

Caracterización fisicoquímica y morfológica de asfaltos modificados con material reciclado*

Physicochemical and Micromorphological Evaluation of Asphalt Modified with Recycled Materials**

Caracterização físico-química e morfológica de asfaltos modificados com material reciclado***

Ana Sofía Figueroa-Infante****

Elsa Beatriz Fonseca-Santanilla*****

Fredy Alberto Reyes-Lizcano*****

* Fecha de recepción: 27 de agosto de 2008. Fecha de aceptación para publicación: 21 de octubre de 2008. Este artículo se deriva del proyecto de investigación denominado *Comportamiento mecánico de una mezcla asfáltica MDC-2 modificada con poliestireno y polvo de llanta*, inscrito en la Vicerrectoría de Investigación y Transferencia de la Universidad de La Salle.

** Submitted on August 27, 2008. Accepted on October 21, 2008. This article results from a research project called *Mechanic Behavior of an Asphaltic MDC-2 Mixture Modified with Polystyrene and Rubber Tire Dust*, registered at Universidad de La Salle's Vice-President's Office for the Promotion of Research and Transference.

*** Data de recepção: 27 de agosto de 2008. Data de aceitação para publicação: 21 de outubro de 2008. Este artigo deriva-se do projeto de pesquisa denominado *Comportamento mecânico de uma mistura asfáltica MDC-2 modificada com poliestireno e pneus moídos*, inscrito na Vice-reitoria de Pesquisa e Transferência da Universidad de La Salle.

**** Ingeniera civil, Universidad Santo Tomás, Bogotá, Colombia. Especialista en Gerencia de Construcciones y en Geotecnia Vial y de Pavimentos, Pontificia Universidad Javeriana, Bogotá, Colombia. Máster en Ingeniería Civil, Universidad de los Andes, Bogotá, Colombia. Docente del Programa de Ingeniería Civil de la Universidad de La Salle, Bogotá, Colombia. Correo electrónico: figuerosofia@lasalle.edu.co.

***** Química, Universidad de La Salle, Bogotá, Colombia. Profesora asistente de la Universidad de La Salle. Correo electrónico: elfonseca@lasalle.edu.co.

***** Ingeniero civil, Pontificia Universidad Javeriana, Bogotá, Colombia. Máster en Geotecnia y Estructuras, École National Supérieure de Mécanique. Doctor en Ciencias del Ingeniero, Laboratoire Central de Ponts et Chaussées, Francia. Profesor titular, Pontificia Universidad Javeriana. Correo electrónico: fredy.reyes@javeriana.edu.co.

Resumen

Desde hace más de 30 años en la elaboración de pavimentos flexibles se han empleado asfaltos modificados, obtenidos por adición de polímeros tipo elastómero y plastómero. Sin embargo, el elevado costo de los modificadores ha hecho que su empleo no se haya masificado como debiera; entre tanto, no se ha encontrado un método satisfactorio de disposición final para los grandes volúmenes de residuos poliméricos generados por el consumo de productos desechables. Este trabajo presenta la posibilidad de obtener una mezcla asfalto-polímero estable que, además de disminuir costos, tenga mejores características fisicoquímicas que el asfalto convencional proveniente del Complejo Industrial de Barrancabermeja (Colombia), usando asfalto de la refinería de Barrancabermeja (CIB), al igual que rípio de llanta e icopor proveniente de vasos desechables, como modificadores. El asfalto se modificó empleando el dispersor de asfaltos del Laboratorio de Pavimentos de la Universidad de La Salle. La caracterización fisicoquímica se realizó de acuerdo con las normas vigentes e incluyó los ensayos de penetración, ductilidad, punto de ablandamiento, punto de inflamación, punto de combustión, ductilidad, envejecimiento, curva reológica, solubilidad y estabilidad al almacenamiento. Para establecer la composición y compatibilidad de las mezclas asfalto-polímero se separó el asfalto en cuatro fracciones, según las especificaciones del método SARA y el análisis morfológico y micromorfológico del bitumen convencional y modificado. Los resultados indican que se logró una mezcla asfalto-polímero compatible y estable, que conserva la relación maltenos-asfaltos del asfalto original y con características fisicoquímicas que permiten predecir un adecuado desempeño cuando se emplee en mezclas asfálticas para pavimentación.

Palabras clave

Asfalto, poliestireno, pavimentos, fatiga de materiales.

Abstract

For more than 30 years, modified asphalt obtained by adding elastomer and plastomer type polymers has been used in flexible pavements. However, the high cost of modifiers has prevented their use from becoming popular; meanwhile no one has found a satisfactory method of final disposal for large volumes of waste polymer that has been generated by the indiscriminate use of disposable products. This work will study the possibility of obtaining an asphalt-polymer mix (using tire crumbs and icopor from disposable cups as modifiers), which would be stable, less expensive and have better physical and chemical properties than conventional CIB asphalt from the industrial complex in Barrancabermeja (Colombia). The modification of asphalt was conducted using the asphalt disperser of the pavements laboratory at the University of La Salle. Physicochemical analysis was conducted in accordance with regulations and included penetration, ductility, softening point, flash point, point of combustion, aging, reological curve, solubility and stability in storage. To establish the composition and compatibility of the polymer-asphalt mixtures, the separation was performed in four fractions of asphalt according to the specifications of the SARA method, while the morphological and micromorphological analysis of asphalt and asphalt binders was performed using stereoscopic sweep electronic microscope. The results indicated that a stable and homogeneous asphalt – polymer mix was possible; one which preserved the original asphalt maltenes – asphaltenes relationship and the physicochemical characteristics which would predict an adequate performance when used in asphalt paving mixtures.

Key words

Asphalt, polystyrene, pavements, materials-fatigue.

Resumo

Desde faz mais de 30 anos empregam-se asfaltos modificados na elaboração de pavimentos flexíveis, obtidos pela adição de polímeros tipo elastômero e plastômero. Entretanto, o elevado custo dos modificadores fez com que o seu emprego não se massificasse como deveria; entretanto, não se encontrou método satisfatório de descarte final para os grandes volumes de resíduos poliméricos gerados pelo consumo de produtos descartáveis. Este trabalho apresenta a possibilidade de obter uma mistura asfalto-polímero estável que, além de diminuir custos, tenha melhores características físico-químicas que o asfalto convencional proveniente do Complexo Industrial de Barrancabermeja (Colômbia), usando asfalto proveniente da refineria de Barrancabermeja (CIB), da mesma forma que borracha moída e isopor proveniente de copos descartáveis, como modificadores. O asfalto modificou-se empregando o dispersor de asfaltos do Laboratório de Pavimentos da Universidade de La Salle. A caracterização físico-química realizou-se de acordo com as normas vigentes e incluiu as provas de penetração, ductibilidade, ponto de amolecimento, ponto de inflamabilidade, ponto de combustão, envelhecimento, curva reológica, solubilidade e estabilidade à armazenagem. Para estabelecer a composição e compatibilidade das misturas asfalto-polímero separou-se o asfalto em quatro frações, de acordo com as especificações do método SARA e a análise morfológica e micromorfológica de betume convencional e modificado. Os resultados indicam que se conseguiu uma mistura asfalto-polímero compatível e estável, que conserva a relação maltenos-asfaltos do asfalto original e com características físico-químicas que permitem prever um desempenho adequado quando se empregue em misturas asfálticas para pavimentação.

Palavras chave

Asfalto, poliestireno, pavimentos, fadiga de materiais.

