decir mantienen una viscosidad constante.

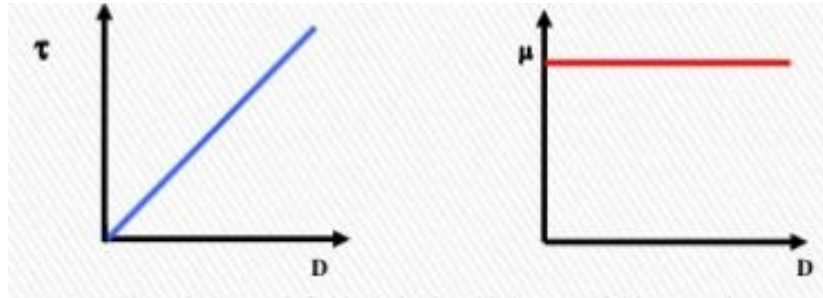


Figura 14. Curva de Fluidez y Viscosidad Para Líquidos Newtonianos [31].
Izquierda (Curva de Fluidez): Esfuerzo cortante vs Rapidez de Deformación.
Derecha (Curva de Viscosidad) Viscosidad vs Rapidez de Deformación.

Por otra parte, los fluidos no newtonianos, no poseen una viscosidad constante, sino que ésta varía en relación al esfuerzo aplicado, velocidad de deformación e inclusive con el tiempo.

Los fluidos no newtonianos se pueden clasificar de la siguiente forma:

- Dilatante: La viscosidad aumenta a medida que aumenta el esfuerzo de corte al cual es sometido el fluido.

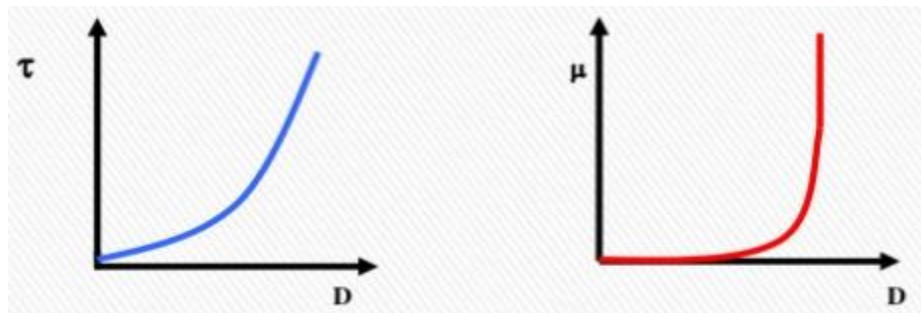


Figura 15. Curva de Fluidez y Viscosidad Para Líquidos Dilatantes [31].
Izquierda (Curva de Fluidez): Esfuerzo cortante vs Rapidez de Deformación.
Derecha (Curva de Viscosidad) Viscosidad vs Rapidez de Deformación.

- Plástico o plástico de Bingham: Estos fluidos presentan un valor umbral de esfuerzo de corte, esto quiere decir, que requieren de una fuerza mínima que es necesaria sobrepasar para que el fluido se ponga en movimiento.

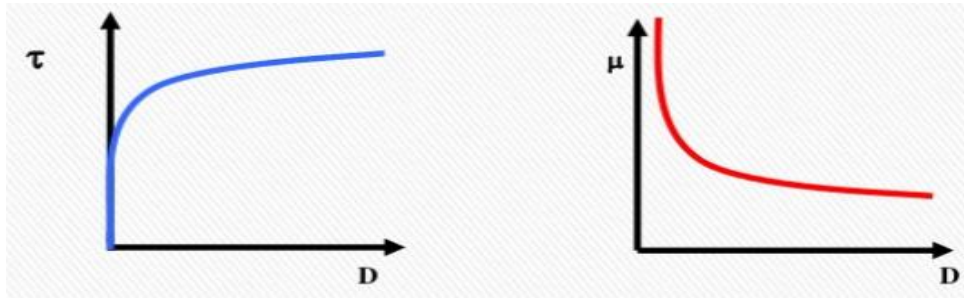


Figura 16. Curva de Fluidez y Viscosidad Para Líquidos Plásticos [31].
Izquierda (Curva de Fluidez): Esfuerzo cortante vs Rapidez de Deformación.
Derecha (Curva de Viscosidad) Viscosidad vs Rapidez de Deformación.

- Pseudoplástico: La viscosidad disminuye a medida que aumenta el esfuerzo de corte sobre el fluido.

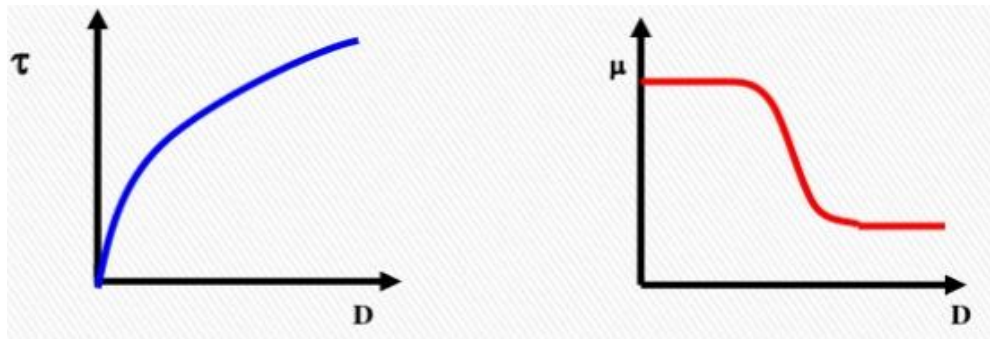


Figura 17. Curva de Fluidez y Viscosidad Para Líquidos Psudoplásticos [31].
Izquierda (Curva de Fluidez): Esfuerzo cortante vs Rapidez de Deformación.
Derecha (Curva de Viscosidad) Viscosidad vs Rapidez de Deformación.

1.4.5 Microscopía de fluorescencia.

La fluorescencia, es un tipo de luminiscencia que se produce cuando una sustancia es excitada por una radiación luminosa. La sustancia excitada produce una longitud de onda de luz más grande que la que recibe. Cabe destacar que no todos los materiales son fluorescentes.

Es en este principio en el que se basa la microscopia de fluorescencia. La sensibilidad y las ventajas de ésta técnica dependen de la naturaleza del material estudiado. El asfalto y los maltenos son materiales difíciles de analizar con esta técnica ya que poseen una textura y coloración variable, además, son materiales que no presentan fluorescencia; sin embargo, los aditivos agregados, suelen poseer

ésta propiedad, por lo que la técnica puede ser utilizada para tener una referencia de cómo el aditivo se distribuye dentro de la mezcla [3].

.

2 Metodología de trabajo.

2.1 Separación del asfalto (obtención de un lote de maltenos).

Sustancias:

- Asfalto comercial PG64-22.
- n-Heptano grado industrial.
- Grasa de silicón.

Materiales y equipos:

- | | |
|--|--|
| • Vaso de precipitados de 500 mL. | • Prensa y empaque de hule para la tapa del reactor. |
| • Balanza granataria. | • Agitador magnético. |
| • Dos soportes universales de metal. | • Termómetro digital marca Barnant 90. Modelo 600-2830. |
| • Abrazadera de metal con mango. | • Matraz Kitasato de 250 mL. |
| • Refrigerante de vidrio, de bocas esmeriladas 24/40. | • Bomba de vacío. |
| • Te de destilación, de bocas esmeriladas 24/40. | • Embudo Büchner. |
| • Reactor de 4 L con tapa de tres bocas esmeriladas 24/40. | • Papel filtro. |
| • Tapones. | • Charolas de metal. |
| | • Parrilla eléctrica-magnética de calentamiento con agitación. Marca Barnstead-Thermolyne. |

Para la siguiente metodología se siguió el procedimiento descrito por las normas ASTM D3279 y ASTM D4124.

Para el proceso de separación:

- Se obtiene una muestra de 300 g de asfalto, para ello, el asfalto debe ser fundido a una temperatura aproximada de 90 °C. Para medir el peso de la muestra, se coloca un vaso de precipitados de 500 mL en una balanza

granataria y el asfalto fundido es vertido en este lentamente hasta obtener 300 g de muestra.

- La muestra de asfalto es colocada en el reactor de vidrio, con una proporción de 10 mL de disolvente (n-heptano) por 1.0 g de asfalto.
- Para realizar la digestión, el reactor con la muestra y el disolvente, es colocado en una parrilla de calentamiento con agitación magnética, y operado durante una hora a temperatura de ebullición (83°C), agitación constante y reflujo, el cual se obtiene con ayuda de un refrigerante en posición vertical, como se muestra en la figura 18.

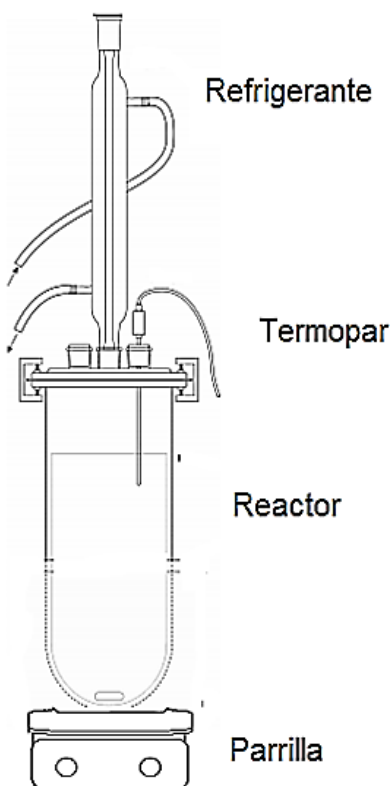


Figura 18. Equipo Para el Proceso de Digestión.

- Una vez concluido el proceso de digestión, el reactor se deja enfriar y se mantiene en reposo por 12 horas, con el fin de favorecer la precipitación de asfaltenos y la disolución de los maltenos en el n-heptano.
- Después del reposo el contenido del reactor es filtrado al vacío. Para la filtración se utiliza un matraz kitasato y un embudo büchner, conectado a una

trampa que se encuentra conectada a una bomba de vacío, como se muestra en la figura 19; la trampa se utiliza con el fin de prevenir daños en la bomba.

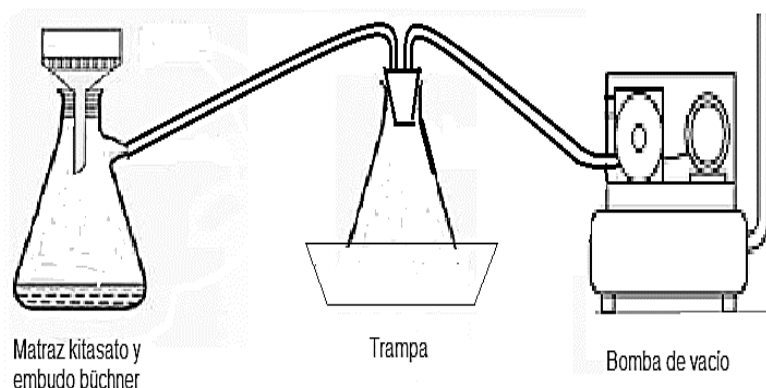


Figura 19. Sistema de Filtración.

En el embudo Büchner se coloca papel filtro con el fin de recolectar los asfaltenos, el papel filtro es cambiado una o dos veces para favorecer la filtración, ya que una pequeña porción de maltenos es absorbida por el papel filtro, dificultando la filtración.

- Después de la filtración se secan los asfaltenos, para esto el papel filtro con los asfaltenos es colocado en una parrilla a 125°C por 24 horas, constatando que alcanzó un peso constante. Con esto se determinó la proporción de maltenos y asfaltenos presentes en el asfalto utilizado.

Tabla 6. Composición del Asfalto Empleado.

Composición	% en peso
Asfaltenos	23.9
Maltenos	76.1



Figura 20. Apariencia de los Asfaltenos (Izquierda) y Maltenos (Derecha).

- Para la obtención de los maltenos, la solución de maltenos en n-heptano que fue filtrada, es sometida a destilación con el equipo que se muestra en la figura 21, con el fin de recuperar el disolvente y obtener los maltenos secos. Durante la destilación la temperatura de ebullición de la mezcla fue de 83 °C.
- Al concluir la destilación (cese del goteo), se continúa el calentamiento por una hora, para secar completamente los maltenos que permanecieron en el fondo del reactor, posteriormente los maltenos ya secos se trasladan a una charola metálica para reservarlos.

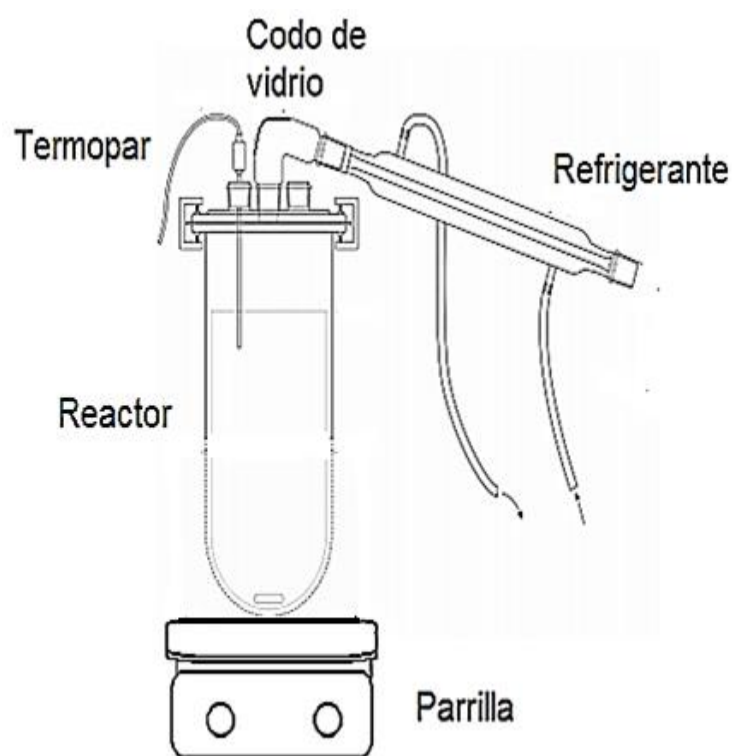


Figura 21. Equipo de Destilación.

Dada la capacidad del reactor, el estimado de maltenos requeridos para realizar las pruebas, y con el fin de partir de un lote homogéneo de maltenos, se tuvieron que obtener y mezclar 5 lotes de maltenos, todos obtenidos por medio del proceso mencionado anteriormente.

Además de los 5 lotes antes mencionados fue necesario obtener 3 lotes adicionales, para realizar las mezclas maltenos/microesfera de sílice (5% m/m)/Solprene 1205,

al 1% y 2% m/m de copolímero, y para realizar las referencias de las mezclas maltenos/Solprene 1205 al 1% y 2% m/m.

2.2 Elaboración de mezclas por el método de mezclado en caliente.

Sustancias:

- Maltenos.
- Solprene 1205.
- Microesfera de sílice Microsil 200S.
- Aceite para automóvil (SAE 40). Resistente a la degradación a más de 200 °C.

Materiales y equipos:

- | | |
|--|---|
| • Balanza granataria. | • Abrazadera de metal con mango. |
| • Balanza digital. | • Propela de acero inoxidable. |
| • Recipientes cilíndricos metálicos con 6.5 cm de diámetro y 8.0 cm de altura. | • Motor eléctrico. |
| • Recipientes cilíndricos metálicos para el baño de aceite. | • Parrilla eléctrica. |
| • Dos soportes universales de metal. | • Termómetro digital marca Barnant 90. Modelo 600-2830. |
| | • Controlador de temperatura. |
| | • Regulador de voltaje. |

Con este método se realizaron las mezclas de maltenos/microesfera de sílice, maltenos/microesfera de sílice/Solprene 1205 y maltenos/Solprene 1205, en las siguientes proporciones:

Tabla 7. Composición Másica de las Mezclas.

Tipo de mezcla	% m/m de maltenos	% m/m de microesfera de sílice	% m/m de Solprene 1205.
Blanco	100		
Maltenos/Microesfera de Sílice	95	5	
	90	10	
	85	15	
Maltenos/Microesfera de Sílice/Solprene 1205	94	5	1
	93	5	2
	89	10	1
	88	10	2
	84	15	1
	83	15	2
Maltenos/Solprene 1205	99		1
	98		2

En la tabla anterior, las mezclas están ordenadas según fueron elaboradas. Las mezclas maltenos/microesfera de sílice/Solprene 1205, fueron elaboradas después de comprobar la estabilidad de las mezclas maltenos/microesfera de sílice.

Una muestra en “blanco” fue sometida al mismo procedimiento, con el fin de tener una referencia de la historia térmica a la que es sometida la mezcla durante este proceso.

Para elaborar las mezclas por este método:

- Se funden los maltenos y se colocan en un recipiente cilíndrico metálico, pesando con la balanza granataria la cantidad correspondiente de maltenos para cada mezcla.
- Con la balanza digital se pesa la microesfera de sílice y/o el Solprene 1205 correspondiente para cada mezcla.

- El recipiente metálico que contiene los maltenos se coloca en un baño de aceite para calentarlo gradualmente hasta alcanzar una temperatura de 160°C, para esto se debe montar el equipo de acuerdo a la figura 22, una vez que se alcanza esta temperatura se comienza el mezclado manteniendo una agitación constante de 250 rpm y se agrega la microesfera de sílice y/o el Solprene 1205 (en un tiempo que va de entre 30 a 50 minutos).
- Después de agregar la microesfera de sílice y/o el Solprene 1205, la mezcla permanece 1 hora en condiciones constantes de temperatura y mezclado, 160°C y 250 rpm respectivamente.
- Cuando se concluye la hora de mezclado, el recipiente con la muestra es retirado del baño y mientras ésta continúa a 160 °C se llena una charola pequeña metálica (para prueba de penetración), un anillo estandarizado (para prueba de ablandamiento) y tres tubos metálicos (uno para viscosidad y dos para estabilidad).

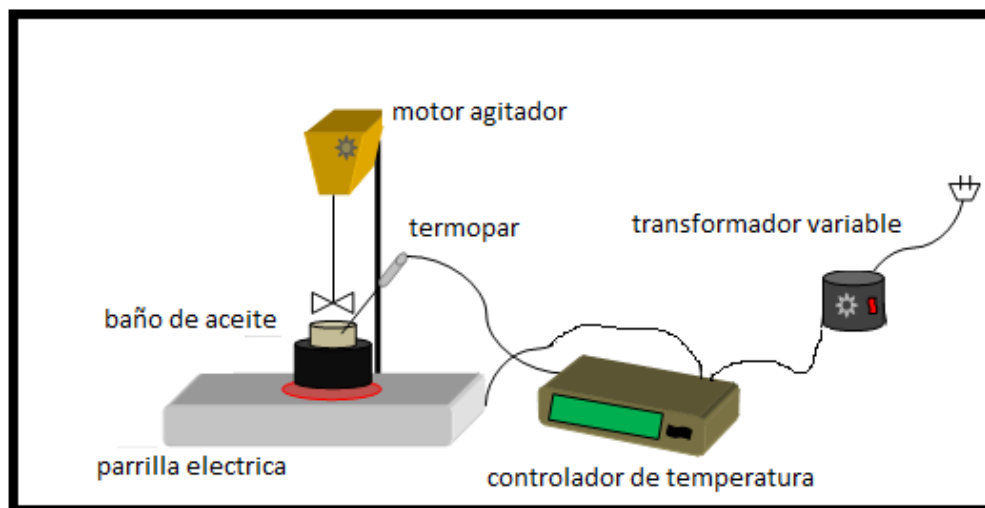


Figura 22. Equipo para la Elaboración de Mezclas por el Método de Mezclado en Caliente [1].

2.3 Caracterización termo-mecánica de las mezclas por los métodos de temperatura de ablandamiento y penetración.

2.3.1 Prueba de ablandamiento.

Sustancias:

- Maltenos y maltenos modificados.
- Grasa de silicón.
- Agua y hielo.

