

Asfalto venezolano modificado con polímero SBS

Autores: Lourdes Arias¹, Pablo Joskowicz¹, Ingrid Rojas¹,
Carlos Villegas¹, José M. Escobar¹ y Eleazar Colina²

(¹) PDVSA INTEVEP, urbanización Santa Rosa, sector El Tambor, Los Teques, Edo. Miranda, Venezuela. ariasls@pdvsa.com, joskowiczp@pdvsa.com;
Telfs. (0212) 3307549, 3307481, Fax. (0212) 3307723

(²) Universidad Centroccidental Lisandro Alvarado, Decanato de Ingeniería Civil, Barquisimeto, Edo. Lara, Venezuela. ecolina@ucla.edu.ve; Telf. (0416) 3532469

Organización patrocinante: **DELTAVEN S.A.**, Filial de Petróleos de Venezuela, S.A.

RESUMEN

Existen dos métodos para modificar asfaltos con polímeros (PMA): mecánico y químico. Se pueden encontrar tres morfologías distintas dependiendo de la concentración del polímero usado: 1) < 4%: el asfalto es la fase continua en la que el polímero está disperso y absorbiendo parte de los aceites, 2) > 7%: el polímero está plastificado por los aceites del asfalto, cuyas fracciones más pesadas están dispersas en la matriz polimérica y 3) \approx 5%: se pueden formar microestructuras con las dos fases continuas e interconectadas.

Con base en trabajos anteriores, se llevó a cabo un estudio para la modificación de un asfalto PG 70-22, utilizando como agentes modificadores un elastómero termoplástico (SBS) y azufre. Para ello se efectuó una reacción química en condiciones de alto corte. El proceso se dividió en tres fases: 1) mezcla asfalto/azufre con agitación a 300 rpm, 2) adición del SBS con alto cizallamiento a 3500 rpm, y 3) se culminó la mezcla con agitación a 300 rpm. Se utilizó el creep repetitivo (DSR) a 50% deformación y 70 °C para determinar el tiempo óptimo de mezclado. El tiempo total de mezclado fue de 7 horas, a una temperatura de 200 °C.

Con sólo añadir 2% de SBS y 0,5% de azufre (p/p), se logró obtener un asfalto modificado PG 82-22 estable y homogéneo, con una recuperación elástica (ASTM D6084) de 80%, ángulo δ de 78° y una viscosidad (ASTM D4402) de 1670 cP. Estas propiedades se traducen en un comportamiento más elástico del asfalto, capaz de disipar la energía generada por altas cargas y alto tránsito, resultando en pavimentos con mayor resistencia al ahuellamiento y la fatiga.

La mezcla asfáltica elaborada a 150 °C con granulometría TN19 - Tipo IV COVENIN y con cemento asfáltico PG 70-22 modificado con SBS y azufre (12M), diseñada con la metodología Marshall, cumplió con los requisitos establecidos en las especificaciones COVENIN 12-10 Provisional 97; consiguiéndose una estabilidad mayor respecto al asfalto no modificado, con un contenido de 5,38% de cemento asfáltico modificado y vacíos totales de 4,54%.

INTRODUCCIÓN

El asfalto es una mezcla de hidrocarburos alifáticos, nafténicos y aromáticos, con pequeñas cantidades de ácidos orgánicos, bases y compuestos heterocíclicos que contienen heteroátomos y algunos metales. Por muchos años este material ha sido utilizado en diferentes áreas, principalmente en la construcción de pavimentos y en la impermeabilización de superficies, gracias a sus propiedades viscoelásticas y a sus características hidrofóbicas.

Los factores externos a los que es expuesto el asfalto durante su vida de servicio y los procesos de calentamiento a los que es sometido, previo a la construcción de pavimentos, originan la pérdida progresiva de sus propiedades. Esto se traduce en fallas y reducción de la durabilidad de las carreteras. Las composiciones asfálticas usadas para la pavimentación de carreteras no siempre cumplen con todas las especificaciones para resolver las principales fallas, conocidas como deformación permanente o “rutting”, fisuramiento por fatiga y por baja temperatura.

Por tales razones, este material debe ser modificado. Esta alternativa permite mejorar algunas de sus propiedades, aumentar la cohesión y la adhesividad, aumentar el tiempo de vida útil del pavimento y disminuir los costos por operaciones de mantenimiento. Hoy en día, existen múltiples formas de mejorar las propiedades físicas del asfalto. La incorporación de aditivos como alternativa de proveer un asfalto de desempeño mejorado, es una de las vías más utilizadas. En términos prácticos esta alternativa se basa en la modificación por medio de reacciones químicas y variaciones en la composición del asfalto.

La incorporación de polímeros es la ruta más utilizada para la modificación del asfalto. Estas macromoléculas sólo interaccionan con la fracción malténica del asfalto y actúan como una segunda fase dispersa, por lo que originan aumento en la viscosidad del ligante, siendo capaces de mantener su microestructura y conferir sus características al bitumen. Los polímeros más empleados para el mejoramiento del asfalto son los copolímeros de estireno-butadieno (styrene-butadiene-styrene *SBS* y styrene-butadiene-rubber *SBR*), ya que poseen los requerimientos estructurales óptimos para modificar efectivamente al asfalto. A saber: poseen solubilidad aceptable y forman estructuras reticuladas que proporcionan buen desempeño al ligante.

Las desventajas del uso de polímeros como medio para el mejoramiento de las propiedades del asfalto frente a otras tecnologías de modificación, residen en su alto costo y en la solubilidad parcial en la matriz asfáltica. Sin embargo, el empleo de elementos que unen químicamente el polímero al asfalto es una opción muy efectiva a la hora de reducir la cantidad de polímero requerida y evitar posibles separaciones entre el material polimérico y el material asfáltico. Tales elementos son llamados agentes compatibilizantes o agentes vinculantes, algunos de ellos son: azufre, ácidos, resinas fenólicas, entre otros. De investigaciones anteriores [1-5] se conoce que la estabilidad de las mezclas polímero-asfalto se incrementa con la aditivación de agentes entrecruzantes tales como azufre.

Aunque la infraestructura vial comprende apenas entre 3% y 5% de asfalto, este material es determinante en las propiedades mecánicas del pavimento y generalmente el asfalto convencional no ofrece buen desempeño. No obstante, el mejoramiento de las

propiedades de los ligantes asfálticos representa una manera de prolongar el tiempo de vida del pavimento, y en nuestro país constituiría un área importante de investigación y desarrollo.

METODOLOGÍA DE TRABAJO

En este trabajo, para modificar el asfalto PG 70-22, se utilizó un elastómero termoplástico (SBS) y azufre. El sistema utilizado fue por medio de reacción química a través de un mezclador de alto corte. Este proceso de mezclado se dividió en tres fases: en la primera se mezcló el asfalto y azufre con un agitador de paletas inclinadas a 300 rpm, luego a la mezcla asfalto-azufre se adicionó el elastómero termoplástico SBS con un agitador de dispersión y desintegración a 3500 rpm, y finalmente se culminó con un agitador de paletas inclinadas a 300 rpm. El proceso total de mezclado tuvo una duración de siete horas (7 h) a una temperatura de 200 °C.

En la Figura 1, se presenta un esquema de la metodología empleada para la modificación de asfalto con el polímero SBS y azufre.

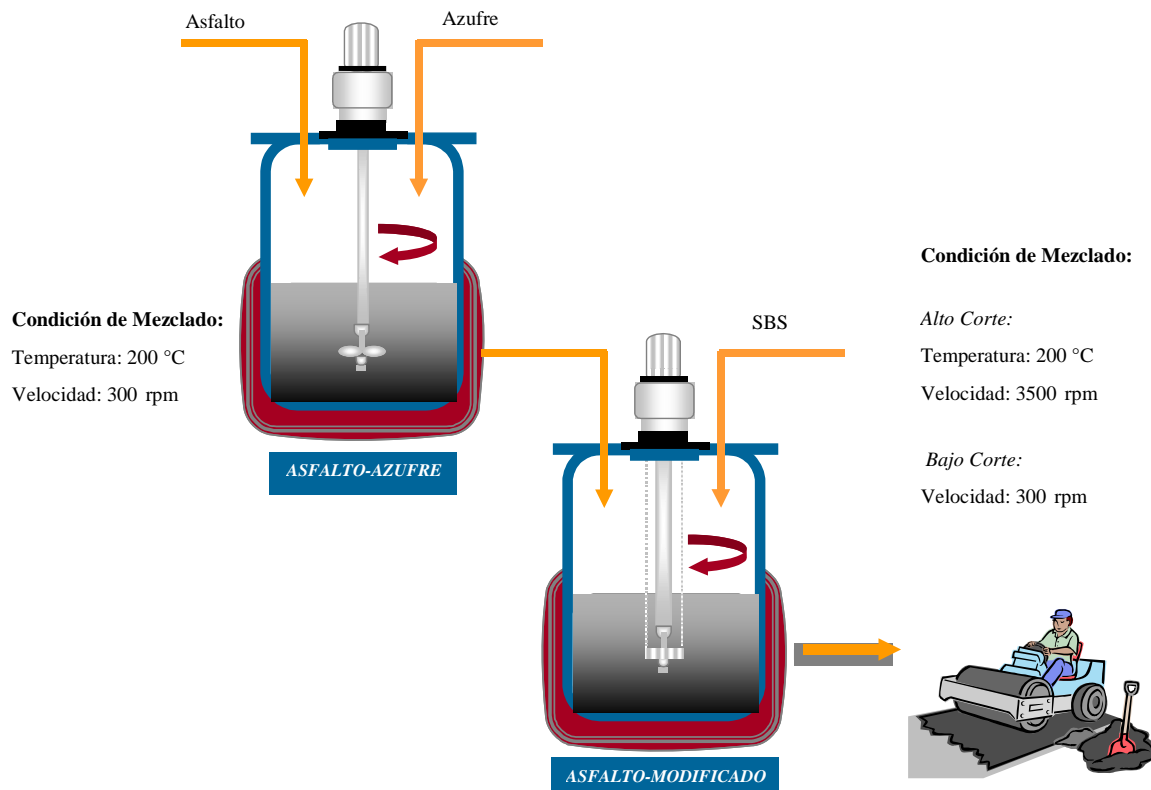


Fig. 1. Metodología experimental

Características físicas de los materiales utilizados

La compatibilidad entre el asfalto y el polímero es muy importante para asegurar que las propiedades de ambos sean transferidas al producto final para un buen desempeño a largo plazo. Sin embargo, la incompatibilidad y separación de fases durante el almacenaje es uno de los problemas más importantes en el asfalto modificado con polímero. Por ello, en este trabajo se utilizó el azufre como agente entrecruzante entre el asfalto y el polímero, el cual fue azufre elemental en forma sólida, en la Tabla 1, se muestra las propiedades físicas.