Introducción

Los bitúmenes modificados con polímeros (BMP) son materiales nuevos que en la actualidad se emplean ampliamente en la pavimentación de carreteras con tráfico intenso o con temperaturas extremas. En términos generales, los asfaltos modificados con polímeros mejoran sus propiedades, como menor susceptibilidad a la temperatura, mayor intervalo de plasticidad, mayor cohesión, mejor respuesta elástica, al igual que mayor resistencia al agua y al envejecimiento (Heshmat, 1995).

Una posible categorización para los polímeros puede ser la de dividirlos en termoplásticos y termoestables, según su comportamiento con los cambios de temperatura. Son posibles otras clasificaciones de acuerdo con otras propiedades; por ejemplo, los elastómeros son aquellos que se deforman al aplicárseles una fuerza y vuelven prácticamente a su forma original cuando esta deja de ejercerse. Algunos modificadores poliméricos son:

- Homopolímeros: tienen una sola unidad estructural (monómero).
- Copolímeros: tienen varias unidades estructurales distintas (EVA, SBS).
- Elastómeros: aquellos a los cuales al estirarlos se sobrepasa la tensión de fluencia, no sin volver a su longitud inicial al cesar el esfuerzo; tienen deformaciones pseudoplásticas con poca elasticidad.

Los modificadores aumentan la resistencia de las mezclas asfálticas a la deformación y a los esfuerzos de tensión repetidos, por lo tanto, a la fatiga; además, reducen el agrietamiento, así como la susceptibilidad de las capas asfálticas a las variaciones de temperatura. Estos modificadores, por lo general, se aplican directamente al material asfáltico antes de mezclarlos con el material pétreo (Heshmat, 1995).

El poliestireno es un material plástico transparente y relativamente frágil, pero puede modificarse con caucho, lo cual lo hace expansible y resistente al impacto. La presencia de un anillo bencénico en cada átomo de carbono de

la cadena principal produce una configuración rígida con suficiente impedimento estérico para lograr un polímero muy inflexible a la temperatura ambiente. Se aplica en piezas del interior de automóviles, botones de aparatos y utensilios domésticos (Yip y Dalton, 1979).

Los tipos de caucho más empleados en la fabricación de los neumáticos son: cauchos naturales (NR), estirenos-butadienos (SBR), polibutadienos (BR) y polisoprenos (IR). La estructura de los NR está formada por *cis*-1,4 polisopreno, mezclado con pequeñas cantidades de proteínas, lípidos y sales orgánicas. Se encuentra así un polímero de cadena larga y enredada en forma de espiral, de peso molecular medio (5×10^5 g/mol), que a temperatura ambiente está en un estado de agitación continua.

El proceso de vulcanización a que se someten los neumáticos es un entrelazamiento de cadenas de polímeros con moléculas de azufre a alta presión y temperatura. En este proceso el caucho pasa de ser un material termoplástico a ser un material elastomérico, pues el estireno permite obtener un caucho más duro y más tenaz, que se cristaliza bajo grandes esfuerzos (Panagiotis, 2003).

Una de las principales características que presenta el cemento asfáltico modificado con grano de caucho reciclado (GCR) es el aumento de la viscosidad de la mezcla resultante, que se hace más flexible a bajas temperaturas y menos plástica a temperaturas elevadas. Los beneficios en los pavimentos se asocian con mejoras en la deformación permanente, la fatiga y la resistencia al fisuramiento a bajas temperatura. En el proceso por vía húmeda, el GCR es mezclado con el ligante para producir una mezcla asfalto-caucho, usada de la misma manera que un ligante modificado. La proporción de GCR normalmente se encuentra entre el 14% y el 20%, dependiendo del ligante.

El proceso por vía seca es cualquier método donde el GCR se adiciona de manera directa a la mezcla asfáltica caliente, y se usa como un agregado final que usualmente se mezcla con los áridos antes de adicionar el ligante. En este proceso, la cantidad requerida de ligante tiende a aumentar y se requiere un proceso especial para adicionar el GCR en la planta y un mayor tiempo de compactación en la obra. El proceso por vía seca puede usarse para mezclas asfálticas en caliente con granulometrías densas, abiertas o discontinuas; pero no en mezclas en frío, ya que es un proceso en el cual no se modifica completamente el ligante.

1. Compatibilidad asfalto-polímero

Cada polímero tiene un tamaño de partícula de dispersión óptica para mejorar las propiedades reológicas del ligante. Todo efecto cuya acción sea la modificación de

la composición química del asfalto conduce inevitablemente a la modificación de su estructura y propiedades. Al mezclar un polímero con un asfalto en caliente sin precauciones especiales ocurre uno de los siguientes tres casos:

- *Mezcla heterogénea*. Ocurre cuando el asfalto y el polímero son incompatibles. Los componentes de la mezcla se separan y el conjunto presenta las mismas características que el ligante original.
- *Mezcla totalmente homogénea*. Incluso molecularmente es el caso menos frecuente de compatibilidad perfecta. En este caso, el ligante es extremadamente estable, pero la modificación de sus propiedades de uso es muy débil respecto al asfalto original y sólo aumenta su viscosidad. Este no es el resultado deseado.
- *Mezcla microheterogénea*. Constituida por dos fases finamente imbricadas. Esta es la compatibilidad deseada, que permite realmente *nidificar* el ligante. En un sistema de estas características, el polímero compatible se hincha luego de absorber una parte de las fracciones aceitosas ligeras del asfalto para formar una fase polimérica diferente de la fase asfáltica residual, constituida por las fracciones deseadas del ligante, los aceites restantes, las resinas y los asfaltenos (Montejo, 2006).

Se debe hacer una estimación a priori de la compatibilidad para el caso de polímeros termoplásticos y cauchos sin vulcanizar, comparando los parámetros de solubilidad del polímero y del ligante, o bien mediante la relación hidrofílica-lipofílica si el polímero es termoendurecible; pero el control de la dispersión del polímero en el ligante se realiza con técnicas microscópicas. En los ligantes modificados con polímeros a elevadas temperaturas es posible producir fenómenos de cremado y sedimentación que enriquecen el ligante en el polímero en la parte superior o inferior del tanque, dependiendo de la densidad del polímero respecto al ligante. Esta desestabilización se puede producir por falta de compatibilidad entre ambos o por la dispersión incorrecta del polímero, porque el sistema y las condiciones de mezclado son deficientes.

La mayoría de procedimientos ideados para valorar este fenómeno consisten en mantener al ligante-polímero en un recipiente, en posición vertical, sobre una estufa a temperatura elevada, durante un período razonable, y tomar muestras en la parte superior e inferior del recipiente para detectar las diferencias de concentración del polímero entre ellas; por lo general, de forma indirecta a través del ensayo de punto de ablandamiento.

2. Morfología de los asfaltos modificados

Diversos autores han estudiado la morfología de los asfaltos modificados por métodos como la microscopía óptica, la microscopía de fluorescencia, la microscopía electrónica de barrido y la microscopía electrónica de transmisión, para determinar si hay o no una verdadera compatibilidad entre el asfalto y el polímero. Las muestras de asfalto presentan un reto único para el análisis microscópico, por su naturaleza maleable y pegajosa y porque se requieren secciones delgadas de menos de 200 nm.