Materiales y equipos:

- Charola metálica.
- Vaso de precipitados de 1000 mL.
- Agitador magnético.
- Termómetro digital marca Barnant 90. Modelo 600-2830.
- Parrilla eléctrica-magnética de calentamiento con agitación. Marca Barnstead-Thermolyne.
- Anillo estandarizado para la prueba de ablandamiento.
- Anillo centrador estandarizado para la prueba de ablandamiento.
- Balín estandarizado para la prueba de ablandamiento.
- Columpio o rack estandarizado para la prueba de ablandamiento.
- Penetrómetro.
- Elevador mecánico.
- Aguja estandarizada para la prueba de penetración.

Esta prueba se llevó a cabo tomando como referencia el protocolo ASTM D36:

- Para preparar las muestras, es necesario colocar una capa fina de grasa de silicón sobre una placa de plástico. El anillo es colocado sobre la placa de plástico y es llenado con la mezcla fundida correspondiente a la que se le realizará la prueba; a esta muestra se le deja reposar por un día. Después del reposo la muestra es “cortada” por la parte superior del anillo para generar una superficie uniforme, esto quiere decir que la muestra no debe desbordarse ni superar la altura del anillo, como se muestra en la figura 23.

- En un vaso de precipitados de 1000 mL, se colocan 600 mL de agua, que con ayuda de un poco de hielo se lleva a una temperatura de 10 °C.
- Se colocan los anillos estandarizados con las muestras en el rack y se centra el balón con la ayuda del anillo centrador.
- Se sumerge el rack con las muestras en el baño de agua; dicho baño se calienta con una parrilla eléctrica-magnética con una tasa de 0.1°C/min con agitación muy suave (usando un agitador magnético) para obtener una temperatura homogénea en todo el líquido.
- El contenido del anillo se empieza a ablandar a medida que aumenta la temperatura, hasta que el balón envuelto en los maltenos 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) de la muestra.

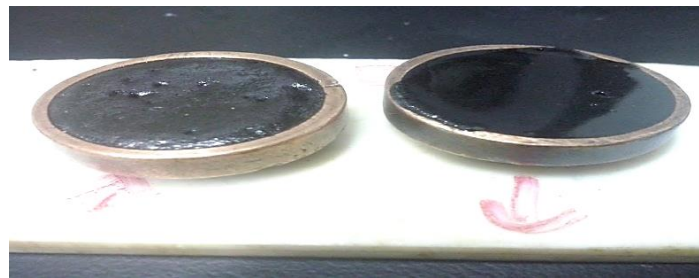


Figura 23. Anillos Preparados con Muestra para la Prueba de Temperatura de Ablandamiento.

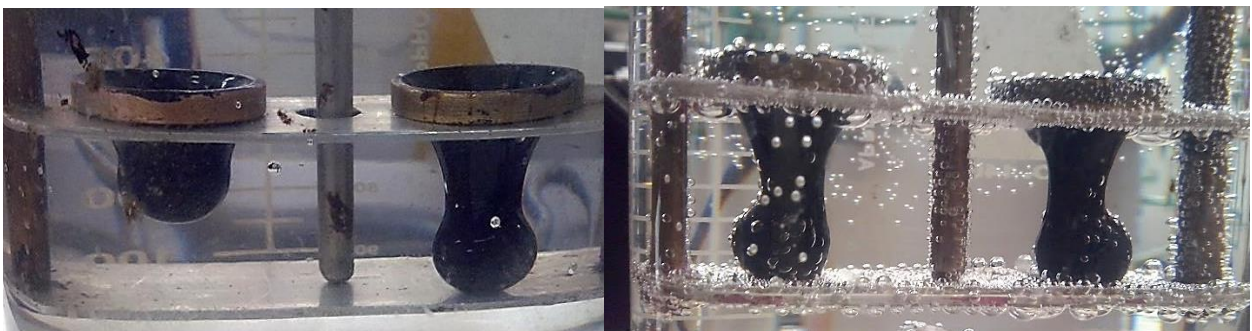


Figura 24. Imágenes de la Prueba de Temperatura de Ablandamiento.

2.3.2 Prueba de penetración.

Esta prueba se llevó a cabo tomando como referencia el protocolo ASTM D5:

- La charola metálica que contiene la muestra que se analizará se coloca en un baño de hielo por una hora para que la temperatura sea uniforme en toda la muestra. Las pruebas se realizaron a una temperatura de $2^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$.
- Se inserta y se fija la aguja al penetrómetro. Luego el aparato es ajustado hasta que la lectura de penetración sea igual a cero.
- Con ayuda de un elevador mecánico o “gato”, la altura de la muestra es ajustada hasta que la aguja toque ligeramente la superficie de la muestra.
- El seguro es liberado durante 5 segundos presionando el mango del penetrómetro de forma constante; cuando termina el tiempo se deja de aplicar presión sobre el mango y se toma la lectura.
- Después de tomar la medición, se baja la muestra con ayuda del gato. La aguja se limpia con una franela empapada en n-heptano, de arriba hacia abajo en forma vertical y la muestra se regresa al baño de hielo.
- Los pasos antes mencionados se repiten 5 veces para cada muestra. Cada prueba debe hacerse en distintas regiones de la superficie.

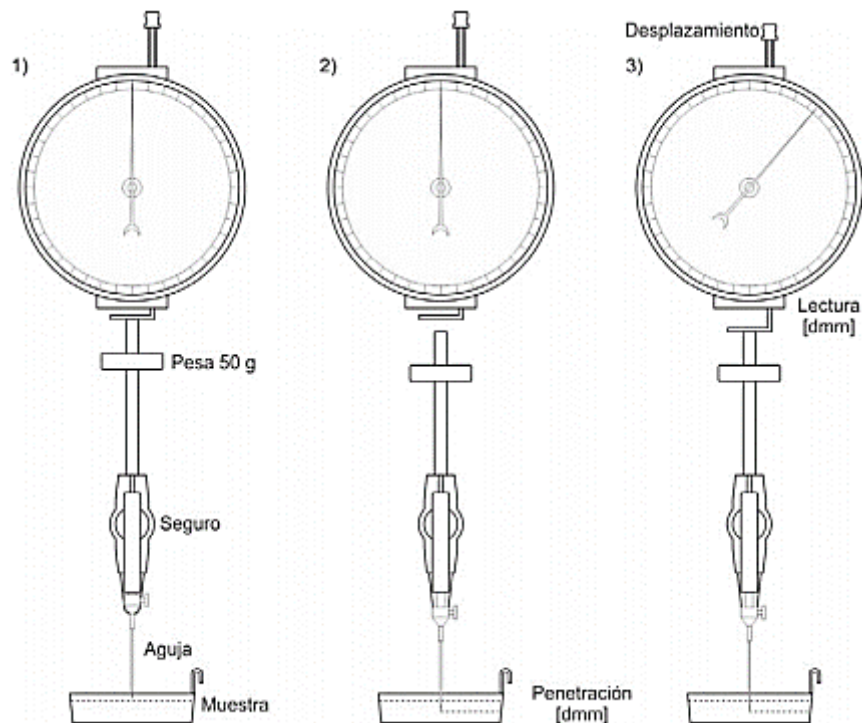


Figura 25. Equipo para la Prueba de Penetración [4].



Figura 26. Charolas con Muestras para la Prueba de Penetración.

2.4 Determinación de la viscosidad de las muestras.

Esta prueba se realizó con el fin de verificar cómo los modificadores mejoran las propiedades de los maltenos por comparación de su viscosidad.

Para esta prueba se utilizó un viscosímetro Brookfield:

- El portamuestras se colocó en un sistema de calentamiento enchaquetado denominado termocelda (horno), para mantenerlo a temperatura constante de 100 °C.
- Cuando la muestra se encuentra cercana a los 100 °C, se enciende el viscosímetro para colocar el husillo, y con ayuda del elevador mecánico o “gato” se eleva el horno para hundir el husillo en la muestra y centrarlo; el equipo queda montado como se muestra en la figura 27.
- Se enciende el motor del viscosímetro.
- Para realizar la curva que caracteriza de la muestra se cambian las revoluciones por minuto y se toman las lecturas de torque y viscosidad.



Figura 27. Viscosímetro Brookfield para la Determinación de la Viscosidad [32].

2.5 Prueba de segregación bajo condiciones de almacenamiento. Determinación de la estabilidad de la mezcla.

Esta prueba se llevó a cabo siguiendo el protocolo ASTM D36:

- Para realizar la prueba se llena un tubo metálico con la muestra fundida y es enfriado rápidamente.
- Los tubos ya enfriados son colocados en un baño de aceite con ayuda de un alambre, como se muestra en la figura 29, y se mantiene a una temperatura constante de 160 °C por 3 horas.
- Terminado el tiempo de la prueba los tubos son retirados del baño y se enfrían rápidamente.
- El tubo es cortado en dos partes: cabeza y cola.
- Cada parte es fundida por separado y se prepararán un anillo y una charola metálica, para las pruebas de ablandamiento y penetración respectivamente.

Con los resultados de las pruebas de ablandamiento y penetración, se realiza una comparación entre las denominas cabeza y cola, y dependiendo de la diferencia entre cada parte se tiene una referencia de qué tan estable es la mezcla.

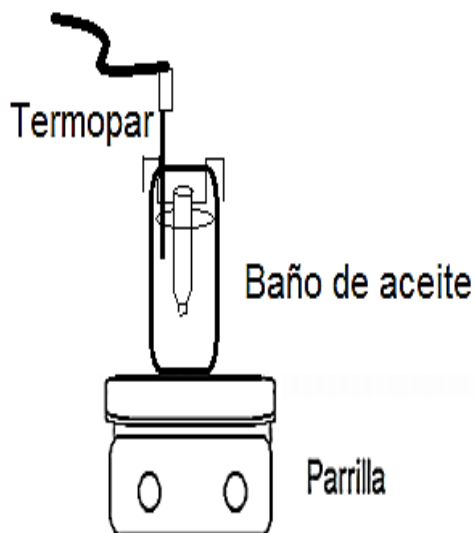


Figura 28. Equipo para la Prueba de Segregación Bajo Condiciones de Almacenamiento.

2.5.1 Estabilización de las mezclas maltenos/microesfera de sílice.

Después de las pruebas de segregación, las mezclas maltenos/microesfera de sílice, que resultaron no ser estables, fueron estabilizadas agregando un porcentaje de 1% y 2% de polímero SBR comercial Solprene 1205 ®. Como se mencionó, para realizar la estabilización, se prepararon las mezclas con el método de mezclado en caliente, según lo descrito anteriormente y en las proporciones mencionadas en la tabla 7. Con el fin de comprobar que las mezclas mejoraron su estabilidad, fueron sometidas a todas las pruebas ya descritas; ablandamiento, penetración, viscosidad y segregación.

2.6 Microscopía de fluorescencia.

La microscopía de las muestras se efectuó en un microscopio de fluorescencia Carl-Zeiss, KS 300, a temperatura ambiente y aumento de 20X; la luz ultravioleta es

emitida por una lámpara HB 50 AC. e incide sobre la muestra de aproximadamente 20 g. Dado el principio de la microscopía de fluorescencia, esta luz es reemitida por el material, en una longitud de onda diferente a la que incide sobre éste, lo cual permite apreciar la dispersión de los modificadores dentro de la mezcla, ya que los maltenos sólo absorben la luz pero no la emiten.

La luz emitida por el material proporciona una imagen que requiere ser primero enfocada, y posteriormente es visualizada en una computadora con ayuda del software Oxivision Real 4.6.



Figura 29. *Microscopio de Fluorescencia*[3].

3. Resultados y análisis.

3.1 Mezclas maltenos/microesfera de sílice.

3.1.1 Temperatura de ablandamiento.

En la tabla 8 se comparan los resultados de las pruebas de temperatura de ablandamiento que se llevaron a cabo para el lote de maltenos, con y sin tratamiento térmico. Este tratamiento es similar al que sufrieron los maltenos durante la elaboración de las mezclas maltenos/microesfera de sílice (MES), ya que durante la elaboración de las mezclas, los maltenos se ven sometidos al tratamiento térmico propio de la elaboración, es por ello, que la muestra de maltenos que se utiliza como referencia para comparar todas las mezclas es la de los maltenos sometidos a tratamiento térmico.

Tabla 8. Resultados de las Pruebas de Temperatura de Ablandamiento para los Maltenos con y sin tratamiento Térmico.

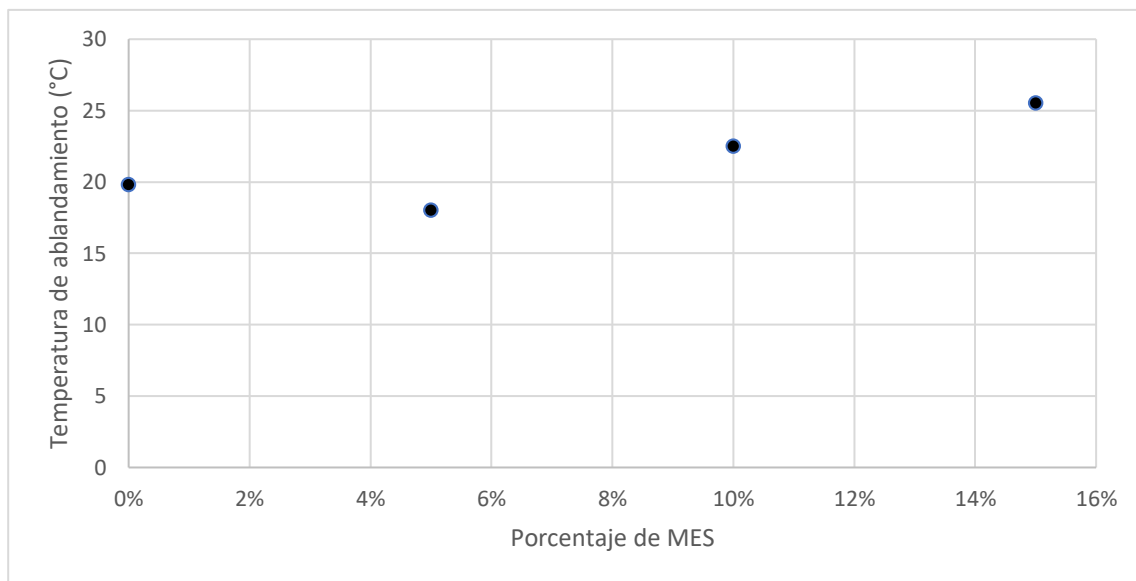
% MES	Temperatura de ablandamiento (°C)	Nota:
0%	19.8	Este resultado corresponde a la muestra de maltenos que fue sometida al tratamiento térmico.
0%	18.3	Maltenos sin tratamiento térmico.

En la tabla 9 se presentan los resultados de las pruebas de temperatura de ablandamiento que se llevaron a cabo para las mezclas maltenos/microesfera de sílice (MES). Como se puede observar, existe una mejora en cuanto a la resistencia térmica de los maltenos conforme se aumenta el porcentaje de la MES; sin embargo, la muestra de maltenos que fue sometida al tratamiento térmico, presenta una mejor resistencia térmica respecto a la mezcla modificada con 5% de MES. Se que durante el tratamiento térmico, los maltenos pierden compuestos volátiles ligeros que no se lograron perder durante el primer proceso de secado, esto debido a que la MES absorbe los aceites más ligeros presentes en los maltenos, impidiendo su evaporación, efecto que no se presenta en los maltenos sin modificar, siendo más fácil las pérdidas de compuestos ligeros por evaporación.

Tabla 9. Resultados de las Pruebas de Temperatura de Ablandamiento para las Mezclas Maltenos/Microesfera de sílice.

% MES	Temperatura de ablandamiento (°C)
0%	19.8
5%	18
10%	22.5
15%	25.5

En la gráfica 1, se presentan los datos anteriores, y en ella se logra apreciar de mejor manera el efecto mencionado anteriormente, con respecto al tratamiento térmico y la interferencia de la MES, además se observa que la temperatura de ablandamiento aumenta en relación con el aumento en el porcentaje de MES en la mezcla.



Gráfica 1. Temperatura de Ablandamiento. Mezclas Maltenos/Microesfera de Sílice.

3.1.2 Penetración.

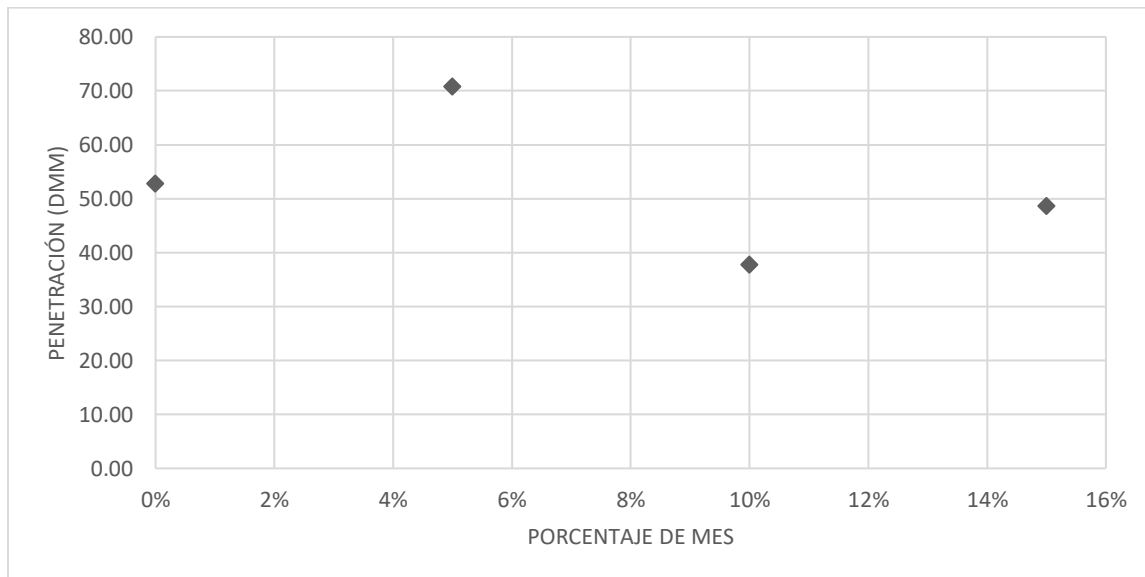
En la tabla 10 se presentan los resultados obtenidos de la prueba de penetración para las mezclas maltenos/microesfera de sílice.

**Tabla 10. Resultados de las Pruebas de Penetración para las Mezclas
Maltenos/Microesfera de sílice.**

%MES	Mediciones (dmm)					Promedio	Notas:
0%	55	50	53	50	56	52.80	Muestra con tratamiento térmico.
5%	71	69	70	71	73	70.80	
10%	32.33	37.67	43.33			37.78	En estas muestras se realizaron 15 mediciones y se reportan 3 promedios, debido a que sobre la superficie de la muestra se percibía que había diferencias significativas, que dependían de la zona de la superficie (3 zonas aparentes).
15%	36.25	51.75	58			48.67	

Nota: Las decimas de milímetro se utilizan típicamente para reportar las mediciones de la prueba de penetración, sin embargo, estas no son aceptadas por la NOM-008-SCFI (Sistema General de Unidades de Medida).

En la gráfica 2 se presentan los resultados de la tabla 9, y se observa que no hay una tendencia con respecto al porcentaje de MES. Esto sugiere heterogeneidad en las mezclas, asociada a la falta de estabilidad de la MES en el medio malténico.



Gráfica 2. Penetración. Mezclas Maltenos/Microesfera de Sílice.

3.1.3 Análisis cualitativo de las pruebas termo-mecánicas.

Al realizar las pruebas de caracterización para las mezclas maltenos/microesfera de sílice, se percibían cualidades en las muestras que reforzaban lo obtenido en la prueba de penetración, y nos dan indicios de la estabilidad de la mezcla.