Tabla 1. Propiedades físicas del azufre.

Punto de Fusión(°C)	Punto de Ebullición (°C)	Temperatura Crítica (°C)	Cristal	Densidad (g/cm ³)
115,2	444,7	1041	Polisulfuro, rómbico, monoclinico (Inestable)	Líquido ≈ 2

En las Tablas 2 y 3, se muestran las propiedades físicoquímicas y reológicas de un asfalto PG 70-22, obtenido a partir de crudo venezolano de naturaleza nafténica.

El asfalto se conoce como un material viscoelástico, es decir, un material que se comporta como un sólido elástico o un líquido viscoso dependiendo de la tasa de deformación aplicada, el tiempo por el cual es mantenida y las condiciones de temperatura. A altas temperaturas o bajo condiciones de deformación permanente, el asfalto se comporta como un líquido viscoso que puede sufrir deformaciones plásticas o irreversibles. A bajas temperaturas o durante aplicaciones de deformación rápida, el asfalto actúa como un sólido elástico y puede recobrar su forma original si la deformación deja de aplicarse.

Tabla 2. Propiedades físicoquímicas del asfalto PG 70-22.

METODOLOGÍA	NORMA ASTM	RESULTADO
Penetración a 25 °C (100g, 5 s), dmm	D 5	75
Punto de Ablandamiento (agua destilada), °C	D 36	49
Viscosidad Absoluta a 60 °C (300 mmHg), Pa.s	D 2171	361
Viscosidad Cinemática a 135 °C, cSt	D 2170	519
Punto de Inflamación, °C	D 92	295
Ductilidad (5 cm/min), cm	D 113	> 100

Tabla 3. Propiedades reológicas del asfalto PG 70-22.

PROPIEDADES	RESULTADO	PROPIEDADES	RESULTADO	
Viscosidad Rotacional a 135 °C, Pa.s	0,553	Asfalto después de PAV	7°C	
Pérdida de Masa, %p/p	-0,826	G*.Sen(δ), máx 5,000 kPa	10°C	
Asfalto Original	46°C		13°C	
G*/Sen(δ), mín 1,00 kPa	52°C		16°C	
	58°C		19°C	5921
	64°C		22°C	4014
	70°C		25°C	2887
	76°C	Temperatura Límite, °C		20,3
	82°C	Asfalto después de PAV	0°C	
Temperatura Límite, °C	70,9	S máx 300 MPa a 60 s	- 6°C	59,9
Asfalto después de RTFO	46°C		-12°C	137
G*/Sen(δ), mín 2,20 kPa	52°C		-18°C	353
	58°C	Temperatura Límite, °C		-17,0
	64°C	Asfalto después de PAV	0°C	
	70°C	m mín 0,30 a 60 s	- 6°C	0,419
	76°C		-12°C	0,421
	82°C		-18°C	0,276
Temperatura Límite, °C	71,4	Temperatura Límite, °C		-16,5
		PG Real		PG 70-26
		PG SHRP		PG 70-22

Los polímeros utilizados para este trabajo fueron estireno-butadieno-estireno (SBS). En la Tabla 4, se muestran algunas propiedades físicas de los tres polímeros SBS empleados.

El SBS es conocido como un elastómero termoplástico obtenido mediante la copolimerización aniónica de estireno y butadieno. Los elastómeros termoplásticos son los aditivos más utilizados para la modificación del asfalto, se caracterizan por su ablandamiento al calentarse y por su endurecimiento al enfriarse sin cambios en sus propiedades.

Tabla 4. Propiedades físicas de los polímeros SBS.

Estireno (%)	Dibloque (%)	Estructura	Viscosidad Brookfield (cP)	Indice de Fluidez, (g/10min)	Dureza Shore A
30	12	Lineal	4000	<1	80
30	10	Radial	7500	<1	81
30	10	Mixta	N/D	<1	77

Métodos de evaluación fisicoquímica y reológica

En la Tabla 5, se enumeran las propiedades fisicoquímicas y sus respectivas metodologías utilizadas para caracterizar asfaltos.

Tabla 5. Métodos de evaluación fisicoquímica.

Propiedades	Método ASTM
Penetración a 25 °C (100 g, 5 s), dmm	D-5 [6]
Punto de Ablandamiento, °C	D-36 [7]
Viscosidad Absoluta a 60 °C (300 mmHg), Pa.s	D-2171 [8]
Viscosidad Cinemática a 135 °C, cSt	D-2170 [9]
Punto de Inflamación, °C	D-92 [10]
Recuperación Elástica, %	D-6084 [11]

A continuación se presenta una breve descripción de cada metodología referida en la Tabla 5.

Penetración: Se determina la distancia que una aguja normalizada penetra verticalmente una muestra de asfalto bajo ciertas condiciones específicas de carga y tiempo, a una temperatura de 25 °C. Los resultados se expresan en décimas de milímetros.

Punto de ablandamiento: El método de ensayo utiliza un aparato de anillo y bola, para determinar el punto de ablandamiento de materiales asfálticos en un intervalo de temperatura comprendido entre 30 °C y 200 °C.

Viscosidad absoluta: La viscosidad absoluta se determina empleando viscosímetros capilares, a una temperatura de 60°C y al vacío. El equipo está conformado por un baño adecuado para la inmersión del viscosímetro, un sistema de vacío que permite reducir y mantener la presión dentro del viscosímetro en 300 mmHg y un cronómetro graduado en divisiones de 0,1 segundos o menos para determinar el tiempo que tarda la muestra en pasar a través de cada intervalo del capilar.

Viscosidad cinemática: Determina el grado de fluidez de un material asfáltico. Se ensaya a 135 °C y mide el tiempo requerido para que el asfalto fluya, a través de un viscosímetro capilar que sólo requiere de la gravedad para que este fluya.

Punto de Inflamación: Se determina la temperatura más baja a la cual se separan, con suficiente concentración, los componentes volátiles del material, como para que se inflamen en presencia de una llama.

Recuperación elástica: Para determinar la recuperación elástica se utilizó un ductilómetro semi-automático. Las condiciones de ensayo utilizadas fueron: 25 °C, 5 cm/min, elongación de muestra igual a 10 cm (procedimiento A) con un tiempo de recuperación de 60 minutos.

Prueba de estabilidad: Para realizar dicha prueba se utiliza un recipiente cilíndrico de 2,5 cm de diámetro y 12 cm de altura de acero inoxidable, dividido en tres secciones en el plano vertical. Se llena el recipiente con la muestra de asfalto hasta el tope, se cierra el mismo con una tapa roscada diseñada para tal fin. Se coloca el recipiente en un horno a 163 °C por 48 horas, luego se retira y se somete a enfriamiento en un refrigerador por 6 horas.

Transcurridas las 6 horas se procede a desmontar el cilindro, descartando la sección central. Las secciones superior (tope) e inferior (fondo) se someten a ensayo de punto de ablandamiento y reometría oscilatoria.

Se considera que una mezcla es estable si la diferencia entre punto de ablandamiento de las muestras de tope y fondo no es mayor a 2 °C [1]. Adicionalmente, si las curvas de módulo complejo (G^*) y ángulo de fase de las muestras de tope y fondo se superponen, se considera que no hubo separación de fase en la mezcla.

Por otro lado, el comportamiento reológico de los asfaltos se determina a través de la evaluación SHRP (Strategic Highway Research Program), la cual emplea diferentes metodologías para determinar los grados de comportamiento en el asfalto, establecido en la norma ASTM D6373 [12]. En la Tabla 6 se presentan las propiedades y metodologías empleadas.

Tabla 6. Métodos de evaluación reológica.

Propiedades	Método
Viscosidad Rotacional a 135 °C, Pa.s	ASTM D-4402 [13]
Pérdida de Masa, (% p/p)	ASTM D-2872 [14]
Asfalto Virgen	
$G^*/\text{Sen}(\delta)$, mín 1,00 kPa, Temp. Ensayo, °C @ 10 rad/s	ASTM D-7175 [15]
Asfalto después de RTFO	
$G^*/\text{Sen}(\delta)$, mín 2,20 kPa, Temp. Ensayo, °C @ 10 rad/s	ASTM D-7175 [15]
Asfalto después de PAV	
$G^*.\text{Sen}(\delta)$, máx 5000 kPa, Temp. Ensayo, °C @ 10 rad/s	ASTM D-7175 [15]
Resistencia a la flexión S máx 300 MPa, m mín 0,300 Temp. Ensayo, °C @ 60 s	ASTM D-6648 [16]
Grado de Desempeño SHRP	ASTM D-6373 [12]

Los equipos utilizados para determinar los parámetros establecidos en las normas son los siguientes:

Viscosidad Rotacional: El viscosímetro rotacional consiste en un cilindro coaxial que mide la viscosidad mediante el torque necesario para mantener la velocidad constante en un eje (spindle) sumergido en una muestra a temperatura constante. La especificación de ligantes requiere una viscosidad menor de 3 Pa.s, asegurando que el

ligante especificado pueda ser manipulado y bombeado en la refinería, terminales y plantas de mezclado en caliente [17].

