

EMPLEO DE TECNICAS DE ANALISIS MACROMOLECULAR PARA EL ESTUDIO DE PATOLOGÍAS EN LOS ASFALTOS PARA PAVIMENTACION

Dr. Ing. Hugo Daniel Bianchetto

Facultad Regional Avellaneda, Universidad Tecnológica Nacional
Ramón Franco 5050, (1874) Villa Dominico, Provincia de Buenos Aires, Argentina

Autor a quien se debe dirigir la correspondencia
hbianchetto@fra.utn.edu.ar

RESUMEN

Algunos estudios de base química, por ejemplo la microscopía y los ensayos de composición, se utilizan habitualmente para caracterizar a los asfaltos empleados en pavimentos. Sin embargo, otras técnicas analíticas como la espectroscopia infrarroja, la cromatografía, la resonancia magnética nuclear, la calorimetría por barrido diferencial y la termogravimetría, entre otras, que permiten analizar los cambios morfológicos de los ligantes afectados por diversas patologías, no han sido consideradas convenientemente en la ingeniería vial a pesar de ser herramientas de evaluación confiables y, en ocasiones, altamente reveladoras.

En este trabajo se presentan casos reales de análisis de asfaltos envejecidos aceleradamente en laboratorio y de pavimentos asfálticos dañados por contaminaciones, a partir de procedimientos instrumentales de análisis macromolecular que permitieron un nivel de comprensión de los causales de deterioro que no hubiese sido posible con las técnicas de ensayo convencionales en mezclas bituminosas.

Palabras clave: técnicas analíticas macromoleculares, pavimentación asfáltica, patología de materiales, envejecimiento, contaminaciones

ABSTRACT

Some studies of chemical base, e.g. microscopy and composition tests are commonly used to characterize asphalts used in pavements. However, the analytical techniques (infrared spectroscopy, chromatography, nuclear magnetic resonance, calorimetry by differential scanning, thermogravimetry, among others), allowing to analyze the morphological changes of the binders affected by various pathologies, have not been considered conveniently in road engineering despite being reliable and, occasionally, highly revealing assessment tools.

This paper presents real cases of analysis of accelerated laboratory ageing asphalts and pavement damaged by contaminations, through the use of instrumental procedures of macromolecular analysis that allowed a level of understanding of the causes of deterioration that would not have been possible with conventional test techniques in bituminous mixtures.

Keywords: macromolecular analytical techniques, asphalt paving, pathology of materials, aging, contamination

INTRODUCCION

Los mecanismos de degradación de los pavimentos asfálticos responden a causas diversas, las cuales raras veces actúan en forma aislada. Las más habituales son las cargas repetitivas del tránsito pesado, las sollicitaciones térmicas, el envejecimiento del ligante bituminoso y su pérdida de adherencia con los agregados inertes, los defectos de diseño y constructivos y las fallas en capas inferiores del paquete estructural. Ocasionalmente se han reportado otros agentes deletéreos, como las contaminaciones por derrames del tráfico circulante o de conductos subyacentes, las raíces de árboles cercanos a la traza y las galerías de fauna subterránea (hormigueros, madrigueras).

Con frecuencia, las relaciones causa-efecto suelen ser fácilmente determinadas, en especial a partir del aspecto y la magnitud de las irregularidades, de la ejecución de ciertas determinaciones y ensayos de laboratorio e *in situ* y de las experiencias previas de obras, y usualmente se detallan en los catálogos de deterioros de pavimentos. Pero existen situaciones confusas, fallas conocidas cuyos orígenes son difíciles de discernir o bien patologías de tipología totalmente extraña que merecen una pesquisa no convencional, al menos en el ámbito vial, a fin de esclarecer los motivos de su aparición, el grado de severidad actual, la evolución posterior esperable, las medidas de reparación o de mitigación y los eventuales niveles de responsabilidad humanos, si existieren. Para estas circunstancias inusuales pueden utilizarse herramientas especiales que, en general, son poco empleadas por los profesionales de los caminos, más por desconocimiento que por desidia.

En este artículo se propone ejemplificar, mediante la exposición de casuística real, algunos hechos anómalos y singulares que atentan contra la vida útil del pavimento cuyo esclarecimiento fue posible por el uso de procedimientos analíticos de base química y por la interconsulta con profesionales expertos en la interpretación de dichas técnicas específicas. En primer lugar, se exponen casos relacionados con el estudio del envejecimiento prematuro de las mezclas asfálticas, tanto convencionales como modificadas con polímeros. Posteriormente se presentan casos de contaminaciones con fluidos, provenientes de diferentes etapas del proceso constructivo, que tienden a degradar a las mezclas bituminosas.

ESTUDIO DEL ENVEJECIMIENTO DE LOS ASFALTOS CON TÉCNICAS ANALÍTICAS

El envejecimiento de los asfaltos para pavimentación

Se define como “envejecimiento del asfalto” a una serie de cambios en la propiedades de este material que originan su degradación parcial o total. También denominado “endurecimiento por edad” (*age hardening*), se debe principalmente a la acción conjunta del aire y la temperatura. Sus consecuencias están relacionadas molecularmente con un cambio estructural, al crearse moléculas más grandes y polares (Bahia & Anderson, 1994) y, funcionalmente desde el punto de vista vial, con una serie de cambios reológicos que afectan el comportamiento general de la mezcla, con efectos que pueden provocar “daños agresivos y/o fisuraciones” (Preston, N. & O’Nions, 2015). Petersen (1984) indica que existen tres factores fundamentales que gobiernan las causas del envejecimiento del asfalto en las mezclas utilizadas para pavimentación: la pérdida de componentes aceitosos, por volatilización o por absorción de áridos porosos; los cambios en la composición

química causados por reacción con el oxígeno atmosférico; y los efectos tixotrópicos producidos por estructuración molecular; a estos factores intrínsecos, hay que agregar los cambios que sufre la estructura polimérica en los ligantes modificados con polímeros (Larsen, Bianchetto *et al.*, 2002; Cortizo *et al.*, 2004; Bianchetto, 2005; Bianchetto, 2013). Según De Luca (1978), existen además factores extrínsecos, entre los que menciona al espesor de la película de ligante, el porcentaje de vacíos de la mezcla, la acción físico-química de los áridos y las sollicitaciones del tráfico.

La susceptibilidad del ligante al envejecimiento depende en primera instancia de sus características particulares, entre las que cabe mencionar origen, método de obtención en la refinería y grado de consistencia. Si el asfalto fue oxidado previamente será menos susceptible a un envejecimiento posterior.

El proceso de envejecimiento consta de dos etapas: a corto plazo, es decir, durante las operaciones constructivas, que incluyen la elaboración en planta y el transporte, colocación y compactación; y a largo plazo, durante la vida útil del pavimento. Cronológicamente comienza durante la fabricación de la mezcla en la planta, cuando el contacto de una fina película de asfalto con los áridos calientes provoca la volatilización de los componentes livianos; inmediatamente después se inicia la oxidación, favorecida por el pequeño espesor de la lámina de ligante que recubre a los áridos y por su exposición en un ambiente donde coexisten altas temperaturas y aire. La permanencia de la mezcla en estado caliente, y por lo tanto las causas del envejecimiento prematuro, se prolongan durante el transporte y la ejecución de la obra; y continúa en servicio, debido fundamentalmente a una lenta oxidación condicionada por su grado de exposición en intemperie a los factores climáticos.

La estructura molecular del asfalto está compuesta predominantemente por carbono e hidrógeno, con pequeñas cantidades de sulfuros, nitrógeno y oxígeno que constituyen formas heterocíclicas y cuya presencia da origen a los denominados "centros de reacción activa". Otros elementos presentes en el asfalto, como los metales de transición níquel y vanadio, pueden actuar como catalizadores de la reacción de oxidación que da como resultado la formación de compuestos de mayor peso molecular y el consiguiente endurecimiento del material.

La aparición en el mercado de los ligantes modificados con polímeros sumó otro efecto que se superpone al endurecimiento del asfalto base: la degradación de la red polimérica, que puede manifestarse en un entrecruzamiento y/o una escisión de cadenas, pudiendo significar un endurecimiento adicional o bien una pérdida de consistencia, dependiendo de la magnitud relativa de estos fenómenos.