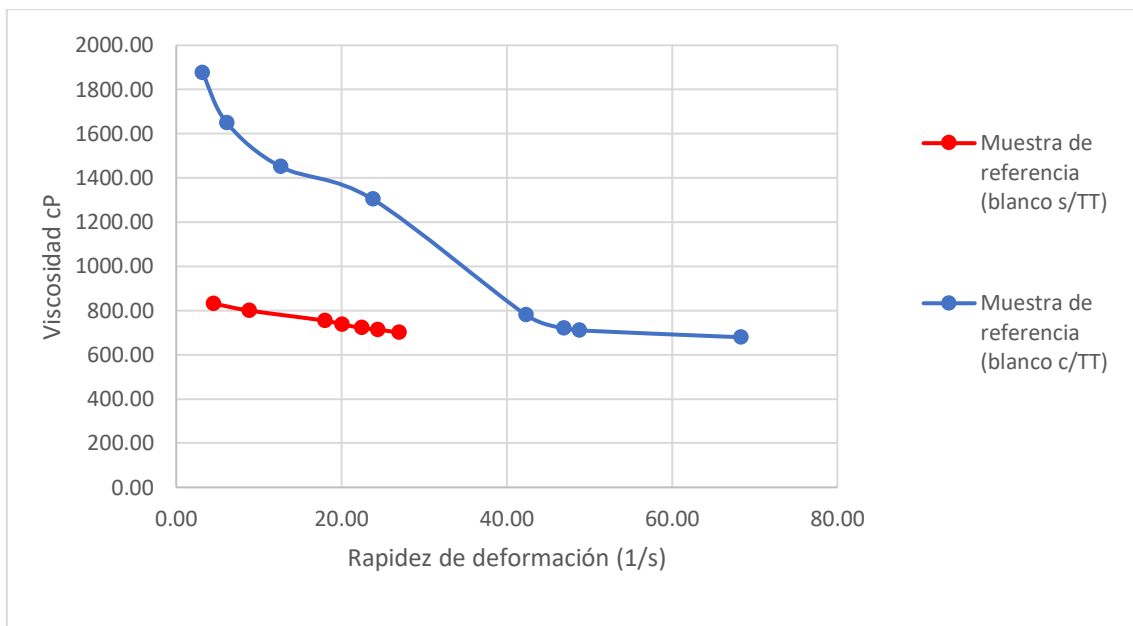
Tabla 11. Análisis Cualitativo de las Pruebas para las Mezclas Maltenos/Microesfera de sílice.

Prueba	5% MES	10% MES	15% MES
Elaboración de las mezclas (método de mezclado en caliente)	Se percibe aparentemente homogéneo.	Al cesar la agitación se percibe que la MES no se encuentra completamente dispersa.	La mezcla se percibe completamente heterogénea.
Temperatura de ablandamiento.	Durante la prueba no se presenta quiebre de la película que rodea al balón.	La película que rodea el balón presenta un quiebre.	La película que rodea el balón presenta un quiebre.
Penetración	Las mediciones son relativamente homogéneas.	Las mediciones no son homogéneas y se perciben diferencias significativas que dependen de zonas aparentes en la superficie de la muestra.	Las mediciones no son homogéneas y se perciben diferencias significativas que dependen de zonas aparentes en la superficie de la muestra.

Por lo que se menciona anteriormente en la tabla 10, y por los resultados reportados en la tabla 9, se puede apreciar que las mezclas que fueron modificadas con un 10 y 15% de MES presentan una menor estabilidad con respecto a la mezcla que contiene 5% de MES.

3.1.4 Determinación de la viscosidad.

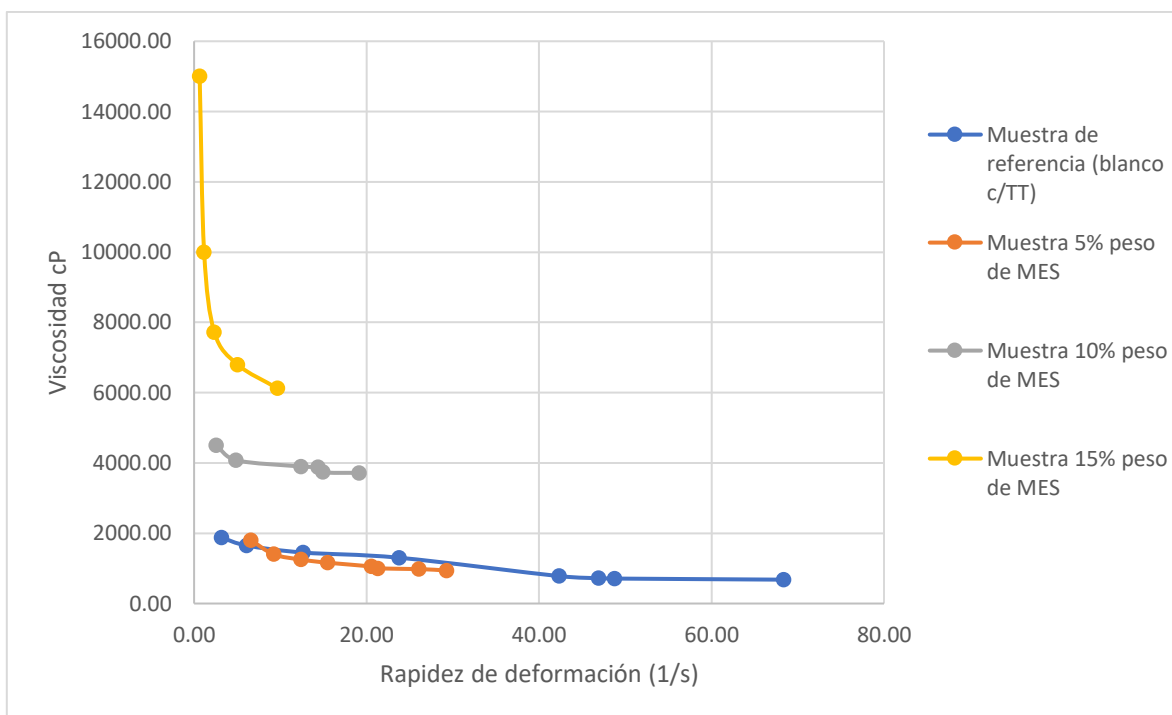
En la gráfica 3 se presentan los resultados de viscosidad para las muestras de Maltenos con y sin tratamiento térmico.



Gráfica 3. Viscosidad. Mezclas Maltenos con y sin Tratamiento Térmico.

En la gráfica 3, se puede apreciar lo comentado anteriormente al analizar los resultados de la tabla 9, y es que efectivamente los maltenos al ser sometidos al tratamiento térmico pierden los compuestos ligeros volátiles, cambiando, su resistencia y comportamiento termo-mecánico.

En la gráfica 4 se presentan los resultados de viscosidad para las muestras de las mezclas Maltenos/Microesfera de Sílice con y sin tratamiento térmico. Como referencia se utilizan los resultados de los maltenos sometidos al tratamiento térmico.



Gráfica 4. Viscosidad. Mezclas Maltenos/Microesfera de Sílice.

Con los resultados obtenidos con la prueba de viscosidad, se tienen parámetros para determinar aquellas concentraciones que nos permitan tener condiciones favorables de procesamiento, en este caso se aprecia que las mezclas con concentraciones altas en %m/m (10 y 15%) de MES, presentan un aumento en su viscosidad en comparación con las muestras de referencia.

Cabe señalar que al trabajar sólo con maltenos, no se tiene la resistencia térmica que los asfaltenos le otorgan al asfalto, por lo que la temperatura de procesamiento utilizada en esta prueba es de 100 °C la cual es menor en comparación con la del asfalto (160°C).

3.1.5 Pruebas de segregación bajo condiciones de almacenamiento estático.

En la tabla 12 se muestran los resultados de las pruebas termo-mecánicas obtenidas de la cabeza y cola de las muestras tomadas de las mezclas con el 5, 10 y 15% de MES, después de ser sometidas a la prueba de estabilidad.

Tabla 12. Resultados de la Prueba de Segregación Bajo Condiciones de Almacenamiento Estático. Mezclas Maltenos/Microesfera de Sílice.

Muestra 5% MES	TA (°C)	Penetración (dmm)
Cabeza	19	46.75
Cola	17	69.50
Muestra 10% MES	TA (°C)	Penetración (dmm)
Cabeza	35	25.60
Cola	18	38.50
Muestra 15% MES	TA (°C)	Penetración (dmm)
Cabeza	44	23.75
Cola	21	35.80

Con los resultados obtenidos se puede apreciar que todas las muestras presentan segregación hacia su parte superior, ya que al comparar los resultados de la prueba de penetración entre la cabeza y cola, para todas las concentraciones se perciben diferencias significativas entre los resultados, siendo las concentraciones más altas, las que presentan mayor segregación, pues al analizar también las pruebas de temperatura de ablandamiento, son las concentraciones de 10 y 15% en m/m de MES las que presentan una mayor diferencia entre resultados.

En el caso de la mezcla que contiene una concentración de 5 % en m/m de MES, la segregación es ligera, ya que en los resultados de temperatura de ablandamiento, al tener un margen de error del ± 2.5 °C se pueden considerar resultados muy cercanos.

3.2 Estabilización de las mezclas maltenos/microesfera de sílice. Adición de un polímero SBR.

3.2.1 Temperatura de ablandamiento.

En la siguiente tabla se muestran los resultados de la prueba de temperatura de ablandamiento, para las mezclas Maltenos/Microesfera de Sílice, a las cuales se les adicionó el polímero tipo SBR comercial Solprene 1205 ® al 1 y 2% m/m con el fin de lograr la estabilización de las mezclas. También se colocan los resultados de las

mezclas Maltenos/Microesfera de Sílice para realizar una comparación de los resultados.

Tabla 13. Resultados de las Pruebas de Temperatura de Ablandamiento para las Mezclas Maltenos/Microesfera de sílice/Solprene 1205.

Composición (%m/m)	Temperatura de ablandamiento (°C)
5% MES	18.0
5% MES/1% Solprene	20.3
5% MES/2% Solprene	17.4
10% MES	22.5
10% MES/1% Solprene	21.7
10% MES/2% Solprene	26.7
15% MES	25.5
15% MES/1% Solprene	36.1
15% MES/2% Solprene	27.4

En la tabla 13, se puede apreciar que la adición del polímero SBR no afecta en la resistencia térmica de las mezclas que contienen 5% en m/m de MES. Mientras que en las mezclas que contienen 10 y 15% en m/m de MES, parece haber una mejora en la resistencia térmica al agregar respectivamente 2% y 1% de polímero a la mezcla.

3.2.2 Penetración.

Tabla 14. Resultados de las Pruebas de Penetración para las Mezclas Maltenos/Microesfera de sílice/Solprene 1205.

Composición (%m/m)	Penetración (dmm)
5% MES	70.80
5% MES/1% Solprene	56.75
5% MES/2% Solprene	65.80
10% MES	37.78
10% MES/1% Solprene	43.25
10% MES/2% Solprene	29.25
15% MES	48.67
15% MES/1% Solprene	44.80
15% MES/2% Solprene	38.50

En la tabla 14, se puede apreciar que con la adición de polímero existe una mejora en la resistencia del material, ya que para todas las mezclas la penetración disminuye con la adición de éste, también se observa que en las mezclas con altas concentraciones en %m/m (10 y 15%) de MES, mejoran significativamente al agregar 2% en m/m del polímero.

3.2.3 Análisis cualitativo de las pruebas termo-mecánicas.

Al realizar las pruebas de caracterización para las mezclas Maltenos/Microesfera de Sílice/Solprene 1205, se percibían cualidades en las muestras que nos daban indicios de haber obtenido una mejora en la estabilidad de la mezcla, teniendo como referencia las mezclas Maltenos/Microesfera de sílice.

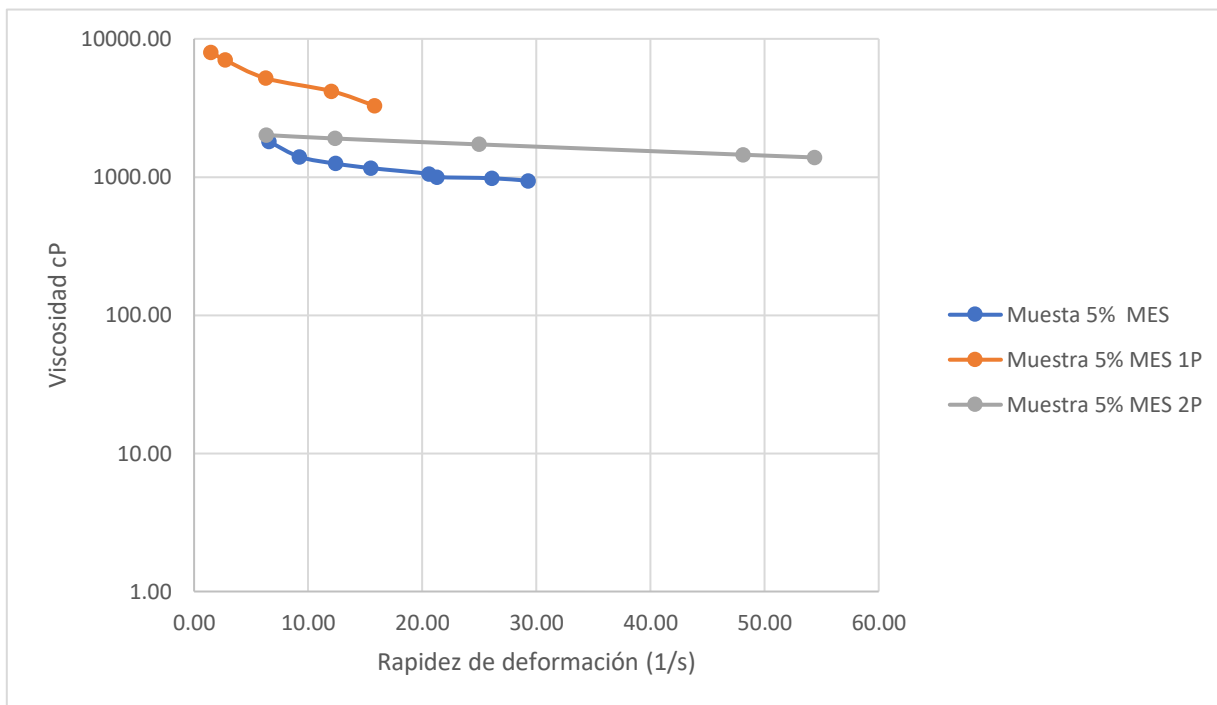
Tabla 15. Análisis Cualitativo de las Pruebas para las Mezclas Maltenos/Microesfera de sílice/Solprene 1205.

Prueba	5% MES	10% MES	15% MES
Elaboración de las mezclas (método de mezclado en caliente)	Se percibe aparentemente homogéneo.	Se percibe aparentemente homogéneo.	La mezcla se percibe ligeramente heterogénea.
Temperatura de ablandamiento.	Durante la prueba no se presenta quiebre de la película que rodea al balón.	Durante la prueba no se presenta quiebre de la película que rodea al balón.	Durante la prueba no se presenta quiebre de la película que rodea al balón.
Penetración	Las mediciones son relativamente homogéneas.	Las mediciones son relativamente homogéneas.	Las mediciones son relativamente homogéneas.

Como se menciona anteriormente en la tabla 15, y en comparación con lo reportado en la tabla 11, se tienen indicios de haber obtenido una mejora en las mezclas, ya que estas presentan una mejor homogeneidad aparente durante la realización de las pruebas.

3.2.4 Determinación de la viscosidad.

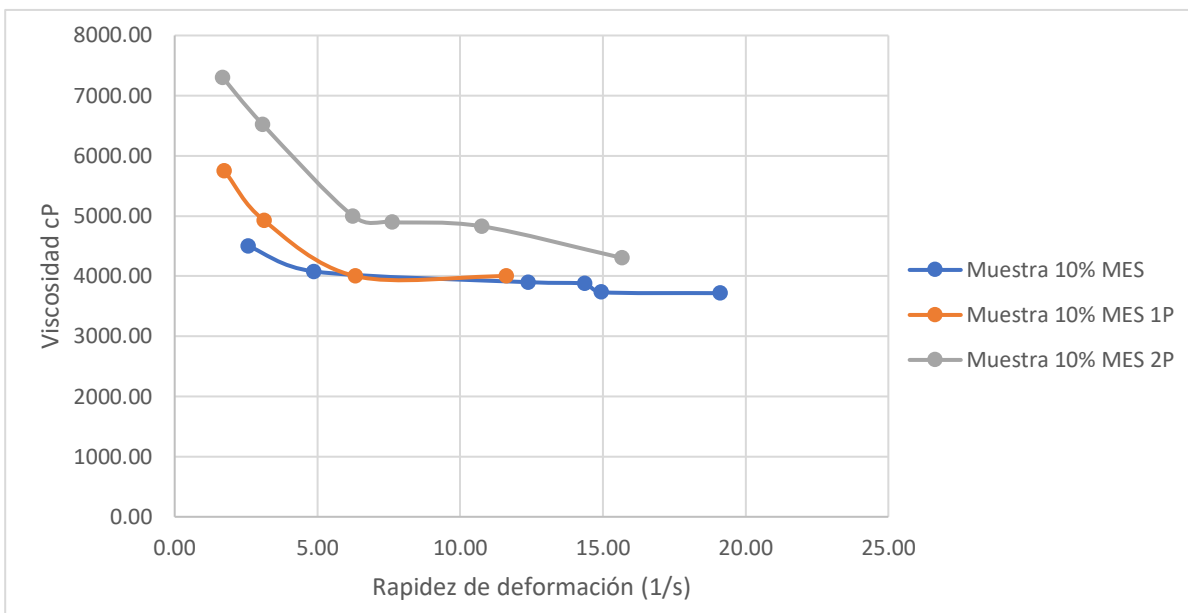
Las gráficas 5, 6 y 7 muestran los resultados obtenidos al determinar la viscosidad de las mezclas que contienen 5, 10 y 15% m/m de MES, respectivamente, y que fueron estabilizadas con 1 y 2% en m/m de polímero. Para el análisis las gráficas muestran también los resultados de las mezclas sin la adición de polímero, con el fin de contar con una referencia.



Gráfica 5. Viscosidad. Mezclas al 5% m/m de MES, Estabilizadas con Polímero.

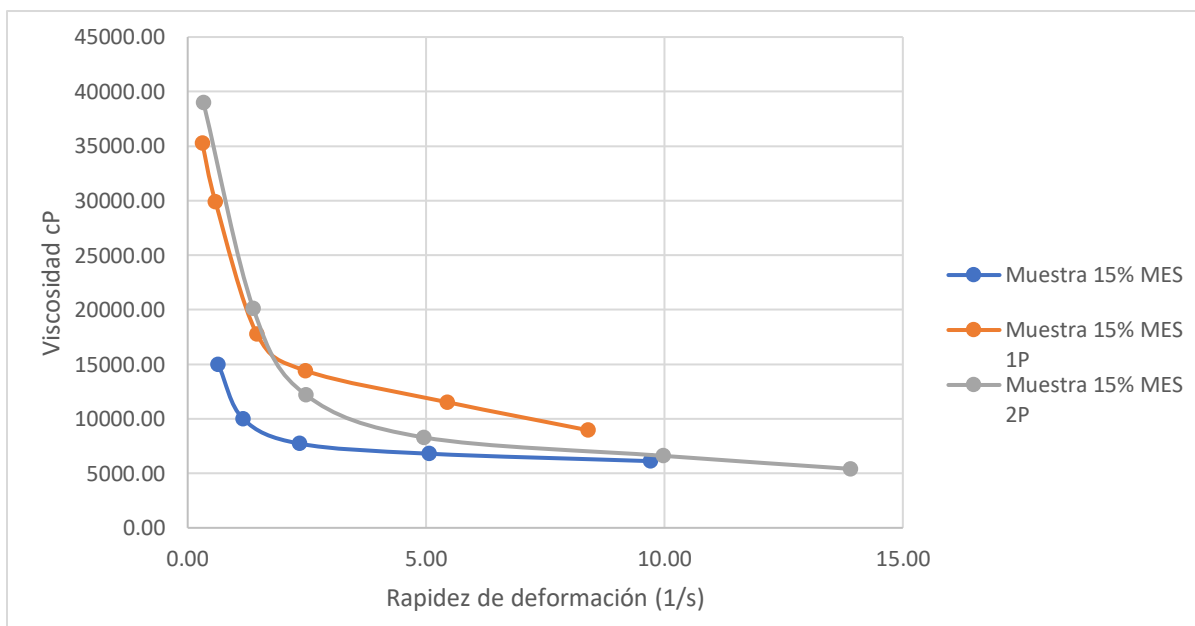
La gráfica 5 se realizó en escala logarítmica, para apreciar mejor el comportamiento de las mezclas, y debido a que la adición de polímero tuvo una gran influencia en la viscosidad de las mezclas.