Reómetro de Corte Dinámico (DSR): El reómetro de corte dinámico de deformación constante es utilizado para obtener la relación $G^*/\text{Sen}(\delta)$, tanto al asfalto virgen como al residuo obtenido por RTFOT (Rolling Thin Film Oven Test), empleando platos paralelos de 25 mm con una deformación de 12,0% y 10,0% respectivamente, y frecuencia de 10 rad/s. Los valores límites de $G^*/\text{Sen}(\delta)$ para el asfalto virgen es de 1,00 kPa y 2,20 kPa después del RTFO. Para el asfalto obtenido después del PAV (Pressure Aging Vessel) se utilizan platos paralelos de 8 mm, deformación del 1,0% y frecuencia de 10 rad/s para obtener el producto $G^*.\text{sen}(\delta)$, el cual presenta como valor límite 5000 kPa.

Horno rotatorio de película delgada: El horno rotatorio de película delgada RTFO (Rolling Thin Film Oven) es empleado para medir el efecto de calor y aire de una muestra virgen de asfalto y esto consiste en un envejecimiento por rotación de una película delgada de muestra de asfalto a través de inyección de aire y una temperatura de 163 °C por un periodo de 85 minutos. Este procedimiento se realiza no sólo con la finalidad de determinar la pérdida de masa (%p/p) de la muestra sino también en la obtención del residuo para ser sometido a un envejecimiento severo por medio de un recipiente a presión (PAV) y para la determinación a la deformación permanente.

Recipiente de envejecimiento a presión: El recipiente a presión PAV (Pressure Aging Vessel) es utilizado para el envejecimiento acelerado de una muestra de asfalto (obtenida del horno RTFO), por medio de aire presurizado a 2,10 MPa y temperatura de 100 °C, por un período de 20 horas. La muestra obtenida se emplea para determinar la temperatura límite a la fatiga y la realización de las vigas de asfaltos empleada en el reómetro de flexión.

Reómetro de flexión: El reómetro de flexión “Bending Beam Rheometer” (BBR) es empleado para obtener los parámetros S y m determinados a bajas temperaturas (menores a 0 °C) por un periodo de 60 segundos de carga. Se prepara una viga de asfalto de dimensiones conocida ($6,35 \pm 0,05$ mm de espesor, $12,70 \pm 0,05$ mm de ancho y $127,0 \pm 5,0$ mm de largo) se soporta en dos puntos a los extremos y se somete a una carga en el centro de 100 g por 240 segundos.

Métodos de evaluación Marshall para el diseño de mezclas asfálticas en caliente

Se llevó a cabo el diseño de mezclas mediante el método Marshall (AASHTO T245) para determinar el contenido óptimo de asfalto para los ligantes estudiados. Este método utiliza probetas de 64 mm de espesor x 102 mm de diámetro, compuestas por la misma composición de agregados, pero con diferentes contenidos de ligantes asfálticos. Los datos obtenidos del diseño de mezclas permiten establecer la relación de vacíos-densidad y estabilidad-flujo de las muestras compactadas. Las propiedades medidas fueron comparadas con las especificaciones COVENIN.

Se diseñó una mezcla patrón de granulometría TN19 y Tipo IV COVENIN (simultáneamente) con el asfalto original PG 70-22 a temperaturas de mezclado y compactación de 150 °C-135 °C, con la finalidad de obtener datos comparativos con las mezclas modificadas. Posteriormente se diseñaron 2 mezclas asfálticas con ligante 12M

SBS lineal con temperaturas de mezclado y compactación de 150 °C - 135 °C y 175 °C - 160 °C respectivamente.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se realizó un total de 16 mezclas con la finalidad de modificar un asfalto PG 70-22, por medio de la adición de un elastómero termoplástico SBS y Azufre como agente entrecruzante, para lograr obtener un asfalto más duro pero más flexible capaz de resistir altas cargas (tránsito pesado), los parámetros deseados fueron: ángulo de fase <math><75^\circ</math>, grado PG 76, recuperación elástica > 70% y viscosidad rotacional a 135 °C <math>< 3000</math> cP. Las condiciones de mezclado fueron alto corte combinadas con bajo corte a temperatura de 200 °C. Las variables de monitoreo fueron: grado PG, ángulo de fase, recuperación elástica y viscosidad rotacional.

Para determinar el tiempo óptimo de mezclado se utilizó como parámetro el creep repetitivo, a 50% deformación y temperatura a 70 °C. En la Figura 2, se muestra cómo la curva de deformación en función del tiempo va disminuyendo a medida que va aumentando el tiempo de mezclado.

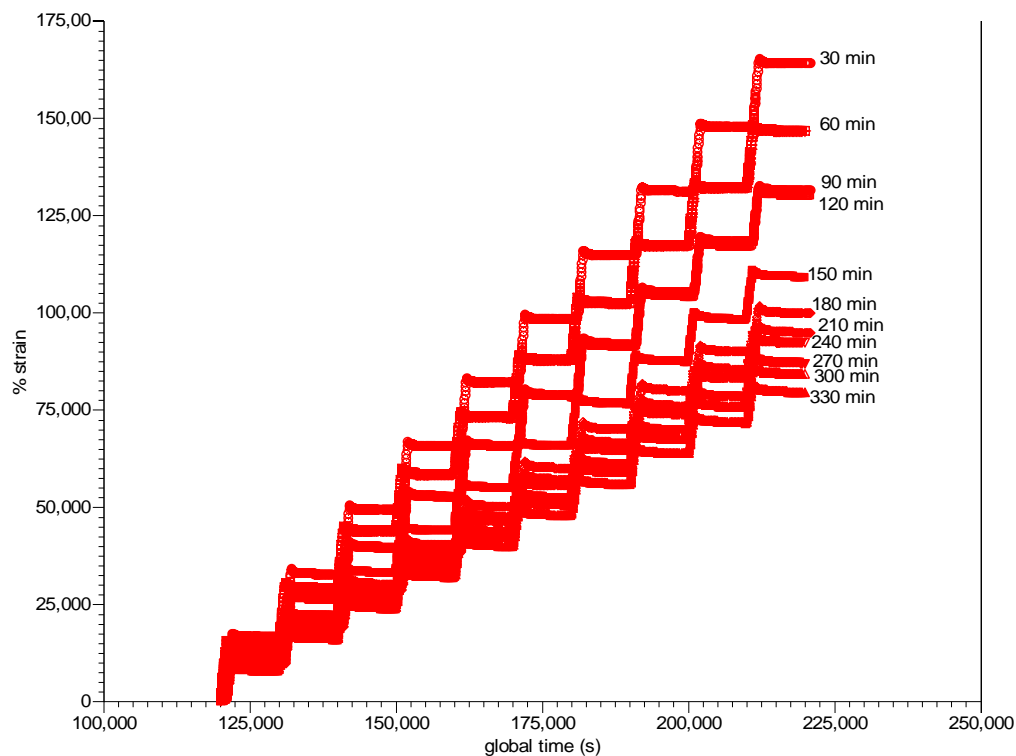


Fig.2. Curvas de Creep repetitivo en función del tiempo de reacción Asfalto-Azufre-SBS.

En la Tabla 7, se presentan los valores obtenidos de las diferentes mezclas estudiadas, donde el valor máximo de Azufre utilizado fue de 2%p/p, debido a dos razones: en primer lugar se utilizó azufre porque este elemento le proporciona al asfalto dureza aumentando en gran medida el grado PG y; en segundo lugar el contenido máximo de azufre utilizado fue de 2% debido a que las mezclas de asfalto con alto porcentaje de azufre (a altas temperaturas) reaccionan formando enlaces C-S y deshidrogenación, los cuales generan desprendimiento de H₂S por encima de 100 ppm por un tiempo mayor de 7 horas. Referente al polímero SBS se estableció como valor máximo el 2%p/p por razones de costo.

Tabla 7. Valores de monitoreo de las mezclas Asfalto-Azufre-SBS.

Muestra	% Azufre	% Polímero	Grado PG de Alta	Angulo de Fase	Recuperación Elástica (%)	Viscosidad Rotacional (cP)
MEZCLA 1M	2	2	96 (82)	68	89	4800
MEZCLA 2M	2	1	89 (82)	75	N/D	N/D
MEZCLA 3M	0,5	1	N/D	N/D	N/D	N/D
MEZCLA 4M	1	1	81 (76)	80	66	N/D
MEZCLA 5M	1	1,5	84 (82)	80	70	N/D
MEZCLA 6M	0,8	2	83 (82)	79	72	1830
MEZCLA 7M	0,5	2	81 (76)	82	65	N/D
MEZCLA 8M	0,3	1,5	80 (76)	80	63	1375
MEZCLA 9M	0,3	2	86 (82)	81	68	1605
MEZCLA 10M	0,5	1,5	85 (82)	80	75	1560
MEZCLA 11M	0,8	2	89 (82)	76	84	2137
MEZCLA 12M	0,5	2	85 (82)	78	82	1671
MEZCLA 13M	0,5	2	78 (76)	79	55	1337
MEZCLA 14M	0,5	2	81 (76)	77	68	1543
MEZCLA 15M	0,5	2	85 (82)	76	48	2875
MEZCLA 16M	0,5	2	85 (82)	77	77	1675

A continuación se presenta una breve descripción de las mezclas.

