



Universidad Autónoma de Querétaro
Facultad de Ingeniería
Maestría en Ingeniería de Vías Terrestres y Movilidad

Determinación de una metodología para caracterizar asfaltos modificados con polímero usados en pavimentos flexibles.

Opción de titulación

Tesis

Que como parte de los requisitos para obtener el Grado de Maestría en Ingeniería de Vías Terrestres y Movilidad

Presenta:

Ing. Wendy Alejandra Casanova Zavala

Dirigido por:

Dra. María de la Luz Pérez Rea

Co-dirigido por:

Dra. Genoveva Hernández Padrón

Dra. María de la Luz Pérez Rea
Presidente



Firma

Dra. Genoveva Hernández Padrón
Secretario



Firma

Dr. Omar Chávez Alegría
Vocal



Firma

Dr. Jesús Alonso Mota
Suplente



Firma

Mtro. José Antonio Gómez López
Suplente



Firma

Dr. Aurelio Domínguez González
Director de la Facultad

Dra. Ma. Guadalupe Flavia Loarca Piña
Director de Investigación y Posgrado

RESUMEN

El asfalto es un material ampliamente utilizado en la construcción de carreteras de pavimento flexible. A nivel mundial, la modificación de asfaltos con polímeros nos ha permitido obtener materiales que cumplen con las características que un asfalto por sí mismo no resistiría. En este trabajo se presenta el efecto de la modificación de un asfalto de PEMEX, con los co-polímeros modificadores estireno butadieno estireno (SBS) y el Etil Vinil Acetato (EVA); sobre sus características: químicas, morfológicas, térmicas, mecánicas y reológicas con el fin de identificar diferentes niveles de modificación así como la determinación del tipo y cantidad de polímero modificador. Para obtener una referencia de caracterización, el polímero SBS fue adicionado en porcentajes de 2, 2.5, 3, 3.5, 10, 11 y 12% de acuerdo al comportamiento observado en estudios previos, de igual manera el polímero EVA en porcentajes de 3, 4, 5, 6, 10, 11, 13, 23 y 25%. Se caracterizó el asfalto puro y modificado mediante Espectroscopía Infrarroja, los cambios en la morfología se analizaron mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM, siglas en inglés); las características térmicas, fueron analizadas por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC, siglas en inglés), se realizaron ensayos de penetración y esfuerzo-deformación y la reología de los asfaltos se analizó con ayuda del Reómetro de Corte Dinámico y el viscosímetro rotacional Brookfield. Los resultados de la Espectroscopía demostraron que los asfaltos modificados conservan los grupos funcionales del asfalto y demuestran la presencia de los grupos funcionales de los polímeros modificadores. Los resultados obtenidos mediante TEM, permitieron identificar fases diferentes en el asfalto crudo y su variación con la adición de los polímeros modificadores, evidenciando cambios estructurales considerables que conllevaron a cambios en las características y propiedades del material a nivel macro. Los resultados obtenidos mediante DSC permitieron identificar tres temperaturas de transición vítreas (T_g) en el asfalto crudo que están relacionadas con sus componentes fundamentales. Las mezclas con SBS y EVA alteraron dichas T_g evidenciando la modificación de las características térmicas del asfalto crudo. Las mezclas con SBS tuvieron un efecto más acentuado sobre las propiedades mecánicas, logrando una considerable disminución en la penetración y un aumento en el módulo elástico con respecto al asfalto sin modificar. Con respecto a las propiedades reológicas, se muestra un mejor comportamiento en los asfaltos modificados. Finalmente se propone una metodología para la identificación del tipo y cantidad del polímero, donde técnicas como la Espectroscopía Infrarroja y el TEM, se presentan como sencillas de realizar a nivel laboratorio, esperando que un futuro se tengan al alcance en las plantas de asfalto.

(Palabras clave: Espectroscopia, SBS, EVA)

SUMMARY

Asphalt is a material widely used in the construction of flexible pavement roads. At the global level, the modification of asphalts with polymers has allowed us to obtain materials that meet the characteristics that asphalt by itself would not resist. This work presents the effect of the modification of neat asphalt, with the styrene butadiene styrene (SBS) and ethyl vinyl acetate (EVA) modifier co-polymers; on its chemical, morphological, thermal, mechanical and rheological characteristics in order to identify different levels of modification as well as the determination of the type and quantity of polymer modifier. In order to obtain a characterization reference, the SBS polymer was added in percentages of 2, 2.5, 3, 3.5, 10, 11 and 12% according to the behavior observed in previous studies, as well as EVA polymer in percentages 3, 4, 5, 6, 10, 11, 13, 23 and 25%. The asphalt was characterized pure and modified by Infrared Spectroscopy, changes in morphology were analyzed by Transmission Electronic Microscopy (TEM); the thermal characteristics were analyzed by Differential Scanning Calorimetry (DSC), penetration and stress-strain tests were carried out and the rheology of the asphalts was analyzed with the aid of the Dynamic Shear Rheometer (DSR) and the Brookfield rotational viscometer. The results of the Spectroscopy showed that the modified asphalts retain the functional groups of the asphalt and demonstrate the presence of the functional groups of the modifying polymers. The results obtained by TEM allowed identifying different phases in the crude asphalt and its variation with the addition of the modifying polymers, evidencing considerable structural changes that led to changes in the characteristics and properties of the material at the macro level. The results obtained by DSC allowed identifying three glassy transition temperatures (T_g) in the crude asphalt that are related to its fundamental components. The mixtures with SBS and EVA altered these T_g evidencing the modification of the thermal characteristics of the crude asphalt. The mixtures with SBS had a more pronounced effect on the mechanical properties, achieving a considerable reduction in penetration and an increase in the elastic modulus with respect to unmodified asphalt. With respect to the rheological properties, a better behavior is shown in the modified asphalts. Finally, a methodology for the identification of the type and quantity of the polymer is proposed, where techniques such as Infrared Spectroscopy and TEM are presented as simple to perform at the laboratory level, hoping that a future will be within the reach of asphalt plants.

(Key words: Spectroscopy, SBS, EVA).

DEDICATORIAS

A mis padres, a mis hermanas y a mi compañero de vida, por todo el amor que me han dado, el cual me ha impulsado a ser una mejor persona.

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo otorgado en la realización de esta Maestría.

A la Universidad Autónoma de Querétaro por el apoyo brindado durante la Maestría.

A la Dra. María de la Luz Pérez Rea, por su apoyo y su tiempo en la elaboración de este proyecto.

A la Dra. Genoveva Hernández Padrón por su valioso tiempo, sus enseñanzas y su apoyo en las pruebas realizadas.

A la Bioquímica Ma. Lourdes Palma por su apoyo en las pruebas de Microscopia Electrónica de Transmisión.

Al Maestro Gerardo A. Fonseca Hernández por su apoyo en la realización de las pruebas mecánicas.

Al Químico Miguel Ángel Canseco por su apoyo en la prueba de Calorimetría Diferencial de Barrido (Differential Scanning Calorimeter, DSC).

Al Dr. Ricardo Blanco por su apoyo en la realización de la prueba del Reómetro de Corte Dinámico (Dynamic Shear Rheometer, DSR).

A mis padres Jorge y Wendy, por todas sus enseñanzas y conocimientos brindados a lo largo de mi vida, sin ustedes no lo hubiera logrado. A mis hermanas Jenny, Majo y Fati, ustedes son mi motivación para seguir adelante, las amo.

A mi compañero de vida, Iván por todo su amor, consejos y apoyo otorgado en la elaboración de este proyecto.

A Dios por el gran regalo, la vida, porque siempre me cuida y me protege, gracias por permitirme cumplir con este sueño.

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN.....	II
SUMMARY.....	III
DEDICATORIAS.....	IV
AGRADECIMIENTOS.....	V
INDICE GENERAL	VI
INDICE DE FIGURAS.....	VIII
INDICE DE TABLAS.....	X
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 JUSTIFICACIÓN	2
1.2 DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA	4
1.3 HIPÓTESIS:.....	5
1.4 OBJETIVO GENERAL.....	5
1.5 OBJETIVOS PARTICULARES:.....	5
2. REVISIÓN DE LA LITERATURA	6
2.1 ASFALTO MODIFICADO.....	10
2.2 ASFALTO Y SUS PROPIEDADES	11
2.3 POLÍMEROS MODIFICADORES Y SUS PROPIEDADES	12
2.4 TIPOS DE MEZCLAS	16
2.5 CARACTERIZACIÓN DE LOS ASFALTOS MODIFICADOS CON POLÍMEROS.....	17
3. METODOLOGÍA.....	22
3.1 PREPARACIÓN DE LAS MEZCLAS DE ASFALTO-POLÍMERO.....	23
3.2 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA, MORFOLÓGICA Y TÉRMICA.	26
3.2.1 <i>Espectroscopia Infrarroja</i>	26
3.2.2 <i>Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM, por sus siglas en inglés).</i>	29
3.2.3 <i>Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC, por sus siglas en inglés).</i>	32
3.3 CARACTERIZACIÓN FÍSICA Y MECÁNICA	33

3.3.1	<i>Penetración (ASTM D5)</i>	33
3.3.2	<i>Prueba Esfuerzo-Deformación (ASTM D638-10)</i>	36
3.4	CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA	38
3.4.1	<i>Prueba de Viscosidad Rotacional (ASTM D4402-12)</i>	38
3.4.2	<i>Reómetro de Corte Dinámico (ASTM D7175-08)</i>	41
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	43
4.1	PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS	43
4.2	CARACTERIZACIÓN QUÍMICA, MORFOLÓGICA Y TÉRMICA.	44
4.2.1	<i>Espectroscopía Infrarroja</i>	44
4.2.2	<i>Microscopía Electrónica de Transmisión</i>	50
4.2.3	<i>Calorimetría Diferencial de Barrido</i>	56
4.3	RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN FÍSICA Y MECÁNICA.....	62
4.3.1	<i>Penetración</i>	62
4.3.2	<i>Prueba Esfuerzo-Deformación</i>	64
4.4	REOLOGÍA.....	67
4.4.1	<i>Viscosidad Rotacional Brookfield</i>	67
4.4.2	<i>Reómetro de corte dinámico (DSR)</i>	69
4.5	DISCUSIÓN	74
5.	CONCLUSIONES Y/O RECOMENDACIONES	79
6.	REFERENCIAS.....	82
7.	ANEXOS.....	88
7.1	ANEXO 1: TERMOGRAMAS DE LOS MATERIALES PUROS Y MODIFICADOS.....	89
7.2	ANEXO 2: GRÁFICAS DE ESFUERZO-DEFORMACIÓN DE CADA MATERIAL ASFÁLTICO ...	109
7.3	ANEXO 3: GRÁFICAS DEL MÓDULO VISCOSO Y MÓDULO ELÁSTICO DE LAS MUESTRAS DE ASFALTO AMS Y AME	116

ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 1. Esquema que muestra los polímeros lineales y ramificados. a) Lineal no ramificado. b) Lineal ramificado. c) Termoestable sin ramificación. d) Termoestable con ramificación. (Askeland y Phulé, 2004)..</i>	<i>13</i>
<i>Figura 2. Morfología de mezcla asfalto/SBS. (Fuente: Vargas et al., 2013).</i>	<i>18</i>
<i>Figura 3. Imagen de fluorescencia del asfalto modificado con EVA en varios contenidos en peso (Fuente: Polacco et al., 2015).</i>	<i>19</i>
<i>Figura 4. Metodología Experimental realizada. (Fuente: Elaboración propia)</i>	<i>22</i>
<i>Figura 5. Asfalto AC-20, T=80 °C (CFATA, UNAM)</i>	<i>23</i>
<i>Figura 6. Polímeros SBS y EVA</i>	<i>23</i>
<i>Figura 7. Equipo para agitación de las muestras.</i>	<i>24</i>
<i>Figura 8. Incorporación del polímero SBS</i>	<i>25</i>
<i>Figura 9. Incorporación del polímero EVA</i>	<i>25</i>
<i>Figura 10. Espectrómetro Thermo Scientific Nicolet 6700</i>	<i>28</i>
<i>Figura 11. Preparación de las muestras para TEM</i>	<i>30</i>
<i>Figura 12. Rejillas para TEM</i>	<i>31</i>
<i>Figura 13. Microscopio Electrónico de Trasmisión.</i>	<i>31</i>
<i>Figura 14. Mecanismo de funcionamiento del equipo (DSC) (Fuente: Pslc.ws, 1997)</i>	<i>33</i>
<i>Figura 15. Prueba de penetración. (Fuente: ASTM D5).</i>	<i>34</i>
<i>Figura 16. Moldes de silicón para muestras de penetración</i>	<i>35</i>
<i>Figura 17. Aplicación de la carga en la muestra de asfalto modificado</i>	<i>35</i>
<i>Figura 18. Moldes de "hueso de perro"</i>	<i>37</i>
<i>Figura 19. Equipo de tracción de los plásticos.</i>	<i>37</i>
<i>Figura 20. Contenedor con muestra de asfalto</i>	<i>40</i>
<i>Figura 21. Contenedor en la Termocelda del viscosímetro</i>	<i>40</i>
<i>Figura 22. Muestras para el reómetro de corte dinámico.</i>	<i>42</i>
<i>Figura 23. Espectro del asfalto base</i>	<i>45</i>
<i>Figura 24. Espectro del polímero SBS</i>	<i>45</i>
<i>Figura 25. Espectro del polímero EVA</i>	<i>46</i>
<i>Figura 26. Espectro IR de absorbancia a concentraciones bajas de SBS</i>	<i>47</i>
<i>Figura 27. Espectro IR de absorbancia a concentraciones altas de SBS</i>	<i>47</i>
<i>Figura 28. Espectro IR de absorbancia a concentraciones bajas de EVA.</i>	<i>48</i>
<i>Figura 29. Espectro IR de absorbancia a concentraciones altas de EVA.</i>	<i>48</i>

<i>Figura 30. Curva de calibración para mezcla Asfalto/SBS.</i>	49
<i>Figura 31. Curva de calibración para mezcla Asfalto/EVA.</i>	50
<i>Figura 32. Microfotografía Asfalto AC-20</i>	51
<i>Figura 33. Microfotografía del Asfalto modificado con SBS a)2%, b) 2.5%, c) 3%, d) 3.5%.</i>	52
<i>Figura 34. Microfotografía del Asfalto modificado con SBS en concentraciones de peso de: a) 10%, b) 11%, c) 12%.</i>	53
<i>Figura 35. Microfotografía de Asfalto modificado con EVA a)3%, b) 4%, c) 5%, d) 6%.</i>	54
<i>Figura 36. Microfotografías del Asfalto modificado con EVA en concentraciones de peso de: a) 10%, b) 12%, c) 13%, d) 23%, e) 25%.</i>	55
<i>Figura 37. Termo grama del Asfalto Base.</i>	56
<i>Figura 38. Termograma del polímero SBS</i>	57
<i>Figura 39. Termograma del polímero EVA</i>	57
<i>Figura 40. Termograma de las mezclas de AMS a bajas concentraciones</i>	58
<i>Figura 41. Termograma de las mezclas de AMS a altas concentraciones</i>	59
<i>Figura 42. Termograma de las mezclas de AME a bajas concentraciones.</i>	59
<i>Figura 43. Termograma de las mezclas de AME a altas concentraciones.</i>	60
<i>Figura 44. Penetración de los AMS</i>	63
<i>Figura 45. Penetración de los AME</i>	64
<i>Figura 46. Comparación de los módulos de elasticidad de cada concentración de SBS.</i>	66
<i>Figura 47. Comparación de los módulos de elasticidad de cada concentración de EVA.</i>	66
<i>Figura 48. Curva Viscosidad-Temperatura del AMS</i>	68
<i>Figura 49. Curva Viscosidad-Temperatura del AME</i>	69
<i>Figura 50. Curvas de ajuste lineal del $G^*/\text{sen}\delta$ a una frecuencia de 10 rad/s.</i>	70
<i>Figura 51. Angulo de fase del asfalto original y de los modificados con SBS 10 rad/s</i>	72
<i>Figura 52. Angulo de fase del asfalto original y de los modificados con EVA a 10 rad/s</i>	72
<i>Figura 53. Comparación del comportamiento reológico del asfalto puro y los modificados</i>	73
<i>Figura 54. Metodología propuesta para encontrar el tipo y cantidad de polímero en el asfalto.</i>	77
<i>Figura 55. Espectro de una muestra desconocida de asfalto modificado con polímero.</i>	78

ÍNDICE DE TABLAS

<i>Tabla 1. Características de Calidad que se revisarán en el cemento asfáltico original y el modificado durante la ejecución de la obra. (Fuente: Normas de la SCT)</i>	<i>4</i>
<i>Tabla 2. Tipos de Polímeros (Figuroa et al., 2009).....</i>	<i>14</i>
<i>Tabla 3. Diseño de muestras. (Fuente: Elaboración propia)</i>	<i>43</i>
<i>Tabla 4. Tg de los asfaltos modificados con polímero</i>	<i>61</i>
<i>Tabla 5. Módulos de elasticidad de las mezclas de asfalto modificado con polímero.</i>	<i>65</i>
<i>Tabla 6. Parámetros de los Asfaltos Modificados con Polímeros (SBS y EVA)</i>	<i>75</i>

1. INTRODUCCIÓN

El asfalto es el material más empleado en la construcción de carreteras a nivel mundial, ya que el 85% de la producción de este producto es utilizado para pavimentación (Cremades, 2010). Estas infraestructuras se construyen para satisfacer una demanda creciente, que involucra tanto mayores volúmenes de tráfico como mayores cargas de los vehículos, lo cual repercute en la duración y tiempo de servicio de las carreteras, así como en los presupuestos asignados para conservación de los caminos, la seguridad vial y condiciones de servicio de la infraestructura (Troncoso, 2011). Ejemplo de ello se menciona en el Reporte Nacional de Movilidad Urbana en México, que para el año 2012 se tenían 300 vehículos por cada 1000 habitantes, en comparación con los 160 vehículos que se tenían en el año 2000 (ONU, 2015). Es decir, en 12 años prácticamente, se duplicó el índice de motorización de esta población.

Desde que se empezó a producir el asfalto en los inicios de 1900, producido mediante la refinación del petróleo en Estados Unidos, se han realizado esfuerzos para obtener un asfalto de mejor calidad. Sin embargo, las limitadas fuentes de petróleo y la falta de control durante su refinación, incitaron a las industrias del ramo a prestar más atención a los asfaltos modificados (Zhu *et al.*, 2014), esto con el fin de mejorar el asfalto convencional y realizar carreteras de mejor calidad con respecto a la superficie de rodamiento. Así, desde hace aproximadamente 40 años se han empezado a utilizar los Asfaltos Modificados con Polímeros (AMP) para la construcción de los pavimentos flexibles (Figueroa *et al.*, 2009). Su uso ha sido un éxito en lugares como intersecciones muy transitadas, aeropuertos y pistas de carrera, debido a que son más resistentes a la fatiga y a los cambios de temperatura, además de presentar un aumento de la recuperación elástica y la viscosidad (Yildirim, 2007).

De manera específica, la finalidad de modificar los asfaltos, ha sido la de contar con ligantes más viscosos a temperaturas elevadas, con objeto de disminuir tanto

el ahuellamiento de las capas de rodamiento, como disminuir las fisuras por bajas temperaturas y por fatiga, aumentando así la tenacidad en las mezclas asfálticas (Maxil y Salinas, 2006).

No obstante, se ha detectado que algunas carreteras construidas con asfaltos modificados, empiezan a fallar a edad temprana (5 años de uso moderado), lo que ha provocado elevadas pérdidas económicas a los constructores y molestias a los usuarios, situación que fue reportada por Cruz (2011). Este autor recomendó la aplicación de técnicas de caracterización, con el fin de verificar si en efecto los asfaltos modificados se encuentran con el material modificador adecuado y en cantidad óptima, al considerar estas deficiencias como causantes de las fallas prematuras. Por lo tanto, la selección del método de caracterización de estos materiales es una etapa crítica, dado que existe una gran variedad de procedimientos, que poseen diferentes ventajas y desventajas (Yildirim, 2007).

En México, los asfaltos modificados se empezaron a utilizar a mediados de los años 90, en ese período la empresa Petróleos Mexicanos (PEMEX), producía y comercializaba el cemento asfáltico número 6 (grado penetración), y para caracterizarlo, la principal prueba era la penetración realizada a 25°C; posteriormente se sustituyó esta clasificación por la de cementos asfálticos grado de viscosidad y comenzó a producir los asfaltos AC-30, AC-20 y AC-5, para este caso el ensaye principal era la prueba de viscosidad dinámica a 60 °C. (Cincire, 2013). Con el aumento del uso de los asfaltos modificados se realizó una norma para controlar la calidad de estos ligantes, sin embargo, las pruebas no nos indican el tipo y cantidad que tienen estos materiales.

1.1 Justificación

El Asfalto Modificado debe estar en buenas condiciones y cumplir con las especificaciones necesarias, para tener la calidad adecuada al momento del

servicio y proporcionar mejor vida útil, sin embargo algunas carreteras construidas con este material presentan problemas después de construirse. De acuerdo a Herrera *et al.* (2006), Cárdenas y Fonseca (2009), y a Cruz (2011), es necesario caracterizar a los asfaltos utilizados en el país para la construcción de pavimentos flexibles.

Si los materiales no son bien conocidos, al momento de realizar la modificación puede que ésta no sea satisfactoria. Desde que comenzaron las técnicas de modificación éstas se han realizado de forma cualitativa, basadas sólo en la experiencia del que las elabora, sin antes realizar un estudio a fondo de los materiales involucrados y condiciones de los procesos de modificación (Villegas *et al.*; 2013).

En el campo de la construcción de carreteras de pavimento flexible la Secretaría de Comunicaciones y Transportes (SCT), propone especificaciones del asfalto convencional en su norma N.CMT.4.05.001/06 y del modificado en la norma N.CMT.4.05.002/06, las cuales se deben cumplir para tener la calidad necesaria al momento de su utilización, entre las pruebas que se realizan se encuentran las mencionadas en la Tabla 1; sin embargo ninguna de dichas caracterizaciones, nos permite determinar cuál es el polímero modificador y en qué cantidad se encuentra presente. La selección del método de caracterización de estos materiales es una etapa crítica, dado que existe una gran variedad de procedimientos, que poseen diferentes ventajas y desventajas (Yildirim, 2007). Por lo que este trabajo presenta una propuesta a seguir para caracterizar el material asfáltico antes del diseño de la mezcla asfáltica, mediante pruebas para determinar el polímero para posteriormente proceder a caracterizarlas por los ensayos ya normados por la SCT.

Tabla 1. Características de Calidad que se revisarán en el cemento asfáltico original y el modificado durante la ejecución de la obra. (Fuente: Normas de la SCT)

Cemento Asfáltico Original	Cemento Asfáltico Modificado
Viscosidad dinámica a 60°C	Viscosidad Saybolt-Furol a 135°C
Punto de inflamación Cleveland	Penetración a 25°C, 100 g, 5 s y a 4°C, 200 g, 60 s. Punto de inflamación Cleveland Punto de Reblandecimiento Separación, diferencia anillo y esfera Recuperación elástica por torsión a 25°C Viscosidad rotacional Brookfield a 135°C o tipo Haake a 177°C, según su caso Resilencia a 25°C

1.2 Descripción del Problema

Uno de los problemas en los asfaltos modificados con distintos polímeros, es que pueden tener el mismo grado de desempeño, sin poder discernir entre los aportes individuales de cada polímero, que podrían llevar a elegir alguno que maximice las características del asfalto modificado (Loria, 2007).

Casi el 90% de las carreteras del país mexicano es construida con materiales asfálticos, por lo cual se busca mejorar estos materiales de acuerdo a las exigencias de servicio que ofrecen las vialidades, esta búsqueda de mejora es lo que llevó al desarrollo de los asfaltos modificados, el cual es utilizado en la construcción de carpetas asfálticas, sin embargo en la actualidad, las empresas dedicadas a comercializar asfaltos modificados, en ocasiones entregan el producto sin el modificador o con cantidades que no son las óptimas o adecuadas, por lo que no cumple con la calidad requerida.

Se han dado casos en los que el funcionamiento de carreteras donde se utilizaron asfaltos modificados en su construcción, no ha sido el esperado, pues presentan

agrietamientos y ahuellamientos, siendo contradictorio con los resultados que los asfaltos modificados debieran brindar. Muchas pueden ser las causas, una de ellas, que los asfaltos modificados no cuenten con el polímero modificador y/o que no sea el adecuado para las características del proyecto; por esta razón resulta necesario verificar y validar la existencia del polímero en el asfalto, utilizando los métodos de caracterización adecuados (Cruz, 2011).

Por lo anterior se necesita una metodología para verificar la existencia del polímero y la concentración adecuada de éste, para que cumpla con el requerimiento de calidad establecido en la normativa vigente.

1.3 Hipótesis:

Mediante la caracterización espectroscópica, térmica, morfológica y mecánica-reológica de los Asfaltos Modificados, se determina una metodología para encontrar el tipo y cantidad de polímero modificador en el asfalto.

1.4 Objetivo General

Encontrar una metodología para la determinación de la cantidad y tipo de polímero en los asfaltos modificados.

1.5 Objetivos Particulares:

1. Establecer las condiciones experimentales para la modificación del asfalto con los polímeros SBS y EVA, a nivel laboratorio en cuestión de tiempo de mezclado, temperatura y velocidad.
2. Establecer el procedimiento para la caracterización espectroscópica, morfológica, mecánica y térmica de los asfaltos modificados con polímeros.
3. Determinar el tipo y cantidad de polímero en el asfalto modificado.

2. REVISIÓN DE LA LITERATURA

Desde hace 40 años se han empezado a utilizar los Asfaltos Modificados con Polímero (AMP) para la construcción de los pavimentos flexibles (Zhu *et al.*, 2014; Figueroa *et al.*, 2009). Su uso ha sido un éxito en lugares como intersecciones muy transitadas, aeropuertos y pistas de carrera, debido a que son más resistentes a la fatiga y a los cambios de temperatura, además de presentar un aumento de la recuperación elástica y la viscosidad (Yildirim, 2007).

Desde entonces los asfaltos modificados con polímeros han ido ganando importancia y alcanzado un papel importante en la construcción de carreteras de pavimento flexible, así mismo han sido sujetos de estudios destinados a conocer y optimizar su estructura, así como su estabilidad al momento de almacenar el asfalto modificado por un periodo de tiempo antes de utilizarlo (Polacco *et al.*, 2015)

En 1987, como resultado del Programa Estratégico de Investigación en Autopistas (SHRP, por sus siglas en inglés), el desarrollo de la metodología SUPERPAVE fue altamente novedoso en términos de caracterización de asfaltos, ya que promovió el uso de los AMP e introdujo el concepto de desempeño del asfalto, tomando en cuenta el efecto de la temperatura; algo que las metodologías previas de caracterización de asfaltos (e.g. penetración, viscosidad) no consideraban de manera directa; haciendo énfasis en el comportamiento reológico de estos materiales (Zhu *et al.*, 2014; Villegas *et al.*, 2013). Después del año 2000, las investigaciones se enfocaron al mecanismo de modificación con polímero y sus fallas, tratando de superar las desventajas de los AMP (Zhu *et al.*, 2014). Estas actividades de investigación se han realizado en diversos países, incluyendo Latinoamérica.

En Ecuador, Herrera *et al.* (2006), realizaron un estudio para caracterizar los asfaltos utilizados en sus obras viales, llegando a la conclusión de que los asfaltos de producción nacional no cumplían con la totalidad de las exigencias y requisitos de composición química, debido a la calidad del crudo que se usaba en su refinación. En Costa Rica, Loria (2007) analizó diversos polímeros y su efecto sobre los asfaltos base tipo AC-20 y AC-30, para determinar el grado de desempeño que tiene cada uno de ellos en distintas concentraciones de polímero, buscando con ello establecer una normativa en esta materia. Los resultados obtenidos fueron, que la clasificación de los asfaltos modificados por el método del grado de desempeño no es suficiente para determinar cuál AMP tendría un mejor desempeño en el proyecto. En Colombia, Figueroa *et al.* (2009) reportan que la caracterización físico química de los AMP, les permitió establecer que el polímero modificador (icopor) mejora las propiedades elásticas del asfalto, disminuyendo con ello los costos de producción, al mejorar las características químicas y físicas del asfalto convencional producido en esa región. En Malasia, una investigación con asfalto modificado con Acrilato-Estireno-Acrilonitrilo (ASA, por sus siglas en inglés), donde se obtuvieron las propiedades reológicas, mecánicas y físicas a diferentes concentraciones del aditivo, al final se concluyó que dicho aditivo mejora el asfalto convencional y se encontró que una concentración de 5% del ASA en el asfalto modificado con polímero es el contenido óptimo del modificador (Ali S. *et al.*; 2015).

En México, los asfaltos modificados se empezaron a utilizar a mediados de los años 90, cuando la empresa Petróleos Mexicanos (PEMEX), producía y comercializaba el cemento asfáltico número 6 (grado penetración). Para caracterizar este cemento, la principal prueba era la de penetración realizada a 25°C. El criterio cambió para atender la viscosidad de los productos, sustituyendo la clasificación de cementos grado penetración, por la de cementos asfálticos grado viscosidad, comenzando a producir los asfaltos AC-30, AC-20 y AC-5, en

donde el ensaye principal fue la prueba de viscosidad dinámica a 60 °C. (Cincire, 2013). La clasificación de los asfaltos utilizados para pavimentos flexibles se ha clasificado desde el grado de viscosidad y penetración, hasta un grado de desempeño. Con la clasificación del grado de desempeño y las demandas actuales de carga de vehículos y volumen de tráfico, los asfaltos convencionales no llegan a alcanzar la calidad requerida, debido a cambios en las fuentes del crudo o malos procesos de refinería (Takamura, 2002).

En 2012, se estudió el comportamiento del asfalto modificado con SBS (Estireno-Butadieno-Estireno), comparándolo con el AMP modificado con Estireno-Etileno/butileno/etileno-estireno (SEBES), caracterizados mediante microscopía y reología, dando como resultado que los asfaltos modificados con polímeros SEBES presentan un efecto visco-elástico más importante que el SBS. (Herrera *et al.*, 2012).

En China, se realizó un trabajo donde se estudiaron asfaltos modificados con copolímeros SBS, a diferentes composiciones y estructuras de estireno-butadieno, en donde las muestras fueron sometidas a diferentes pruebas: barrido de frecuencia, mediciones de viscosidad y microscopía fluorescente. Se concluyó que el asfalto modificado con 30% de estireno tenía las funciones viscoelásticas cercanas a las óptimas (Liang *et al.*, 2015).

Al respecto, es importante mencionar que otras pruebas realizadas a los AMP incluyen la determinación de la presencia del polímero en el asfalto modificado, para tal caso, se pueden utilizar varias técnicas, como son la recuperación elástica. Sin embargo, esta prueba no tiene mucho éxito en la predicción del rendimiento en campo del pavimento. Otras pruebas son la Espectroscopia Infrarroja (IR) y la ductilidad a baja temperatura. (Yildirim, 2007). Así, en Yao *et al.* (2015) hicieron uso de la técnica de espectroscopia infrarroja de la transformada de Fourier, para analizar el efecto del envejecimiento sobre los ligantes asfálticos. Esto con objeto de identificar los grupos funcionales que se relacionan con la

fatiga de las mezclas asfálticas, concluyendo que los AMP representan una mejora significativa al proceso de envejecimiento.

El asfalto modificado con SBS, un plastificante y un reticulador (azufre); mejora la flexibilidad a baja temperatura y la recuperación elástica, mejora el desempeño a alta temperatura y mantiene estable la temperatura alta. Para corroborarlo, se realizó la FTIR, el análisis de resonancia magnética nuclear de hidrogeno y la microscopia, para observar las características estructurales del asfalto modificado y la influencia de la edad. (Zhang, Hu. 2015).

Otra de las técnicas es el análisis termo-gravimétrico, que sirve para conocer si la temperatura de degradación del modificante es mayor que la temperatura de modificación y mezclado en planta. Por otra parte, la técnica de barrido calorimétrico por escaneo diferencial (DSC), es usada para determinar las transiciones térmicas tanto de primer orden, fusión y cristalización, como de segundo orden, esto es, la transición vítrea (Villegas *et al.*, 2013). Yut y Zofka (2015) analizaron asfaltos envejecidos con ayuda de la espectroscopia y la reología, estableciendo correlaciones entre los cambios químicos y reológicos que le ocurren al asfalto modificado envejecido. Al final, concluyeron que se necesita más investigación para encontrar relaciones entre la reología y la química de un AMP.

Según Cruz (2011) resulta necesario verificar y validar la existencia del polímero en el asfalto, esto lo logra mediante el método de espectroscopía molecular de radiación infrarroja (IR). Bajo este enfoque Vargas (2013), realizó un trabajo con el objetivo de investigar el efecto que tiene la modificación química del polímero SBS sobre las propiedades reológicas, morfológicas y estabilidad térmica del asfalto AC-20, concluyendo que el asfalto modificado con SBS-g-MA presenta mayor resistencia a la deformación permanente, estabilidad térmica y compatibilidad.

Entonces, los contratistas que usan los diferentes aglutinantes disponibles, se enfrentan a la incertidumbre de la calidad y desempeño del asfalto, además de los precios fluctuantes de este material, en la medida que ya no es suficiente especificar el asfalto utilizando sólo la técnica de penetración o de viscosidad, sino que hay que utilizar otras técnicas de caracterización (Smith, 2014).

2.1 Asfalto modificado.

Las normas de la Secretaria de Comunicaciones y Transporte (SCT, 2008), definen a los asfaltos modificados como el producto de la incorporación al asfalto de un polímero, para modificar sus propiedades reológicas y físicas, y disminuir su susceptibilidad a la temperatura y a la humedad, así como a la oxidación.

En su libro, Takamura (2002) menciona las siguientes ventajas de modificar al asfalto convencional.

- Endurecen los ligantes y por ende las mezclas a altas temperaturas minimizando la formación de roderas.
- Suavizan los asfaltos a bajas temperaturas para mejorar las propiedades de relajación y tolerancia a la deformación, minimizando así el agrietamiento térmico que no está asociado a la carga.
- Mejoran la resistencia a la fatiga, especialmente donde se imponen mayores esfuerzos sobre la mezcla de concreto asfáltico.
- Mejoran el enlace agregado- asfalto para reducir la separación.
- Reducen el desprendimiento mediante la mejora de la resistencia a la abrasión
- Mejoran la resistencia al envejecimiento o a la oxidación
- Mejoran la durabilidad del pavimento con una reducción neta en los costos del ciclo de vida

El Instituto Mexicano del Transporte (IMT) comenzó a realizar estudios reológicos (comportamiento visco-elástico) al asfalto, con el fin de realizar una clasificación de los asfaltos mexicanos de acuerdo a su grado de desempeño (PG), tal como

fue concebida en el sistema SUPERPAVE de Estados Unidos, siendo la prueba principal la reología (propiedades visco-elásticas), que se realiza a las temperaturas de trabajo esperadas (Cincire, 2013).

Resultado de la preocupación por la calidad de los materiales utilizados en la construcción de pavimentos flexibles, se trabajó en la creación de una norma sobre las características de los materiales, generando una norma aún vigente, que es la N.CMT.4.05.002/06: Libro CMT. Características de los Materiales: Parte 4. Materiales para pavimentos: Título 05. Materiales Asfálticos, Aditivos y Mezclas: Capítulo 002. Calidad de Materiales Asfálticos Modificados (SCT, 2008).

2.2 Asfalto y sus propiedades

El asfalto es un material cementante, muy adhesivo e impermeable, que puede encontrarse en yacimientos naturales, o producirse en refinerías (Ruiz, 2013). Se trata de una mezcla compleja de moléculas compuesta principalmente de carbono e hidrogeno (hidrocarburos), así como de azufre, oxígeno, nitrógeno, entre otros. Es de los materiales más antiguos de la ingeniería utilizados por el hombre, y aun es bastante utilizado en la construcción de carreteras y, en cantidades menores, en trabajos de impermeabilización, así como base de adhesivos y en la industria automotriz y eléctrica, debido a sus propiedades adhesivas e hidrofóbicas (Múnera y Ossa, 2014). La composición específica del asfalto dependerá en gran medida de la procedencia del petróleo crudo del cual provenga.

En México, el asfalto se obtiene del proceso de destilación del petróleo, por lo que su composición es similar a la de dicho material. Las moléculas de asfalto se dividen en asfáltenos y maltenos, estos últimos, además se subdividen en Saturados (S), Aromáticos (A) y Resinas (R), y junto a los asfáltenos (A) se obtienen las cuatro fracciones SARA (Polacco *et al.*, 2015).

Para Gamboa (2012), los asfaltos son una sustancia negra, pegajosa, sólida o semisólida según la temperatura ambiente; las propiedades químicas de los asfaltos son las siguientes:

- Consistencia: por su condición termoplástica fluye a diferentes temperaturas.
- Pureza: casi del 100%.
- Seguridad: por su comportamiento de afinidad química con las diferentes cargas eléctricas.
- Aglutinación: por su constitución principalmente de asfaltenos y máltenos; este último define la capacidad del asfalto para ser manejado a altas temperaturas con seguridad.

Sus propiedades físicas:

- Densidad: en pavimentación tienen una densidad de 0.9 – 1.4 Kg. /m³.
- Densidad relativa: razón entre el peso de un determinado volumen de asfalto y el peso de un volumen igual de agua a una determinada temperatura. La densidad relativa del asfalto a 25 °C es de 1.03.
- Viscosidad: a mayor temperatura, menor viscosidad.
- Elasticidad: recuperar su forma al finalizar o disminuir la carga que los modifica.
- Resistencia al corte: capacidad de resistencia a altas temperaturas, la cual se determina con un “reómetro de corte dinámico” (Gamboa, 2012).

2.3 Polímeros modificadores y sus propiedades

Los polímeros son materiales constituidos por meros o unidades unidas mediante enlace químico. La mayoría de los polímeros, sólidos o líquidos, son orgánicos basados en el carbono, pero también pueden ser inorgánicos. Se pueden clasificar según la síntesis de sus moléculas, según su estructura molecular, o de acuerdo con la familia química a la que pertenece, en la Figura 1 se pueden observar polímeros con macromoléculas lineales, ramificados y reticulados (Askeland y Phulé, 2004).