En la gráfica 5, donde se muestran las mezclas de 5% en m/m de MES, que fueron estabilizadas con polímero, se puede apreciar que la adición del polímero tiene una mayor influencia sobre la mezcla (con respecto a la MES) ya que afecta considerablemente la viscosidad de ésta.



Gráfica 6. Viscosidad. Mezclas al 10% m/m de MES, Estabilizadas con Polímero.

Por otra parte en la gráfica 6, donde se muestran las mezclas de 10% en m/m de MES, que fueron estabilizadas con polímero, se observa que el comportamiento de las mezclas es similar entre sí, y que la adición del polímero, afecta al esfuerzo de cedencia, pero que a bajas velocidades de deformación disminuye considerablemente la viscosidad, lo cual es deseable para el procesamiento de las mezclas.



Gráfica 7. Viscosidad. Mezclas al 15% m/m de MES, Estabilizadas con Polímero.

En la gráfica 7, donde se muestran las mezclas de 15% en m/m de MES, que fueron estabilizadas con polímero, se observa que la adición de polímero muestra un comportamiento similar al presentado en la gráfica 6, y pese a que la adición de polímero resulta en un aumento en esfuerzo de cedencia de la mezcla, ésta requiere de una velocidad de deformación baja para disminuir su viscosidad lo que resulta en una condición favorable de procesamiento.

3.2.5 Pruebas de estabilidad bajo condiciones de almacenamiento estático.

En la tabla 16, se presentan los resultados de la prueba de estabilidad bajo condiciones de almacenamiento estático, para todas las mezclas que fueron estabilizadas con 1 y 2% en m/m de polímero SBR comercial Solprene 1205.

Tabla 16. Resultados de la Prueba de Estabilidad Bajo Condiciones de Almacenamiento Estático. Mezclas Maltenos/Microesfera de Sílice/Solprene 1205.

Muestra 5% MES 1% P	TA (°C)	Penetración (dmm)
Cabeza	17.8	34.00
Cola	37.0	51.80
Muestra 5% MES 2% P	TA (°C)	Penetración (dmm)
Cabeza	17.6	57.20
Cola	17.4	64.40
Muestra 10% MES 1% P	TA (°C)	Penetración (dmm)
Cabeza	23.5	13.40
Cola	15.9	59.40
Muestra 10% MES 2% P	TA (°C)	Penetración (dmm)
Cabeza	25.0	31.80
Cola	20.2	42.60
Muestra 15% MES 1% P	TA (°C)	Penetración (dmm)
Cabeza	51.9	25.40
Cola	26.9	29.50
Muestra 15% MES 2% P	TA (°C)	Penetración (dmm)
Cabeza	57.6	27.25
Cola	26.0	30.00

En la tabla 16, se puede apreciar que todas las muestras presentan una ligera segregación; y dado que para todas las mezclas, en alguna de las pruebas se

obtienen resultados similares entre la cabeza y la cola, se prueba que el polímero logra mejorar la estabilidad en las mezclas.

3.2.6 Microscopía de fluorescencia.

A continuación se muestran las imágenes de la microscopía de fluorescencia de las muestras tomadas de las mezclas de 5% en m/m de MES, estabilizadas con 1 y 2% en m/m de Solprene 1205 ®.

Debido a que todas las mezclas Maltenos/Microesfera de Sílice/Solprene 1205 presentaron el mismo comportamiento, las imágenes de las demás muestras se encuentran en el anexo II.

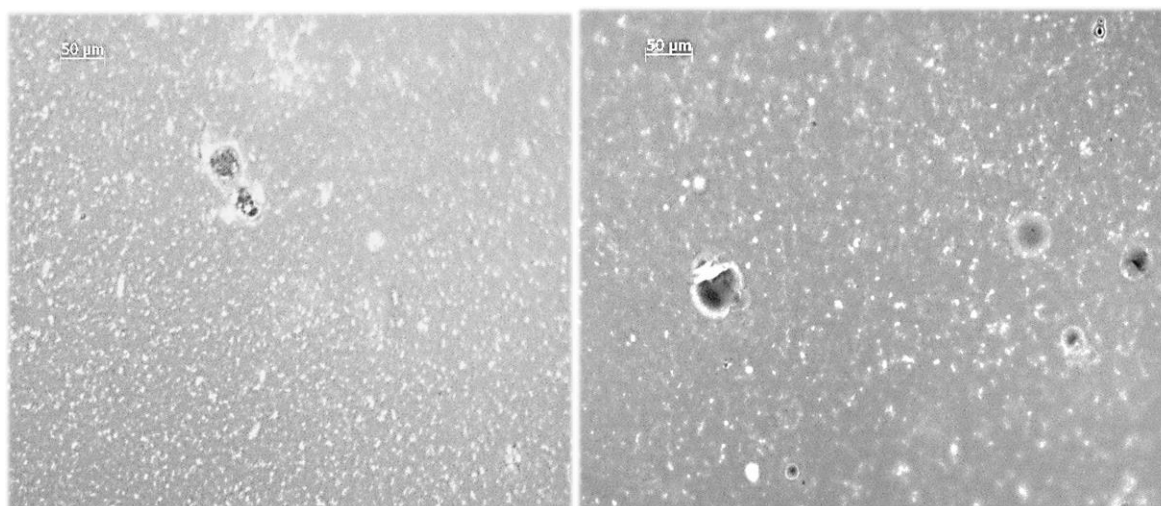


Figura 30. Imágenes de Microscopía de Fluorescencia. (Izquierda) Mezcla estabilizada con 1% de Polímero, Derecha) Mezcla estabilizada con 2% de Polímero.

En la figura 30, se distinguen puntos blancos, los cuales representan la distribución del polímero dentro de la mezcla. Además se percibe también una ligera inversión de fases, ya que existen en la imagen regiones oscuras rodeadas de una película blanca, esto representa a los maltenos dentro de un medio polimérico.

La imagen se distingue en un tono gris por la presencia de la MES en la superficie de la mezcla, lo cual es un claro indicio de la segregación de la mezcla, y refuerza los resultados obtenidos en las pruebas de segregación y que son reportados en las tablas 12 y 16, y es que la MES tiende a segregarse hacia la parte superior de la

mezcla. Lo anteriormente mencionado, también es prueba de que la mezcla, no es completamente estable a temperatura ambiente.

3.3 Mezclas maltenos/solprene 1205 ®.

Estas mezclas se realizaron con el fin de tener como referencia las contribuciones del polímero en el medio malténico. De esta forma se puede analizar las contribuciones que dependen del polímero y aquellas que son otorgadas por la microesfera de sílice.

3.3.1 Temperatura de ablandamiento.

En la siguiente tabla se muestran los resultados de la prueba de temperatura de ablandamiento para las mezclas maltenos/solprene 1205; como referencia (blanco) se pone una muestra de los maltenos del mismo lote de los que se utilizaron para realizar las mezclas.

Tabla 17. Resultados de las Pruebas de Temperatura de Ablandamiento para las Mezclas Maltenos/Solprene 1205.

Composición (%m/m)	Temperatura de ablandamiento (°C)
Blanco 3	17.0
1% Solprene	17.4
2% Solprene	18.4

En la tabla 17, se puede observar que el polímero por sí solo no mejora la resistencia térmica de los maltenos, por lo cual se confirma que la mejora térmica está atribuida a la MES, y además confirma el efecto que tiene el polímero como estabilizador de la mezcla.

3.3.2 Penetración.

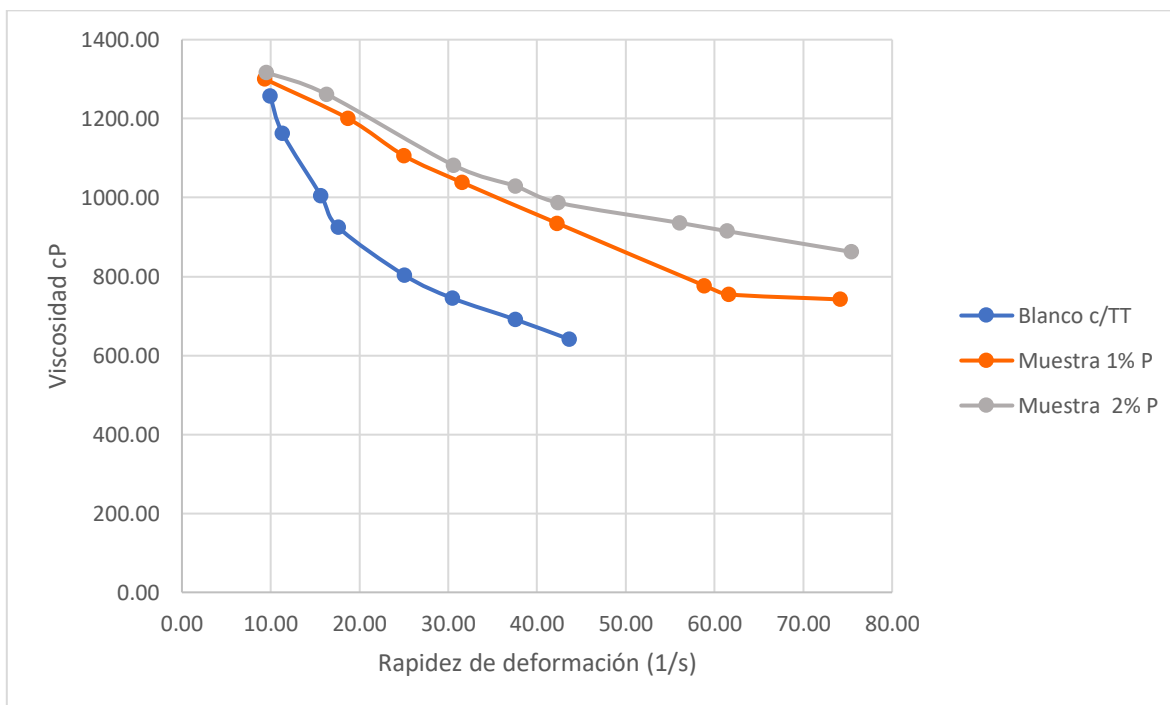
Tabla 18. Resultados de las Pruebas de Penetración para las Mezclas Maltenos/Solprene 1205.

Composición (%m/m)	Penetración (dmm)
Blanco 3	63.60
1% Solprene	56.25
2% Solprene	61.20

En la tabla 18, se puede apreciar que el polímero no otorga resistencia mecánica, sino al contrario, ya que al ser un polímero SBR tipo hule, favorece la fluidez.

3.3.3 Determinación de la viscosidad.

En la gráfica 8 se presentan los resultados de viscosidad para las muestras Maltenos/Solprene 1205. Como referencia de la aportación del polímero a la mezcla se pone un blanco sólo con maltenos.



Gráfica 8. Viscosidad. Mezclas Maltenos/Solprene 1205.

En la gráfica 8, se puede observar que el polímero otorga un mejoramiento en la viscosidad de las mezclas, lo cual confirma lo mencionado anteriormente. Asimismo, en las gráficas 6 y 7, se observa este mismo comportamiento, que resulta ser favorable para el procesamiento de las mezclas y que inclusive impacta positivamente en su homogeneidad.

3.3.4 Pruebas de segregación bajo condiciones de almacenamiento estático.

Tabla 19. Resultados de la Prueba de Segregación Bajo Condiciones de Almacenamiento Estático. Mezclas Maltenos/Solprene 1205.

Muestra 1% Solprene 1205	TA (°C)	Penetración (dmm)
Cabeza	20.6	53.25
Cola	21.0	69.75
Muestra 2% Solprene 1205	TA (°C)	Penetración (dmm)
Cabeza	21.6	41.00
Cola	20.7	52.00

En la tabla 19 se observa que el polímero tiene una ligera segregación hacia la parte superior de la mezcla.

4 Conclusiones.

4.1 Microesfera de sílice.

El uso de la microesfera de sílice como modificador es posible en bajas concentraciones (menores al 5% m/m), sin embargo, su aplicación como modificador único, solo podría ser ventajoso para los asfaltos que requirieran ser ligeramente enriquecidos, ya que a bajas concentraciones no otorga un mejoramiento considerable en la resistencia térmica o mecánica, pero en comparación con los asfaltenos, la microesfera de sílice tiene la ventaja de poseer una menor densidad y buena resistencia mecánica.

Por otra parte, la microesfera de sílice a altas concentraciones (de entre 10% y 15% m/m), comienza a otorgar en la mezcla mejoras considerables en la resistencia térmica y mecánica; sin embargo, por los resultados reportados en la gráfica 4 y en la tabla 12, se tendrían que cambiar las condiciones de procesamiento para mezclas que en principio no son estables, lo cual resultaría poco favorable, ya que estos cambios tendrían que ser con un aumento de temperatura y a mayor velocidad de mezclado, y resultaría en un proceso más costoso. El uso de estas concentraciones sería conveniente al utilizar la microesfera de sílice como un agregado inorgánico para la aplicación de una carpeta asfáltica; el agregado inorgánico acompañaría al material sólido que es utilizado en la aplicación de la carpeta asfáltica, y como se mencionó anteriormente, ya que la microesfera de sílice posee una baja densidad y buena resistencia mecánica, al ser utilizada como parte del agregado inorgánico, disminuirá la carga que una carpeta asfáltica ejerce sobre construcciones. Un ejemplo de esta aplicación sería en su uso como impermeabilizante, ya que es favorable que una edificación posea una menor carga sobre el techo.

4.2 Estabilización de las mezclas.

El uso de un polímero tipo SBR, que tiene un comportamiento similar al del hule, resulta favorable para estabilizar concentraciones de entre el 10% y 15% m/m de MES, ya que le otorga a las mezclas una mejor homogeneidad; además que en conjunto con la MES resulta en una mejora considerable en la resistencia mecánica

y térmica. También se debe señalar lo observado en la gráficas 6 y 7, ya que tenemos mezclas que en rangos bajos de velocidad de deformación (de 5 a 15 y 2 a 12 1/s para 10 y 15% en m/m de MES respectivamente), presentan una viscosidad muy similar a las muestras de referencia (10 y 15% en m/m de MES, sin polímero), por lo que se logra comprobar la funcionalidad del polímero SBR como estabilizador de las mezclas, ya que el polímero no afecta drásticamente las condiciones de procesamiento de estas, y además, como se mencionó anteriormente mejora considerablemente los parámetros inicialmente buscados (resistencia térmica y mecánica) .

Por otra parte, también se demuestra que la MES por su falta de compatibilidad con la fase malténica, favorece la segregación inclusive con la presencia del polímero. Por lo que para su aplicación en una carpeta asfáltica, requeriría contar con una ligera agitación durante su transporte o almacenamiento, otra opción sería someter al asfalto a un tratamiento de mezclado previo a su aplicación.

Para lograr que los datos de viscosidad puedan tener aplicación en control de calidad, una recomendación para continuar con este estudio es poner énfasis en el estudio del proceso de mezclado, desarrollando un diseño de recipiente de mezclado que garantice la homogeneidad de las mezclas, por lo menos al mantener la agitación y contar con un sistema de muestreo tal que la muestra se pueda tomar evitando la separación de fases.

Bibliografía.

1. Coatl Lorenzo Alejandra, 2013. *“Estudio de Propiedades Termomecánicas de Mezclas Asfalto-Hule de Llanta”*. Tesis de Licenciatura, UNAM, Facultad de Química.
2. Peña Avila Ariel Mauricio Antonio, 2015. *“Estudio de las Propiedades Termomecánicas, Temperatura de Ablandamiento y Penetración, de Asfaltos con Diferente Relación Asfaltenos-Maltenos, Modificados con un Copolímero Radial de Alto Peso Molecular de Estireno-Butadieno”*. Tesis de Licenciatura, UNAM, Facultad de Química.
3. Olivos Peralta Eliot Uriel, 2013. *“Estudio de asfalto modificado con polímero SBS y micro-esfera de óxido de silicio”* Tesis de Licenciatura, UNAM, Facultad de Química.
4. Reyes Arenas Alan, 2017. *“Aplicación del Método SAOS para la Descripción Reológica de un Asfalto Modificado con un Polímero Elastomérico”*. Tesis de Licenciatura, UNAM, Facultad de Química.
5. *The Colloidal Structure of Bitumen: Consequences on the Rheology and on the Mechanisms of Bitumen Modification*. LEUSEUR. Madrid: Elsevier, 2009.
6. The American Society for Testing and Materials *Standard Terminology Relating to Material for Roads and Pavements*. ASTM D8, 1991.
7. Ruíz Trejo Rodolfo, 2013. *“Estudio del Comportamiento Reológico de Mezclas Maltenos-Copolímeros en Bloque de Estireno-Butadieno con Microestructura Definida, Empleando Curvas Maestras Obtenidas Mediante Pruebas Oscilatorias de Pequeña Amplitud en Flujo Cortante Simple”*. Tesis de Maestría, UNAM. Ciudad de México.
8. Gonzáles Aguirre Paola Beatriz, 2008. *“Morfología y Comportamiento Reológico de Mezclas de Maltenos/Polímeros y Asfalto/Polímero Preparadas con Polímeros Ramificados Tipo SBS Parcialmente Hidrogenados”*. Tesis Doctoral, UNAM, Facultad de Química.
9. Martínez Lima José Eduardo, 2013. *“Modelado Viscoelástico Lineal en Mezclas de Maltenos con un Copolímero Tribloque Estireno-Butadieno-Estireno”*. Tesis de Maestría, UNAM, Facultad de Química.

10. Kirk, Othmer. *Encyclopedia of Chemical Technology*. Vol. 3. Asphalt. USA, 1992.
11. The American Society for Testing and Materials Standard Test Methods for Separation of Asphalt into Four Fractions, ASTM D4124-86.
12. “Determinación de las Fracciones SARA de Asfaltos Colombianos Envejecidos al Medio Ambiente Empleando Cromatografía Líquida en Columna”. Revista EIA 2012 (17).
13. “Propiedades Materiales de Construcción”, Mayo 2010.
https://imagenes.repsol.com/pe_es/asfalto%20a_tcm18-534934.jpg.
14. Paul Garnica, Horacio Delgado, José Gómez, Álvaro González, 2004. “Comportamiento de Mezclas Asfálticas Modificadas con SBR”. Publicación técnica, Secretaría de Comunicaciones y Transportes, Instituto Mexicano del Transporte.
15. Figueroa Infante, Fonseca Santanilla, 2009. “Caracterización Físicoquímica y Morfológica de Asfaltos Modificados con Material Reciclado”. Bogotá, Colombia.
16. Ficha técnica del Microsil 200S. Departamento de control de calidad, Termolita. México, 2012.
17. “Microesferas”. Grupo Tolsa.
<http://www.tolsa.com/microesferas/producto/microsil-200-microsil-200s/>
18. Roberto Emilio Martínez Dongo, 2003. “Empleo de Polímero SBR en la Fabricación de Mezclas Asfálticas Para Zonas de Altura”. Tesis de Licenciatura, UNI, Facultad de Ingeniería Civil, Lima, Perú.
19. “Comportamiento Reológico de los Polímeros. Viscoelasticidad”,
<http://www6.uniovi.es/usr/fblanco/Leccion2.Viscoelasticidad.pdf>
20. Ascensión Sanz Tejedor. “Química Orgánica Industrial. Lubricantes”,
<https://www.eii.uva.es/organica/qoi/tema-13.php>
21. Morton-Jones, D. H. 1993. “Procesamiento de plásticos”. Limusa Noriega Editores, México.
22. “La Situación de los Envases de Plástico en México”. Gaceta Ecológica no. 69, 2003.