Las mezclas 1M a 7M no cumplieron con los objetivos planteados, ya que resultaron con alto grado PG, alto ángulo de fase o baja recuperación elástica. En el caso particular de la mezcla 3M, no se determinaron las propiedades debido a que no se observaron cambios significativos en la curva de creep repetitivo respecto al comportamiento de la mezcla asfalto-azufre. Por tales razones, se procedió a realizar otras mezclas con diferentes condiciones (tiempos de mezclado).

De la mezcla 8M hasta la 12M se aumentó el tiempo de mezclado a bajo corte (posterior al alto corte), debido a que un tiempo más prolongado de reacción contribuyó a mejorar las propiedades como ángulo de fase y recuperación elástica; ésto fue evidenciado por una disminución apreciable de la pendiente de la curva de creep repetitivo. Entre esas mezclas, la que mostró un mejor balance de propiedades fue la 12M, dado que a pesar que el grado PG resultante estuvo por encima del esperado, presentó la mayor recuperación elástica y más baja viscosidad rotacional.

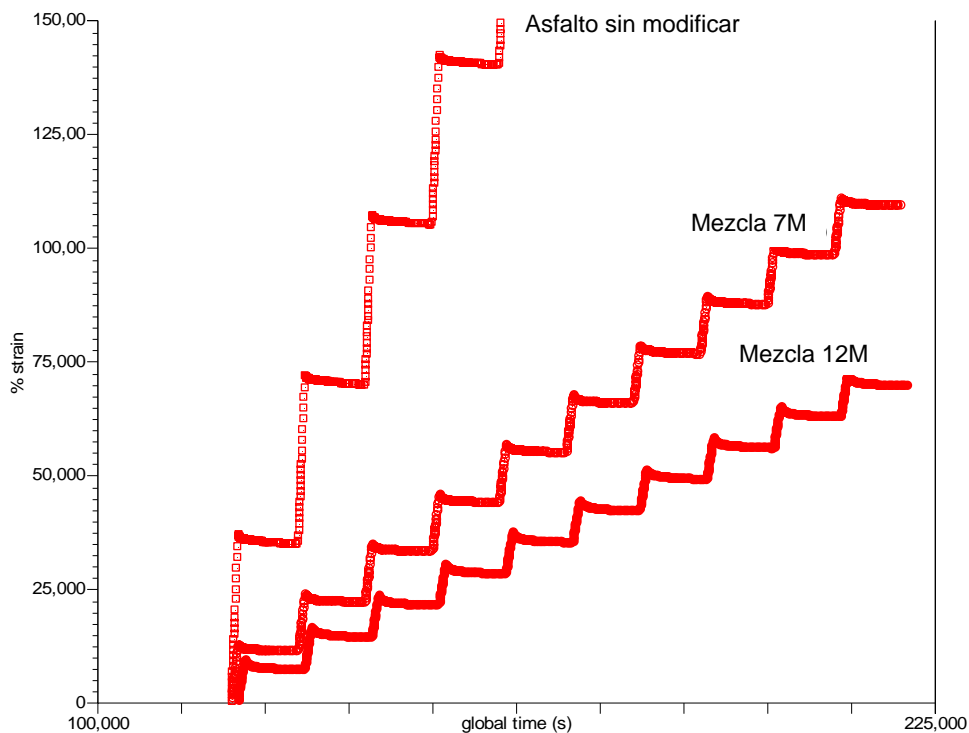


Fig.3. Curvas de Creep repetitivo de las mezclas 7M y 12M.

Con la finalidad de disminuir el grado de desempeño del ligante a un asfalto PG-76 y aumentar la recuperación elástica, se procedió a realizar cambios en las condiciones de mezclado, las cuales se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 8. Condiciones de mezclado para las mezclas 13M, 14M, 15M y 16M.

MEZCLA	CONDICIONES DE MEZCLADO
13M	Fase I: Asfalto + Azufre (T = 155°C, v = 300 rpm); Fase II: Asfalto/Azufre + SBS (T = 185°C, v = 3500 rpm); Fase III: Mezcla (T = 185°C, v = 300 rpm)
14M	Fase I: Asfalto + Azufre (T = 155°C, v = 300 rpm); Fase II: Asfalto/Azufre + SBS (T = 200°C, v = 3500 rpm); Fase III: Mezcla (T = 200°C, v = 300 rpm)
15M	Fase I: Asfalto + SBS (T = 185°C, v = 3500 rpm); Fase II: Asfalto/SBS + Azufre (T = 200°C, v = 3000 rpm)
16M	Fase I: Asfalto + SBS (T = 185°C, v = 3500 rpm); Fase II: Asfalto/SBS (T = 185°C, v = 300 rpm); Fase III: Asfalto + Azufre (T = 200°C, v = 300 rpm); Fase IV: Asfalto/SBS + Asfalto/Azufre (T = 200°C, v = 300 rpm)

Las condiciones empleadas en las mezclas 13M y 14M para la incorporación del azufre y el polímero permitieron obtener un asfalto modificado con un grado de desempeño de PG 76. No obstante, la recuperación elástica de los ligantes fue baja (mezcla 13M \Rightarrow 55% y mezcla 14M \Rightarrow 68%) en comparación con la meta planteada. Este resultado desfavorable se puede atribuir a la baja temperatura empleada para la reacción asfalto-azufre (155 °C), la cual permite la formación de compuestos aromático-polares que no forman enlaces con el polímero y no contribuyen a impartir elasticidad al ligante. Caso contrario se presenta con la mezcla 12M, la temperatura empleada para la incorporación del azufre en el asfalto (200 °C) favorece la formación de asfaltenos y la formación de enlaces con el polímero (SBS), con la subsiguiente mejora de la recuperación elástica del ligante.

La mezcla 15M se realizó bajo una metodología diferente (ver Figura 5), como primer paso se llevó a cabo la mezcla asfalto-SBS y luego se adicionó el azufre a las condiciones mostradas en la Tabla 8. Para esta mezcla, se observó la formación de grumos en el asfalto después de la incorporación del azufre. Esto puede atribuirse a la formación de compuestos termoestables, producto de la reacción entre el material polimérico y el azufre (posible vulcanización del SBS). La baja recuperación elástica que presentó esta mezcla puede ser consecuencia de ello.

La mezcla 16M también se realizó bajo otro esquema, como primer paso se elaboraron dos mezclas (asfalto-SBS y asfalto-azufre) a las condiciones mostradas en la Tabla 8. Las propiedades determinadas (recuperación elástica, viscosidad rotacional y ángulo de fase) para este ligante fueron similares al asfalto de la mezcla 12M, ya que las condiciones de reacción asfalto-azufre y asfalto-SBS-azufre fueron las mismas; sólo se modificó la forma de incorporar los aditivos.

La metodología de trabajo seleccionada se basó en las patentes: US Pat. 7.037.961 (Rivas, et al.) "Method for Preparation of Asphalt Composition", US Pat. 5.672.642, William A. Gross "Compatible Asphalt-Polymer Blends" y US Pat. 6.569.351 B1 (Gaylor

Baumgardner et al.) “Accelerator-Gel Additive for use in the Production of Polymer-Modified Asphalt”

Una vez evidenciado el hecho de que la mezcla 12M era la que ofrecía el mejor balance en las propiedades de monitoreo seleccionadas, se procedió a compararla con dos asfaltos comerciales modificados con polímeros, con el fin de establecer su similitud respecto a ellas. Adicional a las propiedades de monitoreo, se observaron las curvas del creep repetitivo y el grado de dispersión mediante microscopía de fluorescencia.

En la Tabla 9, se observa que la mezcla 12M resultó en un asfalto modificado similar al comercial PG 82-22. Dicha mezcla presentó una diferencia respecto al asfalto comercial en el ángulo de fase de 11% mayor, una recuperación elástica de 5% menor y una viscosidad rotacional 21% menor. Este resultado se considera satisfactorio por presentar pequeñas diferencias en el parámetro de recuperación elástica y al mismo tiempo una viscosidad significativamente menor, la cual permitirá una menor temperatura de mezclado y compactación en el proceso de pavimentación.

Cabe destacar que un asfalto convencional posee típicamente un ángulo de fase superior a los 82°, mientras que un asfalto modificado con polímero presenta valores en el ángulo de fase menores a 80°, esta disminución dependerá no sólo de la cantidad de polímero incorporado al asfalto, sino también de las condiciones de mezclado. Una disminución de este parámetro en los asfaltos modificados indica un aumento en la componente elástica (G') del módulo de corte complejo [18].

Tabla 9. Valores de monitoreo de la mezcla 12M y dos asfaltos comerciales

Muestra	% Azufre	% Polímero	Grado PG de Alta	Angulo de Fase	Recuperación Elástica (%)	Viscosidad Rotacional (cP)
MEZCLA 12M	0,5	2	85 (82)	78	82	1671
PG 76-22 comercial	N/D	N/D	80 (76)	78	75	1302
PG 82-22 comercial	N/D	N/D	87 (82)	70	86	2108

En la Figura 4, se presenta el comportamiento del asfalto original, mezcla 12M y los dos asfaltos comerciales modificados con polímero, ante ciclos repetitivos de deformación (1 segundo) seguidos de periodos de recuperación (9 segundos), el barrido fue realizado a una temperatura de 70 °C, 50% de deformación.

Se observa como la pendiente del creep repetitivo (resultante de la deformación acumulada) disminuye en los asfaltos modificados respecto al original. La mezcla 12M presentó una deformación permanente intermedia entre los dos asfaltos comerciales, esto es una consecuencia de los valores obtenidos en la recuperación elástica mostrada en la tabla anterior. Es decir, un asfalto que presente un alto porcentaje de recuperación elástica presentará una pendiente baja en los gráficos del creep repetitivo, resultando en una mayor resistencia a la deformación permanente o “rutting”.