Wilson *et al.* (2000) trabajaron en la localización de fases en las mezclas de asfalto-polímero con criomicroscopía electrónica de emisión de campo. Los autores estudiaron las interacciones de las mezclas de bitumen-polímero obtenidas por métodos físicos y reacciones químicas *in situ*. El estudio microscópico de la mezcla obtenida por reacción química mostró una distribución homogénea del polímero muy superior a la de la mezcla obtenida por métodos físicos, lo que se correlacionó con su caracterización fisicoquímica y fisicomecánica.

Daquan *et al.* (2006) prepararon asfaltos modificados con SBS por medios físicos y químicos, realizaron ensayos de estabilidad al almacenamiento y de caracterización morfológica por microscopía de fluorescencia y llevaron a cabo análisis reológicos empleando un reómetro de corte dinámico (DSR). Los resultados indicaron que no sólo la estabilidad en el almacenamiento, sino las propiedades reológicas del asfalto SBS-modificado eran más estables cuando el asfalto modificado es el resultado de una verdadera reacción química. La adición de un agente de entrecruzamiento dio como resultado mejores características mecánicas de la mezcla asfáltica preparada.

Panagiotis (2003) estudió las interacciones entre el caucho triturado y el bitumen en asfaltos modificados por criomicroscopía óptica y señaló que los residuos de caucho de neumáticos pueden reutilizarse, procesándolos en partículas trituradas de caucho para usarlos en pavimentos flexibles, mediante la incorporación de caucho triturado (*crumb rubber modifier* [CRM]) a las mezclas asfálticas. Plantea, por lo tanto, la importancia de entender la interacción entre el caucho triturado y el bitumen.

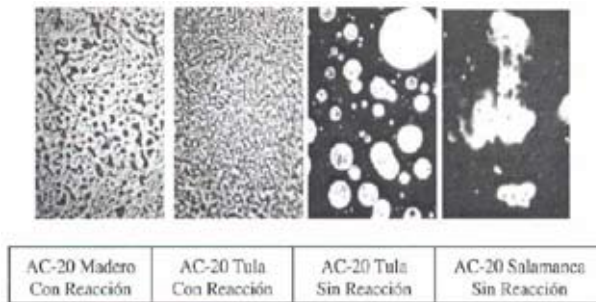
Los autores modificaron un bitumen de Kuwait de penetración 100 con caucho molido de llantas de camión, de tamaño máximo nominal igual a 600 (malla 30), empleando porcentajes de 3% y 10% en el peso del caucho molido. Los datos obtenidos en los ensayos de estabilidad de almacenamiento se usaron para evaluar e ilustrar la aplicabilidad y capacidad de la técnica microscópica propuesta para obtener imágenes reproducibles y claras para cualquier combinación de tipos

de caucho molido según tamaño, contenido, tipo de bitumen, tiempo de mezclado y temperatura. La técnica, además de ser sencilla y económica, permitió obtener imágenes claras y reproducibles similares a las reportadas en la literatura para bitúmenes polímero-modificados, utilizando un procedimiento sencillo y equipos económicos.

Uno de los trabajos más antiguos y completos sobre asfaltos modificados con polímeros es el de Collins *et al.* (1991), en el que los autores demostraron la efectividad de los polímeros en la mejora de propiedades del asfalto, a altas y bajas temperaturas. La elección apropiada del asfalto, el grado del asfalto, el tipo de polímero y la concentración del polímero determinan si se forma una estructura tipo red. Esta estructura fue estudiada mediante la microscopía electrónica de transmisión y barrido, preparando delgadas secciones de muestra, embebiendo la mezcla asfalto-polímero en una resina y seccionándola a menos 110 °C.

La Figura 1 muestra polímeros tipo SBS en diferentes asfaltos. Las dos primeras microfotografías presentan una red continua de polímero, con una estructura estable que no se separa y aprovecha las propiedades elásticas del polímero. Las dos segundas muestran una estructura que no está en red y en la cual se produjo una separación durante el almacenaje y, por lo tanto, los polímeros no tendrán el mismo efecto benéfico en las propiedades del asfalto.

Figura 1. Morfología de los ligantes modificados con SBS



Fuente: (Rivera, 1997).

En el país, entre los trabajos realizados de modificación de asfaltos con caucho se encuentran: el trabajo contratado por el Instituto de Desarrollo Urbano (IDU), realizado por la Universidad de los Andes (Ocampo, Caicedo y González, 2002). Los autores establecieron una metodología para mejorar las propiedades

mecánicas y de durabilidad de las mezclas asfálticas elaboradas con asfalto del Complejo Industrial de Barrancabermeja (CIB) y de la refinería de Apiay, utilizando caucho molido. Este caucho se obtuvo a partir de llantas desechadas, que se muelen hasta obtener tamaños adecuados (tamaños menores a 6,3 mm), y recibe el nombre de GCR. Este caucho reciclado se puede adicionar a las mezclas asfálticas mediante dos procesos, mezclándolo con el ligante o proceso húmedo y mezclándolo con los agregados o proceso seco.

Se concluyó que el GCR aumenta la rigidez del ligante, aunque mejora otras propiedades, lo que convierte al GCR en un modificador potencial, porque absorbe parte de los maltenos, dejando un gran contenido de asfaltenos, y aumenta la elasticidad y punto de ablandamiento del nuevo ligante modificado, disminuyendo de esta manera ductilidad y penetración. Además, al incorporar el GCR a la mezcla asfáltica, la estabilidad de Marshall disminuye, mientras que el flujo y los contenidos de vacíos y ligante aumentan. La deformación permanente indica que las mezclas con caucho son más deformables; los módulos obtenidos señalaron menos susceptibilidad térmica de la mezcla asfáltica, lo que favorece el no fisuramiento a bajas temperaturas y la no deformabilidad excesiva a temperaturas elevadas. El porcentaje óptimo de caucho resultó ser del 15% para el asfalto del CIB y del 13% para el asfalto de Apiay.

Reyes, Madrid y Salas (2007) estudiaron una mezcla asfáltica modificada con caucho de llantas y plástico de bolsas de leche. La caracterización dinámica de la mezcla con las cantidades óptimas de cada modificador presentó una reducción del ahuellamiento del 8% y un aumento en el módulo dinámico del 14%, lo que conlleva un incremento en la durabilidad del 25%. Los porcentajes óptimos de caucho, plástico y la combinación de los dos materiales se obtuvieron a partir de un análisis de relación estabilidad-flujo. Los porcentajes utilizados para la modificación de asfalto fueron: caucho: 0,10%, y tiras de plástico: 0,70%. Para la combinación de los dos materiales: caucho: 75% y tiras de plástico: 25%. En general, para mezclas modificadas (bien con caucho o bien con plástico), a medida que el porcentaje de caucho y plástico aumenta, otro tanto hace el porcentaje de vacíos en la mezcla, lo que implica la dificultad de unión entre el agregado y el asfalto.

Finalmente, Reyes, Madrid y Salas (2007) elaboraron mezclas asfálticas empleando asfalto del CIB y 1% de icopor triturado, proveniente de vasos desechables, como modificador. Los resultados indicaron que la mezcla asfáltica

elaborada con asfalto modificado del CIB es más resistente y rígida que la mezcla preparada con asfalto convencional.

3. Metodología

3.1 *Modificación del asfalto*

Los polímeros empleados en esta investigación para modificar el asfalto se molieron antes de ser incorporados al asfalto. A fin de obtener el tamaño óptimo de modificación de los polímeros utilizados, se emplearon métodos como el esmerilado y la trituración industrial para la llanta y el icopor, respectivamente. El tamaño del icopor es tal que pasa el tamiz No. 10 y se retiene en el tamiz No. 40 (Figuroa y Reyes, 2005). La llanta se tamizó empleando una serie americana de tamices Tyler de la American Society of Testing Materials (ASTM), y se escogió únicamente el material de tamaño inferior a $40\ \mu\text{m}$ malla 40 (Ocampo, Caicedo y González, 2002) para que se disperse adecuadamente en el asfalto y forme una mezcla homogénea.