23. Braun, D. 1990. *“Métodos sencillos de identificación de plásticos”*. Editorial Pulsar, España.
24. Jorge Salazar, 2007. *“Evaluación de la Factibilidad del Uso en Costa Rica de Polímeros Modificadores de Asfalto Incorporados en Planta”*. Laboratorio Nacional de Materiales y Modelos Estructurales LanammeUCR, Universidad de Costa Rica.
25. *“Textos Científicos. Caucho SBR”*.
<https://www.textoscientificos.com/caucho/sbr>
26. Hoja de Especificaciones del Solprene ® 1205. Diciembre 2003. Dynasol.
27. The American Society for Testing and Materials. *Standard Test Method for Softening Point of Bitumen (Ring and Ball Apparatus)*. ASTM D36, 1986.
28. The American Society for Testing and Materials *Standard Test Method for Penetration of Bituminous Materials* ASTM D5, 2006.
29. Ramírez Vidal Pamela, 2015. *“Estudio de las Propiedades Termo-Mecánicas Temperatura de Ablandamiento y Penetración de Mezclas Asfalto-Hule de Llantas Adicionadas con Azufre, para Aplicación en Carpetas de Rodamiento Vehicular”*. Tesis de Licenciatura, UNAM, Facultad de Química.
30. The American Society for Testing and Materials *Standard Practice for Determining the Separation Tendency of Polymer from Polymer Modified Asphalt* ASTM D7173-05, 2011.
31. Dra. Rebeca Gonzáles Hernández. *Reología de Líquidos Viscosos. Técnicas de Análisis*. Instituto Tecnológico de Saltillo.
32. Ismael Cortés Capistrán, 2017. *“Modificación de Asfalto Grado PG64-22 con un Elastómero Termoplástico de Estireno-Butadieno con un Contenido de Poliestireno del 30% en Bloque”*. Tesis de Licenciatura, UNAM, Facultad de Química.

Anexo I. Cálculo de la rapidez de deformación.

La rapidez de deformación tiene unidades de s^{-1} , y está definida como la derivada, de la velocidad de desplazamiento respecto al campo de desplazamiento; es comúnmente representada de la siguiente forma:

$$\text{Rapidez de deformación} = \frac{dVx}{dY}$$

Por otra parte, la ley de viscosidad de Newton, define el esfuerzo cortante, como el producto de multiplicar la viscosidad por la rapidez de deformación.

Ley de viscosidad de Newton:

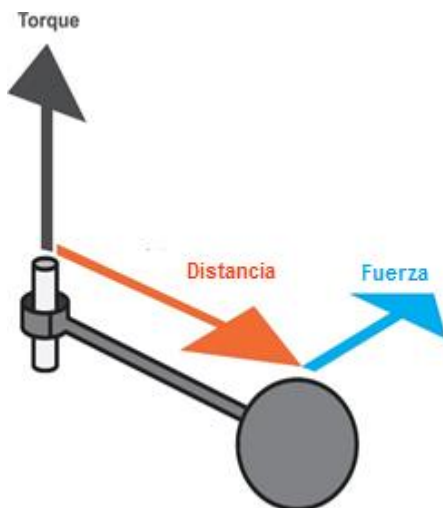
$$\tau_{xy} = \mu * \frac{dVx}{dY} \quad \text{ec. 1}$$

El esfuerzo cortante también es equivalente a la fuerza aplicada por unidad de área. Aquí el área es paralela a la fuerza aplicada.

$$\tau = \frac{\text{fuerza}}{\text{area}} \quad \text{ec. 2}$$

Para el presente estudio se utilizó un viscosímetro Brookfield, el cual nos proporciona el porcentaje en torque.

El torque es definido como el producto de multiplicar la fuerza para realizar el movimiento de torsión, por la distancia a la que ésta es aplicada.



$$T = F * r \quad \text{ec. 3}$$

Donde:

T= Torque.

F= Fuerza.

r= Distancia.

Partiendo de estas ecuaciones, se puede determinar la rapidez de deformación, para esto, primero es necesario pasar el valor obtenido de porciento en torque a torque. Por lo que el torque quedaría definido como:

$$T = \frac{\%T}{100} * T_{tot} \quad \text{ec. 4}$$

Donde:

%T= Porciento en toque (determinado por el viscosímetro)

T_{tot}= Torque total (proporcionado por el manual del viscosímetro) = 7187.0 dinas*cm.

Con esto tenemos ya el valor del torque y podemos determinar la fuerza, por lo que utilizaremos la ecuación 3. Despejando de la ecuación 3 se tiene que:

$$F = T/r \quad \text{ec. 5}$$

Donde:

F = Fuerza [dinas]

T = Torque (calculado con la ecuación 4) [dinas* cm]

r= Radio del husillo.

Como se menciona anteriormente, r es la distancia que hay entre el torque y el lugar donde se aplica la fuerza para hacer el movimiento de torsión, en esta caso la fuerza está dada por la resistencia del fluido que se opone al movimiento, por lo que la distancia sería la que hay desde el eje de rotación del husillo hasta la superficie que tiene contacto con el fluido, la cual es equivalente al radio del husillo que se utiliza durante la medición. [cm]

Con el valor de la fuerza entonces se determina el esfuerzo cortante, para esto la fuerza obtenida con la ecuación 5 es sustituida en la ecuación 2.

$$\tau = \frac{F}{A}$$

Donde:

τ = Esfuerzo cortante [dinas/cm²]

F = Fuerza [dinas]

A= Área [cm²].

El área requerida en el cálculo estará determinada por el área superficial del husillo, ya que ésta es la que se encuentra paralela a la fuerza con la que el fluido se resiste al movimiento.

Por último se determina la rapidez de deformación, por lo cual se despeja de la ecuación 1.

$$\frac{dVx}{dY} = D = \tau/\mu \quad \text{ec. 6}$$

D= Rapidez de deformación [1/s]

τ = Esfuerzo cortante [dinas/cm²]

μ = Viscosidad [dinas* s* cm⁻²].

La viscosidad es proporcionada por el viscosímetro en centipoise (cP), por lo que hay que realizar una conversión de unidades.

$$100 \text{ cP} = 1 \text{ P}$$

$$1 \text{ P} = 1 \text{ dina} \cdot \text{s} \cdot \text{cm}^{-2}$$

Resumen:

Valores requeridos.

- Torque total.
- Porcentaje en torque.
- Radio.
- Área superficial del husillo.

- Viscosidad.

Algoritmo de cálculo:

- Calcular el torque. Ecuación 4.
- Cálculo de la fuerza. Ecuación 5.
- Cálculo del área superficial del husillo. Depende de su geometría.
- Cálculo del esfuerzo cortante. Ecuación 2.
- Conversión de la viscosidad. Factores de conversión.
- Cálculo de la velocidad de deformación. Ecuación 6.

Husillo empleado.

La imagen y tabla a continuación presentadas, representan al husillo y las dimensiones de éste, que fue utilizado para la elaboración del presente estudio.

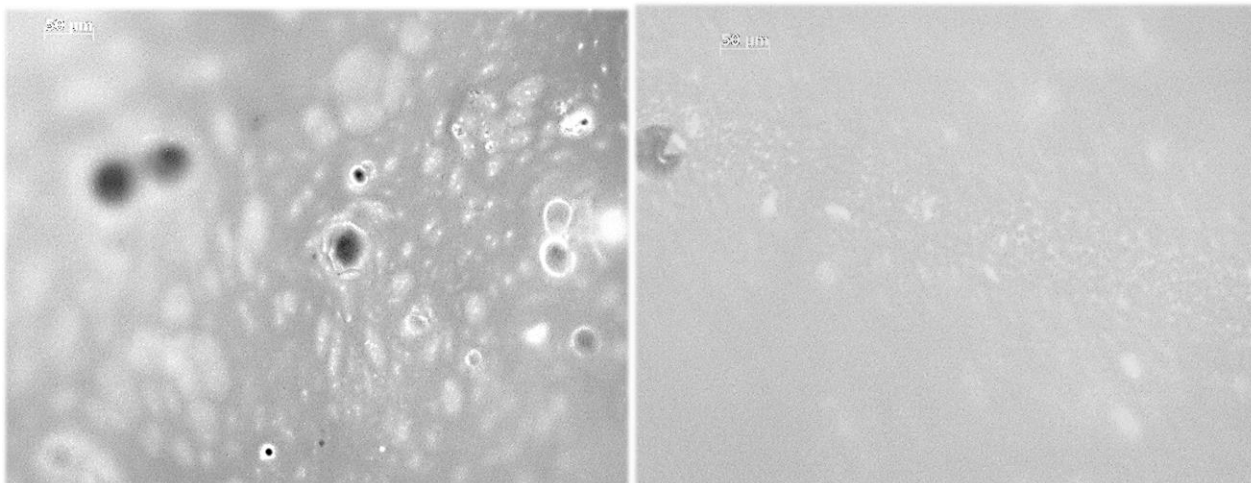


Husillo SC4-27/SD

Dimensiones del husillo	
Radio (r)	0.6 cm
Altura del cilindro (h)	3.37 cm
Altura del cono	0.415 cm
Generatriz (g)	0.73 cm
Área total = área lateral del cilindro + 2* área lateral del cono.	15.45 cm ²

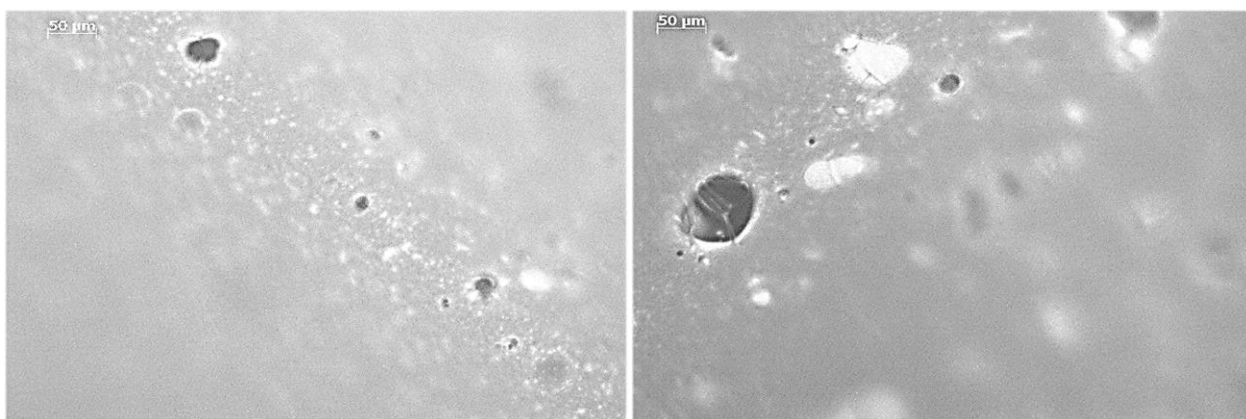
Anexo II. Imágenes de microscopía de fluorescencia.

A continuación se muestran las imágenes de la microscopía de fluorescencia de las muestras tomadas de las mezclas de 10% en m/m de MES, estabilizadas con 1 y 2% en m/m de Solprene 1205 ®.



Imágenes de Microscopía de Fluorescencia. (Izquierda) Mezcla estabilizada con 1% de Polímero;
(Derecha) Mezcla estabilizada con 2% de Polímero.

A continuación se muestran las imágenes de la microscopía de fluorescencia de las muestras tomadas de las mezclas de 15% en m/m de MES, estabilizadas con 1 y 2% en m/m de Solprene 1205 ®.



Imágenes de Microscopía de Fluorescencia. (Izquierda) Mezcla estabilizada con 1% de Polímero;
(Derecha) Mezcla estabilizada con 2% de Polímero.

ANEXO III

Normas ASTM.



Standard Test Methods for Separation of Asphalt into Four Fractions¹

This standard is issued under the fixed designation D 4124; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon (ε) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

1. Scope

1.1 These test methods cover the separation of four defined fractions from petroleum asphalts. The four fractions are defined as saturates, naphthene aromatics, polar aromatics, and *n*C₇-asphaltenes. These methods can also be used to isolate saturates, naphthene aromatics, and polar aromatics from distillate products such as vacuum gas oils, lubricating oils, and cycle stocks. These distillate products usually do not contain asphaltenes.

1.2 The values stated in SI units are to be regarded as the standard.

1.3 *This standard does not purport to address all of the safety concerns, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.* Specific precautionary statements are given in Section 8 and 15.

2. Referenced Documents

2.1 ASTM Standards:

C 670 Practice for Preparing Precision and Bias Statements for Test Methods for Construction Materials²

C 802 Practice for Conducting an Interlaboratory Test Program to Determine the Precision of Test Methods for Construction Materials²

D 140 Practice for Sampling Bituminous Materials³

D 3279 Test Method for *n*-Heptane Insolubles³

2.2 Other Documents:

Manual on Hydrocarbon Analysis⁴

3. Terminology

3.1 Definitions of Terms Specific to This Standard:

3.1.1 *asphaltenes or n-heptane insolubles*—insoluble matter that can be separated from asphalt following digestion of the asphalt in *n*-heptane under the specified conditions in these test methods.

3.1.2 *naphthene aromatics*—material that is adsorbed on calcined F-20 alumina in the presence of *n*-heptane, and

desorbed by toluene, after removal of the saturates under the conditions specified.

3.1.3 *petrolenes*—the *n*-heptane-soluble matter recovered following separation of the asphaltenes from the digested mixture under the specified conditions in these test methods.

3.1.4 *polar aromatics*—material desorbed from calcined F-20 alumina absorbent, after the saturates and naphthene aromatics have been removed, using toluene and trichloroethylene eluants under the conditions specified.

3.1.5 *saturates*—material that, on percolation in a *n*-heptane eluant, is not absorbed on calcined F-20 alumina absorbent under the conditions specified.

METHOD A

4. Summary of Test Method

4.1 The sample containing the four defined fractions is first separated into *n*-heptane-insoluble asphaltenes and the *n*-heptane-soluble petrolenes. Petrolenes are then adsorbed on calcined F-20 alumina and further fractionated into the saturate, naphthene aromatic and polar aromatic fractions by downward solvent elution in a glass chromatographic column. Eluted fractions are recovered by solvent removal prior to final weighing. The three eluted fractions plus the *n*-heptane-precipitated (*n*C₇) asphaltenes comprise the four fractions defined in Section 3.

5. Significance and Use

5.1 This test method separates asphalts into four well-defined fractions. Analysis of these fractions can be used to evaluate asphalt composition. For example, one can compare the ratios of the fractions with other asphalt systems to evaluate processing and aging parameters that relate to performance properties of the asphalt.

6. Apparatus and Materials

6.1 *Glass Chromatographic Column*,⁵ 1000 mm long and 31 mm in inside diameter with features as specified in Fig. 1.

6.2 *Utilities*—Steam bath, vacuum source, nitrogen source, and drying oven (Rotavapor solvent stripper and electric heating mantles optional).

6.3 *Beakers*, graduated; *Erlenmeyer flasks*, 400-mL; *Round-Bottom Flasks*, 500-mL, if Rotavapor is used for solvent removal.

⁵ Can be custom-made by any professional glassblower.

¹ This test method is under the jurisdiction of ASTM Committee D-4 on Road and Paving Materials and is the direct responsibility of Subcommittee D04.47 in Miscellaneous Asphalt Tests.

Current edition approved Aug. 10, 1997. Published April 1998. Originally published as D 4124 – 82. Last previous edition D 4124 – 91.

² *Annual Book of ASTM Standards*, Vol 04.02.

³ *Annual Book of ASTM Standards*, Vol 04.03.

⁴ Available from ASTM as PCN 03-332030-12.

METHOD A

Funnel, Equal-Pressure, Graduated 500 ml With 24/40 Standard Taper Joint or Equivalent Sized Ball Joints

24/40 Standard Taper Joint or Equivalent Sized Ball Joints

Borosilicate Glass Column
31 mm ID x 1000 mm

Glass Wool Plug Concave Filter Pad Cut From 33/94 mm Extraction Thimble

TFE-Fluorocarbon 2 mm Stopcock With Vernier Adjustment

24/40 Standard Taper Joint or Equivalent Sized Ball Joints

Funnel, Same As Above

Tared Receiver (Beaker or Flask)

METHOD B

Funnel, Equal-Pressure, Graduated 125 ml With 24/40 Standard Taper Joint or Equivalent Sized Ball Joints

24/40 Standard Taper Joint or Equivalent Sized Ball Joints

Borosilicate Glass Column
25 mm ID x 510 mm

Glass Wool Plug Plus Concave Filter Pad Cut From 26/60 mm Extraction Thimble

TFE-Fluorocarbon 2 mm Stopcock With Vernier Adjustment

24/40 Standard Taper Joint or Equivalent Sized Ball Joints

Funnel, Same As Above

Tared Receiver (Beaker or Flask)



FIG. 1 Chromatographic Column for Separation of Asphalt by Elution-Adsorption (Method A or B)

- 6.4 Funnels, two, pressure-equalizing, 500-mL.
- 6.5 Funnel, Büchner, 12.5-cm.
- 6.6 Funnel, Separatory, 1-L, TFE-fluorocarbon stopcock preferred.
- 6.7 Flask, Suction, 2-L.
- 6.8 Flask, Erlenmeyer, 2-L, with foil-covered rubber stopper.
- 6.9 Rinse Squeeze Bottle, 0.5 L size, polyethylene or TFE-fluorocarbon.
- 6.10 Evaporating Dishes, porcelain, 16 and 28-cm.

- 6.11 Analytical Balance.
- 6.12 Filter Paper, slow to medium filter speed, qualitative grade, 12.5-cm diameter.
- 6.13 Extraction Thimble, 33/94 mm.
- 6.14 Stirrer, air-powered.
- 6.15 Stirring Rod with suitable foil-covered rubber stopper to fit 2-L Erlenmeyer flask.
- 6.16 Glass Wool, borosilicate.
- 6.17 Electric Heat Lamp or Hot Plate.

7. Reagents and Absorbent

7.1 *Alumina*,⁶ F-20 chromatographic grade, calcined at 413°C for 16 h and stored in an evacuated desiccator or airtight bottles.

7.2 *n*-Heptane (Note 1), 99 minimum mol % (pure grade).

NOTE 1—*n*-Heptane should be totally free of moisture. Pretreatment of *n*-heptane with 5A molecular sieves or by refluxing over calcium hydride may be necessary to remove residual moisture in the solvent.

7.3 *Methanol*, anhydrous, reagent grade.

7.4 *Toluene*, reagent grade.

7.5 *Trichloroethylene*, boiling point 86.5 to 87.5°C.

8. Safety Precautions

8.1 Most organic solvents used in these methods are flammable and to some degree toxic. Reference should be made to Material Safety Data Sheets available from the supplier. These solvents should be handled with care and only in well-ventilated areas. All working areas should be kept free of sparks, flames, or other sources of high temperature.

9. Sampling and Sample Preparation

9.1 Bulk samples taken in accordance with Practice D 140 shall be representative and free of foreign substances. Samples for testing in 10.1.1 can be transferred by chilling to facilitate fracturing the sample or by heating the sample until it has become sufficiently fluid to pour. **Caution:** In no case shall the samples be heated more than 110°C above the expected softening point. Transfer of a representative portion from the bulk sample to a smaller container may be necessary for determination of sample mass to the nearest 0.01 g in 10.1.1.

10. Procedure

10.1 *Separation of Asphaltenes and Petrolenes:*

10.1.1 Weigh to the nearest 0.01 g and place into a 2-L Erlenmeyer flask a sufficient quantity of asphalt (Note 2) so that it yields about 10 g of petrolenes as indicated by the following equation:

$$\text{Sample mass, g} = 1000/100 - \% \text{ asphaltenes} \quad (1)$$

For paving asphalts, this would be 11 to 13 g of asphalt and slightly more for airblown asphalts. Unless the asphalt is in granular form, warm the flask gently with a heat lamp or hot plate and disperse the asphalt over the bottom and lower sides of the flask before adding the *n*-heptane solvent in the ratio of 100 mL of solvent per 1 g of sample.

NOTE 2—The quantity of asphalt required for 10 g of petrolenes can easily be predetermined in accordance with Test Method D 3279.

10.1.2 Install an air-powered stirrer assembly into the flask prior to placing flask and its contents on a steam bath. The stirring rod should rotate inside a foil-covered rubber stopper that is used to seal the Erlenmeyer flask to reduce the evaporation of *n*-heptane. Maintain the solvent temperature near its boiling point and stir the contents of the flask at a moderate rate until there is no visual evidence of undispersed asphalt adhering to the sides of the flask. Begin timing and

continue stirring for an additional 1 h. Normally 1 h is sufficient time for straight reduced asphalts but for airblown or chemically modified asphalts the digestion time should be extended to 1.5 h. After digestion, remove the flask and stirring assembly from the steam bath. Rinse the stirring assembly as it is removed from the flask with *n*-heptane from a squeeze bottle. Cover the flask with a foil-covered rubber stopper and set aside overnight at ambient temperature so the precipitated asphaltenes can settle to the bottom of the flask.