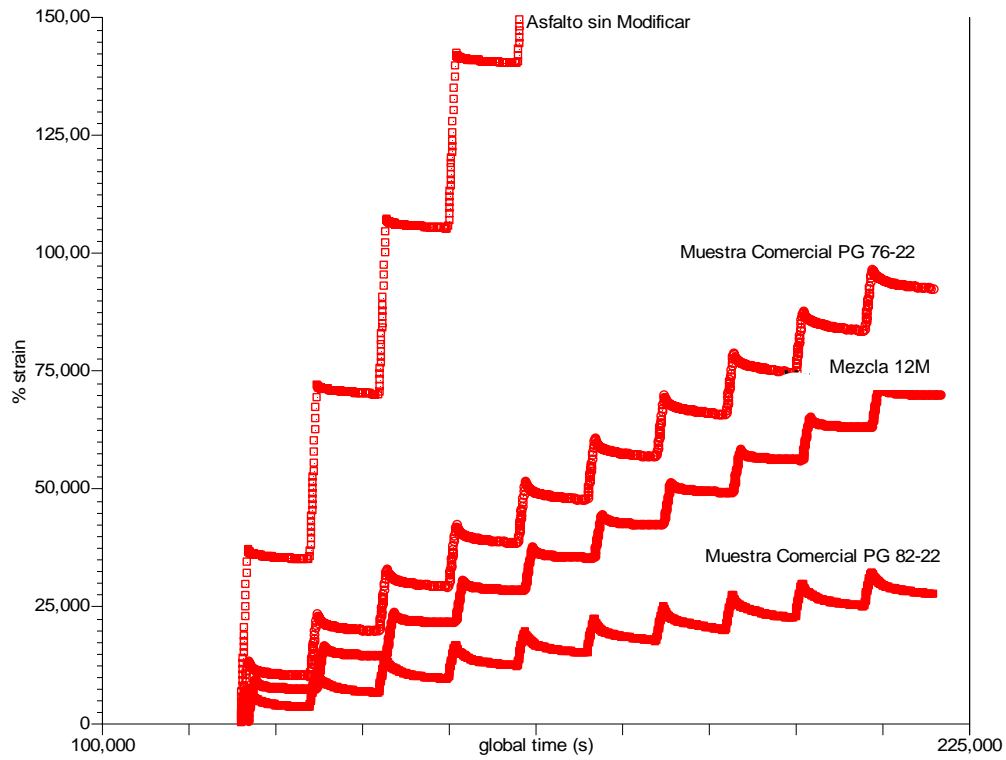


Fig.4. Curvas de Creep repetitivo de la mezcla 12M y de dos asfaltos modificados comerciales



Mezcla 12M



Comercial PG 76-22



Comercial PG 82-22

Fig.5. Microfotografías de fluorescencia de la mezcla 12M y de dos asfaltos modificados comerciales (aumento 400X)

En las micrografías mostradas en la Figura 5, se observa claramente diferencias en el grado de dispersión del polímero SBS (puntos amarillos) de la mezcla 12M en comparación con los asfaltos comerciales, en los cuales las partículas son más finas y su imagen más homogénea. Tal como se señala en la literatura [19], para que exista una buena estabilidad en la mezcla es necesario que se forme una red tridimensional muy fina, que no es el caso observado para la mezcla 12M, la cual se forma mediante el entrecruzamiento en los dobles enlaces carbono-carbono de las cadenas de poli-butadieno en las moléculas de SBS debido a la presencia de azufre a través del mecanismo de radicales libres.

Con el propósito de validar el método de modificación de asfalto utilizado en el laboratorio para la producción de la mezcla 12M, se procedió a realizar réplicas de la reacción con tres analistas distintos. Las desviaciones estándar obtenidas para todas las propiedades estuvieron siempre por debajo de los valores límite establecidos en la reproducibilidad de los métodos de análisis según las normas ASTM. Por tal razón se considera que la metodología de mezclado utilizada es reproducible y su variabilidad dependerá sólo de la calidad de los insumos y del control de las variables del proceso (temperatura, agitación, secuencias de adición de los insumos y tiempo de reacción).

Tabla 10. Resultados de ensayo SARA por TLC/FID del asfalto original y la mezcla 12M.

Compuestos (% p/p)	Asfalto PG 70-22 (original)	Mezcla 12M
Saturados	7	7
Aromáticos	31	34
Resinas	53	51
Asfaltenos	9	8

Según han reportado otros autores en la literatura [19], la reacción entre el asfalto y el azufre ocurre dentro de los centros aromáticos (Ar) y nafténicos en las moléculas de asfalto, dando origen al incremento de la relación asfaltenos/resinas y a la formación de estructuras de azufre tales como Ar-SS-Ar y/o Ar-(S)_x-Ar. Por lo que asumen que las partículas finas del SBS son encapsuladas por algunos compuestos aromáticos en el asfalto, a través de enlaces sulfuro (SS) o polisulfuro (S_x), mejorando la compatibilidad con el asfalto. Como puede deducirse de la Tabla 10, en este trabajo la relación asfaltenos/resinas se mantuvo prácticamente constante para la mezcla 12M en comparación con el asfalto original; sin embargo, dicha mezcla presentó una excelente estabilidad y propiedades elásticas mejoradas respecto al asfalto original.

Al comparar las propiedades de las mezclas 12M con los tres tipos de SBS se tiene que la mayor recuperación elástica la originó el SBS radial; sin embargo, esta mezcla fue la que presentó la mayor viscosidad rotacional (15% por encima de la de la mezcla con

SBS lineal). Por su parte, el SBS mixto no mostró ventajas significativas en las propiedades, en comparación con la mezcla 12M preparada con SBS lineal. Si bien las tres mezclas resultaron en el mismo grado de desempeño de alta y baja temperatura (PG 82-22), se seleccionó a la mezcla 12M con SBS lineal como la más idónea por ser más fácil de manipular, ver Tablas 11, 12 y 13.

Tabla 11. Propiedades reológicas de la mezcla 12M con SBS lineal, radial y mixto.

PROPIEDADES		Mezcla 12M SBS Lineal	Mezcla 12M SBS Radial	Mezcla 12M SBS Mixto
Viscosidad Rotacional a 135 °C, cP		1671	1929	1800
Pérdida de Masa, %p/p		-0,410	-0,444	-0,343
Asfalto Original				
G*/Sen(δ), mín 1,00 kPa	76°C	2,384	2,623	2,576
	82°C	1,370	1,487	1,448
	88°C	0,783	0,850	0,830
Temperatura Límite, °C		85,4	86,3	86,0
Asfalto después de RTFO				
G*/Sen(δ), mín 2,20 kPa	76°C	5,739	6,726	5,742
	82°C	3,354	4,068	3,321
	88°C	1,972	2,371	1,933
Temperatura Límite, °C		86,8	89,0	86,6
Asfalto después de PAV				
G*.Sen(δ), máx 5,000 kPa	16°C	6260		
	19°C	4754	7521	7235
	22°C	3532	5404	5489
	25°C		4077	4000
Temperatura Límite, °C		21,4	23,0	22,8
Asfalto después de PAV				
S máx 300 MPa a 60 s	- 6°C	75,4		
	-12°C	170	148	146
	-18°C	359	275	267
	-24°C		449	575
Temperatura Límite, °C		-16,5	-19,4	-18,5
Asfalto después de PAV				
m min 0,30 a 60 s	- 6°C	0,410		
	-12°C	0,313	0,318	0,315
	-18°C	0,260	0,266	0,272
	-24°C		0,209	0,185
Temperatura Límite, °C		-14,2	-14,1	-14,2

Tabla 12. Grado de desempeño de la mezcla 12M con SBS lineal, radial y mixto.

Grados PG	Mezcla 12M SBS Lineal	Mezcla 12M SBS Radial	Mezcla 12M SBS Mixto
PG Real	PG 85-24	PG 86-24	PG 85-24
PG SHRP	PG 82-22	PG 82-22	PG 82-22

Tabla 13. Propiedades físicoquímicas de la mezcla 12M con SBS lineal, radial y mixto.

PROPIEDADES	Mezcla 12M SBS Lineal	Mezcla 12M SBS Radial	Mezcla 12M SBS Mixto
Penetración a 25 °C (100g, 5s), dmm	45	41	45
Punto de Ablandamiento (agua), °C	60,3	67,6	58,3
Viscosidad Absoluta a 60 °C (300 mmHg), Pa.s	2024	3538	2585
Viscosidad Cinemática a 135 °C, cSt	1227	1393	1358
Punto de Inflamación COC, °C	265	273	259
Recuperación Elástica a 25 °C, %	82	86	81

Una vez comparados los tres tipos de SBS en cuanto a propiedades reológicas y físico-químicas, se procedió a determinar su estabilidad al almacenamiento a altas temperaturas (163 °C) por tiempo prolongado (48 h). Los resultados indicaron (Tabla 14) que tanto el SBS lineal como mixto dieron lugar a mezclas estables, mientras que el SBS radial presentó una diferencia de temperatura de ablandamiento entre tope y fondo mayor de 2 °C [1], por lo cual se asume que la mezcla preparada con dicho polímero no es estable. La diferencia de temperatura observada para la mezcla 12M con SBS radial, se debe a que el polímero hinchado (menos denso que el asfalto) migra hacia la superficie del tubo de ensayo luego de la separación de fase; es por ello también que la muestra del tope tiene un punto de ablandamiento mayor, dada la mayor concentración de SBS en dicha muestra [20].

Tabla 14. Valores del punto de ablandamiento de tope y fondo en la prueba de estabilidad de la mezcla 12M con SBS lineal, radial y mixto.