Utilización de Cromatografía por Permeación de Geles y de Espectrografía Infrarroja Envejecimiento de un asfalto convencional

El caso en estudio involucra a una investigación acerca de las propiedades de la cal como relleno mineral de una mezcla asfáltica convencional, en particular su aporte a la resistencia al envejecimiento del asfalto. Se examina el comportamiento del ligante bituminoso en una mezcla sometida a envejecimiento de laboratorio (siguiendo las prescripciones del programa SHRP de los EEUU) bajo dos condiciones de dosificación: sin cal y con una proporción de cal (concentración volumétrica) igual a su concentración crítica (Ruiz, 1947; Ruiz, 1960). Se emplean para el análisis las técnicas de cromatografía por permeación de geles (GPC) y de espectroscopía infrarroja (IRS).

La técnica cromatográfica de exclusión molecular GPC permite la separación de los componentes de una muestra a través de un sistema polifásico sólido-líquido constituido por una fase fija (dentro de las columnas cromatográficas) que contiene un material de variada porosidad y una fase móvil (el solvente) que mueve los solutos a través del sistema; dichos componentes son separados en orden decreciente de tamaño molecular pues las moléculas más grandes *eluyen* primero; un detector permite graficar un “elugrama” que registra la distribución de tamaños moleculares (Larsen, Bianchetto *et al.*, 2002).

Las condiciones experimentales del caso que se presenta han sido las siguientes: Concentración de la muestra: 5 mg/ml (en THF); 3 Columnas μ -Styragel: 10⁴-500-100 Å; Solvente: Tetahidrofurano (THF); Temperatura: 25 °C; Detección: Ultravioleta I = 254 nm.

Las muestras de asfalto evaluadas han sido extraídas de las mezclas con y sin cal envejecidas en horno de laboratorio con ventilación forzada durante 7 días, lo que equivale a un “envejecimiento de largo plazo” que abarcaría los procesos constructivos de obra y varios años de vida útil en el camino.

El perfil cromatográfico del asfalto ha exhibido una distribución unimodal, debido al sistema de columnas utilizado para este análisis. La Figura 1 ofrece los perfiles del asfalto virgen y del obtenido de las probetas envejecidas y con dos proporciones distintas de filler de adición (sin cal, es decir, Cv/Cs = 0; y con cal, en proporción Cv/Cs = 1,0). Los cromatogramas o “elugramas” obtenidos revelan cómo se comportó el ligante en las mezclas y de qué manera la cal ejerció un poder protector ante el envejecimiento.

Tras un periodo de 7 días de envejecimiento en laboratorio se han observado algunos cambios respecto de la curva original del asfalto, dependiendo del contenido de filler. Las curvas de asfalto envejecido se desplazan. Cuando el ligante está “protegido” por el filler (Cv/Cs = 1,0) lo hace hacia menores volúmenes de elusión V_e , lo que indicaría un proceso de oxidación en los componentes de bajo tamaño molecular y luego su asociación para dar lugar a especies de mayor tamaño molecular, más polares y asociadas. La muestra que no contiene filler mantiene la composición de especies de bajo tamaño molecular (su curva, a elevados V_e , no se diferencia de la curva del asfalto virgen), pero aumentan las más polares y asociadas, motivo por el cual el ancho de la curva de distribución aumenta y se manifiesta un “hombro”, a bajos V_e , de mayor magnitud que el que se manifiesta en el asfalto envejecido en la mezcla con cal; además, disminuye su pico de absorbancia.

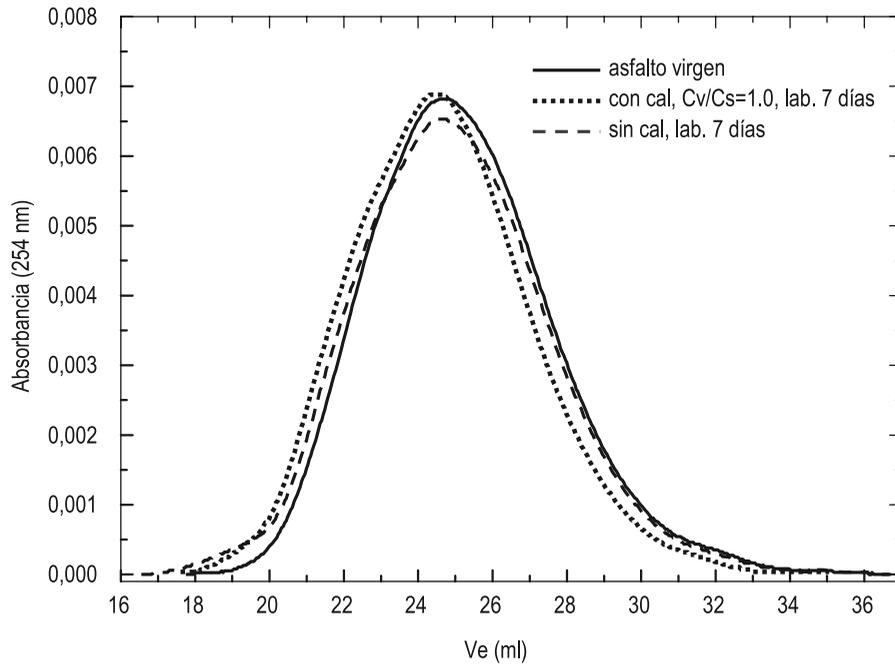


Figura 1. Elugramas, asfalto virgen y asfalto envejecido de mezclas con y sin cal

El análisis infrarrojo se basa en la interacción de las moléculas con la energía electromagnética correspondiente; un *espectro IR* es el registro gráfico de los movimientos moleculares (estiramiento y deformación) correspondientes a los enlaces presentes en una molécula; permite identificar grupos funcionales y, bajo ciertas condiciones, reconocer los compuestos de origen (Larsen, Bianchetto *et al*, 2002)..

Las muestras analizadas han sido las mismas que las empleadas para el análisis con GPC. Cada muestra se disolvió en Cl_4C en una concentración de 20 mg/ml y se *sonicó* 15 minutos. El análisis IRS se efectuó por *casting* de la solución sobre pastilla de $ClNa$ y evaporación en estufa. Las bandas sobresalientes de cada muestra (frecuencias en cm^{-1}) respecto de la muestra de asfalto virgen, son las que se ofrecen en la Tabla1:

Tabla 1. Asignación de bandas de absorción características del asfalto

Número de onda [cm^{-1}]	Asignación *
3250	ν O – H, alcoholes o ácidos carboxílicos
1790	ν C = O, aldehídos
1690	ν C = O, ácidos o derivados de ácidos conjugados
1020	ν S = O de sulfóxidos

La Figura 2 muestra los tres estados mencionados (asfalto virgen, asfalto extraído de probetas envejecidas a 7 días sin filler y asfalto extraído de probetas envejecidas a 7 días con una proporción volumétrica de cal $C_v/C_s = 1,0$).