10.1.3 Set up a 12.5-cm diameter Büchner funnel appropriately fitted with a slow to medium filter speed, qualitative-grade filter paper and a 2-L suction flask. The 1-L separatory funnel should be suspended about 25 mm above the center of the filter paper.

10.1.4 Decant as much of the clear heptane-petrolene solution as possible from the mixture prepared in 10.1.2 and place it directly in the separatory funnel.

10.1.5 Wet the filter paper in the Büchner funnel with *n*-heptane from a squeeze bottle and apply sufficient suction to the flask to secure the filter paper firmly to the funnel surface before beginning the filtration step. Add petrolene solution from the separatory funnel at a closely controlled rate and in such a manner that all of the filtering takes place in the center of the paper. The filter paper should be wetted periodically from the squeeze bottle to ensure a tight seal with the funnel surface. After the filtering is completed, it is advisable to empty or replace the suction flask before proceeding with the final phase of filtration process.

10.1.6 Test the filtrate from 10.1.5 for insolubles by placing a drop of the filtrate on a filter paper. Refilter if a ring appears.

10.1.7 Transfer the contents remaining in the Erlenmeyer flask directly to the Büchner funnel, using additional solvent from the squeeze bottle and repeatedly wash the asphaltene cake until the filtrate becomes colorless. Take care to ensure that no insolubles creep over the edges of the filter paper into the filtrate. Next, transfer the filter paper and its contents to a 500-mL beaker and add 150 mL of *n*-heptane. Heat the contents in the beaker for about 30 min with occasional stirring to remove *n*-heptane-soluble materials entrained in the asphaltene cake. Filter the hot solution through the same Büchner funnel fitted with a tared, fresh piece of filter paper, using the prescribed procedures. Continue washing the asphaltene cake until the filtrate is colorless. Test the filtrate for insolubles as in 10.1.6 and repeat this task if a ring appears.

10.2 Solvent Evaporation:

10.2.1 Transfer the asphaltene cake on the filter papers (10.1.5 and 10.1.7) to a 16-cm evaporating dish and dry in a 104°C oven until a constant mass is achieved. Record the net mass of asphaltenes recovered and store if desired in a screw-cap bottle.

10.2.2 Heptane can be removed from filtrates containing petrolenes (10.1.5 and 10.1.7) using standard laboratory procedures. Concentrate the petrolene solution to about 50 mL and then transfer the concentrate to a 150-mL beaker. Sufficient fluidity should remain in the petrolene concentrate to permit easy transfer of concentrate to a chromatographic column for subsequent separation into the three defined fractions.

⁶ Available from Aluminum Company of America, Pittsburgh, PA.

10.3 Separation of Petrolene Concentrate into Three Defined Fractions:

10.3.1 Set up the chromatographic column with appurtenances as shown in Fig. 1. Place a concave filter pad, cut from the bottom of an extraction thimble (6.13), on the bottom of the column, and follow by 25 mm of a glasswool plug. Add 450 g of calcined alumina while gently tapping the column with a rubber-coated object. Place a glass wool plug on top of the alumina bed, add 50 mL of *n*-heptane to prewet the column, and proceed immediately to 10.3.2.

10.3.2 Transfer the petrolene concentrate from 10.2.2 to the column, using minimum amount of *n*-heptane. Start addition of eluants with 200 mL of *n*-heptane (see Table 1) from the equal-pressure funnel at a drip rate of about 5 mL/min (Fig. 1); simultaneously collect eluate at the rate of 5 ± 1 mL/min in the receiving funnel; and subsequently drain the eluate into tared containers (weighed to 0.01 g) in accordance with the schedule in Table 1.

10.3.2.1 **Caution:** At no time should the liquid level in the column be allowed to drop below the top of the alumina bed until the final hold-up is removed.

10.3.3 Add the new eluant to the column before the final eluate cut from the previous eluant is taken. Based on earlier studies, such procedure regulates fractionation, provided eluate cuts are taken in accordance with the schedule in Table 1. This procedure requires close attention, especially during the collection of the saturates and naphthene aromatics fractions. The cut point between the naphthene aromatics and polar aromatics fractions is more obvious and may be improved by either cutting short or increasing the volume of this cut as observed by the descent of the black polar aromatic ring. The elution volume will vary with the composition of the feed, and the cut point should be made as the black ring reaches the bottom of the alumina bed. The naphthene aromatics fraction produces a yellow to deep red color eluate whereas the polar aromatics eluate is almost black. The hold-up in the column is that solvent collected by gravity drainage at the end of the eluation process and should be essentially colorless.

10.3.4 Recover the three fractions by solvent removal procedures using standard laboratory procedures and record the net mass of each fraction.

11. Calculation and Report

11.1 Calculate the weight percent of the fractions, *F*, as the mass percent of the original samples as follows:

$$F, \% = (A/B) \times 100 \quad (2)$$

TABLE 1 Separation Schedule

Column Feed Volumes		Fractions Received in Tared Containers	
Eluant Solvent	mL	Eluate Fraction	mL ^A
<i>n</i> -Heptane	200	Saturates (S)	300
Toluene	100		
Toluene	300	Naphthene-aromatics	600
Methanol/toluene 50/50	300	(N-A)	
Trichloroethylene	600	Polar-aromatics (P-A)	600 + hold up
Column hold-up	...		

^AApproximate eluate volumes since cut points may be adjusted (10.3.3) and hold-up can vary.

TABLE 2 Repeat Composition Analysis (Asphalt Cement, 89 Penetration)

Fraction	Mass on Sample	
	Run 1	Run 2
Saturates	10.8	11.1
Naphthene aromatics	39.3	39.9
Polar aromatics	36.6	35.5
Asphaltenes	13.0	12.8
Total	99.7	99.3

TABLE 3 Acceptability Criteria of Test Results

	Weight % of Sample	
	Standard Deviation	Acceptable Range of Two Results
Single Operator Precision:		
Asphaltenes 9 to 29 %	0.32	0.9
Saturates 8 to 16 %	0.44	1.2
Naphthene Aromatics 27 to 41 %	1.03	2.9
Polar Aromatics 20 to 41 %	0.78	2.2
Multilaboratory Precision:		
Asphaltenes 9 to 29 %	0.95	2.7
Saturates 8 to 16 %	0.70	1.9
Naphthene Aromatics 21 to 41 %	2.26	6.4
Polar Aromatics 20 to 41 %	2.37	6.7

where:

A = mass of the fraction, and

B = mass of the sample.

11.2 Report percentages to the nearest 0.1 % mass.

12. Precision and Bias

12.1 Criteria for judging the acceptability of test results obtained by this test method are provided in Table 3. Data were obtained from tests by seven rather than ten laboratories as recommended in Practice C 802.

12.2 Material and range covered are described in Table 3. These numbers represent the (1S) and (D2S) limits as described in Practice C 670. This precision statement applies only to the ranges covered in the precision study. The results of tests which are far outside the ranges studied may have different precision values.

METHOD B—SHORT PROCEDURE

13. Apparatus and Materials

13.1 *Glass Chromatographic Column*⁷, 510 mm long and with a 25-mm inside diameter and features as specified in Fig. 1.

13.2 *Utilities*—Steam bath, vacuum source, nitrogen source and drying oven.

13.3 *Beakers*, graduated; 100 and 150-mL.

13.4 *Funnels*, two pressure-equalizing, 125-mL.

13.5 *Crucible, Gooch*⁸.

13.6 *Funnel, Separatory*, 500-mL (TFE-fluorocarbon stop-cock preferred).

⁷ Available from Ace Glass Inc., Vineland, NJ, or can be custom made by any professional glassblower.

⁸ Gooch Crucible, Coor No. 27009 available from Gooch Porcelain.

13.7 *Funnel, Erlenmeyer*, wide-mouth, 500-mL, with foil-covered rubber stopper.

13.8 *Flask*, suction, 500-mL.

13.9 *Evaporating Dish*, porcelain, 16-cm.

13.10 *Glass-Fibre Filter Pad*, 3.2-cm Diameter⁹.

13.11 *Extraction Thimble*, 26/60 mm.

13.12 *Stirring Rod*, with suitable foil-covered rubber stopper to fit a 500-mL Erlenmeyer flask.

13.13 *Glass Wool*, borsilicate.

14. Reagents and Absorbent

14.1 *Alumina*, ⁵ F-20 chromatographic grade, calcined at 775°F (413°C) for 16 h and stored in an evacuated desiccator or airtight bottles.

14.2 *n-Heptane* (Note 3), 99 minimum mol % (pure grade).

NOTE 3—*n*-Heptane should be totally free of moisture. Pretreatment of *n*-heptane with 5A molecular sieves or by refluxing over calcium hydride may be necessary to remove residual moisture in the solvent.

14.3 *Methanol*, anhydrous, reagent grade.

14.4 *Toluene*, reagent grade.

14.5 *Trichloroethylene*, boiling point 86.5 to 87.5°C.

15. Safety Precautions

15.1 Most organic solvents used in this method are flammable and to some degree toxic. Reference should be made to Material Safety Data Sheets available from the supplier. These solvents should be handled with care and only in well-ventilated areas. All working areas should be kept free of sparks, flames, or other sources of high temperature.

16. Sampling and Sample Preparation

16.1 Bulk samples taken in accordance with Practice D 140 shall be representative and free of foreign substances. Samples for testing in 10.1.1 can be transferred by chilling to facilitate fracturing the sample or by heating the sample until it has become sufficiently fluid to pour. **Caution:** In no case shall the samples be heated more than 110°C above the expected softening point. Transfer of a representative portion from the bulk sample to a smaller container may be necessary for determination of sample mass to the nearest 0.01 g in 10.1.1.

17. Procedure

17.1 *Separation of Asphaltenes and Petrolenes:*

17.1.1 Weigh to the nearest 0.001 g and place into a 500-mL Erlenmeyer flask a sufficient quantity of asphalt so that it yields about 2 g of petrolenes as indicated by the following equation:

$$\text{Sample weight, g} = 200 / (100 - \% \text{ asphaltenes}) \quad (3)$$

17.1.1.1 For paving asphalts, this would be 2.3 to 2.5 g of asphalt and slightly more for airblown asphalts. Unless the asphalt is in granular form, warm the flask gently with a heat lamp or hot plate and disperse the asphalt over the bottom and lower sides of the flask before adding the *n*-heptane solvent in the ratio of 100 mL solvent per 1 g of sample.

NOTE 4—The quantity of asphalt required for 2 g of petrolenes can easily be predetermined in accordance with Test Method D 3279.

17.1.2 Install an air-powered stirrer assembly into the flask prior to placing flask and its contents on a steam bath. The stirring rod should rotate inside a foil-covered rubber stopper that is used to seal the Erlenmeyer flask to reduce the evaporation of *n*-heptane. Maintain solvent temperature near the boiling point and stir contents at a moderate rate for ½ h. After digestion, remove the flask and stirring assembly from the steam bath. Rinse the stirring assembly, as it is removed from the flask, with *n*-heptane from a squeeze bottle. Cover the flask with a foil-covered rubber stopper and set aside overnight at ambient temperature so the precipitated asphaltenes can settle to the bottom of the flask.

17.1.3 Set up a tared Gooch crucible appropriately fitted with a glass-fibre filter pad and a 500-mL suction flask. The 500-mL separatory funnel shall be suspended about 25 mm above the center of glass-fibre filter pad.

17.1.4 Decant as much of the clear heptane-petroleum solution as possible from the mixture prepared in 17.1.2 and place it directly in the separatory funnel.

17.1.5 Wet the glass-fibre pad in the Gooch Crucible with *n*-heptane from a squeeze bottle and apply sufficient suction to the flask to firmly secure the filter pad to the crucible surface before commencing the filtration step. Add petroleum solution from separatory funnel at a closely controlled rate.

17.1.6 Transfer the contents remaining in the Erlenmeyer flask directly to the Gooch Crucible using additional solvent from the squeeze bottle and repeatedly wash the asphaltene cake until the filtrate becomes colorless. Test the filtrate for insolubles by placing a drop of the filtrate on a filter paper. If a ring appears, the filtrate must be refiltered.

17.1.7 Asphaltene components adhering to flask, stirrer, etc., can be recovered by dissolving residue in a solvent.

17.1.8 Remove the solvent using standard laboratory procedures, record net mass, and add to net mass determined in 17.2.1.

17.2 *Solvent Evaporation:*

17.2.1 Remove the crucible from the holder and allow it to stand at room temperature for about 10 min to allow most of the heptane to evaporate. Next, place the Gooch crucible containing the asphaltenes in an oven at 104°C and dry until a constant mass is achieved. Record the net mass of asphaltenes recovered.

17.2.2 Filtrates containing petrolenes (14.1.5) shall be transferred to a 160-mm evaporating dish and the solvent volume reduced using a steam bath and a light nitrogen sparge. Do not overfill the evaporating dish. Concentrate the petroleum solution to about 20 mL, then quantitatively transfer the concentrate to a 100-mL beaker. Sufficient fluidity should remain in the petroleum concentrate to permit easy transfer of concentrate to chromatographic column for subsequent separation into the three defined fractions.

17.2.3 The column with appurtenances is set up as shown in Fig. 2. A concave filter pad, cut from the bottom of an extraction thimble (9.13), is placed on the bottom of the column followed by a 25-mm plug of glass-wool. Loosen the top clamp-holding column about 0.5 in., then add 150 g of calcined F-20 alumina while gently shaking the column. After alumina is added, gently tap the column with a rubber-coated

⁹ Glass Filter Pads, No. 934AH, available from Reeve Angel and Co., Clifton, NJ.

object if necessary to reduce the height of the alumina bed to 380 ± 10 mm. Place a glass-wool plug on top of the alumina bed.

17.2.4 Immediately prewet the column with 20 mL of *n*-heptane, then quantitatively transfer the petroleum concentrate with 17.2.2 to the column using a minimum amount of *n*-heptane. Start the addition of eluants with *n*-heptane (see Table 4) from the equal-pressure funnel at a drip rate of 2 to 3 mL/min (Fig. 1); simultaneously collect the eluate at the rate of 2 to 3 mL/min in the receiving funnel; and subsequently drain the eluate into tared 150-mL beakers (weighed to 0.001 g) in accordance with the schedule in Table 4.

17.2.5 Add the new eluant to the column before the final eluate, cut from the previous eluant, is taken. Based on earlier studies, such procedures regulate fractionation, provided eluate cuts are taken in accordance with the schedule in Table 1. This procedure requires close attention, especially during the collection of the saturates and naphthene aromatics fractions. The eluate volume of the saturates may vary and the cut point should be made if a yellow color is present before the prescribed eluate volume is obtained. The cut point between the naphthene aromatics and polar aromatics fractions is more obvious and may be improved by either cutting short or increasing the volume of this cut as observed by the descent of the black polar aromatic ring. The elution volume will vary with the composition of the feed, and the cut point should be made as the black ring reaches the bottom of the alumina bed. The naphthene aromatics fraction produces a yellow to deep red-color eluate, whereas the polar aromatics eluate is almost

black. The hold-up in the column is that solvent collected by gravity drainage at the end of the eluation process and should be essentially colorless.

18. Calculation and Report

18.1 Calculate the mass percent of the fractions, F as the percentage by mass of the original sample as follows:

$$\% F = (A/B) \times 100 \quad (4)$$

where:

A = mass of the fraction, and

B = mass of the sample.

18.2 Report percentages to the nearest 0.1 % mass.

19. Precision and Bias

19.1 Criteria for judging the acceptability of test results obtained by Method B are provided in Table 5.

20. Keywords

20.1 asphaltenes; naphthene; aromatics; polar aromatics; saturates

TABLE 5 Acceptability Criteria for Method B

NOTE 1—The numbers represent the (1S and D2S) limits as described in Practice C 670. This precision statement applies only to the ranges covered in the precision study. The results of the tests that are far outside the ranges studied may have different precision values.

Material and Range Covered	Standard Deviation	Acceptable Range of Two Results
<i>Single Operator Precision:</i>		
Asphaltenes	9 to 29 %	0.32
Saturates	8 to 16 %	0.44
Naphthene aromatics	27 to 41 %	1.03
Polar aromatics	20 to 41 %	0.78
<i>Multilaboratory Precision:</i>		
Asphaltenes	9 to 29 %	0.95
Saturates	8 to 16 %	0.70
Naphthene aromatics	21 to 41 %	2.26
Polar aromatics	20 to 41 %	2.37

TABLE 4 Separation Schedule

Column Feed Volumes Eluant Solvent	Fractions Received in Tared Containers of Eluate mL	Fraction	Total mL ^A
<i>n</i> -Heptane	65		
Toluene	35	saturates (S)	100
Toluene	100	naphthene aromatics (N-A)	200
Methanol/toluene 50/50	100		
Trichloroethylene ^B	200	polar aromatics (P-A)	200 hold-up

^AApproximate eluate volumes since cut points may be adjusted (14.2.5) and hold-up can vary.

^BAsphalt components remaining on the column packing following the Trichloroethylene eluate can be removed by a 100-mL eluate of methanol.

The American Society for Testing and Materials takes no position respecting the validity of any patent rights asserted in connection with any item mentioned in this standard. Users of this standard are expressly advised that determination of the validity of any such patent rights, and the risk of infringement of such rights, are entirely their own responsibility.

This standard is subject to revision at any time by the responsible technical committee and must be reviewed every five years and if not revised, either reapproved or withdrawn. Your comments are invited either for revision of this standard or for additional standards and should be addressed to ASTM Headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend. If you feel that your comments have not received a fair hearing you should make your views known to the ASTM Committee on Standards, at the address shown below.

This standard is copyrighted by ASTM, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States. Individual reprints (single or multiple copies) of this standard may be obtained by contacting ASTM at the above address or at 610-832-9585 (phone), 610-832-9555 (fax), or service@astm.org (e-mail); or through the ASTM website (www.astm.org).



Standard Test Method for Softening Point of Bitumen (Ring-and-Ball Apparatus)¹

This standard is issued under the fixed designation D 36; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon (ε) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

1. Scope

1.1 This test method covers the determination of the softening point of bitumen in the range from 30 to 157°C (86 to 315°F) using the ring-and-ball apparatus immersed in distilled water (30 to 80°C), USP glycerin (above 80 to 157°C), or ethylene glycol (30 to 110°C).

1.2 The values stated in SI units are to be regarded as the standard.

1.3 *This standard does not purport to address all of the safety concerns, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.*

2. Referenced Documents

2.1 ASTM Standards:

C 670 Practice for Preparing Precision and Bias Statements for Test Methods for Construction Materials²

D 92 Test Method for Flash and Fire Points by Cleveland Open Cup³

D 140 Practice for Sampling Bituminous Materials⁴

D 3461 Test Method for Softening Point of Asphalt and Pitch (Mettler Cup-and-Ball Method)⁵

E 1 Specification for ASTM Thermometers⁶

3. Summary of Test Method

3.1 Two horizontal disks of bitumen, cast in shouldered brass rings, are heated at a controlled rate in a liquid bath while each supports a steel ball. The softening point is reported as the mean of the temperatures at which the two disks soften enough to allow each ball, enveloped in bitumen, to fall a distance of 25 mm (1.0 in.).

4. Significance and Use

4.1 Bitumens are viscoelastic materials without sharply defined melting points; they gradually become softer and less

viscous as the temperature rises. For this reason, softening points must be determined by an arbitrary and closely defined method if results are to be reproducible.

4.2 The softening point is useful in the classification of bitumens, as one element in establishing the uniformity of shipments or sources of supply, and is indicative of the tendency of the material to flow at elevated temperatures encountered in service.

5. Apparatus

5.1 *Rings*—Two square-shouldered brass rings conforming to the dimensions shown in Fig. 1(a).

5.2 *Pouring Plate*—A flat, smooth, brass plate approximately 50 by 75 mm (2 by 3 in.).