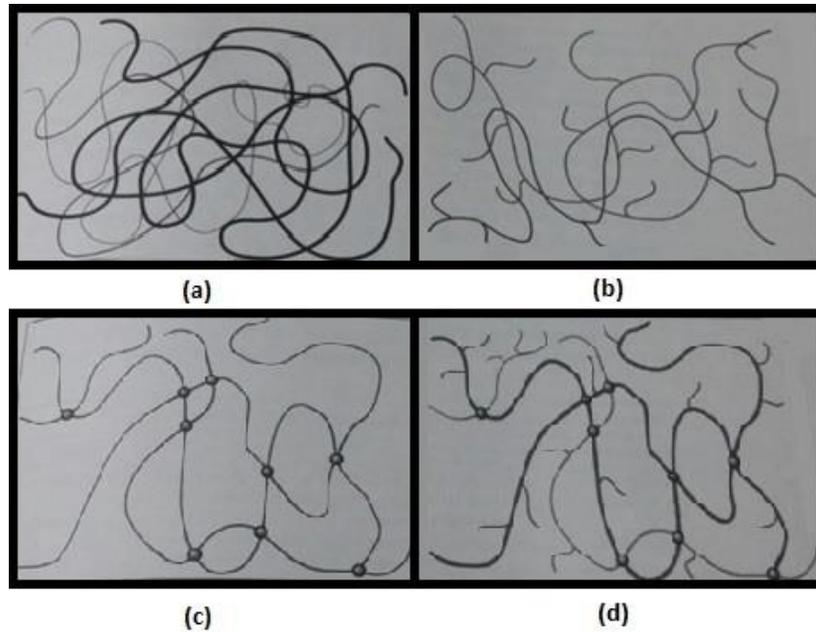


Figura 1. Esquema que muestra los polímeros lineales y ramificados. a) Lineal no ramificado. b) Lineal ramificado. c) Termoestable sin ramificación. d) Termoestable con ramificación. (Askeland y Phulé, 2004)

La SCT ha propuesto los siguientes tipos de polímeros.

- Tipo I: Fabricado con base en bloques de estireno, en polímeros elastoméricos radiales de tipo bibloque o tribloque, mediante configuraciones como Estireno-Butadieno-Estireno (SBS) o Estireno-Butadieno (SB). El cual mejora el comportamiento de mezclas asfálticas tanto a altas como a bajas temperaturas.
- Tipo II: Elaborado con base en Polímeros elastoméricos lineales, mediante una configuración de caucho de Estireno, estos polímeros mejoran el comportamiento de las mezclas asfálticas a bajas temperaturas.
- Tipo III: este tipo de polímero mejora la resistencia al ahuellamiento, disminuye la susceptibilidad a la temperatura y mejora su comportamiento a altas temperaturas. Es fabricado con base en un polímero de tipo plastómero, Etil-vinil-Acetato (EVA).

- Hule molido de neumáticos: el cual mejora la flexibilidad y la resistencia a la tensión de las mezclas asfálticas, disminuyendo el agrietamiento por fatiga o cambios de temperatura.

En la investigación de Zhu *et al.*, (2014), se muestra una amplia gama de polímeros utilizados para la modificación de asfaltos, los cuales los agrupa en dos categorías: los plastómeros y los elastómeros termoplásticos, en la Tabla 2, se comparan las ventajas y desventajas de dichos polímeros.

Tabla 2. Tipos de Polímeros (Figuroa *et al.*, 2009)

Categorías	Ejemplos	Ventajas	Desventajas
Plastómeros	<ul style="list-style-type: none"> • Polietileno (PE) • Polipropileno (PP) 	<ul style="list-style-type: none"> • Buenas propiedades a altas temperaturas. • Bajo costo 	<ul style="list-style-type: none"> • Mejora en elasticidad limitada. • Problema de separación de fases.
	<ul style="list-style-type: none"> • Etileno-Vinil-Acetato (EVA) • Etileno-Butil-Acrílico (EBA) 	<ul style="list-style-type: none"> • Buena estabilidad de almacenaje. • Alta resistencia al ahuellamiento. 	<ul style="list-style-type: none"> • Mejora en recuperación elástica limitada. • Mejora en propiedades a temperaturas bajas limitada.
Elastómeros termoplásticos	<ul style="list-style-type: none"> • Estireno-butadieno-estireno (SBS) • Estireno-isopreno-estireno (SIS). 	<ul style="list-style-type: none"> • Aumento en la rigidez. • Sensibilidad a la temperatura reducida. • Mejora a la respuesta elástica. 	<ul style="list-style-type: none"> • Problemas de compatibilidad en algunos asfaltos. • Baja resistencia al batimiento, oxidación y ultravioleta. • Altos costos.
	Estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS)	Alta resistencia al batimiento, oxidación y ultravioleta.	<ul style="list-style-type: none"> • Problemas de almacenamiento inestable. • Elasticidad reducida. • Costos altos.

En otra investigación, se propone una categorización de los polímeros en termoplásticos y termoestables, de acuerdo a su comportamiento con los cambios de temperatura. Y se mencionan algunos modificadores poliméricos tales como los Homo-polímeros, que tienen una unidad estructural, los co-polímeros con varias unidades estructurales distintas, por ejemplo los comerciales más comunes, el Estireno-Butadieno-Estireno (SBS) y el Etileno-Vinil-Acetato (EVA), los cuales se analizan en este documento; y los elastómeros que al ser deformados por una fuerza vuelven a su forma inicial cuando se deja de ejercer el esfuerzo, como por ejemplo el SBS (Figuroa *et al*; 2009).

Askeland y Phulé, (2004), en su libro mencionan que los termoplásticos se comportan de manera plástica y dúctil, están formados de largas cadenas de monómeros, mediante un esfuerzo a tensión estas cadenas se pueden desenlazar, pueden ser amorfos o cristalinos y se pueden reciclar fácilmente; este es el caso del EVA. Por otro lado, los termoestables están constituidos por largas cadenas de moléculas por enlaces cruzados, son más resistentes, pero más frágiles que los anteriores. Los elastómeros se conocen como hules, estos pueden ser termoestables o termoplásticos ligeramente entrelazados.

Para Cervantes y Fonseca (2014), las ventajas que los polímeros le ofrecen a los asfaltos están directamente relacionadas con la correcta metodología de modificación, por lo que es necesario responder previamente las siguientes cuestiones: para qué se modificará, qué grado PG alcanzará, para qué características del proyecto, así como realizar ensayos de compatibilidad para establecer el tipo y calidad del polímero, y las condiciones de modificación.

Con relación a las propiedades de los AMP, Zhu *et al.* (2014) señalan que durante los 1970's se demostró que, con la adición de polímeros, incluidos elastómeros y termoplásticos elastómeros, se podrían mejorar algunas propiedades de los pavimentos asfálticos, incluyendo una reducción a la sensibilidad a la temperatura, así como un incremento de su resistencia a la deformación permanente. Por esa

razón, este trabajo de tesis, se concentrará en los polímeros SBS y EVA, ya que, como lo han señalado Vargas *et al.* (2013) y Liang *et al.* (2015), el copolímero SBS se incorpora con relativa facilidad al asfalto, además de mejorar las propiedades mecánicas y reológicas del material en un intervalo amplio de temperaturas. Asimismo, ofrece funciones óptimas de viscoelasticidad y más alta viscosidad cuando contiene 30% en peso de estireno. La desventaja es que contienen polidienos, los cuales se degradan con relativa facilidad. Respecto a los antecedentes en el uso del agente SBS, se debe señalar que su desarrollo devino de la segunda guerra mundial, cuando se usaron ampliamente los polímeros sintéticos. En 1960, la mayoría de los plastómetros de uso actual empezaron a ser producidos comercialmente. Con respecto a los elastómeros, el primero comercialmente aceptable fue el producto SBS desarrollado en los Estados Unidos en 1965 (Zhu *et al.*, 2014).

En resumen, 75% de todos los polímeros modificadores son elastómeros, 15% plastómeros y los 10% restantes podrían ser hule molido o una mezcla de los anteriores (Polacco *et al.*, 2015).

2.4 Tipos de mezclas

Para que una muestra se modifique adecuadamente se debe evitar estos casos especiales que menciona Figueroa *et al.*, (2009), ya que resulta inevitable que al modificar la composición química del asfalto se modifique su estructura y propiedades.

1. Mezcla heterogénea. Esto sucede cuando el polímero no es compatible con el asfalto, por lo que la mezcla se separa y se tienen las mismas propiedades que el asfalto original.
2. Mezcla totalmente homogénea. Molecularmente es menos frecuente. La mezcla está estable, y la modificación de sus propiedades es débil respecto

del asfalto original, en este caso solo aumenta la viscosidad, por lo que no es una mezcla deseada.

3. Mezcla micro-heterogénea (parcialmente compatible). Esta mezcla es la compatibilidad deseada, el polímero que es compatible se expande luego de absorber algunas fracciones aceitosas ligeras del asfalto, y luego forma una fase polimérica que es diferente a la fase asfáltica residual, dicha fase se compone por las fracciones deseadas del ligante, los aceites restantes, las resinas y los asfáltenos.

2.5 Caracterización de los Asfaltos Modificados con Polímeros.

Varios investigadores trabajaron con asfaltos modificados con polímeros, caracterizándolos para conocer su composición y comportamiento. Figueroa *et al.* (2009), en su estudio menciona métodos para estudiar la morfología de los asfaltos, tales como la microscopía óptica, la microscopía de fluorescencia, la microscopía electrónica de barrido y la microscopía electrónica de transmisión, con el fin de determinar si existe o no una compatibilidad adecuada entre el asfalto y el polímero.

En los resultados de la Microscopía Electrónica de Transmisión de la mezcla asfalto-SBS del estudio de Vargas *et al.* (2013), se presenta una morfología bifásica, debido a la red tridimensional que se forma, lo cual se muestra en la Figura 2, en donde los micro-dominios están constituidos por poliestireno (PS) conectado con los segmentos del bloque de polibutadieno (PB). Estas mezclas son consideradas termodinámicamente inestables, ya que las fases tienden a separarse a temperaturas altas, debido a que existe poca distribución y gran tamaño de partícula del polímero en el asfalto.

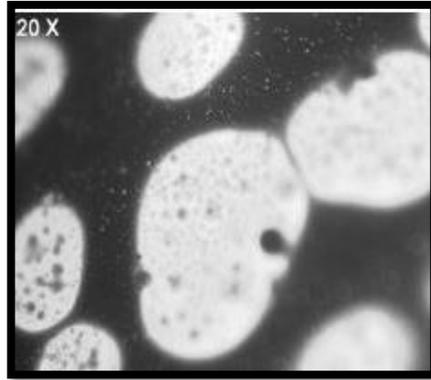


Figura 2. Morfología de mezcla asfalto/SBS. (Fuente: Vargas *et al.*, 2013).

Por otro lado, Zhu *et al.* (2014) mencionan que la presencia de grupos acetato polar en el EVA, altera la microestructura muy compacta de los segmentos ricos en etileno, lo que reduce el grado de cristalización y aumenta la polaridad de dicho polímero, lo cual se creyó beneficioso para mejorar la estabilidad de almacenamiento de los asfaltos modificados. Entonces, el EVA forma una red rígida y resistente a la deformación, por eso es que resiste al ahuellamiento en temperaturas elevadas.

Como se observa en la Figura 3, si dos fases continuas están entrelazadas, el AMP mejorará sus características. En la misma figura, en la microfotografía del bitumen con 3% de EVA podemos observar que se tienen dos fases, siendo la dominante la del asfalto, pero al aumentar el contenido de polímero, la inversión de fase se presenta, entonces el polímero es el que ahora es la fase dominante. Por otra parte, una modificación ideal es obtenida cuando el polímero conserva su estructura interna después del mezclado con el asfalto (Polacco *et al.*, 2015).

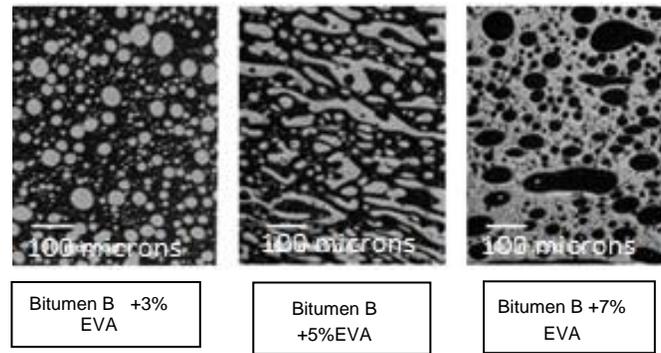


Figura 3. Imagen de fluorescencia del asfalto modificado con EVA en varios contenidos en peso (Fuente: Polacco *et al.*, 2015).

Así mismo, para la caracterización química, se utiliza pruebas como la espectroscopia, el análisis termo-gravimétrico o el barrido calorimétrico por escaneo diferencial (DSC).

Cruz (2011) presenta a la espectroscopia como la técnica para identificar la existencia del polímero en los ligantes, ofreciendo de esta manera un avance para el control estricto de calidad. El resultado de esta técnica, es un espectro IR, el cual es una gráfica de la cantidad de energía IR (eje y) que es absorbida a determinadas frecuencias (eje x) en la región IR del espectro electromagnético. Dichas absorciones corresponden a la fortaleza del enlace de los grupos funcionales de la muestra.

En el estudio de Zhang y Hu, (2015), se analizó el espectro del asfalto base utilizado, los resultados presentan las frecuencias en las que la intensidad de absorción es más alta, entonces en la región $2850-2960\text{ cm}^{-1}$ se presentan vibraciones de estiramientos de las cadenas alifáticas C-H, en 1605.3 cm^{-1} , se atribuye a vibraciones de los estiramientos de C=C en aromáticos. En la frecuencia 1454.1 cm^{-1} , se da una deformación asimétrica de C-H en CH₂ y CH₃ y la deformación simétrica de C-H se da en 1375.2 cm^{-1} . Esto es corroborado por Fang, *et al.* (2016) donde en su estudio dio a conocer las frecuencias de 1595 y 1458 cm^{-1} , del asfalto base causada por C=C y C=O.

Por otra parte, analizando el espectro del SBS, se tienen las siguientes frecuencias las cuales nos arrojan las intensidades de absorción más altas, las cuales son 699 cm^{-1} del poliestireno y 911 cm^{-1} del polibutadieno (Palacios, 2006). En la investigación de Cruz (2015) se presenta el polímero SBS de manera distintiva en las bandas de 966 y 699 cm^{-1} en los asfaltos modificados analizados, en el estudio de Zhang y Hu, (2015) se presenta el espectro de SBS, donde la máxima intensidad aparece en las frecuencias 968.7 cm^{-1} , correspondiente a la vibración del C-H en los enlaces dobles del butadieno.

En el caso del espectro del EVA, en el estudio de Palacios (2006) se identificó el EVA en los asfaltos modificados en la banda de referencia de 1239 cm^{-1} , que corresponde al grupo C-O del acetato. También se presentan una banda de absorción en 1740 cm^{-1} asignada al agrupamiento carbonilo del EVA (Bringel *et al.*, 2004) y Fang, *et al.* (2016) en su estudio, muestra que se tiene una frecuencia característica de absorción de 1739 cm^{-1} causada por la vibración de C=O. Por último, el uso del IR es altamente confiable, siempre y cuando se utilice con los cuidados adecuados en las mezclas, para la determinación del polímero en el asfalto.

El DCS es usado para determinar las transiciones térmicas de primer orden, fusión y cristalización, y de segundo orden, transición vítrea (Villegas *et al.*; 2013). La temperatura de transición vítrea T_g del poliestereno es 95°C y del bloque polibutadieno es 80°C Liang *et al.* (2015). El T_g del copolímero EVA con 28.4% en peso de vinil acetato es -19.9°C , el cual es incluso muy cerca de T_g de algunos asfaltos base. Zhu *et al.* (2014). Estos resultados han permitido identificar en el asfalto crudo, tres temperaturas de transición vítreas (T_g), las cuales están relacionadas con sus componentes fundamentales, una T_g de -20°C asociada a los aromáticos y saturados (compuestos ligeros), de 20°C asociada con fracciones amorfas contenidas en las resinas y de 40°C movimientos moleculares ocasionados en la interface asfáltenos-resinas. Al respecto, las mezclas con SBS

alteraron dichas Tg evidenciando la modificación de las características térmicas del asfalto crudo. Las mezclas con SBS, por otro lado, presentaron los mayores valores de G^* (Múnera y Ossa, 2014).

El SBS tiene una transición vítrea entre 130°C y 150°C, lo que indica la temperatura a la cual el material es trabajable, es decir, por encima del Tg (Villegas y Aguiar, 2012). Para el polímero EVA se presentan una Tg de -31°C, y una a partir de 40°C, siendo la etapa previa a la fusión de la parte etilénica (Martinez, 1999). En el estudio de Bringel *et al.* (2004), encontraron que su transición vítrea es 69°C, mientras que su punto de fusión es 86°C, encontrando la formación del producto de descomposición del EVA en 350°C, por otra parte, Agroui, *et al.*, (2012) analizo el termograma del este polímero y encontró una temperatura de Transición Vítrea (Tg) de aproximadamente -33.1 °C, perteneciente a la fase cristalina y Tg de 55 °C correspondiente a la fase amorfa.

3. METODOLOGÍA

Se realizaron mezclas de asfalto-polímero y la caracterización de las mismas; las cuales se llevaron a cabo en el Laboratorio de Síntesis, en el Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada de la UNAM campus Juriquilla, Querétaro.

En la figura 4 se muestra el procedimiento que se realizó para llevar a cabo el proyecto.

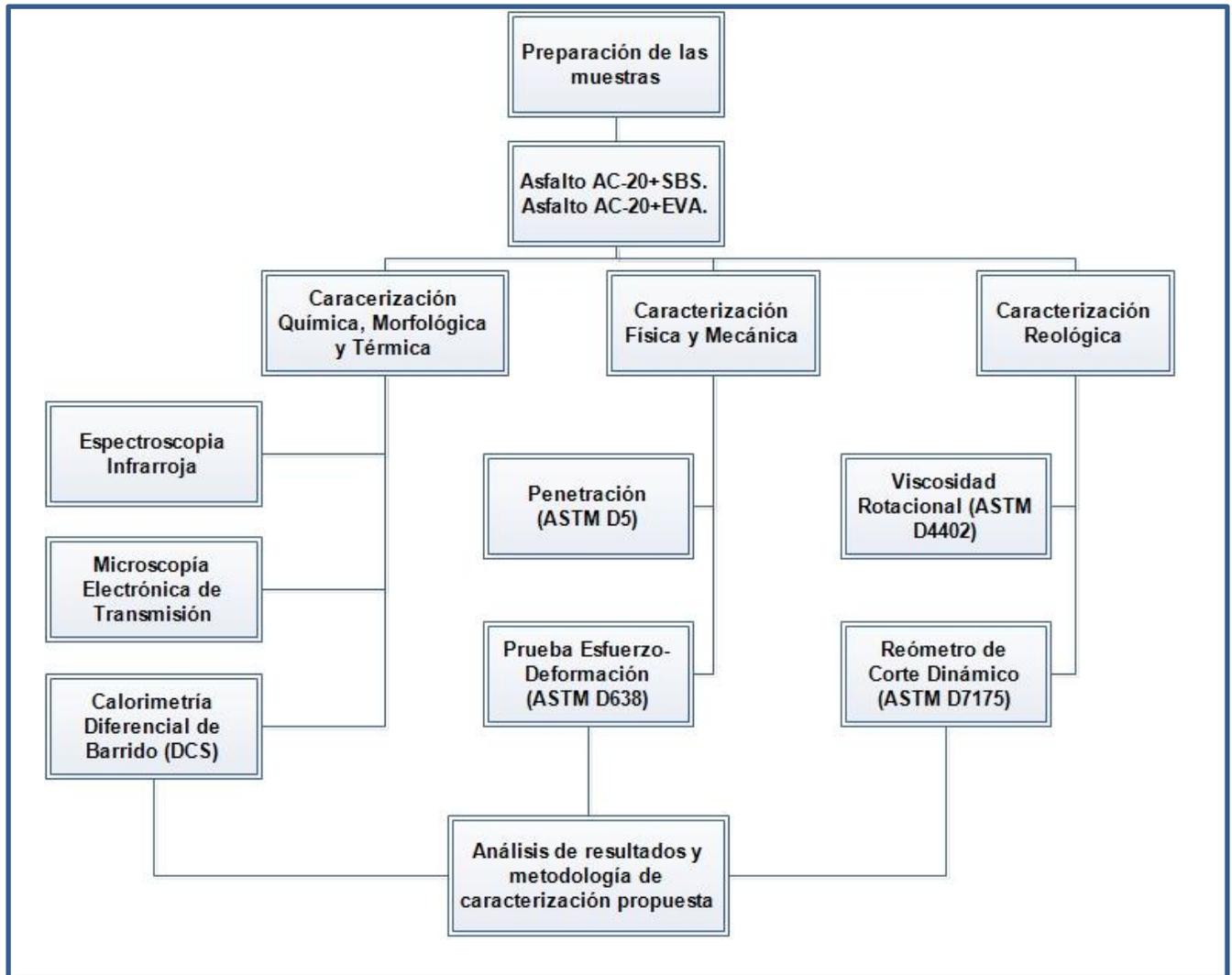


Figura 4. Metodología Experimental realizada. (Fuente: Elaboración propia)

3.1 Preparación de las mezclas de asfalto-polímero

Primero se realizó la dosificación de los polímeros Estireno-Butadieno-Estireno (SBS) y Etil-Vinil-Acetato (EVA); y del asfalto AC-20, los materiales se muestran en las Figuras 5 y 6. Se decidió elaborar mezclas con concentraciones del polímero SBS en bajas concentraciones para aplicaciones en pavimentos flexibles tales como: 2%, 2.5%, 3%, 3.5%. También se dosificaron para altas concentraciones en peso del polímero: 10%, 11% y 12%, con el fin de encontrar el cambio de fase, además de que tienen aplicación en impermeabilización. Así mismo para el polímero EVA en bajas concentraciones: 3%, 4%, 5%, 6%; y para altas concentraciones: 10%, 12%, 13%, 23%, 25%. Esto con el fin de tener una referencia del comportamiento del polímero en el asfalto convencional, que es necesario para tener una buena caracterización de esos materiales.



Figura 5. Asfalto AC-20, T=80 °C (CFATA, UNAM)



Figura 6. Polímeros SBS y EVA

Para la dosificación de las muestras se utilizó una balanza *Fisher Science Education* con capacidad de 200 gramos y precisión 0.01 gramos, el equipo utilizado para el procedimiento de mezclado del asfalto-polímero, es el mostrado en la Figura 7, consta de mezcladora de asfalto, mordazas de sujeción para el termómetro y el agitador, mantilla de calentamiento y regulador de temperatura. Primero se calentó el asfalto virgen en una estufa Felisa hasta una temperatura de 110 °C aproximadamente una hora, después de que la consistencia del asfalto fue fluida se colocó en latas de 250 gramos, cada una de estas latas, fueron colocadas en la mantilla de calentamiento, para efectuar la mezcla. Se acomodó la propela de agitación, a una altura aproximada de $\frac{1}{4}$ sobre la lata, sujetando un termómetro al conjunto lata-propela.



Figura 7. Equipo para agitación de las muestras.

Una vez asegurado el equipo de agitación con ayuda de las pinzas, se realizó el proceso de mezclado a una velocidad asignada de 1000 rpm, cuidando que la temperatura oscile entre 75-100°C, a la temperatura de 120°C se le incorporó de manera circular el polímero SBS, como se observa en la Figura 8 y de la misma manera el polímero EVA, Figura 9, hasta llegar a una temperatura de 135°C.



Figura 8. Incorporación del polímero SBS

Después, se esperó hasta a que la temperatura llegara a 160°C y se continuó el proceso de mezclado por dos horas conservando la temperatura. Se realizó este procedimiento para cada una de las mezclas a diferente concentración y tipo de polímero.



Figura 9. Incorporación del polímero EVA

3.2 Caracterización Química, Morfológica y Térmica.

En este apartado se describirán los procedimientos que se llevarán a cabo para la caracterización química, morfológica y térmica de las muestras de asfalto modificado.

Cuando se quiere conocer acerca de la composición de una determinada muestra, se necesita utilizar métodos analíticos para conocer la cantidad y tipo de compuestos o elementos que se encuentren presentes en ella.

Para este caso, se utilizó la química analítica, que trata de la resolución de problemas tanto cualitativos para determinar los componentes de una muestra, como cuantitativos para determinar cuánto existe de cada compuesto en la muestra. Por esta razón se realizó un estudio de Espectroscopia infrarroja, así como la Microscopia Electrónica de Transmisión. Además, se efectuó la prueba de calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés).

3.2.1 Espectroscopia Infrarroja

3.2.1.1 Introducción

Creswell *et al.* (1979) y Skoog *et al.* (2001) definen a la espectroscopia como la ciencia que estudia la interacción de la luz con los átomos y moléculas; dicha luz o radiación electromagnética se considera en forma de onda, y algunas de sus propiedades físicas se entienden mejor con las características de onda, mientras otras se entienden mejor tomando en cuenta su naturaleza de partículas, de esta manera se dice que la luz es dualística con respecto a su naturaleza.

El propósito de los métodos analíticos, es medir la cantidad de radiación que producen o absorben las moléculas o átomos que se estudian. Según la región del espectro electromagnético, que se abarque, los métodos espectroscópicos se clasifican en: rayos gama, rayos X, radiación ultravioleta (UV), radiación infrarroja

(IR), microondas y radiofrecuencias (RF). La radiación electromagnética, es la luz en las regiones del UV/visible y del IR, la cual es una forma de energía que se transmite a una gran velocidad (un millón de veces mayor que la velocidad del sonido) en el espacio, también puede definirse como una onda con propiedades tales como longitud, frecuencia, velocidad y amplitud, ya que es una onda de luz, se propaga en el vacío fácilmente, (Creswell *et al.*, 1979). Las técnicas espectroscópicas basadas en las radiaciones ultravioleta, visibles e infrarrojas son conocidas como los métodos ópticos. Los resultados de estas técnicas se expresan gráficamente con un espectro, el cual es una gráfica de la radiación contra la frecuencia o longitud de onda.

El espectro infrarrojo de una molécula es lo que da por resultado las transiciones entre dos niveles de energía de vibración diferentes (Creswell *et al.*, 1979). La unidad de longitud de onda para la región del espectro de radiación infrarroja es el micrómetro o micra (μm) 10^{-6} m (Skoog *et al.*, 2001). De esta manera, la obtención de un “espectro infrarrojo” es causada por la vibración de los diferentes grupos funcionales en la muestra que interactúa con el haz infrarrojo. Este espectro se divide en las siguientes regiones: infrarrojo cercano (NIR por sus siglas en inglés), en donde se producen absorciones debidas a sobretonos; infrarrojo medio (MIR, por sus siglas en inglés), en donde tienen lugar vibraciones moleculares fundamentales; y por último se tiene el infrarrojo lejano (FIR, por sus siglas en inglés), en donde se producen absorciones debidas a cambios rotacionales moleculares (Muñoz, 2013).

Steyer *et al.* (2002) demuestran la efectividad de la técnica de espectroscopia infrarroja de región media con transformada de Fourier (FT-MIR) como una técnica alternativa que tiene las siguientes ventajas:

- Adquiere espectros en poco tiempo.

- Obtiene espectros con volúmenes despreciables de la muestra, con preparaciones mínimas o nulas.
- Es escalable a un desarrollo en línea.

Por otra parte, los seis grupos funcionales del asfalto que contiene el grupo carbonilo, (ácidos carboxílicos, aldehídos, amidas, anhídridos, ésteres y cetonas) pueden ser encontrados con la ayuda de la técnica de la espectroscopia infrarroja de la transformada de Fourier (FTIR) (Yao *et al.*, 2015).

3.2.1.2 Procedimiento

El objetivo de esta técnica fue identificar la composición de las muestras mediante la detección de los grupos funcionales existentes en ellas, se analizaron dichas muestras con un espectrómetro Thermo Scientific Nicolet 6700, el cual se muestra en la Figura 10. Primero se prepararon muestras de 0.1 gramos aproximadamente del material y se colocaron una por una sobre la máquina, luego se procedió a iniciar el análisis en el software del equipo.



Figura 10. Espectrómetro Thermo Scientific Nicolet 6700

3.2.2 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM, por sus siglas en inglés).

3.2.2.1 Introducción

Estudios previos han demostrado que existe una relación de las propiedades mecánicas con la morfología de la mezcla, entonces como principal factor debe haber una compatibilidad parcial entre el asfalto y el polímero para que se puedan mejorar sus propiedades mecánicas (Hernández, 2011). Con objeto de determinar si hay o no una verdadera compatibilidad entre el asfalto y el polímero, varios autores han estudiado la morfología de los AMP por métodos como la microscopía óptica, la microscopía de fluorescencia, la microscopía electrónica de barrido y la microscopía electrónica de transmisión (Figuroa *et al.*, 2009).

El objetivo del TEM, es seguir la relación de las propiedades mecánicas con la morfología de la mezcla, ya que podemos observar una compatibilidad parcial entre el asfalto y el polímero, también se puede distinguir la concentración donde se da el intercambio de fases y en qué concentración tendrá un desempeño mejor.

En conclusión, esta técnica ha demostrado ser una herramienta valiosa en el establecimiento de la morfología de los asfaltos modificados, ya que permite determinar si una mezcla es o no homogénea, estable y compatible; además, se puede relacionar su estructura morfológica con sus propiedades mecánico-reológicas.

3.2.2.2 Procedimiento

La observación en el microscopio de las muestras elaboradas de Asfalto-Polímero, nos permitió identificar, el comportamiento de los polímeros SBS y EVA en el asfalto, ya que, dependiendo del origen del asfalto y el polímero, su morfología es diferente. De esta manera se puede encontrar una fase de asfalto continua con partículas de polímero dispersas, o una fase de polímero continuo con glóbulos de asfalto dispersos, o dos fases continuas.

Se realizó la observación en el Centro de Neurobiología del campus UNAM Juriquilla, con un Microscopio JEOL JEM-1010, que funciona con un haz de electrones producidos por un filamento de tungsteno bien definido y dirigido en una sola línea en una columna de alto vacío, con un voltaje de 80 kV utilizado para materiales. El equipo tiene una resolución de 0.25 nm y se pueden obtener imágenes de hasta 600 mil aumentos.

Previamente se elaboraron las muestras, primero se tomó una cantidad de menos de 1 gramo de cada mezcla y se disolvió en tolueno, después fueron colocadas en unas rejillas, como se observa en la Figura 11, se incorporaron en un porta muestras (Figura 12) para su transportación al microscopio. Se dejaron teñir con vapores de tetraóxido de Osmio (OsO_4) durante cuarenta minutos, transcurrido ese tiempo las muestras fueron llevadas al microscopio donde se colocaron las muestras de 2 en 2 para ser observadas, se realizó la observación a diferentes amplitudes para obtener mejores resultados, en la Figura 13 se puede observar el Microscopio utilizado para la observación de las muestras.



Figura 11. Preparación de las muestras para TEM

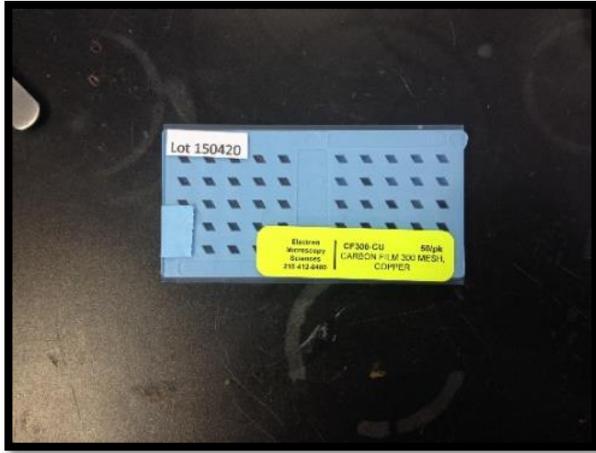


Figura 12. Rejillas para TEM

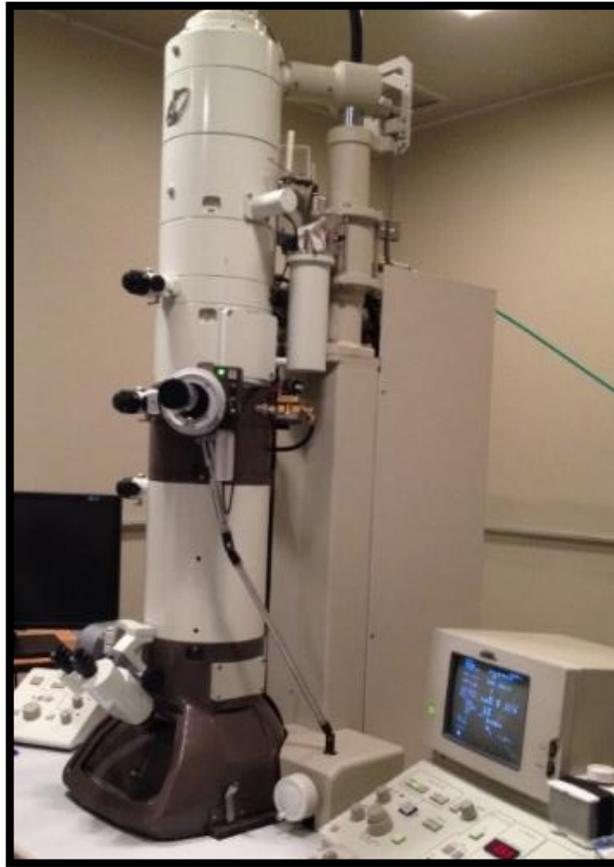


Figura 13. Microscopio Electrónico de Trasmisión.

3.2.3 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC, por sus siglas en inglés).

3.2.3.1 Introducción

El análisis se usa comúnmente en la determinación de las transiciones térmicas de primer orden (fusión y cristalización) y de segundo orden (transición vítrea), las cuales son de especial interés en el caso de modificantes para asfaltos. Esta técnica no sólo ayuda a la identificación del material si no que permite también decidir la temperatura de incorporación del modificante en el asfalto (Villegas y Aguiar, 2012; Shaban *et al.*, 2015).

El objetivo de esta técnica, es estudiar las características térmicas del asfalto modificado para determinar la temperatura de transición vítrea (T_g), la cual se relaciona con la rigidez, la polaridad, el peso molecular y la aromaticidad de las estructuras moleculares del asfalto.

3.2.3.2 Procedimiento

El análisis fue realizado mediante el equipo "Instrument 2910 MDSC V4.4E" con el método de inducción de oxígeno con un sistema de enfriamiento de nitrógeno. Las muestras fueron una cantidad entre 10 a 20 mg colocadas en recipientes herméticos de aluminio. El rango de temperatura evaluado fue de -60 hasta 120 °C; a una velocidad de 10°C/min.

En la Figura 14 se muestra el mecanismo de funcionamiento del equipo, se tienen dos platillos, uno de ellos con la muestra, el otro de referencia y vacío. Cada uno de los platillos es colocado en la parte superior de un calefactor, después se programa en la computadora la operación del equipo, entonces los calefactores se ponen en funcionamiento calentando los dos platillos a la velocidad especificada, cuidando calentar ambos platillos a la misma velocidad, ya que el contenido de estos es diferente, por lo que el platillo con la muestra requerirá más calor para tener la misma velocidad que el vacío, entonces el objetivo del DSC es medir cuanto calor adicional deberá suministrarse. Como resultado se obtiene una gráfica

de Temperatura en el eje X y sobre el eje Y la diferencia de producción de calor entre los dos calefactores (Pslc.ws, 1997).

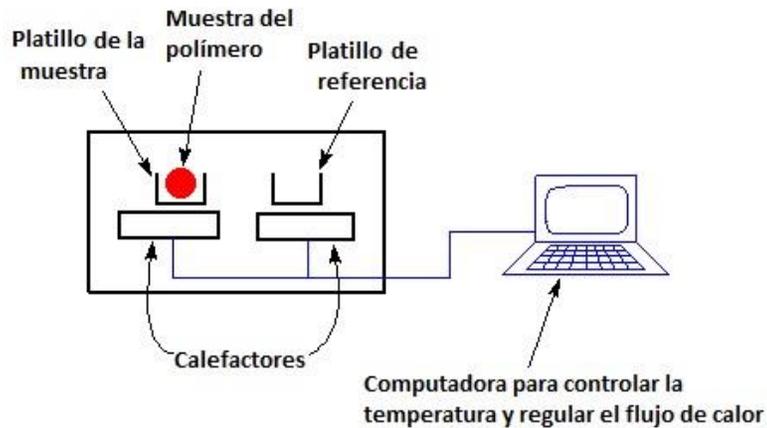


Figura 14. Mecanismo de funcionamiento del equipo (DSC) (Fuente: Pslc.ws, 1997)

3.3 Caracterización Física y Mecánica

En esta etapa se realizó la prueba física de penetración y mecánica de esfuerzo-deformación, con el fin de comparar los resultados obtenidos del asfalto original con los modificados, para este caso se realizó la prueba de penetración a 25°C y la de Tracción de los Plásticos, a cada uno de los asfaltos modificados.

3.3.1 Penetración (ASTM D5)

3.3.1.1 Introducción

En la prueba de penetración a 46 dmm (25 °C, ASTM D-5) se evalúa la distancia de penetración de una aguja en una muestra de asfalto a temperatura de 25 °C, 100 g de carga y 5 segundos de prueba. Una muestra con baja penetración, tendrá una temperatura de ablandamiento alta, lo que se traduce en un incremento en la rigidez del material (Vargas *et al.*, 2013). Este ensayo busca conocer la consistencia de un material, para determinar así la capacidad de fluencia del asfalto, en la medida que el rozamiento entre las capas del fluido se incrementa y el material se aproxima en sus propiedades de consistencia a un

semisólido, lo cual sucede cuando se encuentra a temperatura ambiente. Aunque este ensayo se realiza por lo general a 25°C, otras temperaturas pueden ser consideradas (Herrera *et al.*, 2006).