El asfalto se modificó mecánicamente empleando el dispersor de asfaltos, el cual se adquirió para esta investigación. Se realizaron pruebas preliminares, a fin de determinar las mejores condiciones de funcionamiento del dispersor, como: cantidad de aceite en el tanque del equipo, temperatura del aceite, cantidad de asfalto que se va a trabajar, entre otras.

En trabajos anteriores de modificación de asfaltos con llanta, realizados por el IDU, sobre modificación de asfalto del CIB con llanta, se estableció que el porcentaje de llanta que genera un asfalto modificado de buenas propiedades fisicoquímicas está alrededor del 15% (peso a peso) (Ocampo, Caicedo y González, 2002). Así mismo, investigaciones previas realizadas por miembros del grupo de investigación INDETEC, de la Universidad de La Salle, y el grupo CECATA, de la Pontificia Universidad Javeriana, permitieron establecer un 1% (peso a peso) como porcentaje óptimo de icopor, al emplear métodos manuales de mezclado.

Los niveles estudiados para la variable porcentaje de llanta fueron: 0%, 12%, 14%, 16%, 18% y 20%, y en vez de una sola variable de respuesta, se estandarizaron las condiciones experimentales que produjeron el asfalto modificado con mejor desempeño, de acuerdo con la compatibilidad y la estabilidad asfalto-polímero, así como con sus características fisicoquímicas y morfológicas. En la Figura 2 se muestra el registro fotográfico del método de modificación empleado.

Figura 2. Proceso de modificación de asfaltos con el dispersor

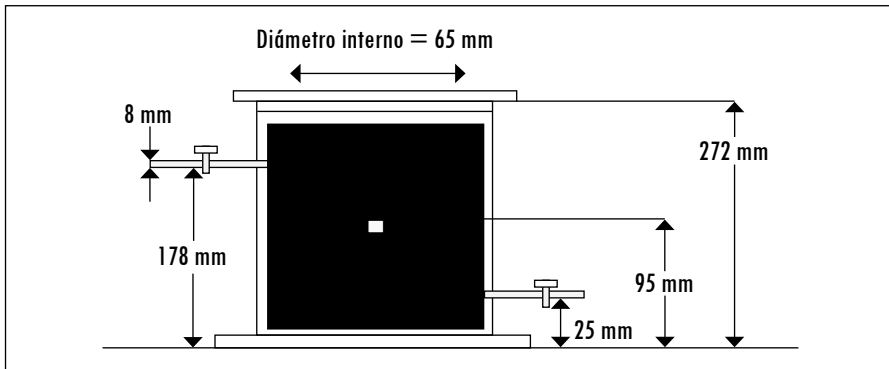


Fuente: presentación propia de los autores.

3.2 Ensayos de estabilidad asfalto-polímero

Cada mezcla de asfalto-polímero preparada se sometió a la prueba de estabilidad al almacenamiento y la temperatura descrita en (US Pat. No 5.348.994), en un equipo construido para la investigación, el cual cumple con las especificaciones establecidas en The Shell Bitumen Handbook (2004) (véase Figura 3).

Figura 3. Especificaciones del equipo empleado para la prueba de estabilidad asfalto-polímero



Fuente: (The Shell Bitumen Handbook, 2004).

La prueba consiste en colocar en el recipiente de la Figura 3 cada una de las mezclas preparadas con el asfalto del CIB, icopor y llanta, durante 72 horas, en un horno a 160 °C. Al final de este tiempo se determina el punto de ablandamiento, tanto en el tercio inferior como en el tercio superior del recipiente; si la diferencia entre la temperatura obtenida en el tercio superior y el inferior es de 4 °C o menos, se dice que hay buena compatibilidad asfalto-polímero.

3.3 Caracterización del asfalto convencional y modificado

El análisis fisicoquímico realizado a las muestras de asfalto, convencional y modificado, se realizó según las normas vigentes del Instituto Nacional de Vías (Invías) e incluyó las siguientes pruebas: ductilidad, penetración, peso específico, punto de ignición y llama, punto de ablandamiento y pérdida de masa en película delgada y rotatoria.

3.4 Curva reológica

El asfalto, convencional y modificado, se evaluó respecto al comportamiento de la viscosidad a diferentes temperaturas. Para este fin se usó el viscosímetro Brookfield DVII del laboratorio de pavimentos de la Facultad de Ingeniería Civil de la Universidad de La Salle, de acuerdo con los requerimientos de la norma del Invías E-712 (ASTM D 36-76).

El método consiste en disolver una cantidad conocida de asfalto en un volumen determinado de solvente, a diferentes temperaturas, y cuantificar la cantidad en gramos de asfalto disuelto por cada 100 mL de solvente. Este método fue el especificado por el Invías en la norma E-713, para la determinación de la solubilidad de materiales asfálticos en tricloroetileno, pero adicionalmente a este y usando el mismo procedimiento, se determinó la solubilidad del asfalto del CIB, convencional y modificado, en *n*-hexano y tolueno.

3.5 Fraccionamiento por el método SARA

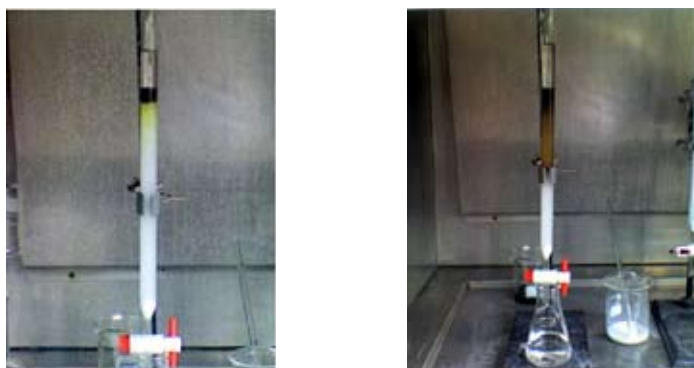
El ensayo fue realizado en los laboratorios de Química de la Universidad de La Salle, de acuerdo con las especificaciones de la norma ASTM D-4124, y consiste en la separación del bitumen en asfaltenos y maltenos por precipitación de los primeros con *n*-heptano, *n*-hexano o *n*-pentano. Posteriormente, los maltenos se fraccionan a través de una columna de alúmina (o sílica gel) con solventes de polaridad creciente. El procedimiento empleado se realizó por triplicado (Figura 4).

3.6 Estudio morfológico

Con el fin de evaluar el cambio en las características morfológicas del asfalto del CIB luego de la modificación, se analizaron cuatro muestras: asfalto convencional, asfalto modificado con 1% de icopor, asfalto modificado con 15% de llanta y asfalto modificado con 1% de icopor y 14% de llanta, las cuales fueron evaluadas por medio de un estereoscopio ZEISS Stemi DV4, con sistema de iluminación halógeno perteneciente a los laboratorios de Química y Biología de la Universidad de La Salle; mientras los cambios de tipo microscópico se

estudiaron con el microscopio electrónico de barrido FEI QUANTA 200 a un voltaje de 30 kV del Centro Interfacultades (CEIF), de la Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá, empleando alto vacío como modo de operación.