5.3 *Balls*—Two steel balls, 9.5 mm (3/8 in.) in diameter, each having a mass of 3.50 ± 0.05 g.

5.4 *Ball-Centering Guides*—Two brass guides for centering the steel balls, one for each ring, conforming to the general shape and dimensions shown in Fig. 1 (b).

5.5 *Bath*—A glass vessel, capable of being heated, not less than 85 mm in inside diameter and not less than 120 mm in depth from the bottom of the flare.

NOTE 1—An 800-mL, low-form Griffin beaker of heat-resistant glass meets this requirement.

5.6 *Ring Holder and Assembly*—A brass holder designed to support the two rings in a horizontal position, conforming to the shape and dimensions shown in Fig. 1 (c), supported in the assembly illustrated in Fig. 1 (d). The bottom of the shouldered rings in the ring holder shall be 25 mm (1.0 in.) above the upper surface of the bottom plate, and the lower surface of the bottom plate shall be 16 ± 3 mm (5/8 ± 1/8 in.) from the bottom of the bath.

5.7 Thermometers:

5.7.1 An ASTM Low Softening Point Thermometer, having a range from – 2 to + 80°C or 30 to 180°F, and conforming to the requirements for Thermometer 15C or 15F as prescribed in Specification E 1.

5.7.2 An ASTM High Softening Point Thermometer, having a range from 30 to 200°C or 85 to 392°F, and conforming to the requirements for Thermometer 16C or 16F as prescribed in Specification E 1.

5.7.3 The appropriate thermometer shall be suspended in the assembly as shown in Fig. 1 (d) so that the bottom of the bulb is level with the bottom of the rings and within 13 mm (0.5 in.) of the rings, but not touching them or the ring holder.

¹ This test method is under the jurisdiction of ASTM Committee D-8 on Roofing, Waterproofing, and Bituminous Materials and is the direct responsibility of Subcommittee D08.03 on Surfacing and Bituminous Materials for Membrane Waterproofing and Builtup Roofing.

Current edition approved Oct. 10, 1995. Published December 1995. Originally published as D 36 – 62T. Last previous edition D 36 – 86 (1993)^{ε1}.

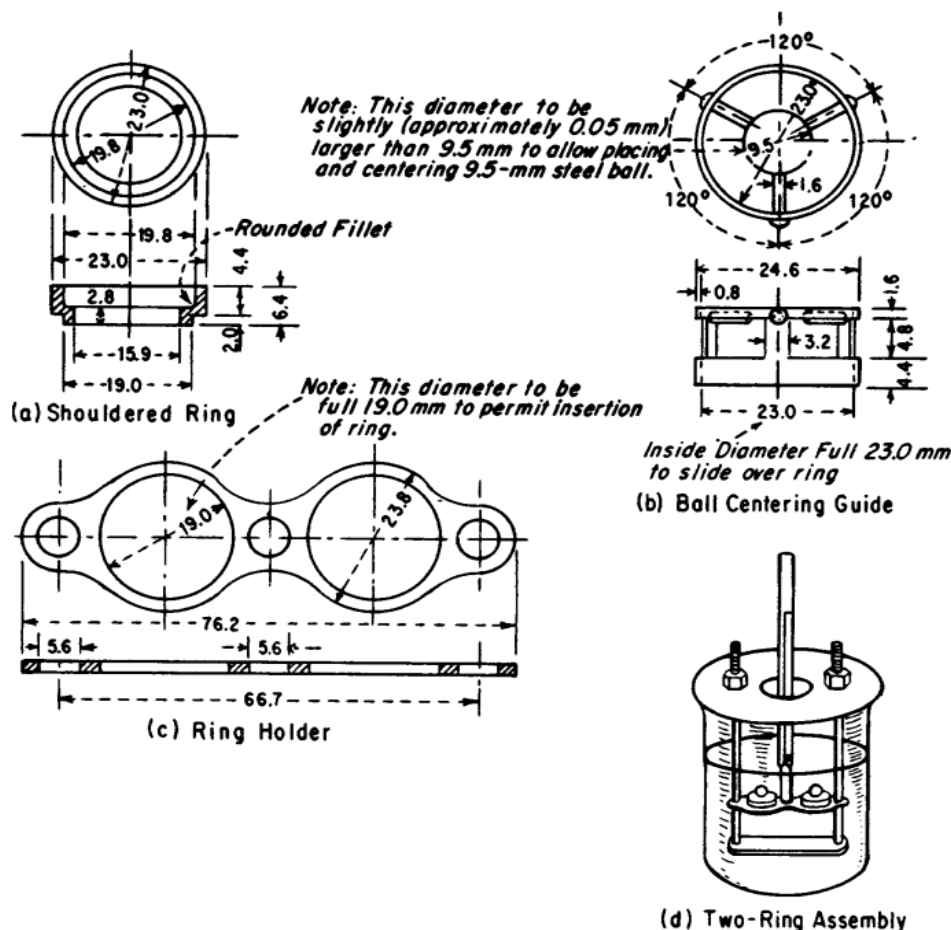
² *Annual Book of ASTM Standards*, Vol 04.02.

³ *Annual Book of ASTM Standards*, Vol 05.01.

⁴ *Annual Book of ASTM Standards*, Vol 04.03.

⁵ *Annual Book of ASTM Standards*, Vol 04.04.

⁶ *Annual Book of ASTM Standards*, Vol 14.03.



NOTE 1—All dimensions are in millimetres.
FIG. 1 Shouldered Ring, Ball-Centering Guide, Ring Holder, and Assembly of Apparatus Showing Two Rings

Substitution of other thermometers shall not be permitted.

6. Reagents and Materials

6.1 Bath Liquids:

6.1.1 Freshly Boiled Distilled Water.

NOTE 2—The use of freshly boiled distilled water is essential to avoid trapping air bubbles on the surface of the specimen which may affect the results.

6.1.2 USP Glycerin, or

NOTE 3—**Caution:** Glycerin has a flash point of 160°C (320°F) in accordance with Test Method D 92.

6.1.3 Ethylene Glycol, with a boiling point between 195 and 197°C (383 and 387°F).

NOTE 4—**Caution:** Ethylene glycol is toxic when taken internally or inhaled as a vapor. Avoid prolonged or repeated skin contact and inhalation of vapors. Its flash point is 115°C (239°F) in accordance with Test Method D 92. When using this bath liquid, conduct the test in a vented laboratory hood with adequate exhaust fan capacity to ensure removal of toxic vapors.

6.2 Release Agents:

6.2.1 To prevent adhesion of bitumen to the pouring plate when casting disks, the surface of the brass pouring plate may be thinly coated just before use with silicone oil or grease (Note 5), a mixture of glycerin and dextrin, talc, or china clay.

NOTE 5—**Caution:** Isolate silicones from other bituminous testing equipment and samples to avoid contamination, and wear disposable rubber gloves whenever handling silicones or apparatus coated with them. Silicone contamination can produce erroneous results in other tests such as those for penetration and flash point.

7. Sampling

7.1 Sample the material in accordance with Practice D 140.

8. Test Specimens

8.1 Do not start unless it is planned to complete preparation and testing of all asphalt specimens within 6 h and all coal-tar pitch specimens within 4½ h. Heat the bitumen sample with care, stirring frequently to prevent local overheating, until it has become sufficiently fluid to pour (Note 6). Stir carefully to avoid incorporation of air bubbles in the sample.

NOTE 6—An electric hot plate having a minimum power to unit-surface-area ratio of 37 kW/m² has been found satisfactory for this purpose.

8.1.1 Take no more than 2 h to heat an asphalt sample to its pouring temperature; in no case shall this be more than 110°C (200°F) above the expected softening point of the asphalt.

8.1.2 Take no more than 30 min to heat a coal-tar pitch sample to its pouring temperature; in no case shall this be more than 55°C (100°F) above the expected softening point of the coal-tar-pitch.

8.1.3 If the test must be repeated later, do not reheat this sample; use a fresh sample in a clean container to prepare new test specimens.

8.2 Heat the two brass rings (but not the pouring plate) to the approximate pouring temperature, and place them on the pouring plate treated with one of the release agents.

8.3 Pour a slight excess of the heated bitumen into each ring, and then allow the specimens to cool in ambient air for at least 30 min. For materials that are soft at room temperature, cool the specimens for at least 30 min at an air temperature at least 10°C (18°F) below the expected softening point. From the time the specimen disks are poured, no more than 240 min shall elapse before completion of the test.

8.4 When the specimens have cooled, cut away the excess bitumen cleanly with a slightly heated knife or spatula, so that each disk is flush and level with the top of its ring.

9. Procedure

9.1 Select one of the following bath liquids and thermometers appropriate for the expected softening point:

9.1.1 Freshly boiled distilled water for softening points between 30 and 80°C (86 and 176°F); use Thermometer 15C or 15F. The starting bath temperature shall be 5 ± 1°C (41 ± 2°F).

9.1.2 USP glycerin for softening points above 80°C (176°F) and up to 157°C (315°F); use Thermometer 16C or 16F. The starting bath temperature shall be 30 ± 1°C (86 ± 2°F).

9.1.3 Ethylene glycol for softening points between 30 and 110°C (86 and 230°F); use Thermometer 16C or 16F. The starting bath temperature shall be 5 ± 1°C (41 ± 2°F).

9.1.4 For referee purposes, all softening points up to 80°C (176°F) shall be determined in a water bath and all softening points above 80°C (176°F) shall be determined in a glycerin bath.

9.2 Assemble the apparatus in the laboratory hood with the specimen rings, ball-centering guides, and thermometer in position, and fill the bath so that the liquid depth will be 105 ± 3 mm (4 1/8 ± 1/8 in.) with the apparatus in place. If using ethylene glycol, make sure the hood exhaust fan is turned on and operating properly to remove toxic vapors. Using forceps, place the two steel balls in the bottom of the bath so they will reach the same starting temperature as the rest of the assembly.

9.3 Place the bath in ice water, if necessary, or gently heat to establish and maintain the proper starting bath temperature for 15 min with the apparatus in place. Take care not to contaminate the bath liquid.

9.4 Again using forceps, place a ball from the bottom of the bath in each ball-centering guide.

9.5 Heat the bath from below so that the temperature indicated by the thermometer rises at a uniform rate of 5°C

(9°F)/min (Note 7). Protect the bath from drafts, using shields if necessary. Do not average the rate of temperature rise over the test period. The maximum permissible variation for any 1-min period after the first 3 min shall be ± 0.5°C (± 1.0°F). Reject any test in which the rate of temperature rise does not fall within these limits.

NOTE 7—Rigid adherence to the prescribed heating rate is essential to reproducibility of results. Either a gas burner or electric heater may be used, but the latter must be of the low-lag, variable output type to maintain the prescribed rate of heating.

9.6 Record for each ring and ball the temperature indicated by the thermometer at the instant the bitumen surrounding the ball touches the bottom plate. Make no correction for the emergent stem of the thermometer. If the difference between the two temperatures exceeds 1°C (2°F), repeat the test.

10. Calculation

10.1 For a given bitumen specimen, the softening point determined in a water bath will be lower than that determined in a glycerin bath. Since the softening point determination is necessarily arbitrary, this difference matters only for softening points slightly above 80°C (176°F).

10.2 The change from water to glycerin for softening points above 80°C creates a discontinuity. With rounding, the lowest possible asphalt softening point reported in glycerin is 84.5°C (184°F), and the lowest possible coal-tar pitch softening point reported in glycerin is 82.0°C (180°F). Softening points in glycerin lower than these translate to softening points in water of 80°C (176°F) or less, and shall be so reported.

10.2.1 The correction for asphalt is -4.2°C (-7.6°F), and for coal-tar pitch is -1.7°C (-3.0°F). For referee purposes, repeat the test in a water bath.

10.2.2 Under any circumstances, if the mean of the two temperatures determined in glycerin is 80.0°C (176.0°F) or lower for asphalt, or 77.5°C (171.5°F) or lower for coal-tar pitch, repeat the test in a water bath.

10.3 To convert softening points slightly above 80°C (176°F) determined in water to those determined in glycerin, the correction for asphalt is +4.2°C (+7.6°F) and for coal-tar pitch is +1.7°C (+3.0°F). For referee purposes, repeat the test in a glycerin bath.

10.3.1 Under any circumstances, if the mean of the two temperatures determined in water is 85.0°C (185.0°F) or higher, repeat the test in a glycerin bath.

10.4 Results obtained by using an ethylene glycol bath will vary from those using water and glycerin. The following formulas shall be used to calculate the differences:

Asphalt:

$$SP(\text{glycerin}) = 1.026583 \times SP(\text{ethylene glycol}) - 1.334968^{\circ}\text{C} \quad (1)$$

$$SP(\text{water}) = 0.974118 \times SP(\text{ethylene glycol}) - 1.44459^{\circ}\text{C} \quad (2)$$

Coal Tar:

$$SP(\text{glycerin}) = 1.044795 \times SP(\text{ethylene glycol}) - 5.063574^{\circ}\text{C} \quad (3)$$

$$\dagger SP(\text{water}) = 1.061111 \times SP(\text{ethylene glycol}) - 8.413488^{\circ}\text{C} \quad (4)$$

† Editorially corrected.

11. Report

11.1 When using ASTM Thermometer 15C or 15F, report to the nearest 0.2°C or 0.5°F the mean or corrected mean of the temperatures recorded in 9.6 as the softening point.

11.2 When using ASTM Thermometer 16C or 16F report to the nearest 0.5°C or 1.0°F the mean or corrected mean of the temperatures recorded in 9.6 as the softening point.

11.3 Report the bath liquid used in the test.

12. Precision and Bias

12.1 With distilled water or USP glycerin, the following criteria shall be used for judging the acceptability of results (95 % probability):

12.1.1 *Single-Operator Precision*—The single-operator standard deviation has been found to be 0.41°C (0.73°F). Therefore, results of two properly conducted tests by the same operator on the same sample of bitumen should not differ by more than 1.2°C (2.0°F).⁷

12.1.2 *Multilaboratory Precision*—The multilaboratory standard deviation has been found to be 0.70°C (1.26°F).

⁷ These numbers represent, respectively, the (1S) and (D2S) limits as described in Practice C 670.

Therefore, results of two properly conducted tests on the same sample of bitumen from two laboratories should not differ by more than 2.0°C (3.5°F).⁷

12.2 With ethylene glycol, the following criteria shall be used for judging the acceptability of results:

12.2.1 *Single-Operator Precision*—The single-operator standard deviation has been found to be 0.72°C (1.29°F). Therefore, results of two properly conducted tests by the same operator on the same sample of bitumen should not differ by more than 2.0°C (3.5°F).⁷

12.2.2 *Multilaboratory Precision*—The multilaboratory standard deviation has been found to be 1.08°C (1.95°F). Therefore, results of two properly conducted tests on the same sample of bitumen from two laboratories should not differ by more than 3.0°C (5.5°F).⁷

12.3 *Bias*—The procedure in Test Method D 36 has no bias because the value of the softening point of the bitumen test is defined in terms of this test method.

13. Keywords

13.1 asphalt; ball and ring; bitumen; coal tar; softening point

The American Society for Testing and Materials takes no position respecting the validity of any patent rights asserted in connection with any item mentioned in this standard. Users of this standard are expressly advised that determination of the validity of any such patent rights, and the risk of infringement of such rights, are entirely their own responsibility.

This standard is subject to revision at any time by the responsible technical committee and must be reviewed every five years and if not revised, either reapproved or withdrawn. Your comments are invited either for revision of this standard or for additional standards and should be addressed to ASTM Headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend. If you feel that your comments have not received a fair hearing you should make your views known to the ASTM Committee on Standards, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428.



Designation: D 5 – 06

Standard Test Method for Penetration of Bituminous Materials¹

This standard is issued under the fixed designation D 5; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon (ε) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

This standard has been approved for use by agencies of the Department of Defense.

1. Scope

1.1 This test method covers determination of the penetration of semi-solid and solid bituminous materials.

1.2 The needles, containers and other conditions described in this test method provide for the determinations of penetrations up to 500.

NOTE 1—For guidance in preparing and testing emulsion residue specimens for this test method, please refer to Section 35 of Test Method D 244.

1.3 The values stated in SI units are to be considered standard.

1.4 *This standard does not purport to address all of the safety concerns, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.*

2. Referenced Documents

2.1 *ASTM Standards:*²

D 36 Test Method for Softening Point of Bitumen (Ring-and-Ball Apparatus)

D 244 Test Methods and Practices for Emulsified Asphalts

E 1 Specification for ASTM Liquid-in-Glass Thermometers

E 77 Test Method for Inspection and Verification of Thermometers

E 1137/E 1137M Specification for Industrial Platinum Resistance Thermometers

E 2251 Specification for Liquid-in-Glass ASTM Thermometers with Low-Hazard Precision Liquids

2.2 *ANSI Standard:*

B46.1 Surface Texture³

2.3 *ISO Standard:*

ISO Standard 468 Surface Roughness—Parameters, Their Values and General Rules for Specifying Requirements³

3. Terminology

3.1 *Definitions:*

3.1.1 *penetration, n*—consistency of a bituminous material expressed as the distance in tenths of a millimetre that a standard needle vertically penetrates a sample of the material under known conditions of loading, time, and temperature.

4. Summary of Test Method

4.1 The sample is melted (if starting at ambient temperature) and cooled under controlled conditions. The penetration is measured with a penetrometer by means of which a standard needle is applied to the sample under specific conditions.

5. Significance and Use

5.1 The penetration test is used as a measure of consistency. Higher values of penetration indicate softer consistency.

6. Apparatus

6.1 *Penetration Apparatus*—Any apparatus that permits the needle holder (spindle) to move vertically without measurable friction and is capable of indicating the depth of penetration to the nearest 0.1 mm, will be acceptable. The weight of the spindle shall be 47.5 ± 0.05 g. The total weight of the needle and spindle assembly shall be 50.0 ± 0.05 g. Weights of 50 ± 0.05 g and 100 ± 0.05 g shall also be provided for total loads of 100 g and 200 g, as required for some conditions of the test. The surface on which the sample container rests shall be flat and the axis of the plunger shall be at approximately 90° to this surface. The apparatus shall have a leveling indicator. The spindle shall be easily detached for checking its weight.

6.1.1 The leveling indicator shall be verified at least annually with a hand-held level.

6.2 *Penetration Needle:*

6.2.1 The needle (see Fig. 1) shall be made from fully hardened and tempered stainless steel, Grade 440-C or equal, HRC 54 to 60. The standard needle shall be approximately 50 mm (2 in.) in length, the long needle approximately 60 mm (2.4 in.). The diameter of all needles shall be 1.00 to 1.02 mm (0.0394 to 0.0402 in.). It shall be symmetrically tapered at one

¹ This test method is under the jurisdiction of ASTM Committee D04 on Road and Paving Materials and is the direct responsibility of Subcommittee D04.44 on Rheological Tests.

Current edition approved June 1, 2006. Published June 2006. Originally approved in 1959. Last previous edition approved in 2005 as D 5 – 05a.

² For referenced ASTM standards, visit the ASTM website, www.astm.org, or contact ASTM Customer Service at service@astm.org. For *Annual Book of ASTM Standards* volume information, refer to the standard's Document Summary page on the ASTM website.

³ Available from American National Standards Institute, 25 W. 43rd St., 4th Floor, New York, NY 10036.