Prueba de Estabilidad (Punto de Ablandamiento, °C)	Mezcla 12M SBS Lineal	Mezcla 12M SBS Radial	Mezcla 12M SBS Mixto
Tope	63,4	68,2	63,8
Fondo	63,8	64,7	64,1
<i>Diferencia</i>	<i>0,4</i>	<i>3,5</i>	<i>0,3</i>

Por otra parte, también se verificó la estabilidad de la mezcla 12M con SBS lineal mediante la determinación del módulo complejo G^* y el ángulo de fase δ , para las muestras de tope y fondo en un barrido de frecuencias en el reómetro DSR (Figura 6). Es evidente que las curvas para las muestras del tope y el fondo prácticamente se superponen, lo que indica un comportamiento reológico muy similar para ambas muestras, por lo cual se asume que la mezcla 12M con SBS lineal es estable al almacenamiento a alta temperatura.

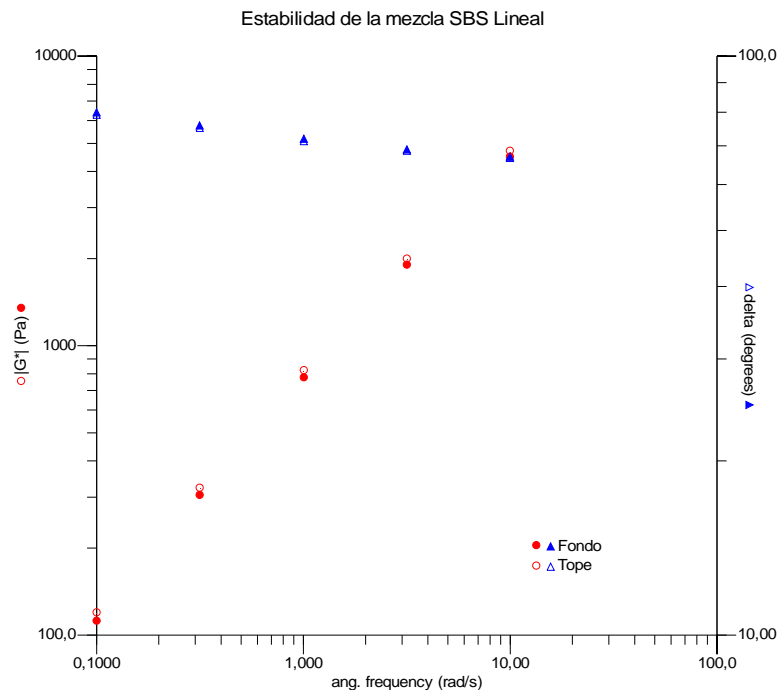


Fig. 6. Variación del módulo complejo y el ángulo δ respecto a la frecuencia, a 70 °C de muestra de tope y fondo en la prueba de estabilidad de la mezcla 12M con SBS lineal.

En la Figura 7, se observan las micrografías de la mezcla 12M con los tres tipos de SBS utilizados. La mezcla 12M con SBS lineal muestra una mejor dispersión del SBS en la matriz asfáltica, ya que los tamaños de las partículas son más pequeños en comparación con las mezclas con SBS radial y mixto. Es claro que se requiere someter las mezclas a esfuerzos cortantes mayores por un periodo de tiempo más prolongado que el utilizado en este trabajo.

A pesar de no haber alcanzado un alto grado de dispersión en las mezclas, éstas resultaron estables al almacenamiento a alta temperatura, por lo que se asume que las partículas de SBS se encuentran enlazadas a las cadenas carbonadas del asfalto.

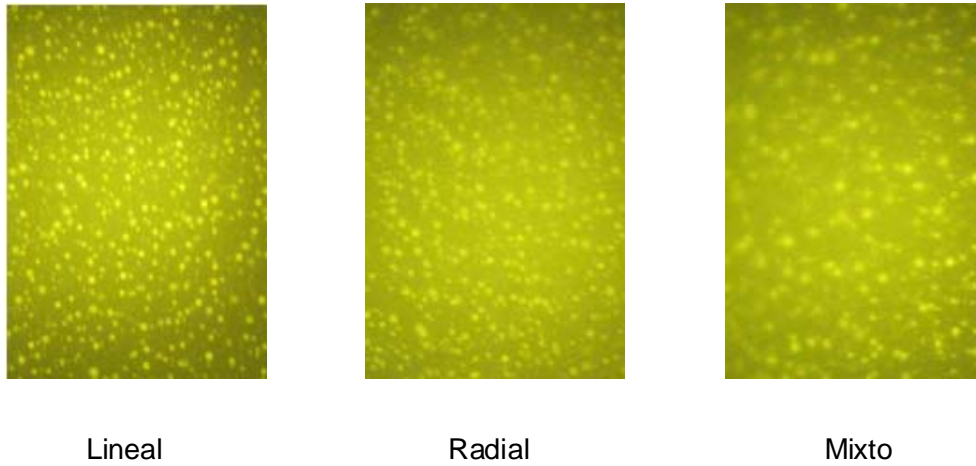


Fig.7. Microfotografías de fluorescencia de mezclas 12M con SBS de distinta microestructura: lineal, radial y mixta (combinación de lineal y radial). (Aumento 400X)

Para garantizar que las mediciones reológicas fuesen realizadas bajo el régimen viscoelástico lineal se procedió a efectuar barridos de deformación en el equipo reómetro de corte dinámico a las mezclas 12M (SBS lineal, radial y mixto) y un asfalto comercial modificado con polímero. En las Figuras 8a y 8b, se puede observar que al someter las muestras a porcentaje de deformación por encima del 5%, el módulo complejo y el ángulo de fase permanecen constantes, es decir presentan un comportamiento viscoelástico lineal.

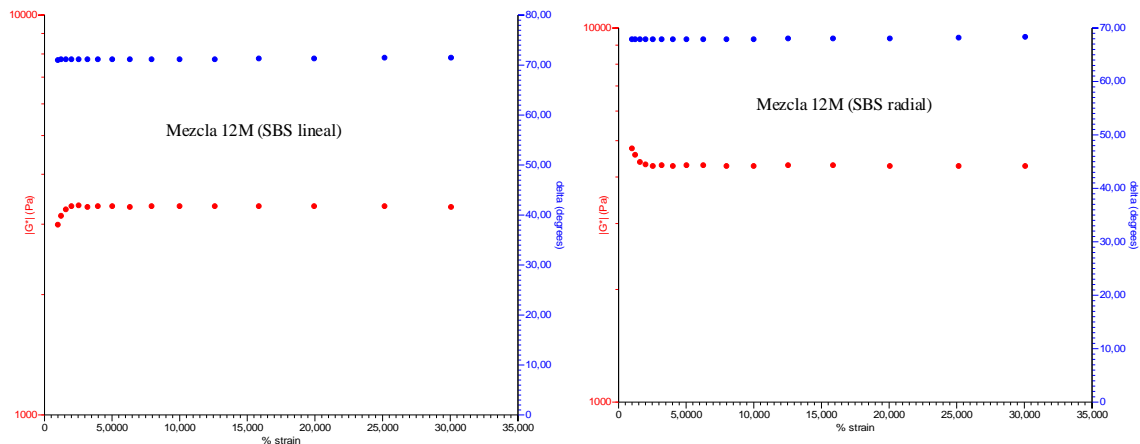


Fig.8a. Curvas de comportamiento viscoelástico de mezclas 12M con SBS de distinta microestructura: lineal, radial.

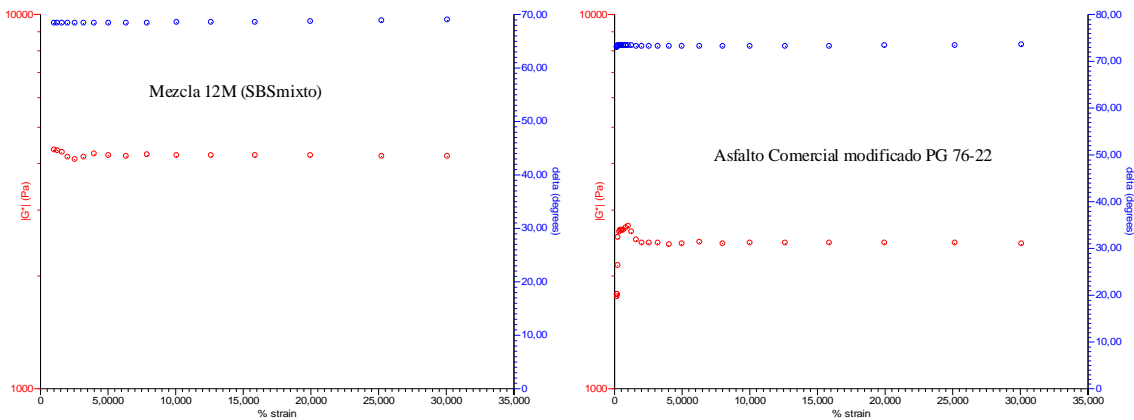


Fig.8b. Curvas de comportamiento viscoelástico de mezclas 12M con SBS de distinta microestructura: mixta (combinación de lineal y radial) y de asfalto comercial modificado PG 76-22.

Para determinar las temperaturas promedio de mezclado y compactación de la mezcla 12M, se realizó un gráfico de viscosidad rotacional en función de la temperatura, ver Figura 9. Se observa que la temperatura promedio de mezclado y compactación se incrementó entre un 15 al 17% comparado con el asfalto PG 70-22, el cual reporta como temperatura de mezclado 162 °C y temperatura de compactación de 150 °C.

El incremento observado en la mezcla 12M está directamente asociado al efecto viscosificante del polímero, es decir, se requiere mayor temperatura en el asfalto modificado para alcanzar las viscosidades establecidas en la especificación de la norma AASHTO R30, para el mezclado y compactación de la mezcla asfáltica en caliente (HMA).