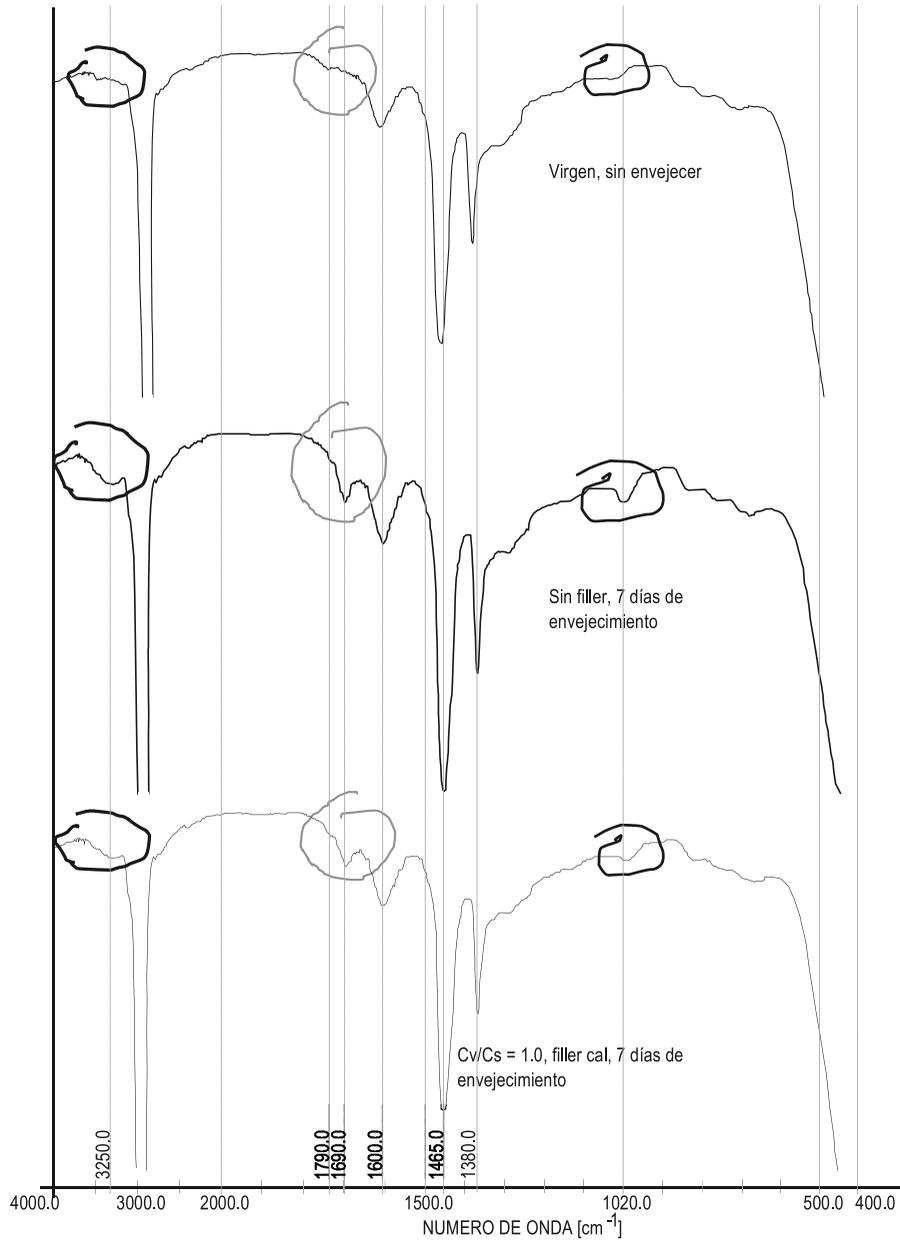


Figura 2. Espectroscopías infrarrojas, asfalto convencional, distintos grados de envejecimiento

En las abscisas correspondientes a las bandas 1790/1690 prácticamente no se observan singularidades en la curva del ligante virgen, pero sí es visible la aparición de bandas en las curvas espectrográficas de los asfaltos de muestras envejecidas a 7 días, que son más intensas en la

perteneciente a la mezcla sin fillerizar, lo cual es representativo del efecto beneficioso que supone la adición de cal en lo que a resistencia al envejecimiento se refiere. Estas bandas corresponden a los estiramientos de enlaces C = O.

Es apreciable la presencia de una pequeña banda hacia 3250 cm⁻¹, en el ligante envejecido y sin la protección del filler, que se asigna a los estiramientos de enlace O – H que ocurren debido fundamentalmente a la degradación oxidativa del asfalto; dicha banda es inadvertida en el espectrograma del ligante virgen y mucho menos observable en el envejecido en la muestra con filler. Asimismo, la banda que aparece a 1020 cm⁻¹, asignada al estiramiento S = O del sulfóxido formado por oxidación del átomo de S presente en el bitumen, también brinda información de los efectos del envejecimiento, al ser apenas perceptible en el asfalto virgen, muy acentuada en el asfalto envejecido en la mezcla sin filler y bastante atenuada en el asfalto recuperado de la mezcla envejecida elaborada con una proporción de filler igual a Cv/Cs = 1,0.

El ensayo se realizó por transmitancia, por ende los resultados obtenidos permiten solo un análisis cualitativo. La aplicación del método por absorbancia permitiría conclusiones más acabadas basadas en una evaluación cuali-cuantitativa de los efectos del envejecimiento. De todos modos, se han obtenido resultados esclarecedores sobre los efectos del envejecimiento en asfaltos convencionales y el poder protector de la cal que posibilita minimizar este mecanismo de deterioro y, por ende, incrementar la vida útil de los pavimentos de mezclas asfáltica.

Envejecimiento de un asfalto modificado con polímeros

Como oportunamente se mencionó, en los ligantes bituminosos modificados con polímeros el envejecimiento obedece tanto al endurecimiento del asfalto como a la degradación de la fase polimérica. En el caso que se expone (Bianchetto, 2005) se procedió a analizar el comportamiento de dos ligantes modificados con SBS tras ser envejecidos en evaporador rotatorio (NLT 347/90), sometiéndolos a condiciones de envejecimiento. El denominado SBS1, de origen argentino, se comportó, de acuerdo a los ensayos normalizados de consistencia, de modo irregular, pues la penetración disminuye (señal inequívoca de endurecimiento), el punto de ablandamiento y las viscosidades también disminuyen (contrariamente a lo que sucede con un asfalto convencional) como si perdiese consistencia. El SBS2, de origen español, ofrece un comportamiento más parecido al de un asfalto convencional ante el envejecimiento, pues sus parámetros siempre indican que “endurece”, aunque moderadamente. Tabla 2 y Figura 3.

Tabla 2. Caracterización de los AMP empleados en estas pruebas

Betún	Penetración [0.1mm]	Punto de Ablandamiento [°C]	Recuperación elástica torsional [%]	Viscosidad [Poise]		
				100 °C	135 °C	170 °C
SBS1 virgen	66	85	76	560	29.2	3.6
SBS1 envejecido	56	81	70	380	27.6	3.2
SBS2 virgen	55	69	71	460	25.4	3.5
SBS2 envejecido	41	70	62	520	29.0	4.0

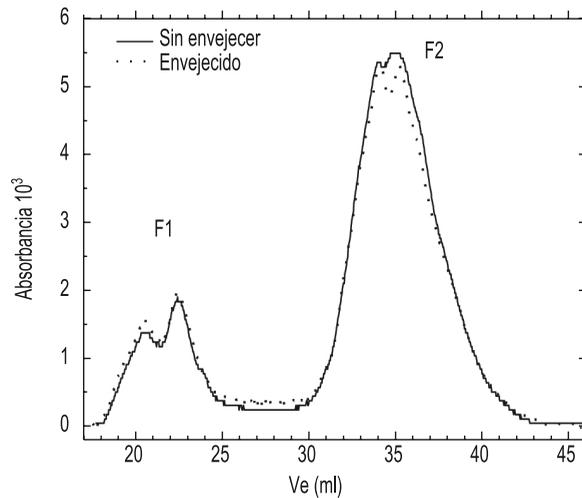


Figura 3a. Elugrama del asfalto SBS1

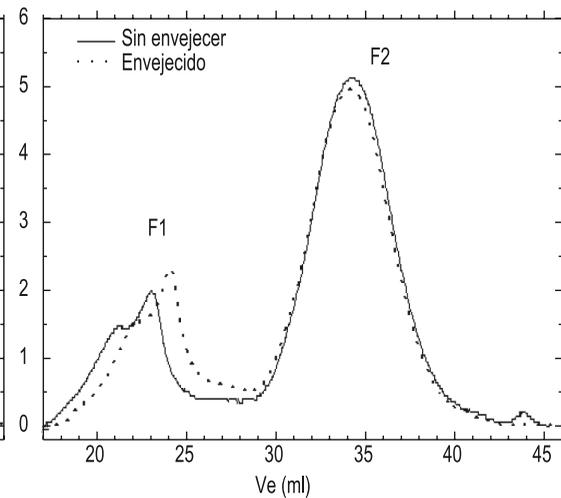


Figura 3b. Elugrama del asfalto SBS2

Para estos ensayos pudo disponerse de 4 Columnas m-Styragel: 105-104-500-100 A°; el uso de una columna adicional (la de 105 A°) obedece al hecho de tratarse de asfaltos con polímeros, requiriéndose para el análisis una distribución bimodal para poder estudiar discriminadamente las fracciones constitutivas del ligante. El resto de las condiciones experimentales fueron exactamente las mismas que con asfalto convencional. El efecto del envejecimiento sobre estos asfaltos con polímeros se evidencia al comparar los elogramas antes y después de someterlos a envejecimiento. Se observan los dos picos de la mencionada distribución bimodal; el primero (F1) a menor volumen de elución (Ve), corresponde al polímero “asociado” a algunas fracciones constitutivas del asfalto, que en conjunto conforman la fracción de mayor tamaño molecular; el segundo pico (F2), a mayor Ve, corresponde exclusivamente a las fracciones de menor tamaño molecular del asfalto base.