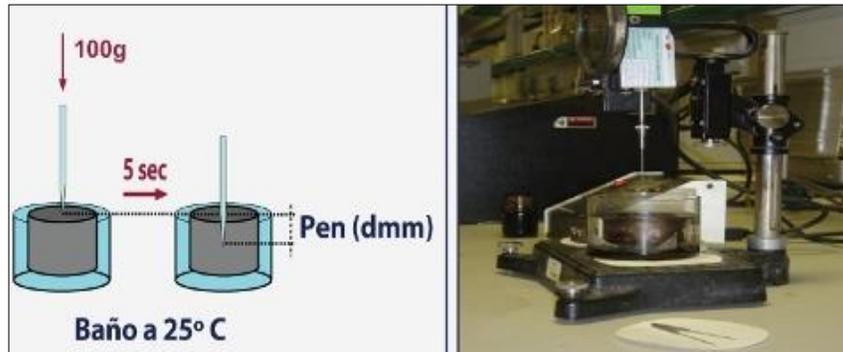


Figura 15. Prueba de penetración. (Fuente: ASTM D5).

Según la norma AASHTO T-49 (2015), el objetivo de este método de penetración, es determinar la penetración de materiales bituminosos semisólido o sólidos, empleando los siguientes equipos: penetrómetro con aguja, sobre superficie nivelada; y molde de la muestra de penetración. El procedimiento para esta prueba consiste en calentar el material, para ser vaciado en el molde de penetración; dejándolo enfriar hasta mantener una temperatura constante de 25°C. Se coloca el espécimen debajo de la aguja (Figura 15), efectuando varios ensayos de penetración, en puntos separados 10 mm.

3.3.1.2 Procedimiento

Se coloca una muestra de cada asfalto modificado en moldes como los que aparecen en la Figura 16, una vez que las muestras tengan consistencia sólida, se desmolda cada una de ellas para luego ser colocada en la máquina para someterla a una carga con una aguja estandarizada de 100 gramos durante 5 segundos a 25 °C.



Figura 16. Moldes de silicón para muestras de penetración

Para la realización de prueba, se utilizó una máquina marca Zwick Roell modelo Z005 con una capacidad de carga máxima de 5000 N, se realizaron 3 penetraciones para cada uno de los tipos de asfaltos modificados, cuidando las condiciones especificadas anteriormente. En la Figura 17 aparece una de las muestras colocadas en dicha máquina, durante la aplicación de la carga mediante la aguja.

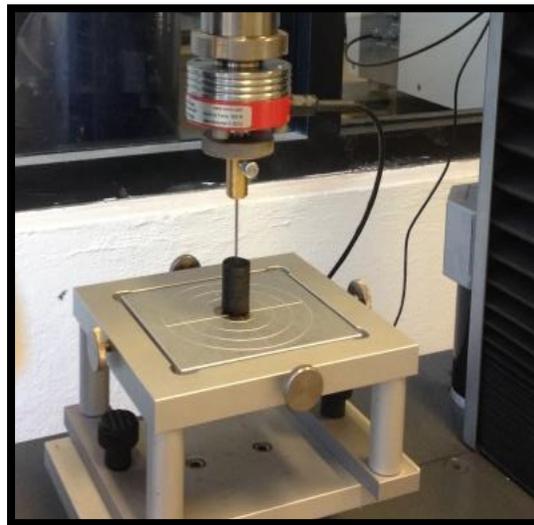


Figura 17. Aplicación de la carga en la muestra de asfalto modificado

3.3.2 Prueba Esfuerzo-Deformación (ASTM D638-10)

3.3.2.1 Introducción

La medición del esfuerzo-deformación se realizó de acuerdo al procedimiento de la norma ASTM D638-10 “Método de Prueba Estándar para Determinar las Propiedades de Tracción de los plásticos”, la cual mide la deformación por tracción de un ligante asfáltico a baja temperatura, así como el comportamiento de los ligantes como si estos estuvieran expuestos a los procesos de mezclado en caliente.

Las muestras son en forma de “hueso de perro” y se elaboran vertiendo el asfalto en un molde de silicón. Una vez desmoldados los especímenes se procede a realizar la prueba colocando la muestra en la máquina y tensionándola a velocidad constante.

La deformación específica (ϵ_f) de la muestra en el momento de la falla es el cambio de longitud (ΔL) dividido por la longitud efectiva. Para esta prueba, la falla se determina por la tensión en el momento de máximo valor de la carga y no necesariamente por la carga cuando el espécimen falla. El esfuerzo de falla σ_f es la carga de rotura dividida por el área de la sección transversal. La especificación de SUPERPAVE indica una deformación específica mínima en la falla del 1%.

3.3.2.2 Procedimiento

Se colocó el asfalto caliente en los moldes de silicón con forma de “hueso de perro” (Figura 18), y se dejó enfriar a temperatura ambiente. Se realizaron de 5 a 6 especímenes de cada uno de los asfaltos modificados.

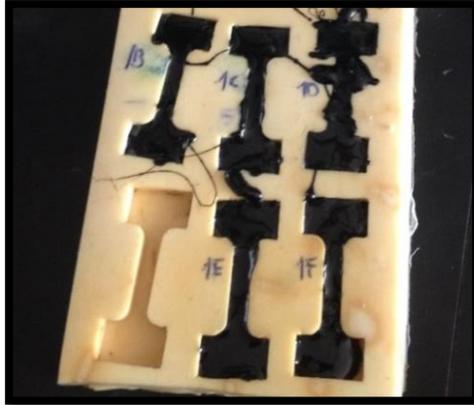


Figura 18. Moldes de “hueso de perro”.

Se desmoldaron los especímenes y se midieron con ayuda del vernier, tomándose las medidas de ancho y espesor de cada una de las muestras y se obtuvieron sus promedios. Posteriormente se colocaron las muestras en el equipo de tracción (Figura 19) y se inició la prueba con una velocidad de 50 mm/min con una carga inicial de 0.05 N.



Figura 19. Equipo de tracción de los plásticos.

Se reportaron los resultados obtenidos de la máquina y las dimensiones de cada espécimen en una tabla.

3.4 Caracterización Reológica

Con el fin de obtener una herramienta para discriminar asfaltos con propiedades y comportamientos diferentes, Elizondo et al. (2010), utilizaron las propiedades reológicas para caracterizar AMP. Tales ensayos reológicos se encuentran especificados tanto en el reporte NCHRP-459 como en las normas AAHSTO para asfaltos modificados. El equipo empleado es el Reómetro de Corte Dinámico (DSR), para medir la viscosidad y analizar el comportamiento elástico del cemento asfáltico a temperaturas de servicio tanto medias como altas. Además, con este equipo se puede medir el módulo de corte complejo G^* y el ángulo de fase δ del cemento asfáltico, a la temperatura y frecuencia de carga deseada, según AASHTO T315. Al respecto, es importante destacar que las propiedades reológicas del asfalto, dependen de las proporciones en que están presentes sus componentes, las cuales varían de acuerdo con el origen de los crudos de petróleo (Cárdenas y Fonseca, 2009).

El asfalto tiene un comportamiento que depende tanto del tiempo como de la temperatura, por lo que se debe realizar la reología de los asfaltos a dichas muestras de asfalto modificado. Como primera instancia se realizó la prueba de viscosidad rotacional y finalmente la prueba de reómetro de corte dinámico.

3.4.1 Prueba de Viscosidad Rotacional (ASTM D4402-12)

3.4.1.1 Introducción

Según ASTM D4402 y AASHTO T316, esta propiedad se mide con ayuda de un viscosímetro rotacional tipo Brookfield. Al respecto, Herrera *et al.* (2006) describen a la viscosidad como la resistencia de los cuerpos a la deformación, debido al rozamiento interno molecular, representando así una medida de la resistencia a fluir. SUPERPAVE define que el ensayo tiene como objetivo medir las propiedades del asfalto a altas temperaturas, con el fin de determinar las características de mezclado y compactación (FHWA/NHI, 2000). El equipo consta

de lo siguiente: Termocelda Brookfield; viscosímetro rotacional y diferentes spindles (agujas).

Según el procedimiento de prueba estándar de la SHRP, la termocelda se precalienta hasta una temperatura deseada, también el tubo y el *splinde*. La muestra se calienta en un horno a 135°C. El procedimiento consiste en calentar el producto, involucrando tiempos específicos para estabilizar la temperatura del material ensayado.

El objetivo de esta prueba es asegurar la fluidez del asfalto para las operaciones de bombeo y mezclado, se mide sobre el asfalto y no debe superar los 3 Pa.s, para una temperatura de 135 ° C y 180 ° C.

La viscosidad rotacional es determinada midiendo el torque que se necesita para mantener una velocidad rotacional constante de un vástago cilíndrico que se encuentra sumergido en la muestra a una temperatura constante, dicho torque está relacionado con la viscosidad que es determinada por el viscosímetro automáticamente.

Se obtiene la viscosidad aparente del asfalto en las temperaturas de manipulación, mezclado y aplicación, se elabora una curva Viscosidad-Temperatura, se determina la temperatura que deberá tener el asfalto al momento de elaborar las mezclas asfálticas y la temperatura de compactación.

3.4.1.2 Procedimiento

Se calienta 100 gramos de la muestra en una estufa cuidando de no pasar los 150°C, se coloca y nivela el viscosímetro en una mesa.

Se calienta el conjunto a una temperatura de 110°C. Luego de hora y media, se coloca la muestra de asfalto aproximadamente de 10 gramos en el contenedor del viscosímetro y se sumerge la geometría en el recipiente tratando de que la aguja se cubra completamente de asfalto.



Figura 20. Contenedor con muestra de asfalto

Se centra la aguja y se espera hasta que la temperatura del contenedor, la geometría y la muestra se estabilicen.

Seguidamente de ese tiempo de espera se enciende el motor del viscosímetro y se deja ahí por 5 minutos, transcurrido ese tiempo se corre el software para obtener la curva de viscosidad-temperatura, finalmente se apaga el motor.



Figura 21. Contenedor en la Termocelda del viscosímetro.

3.4.2 Reómetro de Corte Dinámico (ASTM D7175-08)

3.4.2.1 Introducción

El equipo empleado tiene por nombre Reómetro de Corte Dinámico (DSR, por sus siglas en inglés) donde el asfalto es colocado entre un plato fijo y uno oscilatorio, el cual se mueve formando un ciclo. La frecuencia de oscilación es simplemente el lapso que dura un ciclo. Un ciclo completo de oscilación en un segundo es un Hertz (Hz). Todos los ensayos SUPERPAVE de corte dinámico en ligantes se realizan a una frecuencia de 10 radianes por segundo, lo que equivale aproximadamente a 1.59 Hz. Hay dos tipos comunes de reómetros oscilatorios de corte: de esfuerzo constante y de deformación constante. Los reómetros de esfuerzo constante aplican un esfuerzo rotatorio fijo para mover la placa oscilatoria. Este esfuerzo es determinado en función de la consistencia del ligante ensayado. Los ensayos SUPERPAVE en ligantes se realizan a un esfuerzo constante.

El DSR es usado para caracterizar el comportamiento viscoso y elástico de los ligantes asfálticos. Para ello se mide el módulo de corte complejo (G^*) y el ángulo de fase (δ) del ligante, medido a 10 rad/s. El módulo complejo G^* puede ser considerado como la resistencia total del ligante a la deformación bajo cargas repetidas y consiste de un módulo de almacenamiento o elástico (recuperable) G' , que representa la cantidad de energía almacenada en la muestra durante cada ciclo de carga y un módulo de pérdidas o viscoso (no recuperable) G'' , el cual representa la cantidad de energía perdida durante cada ciclo de carga. La cantidad relativa de deformación recuperable y no recuperable son indicadas por el ángulo de fase, el asfalto no se recuperará de la deformación si el ángulo de fase es $\delta=90^\circ$, si es $\delta=0^\circ$ el ligante tendrá un comportamiento elástico (Takamura, 2002).

Los valores de G^* y δ en los asfaltos dependen en gran medida de la temperatura y frecuencia de carga. A altas temperaturas los asfaltos se comportan como

fluidos viscosas. Por otro lado, a temperaturas muy bajas los asfaltos se comportan como sólidos elásticos. A las temperaturas en que la mayoría de los pavimentos soportan el tráfico, los asfaltos se comportan simultáneamente como líquidos viscosos y sólidos elásticos. Bajo carga, una parte de la deformación es elástica y otra viscosa. Por ello el asfalto es definido como un material viscoelástico.

3.4.2.2 Procedimiento

Una vez que terminaron de realizar las muestras de asfalto con polímero, el asfalto modificado se colocó en el horno para obtener consistencia fluida y poder manipularlo, de esta manera se vertió una cantidad aproximada de 0.7 gramos en moldes de silicón circulares como los que aparecen en la Figura 22, de cada una de las mezclas; después se dejaron enfriar para después utilizarlas en la prueba.

Una vez limpiado, calibrado y con la temperatura adecuada del equipo, se procedió a la colocación de la pastilla de muestra en el equipo, posteriormente se inició la operación a las temperaturas de 30, 40, 60 y 80 grados centígrados.



Figura 22. Muestras para el reómetro de corte dinámico.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Preparación de las muestras

En la Tabla 3, aparecen las proporciones en peso para cada muestra de 150 gramos que se elaboraron del polímero y el asfalto base, así como la clave y nomenclatura utilizada para cada una de ellas, también se muestra las cantidades de especímenes realizados para cada prueba efectuada a las mezclas.

Tabla 3. Diseño de muestras. (Fuente: Elaboración propia)

No. MUESTRA	CLAVE	POLIMERO (gr)	ASFALTO BASE (gr)	DESCRIPCIÓN	PENETRACIÓN	PRUEBA ESFUERZO-DEFORMACIÓN	ESPECTROSCOPIA INFRARROJA	MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISIÓN	REOMETRO	DSC	VISCOSIDAD ROTACIONAL
1	AMS-2%	3	147	Asfalto Modificado con SBS 2%	1	6	1	1	2	1	1
2	AMS-2.5%	3.75	146.25	Asfalto Modificado con SBS 2.5%	1	6	1	1	2	1	1
3	AMS-3%	4.5	145.5	Asfalto Modificado con SBS 3%	1	6	1	1	2	1	1
4	AMS-3.5%	5.25	144.75	Asfalto Modificado con SBS 3.5%	1	6	1	1	2	1	1
5	AMS-10%	15	135	Asfalto Modificado con SBS 10%	1	6	1	1	2	1	1
6	AMS-11%	16.5	133.5	Asfalto Modificado con SBS 11%	1	6	1	1	2	1	
7	AMS-12%	18	132	Asfalto Modificado con SBS 12%	1	6	1	1	2	1	
8	AME-3%	4.5	145.5	Asfalto Modificado con EVA 3%	1	6	1	1	2	1	1
9	AME-4%	6	144	Asfalto Modificado con EVA 4%	1	6	1	1	2	1	1
10	AME-5%	7.5	142.5	Asfalto Modificado con EVA 5%	1	6	1	1	2	1	1
11	AME-6%	9	141	Asfalto Modificado con EVA 6%	1	6	1	1	2	1	1
12	AME-10%	15	135	Asfalto Modificado con EVA 10%	1	6	1	1	2	1	1
13	AME-12%	18	132	Asfalto Modificado con EVA 12%	1	6	1	1	2	1	
14	AME-13%	19.5	130.5	Asfalto Modificado con EVA 13%	1	6	1	1	2	1	
15	AME-23%	34.5	115.5	Asfalto Modificado con EVA 23%	1	6	1	1	2	1	
16	AME-25%	37.5	112.5	Asfalto Modificado con EVA 25%	1	6	1	1	2	1	
TOTAL DE PRUEBAS					16	96	16	16	32	16	10

4.2 Caracterización Química, Morfológica y Térmica.

En esta sección se muestran los resultados obtenidos de las pruebas químicas, morfológicas y térmicas realizadas a las muestras Asfalto-polímero.

4.2.1 Espectroscopía Infrarroja

Los resultados del análisis espectroscópico, se presentan en forma de grafica de la frecuencia contra la intensidad de energía absorbida; primero se tomaron los espectros del asfalto base y de los polímeros SBS y EVA como punto de referencia, los cuales fueron analizados, identificando sus bandas de absorción características de cada uno de dichos materiales.

En la Figura 23 se observan los picos característicos del asfalto base, de acuerdo a la literatura el número de onda de aproximadamente 1375, correspondiente a un pico característico de C-H, y el pico más alto que se observa corresponde al 1456 aproximadamente causada por los átomos de hidrógeno y carbono. Para los análisis de los espectros de las muestras de asfalto modificado, se utilizara la banda 1375 para referencia del asfalto, debido a que esta banda no se aprecia en los espectros del SBS y EVA, los cuales se mostrarán a continuación, ya que el grupo funcional que produce dicha banda solo se encuentra presente en el material asfáltico.

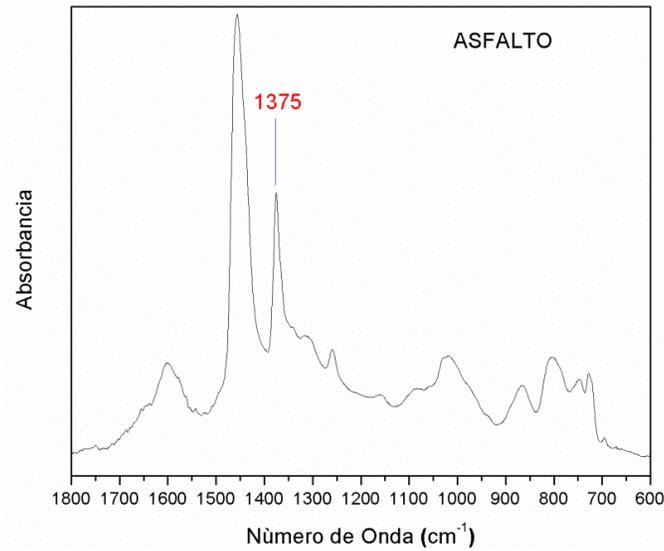


Figura 23. Espectro del asfalto base

Para el espectro del polímero SBS, Figura 24, se presentan los grupos funcionales característicos, los cuales no aparecen en el asfalto, ya que solo se encuentran presentes en el SBS, en las bandas de absorción aproximadamente de 697 cm^{-1} y 964 cm^{-1} correspondientes al Estireno y Butadieno respectivamente, esto se corrobora con la literatura mencionada anteriormente.

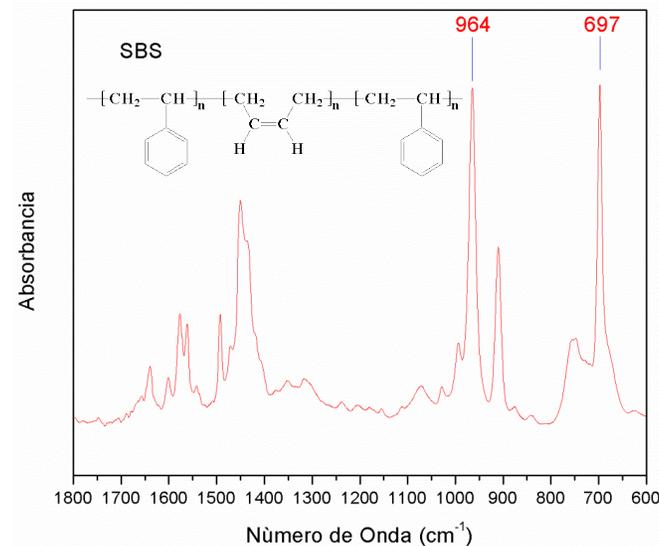


Figura 24. Espectro del polímero SBS

Para el EVA, después de analizar el espectro (Figura 25), se encontraron las bandas principales del grupo acetato en 1236 y 1736 cm^{-1} aproximadamente, esto es sustentado con los resultados arrojados en las investigaciones previas, además que solamente se aprecian en este material.

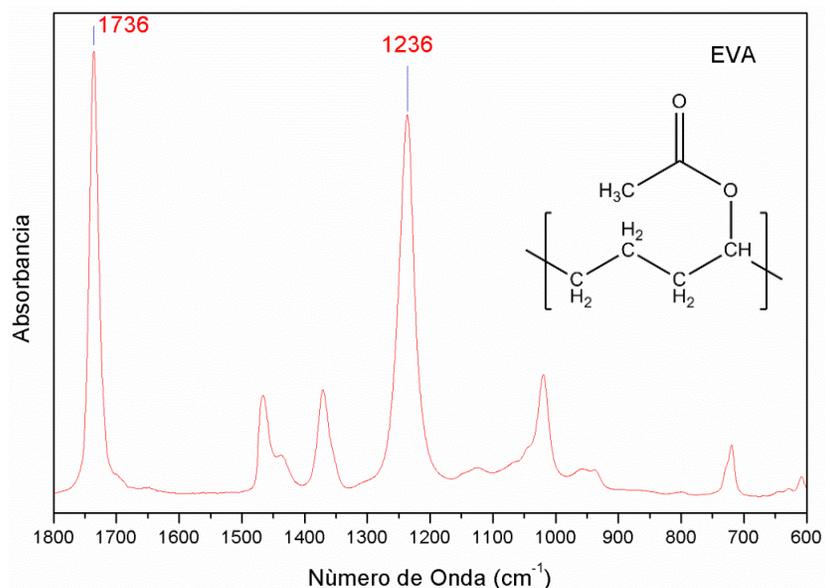


Figura 25. Espectro del polímero EVA

Una vez identificadas las bandas de los materiales vírgenes, se analizaron cada una de las muestras de asfalto modificadas en sus distintas concentraciones de polímero, y se identificaron las bandas de los materiales de referencia. En las figuras siguientes, se muestran los espectros de la intensidad relativa de energía luminosa absorbida contra el número de onda, de los asfaltos modificados con SBS, así como la identificación de los grupos funcionales tanto del asfalto como del polímero, lo que permite observar su condición química en la mezcla.

Así, en la Figura 26 se tienen los espectros del asfalto modificado con SBS en las concentraciones de 2 a 3.5%, y se encuentra marcado la banda del polímero y el asfalto presente en el material evidenciando que dicho asfalto está modificado, al contener dichos números de onda de referencia.

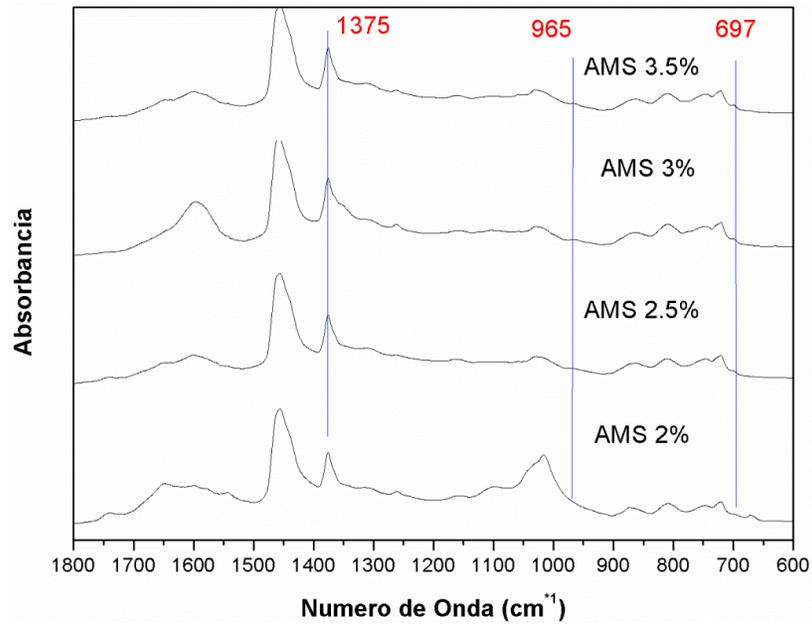


Figura 26. Espectro IR de absorbancia a concentraciones bajas de SBS

En la Figura 27, se presentan los espectros del asfalto modificado con SBS del 10% al 12%, como se puede observar la existencia del polímero es más evidente ya que la intensidad es mayor.

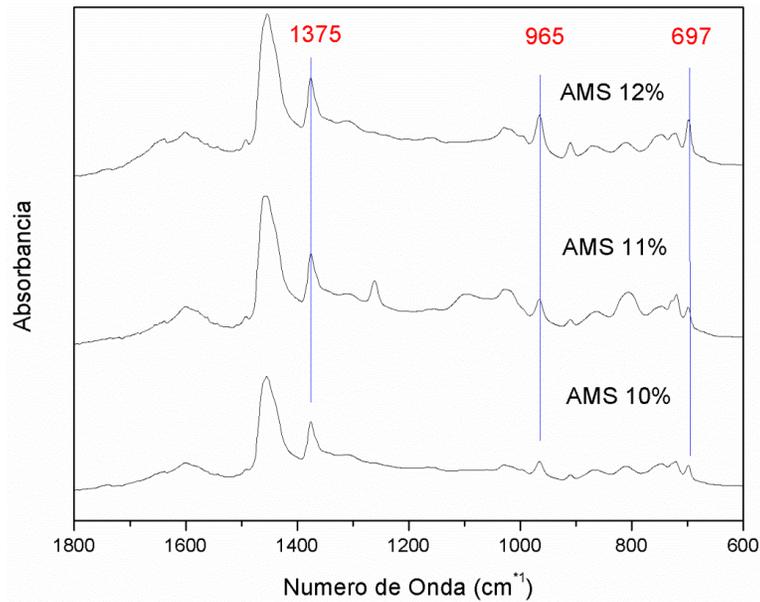


Figura 27. Espectro IR de absorbancia a concentraciones altas de SBS

De igual manera, se muestran las gráficas de los espectros de las muestras en sus diferentes concentraciones del polímero EVA, en la Figura 28, se aprecian las mezclas con bajas concentraciones del EVA y en la Figura 29 se puede observar los espectros de las mezclas a altas concentraciones. Evidenciando que el material se encuentra modificado con dicho polímero.

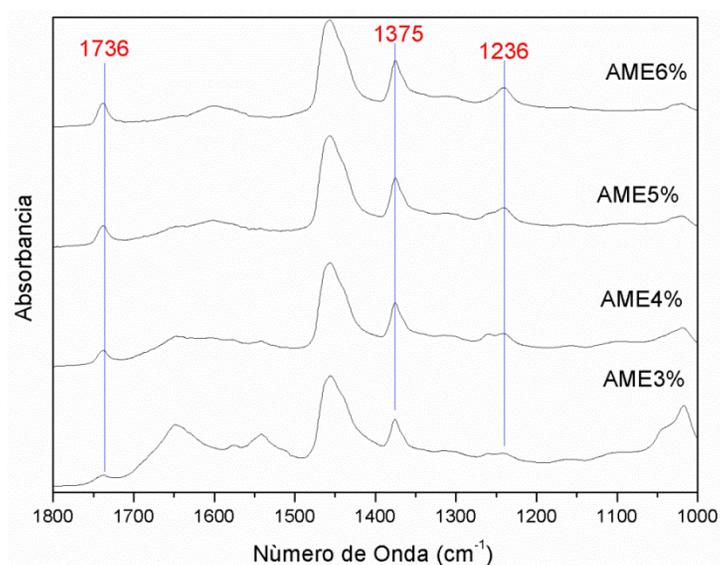


Figura 28. Espectro IR de absorbancia a concentraciones bajas de EVA.

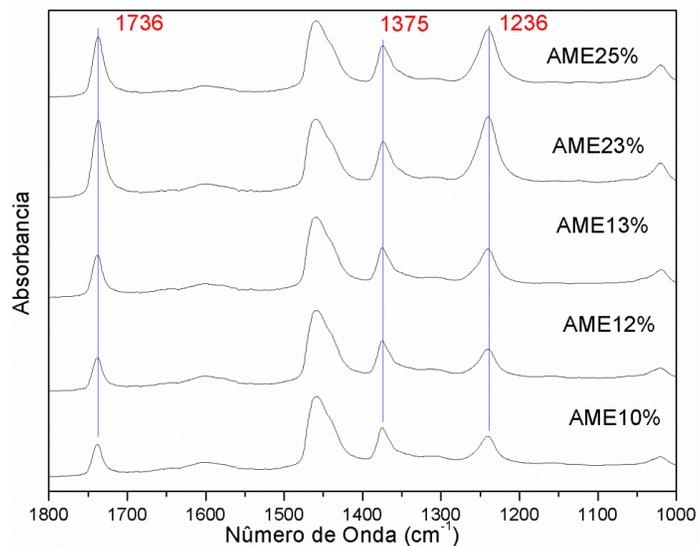


Figura 29. Espectro IR de absorbancia a concentraciones altas de EVA.

Después del análisis, se midió la absorción relativa entre las bandas de los polímeros y la del asfalto; para ello se obtuvieron las intensidades de cada una de las mezclas modificadas en cada banda respectiva del material de referencia. Se elaboraron cartas de control o curvas de calibración graficando la absorbancia relativa contra la concentración en peso del polímero y se realizó un ajuste lineal para cada curva. Para el SBS se consideró como la banda característica más importante el grupo funcional del Butadieno, 965 cm^{-1} (C-H), ya que dicho compuesto no se presenta en el asfalto; la curva de calibración se muestra en la Figura 30 para el SBS con la cual se puede conocer el porcentaje de polímero de una muestra de asfalto analizada con IR.

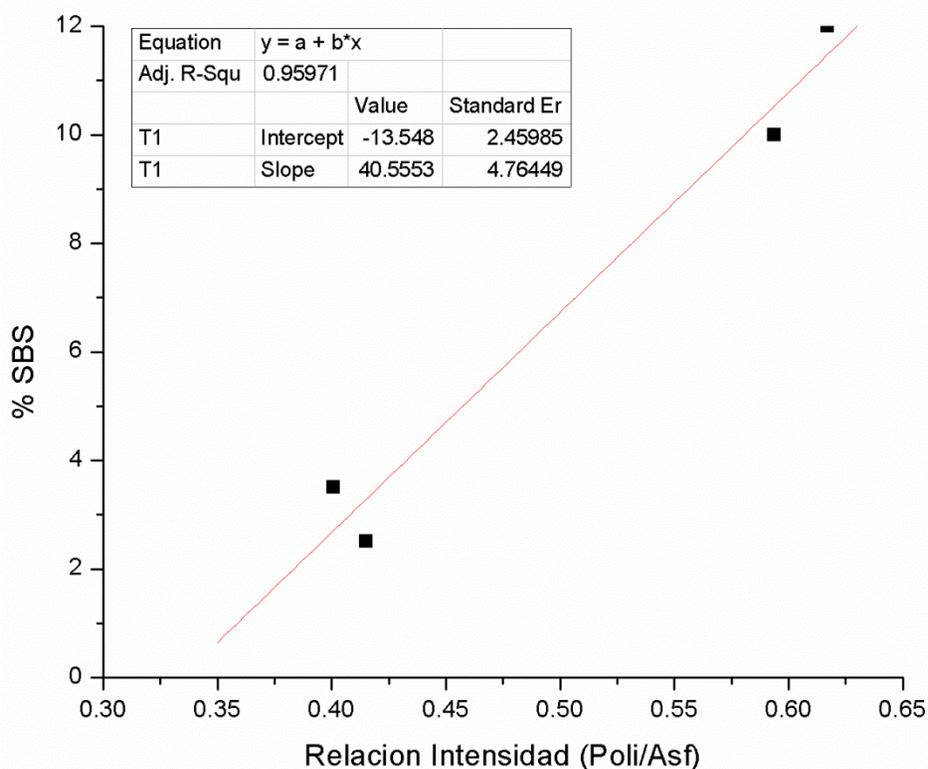


Figura 30. Curva de calibración para mezcla Asfalto/SBS.

En el caso del EVA se trabajó con la banda del 1736 cm^{-1} (C=O), que corresponde al grupo funcional característico del vinil-acetato. En la Figura 31 se aprecia la

carta de control para este polímero, el cual nos ayuda a conocer el porcentaje de polímero en el asfalto modificado al realizar un estudio de IR.

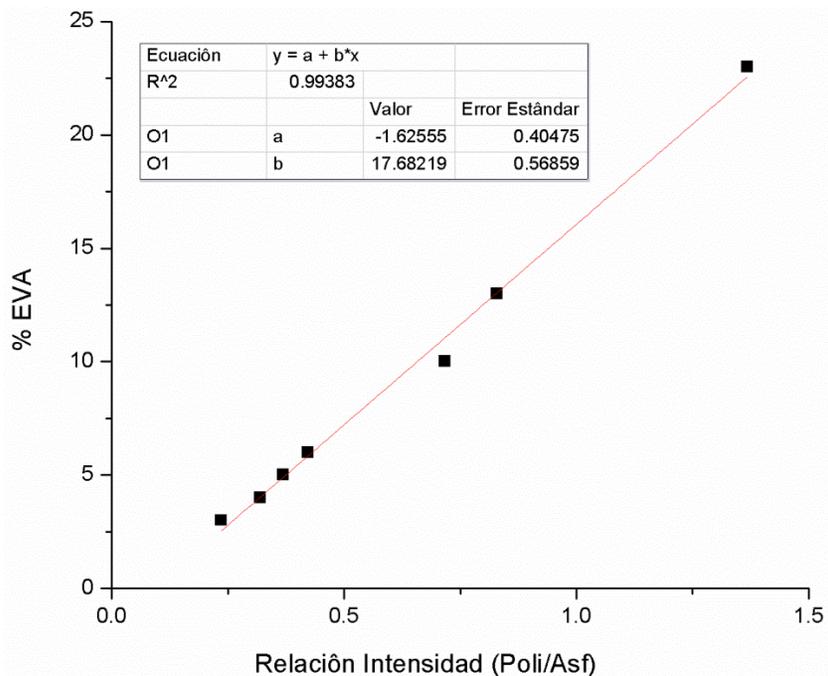


Figura 31. Curva de calibración para mezcla Asfalto/EVA.

Esta técnica resulta eficiente y sencilla a nivel laboratorio, ya que se enfoca básicamente en la identificación de enlaces químicos presentes, teniendo la ventaja de que no es una técnica destructiva por lo que no altera la muestra, y podemos trabajar con cantidades pequeñas.

4.2.2 Microscopia Electrónica de Transmisión

A continuación se muestran las microfotografías de las muestras, con el fin de observar la homogeneidad de la mezcla en cada una. Se tiene primero la microfotografía del asfalto base como referencia en la Figura 32. En la cual no se observa algún tipo característico de morfología o algún patrón distintivo.

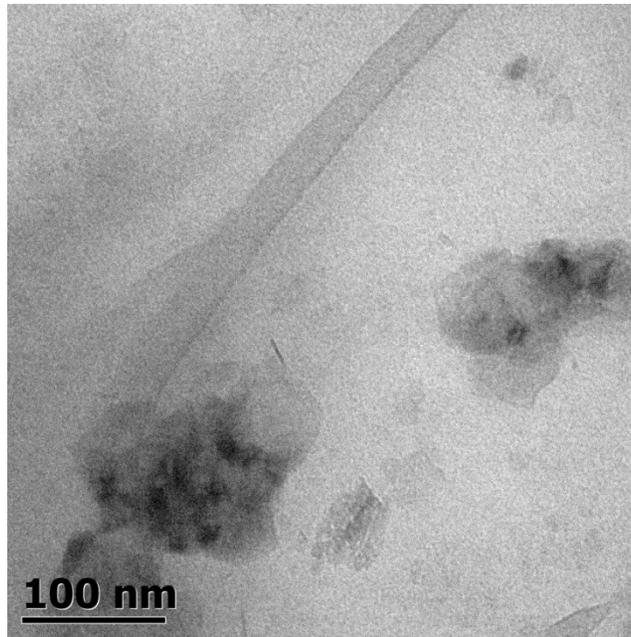


Figura 32. Microfotografía Asfalto AC-20

En la Figura 33 aparecen las imágenes de las mezclas a bajas concentraciones del polímero SBS y en la Figura 34 las mezclas con concentraciones altas, como puede observarse, no se observa la misma morfología en el asfalto puro comparado con los modificados, con respecto a la morfología de las concentraciones bajas del SBS, tienden a formar una estructura en forma de panal de abeja a medida que incrementa la concentración de polímero, cabe recordar que dicho polímero está compuesto con macromoléculas lineales unidas entre sí que tienden a formar una red de malla abierta, razón por la cual este tipo de polímero es elástico como la goma.

Observando detenidamente las imágenes de la Figura 33a) se observan puntos negros de polímero dispersos en la fase gris claro que representa al asfalto, ya que la fase del asfalto es que predomina en esta concentración de polímero. En la 33b) se observan bolitas de asfalto rodeadas de la fase discreta de polímero, en la Figura 33c) se encuentran con más a detalle partículas del polímero cubriendo las partículas de asfalto y en la 33d) ya se puede observar una estructura uniforme

entre el polímero y el asfalto, siendo las concentraciones de 3 y 3.5% las que nos muestran una mejor morfología.