La realización de las pruebas Marshall se efectuó con base en un diseño de mezcla asfáltica para un agregado mineral de granulometría simultánea TN19 y Tipo IV COVENIN, con el propósito de obtener una mezcla asfáltica con un comportamiento más competente ante las deformaciones permanentes que pudiera inducir un tránsito pesado en los pavimentos de las vías terrestres.

Los valores Marshall obtenidos para el concreto asfáltico de la mezcla 12M SBS lineal elaborada a 150 °C cumplieron con las especificaciones COVENIN 12-10 Provisional 97 [21], con un porcentaje de ligante asfáltico modificado de 5,38% resultando estos valores mejores que los de la concreto asfáltico elaborado con asfalto original (ver Tabla 15).

Dicha mezcla, elaborada a 175 °C, con un porcentaje de cemento asfáltico modificado de 4,43% presentó valores adecuados en 4 de las propiedades Marshall, estando por debajo una unidad respecto al valor mínimo del VAM y 4 unidades por debajo del mínimo de vacíos llenos con asfalto (VLLA), de acuerdo a las especificaciones 12-10 COVENIN Provisional 97 (ver Tabla 15).

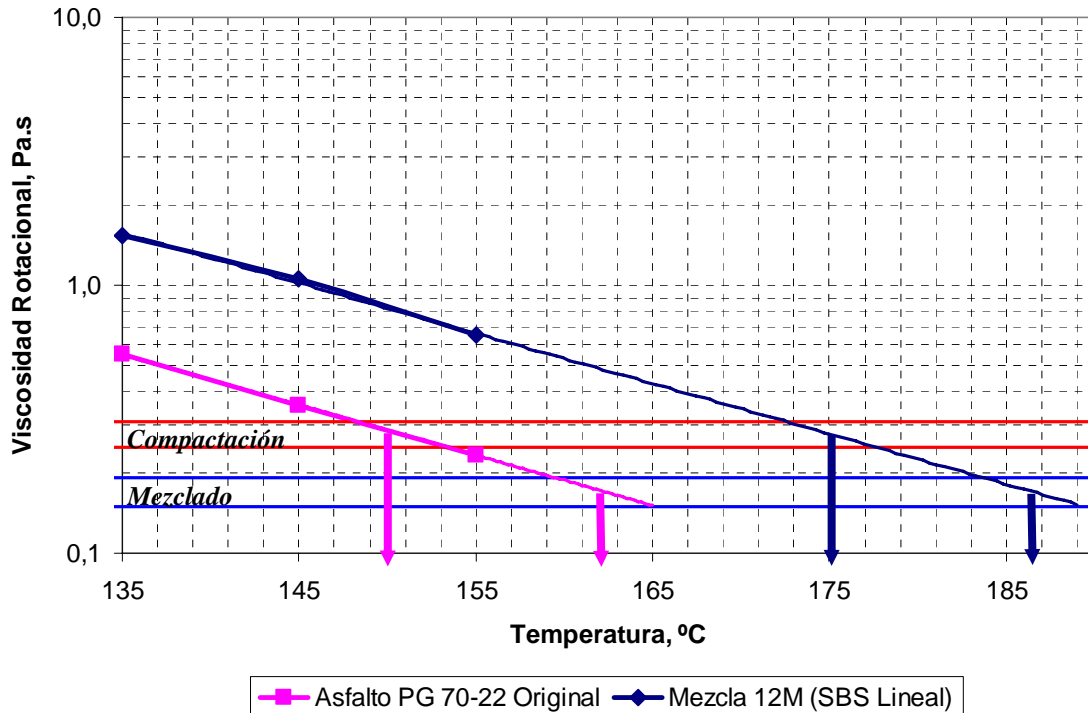


Fig. 9. Viscosidad rotacional vs temperatura del asfalto PG 70-22 original y mezcla 12M.

Tabla 15. Resultados de las propiedades Marshall

	Estabilidad (lb)	Flujo (1/100 plg)	Densidad (Ton/m ³)	VAM (%)	VT (%)	VLLA (%)
Covenin 12-10 2000-97	> 2500	8 a 14	N/A	min. 13	3 a 5	65 a 85
PG 70-22 (150 °C)	3020 <i>cumple</i>	8,73 <i>cumple</i>	2,39	11,97 <i>no cumple</i>	3,36 <i>cumple</i>	74,05 <i>cumple</i>
12M (150 °C)	3644 <i>cumple</i>	12,86 <i>cumple</i>	2,37	13,54 <i>cumple</i>	4,54 <i>cumple</i>	65,58 <i>cumple</i>
12M (175 °C)	5166 <i>cumple</i>	9,65 <i>cumple</i>	2,39	11,66 <i>no cumple</i>	4,68 <i>cumple</i>	60,55 <i>no cumple</i>

Las diferencias en el VAM y VLLA en la mezcla modificada elaborada a 175 °C pudiera ser corregida considerando una nueva combinación granulométrica dentro de la franja establecida de la TN19–Tipo IV COVENIN.

A continuación se presenta la distribución granulométrica utilizada para el diseño de mezclas TN19- Tipo IV COVENIN. Adicionalmente, se presentan las curvas de las propiedades Marshall obtenidas para la mezcla con asfalto original a 150 °C y mezcla 12M SBS lineal a 150 °C y a 175 °C.

Tabla 16. Distribución granulométrica de mezcla TN19 - Tipo IV COVENIN.

Tipo de Mezcla	Covenin IV TN-19	% Pasante											
		37,5mm	25,4 mm	19 mm	12,5 mm	9,5 mm	4,74 mm	2,36 mm	1,18 mm	0,60mm	0,30mm	0,15mm	0,074mm
MATERIAL	% COMB.	1 1/2"	1"	3/4"	1/2 "	3/8"	# 4	# 8	# 16	# 30	# 50	# 100	# 200
PIEDRA	17.0%	100,0	100,0	82,3	15,3	3,5	2,5	2,1	2,0	1,9	1,8	1,6	1,3
GRAVILLA	10.0%	100,0	100,0	100,0	97,1	50,6	4,2	2,4	1,8	1,6	1,4	0,8	0,3
ARROCILLO	53.0%	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	76,9	48,2	34,4	24,8	18,9	12,1	8,2
ARENA	20.0%	100,0	100,0	100,0	100,0	98,2	80,3	64,2	48,5	36,7	22,8	13,0	7,6
Combinación	100%	100,0	100,0	97,0	85,3	78,3	57,7	39,0	28,5	21,0	15,0	9,4	6,1
Límite superior		100,0	100	100	90	80	65	50	40	30	23	15	8
Límite inferior		100,0	100	80	70	60	48	35	27	19	13	7	2
Tolerancia Superior		100	100	100	92	80	64	43	32	25	18	12	8
Tolerancia Inferior		100	100	90	78	71	52	35	24	19	12	6	4

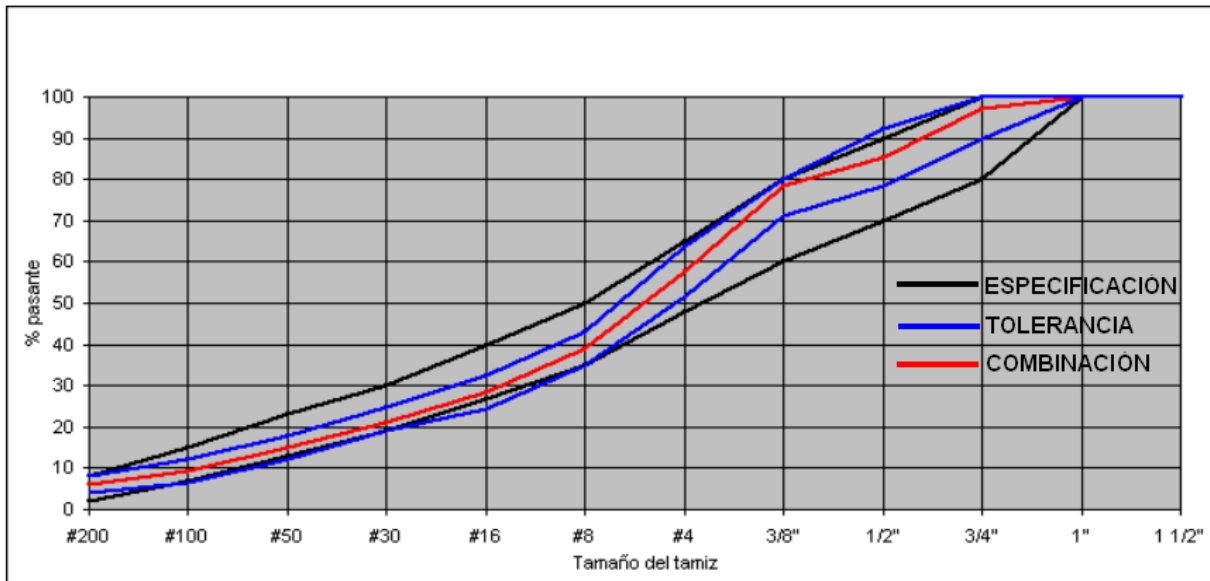


Fig. 10. Combinación granulométrica de materiales en frío.