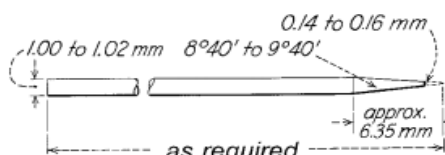


FIG. 1 Needle for Penetration Test

end by grinding to a cone having an angle between 8.7 and 9.7° over the entire cone length. The cone should be coaxial with the straight body of the needle. The total axial variation of the intersection between the conical and straight surfaces shall not be in excess of 0.2 mm (0.008 in.). The truncated tip of the cone shall be within the diameter limits of 0.14 and 0.16 mm (0.0055 and 0.0063 in.) and square to the needle axis within 2°. The entire edge of the truncated surface at the tip shall be sharp and free of burrs. When the surface texture is measured in accordance with American National Standard B 46.1 or ISO 468 the surface roughness height, R_a , of the tapered cone shall be 0.2 to 0.3 μm (8 to 12 $\mu\text{in.}$) arithmetic average. The surface roughness height, R_a , of the needle shank shall be 0.025 to 0.125 μm (1 to 5 $\mu\text{in.}$). The needle shall be mounted in a non-corroding metal ferrule. The ferrule shall be 3.2 ± 0.05 mm (0.126 ± 0.002 in.) in diameter and 38 ± 1 mm (1.50 ± 0.04 in.) in length. The exposed length of the standard needle shall be within the limits of 40 to 45 mm (1.57 to 1.77 in.), and the exposed length of the long needle shall be 50 to 55 mm (1.97 to 2.17 in.). The needle shall be rigidly mounted in the ferrule. The run-out (total-indicator reading) of the needle tip and any portion of the needle relative to the ferrule axis shall not exceed 1 mm (0.04 in.). The weight of the ferrule needle assembly shall be 2.50 ± 0.05 g. (A drill hole at the end of the ferrule or a flat on the side is permissible to control the weight.) Individual identification markings shall be placed on the ferrule of each needle; the same markings shall not be repeated by a manufacturer within a 3-year period.

6.2.2 Needles used in testing materials for conformance to specifications shall be shown to have met the requirements of 6.2.1 when tested by a qualified agency.

6.3 **Sample Container**—A metal or glass cylindrical, flat-bottom container of essentially the following dimensions shall be used:

For penetrations below 40:	
Diameter, mm	33–50
Internal depth, mm	8–16
For penetrations below 200:	
Diameter, mm	55
Internal depth, mm	35
For penetrations between 200 and 350:	
Diameter, mm	55–75
Internal depth, mm	45–70
For penetrations 350 to 500:	
Diameter, mm	55
Internal depth, mm	70

NOTE 2—For referee testing, the container for testing materials with penetrations below 40 shall be 55×35 mm.

6.4 **Water Bath**—A bath capable of maintaining a temperature of $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ ($77 \pm 0.2^\circ\text{F}$) or any other temperature of test within 0.1°C . The bath shall have a perforated shelf supported in a position not less than 50 mm from the bottom

and not less than 100 mm below the liquid level in the bath. If penetration tests are to be made in the bath itself, an additional shelf strong enough to support the penetrometer shall be provided. Brine may be used in the bath for determinations at low temperatures.

NOTE 3—The use of distilled water is recommended for the bath. Take care to avoid contamination of the bath water by surface active agents, release agents, or other chemicals; as their presence may affect the penetration values obtained.

6.5 **Transfer Dish**—When used, the transfer dish shall have a capacity of at least 350 mL and of sufficient depth of water to cover the large sample container. It shall be provided with some means for obtaining a firm bearing and preventing rocking of the container. A three-legged stand with three-point contact for the sample container is a convenient way of ensuring this.

6.6 **Timing Device**—For hand-operated-penetrometers any convenient timing device such as an electric timer, a stop watch, or other spring activated device may be used provided it is graduated in 0.1 s or less and is accurate to within ± 0.1 s for a 60-s interval. An audible seconds counter adjusted to provide 1 beat each 0.5 s may also be used. The time for a 11-count interval must be 5 ± 0.1 s. Any automatic timing device attached to a penetrometer must be accurately calibrated to provide the desired test interval within ± 0.1 s.

6.7 **Thermometers**—Calibrated liquid-in-glass thermometers of suitable range with subdivisions and maximum scale error of 0.1°C (0.2°F) or any other thermometric device of equal accuracy, precision and sensitivity shall be used. Thermometers shall conform to the requirements of Specification E 1 or Specification E 2251. Other thermometric devices shall conform to the requirements of Specification E 1137.

6.7.1 Suitable thermometers commonly used are:

ASTM Number	Range
17C or 17F	19 to 27°C (66 to 80°F)
63C or 63F	-8 to $+32^\circ\text{C}$ (18 to 89°F)
64C or 64F	25 to 55°C (77 to 131°F)

6.7.2 The thermometer used for the water bath shall periodically be calibrated in accordance with Test Method E 77. An alternate thermometric device shall periodically be calibrated in accordance with Specification E 1137.

7. Preparation of Test Specimen

7.1 If the sample is not sufficiently fluid as received, heat the sample with care, stirring when possible to prevent local overheating, until it has become sufficiently fluid to pour. In no case should the temperature be raised to more than 60°C above the expected softening point for tar pitch in accordance with Test Method D 36, or to more than 90°C above it for petroleum asphalt (bitumen). Heat samples for the minimum time necessary to ensure that they are sufficiently fluid. Stir to ensure that the sample is homogeneous. Avoid incorporating bubbles into the sample.

7.2 Pour the sample into the sample container to a depth such that, when cooled to the temperature of test, the depth of the sample is at least 120% of the depth to which the needle is expected to penetrate. Pour separate portions for each variation in test conditions. If the sample container is less than 65 mm in

diameter and the expected penetration is greater than 200, pour three separate portions for each variation in test conditions.

NOTE 4—If sufficient material is available it is recommended to fill the sample container to near the brim.

7.3 Allow to cool in air at a temperature between 15 and 30°C for 45 min to 1.5 hr for the small (33 × 16 mm or less) container, 1 to 1.5 h for the medium (55 × 35 mm) container and 1.5 to 2 h for larger containers. Then place the samples together with the transfer dish, if used, in the water bath maintained at the prescribed temperature of test. Allow the small (33 × 16 mm or less) container to remain for 45 min to 1.5 hr, the medium (55 × 35 mm) container to remain for 1 to 1.5 h and the larger containers to remain for 1.5 to 2 h.

NOTE 5—If conditions warrant, it is appropriate to loosely cover each container as a protection against dust. A convenient way of doing this is by covering with a lipped beaker.

8. Test Conditions

8.1 Where the conditions of test are not specifically mentioned, the temperature, load, and time are understood to be 25°C (77°F), 100 g, and 5 s, respectively. Other conditions may be used for special testing, such as the following:

Temperature, °C (°F)	Load, g	Time, s
0 (32)	200	60
4 (39.2)	200	60
45 (113)	50	5
46.1 (115)	50	5

In such cases the specific conditions of test shall be reported.

9. Procedure

9.1 Examine the needle holder and guide to establish the absence of water and other extraneous materials. If the penetration is expected to exceed 350 use a long needle, otherwise use a short needle. Clean a penetration needle with toluene or other suitable solvent, dry with a clean cloth, and insert the needle into the penetrometer. Unless otherwise specified place the 50-g weight above the needle, making the total weight 100 ± 0.1 g.

9.2 If tests are to be made with the penetrometer in the bath, place the sample container directly on the submerged stand of the penetrometer. Keep the sample container completely covered with water in the bath. If the tests are to be made with the penetrometer outside the bath, place the sample container in the transfer dish, cover the container completely with water from the constant temperature bath and place the transfer dish on the stand of the penetrometer.

9.3 Using the level indicator, ensure that the apparatus is level.

9.4 Either note the reading of the penetrometer dial or bring the pointer to zero. Position the needle by slowly lowering it until its tip just makes contact with the surface of the sample. This is accomplished by bringing the actual needle tip into contact with its image reflected on the surface of the sample from a properly placed source of light. Quickly release the needle holder for the specified period of time and adjust the

instrument to measure the distance penetrated in tenths of a millimetre. If the container moves, ignore the result.

9.5 Make at least three determinations at points on the surface of the sample not less than 10 mm from the side of the container and not less than 10 mm apart. If the transfer dish is used, return the sample and transfer dish to the constant temperature bath between determinations. Use a clean needle for each determination. If the penetration is greater than 200, use at least three needles leaving them in the sample until the three determinations have been completed. If the sample container is less than 65 mm in diameter and the expected penetration is greater than 200, make one penetration in each of the three separate containers prepared as per section 7.2.

NOTE 6—With a 55 mm container and a sample with expected penetration greater than 200, it is often not possible to position the needle holder for a third determination without bumping the other two in-place needles. For routine testing it is acceptable to use a single container for all three needle penetrations, moving the first two needles as necessary, provided that the difference between the highest and lowest penetration values does not exceed the value specified in section 10.1.

10. Report

10.1 Report to nearest whole unit the average of three penetrations whose values do not differ by more than the following:

	0 to 49	50 to 149	150 to 249	250 to 500
Maximum difference between highest and lowest penetration	2	4	12	20

11. Precision and Bias

11.1 Precision estimates for this test were developed using the AMRL proficiency sample database, which includes paired-sample data representing approximately 16 000 repetitions of the penetration test at 25°C, and approximately 4000 repetitions of the penetration test at 4°C. The materials for the database are conventional straight run and blended asphalts with penetration values ranging from 29 to 286 units measured at 25°C. Analysis of this data indicates that precision of the test can be described with the following equations:

Symbols:	x = penetration test result (units) σ = standard deviation of penetration test result (units)
Single Operator Precision at 25°C	if x < 60, then σ = 0.8 if x > 60, then σ = 0.8 + 0.03 (x-60)
Multilab Precision at 25°C	if x < 60, then σ = 2.5 if x > 60, then σ = 2.5 + 0.05 (x-60)
Single Operator Precision at 4°C	σ = 0.8 + 0.02 (x)
Multilab Precision at 4°C	σ = 2.5 + 0.08 (x)

11.2 The acceptable range of two results (95 % confidence) can be determined by multiplying the standard deviation estimates given in section 11.1 by a factor of 2.83.

11.3 This test method has no bias because the values determined are defined only in terms of the test method.

12. Keywords

12.1 asphalt; bitumen; penetration



Designation: D 7173 – 05

Standard Practice for Determining the Separation Tendency of Polymer from Polymer Modified Asphalt¹

This standard is issued under the fixed designation D 7173; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon (ε) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

1. Scope

1.1 This practice describes a laboratory procedure for determining the tendency of polymer to separate from polymer modified asphalt under static heated storage conditions. The results of testing on material prepared according to this practice may be used as a guideline when formulating products or to establish field handling procedures. Large differences in test results between top and bottom specimens indicate that there is a degree of incompatibility between the polymer and the base asphalt.

1.2 The values stated in SI units are to be regarded as the standard. The values given in parentheses are for information only.

1.3 *This standard does not purport to address all of the safety concerns, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and to determine the applicability of regulatory limitations prior to use.*

2. Referenced Documents

2.1 *ASTM Standards:*²

D 36 Test Method for Softening Point of Bitumen (Ring-and-Ball Apparatus)

D 7175 Test Method for Determining the Rheological Properties of Asphalt Binder Using a Dynamic Shear Rheometer

3. Summary of Practice

3.1 A measured quantity of polymer modified asphalt in a sealed aluminum tube is conditioned in a vertical position for 48 h at a temperature of $163 \pm 5^\circ\text{C}$ ($325 \pm 10^\circ\text{F}$). At the end of the conditioning period, top and bottom portions are separated and subjected to further testing to determine the degree of separation. Tests chosen for this purpose depend on

the polymer modification system being evaluated and the type of information desired by the user. Softening Point (Test Method **D 36**) and DSR (Test Method **D 7175**) are the most common tests used for this purpose.

4. Significance and Use

4.1 Purchasers of polymer modified asphalt need to be given guidelines on proper storage and handling procedures to maintain the integrity of material they have purchased. This practice provides a significant tool for understanding the characteristics of these materials as well as comparing various sources of supply.

5. Apparatus

5.1 *Aluminum Tubes*—25-mm (1-in.) diameter by 125-mm to 140-mm (5- to 5.5-in.) length aluminum separation tubes, used to hold the test sample during conditioning.³

5.2 *Balance*—Capable of being read to the nearest 0.1 g.

5.3 *Oven*—Capable of maintaining a temperature of $163 \pm 5^\circ\text{C}$ ($325 \pm 10^\circ\text{F}$).

5.4 *Freezer*—Capable of maintaining a temperature of $-10 \pm 10^\circ\text{C}$ ($14 \pm 18^\circ\text{F}$).

5.5 *Rack*—Capable of supporting the aluminum tubes in a vertical position in the oven and freezer.

5.6 *Containers*—Metal or glass, $100 \pm 20\text{-mL}$ (3 oz) capacity.

5.7 *Hammer and Cutting Tool*—The cutting tool must be rigid and sharp to allow cutting of the tube containing the sample when at a low temperature.

NOTE 1—A tool known as a 6-in-1 painter's tool has been found ideal for this purpose.

¹ This practice is under the jurisdiction of ASTM Committee D04 on Road and Paving Materials and is the direct responsibility of Subcommittee D04.47 on Miscellaneous Asphalt Tests.

Current edition approved June 1, 2005. Published June 2005.

² For referenced ASTM standards, visit the ASTM website, www.astm.org, or contact ASTM Customer Service at service@astm.org. For *Annual Book of ASTM Standards* volume information, refer to the standard's Document Summary page on the ASTM website.

³ Aluminum tubes suitable for this purpose may be obtained from R/H Specialty & Machine, Inc., P.O. Box 10187, Terre Haute, IN 47801, (812) 232-0781, as Part No. 100-550; from HMA Lab Supply, 3407 W. Leigh St., Richmond VA 23230, (888) 569-0499, as Part No. SC-4000; or from Freund Container, 11535 S. Central Ave., Alsip, IL, (800) 363-9822 as Part No. AC15. If you are aware of alternative suppliers, please provide this information to ASTM International Headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee,⁴ which you may attend.

6. Procedure

6.1 Place the empty aluminum tube in the rack, with sealed end down, or support it some other way in a vertical position.

6.2 If the sample is not already hot, heat it in the oven at $163 \pm 5^\circ\text{C}$ ($325 \pm 10^\circ\text{F}$) until sufficiently fluid to pour. Stir the sample thoroughly and pour 50 ± 0.5 g into the vertically held tube. Depending on the type of tube used, either fold the excess tube over two times and crimp tightly, screw on the cap, insert a cork stopper wrapped in aluminum foil, or seal it in some other way to prevent the introduction of air.

6.3 Place the sealed tube assembly in the $163 \pm 5^\circ\text{C}$ ($325 \pm 10^\circ\text{F}$) oven (other temperatures may be used if deemed more appropriate by all parties). Allow the tube to stand undisturbed in the oven for a period of 48 ± 1 h. At the end of the conditioning period, remove the tube from the oven, and place it immediately in the freezer at $-10 \pm 10^\circ\text{C}$ ($14 \pm 18^\circ\text{F}$), taking care to keep the tube in a vertical position at all times. Leave the tube in the freezer for a minimum of 4 h to solidify the sample completely.

6.4 Remove the tube from the freezer and place it on a hard flat surface. Cut the section of the tube containing the specimen into three portions of approximately equal length. A hammer and cutting tool is normally used, but other means are appropriate if they can make a clean separation. Discard the center asphalt section, and place the top and bottom portions of the tube into separate covered 100 ± 20 -mL (3 oz.) containers. Place the covered containers in the $163 \pm 5^\circ\text{C}$ ($325 \pm 10^\circ\text{F}$) oven until the asphalt is sufficiently fluid to remove the pieces of the aluminum tube, but not longer than 30 minutes.

6.5 Stir the samples thoroughly before pouring them up for comparative testing of the top and bottom portions.

7. Keywords

7.1 Modified asphalt; polymer; separation; storage

ASTM International takes no position respecting the validity of any patent rights asserted in connection with any item mentioned in this standard. Users of this standard are expressly advised that determination of the validity of any such patent rights, and the risk of infringement of such rights, are entirely their own responsibility.

This standard is subject to revision at any time by the responsible technical committee and must be reviewed every five years and if not revised, either reapproved or withdrawn. Your comments are invited either for revision of this standard or for additional standards and should be addressed to ASTM International Headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend. If you feel that your comments have not received a fair hearing you should make your views known to the ASTM Committee on Standards, at the address shown below.

This standard is copyrighted by ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States. Individual reprints (single or multiple copies) of this standard may be obtained by contacting ASTM at the above address or at 610-832-9585 (phone), 610-832-9555 (fax), or service@astm.org (e-mail); or through the ASTM website (www.astm.org).

ANEXO IV

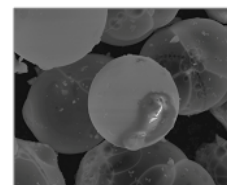
Hojas Técnicas.

Hoja tecnica de la Microsil 200 S

	TECHNICAL DATA SHEET FICHA TÉCNICA		Safety Equipment Equipo de Seguridad  
	Producto / product MICROSIL 200 S		
ID # IDENTIFICACIÓN TER – MS200S - 14	CONTROL AREA AREA DE CONTROL Quality Control Department Departamento de Control de Calidad	Page: Página: 1 / 1	

DESCRIPTION: Hollow sphere-shaped aluminum-silicate (Silicon Coated)

DESCRIPCION: Aluminio-silicato en forma de esfera hueca. (Recubierto con Silicón)



CHARACTERISTICS CARACTERÍSTICA	SPECIFICATIONS ESPECIFICACIONES	TEST METHOD METODO DE PRUEBA
Color	White - White Grey Blanco – Blanco Grisáceo	Visual
Bulk Density (kg/m ³) Densidad Aparente (kg/m ³)	130 ± 30	PET-032-TER
pH	6.8 – 7.5	PET-007-TER
% Moisture % de Humedad	≤ 0.5	PI-118
% Soluble % Solubles	≤ 0.3	PET-031-TER
% Water Repellency % Repelencia al agua	≥ 90	PI – 303
Oil absorption (g oil/100 g sample) Abs de Aceite (gr aceite/100 gr muestra)	55 – 65	ASTM-D-1483
Particle Size Range (microns) Rango de Tamaño de Partícula (micrones)	1 – 250	PI – 113
Average particle size (microns) Tamaño medio de Partícula (micrones)	75	

CHEMICAL COMPOSITION:

COMPOSICIÓN QUÍMICA:

COMPOUND COMPUESTO	% WT % EN PESO	COMPOUND COMPUESTO	% WT % EN PESO
Silicon oxide (SiO ₂) Óxido de Silicio (SiO ₂)	79.92	Magnesium oxide (MgO) Óxido de Magnesio (MgO)	0.24
Aluminum Oxide (Al ₂ O ₃) Óxido de Aluminio (Al ₂ O ₃)	11.6	Titanium oxide (TiO ₂) Óxido de Titanio (TiO ₂)	0.14
Potassium oxide (K ₂ O) Óxido de Potasio (K ₂ O)	4.68	Zirconium oxide (ZrO ₂) Óxido de Zirconio (ZrO ₂)	0.06
Sodium Oxide (Na ₂ O) Óxido de Sodio (Na ₂ O)	1.51	Strontium oxide (SrO) Óxido de Estroncio (SrO)	0.01
Iron oxide (Fe ₂ O ₃) Óxido de Hierro (Fe ₂ O ₃)	1.16	Lead oxide (P ₂ O ₅) Óxido de Plomo (P ₂ O ₅)	≤ 0.02
Calcium Oxide (CaO) Óxido de Calcio (CaO)	0.64		

For important safety information, please refer to MSDS

Solprene® 1205

DESCRIPTION:

Solprene1205 is a linear random-block styrene/butadiene copolymer having 25% of styrene content, 17.5% present as a polystyrene block.

It has a non-staining antioxidant system; FDA approved for use in food contact applications and is essentially gel free with a very clear color.

Solprene 1205 is an excellent modifier for asphalt, for formulation of caulks and sealants; it is also an excellent processing aid for most polymers, giving good low temperature resistance. Used in extruded goods, soles, and heels. It can also be used as modifier for thermoplastic resins and in adhesive formulations.

It is available in bales wrapped in low melting point polyethylene.

TECHNICAL DATA:

<i>Polymer Properties</i>	<i>Value</i>	<i>Test Method</i>
Mooney viscosity ML (1+4) @ 100°C	47	ASTM D-1646
Volatile matter, % max	0.75	ASTM D-5668
Color (Apha), max	15	NM 300-33
Total styrene, %	25	ASTM D-5775
Block styrene, %	17.5	NM 202-07
Toluene viscosity (30%), cP	4000	NM 300-18
Insolubles, % max	0.1	NM 300-15
Specific gravity	0.93	DIN 53479

www.dynasolelastomers.com

December, 2003

The information contained in this document is property of the Dynasol Group, and should not be shared or discussed with third parties without written permission from the Company.