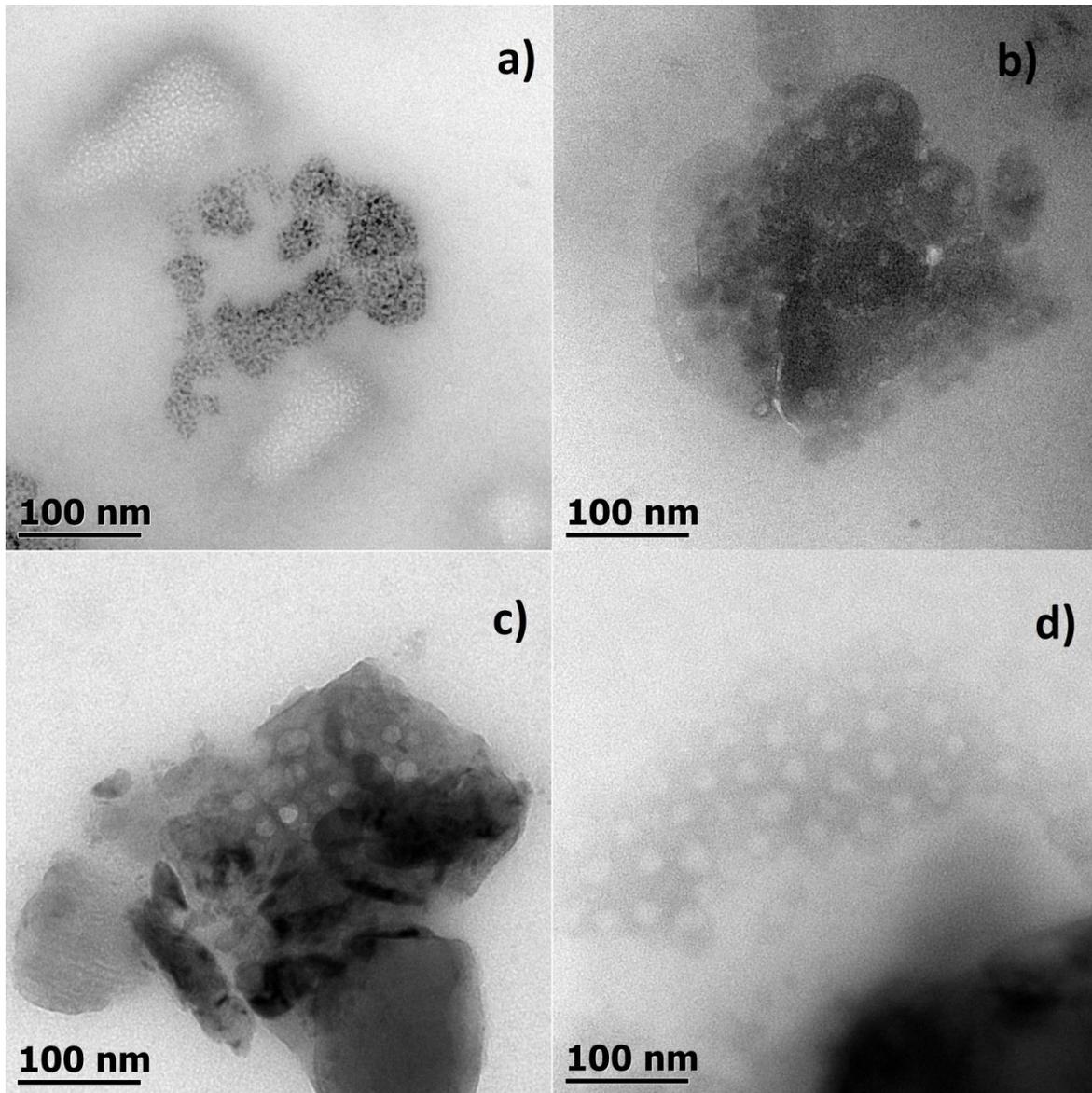
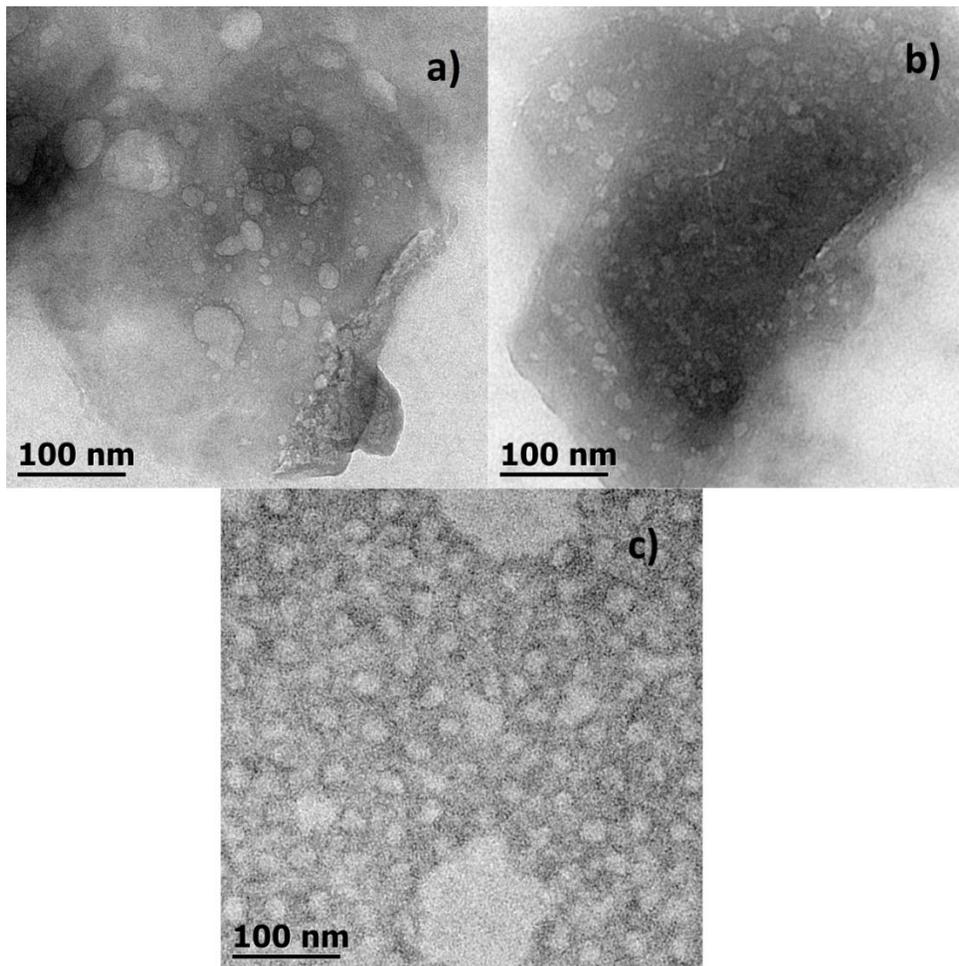


Figura 33. Microfotografía del Asfalto modificado con SBS a)2%, b) 2.5%, c) 3%, d) 3.5%.

Para las concentraciones altas del SBS, observadas con el fin de identificar la inversión de fases del sistema Asfalto/SBS, se presenta en la Figura 34a) una fase discreta del polímero distribuida en una fase continua de asfalto, la que se

acrecienta en la concentración de 11%, Figura 34b); por último en donde se efectúa un intercambio de fase es en la figura 34c) donde se ven los círculos del polímero en el asfalto a un porcentaje de 12%, es decir se presenta una interconexión de la fase del SBS, el cual pasa a ser una fase continua; esto se puede notar también en el cambio de coloración de los materiales, es decir ahora el polímero en todo más claro predomina sobre las partes más oscuras que se atribuyen al asfalto.



**Figura 34. Microfotografía del Asfalto modificado con SBS en concentraciones de peso de:
a) 10%, b) 11%, c) 12%**

En las Figuras 35 y 36 se muestran las micrografías de los asfaltos modificados con el polímero EVA a bajas y altas concentraciones respectivamente. Cabe mencionar, que este polímero está formado por macromoléculas ramificadas no entrelazadas, características de los termoplásticos.

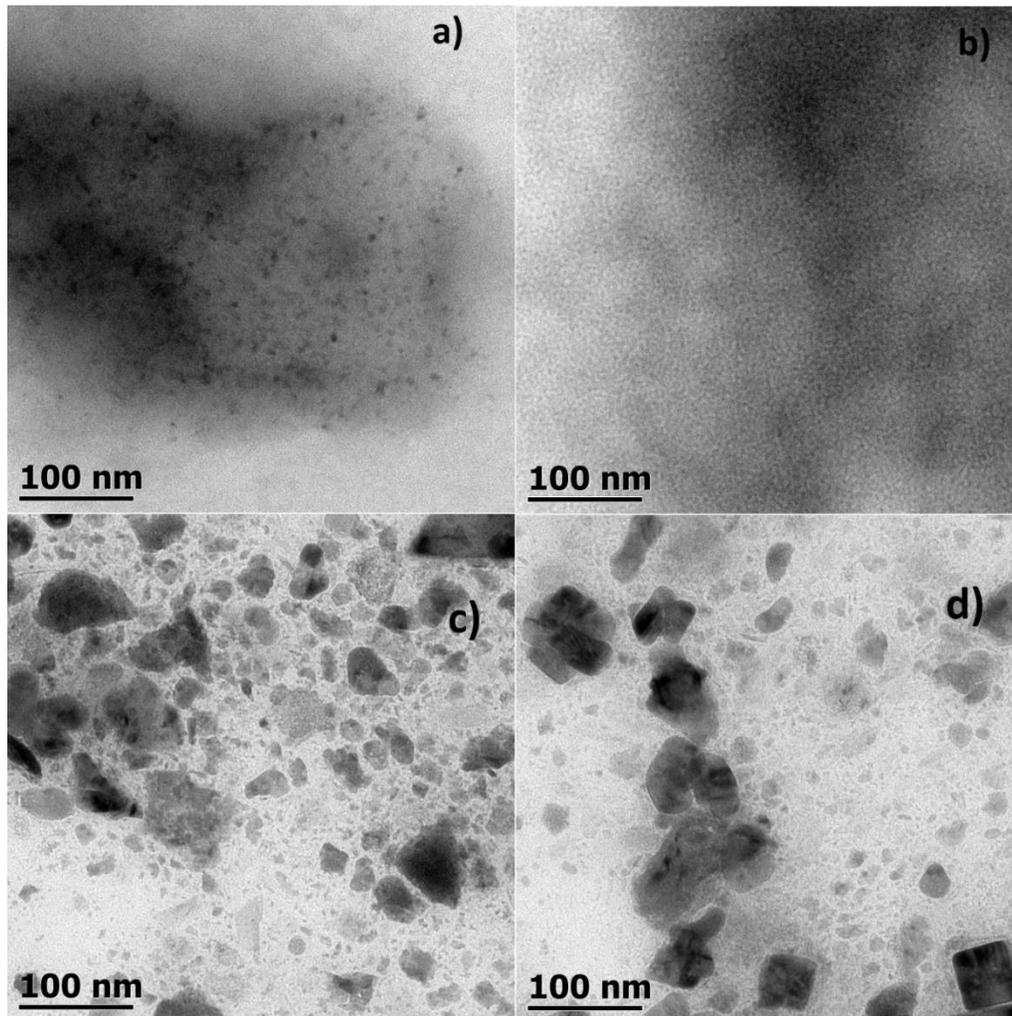


Figura 35. Microfotografía de Asfalto modificado con EVA a)3%, b) 4%, c) 5%, d) 6%.

En la Figura 35a) se presenta una estructura donde el asfalto comienza a interconectarse entre la fase del polímero EVA, a medida que aumenta la concentración de polímero se muestra una estructura uniforme, Figura 35b). La

Figura 35c) y 35d) mantienen una estructura similar. A bajas concentraciones la fase oscura perteneciente al polímero es discreta.

Observando la Figura 36, para encontrar el intercambio de fase, se tiene que en la concentración de 10%, en la Figura 36a), aún se conserva la estructura uniforme, pero en la Figura 36b) se empieza a formar aglomerados de polímero por lo que en la Figura 36c) se observan círculos de polímero y por dentro el asfalto, mostrando una inversión de fase en 13%, por lo tanto las Figuras 36d) y 36e) debido a su alto contenido de polímero se observa el dominio del polímero en el asfalto, intercambiando la coloración, por lo que vemos al asfalto en color negro en una fase continua de polímero.

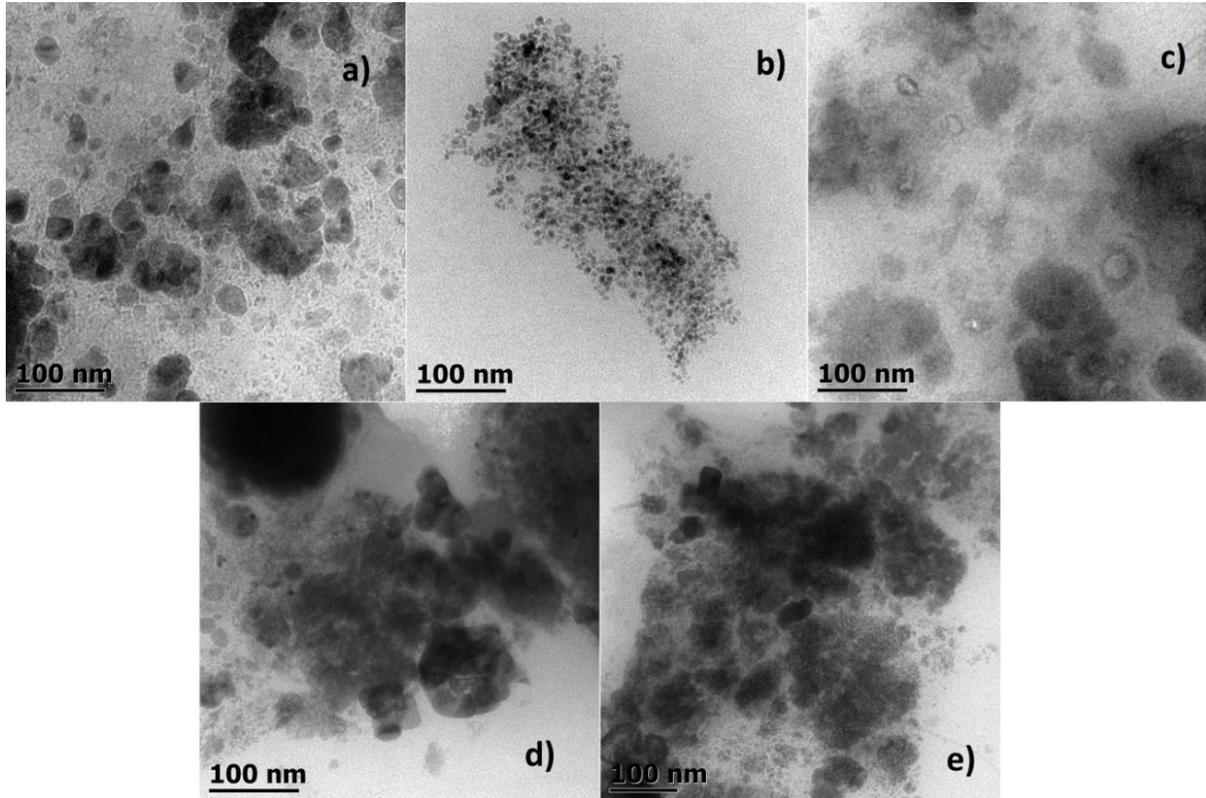


Figura 36. Microfotografías del Asfalto modificado con EVA en concentraciones de peso de:
a) 10%, b) 12%, c) 13%, d) 23%, e) 25%.

4.2.3 Calorimetría Diferencial de Barrido

Los resultados de la calorimetría para las muestras de Asfalto, SBS y EVA, se presentan en las siguientes Figuras, 37, 38 y 39, en las cuales podemos apreciar sus temperaturas de transición.

En el termograma del asfalto base se obtuvo una referencia del comportamiento térmico del material ya que se tienen unas T_g de -27.58°C , esta temperatura está asociada a los aromáticos y saturados (compuestos ligeros), y unas T_g de 38.78°C y 75.73°C , asociadas con movimientos moleculares ocasionados en la interfase asfaltenos-resinas; estos resultados fueron comparados con los de Múnera y Ossa (2014), los cuales fueron similares. Las diferentes temperaturas de transición vítrea, nos dicen que el asfalto crudo es un sistema multifase, porque contiene diferentes fases amorfas susceptibles a cambios de temperatura.

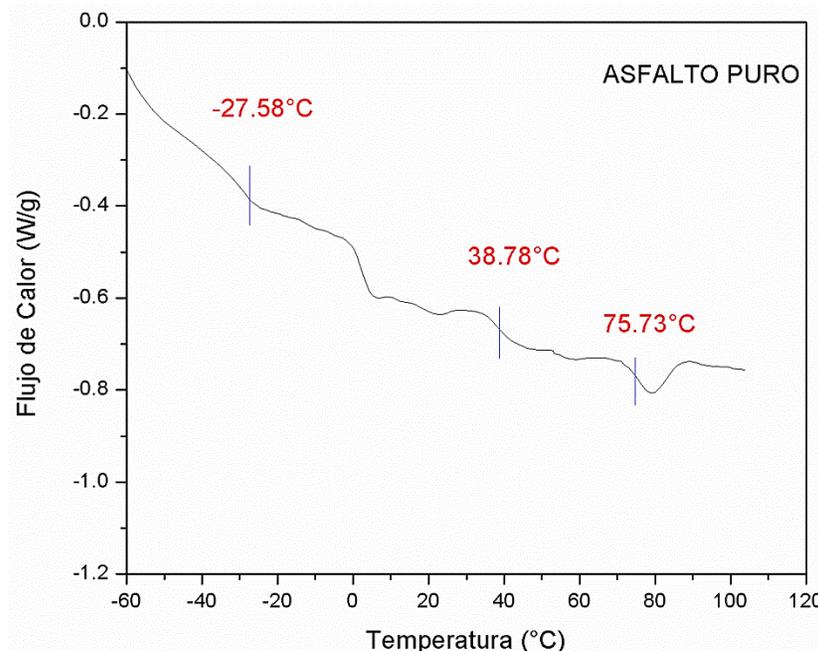


Figura 37. Termo grama del Asfalto Base.

En el SBS virgen se pueden encontrar tres T_g , la de -25°C corresponde al butadieno, mientras la T_g alrededor de 80°C corresponde al estireno presente en el SBS. Las T_g a temperaturas entre 20 y 40°C son por la interfase butadieno-

estireno. Si comparamos la muestra SBS de este estudio (Figura 38), se tienen unas Tg -26.29, 17.01 y 69.43 °C, coincidiendo con las Tg teóricas del polímero.

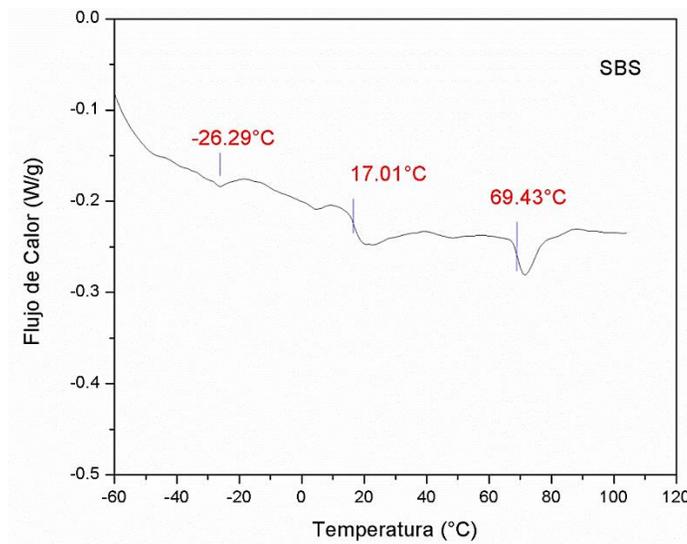


Figura 38. Termograma del polímero SBS

Para el polímero EVA, se tiene una Tg de 41.17°C perteneciente a la fase amorfa del polímero.

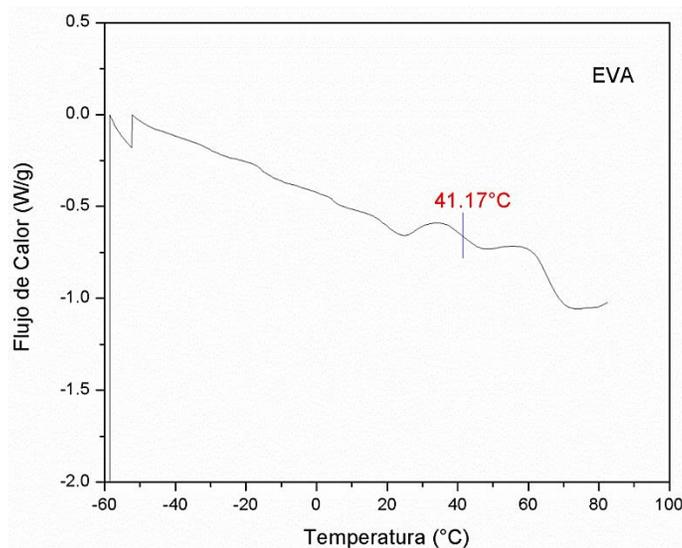


Figura 39. Termograma del polímero EVA

Se analizaron las curvas de los asfaltos modificados para obtener las Tg características y compararlas con las Tg de los materiales de referencia.

En la Figura 40 se muestran los termogramas del asfalto modificado con SBS para bajas concentraciones y en la Figura 41 para altas concentraciones, de la misma manera se muestran en las Figuras 42 y 43 los termogramas del asfalto modificado con EVA, en los anexos se pueden observar los termogramas de cada una de las muestras de asfalto modificado.

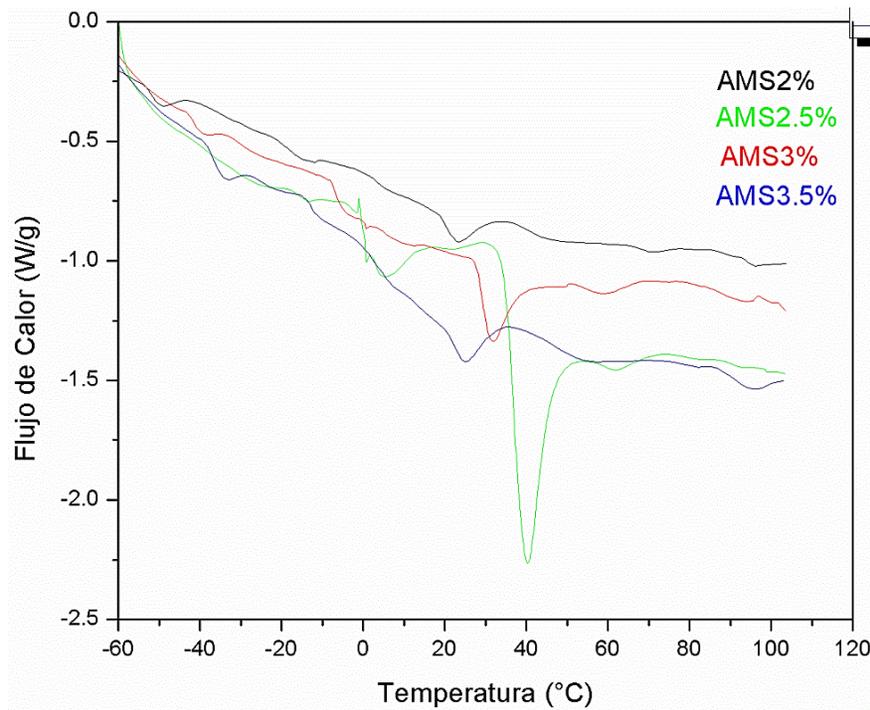


Figura 40. Termograma de las mezclas de AMS a bajas concentraciones

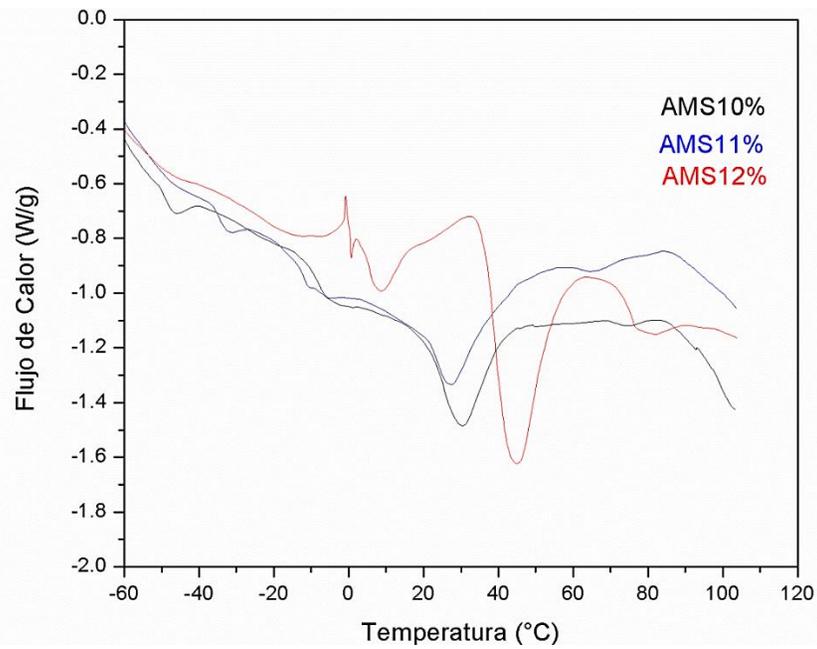


Figura 41. Termograma de las mezclas de AMS a altas concentraciones

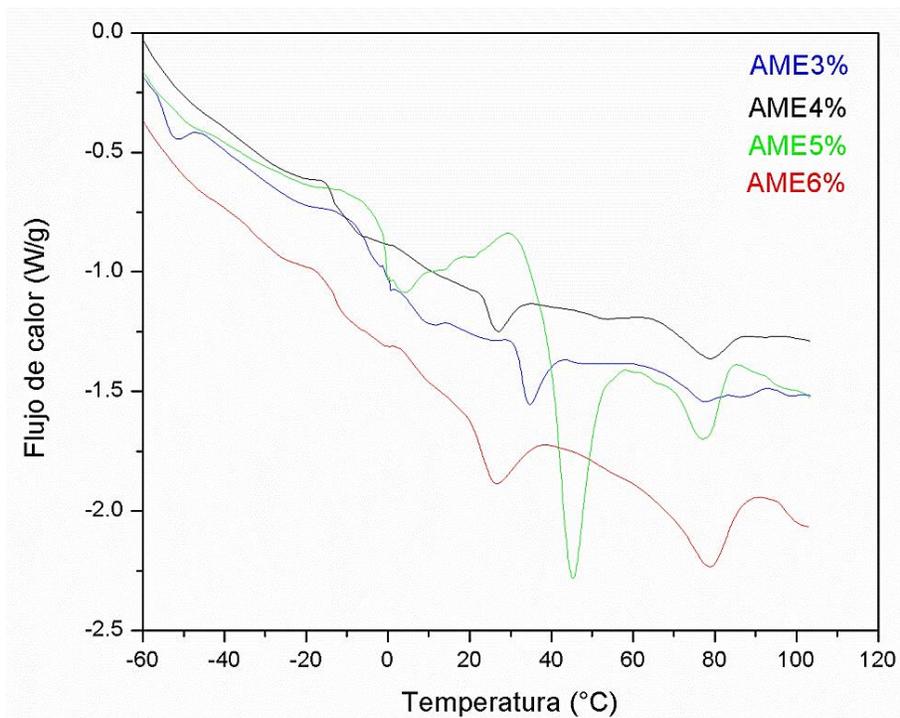


Figura 42. Termograma de las mezclas de AME a bajas concentraciones.

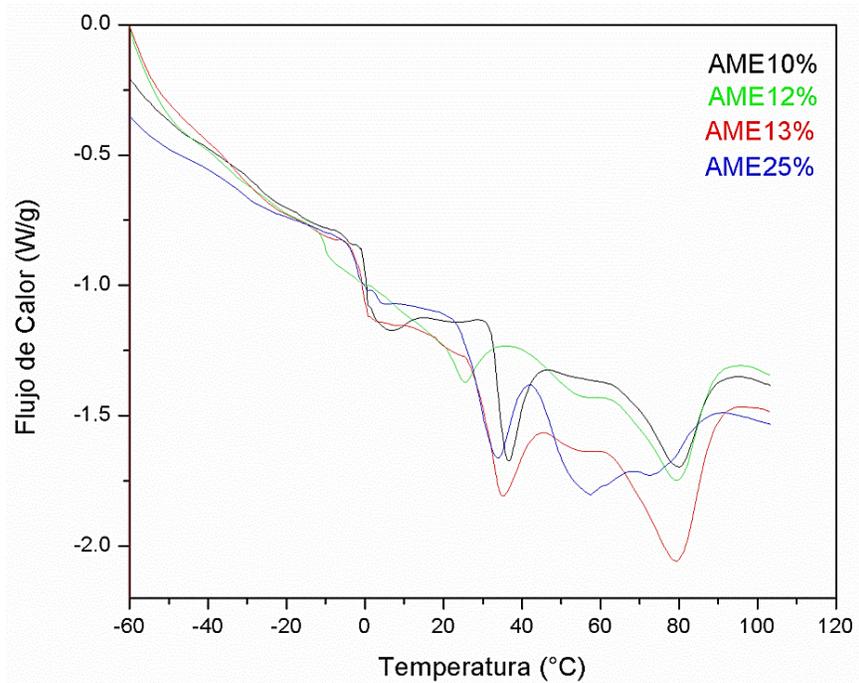


Figura 43. Termograma de las mezclas de AME a altas concentraciones

Después del análisis, se organizó la información en la Tabla 4, donde se muestran las Tg de cada una de las muestras de asfalto modificado con polímero.

Tabla 4. Tg de los asfaltos modificados con polímero

Nomenclatura	Tg(1)	Tg(2)	Tg(3)	Tg(4)
AC-20	-27.58	2.2	38.78	75.73
SBS	-26.29		17.01	69.43
AMS2	-13.61		20.09	67.88
AMS2.5	-16.05		36.69	
AMS3	-39.62	-7.08	29.17	65.41
AMS3.5	-34.25	-12.62	22.12	46.81
AMS10	-46.28	-7.96	34.3	
AMS11	-34.59	-11.51	31.12	
AMS12	5.58		38.63	75.89
EVA			41.17	
AME3	-22.85	-5.01	32.83	74.88
AME4	-13.63		24.52	74.57
AME5	-0.33		42.35	80.88
AME6	-13.04		23.71	73.55
AME10	0.5		33.96	75.1
AME23	-3.88		32.26	78.72
AME12	-10.26		23.1	84.47
AME13	-0.84		32.78	84.54
AME25	-2.12		28.64	80.97

Como se puede observar en la tabla, las Tg se encuentran en el rango de las temperaturas de los materiales de referencia, sin embargo se evidencian cambios como desplazamientos de las Tg del asfalto crudo, esto debido a la interacción ocurrida del polímero con el asfalto, comprobando la existencia de ambos materiales en cada mezcla.

En el caso de asfalto con SBS se pueden encontrar las Tg en los rangos de (-) 40 °C – (-) 20 °C, 20 °C - 40°C y 60 °C – 80 °C aproximadamente, esto debido a la presencia de las Tg de ambos materiales, para el EVA los rangos observados van de (-) 20 °C– (-) 10 °C, 20 °C – 40 °C y 70 °C – 90 °C aproximadamente.

Si bien los polímeros son manejables a temperaturas superiores a sus T_g , los dos polímeros se pueden manejar a temperaturas por encima de $69.43\text{ }^{\circ}\text{C}$ para el SBS y por encima de $41.17\text{ }^{\circ}\text{C}$ en el caso del EVA.

4.3 Resultados de la Caracterización Física y Mecánica

4.3.1 Penetración

En la Figura 44 se presentan los resultados de penetración para las diferentes mezclas de SBS y en la Figura 45 las del asfalto con EVA.

En las gráficas de penetración de los asfaltos modificados con SBS y con EVA, se puede observar que las mezclas modificadas presentan menor penetración, lo que significa que tienen mayor rigidez que el asfalto crudo.

En la Figura 44, se observa que entre 2 y 3.5% se presenta un comportamiento no deseado, ya que se espera que al aumentar el polímero, se aumente la rigidez del asfalto, es decir que disminuya la penetración, esto puede ser debido a que al momento de realizar las pruebas, y elaborar las mezclas modificadas, intervienen diversas variables que afectan los resultados. Sin embargo, se puede constatar que del 3.5 al 10% hay una disminución considerable de penetración, debido al aumento del polímero en el asfalto. Observando las concentraciones más altas, se nota que la diferencia es pequeña entre cada una de ellas, ya que la variación en la concentración de polímero es de 1%.

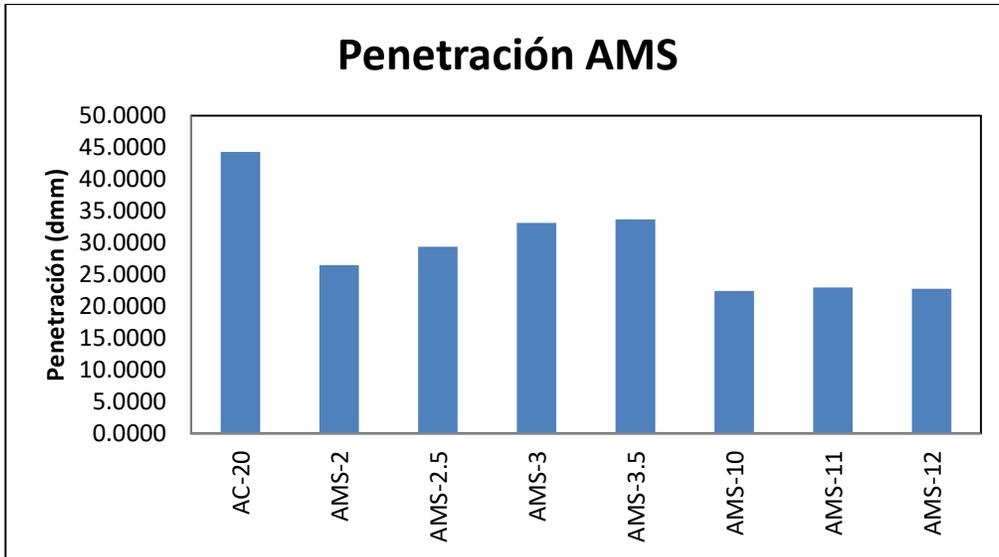


Figura 44. Penetración de los AMS

En el caso de los asfaltos con EVA (Figura 45), la penetración obedece al principio mencionado anteriormente, por lo que a mayor polímero mayor dureza. En esa misma grafica para las concentraciones del 4 al 5% hay una diferencia significativa de penetración, en 5 y 6% la penetración es casi la misma pero en las concentraciones mayores, a partir del 10% hasta el 25%, ya no se presenta una disminución considerable en penetración.

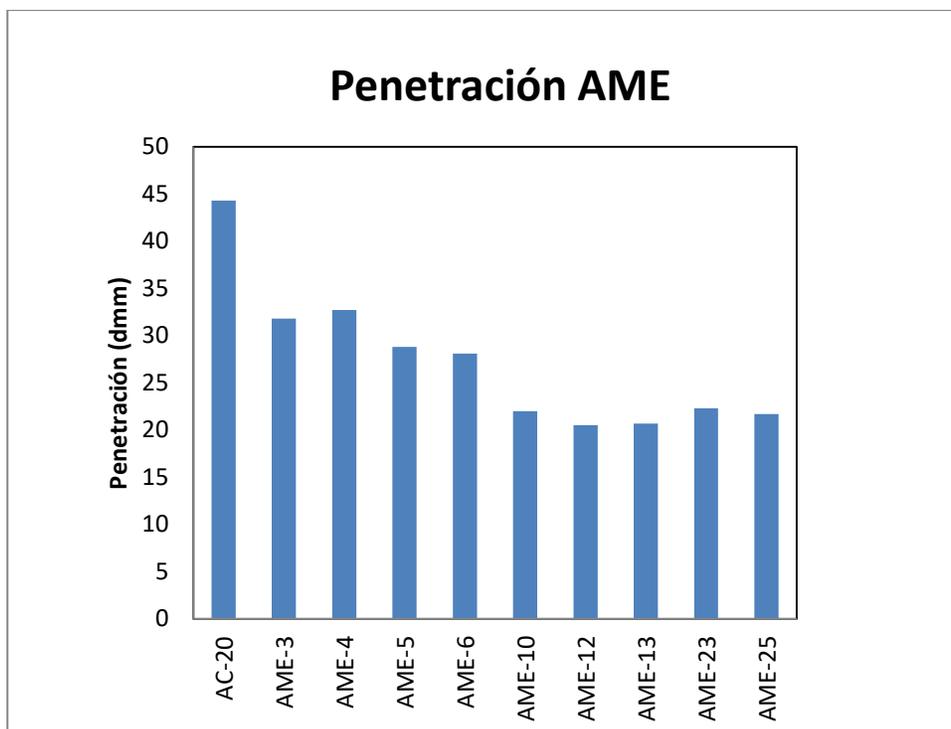


Figura 45. Penetración de los AME

Comparando los resultados de ambos polímeros, en el caso de los asfaltos modificados con EVA, se obtienen menores valores de penetración que en los asfaltos con SBS, entonces como la penetración es inversa a la dureza, significa que a baja penetración nos indica mayor rigidez del asfalto, lo que comprueba que el EVA incrementa la dureza en los asfaltos, es decir, brinda mayor resistencia a deformaciones permanentes.

4.3.2 Prueba Esfuerzo-Deformación

Con los datos obtenidos de la máquina de prueba, los cuales pueden consultarse en los anexos, se construyó una gráfica Esfuerzo-Deformación de cada una de las muestras ensayadas, con el fin de encontrar el módulo de elasticidad de cada mezcla. Se presenta en la Tabla 5 los módulos de elasticidad promedio y sus desviaciones, de cada muestra de asfalto modificado en sus porcentajes de polímero.

De la tabla se puede decir que la mayoría de los asfaltos modificados presentan mayor módulo elástico promedio que el asfalto original, así mismo, observamos que no existe tanta variación en los datos obtenidos con la máquina, ya que las desviaciones estándar obtenidas no representan tanta dispersión.

Tabla 5. Módulos de elasticidad de las mezclas de asfalto modificado con polímero.

MÓDULO DE ELASTICIDAD (Mpa)										
Muestra	0	1	2	3	4	5	6		7	
% Polímero SBS	0	2	2.5	3	3.5	10	11		12	
Media (X)	1.01	1.55	1.63	2.06	1.92	3.28	3.38		3.63	
Desviación Estándar (s)	0.46	0.75	0.42	0.7	0.48	1.66	1.68		1.29	
Muestra	0	8	9	10	11	12	13	14	15	16
% Polímero EVA	0	3	4	5	6	10	12	13	23	25
Media (X)	1.01	0.91	1.91	2.43	2.81	2.71	6.83	5.43	2.93	3.34
Desviación Estándar (s)	0.46	0.65	0.87	1.66	0.79	6.35	0.94	0.94	1.07	0.73

Se muestra en la parte de abajo una gráfica de barras (Figura 46) para el polímero SBS y en la Figura 47 la del EVA.

Como se observa en la primera gráfica, aparentemente se presenta un comportamiento lineal, es decir, se tiene una recta donde a mayor concentración de polímero, le proporciona mayor elasticidad al asfalto.