Figura 4. Elución de fracción de aromáticos (izquierda) y resinas (derecha) en la columna cromatográfica empleada



Fuente: presentación propia de los autores.

3.7 Preparación de las muestras

La preparación de las muestras para su análisis por estereoscopia y microscopia electrónica de barrido incluyó retirar sus componentes aceitosos de barrido sometiéndolas a reflujo con *n*-heptano durante 30 minutos y recogiendo el filtrado sobre papel filtro Whatman cualitativo. El filtrado obtenido se secó a 120 °C durante una hora.

3.8 Observación estereoscópica

Las muestras preparadas anteriormente fueron observadas por medio de un estereoscopio ZEISS Stemi DV4, con sistema de iluminación halógena, con luz reflejada y un aumento de 4X, para ver su aspecto tridimensional general, y con un aumento de 32X, que combina luz reflejada y transmitida, para detallar las diferencias morfológicas entre el bitumen convencional y las mezclas bitumen-polímero.

3.9 Microscopia electrónica de barrido

Un trozo del papel filtro de 1 cm² de cada muestra desoleizada, como se indicó antes, se metalizó empleando un *sputter* SDC-050 de la marca Balzers, en un

vacío intermedio ($<10^{-2}$ torr) con argón como gas de ataque (plasma) sobre una placa de oro-paladio (1:1, ánodo). La película resultante depositada sobre las muestras (cátodo) es de ± 5 nm de espesor y se deposita con una diferencia de potencial de ± 50 mA.

4. Resultados y análisis

El asfalto del CIB fue modificado como se indicó en la metodología y se obtuvieron las siguientes muestras:

- Asfalto modificado con 1% de icopor (Figuroa y Reyes, 2005) (Modificación 1).
- Asfalto modificado con 15% de llanta (IDU, 2002) (Modificación 2).
- Asfalto modificado con 1% de icopor y 12% de llanta (Modificación 3).
- Asfalto modificado con 1% de icopor y 14% de llanta (Modificación 4).
- Asfalto modificado con 1% de icopor y 16% de llanta (Modificación 5).
- Asfalto modificado con 1% de icopor y 18% de llanta (Modificación 6).
- Asfalto modificado con 1% de icopor y 20% de llanta (Modificación 7).

Las mezclas de asfalto del CIB con 1% de icopor y de asfalto del CIB modificado con 15% de llanta servirán de referentes de comparación respecto a los efectos de cada tipo de polímero empleado.

4.1 Ensayo de estabilidad asfalto-polímero

Los resultados obtenidos en las pruebas de estabilidad se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1. Resultados del ensayo de estabilidad asfalto-polímero

Muestra	Punto de ablandamiento del tercio superior (°C)	Punto de ablandamiento del tercio inferior (°C)	Diferencia entre puntos de ablandamiento
Modificación 1	49,5	51	1,5
Modificación 2	54,0	56	2,0
Modificación 3	53,0	56	3,0
Modificación 4	54,5	56	1,5
Modificación 5	65,0	78	13,0
Modificación 6	66,0	80	14,0
Modificación 7	67,0	92	25,0

Fuente: presentación propia de los autores.

Los resultados mostraron que el asfalto modificado del CIB con un solo tipo de polímero presenta buena estabilidad (muestras 1 y 2), ya que la diferencia en el punto de ablandamiento entre el tercio superior e inferior del equipo al final del tiempo de almacenamiento establecido es menor a la especificación del ensayo: 4 °C. Por otra parte, entre las mezclas preparadas con icopor y llanta de caucho molida únicamente las muestras 3 y 4, correspondientes respectivamente a un porcentaje de 12% y 14% de llanta, cumplen con la especificación del ensayo de estabilidad, siendo la muestra de 14% de llanta la que presenta mejor compatibilidad.

La estabilidad de la mezcla asfalto-polímero es un parámetro fundamental para el uso futuro en mezclas asfálticas, ya que si la mezcla se mantiene homogénea con el tiempo, las propiedades del ligante serán transferidas a toda la mezcla asfáltica y se garantizarán hasta el final.

4.2 Caracterización fisicoquímica

Los resultados obtenidos en las pruebas de caracterización fisicoquímica del asfalto del CIB, convencional y modificado, permitieron seleccionar como la mejor modificación la denominada *modificación 4*, correspondiente a un 14% de llanta y 1% de poliestireno. Este asfalto modificado, además de contener un porcentaje importante de llanta usada (y que contribuye a la solución de un grave problema ambiental), resultó ser el que presentó la mejor estabilidad asfalto-polímero y la menor disminución en ductilidad respecto al asfalto convencional, mientras que se mantiene en el rango de peso específico y penetración del asfalto del CIB, sin aumentar mucho la temperatura de ablandamiento, ni su inflamabilidad. En la Tabla 2 se presenta el resumen de los resultados obtenidos para el asfalto modificado seleccionado frente al asfalto convencional del CIB.

Tabla 2. Resultados de la caracterización fisicoquímica del asfalto convencional del CIB y el modificado con 14% de llanta y 1% de icopor

Propiedad	Asfalto convencional	Asfalto modificado	Norma
Penetración (1/10 mm) 25 °C	88	71,0	Invías E-706 ASTM D5-96
Ductilidad (cm)	>150	41,7	Invías E-702 ASTM D113-86

Continúa

Propiedad	Asfalto convencional	Asfalto modificado	Norma
Punto de ignición (°C)	290	295,0	Invías E-709 ASTM D92-78
Punto de llama (°C)	330	317,0	Invías E-709 ASTM D92-78
Peso específico (g/cm ³)	1,009	1,039	Invías E-707 ASTM D70-76
Punto de ablandamiento (°C)	48	54,7	Invías E-712 ASTM D 36-76
Ensayo de pérdida de masa RTFOT	1,0	0,40	Invías E-720

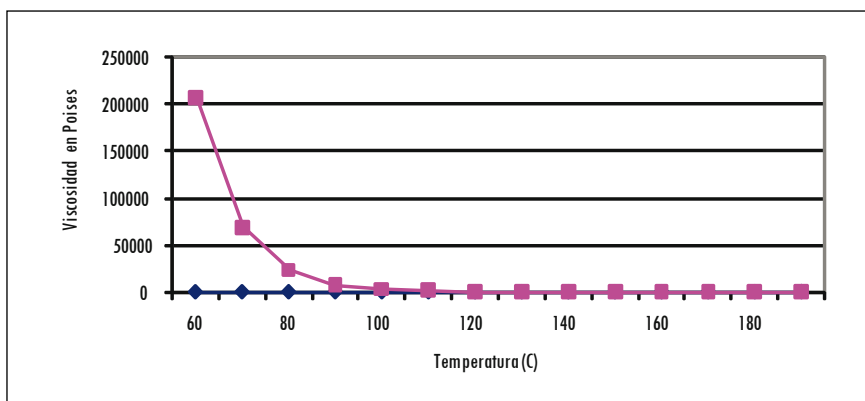
Fuente: presentación propia de los autores.

Por las razones expuestas anteriormente, los resultados de los ensayos que se presentan de aquí en adelante corresponden únicamente el asfalto convencional y al modificado con 14% de llanta y 1% de icopor.

4.3 Curva reológica

Las curvas reológicas obtenidas para el asfalto convencional y al modificado con 1% de icopor y 14% de llanta se presentan en las figuras 5 y 6.