Respecto a las interacciones polímero-asfalto, las mismas son del tipo no polar entre los sustituyentes fenilo del bloque estireno del SBS y los compuestos aromáticos del asfalto. A su vez, el bloque butadieno exhibe mejores interacciones con los compuestos saturados y la prevalencia de unas y otras está determinada, nuevamente, por la composición típica de cada asfalto (Kim, Ryu & Lee, 2000). En forma general se observa que el área del pico F2 disminuye tras el envejecimiento; simultáneamente el área del pico F1 que aparece a menores volúmenes de elución aumenta después de dicho tratamiento y puede exhibir algún cambio en su volumen de elución como consecuencia de los procesos de degradación del polímero y de los componentes del asfalto base. La oxidación del asfalto implica la formación de moléculas más polares, mientras que en el polímero se forman cadenas más largas, todo lo cual conduce a mayores tamaños y pesos moleculares (Cortizo *et al.*, 2004).

Es posible, entonces, establecer algunas diferencias entre los ligantes. Los volúmenes de elución promedio de ambas fracciones prácticamente no cambian en el SBS1 argentino después de envejecido (< 0,1 %) mientras que son del orden de 5,0 y 0,7 % para Ve_1 y Ve_2 respectivamente en el SBS2 español después de envejecido.

Durante el envejecimiento ocurren procesos oxidativos sobre el asfalto base y sobre el polímero. Como consecuencia de los mismos, en el asfalto se generan moléculas más polares cuyas asociaciones contribuyen a incrementar la fracción F1 a expensas de los componentes de menor tamaño molecular que sufren diferentes tipos de reacciones radicalarias (disociación, ciclización, aromatización y dealquización) (Siddiqui & Ali, 1999). Los nafténicos aromáticos se rompen más

fácilmente que los saturados, pero los aromáticos polares sufren una amplia variación en su susceptibilidad al cracking térmico. Estos complejos procesos de degradación explican los cambios en la distribución de tamaños moleculares observados en los elugramas. Así, los productos de degradación del polímero modificador son diferentes, probablemente como resultado de la competencia entre los principales causales de deterioro (rotura de cadenas y entrecruzamientos). Dado que los componentes de la fracción F1 contienen sólo los solubles en THF (la solución se filtra antes de la inyección en el cromatógrafo) es evidente que su porcentaje en el SBS2 es mayor que en el SBS1. También se observó durante estos estudios que la cantidad de residuo en la membrana de filtración era menor en el SBS1, lo que indica una mayor proporción de productos de entrecruzamiento en el ligante modificado español. Estos productos, insolubles o parcialmente solubles según su grado de entrecruzamiento, explican el aumento en el V_e de la fracción F1 para el SBS2 y su posterior efecto sobre las propiedades viscoelásticas tras el envejecimiento (Robertson, 1991).

En síntesis, un análisis ligero y parcial de los ensayos normalizados antes y después del envejecimiento tentaría a afirmar que el betún modificado SBS2 es más estable, pero en realidad, ocurre una compensación de efectos (envejecimiento del ligante base y degradación del polímero); después de analizar el elugrama de este asfalto se observa una tendencia de la fase polimérica a disminuir su peso molecular, hecho éste que estaría significando una inestabilidad del polímero. Por el contrario, el efecto de degradación sobre el asfalto argentino SBS1 es menor, aunque a priori pareciera lo opuesto, en especial debido a la disminución de su viscosidad después de envejecerlo; en este caso, el pico de la fracción F1 no se desplaza hacia pesos moleculares menores y, consecuentemente, a lo largo de su vida útil mantendría mejor sus características originales. Claramente, los procesos de degradación polimérica se manifiestan de forma diferente en ambos ligantes.

En las fracciones F2 de sendos ligantes (fase de asfaltos base) no se observan cambios relativos de importancia. Como ya se indicó, hay una merma del área F2 y una disminución de la altura de la cresta, sin visualizarse desplazamientos de relevancia de los volúmenes de elusión.

Se muestra a continuación, a modo de ejemplo, el resultado de la espectroscopia infrarroja que ha sido utilizada para evidenciar el efecto del envejecimiento sobre el asfalto modificado con SBS1 argentino. En el espectro IR se observan claramente las bandas de absorción características del asfalto y del copolímero SBS (Tabla 3 y Figura 4).

Tabla 3. Espectrografía Infrarroja. Bandas de absorción características del asfalto y del copolímero SBS

Componente	Número de onda [cm ⁻¹]	Asignación *
Asfalto	3450	ν O – H, alcoholes o ácidos carboxílicos
	1680	ν C = O, ácidos o derivados de ácidos conjugados
	1602	ν C = C
	1462	ν C-H de $-(CH_2)_n-$
	1377	ν C – H de CH ₃
	1031	ν S = O de sulfóxidos
SBS	721	δ C – H aromáticos
	966	δ C – H trans-alquenos (bloque butadieno)
	748	δ C – H aromáticos monosustit. (bloque estireno)
	642	δ C – H aromáticos monosustit. (bloque estireno)

* ν = estiramiento, δ = deformación

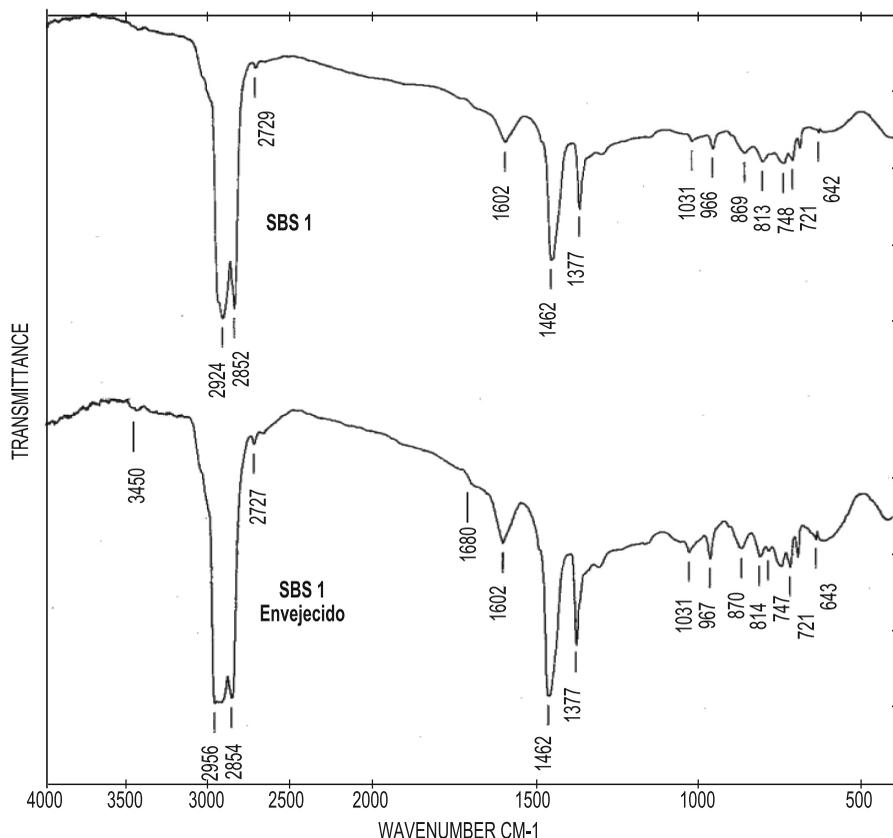


Figura 4. Espectroscopía infrarroja, asfaltos modificado SBS virgen y SBS envejecido

En la figura se observa una banda que aparece a 1031 cm^{-1} , asignándose al estiramiento $\text{S}=\text{O}$ del sulfóxido que se forma por oxidación del átomo de azufre presente en distintas estructuras heterocíclicas aromáticas constitutivas del asfalto exclusivamente. El análisis de los espectros IR del ligante modificado antes y después del envejecimiento revela la presencia de dicha señal en ambos materiales. Esto indica que ha ocurrido un proceso de oxidación previo al tratamiento de envejecimiento en laboratorio al que fue sometido, probablemente durante su mezclado con el modificador. La presencia de una pequeña banda a $3250/3450\text{ cm}^{-1}$ y un “hombro” en aproximadamente 1680 cm^{-1} , que se asignan a los estiramientos de enlaces $\text{O}-\text{H}$ y $\text{C}=\text{O}$ respectivamente, se adjudican a la degradación oxidativa del betún, como ocurrió en forma más o menos similar en el caso anterior. Las bandas características de los números de onda más bajos son las que aparecen a $966/967$, $747/748$ y $642/643\text{ cm}^{-1}$; éstas son pequeñas debido a la baja proporción habitualmente utilizada para la modificación de los asfaltos, pero visibles, evidenciándose el efecto del envejecimiento sobre la estructura química del polímero.