La muestra de 3% de concentración de polímero nos da un módulo de elasticidad mayor para las concentraciones bajas, esto es aplicado para la modificación de asfaltos para pavimento flexible y la muestra con la concentración de 12% fue la que dio más modulo para las concentraciones altas, esto es frecuentemente utilizado para impermeabilizantes, sin embargo valdría la pena revisar que sucede en concentraciones más altas.

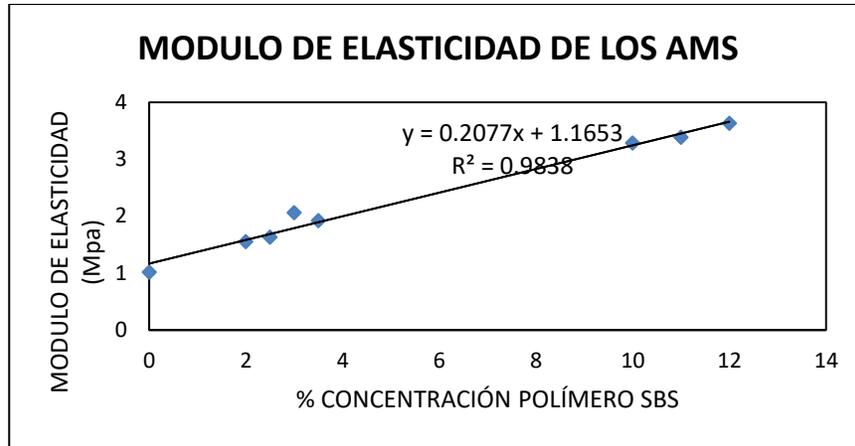


Figura 46. Comparación de los módulos de elasticidad de cada concentración de SBS.

Con respecto a los módulos de elasticidad del EVA observamos un comportamiento casi lineal a bajas concentraciones, del 3 al 10%, sin embargo para el caso de las altas concentraciones, el comportamiento cambia reduciendo sus módulos a medida que se aumenta la cantidad de polímero, esto puede ser debido al tipo de polímero EVA, este polímero proporciona mayor rigidez al asfalto, pero en cantidad mayores posiblemente resulta un material fácil de quebrarse, entonces los porcentajes límites para la concentración de polímero en el asfalto quedarían entre 10 y 13%, ya que a mayor porcentaje de polímero el material tiene un comportamiento muy variable.

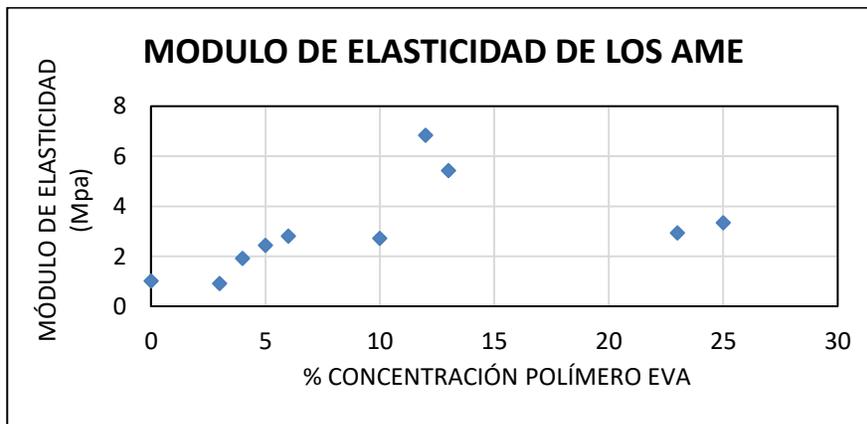


Figura 47. Comparación de los módulos de elasticidad de cada concentración de EVA.

4.4 Reología

Debido a que el comportamiento del asfalto depende tanto del tiempo como de la temperatura, el ensayo ideal para evaluar el comportamiento y calidad de los asfaltos debe considerar ambas propiedades. En primera instancia se realizó la prueba de Viscosidad Rotacional Brookfield y como segundo método el Reómetro de Corte Dinámico, con el cuál obtenemos el módulo complejo, que es una medida de rigidez.

4.4.1 Viscosidad Rotacional Brookfield

El objetivo de esta técnica es analizar el comportamiento viscoso de los asfaltos de acuerdo a la temperatura. Así como encontrar las temperaturas de mezclado y compactación correspondientes a los rangos de viscosidades de 0.17 ± 0.02 y 0.28 ± 0.03 Pa.s respectivamente (SUPERPAVE, 1994). La Figura 48 muestra la curva Viscosidad-Temperatura de las muestras de asfalto con SBS. Se observó que la viscosidad de la muestra de asfalto, es menor que las obtenidas en las muestras modificadas, debido a que el polímero le favorece en esta propiedad. De la misma forma se puede apreciar que conforme se incrementa la temperatura, la viscosidad de las muestras tiende a decrecer.

De acuerdo a SUPERPAVE, el asfalto no debe exceder los 3 Pa.s a una temperatura de 135 °C para asegurar el fácil manejo y bombeo del asfalto en planta, en la figura observamos que todas las muestras evaluadas cumplen con este requisito. Las temperaturas de mezclado del asfalto original aproximadamente van de 144 a 146 °C, para compactación las temperaturas van del 137 a 141 °C, en el caso de los asfaltos modificados estos rangos aumentan debido al polímero presente en el material.

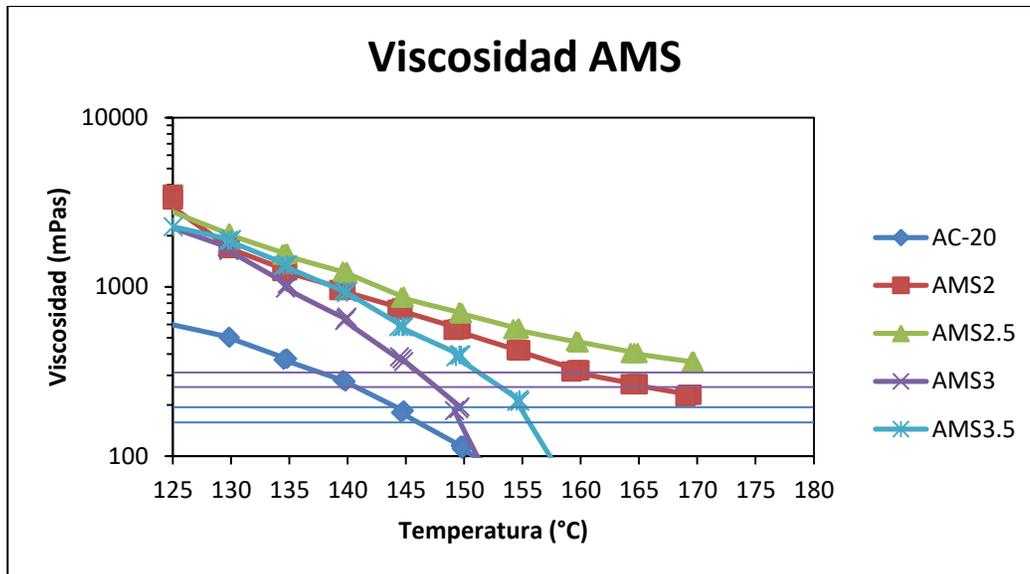


Figura 48. Curva Viscosidad-Temperatura del AMS

Algo similar sucede en la Figura 49 con el polímero EVA. Siguiendo con el criterio de que el asfalto no debe superar los 3 Pa.s a la temperatura de 135°C, con el fin de asegurar la fluidez al momento del bombeo y mezclado, para el caso de nuestras muestras, los del EVA, AME 5% y 6% no cumplen este requisito.

Entonces como observamos, las gráficas de las muestras anteriormente mencionadas del polímero EVA, muestran una línea recta a partir de 125°C, es decir, el material no se ve afectado por la temperatura y después de aproximadamente 130 para 5% y 135°C para 6%, la curva decrece, es decir el material empieza a fluir después de esas temperaturas, por lo que pierde viscosidad, este comportamiento es debido a la cantidad de polímero que contiene la muestra.

Con respecto a las temperaturas de mezclado y compactación para los modificados con EVA también muestran un aumento con respecto al original, confirmando que ambos polímeros son resistentes a altas temperaturas.

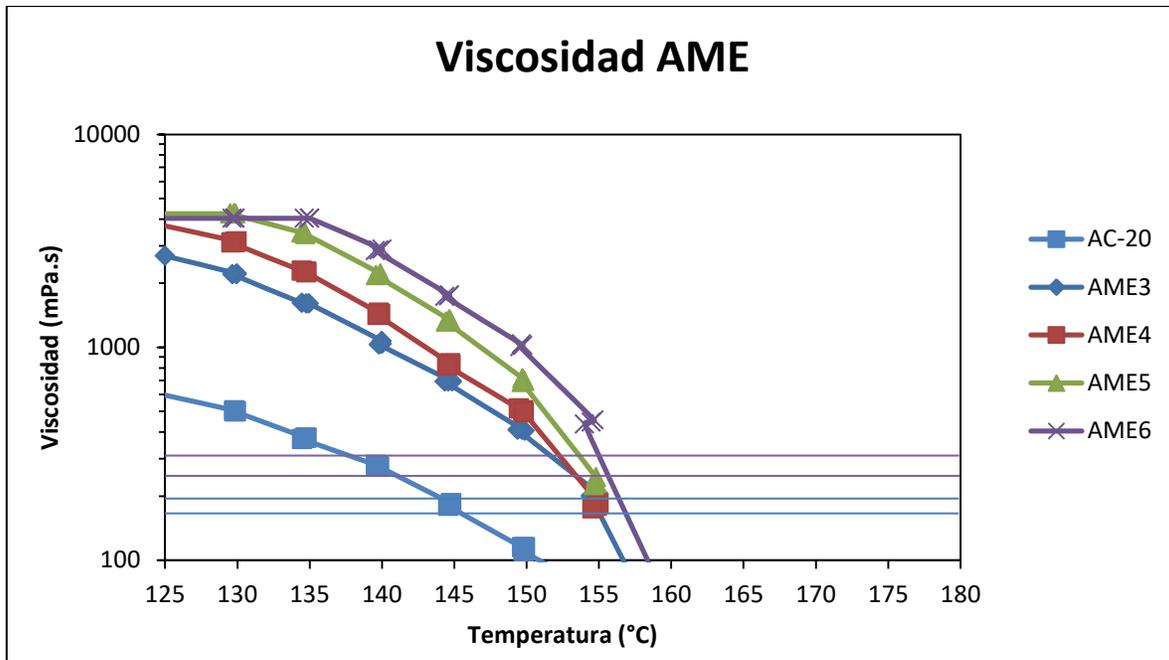


Figura 49. Curva Viscosidad-Temperatura del AME

Las muestras a concentraciones mayores, no se pudieron analizar, debido a que el material era muy rígido por la cantidad de polímero que poseía, por lo que rebasaba la capacidad del equipo empleado para medir la viscosidad en asfaltos para la construcción de carreteras.

4.4.2 Reómetro de corte dinámico (DSR)

La modificación del asfalto virgen con los polímeros SBS y EVA generó materiales con mayor resistencia a deformarse bajo las condiciones de carga establecidas.

En la Figura 50, se tiene el Módulo Reológico de corte dinámico ($G^*/\sin\delta$) contra la temperatura, analizando la figura, observamos que el asfalto modificado con los polímeros SBS y EVA, presentan mayores valores de módulo que el asfalto original, también que mientras más concentración de polímero presente la muestra mayor es el parámetro.

Por otra parte, para la frecuencia de 10 rad/s, a medida que la temperatura aumenta, el módulo complejo decrece, por lo que la temperatura tiene un efecto importante sobre este parámetro.

En la especificación de SUPERPAVE, para minimizar la deformación permanente, el parámetro $G^*/\text{sen } \delta$ debe ser mayor o igual a 1kPa para el ligante asfáltico (SUPERPAVE, 1994). Dicho parámetro representa la resistencia a las roderas de los asfaltos; en otras palabras, es la resistencia de los ligantes bajo las condiciones de temperaturas que predominarán sobre el pavimento en toda su vida útil

Para este caso el asfalto original obtiene este valor arriba de los 80°C por lo que su grado desempeño (grado PG), es sobre dicha temperatura. Para los asfaltos modificados sus grados PG rondan sobre los 120°C.

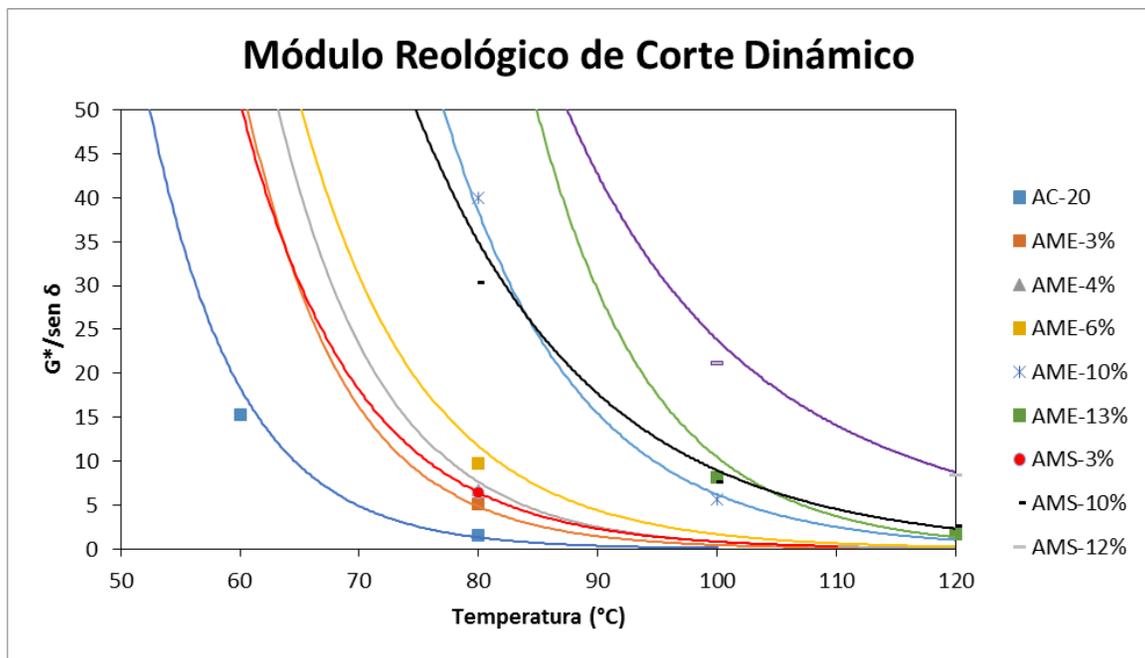


Figura 50. Curvas de ajuste lineal del $G^*/\text{sen } \delta$ a una frecuencia de 10 rad/s

Como se mencionó anteriormente se puede corroborar que los asfaltos modificados presentan mayor módulo que el asfalto base, representado en color azul. Entre las muestras de SBS y EVA el módulo complejo del asfalto que contiene el 3% de SBS es mayor que el que tiene 3% de EVA, esto ocurre para la mayoría de las temperaturas, situación similar es la que ocurre al comparar el 10% de SBS con el 10% de EVA, sin embargo para este caso particular ocurre que a la temperatura de 70° C aproximadamente, el que tiene 10% de EVA es mayor que el que tiene 10% de SBS, lo que nos indica que este polímero tiene una red polimérica dominante dentro del asfalto modificado a dicha temperatura.

En las Figuras 51 y 52 se presentan la variación del ángulo de fase del asfalto base y de los modificados con polímero SBS y EVA respectivamente a una frecuencia de 10 rad/s.

Como se puede observar, en todos los asfaltos, el ángulo de fase incrementa con el incremento de la temperatura. De forma similar a lo que ocurre en la gráfica anterior, observamos que al comparar el SBS 3% con EVA 3% se obtiene un valor menor del ángulo para el SBS a los 80 °C, pero la situación es a la inversa a la temperatura de 60°.

Analizando la figura tanto para el polímero SBS como para el EVA, observamos que el asfalto original se aproxima a 90°, por lo tanto, tiene un comportamiento predominantemente viscoso, el cual incrementa con el aumento de la temperatura. Entonces los polímeros mejoran significativamente la respuesta elástica de los asfaltos modificados, esta respuesta a altas temperaturas puede atribuirse a que la viscosidad del asfalto puro es lo suficientemente baja como para permitir buenas propiedades mecánicas, en comparación con los asfalto modificados que gracias a su red elástica mejora dichas propiedades en los ligantes modificados.

En los asfaltos modificados con SBS, observamos que el 3% de polímero mejora las propiedades reológicas del asfalto original, por otro lado las concentraciones

mayores como son de 10% y 12% se encuentran en la región sólida del material y a medida que la temperatura aumenta se nota que el material sigue conservando su comportamiento elástico.

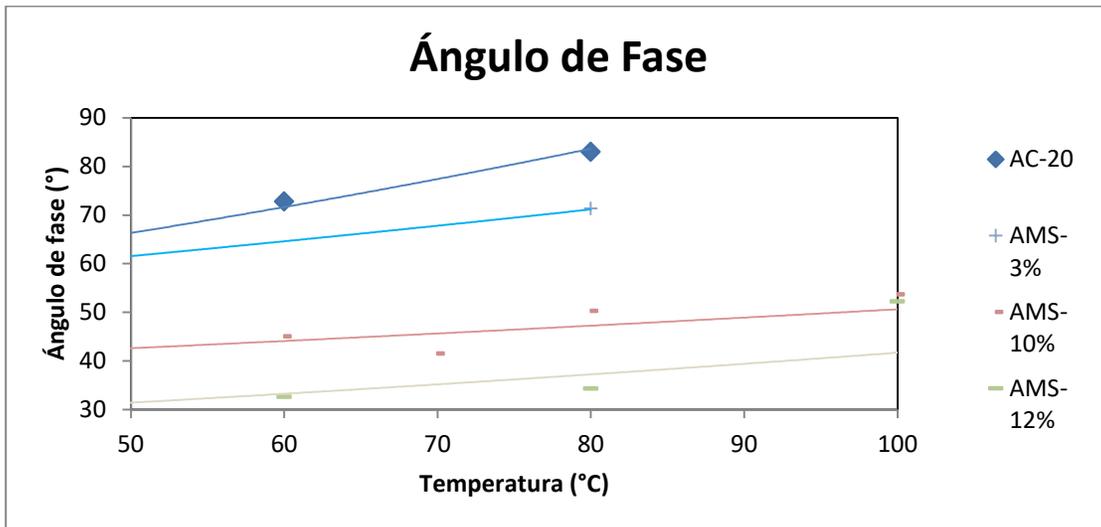


Figura 51. Angulo de fase del asfalto original y de los modificados con SBS 10 rad/s

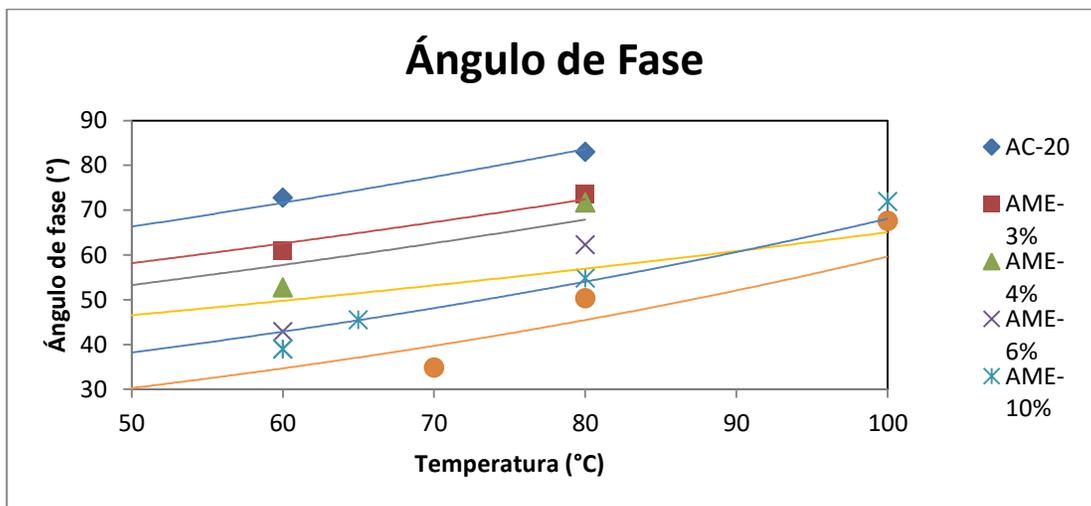


Figura 52. Angulo de fase del asfalto original y de los modificados con EVA a 10 rad/s

En la Figura 52, se puede observar que para los porcentajes de polímero EVA, de 3% y 4% no presentan mucha variación en cuanto a su comportamiento en el

asfalto original, sin embargo el asfalto con 10% de EVA presenta un comportamiento elástico para bajas temperaturas y mientras la temperatura aumenta, el material obtiene un comportamiento viscoso.

Lo anterior se puede corroborar con la Figura 53, en donde comparamos el comportamiento reológico del asfalto puro con los modificados, para este caso se tomó a manera de ejemplo los modificados con el 10%, en los anexos encontraremos las gráficas de las otras muestras.

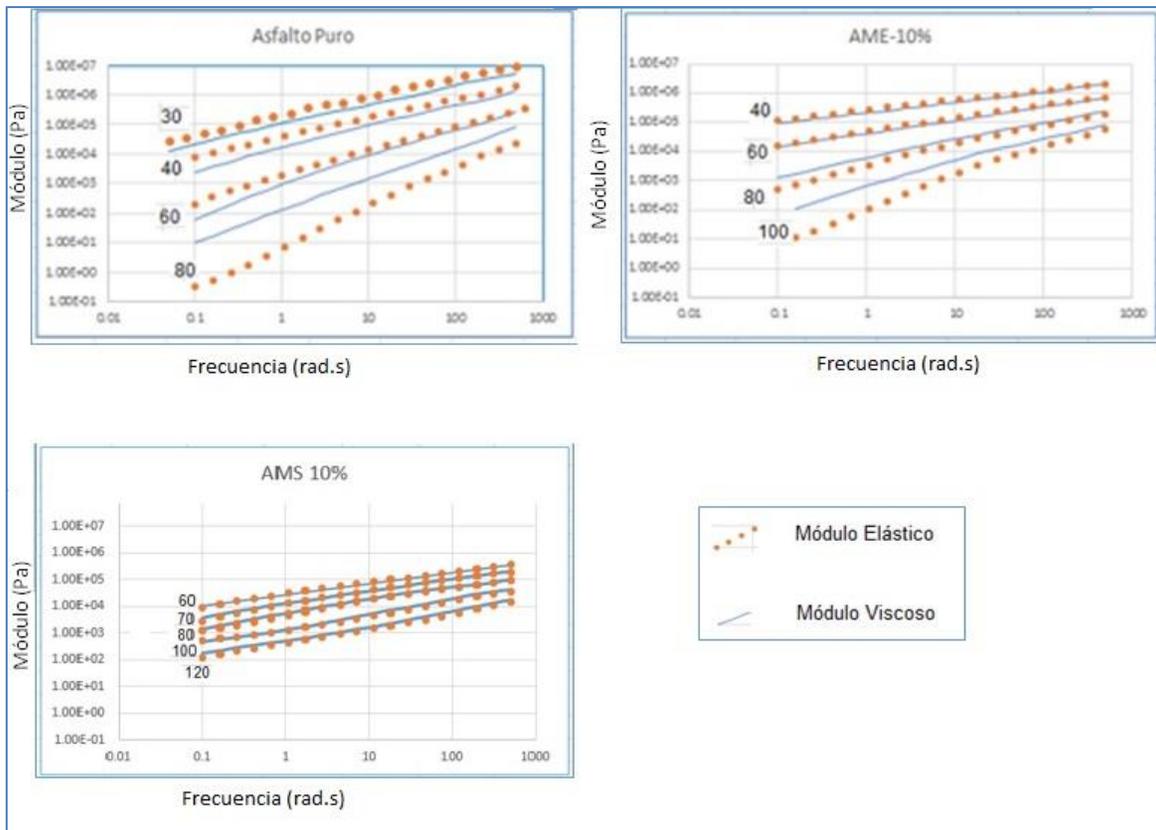


Figura 53. Comparación del comportamiento reológico del asfalto puro y los modificados

Analizando la figura, primero se tiene que el asfalto puro a la temperatura de 30°C tiene un comportamiento predominantemente elástico y conforme aumenta la temperatura este se vuelve viscoso, con el asfalto con SBS a 10% se puede notar el comportamiento visco elástico del material ya que debido a las propiedades del

polímero, permite que a altas temperaturas el asfalto siga siendo mayormente visco elástico, lo que contribuye a tener una mejor susceptibilidad a la temperatura. En el caso del asfalto con EVA, el material tiene un mejor comportamiento visco elástico que el asfalto original pero peor que el modificado con SBS, sin embargo presenta un mejor comportamiento elástico a bajas temperaturas.

De acuerdo a la variación de las frecuencias, obtendremos que a mayor frecuencia, se presente un aumento de viscosidad conforme aumenta la temperatura en los asfaltos, por lo que el efecto de la red polimérica disminuye, por otra parte los asfaltos se vuelven más rígidos con mayores frecuencias, esto nos dice que a mayor tránsito el pavimento se agrietará fácilmente, para este caso observamos que el asfalto con SBS mejora esta propiedad.

4.5 Discusión

Los asfaltos modificados con SBS y EVA se deben utilizar, en aquellos casos específicos en que las propiedades de los ligantes tradicionales son insuficientes para cumplir con éxito la función para la cual fueron encomendados, es decir, en mezclas para pavimentos que están sometidos a sollicitaciones excesivas, ya sea por el tránsito o por temperaturas extremas.

De acuerdo a los resultados obtenidos, podemos decir que el asfalto modificado con SBS presenta una mejor estructura en porcentajes del 3 al 3.5 de polímero y que a una concentración mayor de 10% se presenta un intercambio de fase, con respecto al EVA los porcentajes ideales que se obtienen al observar su estructura resultan ser aproximadamente los menores al 5% de polímero, el intercambio de fase se presenta entre el 10 y 13%. La Tabla 6, presenta en resumen, los datos obtenidos para cada muestra de asfalto modificado analizada. En la cual se pueden observar los parámetros que nos arrojaron los resultados de las pruebas efectuadas.

Tabla 6. Parámetros de los Asfaltos Modificados con Polímeros (SBS y EVA)

	AC-20	AMS							AME								
		2%	2.50%	3%	3.50%	10%	11%	12%	3%	4%	5%	6%	10%	12%	13%	23%	25%
Tg	-27.58	-13.61	-16.05	-39.62	-34.25	-46.28	-34.59	5.58	-22.85	-13.63	-0.33	-13.04	0.5	-10.26	-0.84	-3.88	-2.12
	38.78	20.09	36.69	-7.08	22.12	34.3	-11.51	38.63	32.83	24.52	42.35	23.71	33.96	23.1	32.78	32.26	28.64
	75.73	67.88		29.17	46.81		31.12	75.89	74.88	74.57	80.88	73.55	75.1	84.47	84.54	78.72	80.97
Penetración a 25°C (dmm)	44.3	26.45	29.35	33.13	33.67	22.4	22.93	22.73	31.8	32.7	28.8	28.1	22	20.5	20.7	22.3	21.7
Módulo de elasticidad (MPa)	1.01	1.55	1.63	2.06	1.92	3.28	3.38	3.63	0.91	1.91	2.43	2.81	2.71	6.83	5.43	2.93	3.34
Viscosidad rotacional @ 135°C (Pa.s)	0.37	1.24	1.55	1.02	1.34	—	—	—	1.61	2.265	3.43	4.04	—	—	—	—	—
Parámetro G*/senδ (kPa)	1.48 @ 80°C	—	—	6.5 @ 80°C	—	2.6 @ 120°C	—	8.4 @ 120°C	5.05 @ 80 °C	6.63 @ 80°C	—	9.7 @ 80°C	5.6 @ 100	—	1.64 @ 120°C	—	—

En dicha tabla se obtiene una relación de las propiedades mecánicas y reológicas de los materiales con su estructura, es decir en el caso del asfalto con SBS se tiene que a una concentración de 3% se obtiene menor penetración a un módulo de elasticidad mayor, que se cumple con el requisito de viscosidad y presenta un grado PG de 80°C.

Para el caso del asfalto con EVA, el 4% tiene una penetración menor y un buen módulo de elasticidad, así mismo se cumple la condición de viscosidad y tiene un grado PG de 80°C.

Analizando las muestras del EVA, observamos que en 5% y 6 % ya no se cumple la condición de viscosidad, el cual según la especificación SUPERPAVE, no debe ser mayor de 3 Pa.s a una temperatura de 135°C, entonces estas muestras ya no son aptas para ser utilizadas en pavimentos flexibles. Para las concentraciones del 10 y 13%, observamos en su morfología un cambio de fase, así como un comportamiento variable en sus módulos de elasticidad, lo que nos dice que a partir del 10% de polímero el comportamiento del material no es predecible, es decir a concentraciones mayores el polímero presenta dificultades de homogenización con el asfalto.

Con respecto a las técnicas utilizadas en este trabajo, nos permitieron encontrar la presencia de los polímeros en los asfaltos, así como comparar en qué porcentajes se presenta una mejor estructura y mejores propiedades reológicas.

En la Figura 54 se presenta la metodología propuesta para la determinación del tipo y cantidad de polímero presente en el asfalto original.

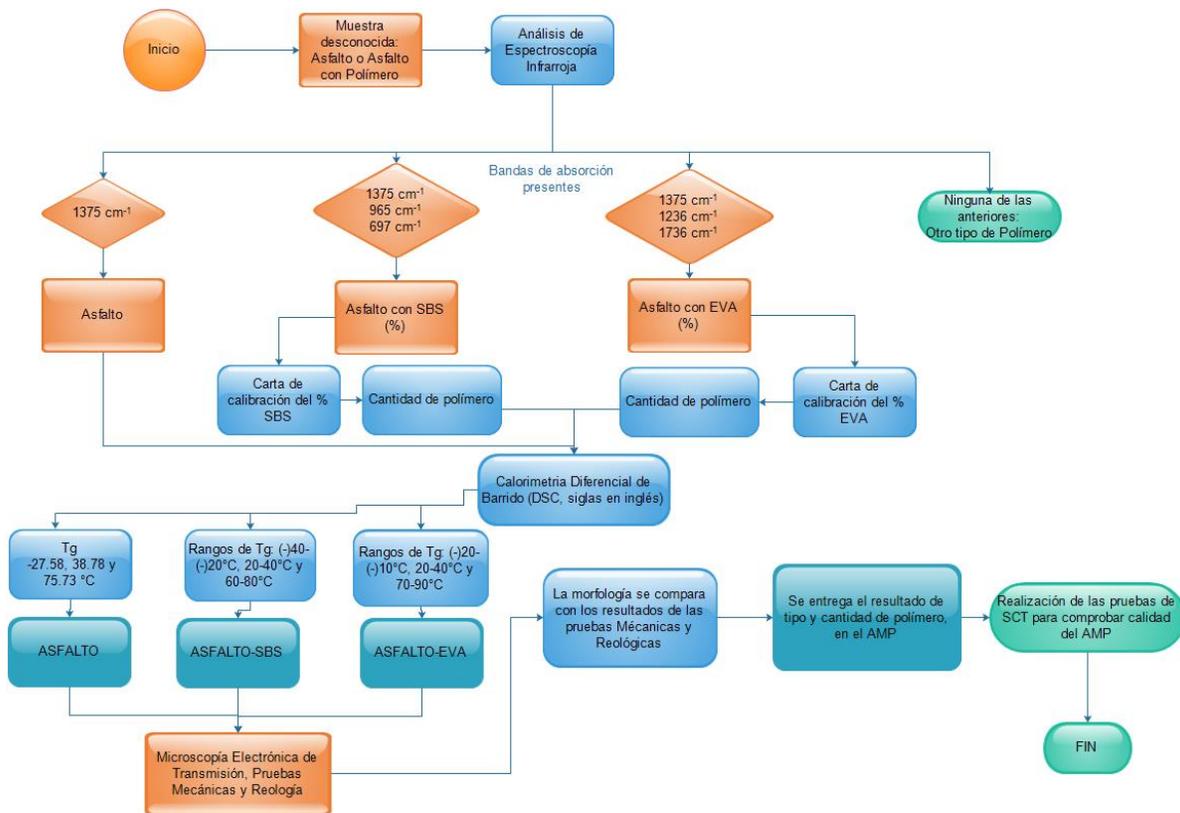


Figura 54. Metodología propuesta para encontrar el tipo y cantidad de polímero en el asfalto.

Se observa como primer paso, el análisis de la muestra mediante espectroscopia infrarroja, aquí solo se necesita una mínima cantidad de material, después se obtienen sus bandas de absorción características y con estas se obtiene el tipo de polímero. Si el polímero corresponde a los utilizados en este proyecto, se procede a encontrar la cantidad, la cual se logra con ayuda de las cartas de control elaboradas tanto para SBS como para EVA.

Después se realiza la técnica del Calorímetro Diferencial de barrido (DSC, siglas en inglés), para corroborar si efectivamente la muestra posee ese polímero, esto se logra comparando sus Tg encontradas. Con ayuda del Microscopio Electrónico de Transmisión, se observa la estructura del material para comprobar que dicha cantidad de polímero nos dará los mejores resultados de las pruebas mecánicas y reológicas.

Posteriormente se necesitan elaborar los demás ensayos que propone SCT, con el fin de asegurar la calidad del material a utilizar. Finalmente se reportan los resultados obtenidos.

Con el fin de validar la metodología, se analizó una muestra de asfalto con polímero, de la cual no se sabía con exactitud que polímero y que cantidad del mismo poseía. Para lo cual se le realizó la técnica de Espectroscopía infrarroja.

Los resultados de la prueba se presentan en la Figura 55, como se puede observar, dicha muestra se trata de un asfalto con polímero SBS, ya que cuenta con las bandas características de dicho polímero, también se obtuvo las intensidades de absorción de la banda característica del asfalto y del SBS, los cuales son 1375 cm^{-1} y 965 cm^{-1} respectivamente, al realizar la relación Absorción Polímero entre Absorción Asfalto, nos dio un valor de 0.33 si observamos la curva de calibración del asfalto con SBS (Figura 30), podemos deducir que la cantidad de polímero está entre el 0.5 y 1%.

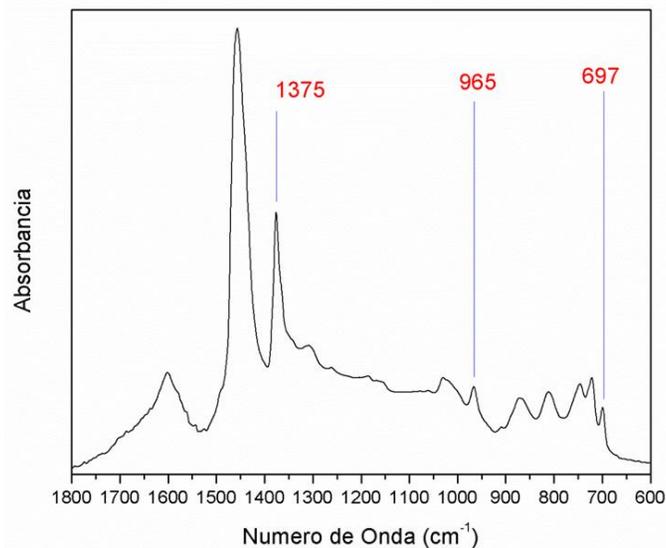


Figura 55. Espectro de una muestra desconocida de asfalto modificado con polímero.

5. CONCLUSIONES Y/O RECOMENDACIONES

En este trabajo de tesis, se presentó el efecto de la adición de modificadores poliméricos SBS y EVA a un asfalto crudo de PEMEX. Las técnicas que fueron usadas para caracterizar el asfalto crudo y modificado permitieron establecer diferentes niveles de modificación que se apreciaron en las mezclas obtenidas, a nivel laboratorio, en donde se tiene el tiempo de mezclado de más de 2 horas, a una temperatura sobre los 160°C y con una velocidad de mezclado de 1000 rpm. El asfalto estudiado busca ser utilizado para aplicar en pavimentos flexibles. La modificación con SBS logró asfaltos resistentes a los cambios de temperatura, y los modificados con EVA lograron más resistencia a las deformaciones permanentes. De acuerdo a las mezclas realizadas se encontró que las condiciones de mezclado varían del SBS al EVA en cuanto al tiempo de mezclado y velocidad de agitación. Esto se debe a que el polímero EVA requiere mayor tiempo de mezclado y más agitación para lograr la mezcla adecuada. Para este caso se recomienda utilizar un mejor equipo de mezclado para investigaciones futuras.

Mucho se ha hablado de que la desventaja de estos materiales es el alto costo inicial del asfalto modificado, sin embargo, si hacemos un análisis de factibilidad a largo plazo (es decir, la vida útil de la carretera); podemos concluir que el costo inicial queda compensado por la reducción del mantenimiento futuro y el alargamiento de la vida de servicio del pavimento.

Por otra parte, se presenta técnicas de caracterización para encontrar el tipo y cantidad de polímero en el asfalto, como la Espectroscopia infrarroja, debido a que resulta una herramienta eficiente y sencilla para determinar la información química necesaria de los materiales que se tiene en la muestra de asfalto modificado.

La microscopia, la cual nos permitió observar los cambios en la morfología de los asfaltos asociados a diferentes fases ocurridas a escala micro y nanométrica

causados por la modificación polimérica; dichos cambios tienen un efecto en las propiedades mecánicas y visco elásticas del asfalto.

La caracterización térmica, mediante el DSC nos permitió identificar las temperaturas a las cuales el polímero se funde, lo que permite considerar como referencia a la hora del mezclado para la modificación.

En las pruebas de mecánicas, se observó que el modulo elástico aumenta a medida que se incrementa la cantidad de polímero SBS en el asfalto, este comportamiento es el esperado ya que el polímero favorece la elasticidad del asfalto convencional.