Figura 5. Curva reológica del asfalto convencional del CIB



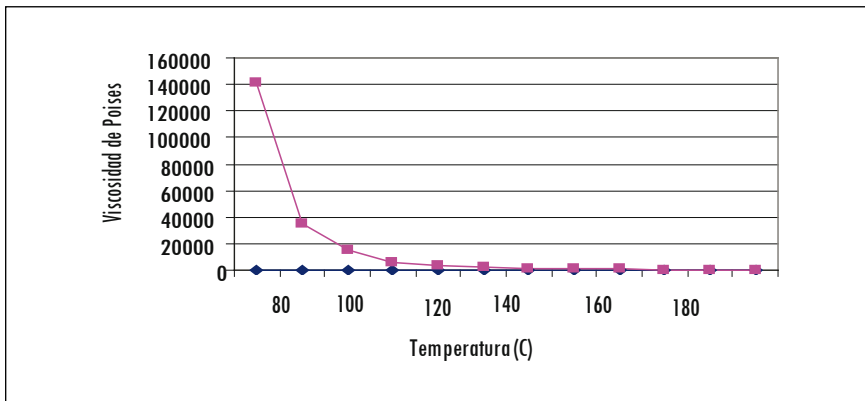
Fuente: presentación propia de los autores.

De acuerdo con las especificaciones técnicas convencionales para asfaltos, la temperatura de mezclado y compactación corresponde a la temperatura a la cual la viscosidad en Poises se encuentra entre 1,5 y 1,9 (para mezclado) y 2,5 a 3,0 (para compactación). En este caso, para el asfalto convencional del CIB las temperaturas de mezclado y compactación que se van a trabajar (teniendo en cuenta la calibración del equipo) en las mezclas asfálticas serán:

Temperatura de mezclado: 115 °C-125 °C.

Temperatura de compactación: 110 °C-115 °C.

Figura 6. Curva reológica del asfalto modificado del CIB



Fuente: presentación propia de los autores.

Las temperaturas de mezclado y compactación adecuada para el asfalto modificado con 1% de icopor y 14% de llanta son:

- Temperatura de mezclado: 190 °C-200 °C.
- Temperatura de compactación: 175 °C-185 °C.

De acuerdo con los resultados anteriores, se observa que el asfalto modificado requiere 70 °C más que el asfalto convencional para un adecuado mezclado y 65 °C más que el asfalto convencional para la compactación de las mezclas asfálticas que se preparen con este ligante. La muestra de asfalto del CIB trabajada en el proyecto presenta temperaturas de mezclado y compactación inferiores a las reportadas por otros investigadores para este mismo asfalto; mientras que las temperaturas de mezclado y compactación halladas para el asfalto modificado se encuentran dentro del rango reportado por la literatura para asfaltos modificados con caucho.

4.4 Solubilidad del asfalto en diferentes solventes

En la Tabla 3 se presentan los resultados obtenidos en los ensayos de solubilidad (expresados como gramos de asfalto que se solubilizan en 100 mm de solvente a 25 °C) realizados al asfalto del CIB, el original y el modificado.

Tabla 3. Resultados de los ensayos de solubilidad para el asfalto convencional y el modificado

Asfalto del CIB	Tolueno	Tricloroetileno	<i>n</i> -hexano
Convencional	96,5	90,8	82,3
Modificado	95,4	80,6	88,0

Fuente: presentación propia de los autores.

El asfalto convencional y el modificado presentan valores similares de solubilidad en los mismos solventes, aun cuando el primero es más soluble en tricloroetileno y un poco más soluble en tolueno que el segundo, lo que se puede relacionar con un mayor porcentaje de compuestos de tipo aromático libres (muy solubles en tolueno) en la estructura química del asfalto original que en el modificado; mientras que la solubilidad en tricloroetileno disminuye después de la modificación, lo que implica una menor polaridad en este bitumen, causada por el contenido SBS (componente principal de la llanta), cuya estructura química es más resistente a este solvente. Por otra parte, la mayor solubilidad del asfalto modificado en *n*-hexano se explica porque los polímeros adicionados incorporan al ligante hidrocarburos lineales que se disuelven bien en *n*-hexano.

4.5 Fraccionamiento por el método SARA

Los resultados de la cromatografía en columna SARA realizada para los asfaltos del CIB, convencional y modificado, se presentan en la Tabla 4. El índice de inestabilidad coloidal (IC) se calculó de acuerdo con la Ecuación 1, mientras que el IS, que permite determinar si desde el punto de vista coloidal el asfalto es tipo sol o gel (IS menor a 4 gel, de 4-9 sol-gel y mayor a 9 sol, se calculó según la Ecuación 2.

$$IC = \frac{\text{Constituyentes floculados}}{\text{Constituyentes dispersados}} = \frac{\text{Saturados} + \text{Asfaltenos}}{\text{Aromáticos} + \text{Resinas}} \quad (1)$$

$$IS = \frac{Resinas}{Asfaltenos} + \frac{Aromáticos}{Saturados} \quad (2)$$

Tabla 4. Resultados del análisis SARA realizado a los asfaltos del CIB, convencional y modificado

Asfalto	Saturados	Aromáticos	Resinas	Asfaltenos	Maltenos	IC	IS
Convencional	25,16	37,62	28,83	8,39	91,61	0,50	4,93
Modificado	13,75	20,98	47,43	17,84	82,16	0,46	3,06

Fuente: presentación propia de los autores.

De acuerdo con los dos índices calculados, los asfaltos del CIB, convencional y modificado, presentan una estructura coloidal tipo sol-gel, ideal para su uso en pavimentos por tener una proporción adecuada de maltenos y asfaltenos porque es más equilibrada la del asfalto modificado. El asfalto modificado del CIB es más rígido que el convencional por tener un mayor porcentaje de asfaltenos y menos saturados que el CIB convencional.

De igual forma, por medio de los postulados de Simpson y Griffin (Hoiberg, 2003) se relaciona el análisis SARA del asfalto convencional y el modificado, con sus propiedades fisicoquímicas. En la Tabla 5 se presentan las relaciones calculadas a partir del análisis SARA.

Tabla 5. Resultados del análisis SARA realizado a los asfaltos del CIB, convencional y modificado

Asfalto	Saturados/ resinas	Saturados/ aromáticos	Aromáticos/ resinas	Resinas/ aromáticos	Resinas/ asfaltenos
Convencional	0,87	0,67	1,30	0,77	3,43
Modificado	0,29	0,66	0,44	2,26	2,66

Fuente: presentación propia de los autores.

Los postulados de Simpson y Griffin, referentes a penetración, afirman que si la razón de saturados a aromáticos permanece constante y aumenta el porcentaje de resinas, la penetración debe disminuir, lo que efectivamente se verificó en la caracterización fisicoquímica (Tabla 2) (Hoiberg, 2003).

Respecto al punto de ablandamiento, Simpson y Griffin afirman que si la razón de saturados a aromáticos permanece constante y aumenta el porcentaje de resinas, el punto de ablandamiento debe aumentar. De acuerdo con lo expuesto en el párrafo anterior y los resultados de la Tabla 2, el postulado se verifica (Hoiberg, 2003).

Finalmente, Simpson y Griffin afirman que la relación entre la composición química del asfalto y la viscosidad es la siguiente: si la razón de saturados a aromáticos permanece constante y aumenta el porcentaje de resinas, la viscosidad debe aumentar. Este postulado también se verificó (Hoiberg, 2003).

Según lo anterior, los resultados obtenidos en el análisis SARA de los asfaltos convencional y modificado se correlacionan bien con los resultados obtenidos en su caracterización fisicoquímica.