Como corolario, mediante el análisis por IRS es posible, en los asfaltos modificados, detectar tanto la existencia del polímero SBS como los grupos funcionales producto del envejecimiento. En los ligantes del caso de estudio, la diferencia de respuestas se debe a que los procesos de degradación se manifiestan de forma diferente en ambos, muy especialmente en sus entramados poliméricos. El empleo de éste y de otros métodos funcionales permiten una evaluación del comportamiento real del ligante en la mezcla envejecida.

Otras técnicas analíticas aplicables para el estudio de la composición y del envejecimiento de los asfaltos

Otras metodologías de base físico-química, como la Termogravimetría, la Calorimetría de Barrido Diferencial y la Resonancia Magnética Nuclear, ofrecen un mejor esclarecimiento de ciertos fenómenos asociados tanto a la composición como al envejecimiento del asfalto.

La Termogravimetría (TGA) es una técnica que se basa en el registro de la variación en el porcentaje de la masa de una muestra como función de la variación en temperatura a lo largo del tiempo o de la variación del tiempo durante el cual la muestra permanece a una temperatura constante (proceso isotérmico). Por medio de esta técnica se pueden medir cambios en la masa de la muestra, asociados a procesos tales como: reacciones de oxidación, reacciones de descomposición, vaporización, sublimación y desorción. En la Figura 5 (a y b) se muestran los termogramas obtenidos con la técnica TGA para un asfalto CA 60-70 y el mismo CA modificado con polietileno de baja densidad (PEBD), respectivamente (Castro et al., 2016). Se observa que el CA 60-70 experimenta, para temperaturas entre 25°C (ambiente promedio) y 165 °C (en planta de asfalto), una pérdida de masa aproximada de 4,89, en tanto que el CA modificado con PEBD registra una pérdida de masa de 0,53, lo que evidencia que el cemento asfáltico modificado es más estable en todo el rango de temperaturas y experimenta menor oxidación y envejecimiento.

La Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC) es un análisis basado en la medición de absorción o cesión de energía calórica de una muestra en referencia a otra patrón, que permite detectar cambios de propiedades debido al envejecimiento (temperatura de transición vítrea, composición química); Puello Méndez *et al.* (2012) reportan el empleo de calorimetría diferencial de barrido modulado (MDSC) para la determinación de fracciones cristalizables en asfaltos colombianos, en particular para detectar un exceso de ceras disueltas en los mismos. Una variante de avanzada es la denominada Calorimetría de Barrido Diferencial Modulada (MDSC); mediante esta técnica, investigadores españoles (Bretón *et al.*, 2010) estudiaron los efectos del envejecimiento sobre un asfalto modificado con ceras, mediante técnicas de simulación en laboratorio empleadas en ingeniería vial, comprobando que durante un proceso de envejecimiento, las fracciones de aromáticos se oxidan formando resinas y asfaltenos, en tanto que la cera utilizada como modificador no sufre una degradación apreciable. En la Figura 6, correspondiente a la misma publicación referenciada de Castro *et al.* (2016), se puede apreciar un resultado de DSC del asfalto modificado con polietileno de baja densidad (PEBD) en el cual se determina su temperatura de transición vítrea (Tg).

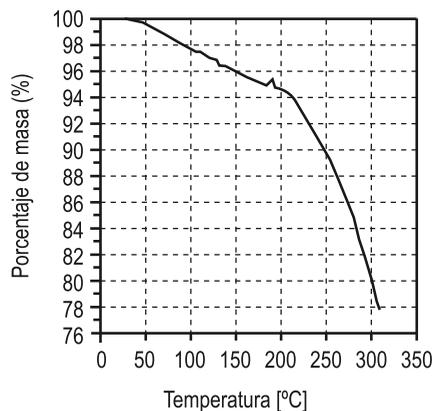


Figura 5a. Termograma asfalto 60-70

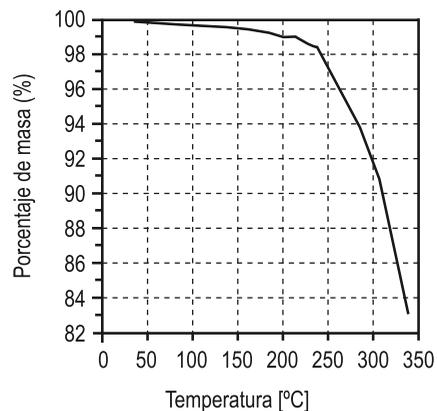


Figura 5b. Termograma asfalto modificado con PEBD

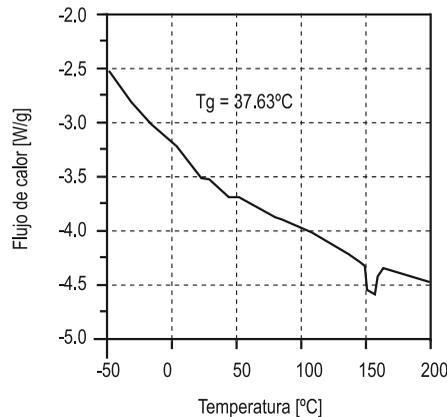


Figura 6. Resultado del ensayo de DSC en el asfalto polimerizado con PEBD

La espectroscopía por Resonancia Magnética Nuclear (NMR) es una técnica de caracterización en la cual una muestra es colocada en un campo magnético y bombardeada con ondas de radio; en el proceso de absorción están implicados los núcleos de los átomos. Un receptor especial recoge la información que, para ser descifrada, debe decodificarse con equipos de onda continua (CW) o con el de impulsos o de Transformada de Fourier. El procedimiento posibilita interpretar los cambios de la estructura molecular en los asfaltos debido al envejecimiento. Entre las ventajas de esta poderosa metodología se cuentan la baja cantidad de muestra requerida para el análisis (del orden de miligramos), el hecho de no ser un método destructivo y que el análisis es rápido. Es una herramienta útil y complementaria al GPC en el examen de los procesos de envejecimiento que ocurren en asfaltos modificados y que permiten explicar las propiedades físicas y reológicas de los mismos. A modo de ejemplo, en la Figura 7 se muestra un espectro NMR (Zofka *et al.*, 2013) de un asfalto convencional, caracterizado como “PG 64-28” según la metodología SHRP que clasifica a los ligantes según su rango de temperaturas extremas de uso (en este caso, +64°C y -28°C). Este procedimiento permite, además de estudiar los efectos del envejecimiento en asfaltos convencionales y modificados, identificar modificadores y contaminantes.

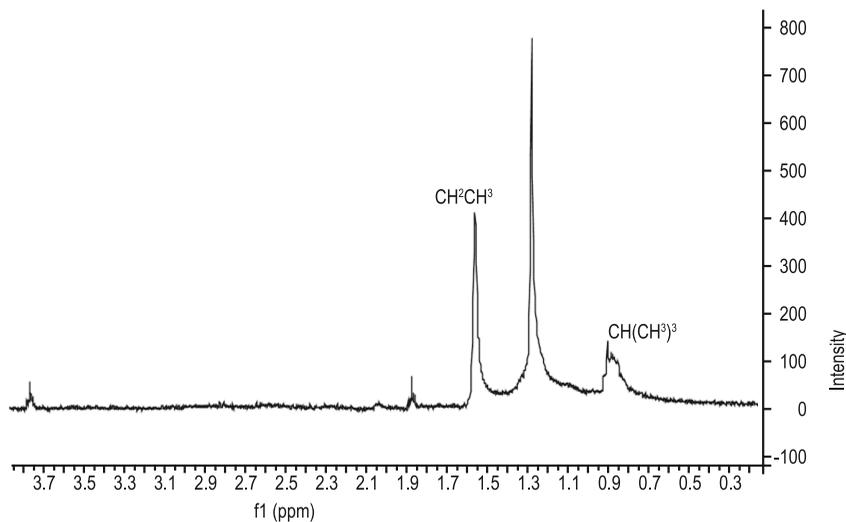


Figura 7. Espectro RMN de un asfalto convencional, caracterización SHRP “PG 64-28”

DIAGNOSIS DE CASOS DE CONTAMINACIÓN DE PAVIMENTOS ASFÁLTICOS EMPLEANDO FTIR

Se presenta casuística de estudio y evaluación de sendas patologías aparecidas en pavimentos asfálticos de corta edad, atribuibles a contaminaciones en el seno de la mezcla bituminosa, que se manifestaron en forma de manchas o exudaciones en la superficie.