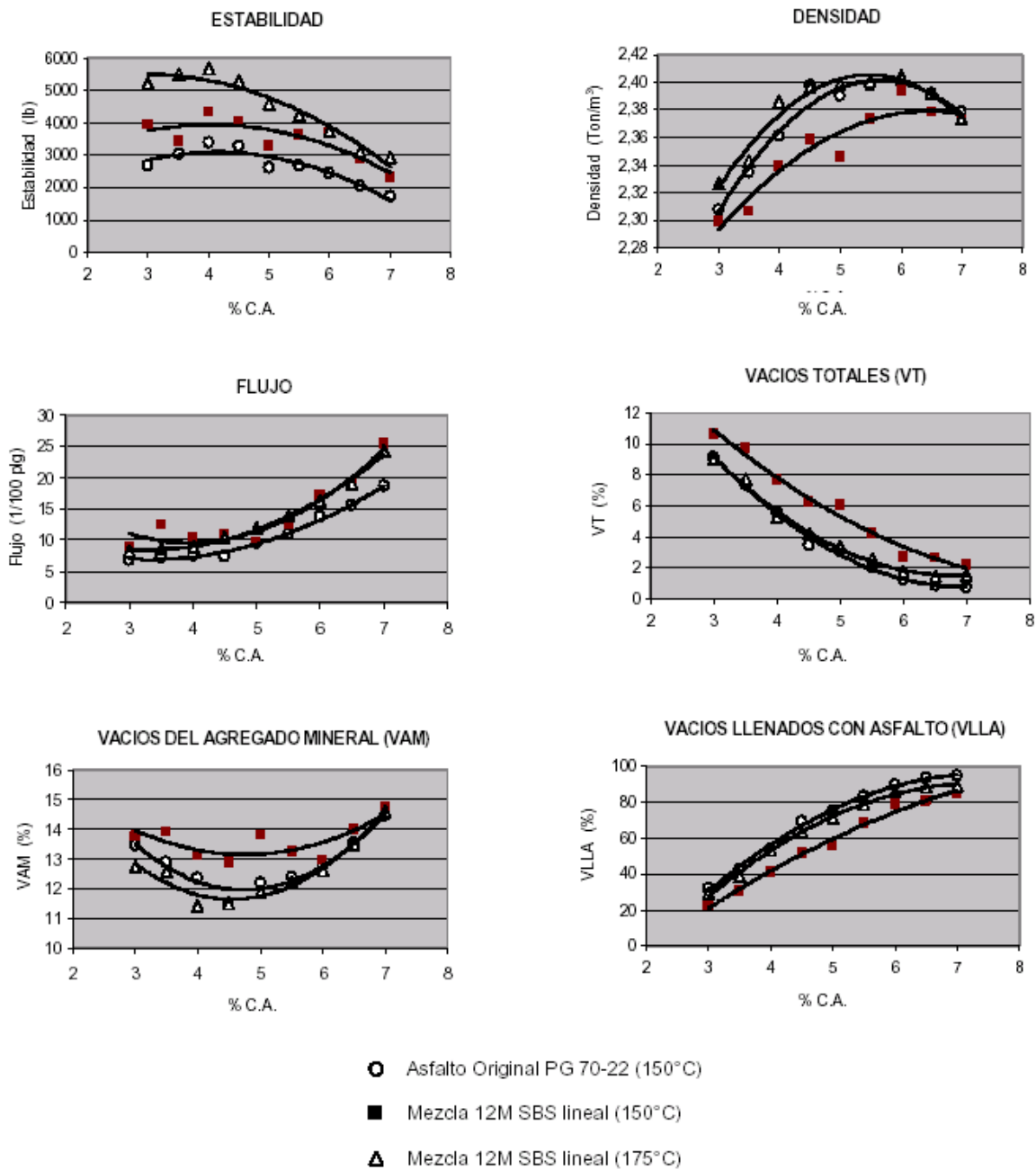


Fig. 11. Curvas de las propiedades Marshall obtenidas de las mezclas asfálticas. Mezclas con asfalto original a 150 °C y mezcla 12M SBS lineal a 150 °C y a 175 °C.

CONCLUSIONES

1. Se logró establecer una metodología a escala de laboratorio para la modificación de asfalto PG 70-22 con polímero SBS y azufre elemental.
2. Las curvas de creep repetitivo permitieron realizar monitoreo en tiempo cuasi-real de la reacción de asfalto modificado, observándose la disminución progresiva de la pendiente en función del tipo de reacción.
3. Se determinó que es preferible adicionar el azufre al asfalto antes que el polímero SBS para evitar la formación de gel en la formulación.
4. Se obtuvo una formulación de asfalto modificado con 0,5%p/p azufre y 2%p/p SBS lineal, estable al almacenamiento a altas temperaturas, mejorando la resistencia a la deformación permanente y al agrietamiento por fatiga. Además se redujo la pérdida de masa en un 57%.
5. Las mezclas modificadas con SBS y azufre presentaron un comportamiento viscoelástico lineal dentro del intervalo de velocidades de deformación estudiado.
6. Se logró obtener un asfalto modificado con grado de desempeño PG 82-22 a partir de un asfalto convencional PG 70-22.
7. La mezcla 12M SBS lineal presentó el mejor balance de propiedades en comparación con las mezclas 12M SBS radial y mixta.
8. La mezcla 12M con SBS lineal mostró un comportamiento físicoquímico y reológico comparable al de asfaltos modificados comerciales.
9. A pesar de no haberse obtenido una dispersión óptima del polímero SBS dentro de la matriz asfáltica, se logró obtener una buena estabilidad al almacenamiento.
10. La relación asfaltenos/resinas en el asfalto original prácticamente no cambió después de modificación del asfalto con SBS y azufre (mezcla 12M).
11. La temperatura promedio de mezclado y compactación de la mezcla 12M SBS lineal, se incrementó entre un 15 al 17% comparado con el asfalto original PG 70-22.
12. Las mezclas asfálticas diseñadas con la mezcla 12M SBS lineal para la granulometría TN19–Tipo IV COVENIN seleccionada presentaron un mejor comportamiento en sus propiedades Marshall, alcanzándose estabilidades y densidades por encima de la mezcla con asfalto original.

RECOMENDACIONES

1. Aumentar el tiempo de mezclado de alto corte con el propósito de obtener un mayor grado de dispersión del polímero dentro de la matriz asfáltica.
2. Aplicar la metodología desarrollada en este trabajo con un asfalto convencional más blando, con la finalidad de lograr disminuir la viscosidad rotacional, y el grado de

desempeño PG del asfalto modificado. Además de utilizar polímero SBS regional más fácil de obtener.

3. Una vez optimizada la formulación, realizar pruebas piloto para verificar en campo el desempeño del ligante modificado en vías de alto tránsito.
4. Estudiar la factibilidad de instalación de una planta de asfalto modificado dentro del circuito refinador de Petróleos de Venezuela S.A.
5. Realizar un nuevo diseño de mezclas para el asfalto modificado (12M SBS lineal) a 175 °C, considerando otra combinación granulométrica, dentro de la franja establecida de la TN19–Tipo IV COVENIN, para lograr que dicha mezcla cumpla con todas las especificaciones de la norma Convenin 12-10 2000-97 provisional.

REFERENCIAS

1. Gros, W. et al. *Compatible asphalt-polymer blends*. U.S. Patent 5.672.642. 1997.
2. Grubba, W. et al. *Polymer enhanced asphalt*. U.S. Patent 5.773.496. 1998.
3. Collins, J. et al. *Asphalt composition and method*. U. S. Patent 6.074.469. 2000.
4. Takamura, K. et al. *Co-Agglomeration of random vinyl substituted aromatic/conjugated diolefin polymer with sulfur to improve homogeneity of polymer/asphalt admixtures*. U.S Patent 6.127.461. 2000.
5. Hayner, R. et al. *Sulfur-in-oil in asphalt and polymer composition and process*. U.S. Patent 6.133.351. 2000.
6. American Society for Testing and Materials. *Standard test method for penetration of bituminous materials*. Norma N° D5. 2006.
7. American Society for Testing and Materials. *Standard test method for softening point of bitumen (Ring-and-Ball Apparatus)*. Norma N° D36. 2006.
8. American Society for Testing and Materials. *Standard test method for viscosity of asphalts by vacuum viscometer*. Norma N° D2171. 2007.
9. American Society for Testing and Materials. *Standard test method for kinematic viscosity of asphalts (bitumens)*. Norma N° D2170. 2007.
10. American Society for Testing and Materials. *Standard test method for flash and fire points by Cleveland Open Cup tester*. Norma N° D92. 2005.
11. American Society for Testing and Materials. *Standard test method for elastic recovery of bituminous materials by ductilometer*. Norma N° D6084. 2006.
12. American Society for Testing and Materials. *Standard specification for performance graded asphalt binder*. Norma N° D6373. 2007.

13. American Society for Testing and Materials. *Standard test method for viscosity determination of asphalt at elevated temperatures using a rotational viscometer*. Norma N° D4402. 2006.
14. American Society for Testing and Materials. *Standard test method for effect of heat and air on a moving film of asphalt (Rolling Thin-Film Oven Test)*. Norma N° D2872. 2004.
15. American Society for Testing and Materials. *Standard test method for determining the rheological properties of asphalt binder using a dynamic shear rheometer*. Norma N° D7175. 2007.
16. American Society for Testing and Materials. *Standard Test Method for determining the flexural creep stiffness of asphalt binder using the bending beam Rheometer (BBR)*. Norma N° D6648. 2001.
17. R. McGennis, S. Shuler, H. Bahia. *Background of SHRP Asphalt Binder Test Methods*; Strategic Highway Research Program. Washington DC, 1.994.
18. Lu, Xiaohu; Isacsson, Ulf. *Rheological characterization of styrene-butadiene-styrene copolymer modified bitumens*. Construction and Building Materials. 1997; 11 (1 Suppl): 23–32.
19. Guian W; Yong Z; Yinxi Z, “*Improved properties of SBS-modified asphalt with dynamic vulcanization*”. Polymer engineering and science, vol.42, n°5. May 2002.
20. Lu, Xiaohu; Isacsson, Ulf; Ekblad, Jonas. *Phase separation of SBS polymer modified bitumens*. Journal of Materials in Civil Engineering. 1999; 11 (1 Suppl): 51–57.
21. COVENIN (1997). Especificación 12-10. Concreto Asfáltico. Norma Provisional. Caracas (Venezuela).