4.6 Observación estereoscópica

Las fotografías obtenidas por medio de la observación estereoscópica 4X para las muestras desoleizadas los asfaltos del CIB, convencional y modificado, se muestran desde la Figura 7 hasta la 10.

Figura 7. Asfalto original desoleizado del CIB



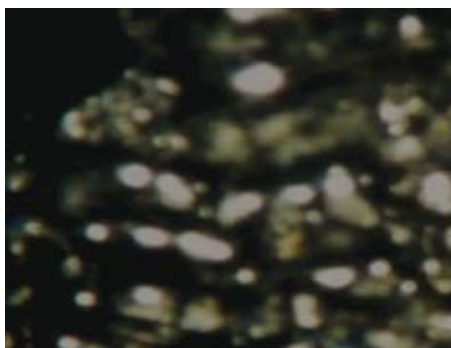
Fuente: presentación propia de los autores.

Figura 8. Asfalto del CIB con 1% icopor desoleizado



Fuente: presentación propia de los autores.

Figura 9. Asfalto con 1% de icopor y 14% llanta



Fuente: presentación propia de los autores.

Figura 10. Asfalto del CIB con 1% icopor y 14% llanta

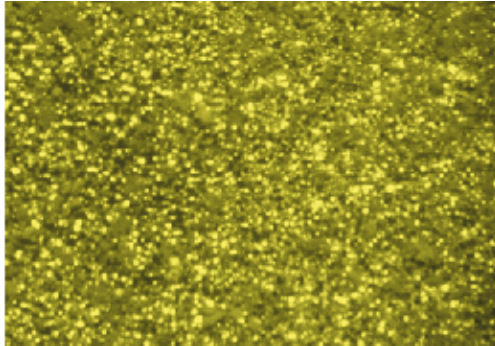


Fuente: presentación propia de los autores.

En las fotografías anteriores se puede observar la homogeneidad en la morfología de la fracción asfáltica del asfalto original del CIB (Figura 7) y las pequeñas áreas brillantes correspondientes a icopor en la Figura 8. En la Figura 9 se observa una separación del polímero (áreas brillantes) y el asfalto, mientras que en la Figura 10, correspondiente al asfalto del CIB modificado con icopor y llanta con granulometría controlada, se observa la aparente formación de una estructura de aspecto plástico, homogénea. Se puede notar que la estructura del asfalto original es diferente a la de los asfaltos modificados, lo cual indica que la adición de polímeros realmente la transforman.

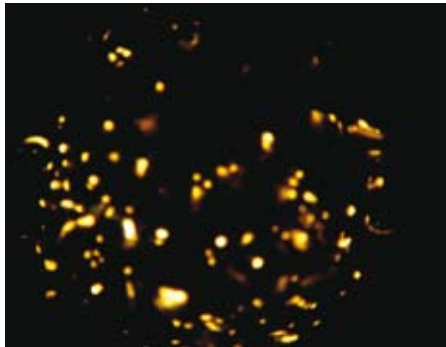
Entre las figuras 11 y 14 se presentan las fotografías correspondientes a la observación estereoscópica a 64X con luz combinada de las muestras desoleizadas de asfaltos del CIB, original y modificado.

Figura 11. Asfalto original del CIB desoleizado



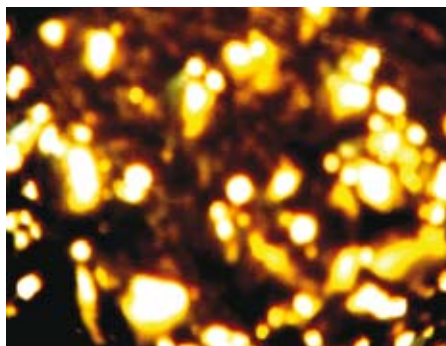
Fuente: presentación propia de los autores.

Figura 12. Asfalto con 1% icopor desoleizado

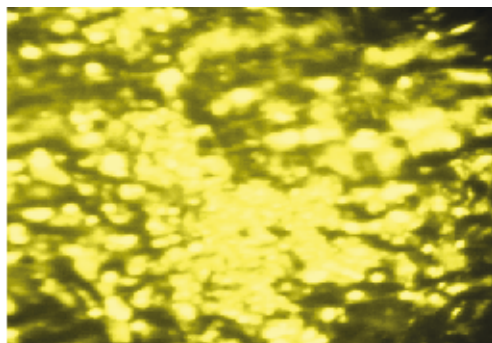


Fuente: presentación propia de los autores.

Figura 13. Asfalto con 1% de icopor y 14% llanta



Fuente: presentación propia de los autores.

Figura 14. Asfalto del CIB con 1% icopor y 14% llanta

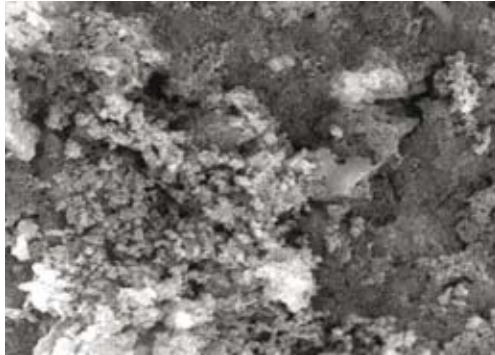
Fuente: presentación propia de los autores.

En las fotografías anteriores se puede observar con más detalle la homogeneidad en la micromorfología de la fracción asfáltica del asfalto del CIB original (Figura 11); las pequeñas áreas brillantes correspondientes a icopor separado del ligante (Figura 12); la separación de cada polímero: áreas brillantes pequeñas (icopor) y áreas brillantes más grandes de caucho de llanta (Figura 13); mientras en la Figura 14, correspondiente al asfalto del CIB modificado con icopor y llanta con granulometría controlada (inferior a 10 y 40 micras, respectivamente), se observa la formación de una estructura o red homogénea de aspecto más elástico y menos granuloso que la del asfalto original. El análisis estereoscópico permitió establecer que el tamaño de partícula es indispensable para lograr la compatibilidad y estabilidad de un asfalto modificado con polímero; por lo tanto, para poder garantizar que las propiedades se conserven en la mezcla asfáltica.

4.7 Microscopia electrónica de barrido

Las fotografías obtenidas para las muestras de asfalto desoleizadas por microscopia electrónica de barrido de alto vacío se presentan entre las figuras 15 y 18. En primera instancia, como referentes de comparación, se presentan las fotos correspondientes al asfalto modificado sólo con 1% de icopor y sólo con 15% de llanta; posteriormente, el asfalto del CIB original y el asfalto del CIB modificado con 14% de llanta y 1% de icopor, con y sin control granulométrico

Figura 15. Asfalto convencional del CIB (6.000X)



Fuente: presentación propia de los autores.

Figura 16. Asfalto del CIB con 1% de icopor (6000X)



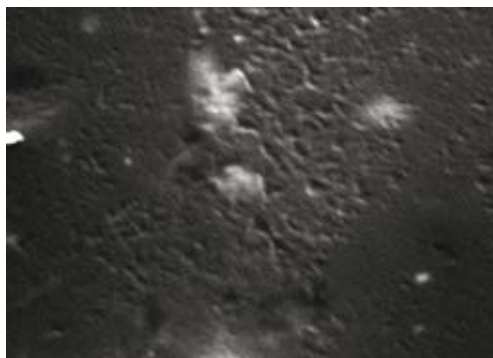
Fuente: presentación propia de los autores.