En el primer caso (Bianchetto, 2014) se observaron manchones aislados pero amplios de mástico asfáltico (ligante más material fino) en la superficie, en sectores de pavimento con unos pocos meses de servicio. Los defectos no se dan con una frecuencia homogénea, aunque por tramos parecieran guardar cierta equidistancia. Si bien se encuentran manchas en diversos sectores, aparecen con mayor asiduidad en cercanías del eje de la calzada; teniendo en cuenta que en este tramo se colocó mezcla con una sola terminadora en ancho completo, tales sectores se corresponden con el tercio medio de extendido. Figura 8 (a y b).

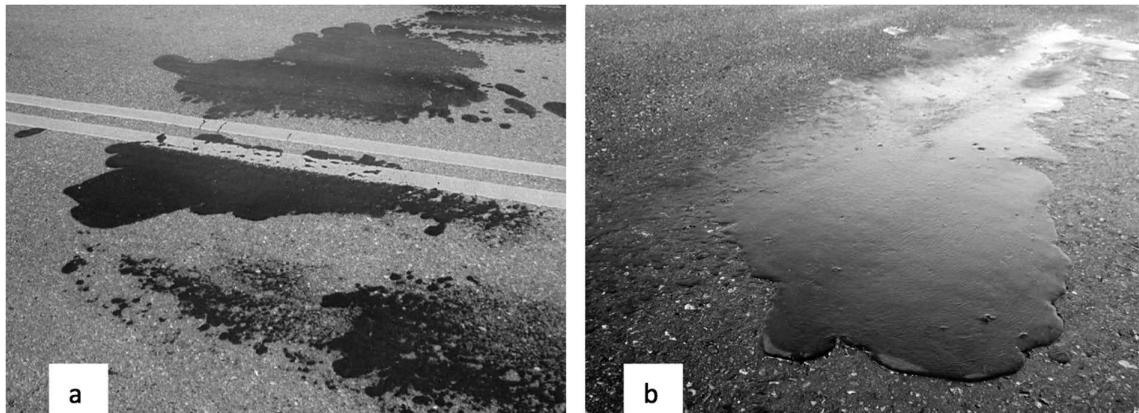


Figura 8. Manchas por exudación de mástico asfáltico: a) vista general; b) detalle de sector muy exudado

La mayor parte de la bibliografía atribuye la presencia de ligante en la superficie de la calzada a una sobredosificación de asfalto en la capa, a excesos de dotación de riego bituminoso o al empleo de ligante de muy baja viscosidad. Ocurre en mezclas con un porcentaje de vacíos deficientes, durante épocas calurosas. El ligante dilata, llena los vacíos y aflora a la superficie, hecho que se ve favorecido por la acción del bombeo de un tráfico intenso. Eventualmente se cita como causal probable el derrame de solventes, pero no se suele aludir a otros tipos de contaminaciones que pueden suceder durante la elaboración de la mezcla en la planta o en los procesos constructivos del pavimento.

Para el estudio, se tomó una muestra de pavimento de dimensiones aproximadas 40x40 cm en un sector con exudación; Figura 9. El ligante de la mancha se percibía bastante pegajoso al tacto. Se vio además un exceso de material bituminoso en la interfase con la capa inferior. El olor del mástico denotaba vestigios de algún solvente, aunque se supone que el mismo ya estaría mayormente volatilizado.



Figura 9. Extracción de muestra de pavimento en área exudada

Se tomaron para análisis muestras de materiales bituminosos, lubricantes y combustibles obtenidos en la planta y en el obrador, con el fin de tratar de detectar el posible contaminante del ligante. El listado de fluidos analizados es el siguiente:

1. Asfalto "virgen"
2. Aceite del serpentín del tanque de almacenamiento de asfalto
3. Fuel oil empleado en el inyector de la llama del tambor al momento de este relevamiento
4. Aceite del motor de la terminadora
5. Aceite del sistema hidráulico de la terminadora
6. Aditivo mejorador de adherencia
7. Emulsión empleada para riego de liga al momento de este relevamiento
8. Gas oil empleado para lubricar cajas de camiones de transporte de mezcla

Habida cuenta del reconocimiento visual, del muestreo realizado, de lo informado por personal de obra y de la propia experiencia en pavimentación asfáltica, se plantearon ciertas hipótesis para tratar de explicar las fallas encontradas. Se pensó en estas causas de contaminación:

1. Vertido de gas oil empleado como lubricante en cajas de balancines de transporte o bien por pérdida del tanque de combustible de alguno de los equipos de obra
2. Vertido de aceites lubricantes de equipos de obra (del motor o del sistema hidráulico)
3. Pérdidas de aceite en el serpentín de calentamiento de los tanques de almacenaje de asfalto en la planta
4. Concentración de mejorador de adherencia en la mezcla y/o contaminación del mismo
5. Uso de combustible inadecuado y/o fallas en la inyección del quemador de la planta asfáltica
6. Exceso y ascensión de riegos bituminosos con algún contenido de solventes

La estrategia seguida consistió en realizar los ensayos de tipo físico-mecánico habituales a las mezclas, el ensayo de punto de inflamación al asfalto original y al contaminado y ensayos de análisis macromolecular al asfalto virgen, al asfalto contaminado y a diversos materiales bituminosos, aditivos, lubricantes y combustibles, a fin de tratar de dilucidar el origen de la contaminación.

Las probetas Marshall moldeadas en obra indicaban una mezcla típica de concreto asfáltico, con parámetros apropiados para obras en la región.

Los testigos extraídos de la obra en los sectores “sanos” pero próximos a los contaminados poseen un muy bajo tenor de vacíos (~ 1%), comparando su densidad aparente con la densidad máxima Rice de su mezcla, lo cual se condice con el elevado porcentaje de ligante hallado (6,15%), que propende en general al afloramiento o migración de asfalto hacia la superficie y, en caso de contaminaciones, a exudaciones puntuales como las del caso expuesto.

De particular interés resultaron los valores obtenidos en los ensayos de Punto de Inflamación (P.I.). El asfalto “virgen” tiene un P.I. mayor a 230 °C (el ensayo se interrumpe en esta temperatura pues ya se cumple con las especificaciones). Por el contrario, el asfalto contaminado arroja un P.I. de apenas 110 °C, hecho elocuente que revela la posible presencia de solventes altamente inflamables en el seno del mismo y descartaría en principio a los lubricantes de equipos viales, cuyo P.I. es similar al del asfalto.

Con el objeto de tratar de identificar el contaminante del asfalto original se efectuaron diversos ensayos de Espectrografía Infrarroja (IRS). El equipo utilizado fue un Perkins Elmer (Spectrum One, FTIR Spectrometer), Método ATR (Reflectancia Total Atenuada). La variante “Espectrografía Infrarroja por Transformada de Fourier” se usa como método matemático para el desarrollo en serie del espectro; se obtienen resultados exactos y rápidos de las frecuencias elementales contenidas en el espectrograma ordinario IR.

En primera instancia, se ensayaron el asfalto original (“Virgen”) y dos muestras de asfalto contaminado, denominadas “Mod. 1” y “Mod. 2”, pertenecientes al material bituminoso exudado en superficie. Posteriormente se ensayaron algunos fluidos empleados en la obra, siguiendo las primeras hipótesis planteadas; se comenzó con gas oil y con aceite hidráulico de la terminadora (“Aceite 1”). La Figura 10 resume los espectrogramas obtenidos con estos cinco materiales