Para las pruebas reológicas se comprobó la calidad de los asfaltos al ser clasificados de acuerdo a su grado de desempeño (PG), también se observó el comportamiento que presentaban los materiales modificados a diferentes concentraciones del polímero, también nos dio información sobre las condiciones a las cuales trabajan mejor los asfaltos modificados, es decir el SBS presenta una mejor respuesta a los cambios de la temperatura al tener un comportamiento visco elástico, así como ser utilizado en pavimentos con mayor tránsito. El EVA presenta un mejor comportamiento elástico a mayores temperaturas, por lo que es recomendable que sea utilizado para pavimentos sometidos a estas condiciones.

Con respecto a los costos que se tendrían para la caracterización de los asfaltos modificados, se tiene que para el análisis de una muestra, en IR, TEM, DSC y pruebas mecánicas (penetración y tracción) será aproximadamente de \$5,000.00 por muestra (presupuesto aproximado al 2017); lo cual sería una buena inversión para las plantas de asfaltos, ya que corroborarían de esa manera que el asfalto realmente se encuentra modificado a la cantidad solicitada antes de ser mezclado con el agregado. Ya que de no ser así, las mezclas no resultarán con la calidad requerida presentando fallas prematuras en los pavimentos asfálticos y

recurriendo al mantenimiento en donde el país invierte millones de pesos en reparación o reconstrucción de las vías.

Este trabajo propone una metodología propuesta para ser reproducida al momento de tener un asfalto modificado, para conocer el tipo y cantidad de modificador que tiene presente en la mezcla. Dicha metodología, busca disminuir el uso de técnicas y ensayos empíricos con las cuales los asfaltos modificados se han caracterizado históricamente, tratando de cuantificar y evidenciar el comportamiento de los materiales de forma reproducible, con base en las propiedades intrínsecas de los mismos.

Finalmente, para los asfaltos modificados estudiados se espera que sus características principales estén en los siguientes valores, los cuales ponen en evidencia el tipo de polímero:

Para el asfalto modificado con SBS, se recomienda una dosificación entre 3 y 10%, debe presentar una banda característica de aproximadamente 965 cm^{-1} en su espectro IR, su morfología debe ser similar a una estructura en forma de panal de abejas, las temperaturas de transición vítreas deben estar entre $(-)-40-(-)20^{\circ}\text{C}$, $20 - 40^{\circ}\text{C}$ y $60 - 80^{\circ}\text{C}$ aproximadamente, penetración aproximada de 30 dmm, su viscosidad debe ser menor a 3 Pa.s a 135°C y tener un buen comportamiento reológico, es decir que a temperaturas superiores a los 80°C la susceptibilidad térmica es menor que la del asfalto convencional. Los asfaltos con SBS son más duros pero siguen siendo elásticos, lo que evita la formación de roderas y agrietamientos.

Para el asfalto modificado con EVA, se recomienda una dosificación entre 3 y 4%, debe poseer una banda característica de 1736 cm^{-1} en su espectro IR, su morfología de ser homogénea, tener Tg entre $(-)-20-(-)10^{\circ}\text{C}$, $20-40^{\circ}\text{C}$ y $70 - 90^{\circ}\text{C}$ aproximadamente, una viscosidad menor s 3Pa.s en 135°C y tener un buen comportamiento mecánico y reológico.

6. REFERENCIAS

Ali S. I. A., Ismail A., Yusoff N. I. Md., Karim M.R., Al-Mansob R. A., y Alhamali D.I. (2015). Physical and rheological properties of acrylate–styrene–acrylonitrile modified asphalt cement. *Construction and Building Materials* 94, pp. 326-334. Malaysia.

ASTM D5/D5M, 2013, Standard Test Method for Penetration of Bituminous Materials, American Association of State Highway and Transportation Officials.

AASHTO T-49, 2015, Standard Method of Test for Penetration of Bituminous Materials. American Association of State Highway and Transportation Officials.

Agroi K., Collins G. y Farenc J. (2012). Measurement of glass transition temperature of crosslinked EVA encapsulant by thermal analysis for photovoltaic application. *Renewable Energy* 43, pp. 218-223.

Askeland, D. Phulé, P. 2004. *Ciencia e ingeniería de los materiales*. Cuarta Edición. Ed. Thomson. Cap. 15 Polímeros.

Baghaee Moghaddam T., Soltani M., Karim M.R., Baaj H. (2015) Optimization of asphalt and modifier contents for polyethylene terephthalate modified asphalt mixtures using response surface methodology. *Measurement* 74, pp. 159-169.

Bringel R., Soares S. y Soares J., (2004). Propriedades químicas e reológicas de asfalto modificado por copolímero EVA. *Memorias del 3er Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás*.

Cárdenas J., y Fonseca E., (2009). Modelación del comportamiento reológico de asfalto convencional y modificado con polímero reciclado, estudiada desde la relación viscosidad-temperatura. *Revista EIA*, ISSN 1794-1237 Número 12, p. 125-137. Escuela de Ingeniería de Antioquia, Medellín (Colombia).

Cervantes V. y Fonseca F., 2014, Asfaltos Modificados con Polímeros: El Estado de la Práctica en Costa Rica. Boletín Técnico Vol. 5 No. 59. Costa Rica.

Cincire V., (2013). Beneficios de los cementos asfálticos PG modificados con polímeros. Revista Vías Terrestres 24, Órgano oficial de la Asociación Mexicana de Ingeniería de Vías Terrestres A. pp. 21-24.

Cremades I., 2010, Los asfaltos, pasado, presente y futuro. Asfáltica Revista Técnica 23.

Creswell, C., Runquist, M. Campell (1979). Análisis Espectral de compuestos orgánicos. Ed. Diana, 1ª edición, México.

Cruz L. (2011). Huella dactilar del polímero en el asfalto: Avances en la identificación química. Revista técnica numero 14 Vías terrestres AMIVTAC pp. 4-6.

Fang C., Qiao X., Yu R., Yu X., Liu J., Yu J. y Xia R., (2016). Influence of modification process parameters on the properties of crumb rubber/EVA modified asphalt. Journal Applied Polymer, 43598 pp. 1-13.

Figueroa A.; Fonseca E.; y Reyes F., (2009). Caracterización fisicoquímica y morfológica de asfaltos modificados con material reciclado. Ingeniería y Universidad, vol. 13, núm. 1, pp. 45-70. Pontificia Universidad Javeriana. Bogotá, Colombia.

Gamboa J. (2012). Comportamiento Mecánico de Mezclas Asfálticas Modificadas vs Mezcla Tradicional. Consultado: 10/10/2016. <http://apuntesdeinvestigacion.upbbga.edu.co/>

Hernández G. (2011). Caracterización Morfológica de Asfalto Modificado con diferentes Copolímeros a altas concentraciones. Revista Química Hoy, Año 1 Número 3, pp. 6-9.

Herrera R., Botasso G., Cachago A., Cajo E. y Palma L. (2006). Caracterización de los asfaltos utilizados en las obras viales del Ecuador. II simposio Iberoamericano y Ecuatoriano de Ingeniería de Pavimentos.

Herrera R.; García G.; Xicotencalt H.; Medina L. (2012). Efecto de la composición del bloque elastomérico de SBS y SEBES en las propiedades reológicas de asfaltos modificados. Revista Mexicana de Ingeniería Química, vol. 11, núm. 1, pp. 133-144. Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa. Distrito Federal, México.

Liang M., Liang P., Fan W., Qian C., Xin X., Shi J., Nan G. (2015). Thermo-rheological behavior and compatibility of modified asphalt with various styrene-butadiene structures in SBS copolymers. Materials and Design 88 pp. 117-185. China.

Loria L., (2007). Evaluación de asfaltos modificados en laboratorio de distintos polímeros. Infraestructura vial No. 17.

Marín A. (2004). Asfaltos modificados y pruebas de laboratorio para caracterizarlos (Tesis de Licenciatura). Instituto Politécnico Nacional, México.

Martínez A. (1999). Tratamiento de Copolímeros EVA mediante descarga corona: Influencia de la Naturaleza y Contenido de Diferentes Cargas. (Tesis Doctoral). Universidad de Alicante

Maxil R. y Salinas M. (2006). Ventajas y desventajas del Uso de Polímeros en el Asfalto. (Tesis de Licenciatura). Universidad de las Américas Puebla.

Montanelli F., Iterchimica srl. (2013). Fiber/Polymeric compound for high modulus Polymer Modified Asphalt (PMA). Procedia - Social and Behavioral Sciences 104, pp. 39 – 48. Italia.

Múnera J., Ossa E. (2014). Estudio de mezclas binarias Asfalto – Polímero. Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia, núm. 70, marzo, pp. 18-33. Universidad de Antioquia Medellín, Colombia.

Muñoz G. (2013). Cuantificación rápida de productos de la fermentación en un biorreactor anaerobio productor de hidrógeno. (Tesis de Posgrado). Universidad Nacional Autónoma de México.

ONU, 2015, El Reporte Nacional de Movilidad Urbana en México 2014-2015, Organización de las Naciones Unidas: <http://www.onuhabitat.org/mexico>. Consultado: 10/10/2016.

Palacios H., (2006). Determinación del tipo y cantidad de polímeros en mezclas asfálticas modificadas mediante espectroscopia infrarroja. (Tesis Licenciatura). Instituto Tecnológico de Zacatecas.

Parra M. (2013). Desarrollo de un estabilizador para asfalto modificado con Estireno -Butadieno-Estireno (SBS) (Tesis de maestría). Universidad Autónoma de Querétaro, Querétaro, México.

Polacco G., Filippi S., Merusi F., Stastna G. (2015). A review of the fundamentals of polymer-modified asphalts: Asphalt/polymer interactions and principles of compatibility. *Advances in Colloid and Interface Science*, 224, 72-112.

Pslc.ws. (1997). Calorimetría Diferencial de Barrido. [En Línea] Disponible en: <http://pslc.ws/spanish/dsc.htm> [consultado el 22 de Enero del 2017].

Rondón H. y Reyes F. (2009). Comportamiento de una mezcla densa en caliente elaborada con asfaltos modificados con asfaltita. *Tecno Lógicas*, núm. 22, pp. 141-161. Instituto Tecnológico Metropolitano, Medellín, Colombia.

Ruiz R. (2013). AC-20 Introducción al asfalto. SEM Group- Tecnología e Innovación. Disponible en:

<http://www.portalcomercialsmm.com/articulos tecnicos AC20EKBEintroduccion a lasfalto.php1>. [Consultado el 28 de Noviembre del 2015]

SCT (2008). Normativa para la infraestructura del transporte. N-CMT-4-05-004/08. Características de los materiales para mezclas asfálticas. Secretaria de comunicaciones y transportes. 16 de diciembre del 2008. [En línea] <http://normas.imt.mx/busqueda-desplegable.html#CMT>. [Consultado el 27 de Noviembre del 2015].

Smith K., 2014, La compra de asfalto. *Asfáltica Revista Técnica* 42, 46-47.

Skoog D., West D. Holler F., Crouch S. (2001). *Fundamentos de química analítica*. Ed. Thompson. 8ª edición.

Souaya E.R., Elkholy S.A., Abd El-Rahman A.M.M., El-Shafie M., Ibrahim I.M., Abo-Shanab Z.L. (2015). Partial substitution of asphalt pavement with modified sulfur, *Egyptian Journal of Petroleum*. Article in press, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.06.003>.

Steyer J., Bouvier J., Conte T., Gras P., Harmand J. y Delgenes J. (2002). On-line measurements of COD, TOC, VFA, total and partial alkalinity in anaerobic digestion processes using infra-red spectrometry. *Water Science and Technology*. Vol 45 No. 10 pp. 133-138.

SUPERPAVE, (1994). *Superior Performing Asphalt Pavements*. Standard based on SHRP Product 1001.

Takamura K., (2002). *Applications for Asphalt Modification*. Polymer Dispersion and their Industrial Applications. Chapter 12. Pp. 301-327.

Troncoso J., (2011). *Evaluación del espectro de carga y coeficientes de daño en el corredor de la avenida Boyacá, Bogotá D.C.* (Tesis de Maestría). Universidad Nacional de Colombia sede Bogotá.

Vargas M. (2013). Comportamiento reológico y estabilidad térmica de asfalto modificado con polímeros tribloque (sbs, sbs-g-ma, sebs). Universidad Autónoma de Querétaro Facultad de Química, Área de Materiales. Instituto de Investigaciones en Materiales, U.N.A.M.

Villegas R. y Aguiar J., (2012), Procedimientos para la caracterización de ligantes asfálticos modificados. <http://www.lanamme.ucr.ac.cr/banco-de-informacion-digital-on-line/INFORMES/2012/UMP-A-04-12.pdf>. Consultado: 14/04/2016.

Villegas R., Aguiar J., Loria L., y Navas A. (2013). Metodología integral de incorporación eficaz de modificantes en matrices asfálticas. Ponencia del XVII Congreso Ibero-Latinoamericano de Asfalto (CILA), Guatemala.

Yao H., Dai Q., You Z. (2015). Fourier Transform Infrared Spectroscopy characterization of aging-related properties of original and nano-modified asphalt binders. *Construction and Building Materials* 101. Pp. 1078–1087.

Yildirim Y. (2007). Polymer modified asphalt binders. *Construction and Building Materials* 21, pp. 66-72. USA.

Yut I. y Zofka A., 2015, Correlation between rheology and chemical composition of aged polymer-modified asphalts. *Construction and Building Materials* 62, pp. 109-117.

Zhang F. y Hu C., (2015). The research for high-elastic modified asphalt. *Journal of Applied Polymer Science*, 42132 pp. 1-14.

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

7. ANEXOS

7.1 ANEXO 1: TERMOGRAMAS DE LOS MATERIALES PUROS Y MODIFICADOS

CLAVE	MUESTRA	DESCRIPCION
EVA	EVA	Polímero Etil-Vinil-Acetato (EVA)
SBS	SBS	Polímero Estireno-Butadieno-Estireno (SBS)
1	AC-20	Asfalto AC-20
2	AMS-2	Asfalto Modificado con Polímero SBS al 2% En Peso
3	AMS-2.5	Asfalto Modificado con Polímero SBS al 2.5% En Peso
4	AMS-3	Asfalto Modificado con Polímero SBS al 3% En Peso
5	AMS-3.5	Asfalto Modificado con Polímero SBS al 3.5% En Peso
6	AMS-10	Asfalto Modificado con Polímero SBS al 10% En Peso
7	AMS-11	Asfalto Modificado con Polímero SBS al 11% En Peso
8	AMS-12	Asfalto Modificado con Polímero SBS al 12% En Peso
9	AME-3	Asfalto Modificado con Polímero EVA al 3% En Peso
10	AM3-4	Asfalto Modificado con Polímero EVA al 4% En Peso
11	AME-5	Asfalto Modificado con Polímero EVA al 5% En Peso
12	AME-6	Asfalto Modificado con Polímero EVA al 6% En Peso
13	AME-10	Asfalto Modificado con Polímero EVA al 10% En Peso
14	AME-23	Asfalto Modificado con Polímero EVA al 23% En Peso
15	AME-12	Asfalto Modificado con Polímero EVA al 12% En Peso
16	AME-13	Asfalto Modificado con Polímero EVA al 13% En Peso
17	AME-25	Asfalto Modificado con Polímero EVA al 25% En Peso

NOTA:

Velocidad de Operación= 10 °C/min

Tg SBS= 80°C

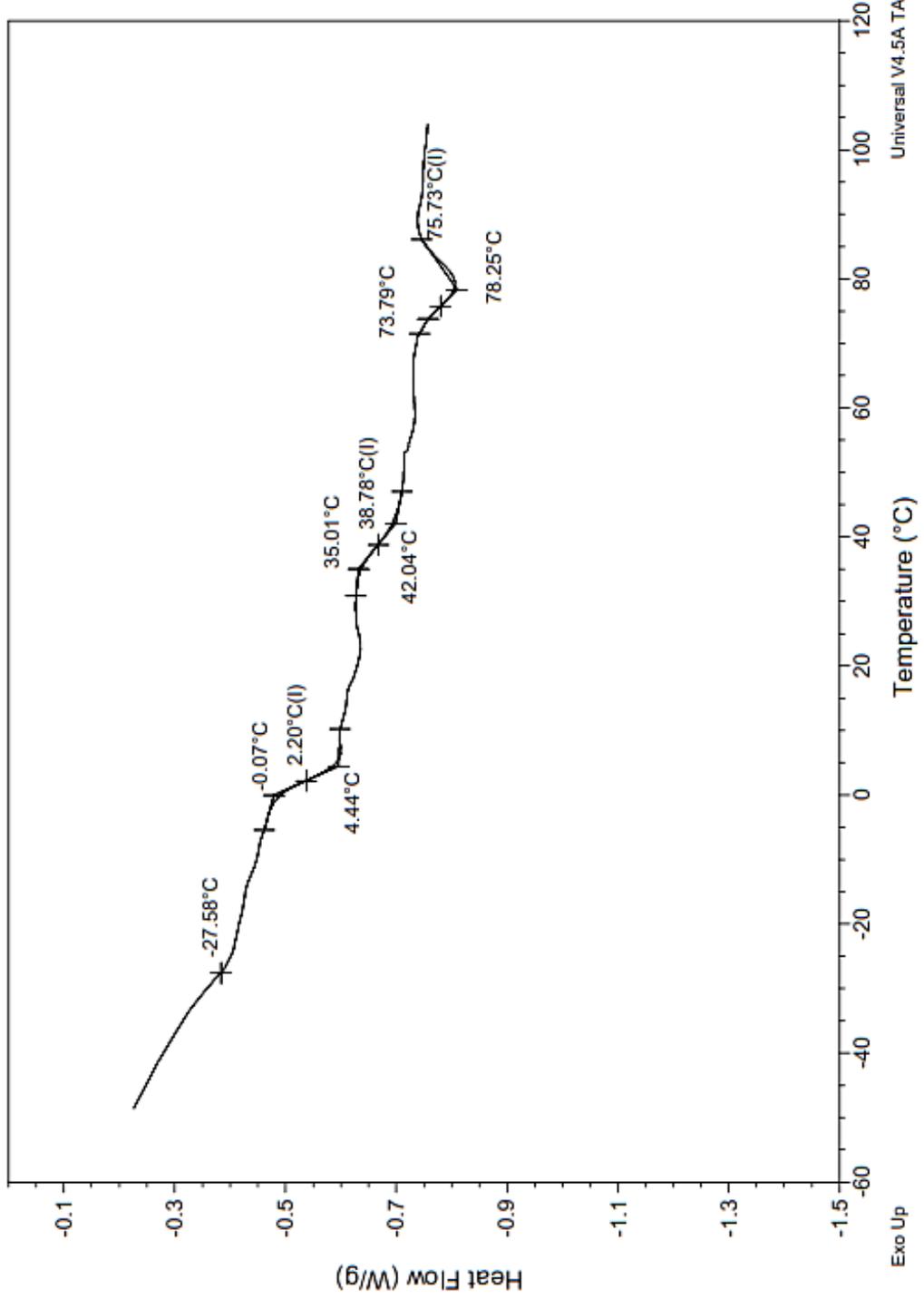
Tg EVA= -7°C y 30°C

Tg Asfalto= -24°C, 17°C y 39°C

Sample: GHP M-1
Size: 6.6000 mg
Method: Oxygen Induction Time

DSC

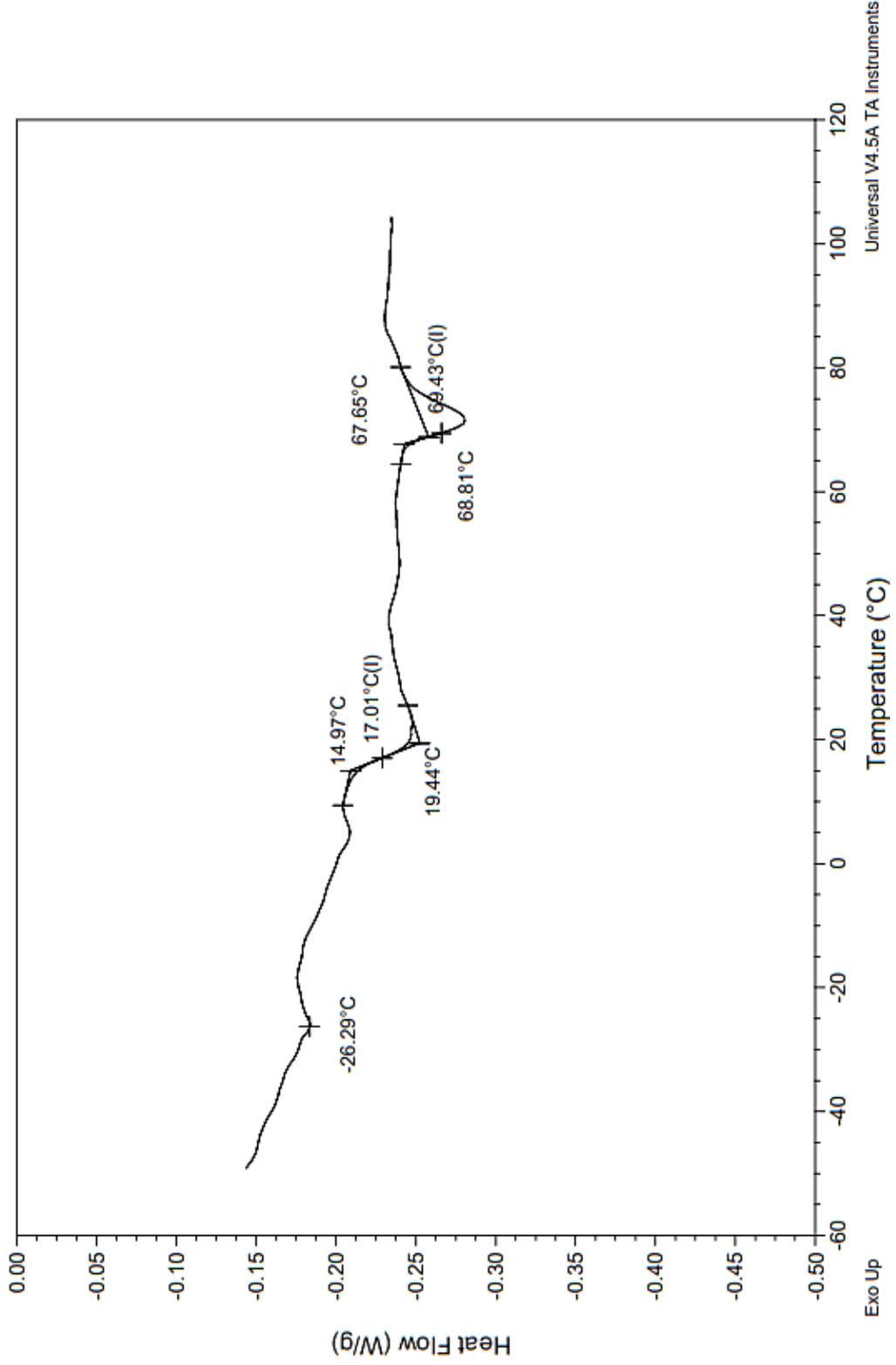
File: C:\TAIData\TGA\Miguel\Angel\2016\IDSC.128
Operator: M.A. CANSECO
Run Date: 16-Aug-2016 14:28
Instrument: 2910 MDSC V4.4E



Sample: GHP SBS
Size: 9.6000 mg
Method: Oxygen Induction Time

DSC

File: C:\TA\Data\TGA\Miguel\Angel\2016\DSC.127
Operator: M.A. CANSECO
Run Date: 16-Aug-2016 14:02
Instrument: 2910 MDSC V4.4E

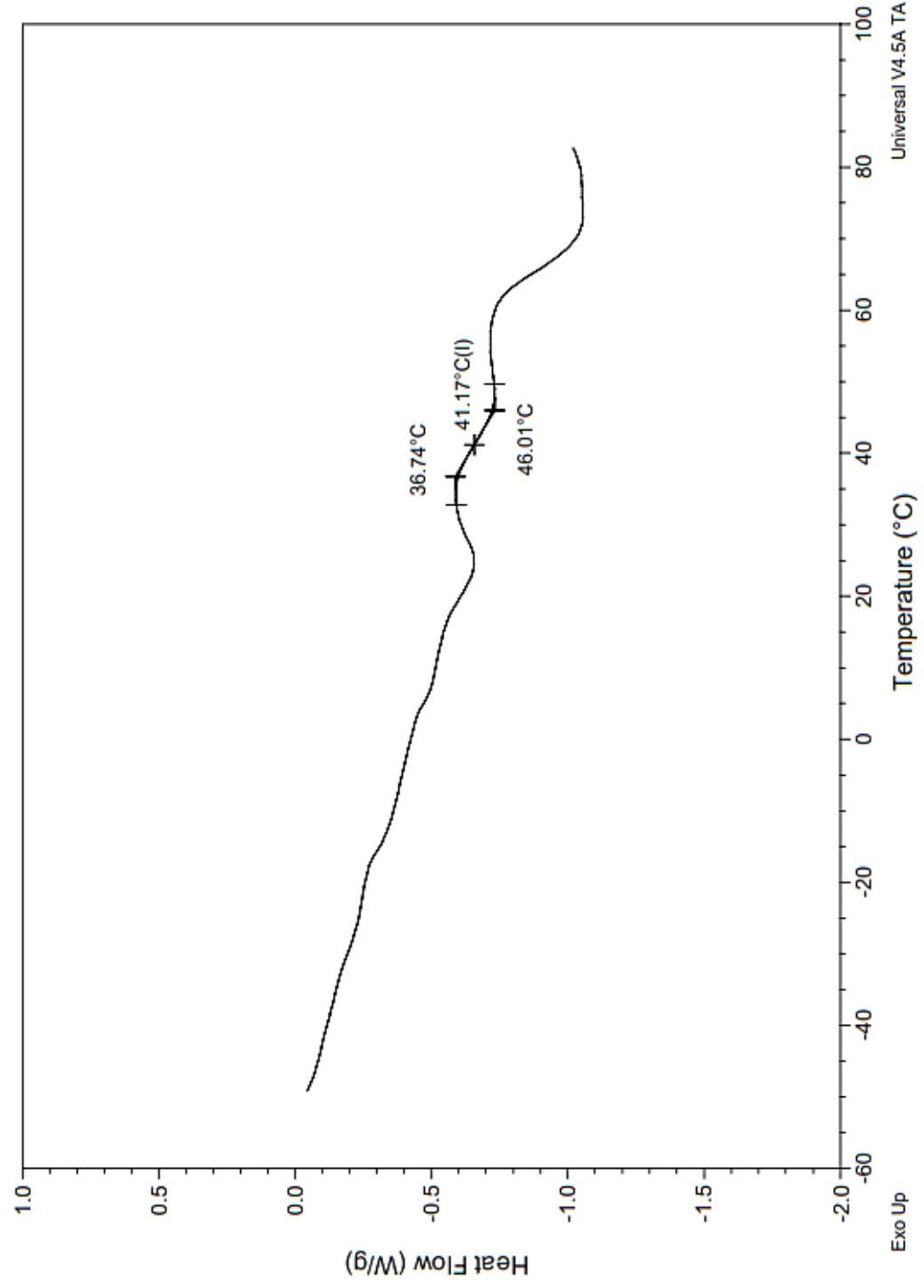


Universal V4.5A TA Instruments

File: C:\TA\Data\TGA\Miguel\Angel\2016\IDSC.126
Operator: M.A. CANSECO
Run Date: 16-Aug-2016 13:41
Instrument: 2910 MDSC V4.4E

DSC

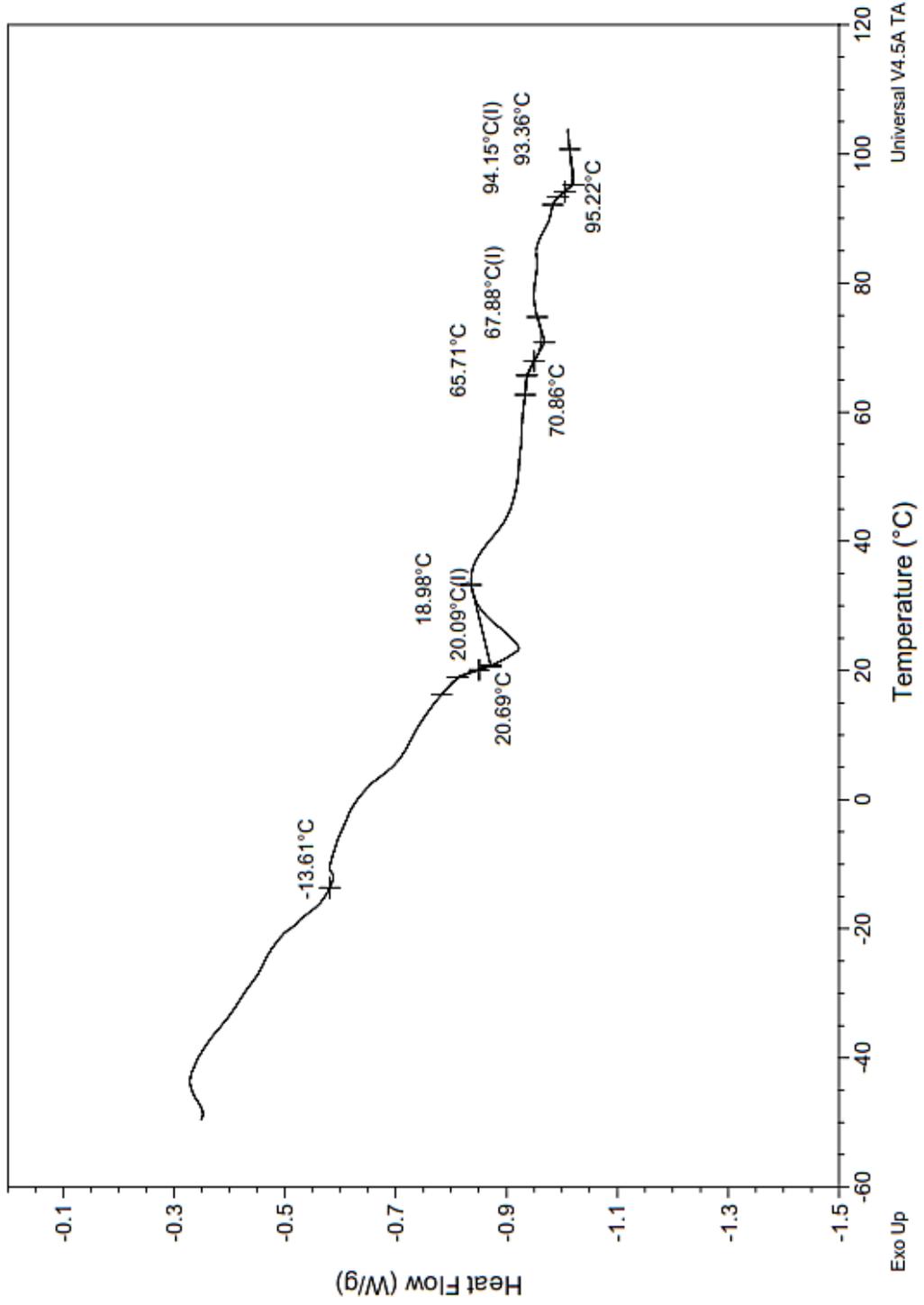
Sample: GHP EVA
Size: 11.8000 mg
Method: Oxygen Induction Time



Sample: GHP M-2 R
Size: 5.8000 mg
Method: Oxygen Induction Time

DSC

File: C:\TAI\Data\TGA\Miguel\Angel\2016\IDSC.130
Operator: M.A. CANSECO
Run Date: 16-Aug-2016 15:24
Instrument: 2910 MDSC V4.4E

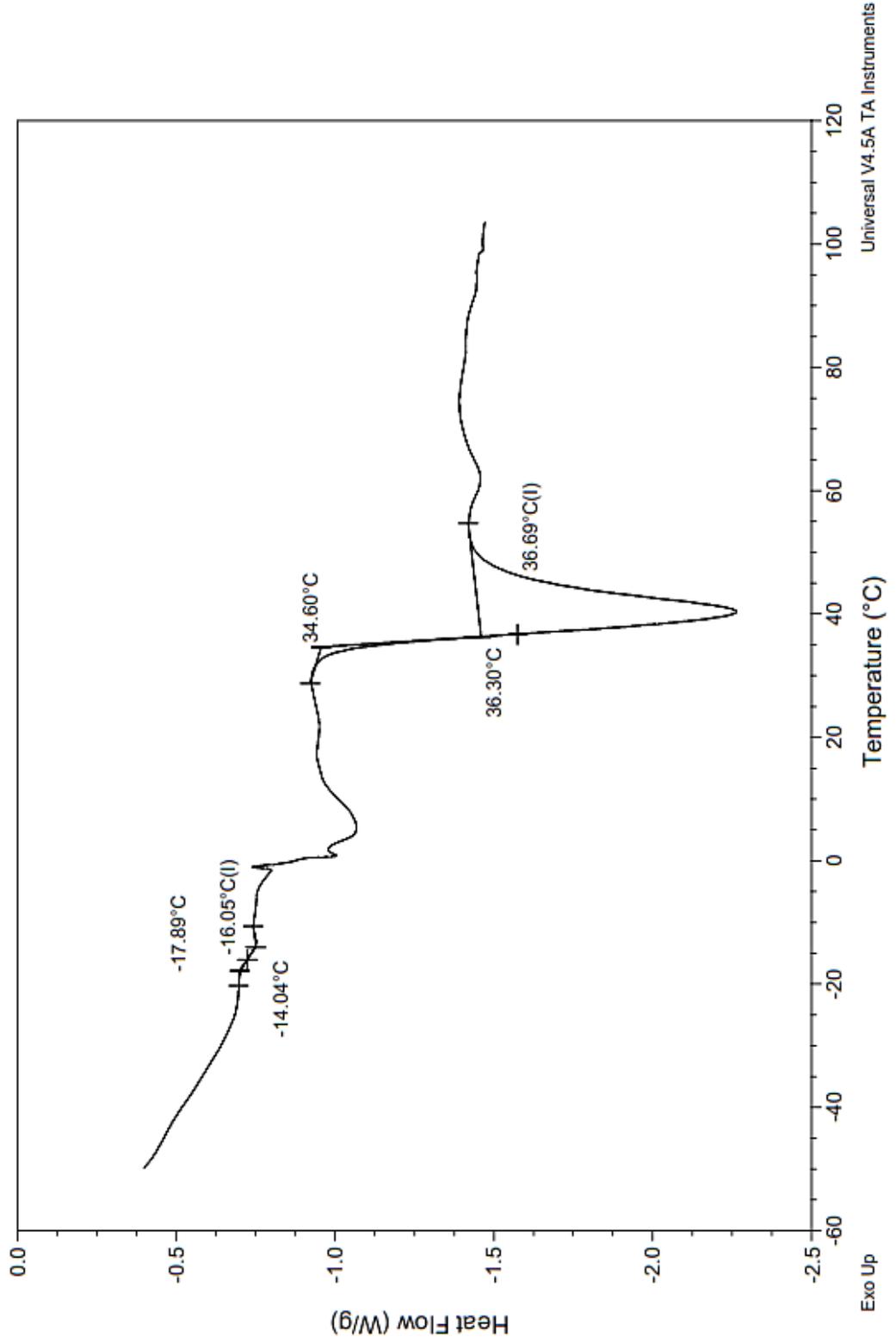


Universal V4.5A TA Instruments

Sample: GHP M-3
Size: 5.4000 mg
Method: Oxygen Induction Time

File: C:\TAI\Data\TGA\Miguel\Angel\2016\16\DSC.131
Operator: M.A. CANSECO
Run Date: 16-Aug-2016 17:19
Instrument: 2910 MDSC V4.4E