Figura 17. Asfalto 6000X con 1% icopor y 14% llanta (\emptyset no controlado)



Fuente: presentación propia de los autores.

Figura 18. Asfalto 6000X 1% de icopor ($\phi < 10 \mu\text{m}$) -14% llanta ($\phi < 40 \mu\text{m}$)



Fuente: presentación propia de los autores.

En las fotografías anteriores se puede ver la clara influencia de los polímeros en las características morfológicas del asfalto. En la Figura 15, correspondiente al asfalto del CIB original, se puede ver el aspecto arenoso de la muestra de estructura homogénea; en la Figura 16, que corresponde al asfalto modificado solamente con 1% de icopor, se distinguen fácilmente las partículas del polímero (granos brillantes) en el asfalto de aspecto menos arenoso y más plastificado que el original.

Finalmente, en las figuras 17 y 18 se observa la morfología del asfalto modificado con 1% de icopor y 14% de llanta; pero mientras en la Figura 17, que corresponde a una mezcla realizada sin controlar la granulometría de los polímeros, se ven zonas brillantes de polímero separado del ligante, en la Figura 18, que es la misma mezcla pero preparada con un polímero con tamaño de grano homogéneo, se observa un aspecto más uniforme.

El análisis con microscopía electrónica de barrido corroboró y detalló microscópicamente la morfología que se evidenciaba desde el análisis estereoscópico. Sólo en el asfalto original del CIB y en el modificado con granulometría polimérica controlada se evidencia homogeneidad, por lo que se puede afirmar que el asfalto de la Figura 18 será estable frente al almacenamiento y las temperaturas elevadas y conservará sus propiedades en el tiempo.

5. Conclusiones

La caracterización fisicoquímica permitió establecer que los vasos de icopor empleados como polímero modificador mantienen y mejoran las propiedades elásticas del ligante, mientras que el caucho de llanta molida mejora propiedades como la

susceptibilidad térmica, la resistencia a la fatiga, la inflamabilidad y la resistencia a los solventes.

De acuerdo con los resultados de este trabajo, el porcentaje óptimo de cada polímero para la modificación del asfalto convencional del CIB resultó ser de 1% de icopor y 14% de llanta, ya que esta dosificación generó un ligante modificado estable (respecto a las interacciones ligante-polímero) que, además de contener un porcentaje importante de llanta usada (y que contribuye a la solución de un grave problema ambiental), presenta propiedades fisicoquímicas adecuadas para su empleo en mezclas asfálticas MDC-2.

Los asfaltos del CIB, convencional y modificado, se clasifican como tipo sol-gel, según la caracterización química realizada; también se verificó la relación directa entre las propiedades fisicoquímica del ligante y su composición química. Sin embargo, los resultados indican que no se verificó un cambio significativo en la estructura química del ligante, pues el asfalto del CIB modificado obtenido es una mezcla física asfalto-polímero estable y homogénea.

La cantidad de la llanta adicionada al asfalto determina sus características fisicoquímicas y, por ende, el desempeño de las mezclas asfálticas elaboradas con este ligante. Entre tanto, el tamaño de partícula de la llanta y el icopor cuando son añadidos al asfalto como modificadores influyen directamente en la homogeneidad estructural del ligante y, por lo tanto, determinan la compatibilidad y estabilidad de las fases del ligante modificado.

La estereoscopia y la microscopia electrónica demostraron ser herramientas valiosas en el establecimiento de la morfología de los bitúmenes modificados, ya que permiten determinar si una mezcla es o no homogénea, estable y compatible.

Finalmente, los resultados del estudio indican que si se establece la dosificación y granulometría adecuada de cada polímero, es posible obtener un ligante asfáltico de calidad que, además de resultar más económico que los convencionales, puede emplearse en la pavimentación de vías primarias, secundarias y terciarias.

Referencias

- ARENAS, H. *Tecnología del cemento asfáltico*. 5a. ed. Cali: Fundación para Actividades de Investigación y Desarrollo, 2006.
- COLLINS, J. *et al.* Improved performance of paving asphalts by polymer modification. *Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists (AAPT)*. 1991, vol. 60, pp. 43-79.
- CORBETT, L. Relation between composition and physical properties of asphalt. *Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists (AAPT)*. 1970, núm. 39, pp. 481-491.
- DAQUAN, S. *et al.* Storage stability of SBS-modified road asphalt: Preparation, morphology, and rheological properties. *Petroleum Science and Technology*. 2006, vol. 24, pp. 1067-1077.

- FIGUEROA, A. *et al.* Análisis de un asfalto modificado con icopor y su incidencia en una mezcla asfáltica densa en caliente. *Ingeniería e Investigación*. 2007, vol. 3, pp. 5-15.
- FIGUEROA, A. y REYES, F. *Asfaltos modificados con poliestireno*. Bogotá: Universidad de la Salle, 2005.
- HESHMAT, A. *Polymer modifiers for improved performance of asphalt mixture*. Texas: Texas Transportation Institute, 1995.
- HOIBERG, A. *Bituminous materials*, vol. 2. Asfaltos. New York: John Wiley & Sons, 1965.
- INSTITUTO DE DESARROLLO URBANO (IDU) y UNIVERSIDAD DE LOS ANDES. *Estudio de las mejoras mecánicas de mezclas asfálticas con desechos de llantas*. Bogotá, 2002.
- MONTEJO, A. *Ingeniería de pavimentos, evaluación estructural, obras de mejoramiento y nuevas tecnologías*. Vol. 2. 3a ed. Bogotá: Universidad Católica de Colombia, 2006.
- OCAMPO, M.; CAICEDO, D., y GONZÁLEZ, D. *Estudio de las mejoras mecánicas de mezclas asfálticas con desechos de llantas*. Bogotá: Instituto de Desarrollo Urbano, 2007.
- OCAMPO, M.; CAICEDO, B. y GONZÁLEZ, D. Mezclas asfálticas mejoradas con caucho molido proveniente de llantas. *Revista de Ingeniería*. 2002, núm. 16: 175-80.
- PANAGIOTIS, F. Crumb rubber-bitumen interactions: Cold-stage optical microscopy. *Journal of Materials in Civil Engineering*. 2003, vol. 15, núm. 5, pp. 419-426.
- REYES, F. *Diseño racional de pavimentos*. Bogotá: Editorial de la Escuela Colombiana de Ingeniería, 2003.
- REYES, F.; MADRID, M. F. y SALAS, S. Mezclas asfálticas modificadas con un elastómero (caucho) y un elastómero (tiras de bolsa de leche) con asfalto 80-100. *Infraestructura Vial*. 2007, núm. 17, pp. 25-34.
- RODRÍGUEZ, R. *et al.* *Desarrollo de aditivos para asfaltos modificados con bajos contenidos de hule* [documento en línea]. México: Instituto Mexicano del Transporte, 2001. < <http://imt.mx/Espanol/Publicaciones/pubtec/pt160.pdf> > [Consulta: 17-04-2009].
- SHELL BITUMEN EUROPEAN TECHNICAL TEAM. *Shell bitumen handbook*. 15a ed. Virginia: American Society of Civil Engineering, 2004.
- WILSON, A. *et al.* Localization of the polymer phase in bitumen/polymer blends by field emission cryo-scanning electron microscopy. *Energy & Fuels*. 2000, vol. 14, pp. 575-584.
- YIP, M. y DALTON, D. *Organic chemistry in the laboratory*. 2a ed. New York: Van Nostrand, 1979.