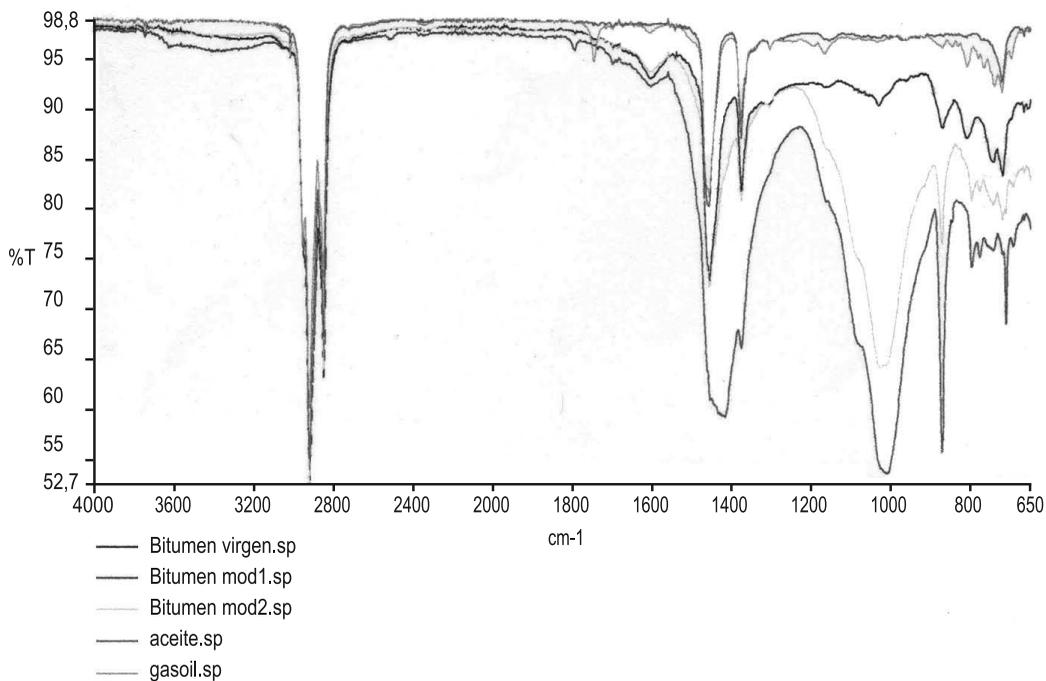


Figura 10. Espectrogramas IR: asfalto “virgen”, asfaltos contaminados (mod1, mod2), gas oil y aceite

Se puede observar que:

- La muestra de asfalto original (“Virgen”) presenta absorbancia en las longitudes de onda características de este material.
- Las muestras contaminadas (Mod 1 y Mod 2) exhiben marcadamente mayor absorbancia a valores ligeramente superiores a 1400 cm^{-1} y en nuevas longitudes de onda, particularmente en inmediaciones de la absisa correspondiente a 1000 cm^{-1} y en proximidades de la longitud de onda de 870 cm^{-1} .
- Tanto la muestra de gasoil como la de “Aceite 1” manifiestan absorbancia en las longitudes de onda características de estos hidrocarburos, pero no coinciden con las marcadas en los asfaltos contaminados. Esto permite aseverar que el aceite hidráulico de la terminadora y el gasoil no son los agentes contaminantes del asfalto original.

Seguidamente, se ensayaron muestras de la emulsión asfáltica para riego bituminoso, del fuel-oil utilizado en esos momentos como combustible para la llama del quemador, del mejorador de adherencia utilizado en la mezcla para carpeta y de otros aceites (del motor de la terminadora y del serpentín de los tanques de almacenamiento de asfalto). En ninguno de estos casos se manifestaron las características de los asfaltos contaminados. El fuel-oil ensayado es comercial, es decir, no se trata del “hidrocarburo reciclado” mencionado como uno de los combustibles usados en el quemador cuando se elaboraron las mezclas deterioradas, del cual no se contó con muestra alguna para este estudio.

Luego se decidió buscar en archivos de espectrogramas de otros solventes a fin de compararlos con los del asfalto virgen y los contaminados. Las muestras de aguarrás mineral, nafta, kerosene y xileno no exhiben absorbancia en las longitudes de onda marcadas en los asfaltos contaminados; por lo tanto, estos solventes no son los agentes contaminantes del ligante. La muestra de tolueno indica, comparativamente con los asfaltos contaminados, sólo una moderada absorbancia en 1000 cm^{-1} de longitud de onda. La Figura 11 ha sido extraída de la internet (ver en las Referencias, 2015). La muestra de metanol manifiesta absorbancia en $1400/1500\text{ cm}^{-1}$ y también en valores ligeramente superiores a 1000 cm^{-1} (similar a los asfaltos contaminados Mod 1 y Mod 2), pero no la exhibe a 870 cm^{-1} .

Varios autores reportan absorbancia en longitudes de onda próximas a 870 cm^{-1} en algunos bencenos mono-sustituídos y en otros hidrocarburos aromáticos, en tanto que en algunos bencenos di-sustituídos aparecen absorbancias bastante marcadas en 870 cm^{-1} y en la banda de $1400/1500\text{ cm}^{-1}$ y también, aunque tenuemente, en proximidades de la longitud de onda de 1000 cm^{-1} . La Figura 12 también ha sido extraída de la internet (ver en las Referencias, 2007).

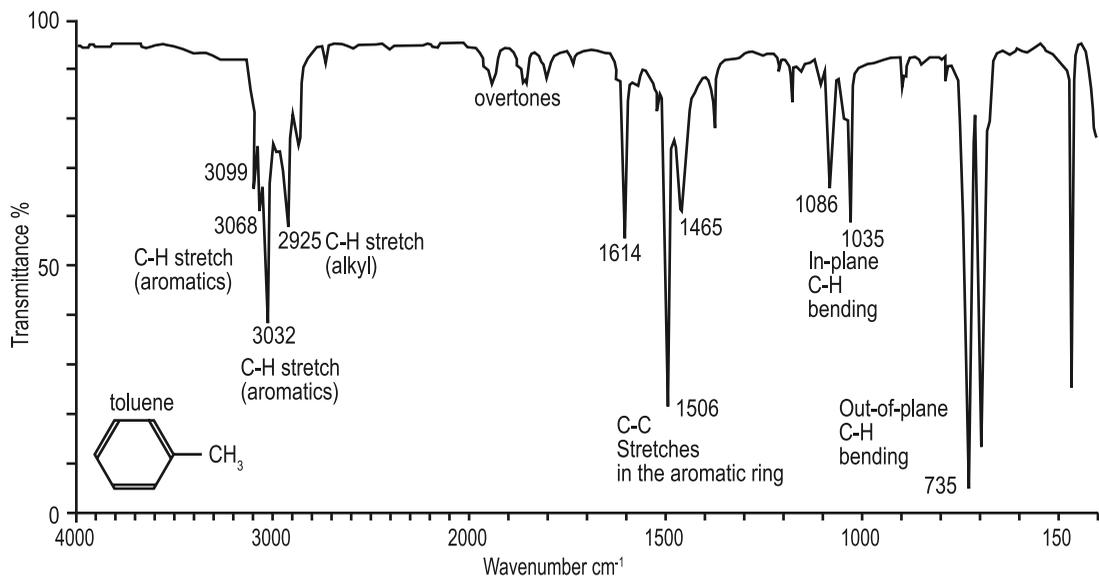


Figura 11. Espectrograma IR de tolueno

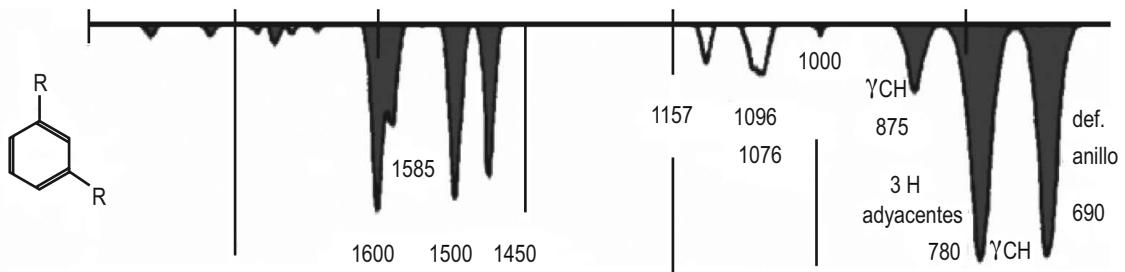


Figura 12. Esquema de espectrograma IR de un benceno di-sustituido

En síntesis, de las 5 hipótesis planteadas, las tres primeras (gas oil, aceites y mejorador de adherencia) quedarían refutadas por los ensayos de espectroscopía infrarroja. Los aceites de obra se descartan, además, porque el ensayo de punto de inflamación demostró que el contaminante es un combustible altamente inflamable. Eventualmente, podría pensarse en la presencia de algún diluyente en el mejorador de adherencia utilizado en las mezclas contaminadas y, además, una distribución heterogénea de este aditivo en el seno del ligante, como causal de la contaminación, lo cual no pudo refrendarse con las muestras disponibles.

La quinta hipótesis (emulsión asfáltica del riego bituminoso) no se pudo demostrar con el material tomado como muestra en la planta. Queda la posibilidad que, donde aparecieron las manchas de asfalto contaminado, se hubiese empleado emulsión con adición de algún hidrocarburo aromático y no se hubiesen tomado las precauciones de esperar a la rotura total del riego antes de colocar la mezcla asfáltica.