DSC

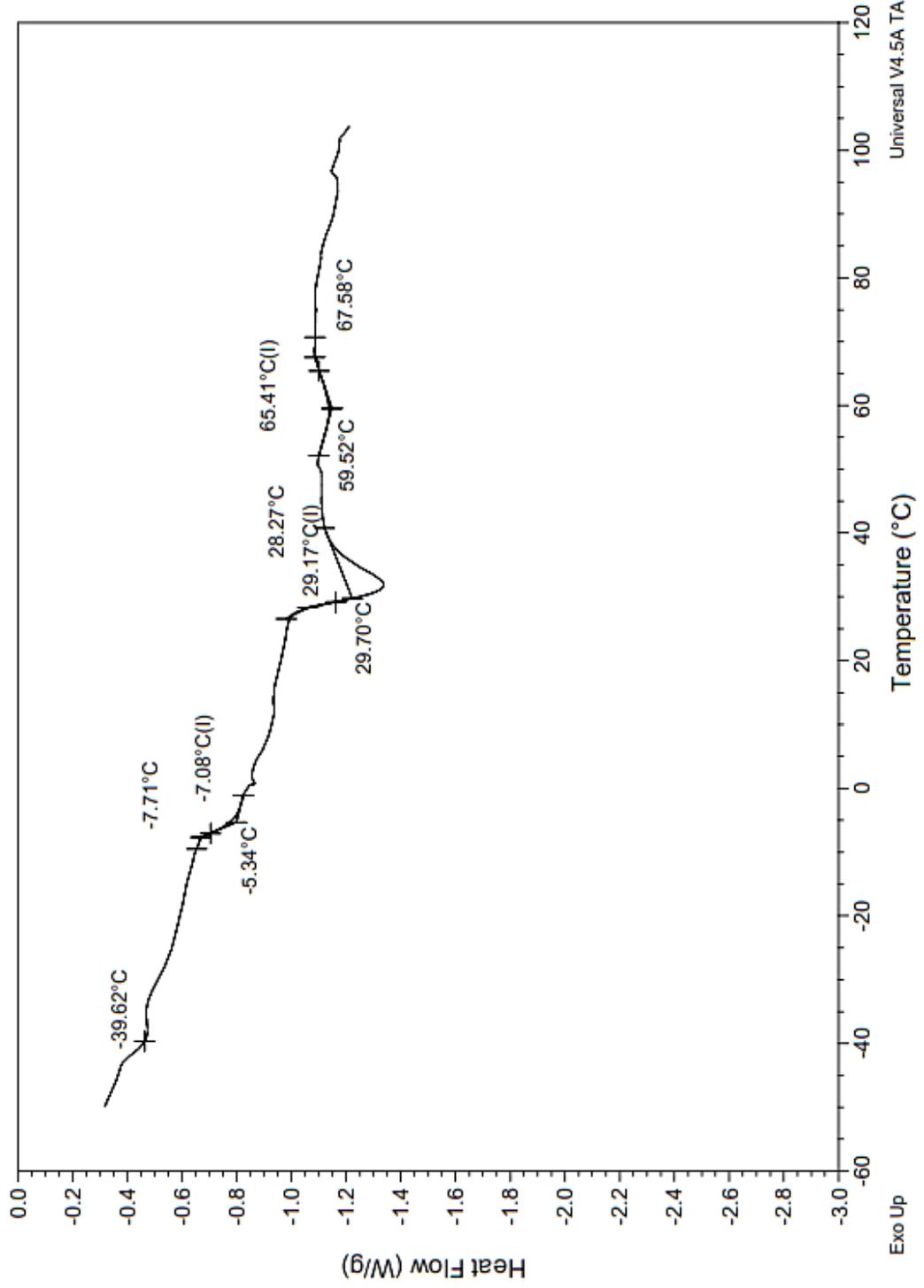


Universal V4.5A TA Instruments

Sample: GHP M-4
Size: 5.4000 mg
Method: Oxygen Induction Time

DSC

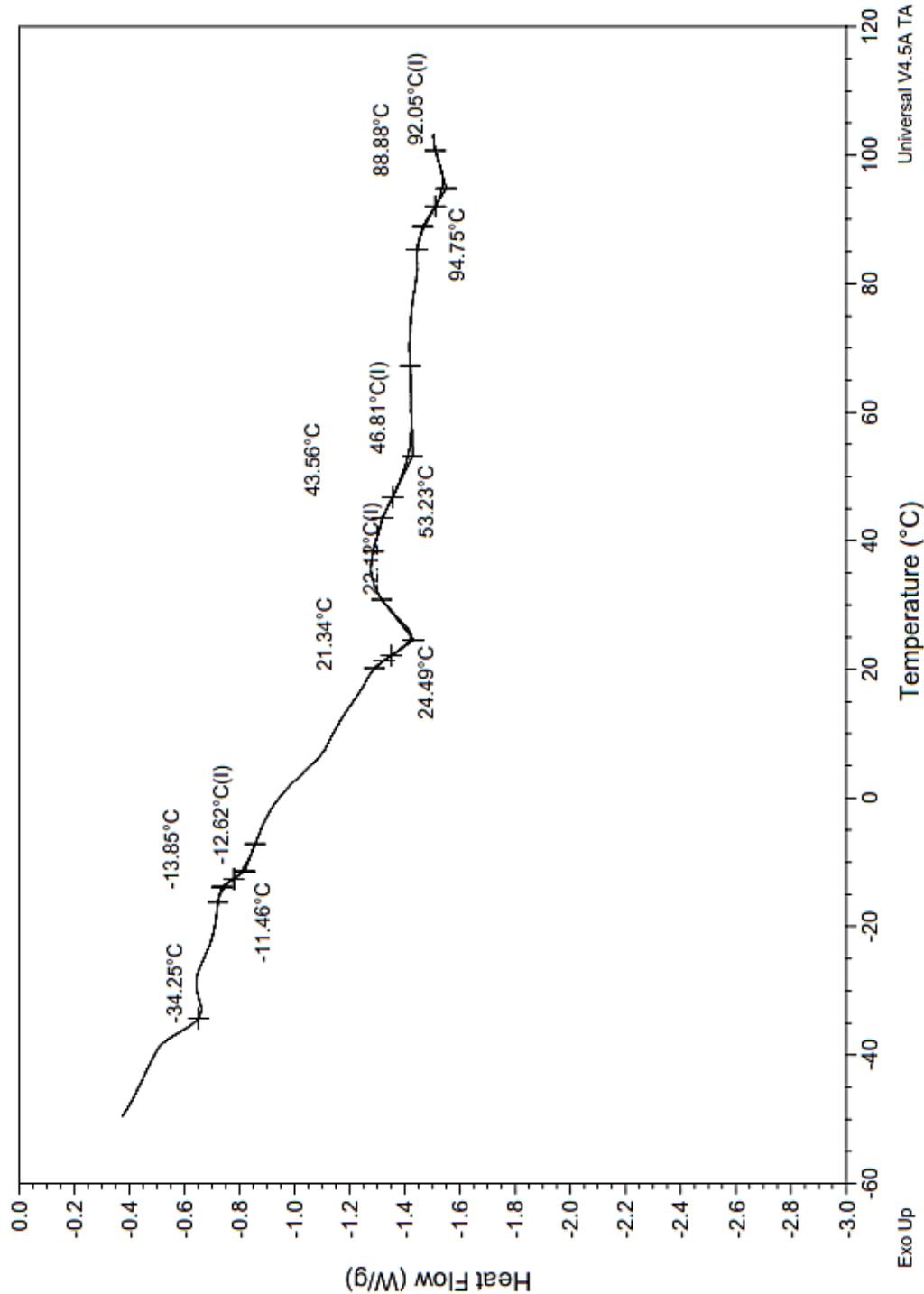
File: C:\TA\Data\TGAMiguelAngell\2016\DSC.132
Operator: M.A. CANSECO
Run Date: 16-Aug-2016 17:49
Instrument: 2910 MDSC V4.4E



File: C:\TA\Data\TGA\Miguel\Angel\2016\DSC.133
Operator: M.A. CANSECO
Run Date: 16-Aug-2016 18:19
Instrument: 2910 MDSC V4.4E

Sample: GHP M-5
Size: 6.5000 mg
Method: Oxygen Induction Time

DSC

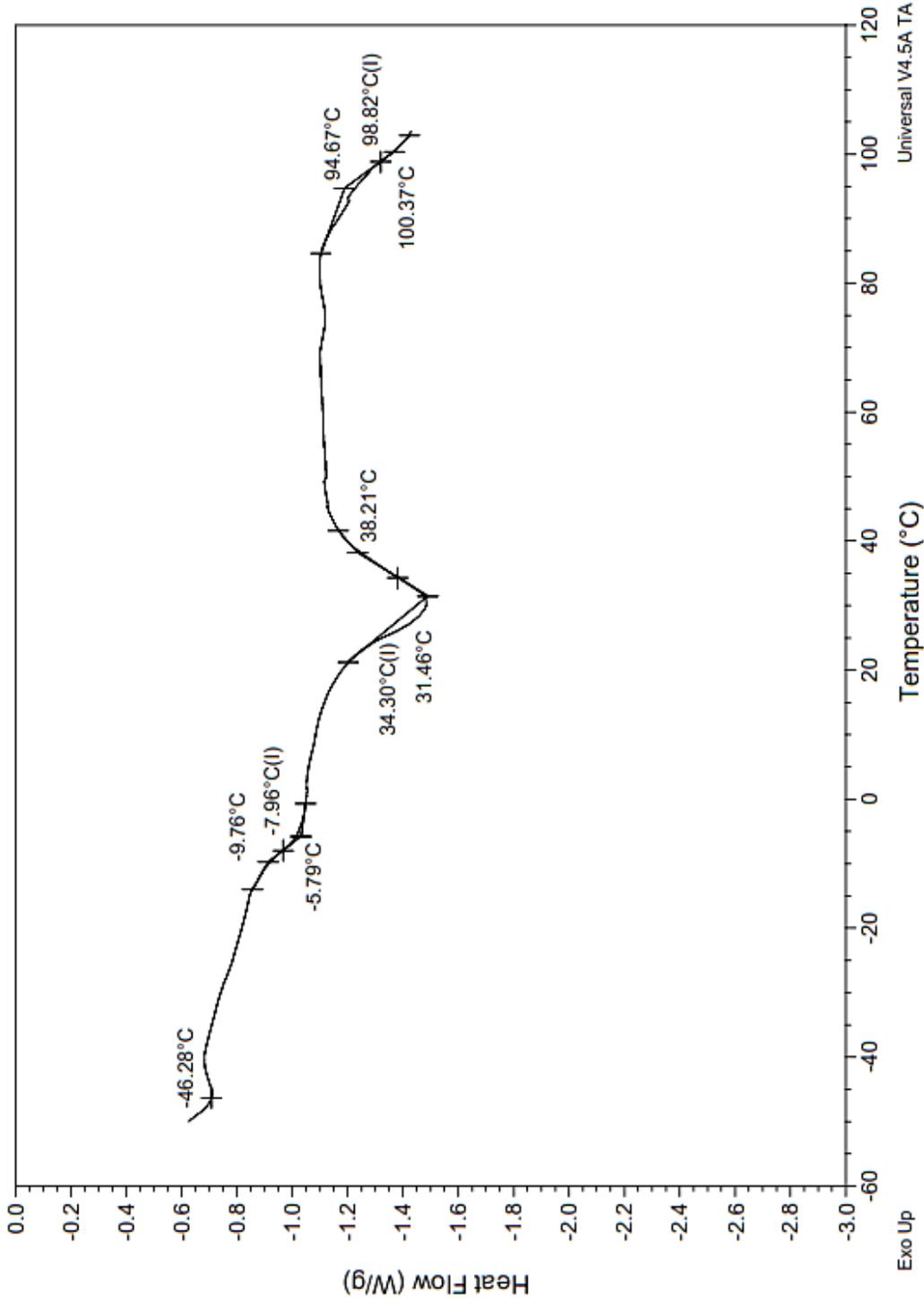


Universal V4.5A TA Instruments

File: C:\TA\Data\TGA\Migue\Angel\2016\IDSC.134
Operator: M.A. CANSECO
Run Date: 16-Aug-2016 18:44
Instrument: 2910 MDSC V4.4E

DSC

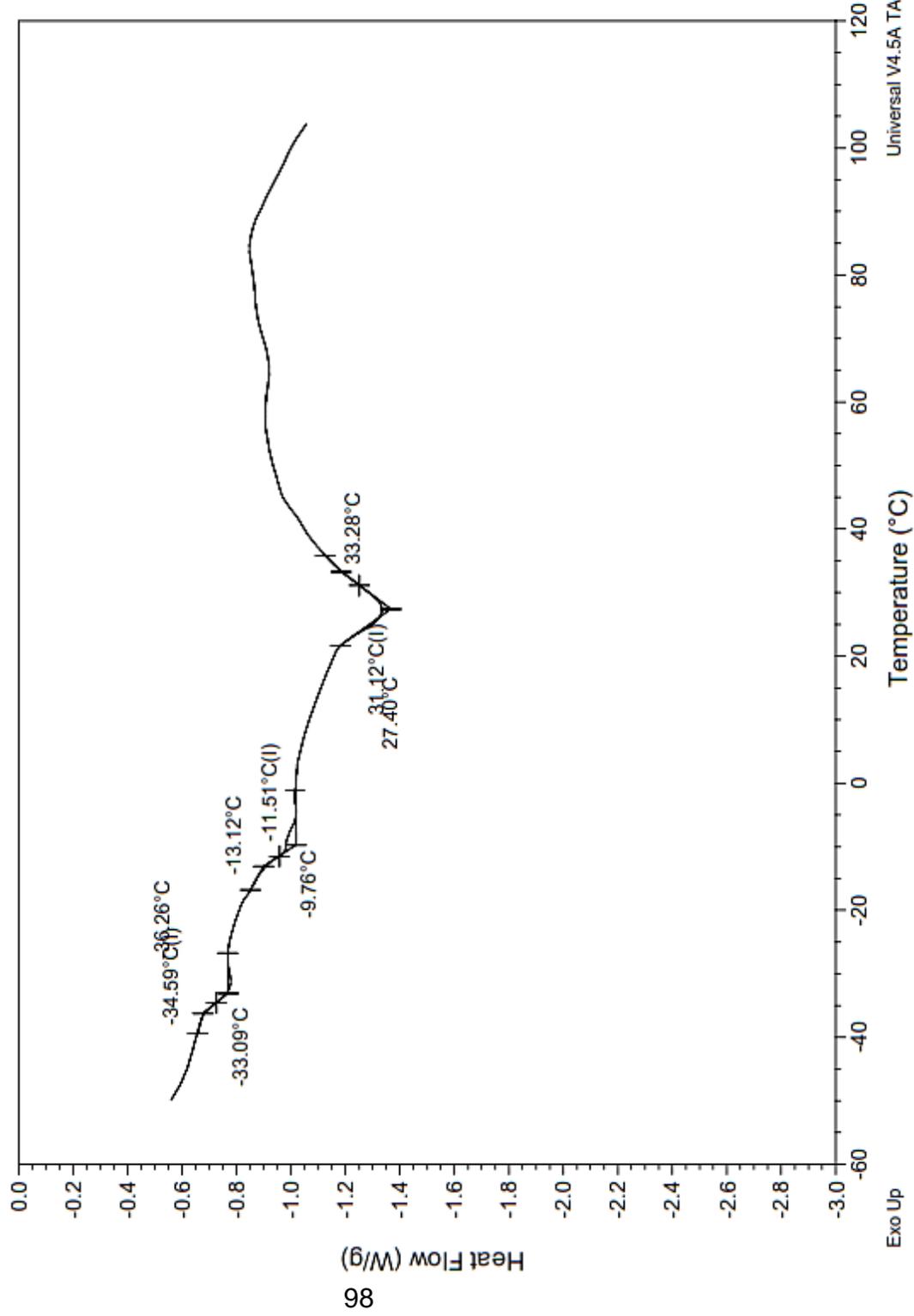
Sample: GHP M-6
Size: 6.4000 mg
Method: Oxygen Induction Time



Sample: GHP M-7
Size: 5.8000 mg
Method: Oxygen Induction Time

DSC

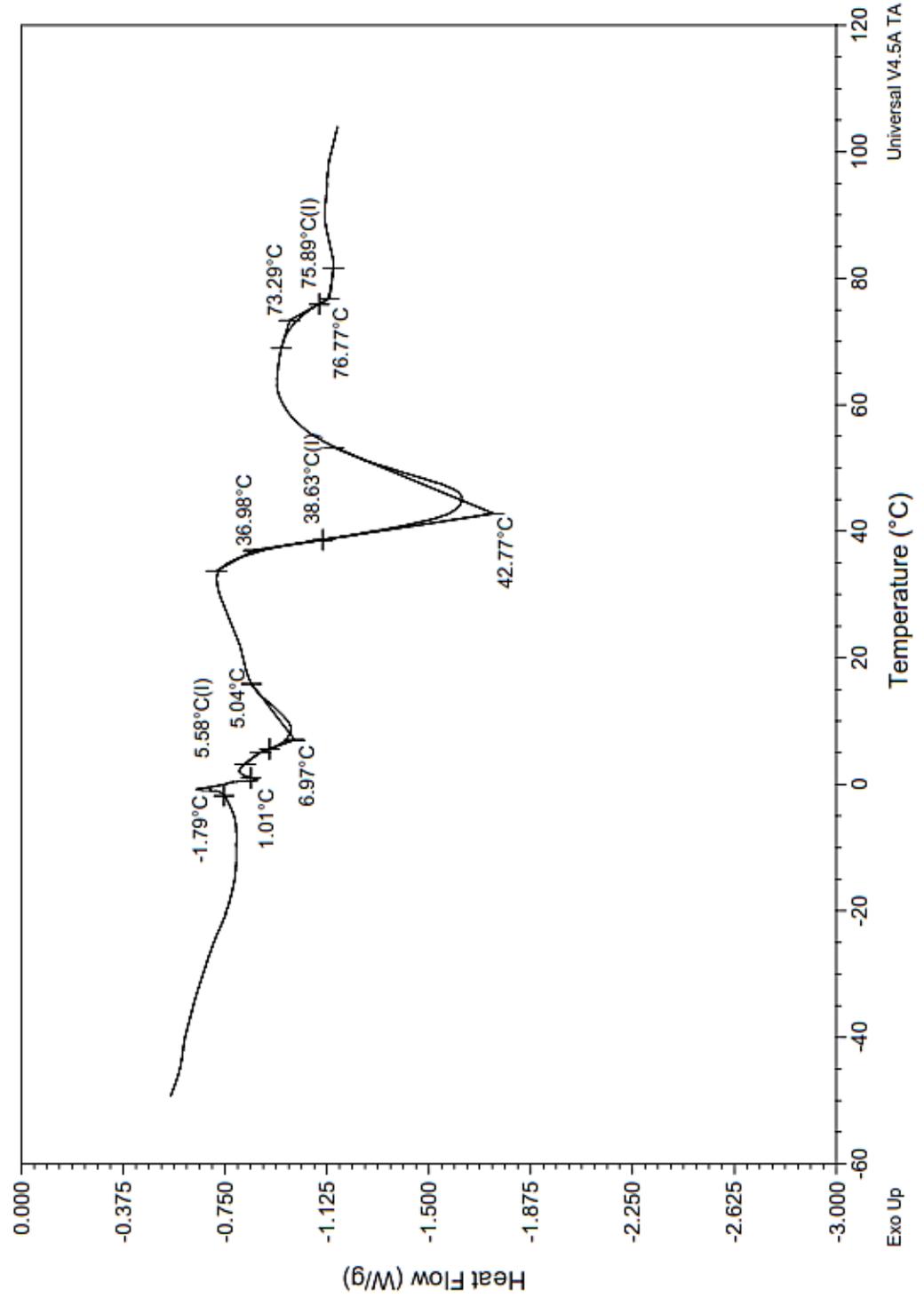
File: C:\TAI\Data\TGAMiguelAngel\2016\DSC.135
Operator: M.A. CANSECO
Run Date: 16-Aug-2016 19:08
Instrument: 2910 MDSC V4.4E



File: C:\TA\Data\TGA\Miguel\Angel\2016\IDSC.136
Operator: M.A. CANSECO
Run Date: 16-Aug-2016 19:33
Instrument: 2910 MDSC V4.4E

DSC

Sample: GHP M-8
Size: 5.4000 mg
Method: Oxygen Induction Time

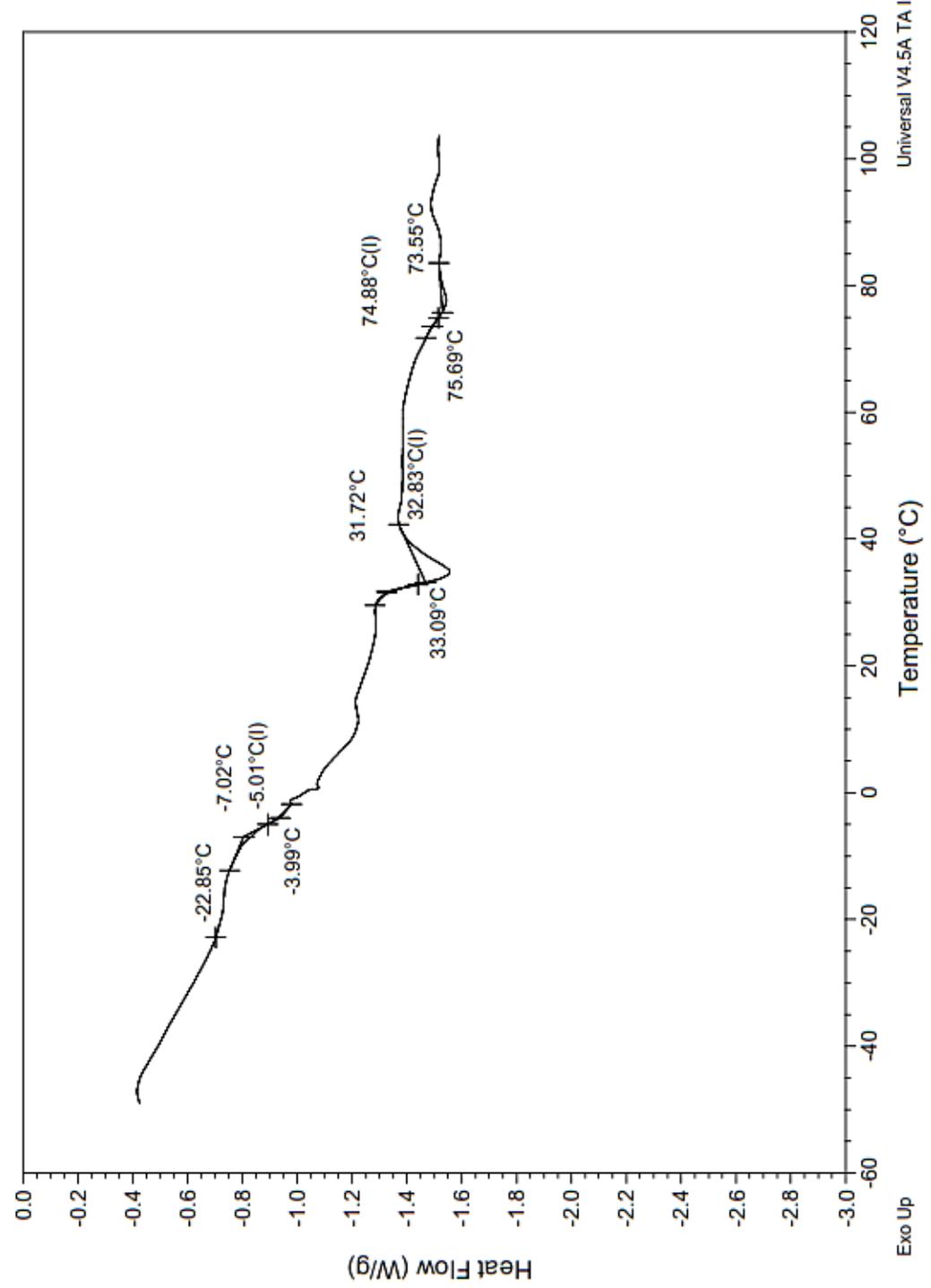


Universal V4.5A TA Instruments

File: C:\TA\Data\TGA\MiguelAngel\2016\IDSC.137
Operator: M.A. CANSECO
Run Date: 16-Aug-2016 19:59
Instrument: 2910 MDSC V4.4E

DSC

Sample: GHP M-9
Size: 5.4000 mg
Method: Oxygen Induction Time

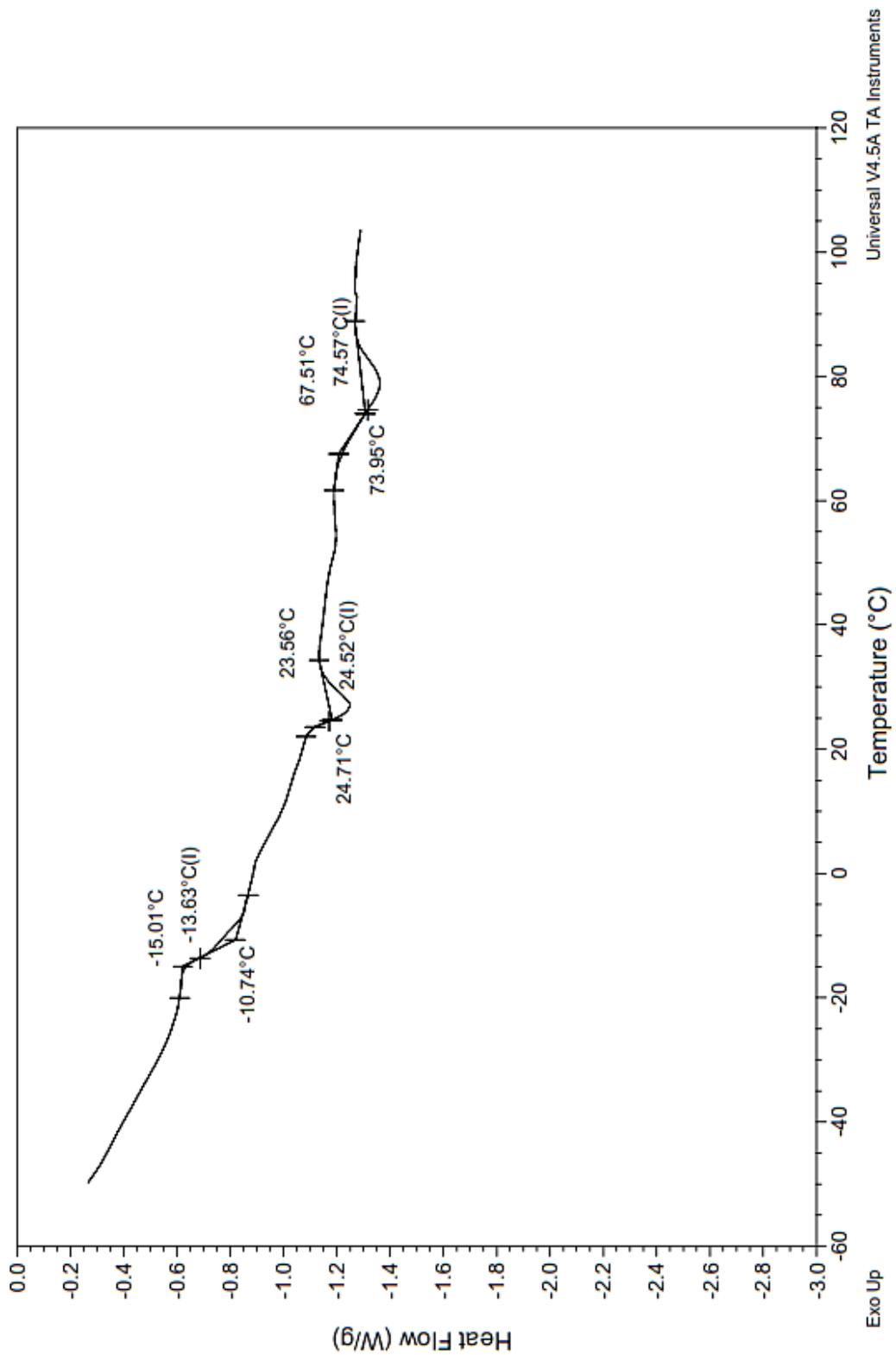


Universal V4.5A TA Instruments

File: C:\TA\Data\TGA\Miguel\Angel\2016\IDSC.138
Operator: M.A. CANSECO
Run Date: 17-Aug-2016 11:42
Instrument: 2910 MDSC V4.4E

DSC

Sample: GHP M-10
Size: 5.0000 mg
Method: Oxygen Induction Time

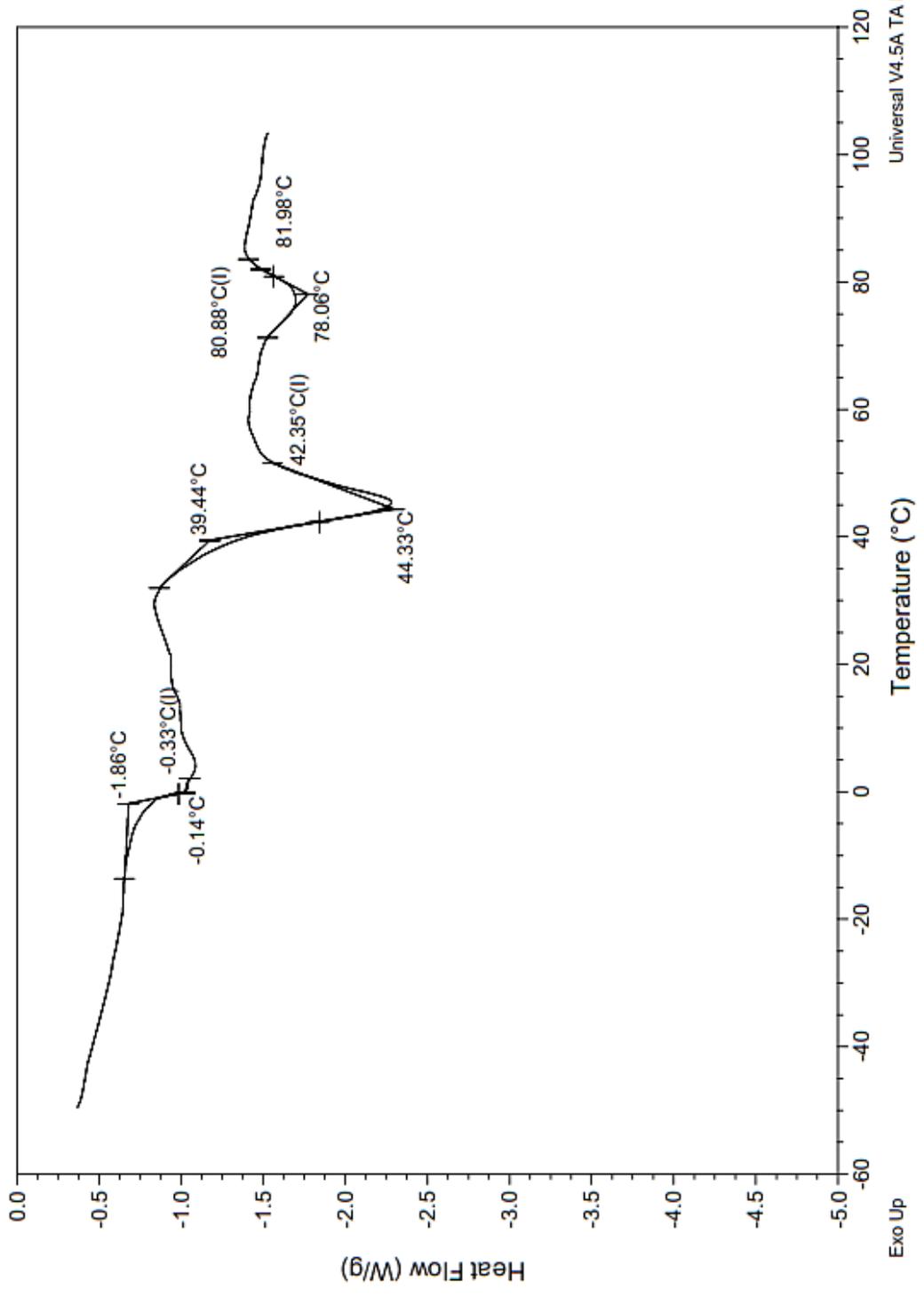


Universal V4.5A TA Instruments

File: C:\TA\Data\TGA\MiguelAngel\2016\DSC.140
Operator: M.A. CANSECO
Run Date: 17-Aug-2016 12:23
Instrument: 2910 MDSC V4.4E

DSC

Sample: GHP M-11
Size: 5.2000 mg
Method: Oxygen Induction Time

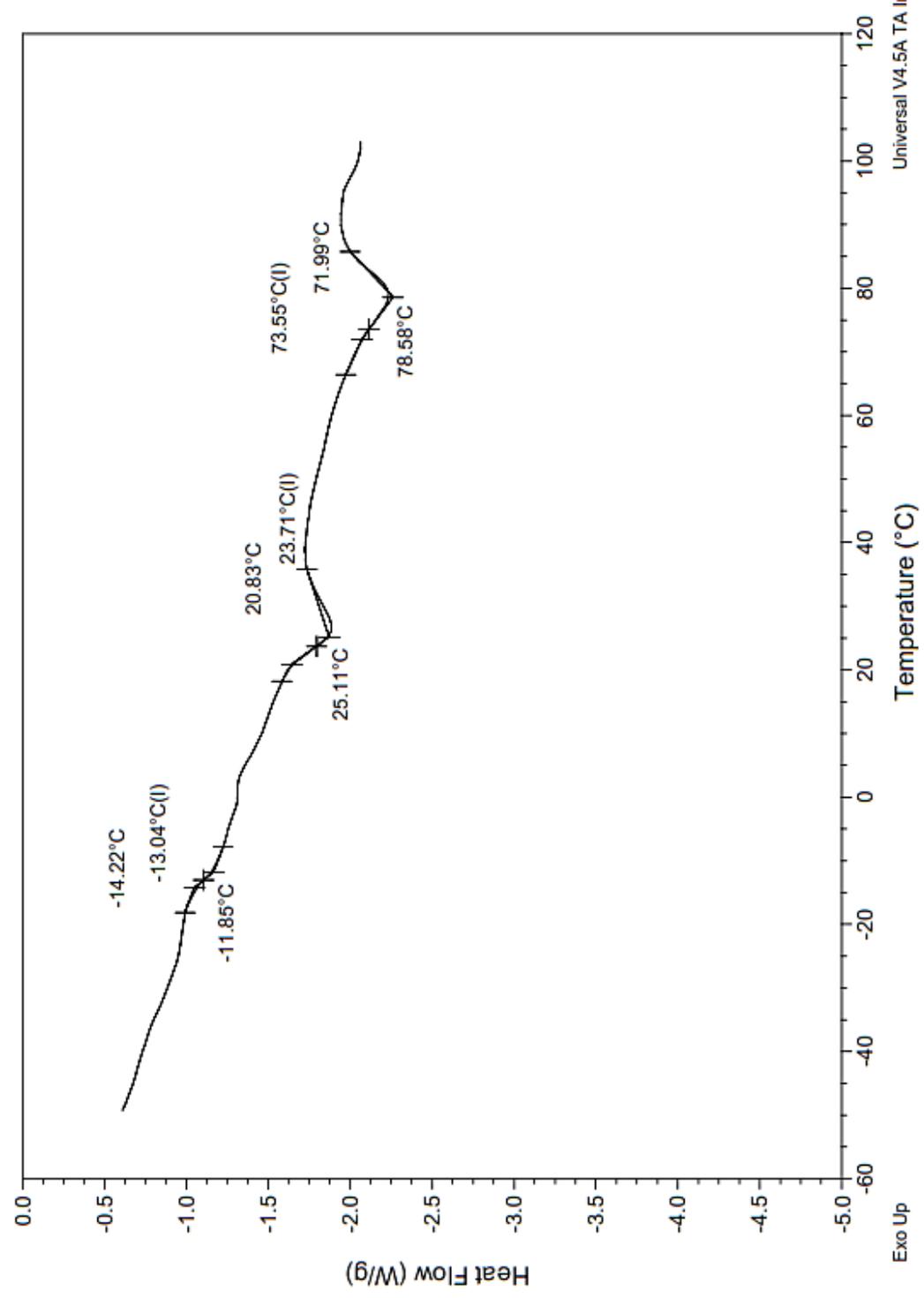


Universal V4.5A TA Instruments

File: C:\TA\Data\TGA\Miguel\Angel\2016\IDSC.141
Operator: M.A. CANSECO
Run Date: 17-Aug-2016 12:44
Instrument: 2910 MDSC V4.4E

DSC

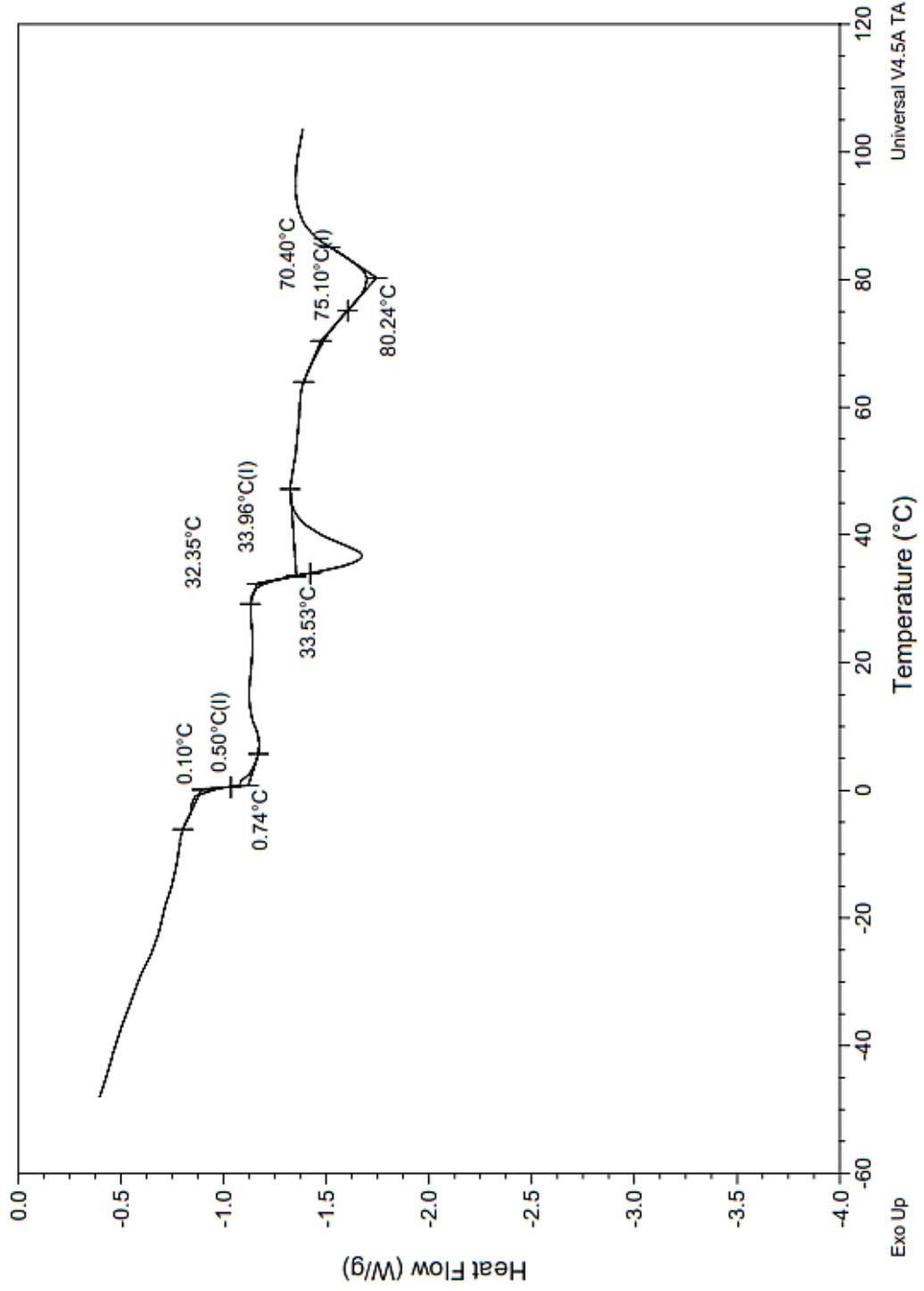
Sample: GHP M-12
Size: 5.4000 mg
Method: Oxygen Induction Time



Sample: GHP M-13
Size: 5.1000 mg
Method: Oxygen Induction Time

DSC

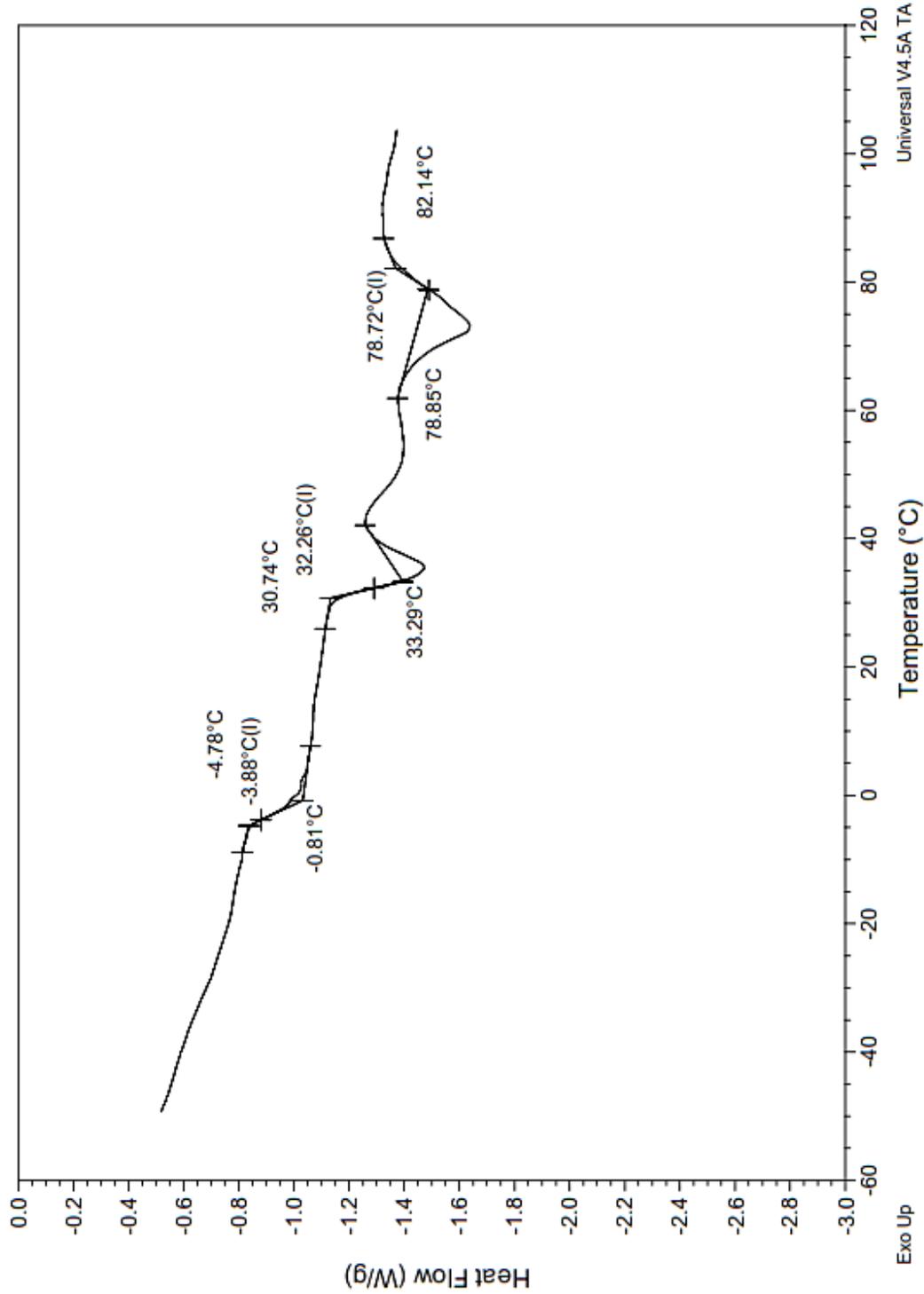
File: C:\TAI\Data\TGAMiguelAngel\2016\DSC.142
Operator: M.A. CANSECO
Run Date: 17-Aug-2016 13:07
Instrument: 2910 MDSC V4.4E



Sample: GHP M-14
Size: 4.9000 mg
Method: Oxygen Induction Time

DSC

File: C:\TAIData\TGAMiguelAngel\2016\IDSC.143
Operator: M.A. CANSECO
Run Date: 17-Aug-2016 13:29
Instrument: 2910 MDSC V4.4E

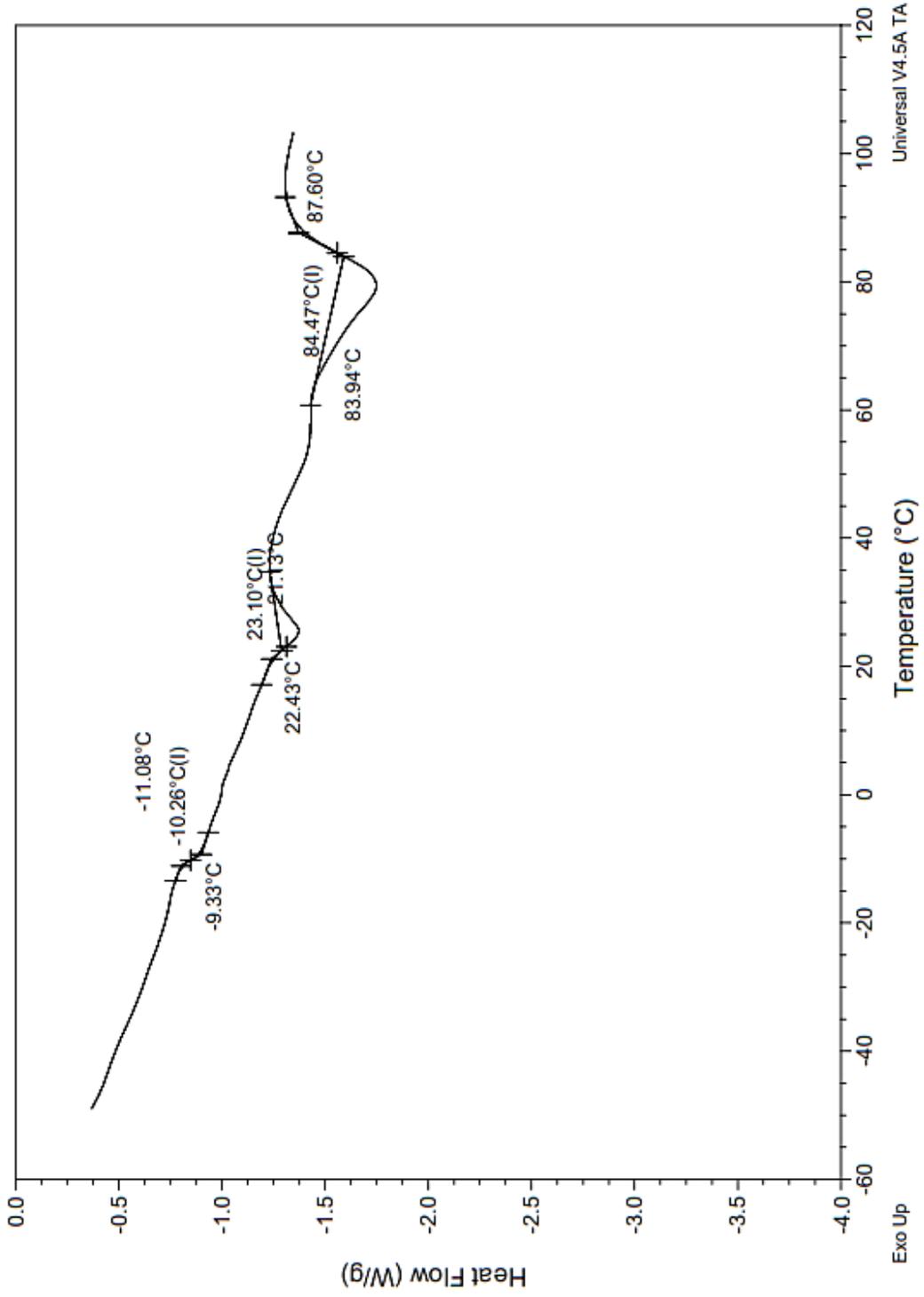


Universal V4.5A TA Instruments

File: C:\TAI\Data\TGAMiguel\Angel\2016\IDSC.144
Operator: M.A. CANSECO
Run Date: 17-Aug-2016 13:54
Instrument: 2910 MDSC V4.4E

DSC

Sample: GHP M-15
Size: 5.0000 mg
Method: Oxygen Induction Time

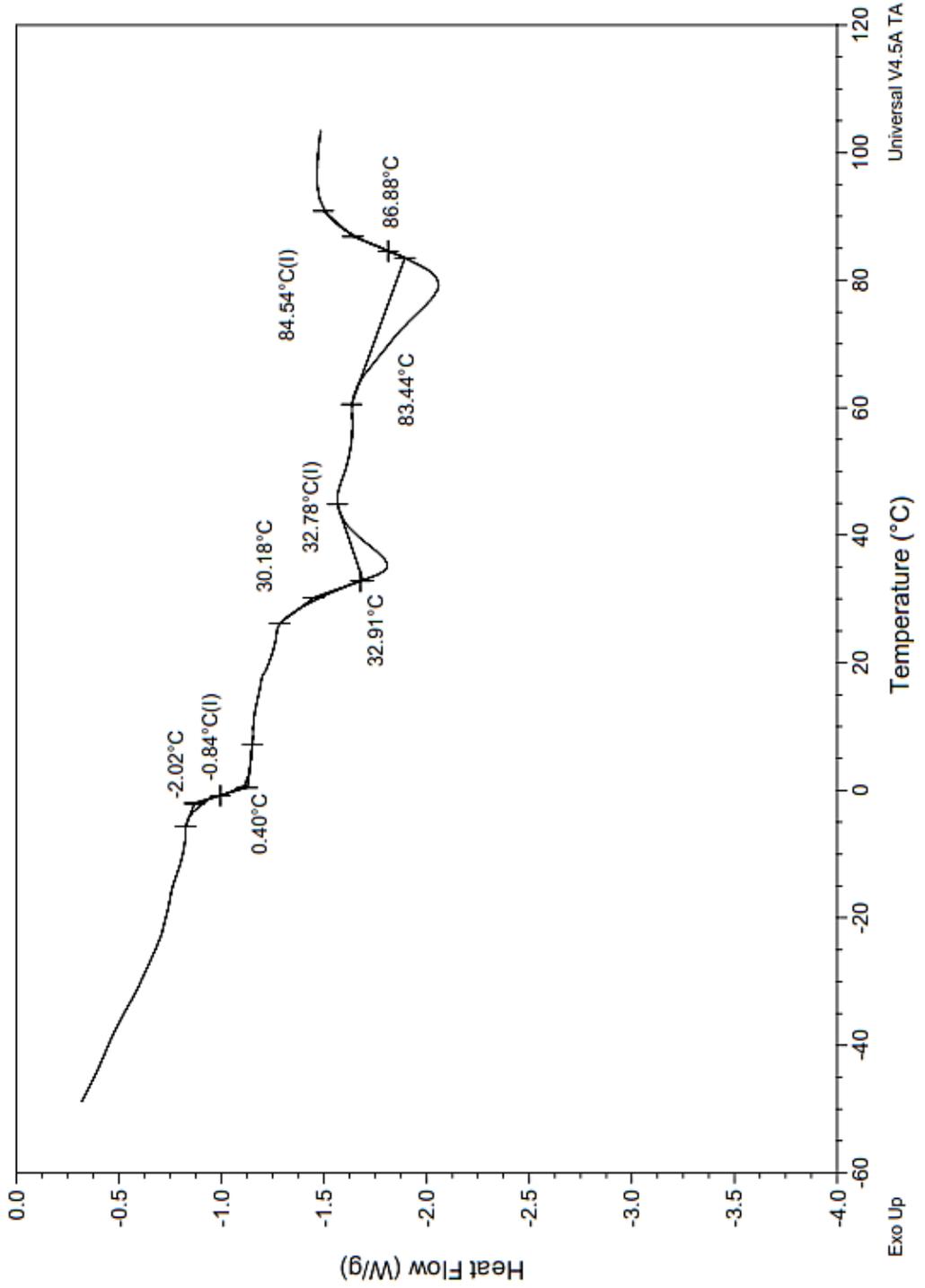


Universal V4.5A TA Instruments

File: C:\TA\Data\TGA\Miguel\Angel\2016\DSC.145
Operator: M.A. CANSECO
Run Date: 17-Aug-2016 14:17
Instrument: 2910 MDSC V4.4E

DSC

Sample: GHP M-16
Size: 4.9000 mg
Method: Oxygen Induction Time

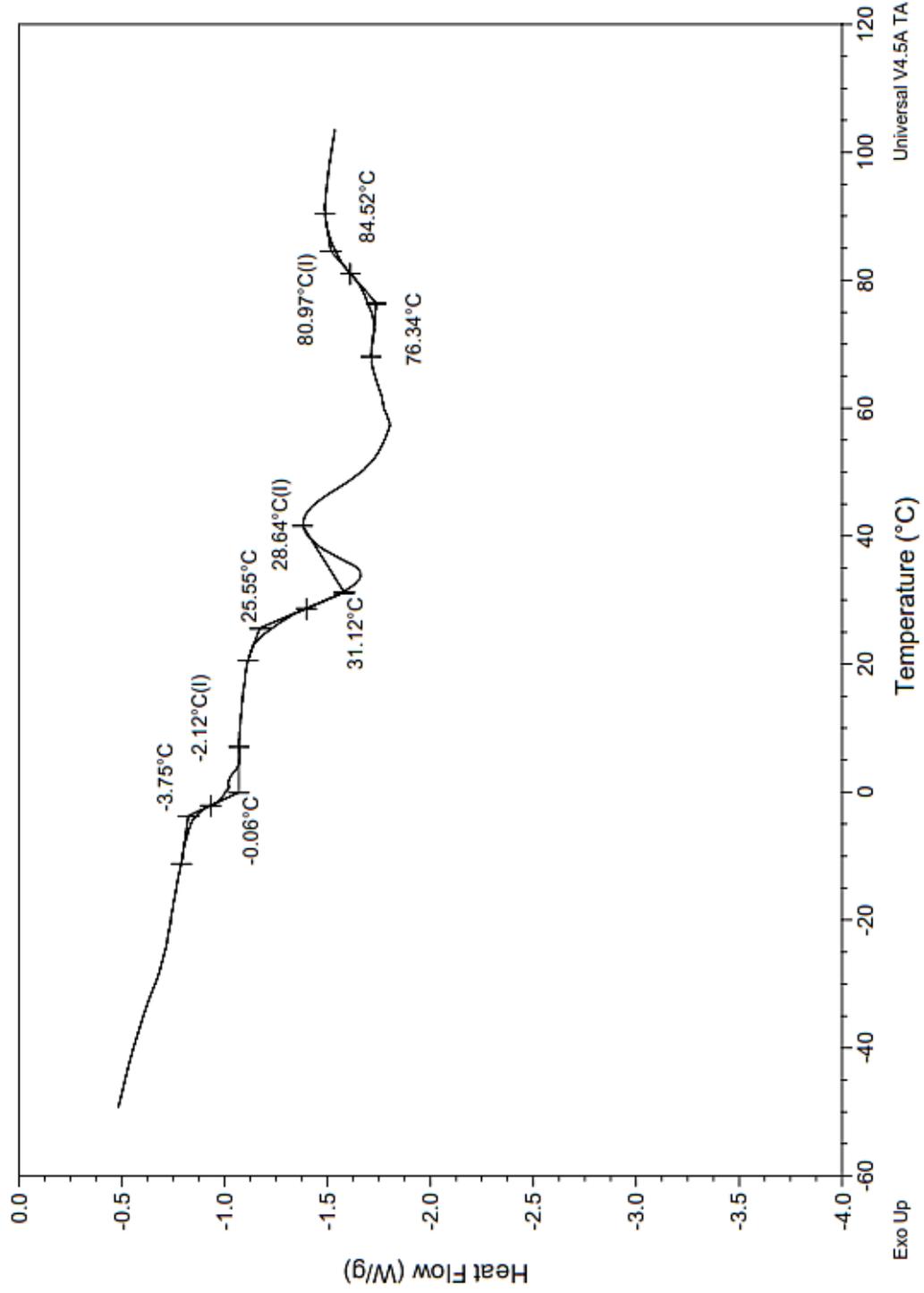


Universal V4.5A TA Instruments

Sample: GHP M-17
Size: 5.1000 mg
Method: Oxygen Induction Time

DSC

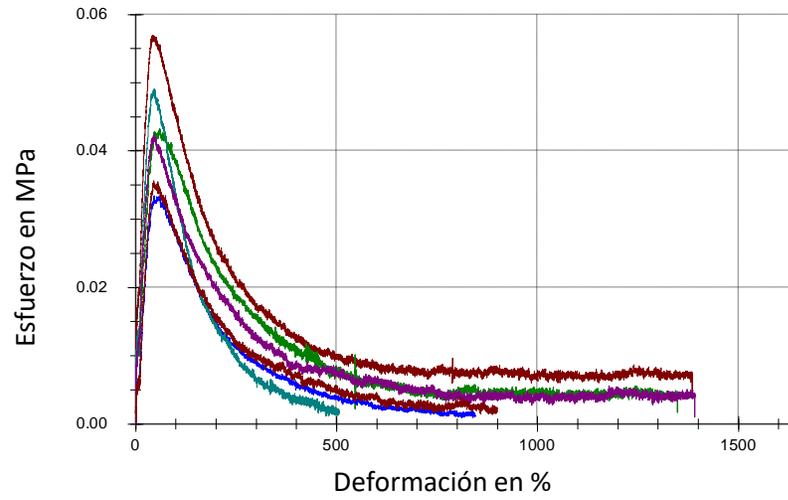
File: C:\TA\Data\TGA\Miguel\Angel\2016\IDSC-146
Operator: M.A. CANSECO
Run Date: 17-Aug-2016 14:41
Instrument: 2910 MDSC V4.4E



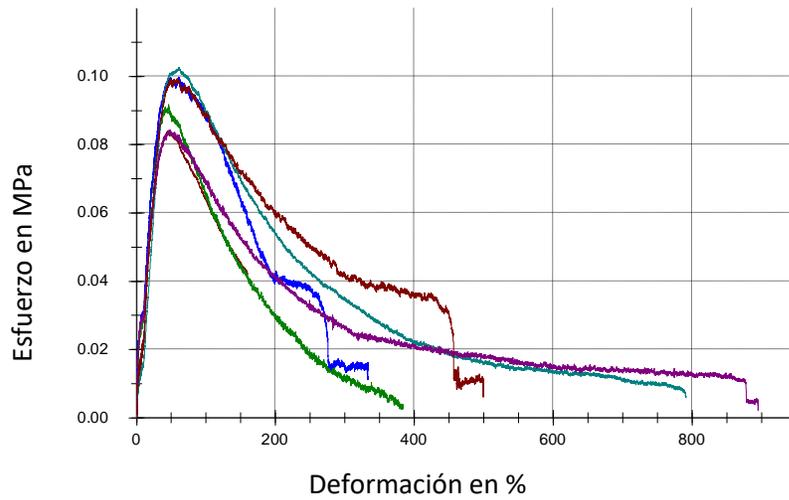
Universal V4.5A TA Instruments

7.2 ANEXO 2: GRÁFICAS DE ESFUERZO-DEFORMACIÓN DE CADA MATERIAL ASFÁLTICO

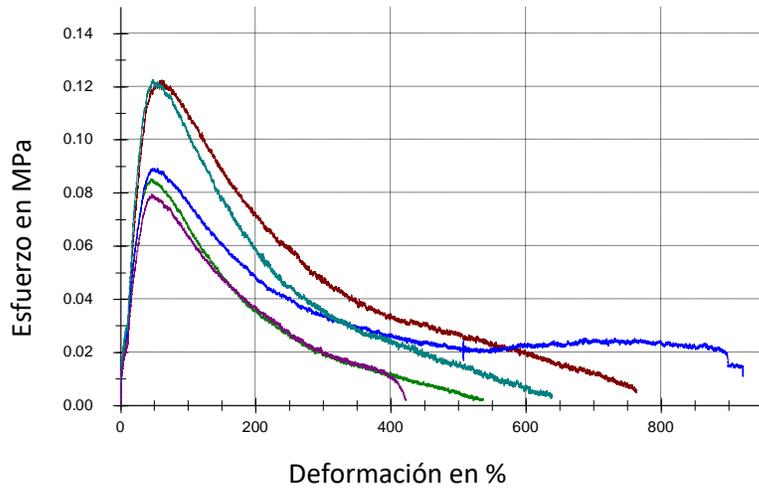
1. Asfalto



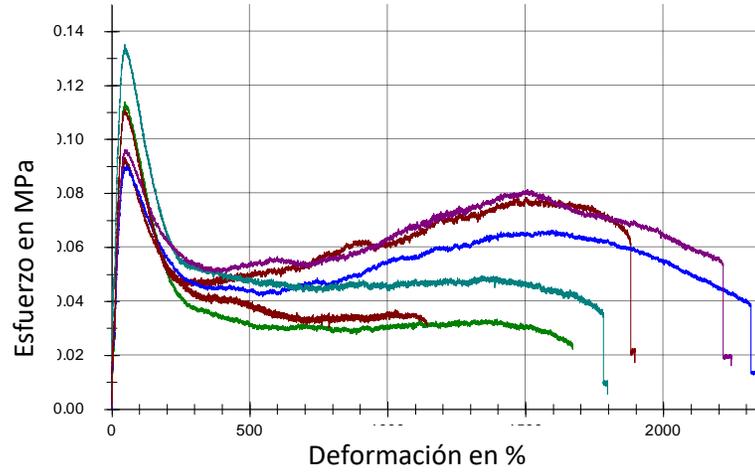
2. Asfalto modificado con 2% de SBS (AMS 2%)



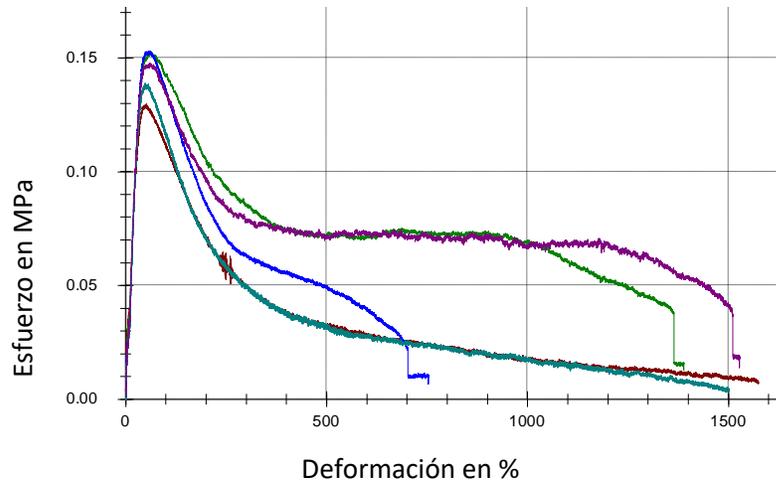
3. Asfalto modificado con 2.5% de SBS (AMS 2.5%)



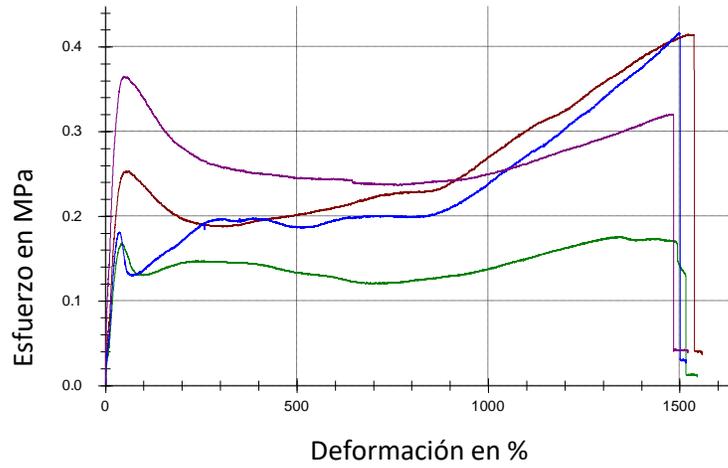
4. Asfalto modificado con 3% de SBS (AMS 3%)



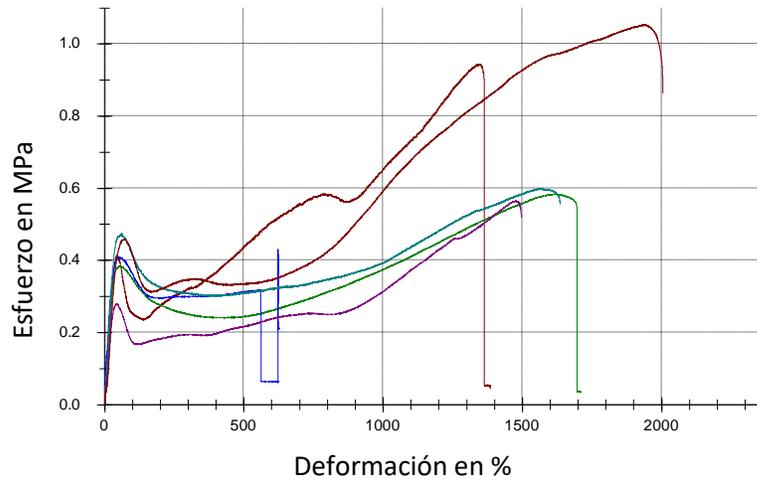
5. Asfalto modificado con 3.5% de SBS (AMS 3.5%)



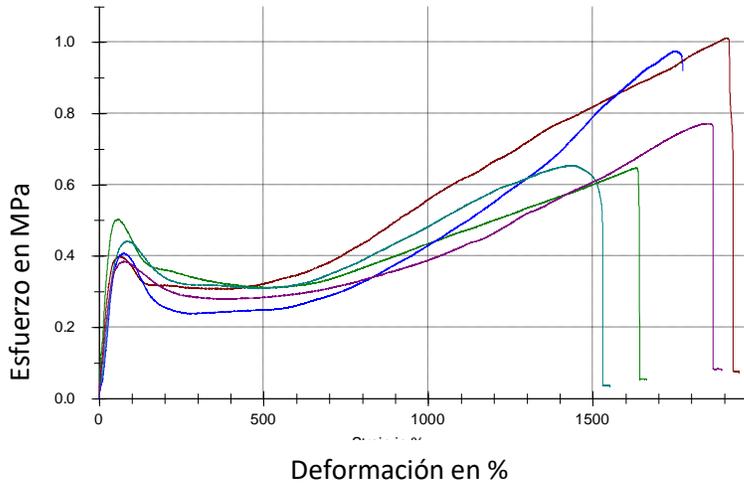
6. Asfalto modificado con 10% de SBS (AMS 10%)



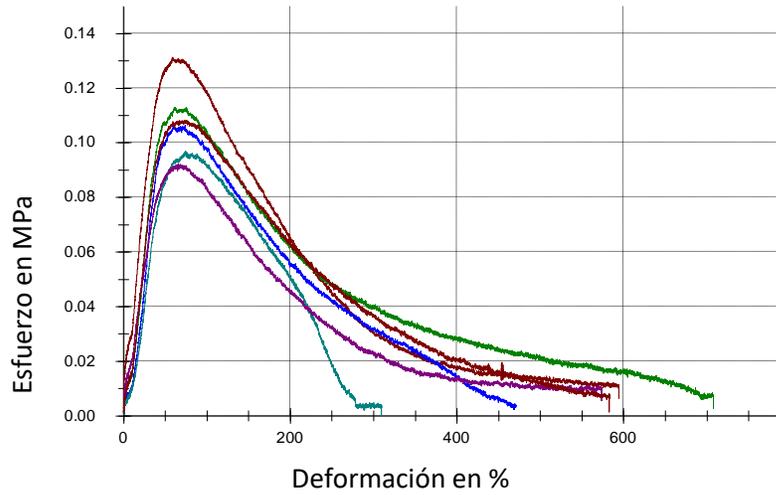
7. Asfalto modificado con 11% de SBS (AMS 11%)



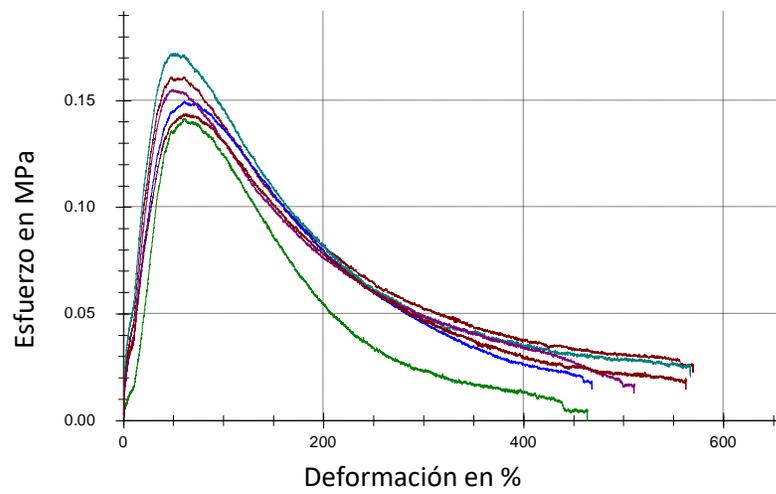
8. Asfalto modificado con 12% de SBS (AMS 12%)



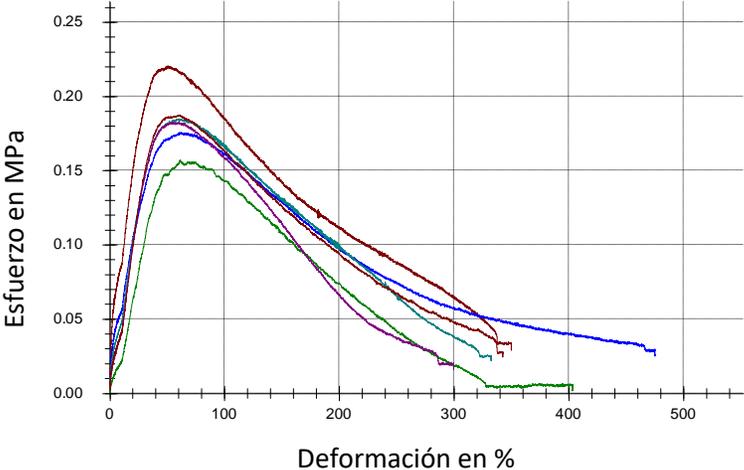
9. Asfalto modificado con 3% de EVA (AME 3%)



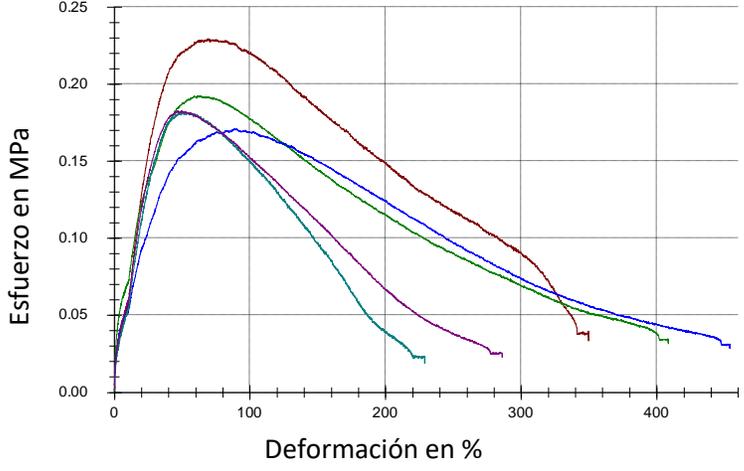
10. Asfalto modificado con 4% de EVA (AME 4%)



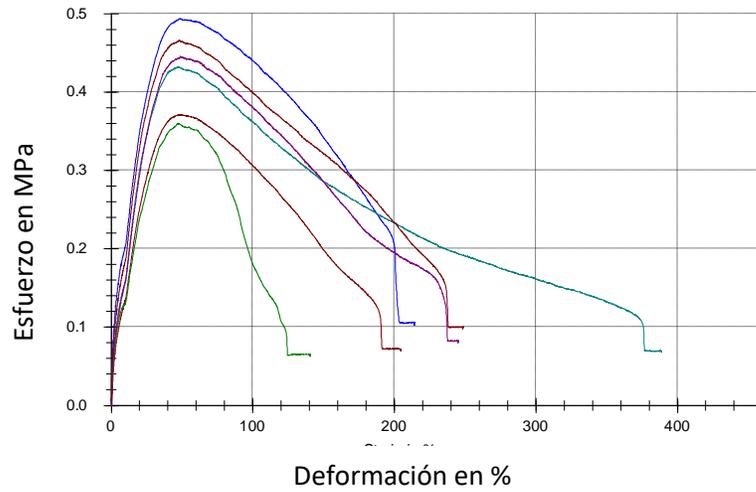
11. Asfalto modificado con 5% de EVA (AME 5%)



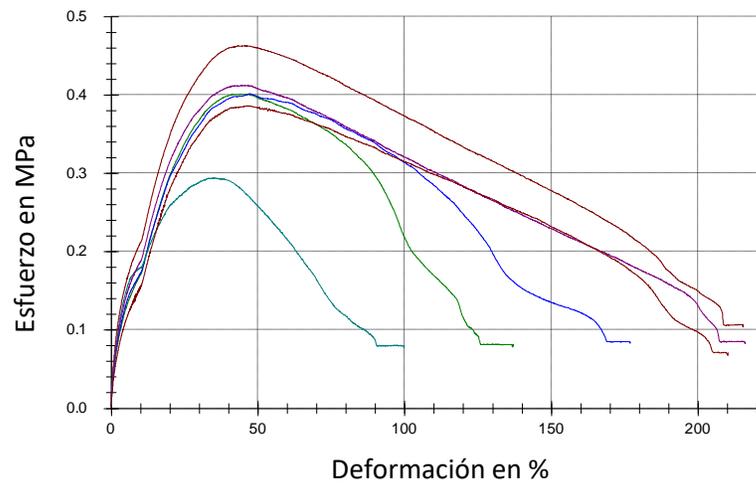
12. Asfalto modificado con 6% de EVA (AME 6%)



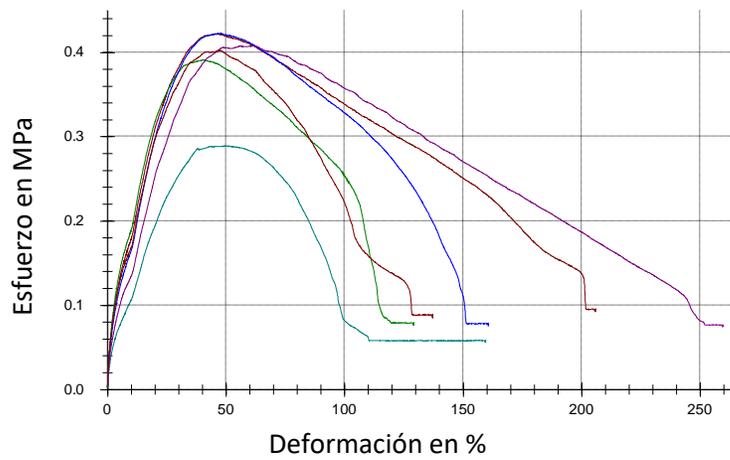
13. Asfalto modificado con 10% de EVA (AME 10%)



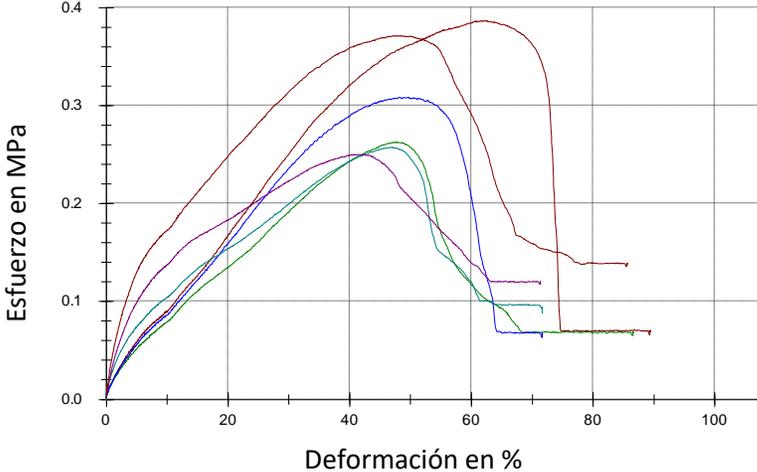
14. Asfalto modificado con 12% de EVA (AME 12%)



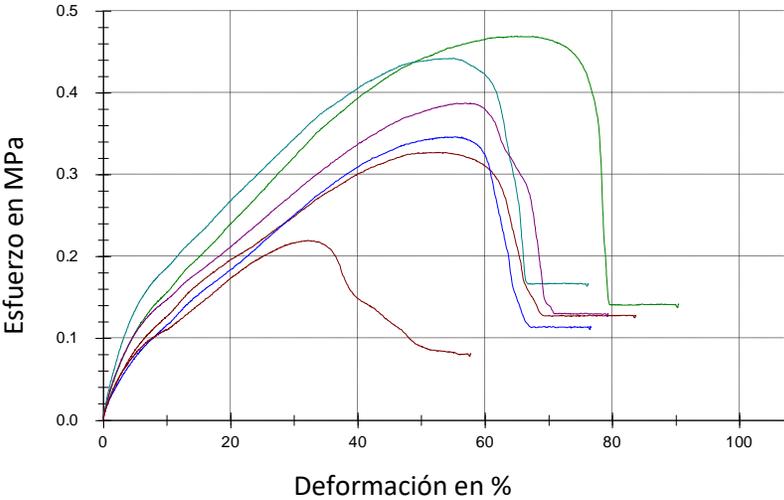
15. Asfalto modificado con 13% de EVA (AME 13%)



16. Asfalto modificado con 23% de EVA (AME 23%)



17. Asfalto modificado con 25% de EVA (AME 25%)



7.3 ANEXO 3: GRÁFICAS DEL MÓDULO VISCOSO Y MÓDULO ELÁSTICO DE LAS MUESTRAS DE ASFALTO AMS Y AME