La cuarta hipótesis es la que mayor fuerza toma, aún sin poderse demostrar fehacientemente al no disponerse de muestras del hidrocarburo reciclado que solía emplearse como combustible del quemador de la llama de la planta. Los IRS de los asfaltos contaminados denotan mayor absorbancia que los del asfalto virgen en números de onda ligeramente superiores a 1400 cm^{-1} , y presentan absorbancia en nuevas longitudes de onda (1000 cm^{-1} y aproximadamente en 870 cm^{-1}), que no aparecen en el asfalto virgen. Del registro de espectrogramas consultado se tiene que el tolueno indica moderada absorbancia en 1000 cm^{-1} , el metanol la manifiesta en $1400/1500\text{ cm}^{-1}$ y en valores ligeramente superiores a 1000 cm^{-1} de modo similar a los asfaltos contaminados y, en la bibliografía consultada, se ve que algunos bencenos mono y di-sustituídos y otros hidrocarburos aromáticos exhiben cierta absorbancia en las longitudes de onda marcadas en los asfaltos contaminados; algunos de estos compuestos podrían haber estado presentes en el hidrocarburo reciclado u otro combustible utilizado para el quemador. Las intermitencias con explosiones que la llama mostrara cuando se empleaba este fluido, según lo averiguado, refuerzan esta posibilidad. El cambio de combustible para el quemador, operado después de efectuada esta investigación, pareció conformar lo antedicho, pues los manchones no volvieron a emerger en el pavimento ejecutado *a posteriori*.

El segundo caso también pertenece a manchas sobre un pavimento joven, aunque los patrones de esta falla no conciben mayormente con el caso anterior pues no se registra una ubicación prioritaria en un sector definido del ancho de la calzada y, además, el espesor superficial de las manchas es mucho menor, incluso en ocasiones es prácticamente nulo.

Nuevamente se tomaron muestras de pavimento “sano” y en los sectores de las manchas. El fluido exudado no es especialmente pegajoso al tacto. Su olor no denota vestigios de solvente aunque, de haber existido, el mismo ya se hubiese mayormente volatilizado. A priori es dable considerar que el contaminante podría ser un aceite lubricante derramado sobre la mezcla aún en caliente debido a pérdidas en alguno de los equipos de obra.

En los ensayos de tipo “vial” se encontró que la mezcla asfáltica poseía exceso de ligante y, consecuentemente, déficit de vacíos. Con estos elementos, era de esperar que se exteriorizase algún tipo de exudación de ligante sobre la superficie del pavimento, pero tal manifestación debería ser homogénea. Los manchones que emergen, aislados y de área limitada, obedecen sin dudas a la existencia de algún fluido contaminante vertido puntualmente sobre la mezcla o sobre la superficie. La muestra obtenida por destilación controlada del ligante extraído de testigos del pavimento evidenció la aparición de una “aureola” de color verdoso azulado en el asfalto recuperado cuando se encontraba aún caliente, en tanto que a temperatura ambiente (18°C) no alcanza la consistencia de un asfalto convencional, exhibiéndose como demasiado blando; por otra parte, no ofrece el aroma particular de los asfaltos contaminados con combustibles. El punto de inflamación (P.I.) del asfalto extraído de muestras de sectores “contaminados” es superior a 230°C , similar al de un asfalto virgen, lo que descartaría que el contaminante se tratase de un combustible o de aceite de engranaje de maquinaria vial (en tales casos, el P.I. debería ser muy inferior, como sucedió con el caso anterior); contrariamente, podría pensarse en derrames de aceite hidráulico o lubricante de motor, cuyo P.I. es similar al del asfalto.

Los IRS sobre asfalto contaminado, asfalto “puro” (ligante convencional) y algunos posibles contaminantes considerados a priori (aceite lubricante y gas oil) se ven en la Figura 13.

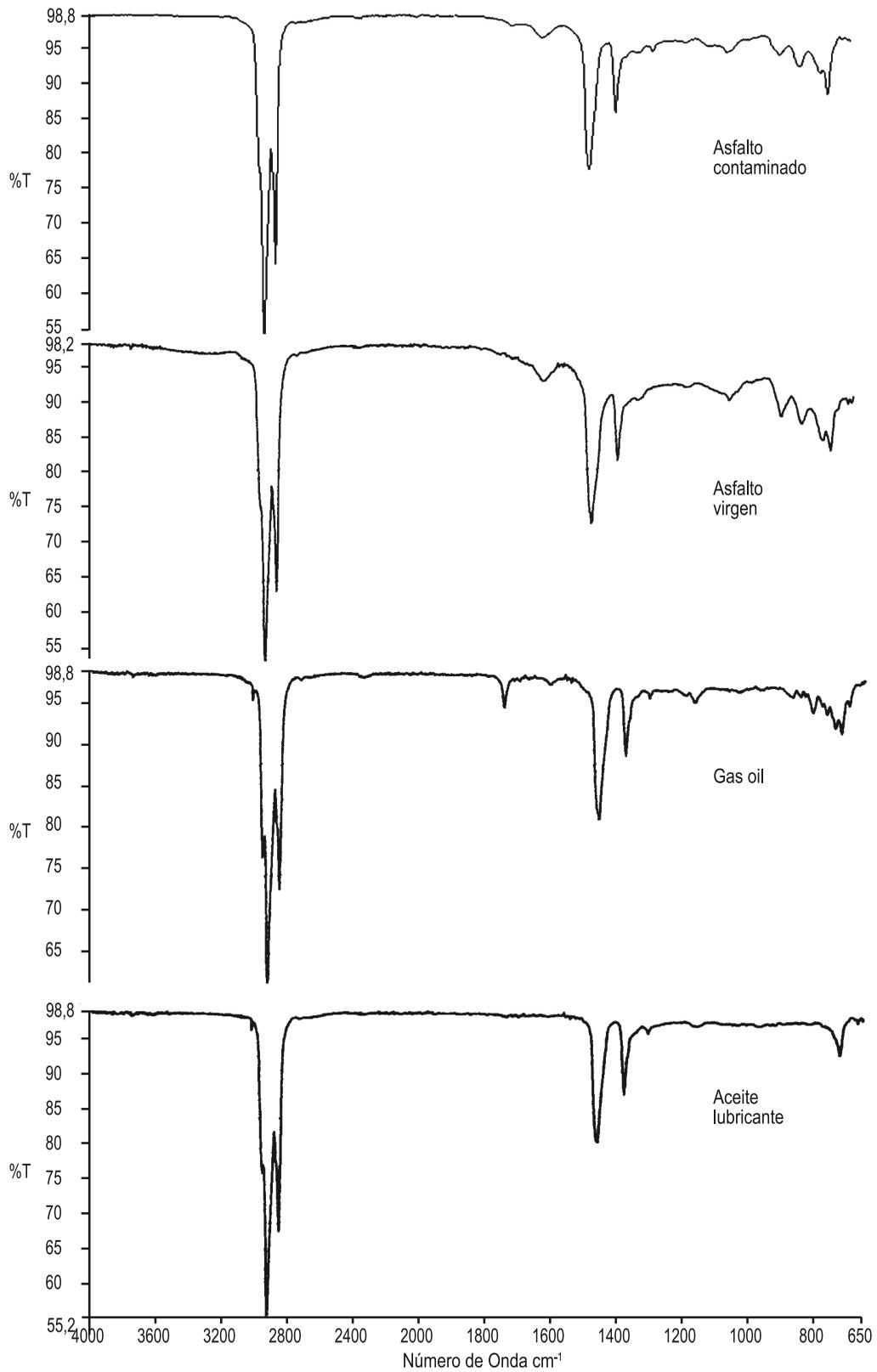


Figura 13. Espectrogramas de asfalto contaminado, asfalto virgen, gas oil y aceite lubricante

Los resultados obtenidos denotan que el espectrograma del asfalto “virgen” presenta absorbancia en las longitudes de onda características de este material: 1602 cm^{-1} , 1462 cm^{-1} , 1377 cm^{-1} , 1031 cm^{-1} y 721 cm^{-1} . Se debe destacar que, debido a que los espectrogramas de los aceites empleados en las obras viales son similares, el ensayo de uno de ellos es suficiente para los fines buscados, mostrándose el correspondiente a un aceite lubricante de terminadora; éste, al igual que el de gas oil, manifiesta absorbancia en longitudes de onda que guardan algunas similitudes entre sí y con el asfalto virgen, aunque pueden reconocerse particularidades propias en el gas oil (las bandas en 1750 cm^{-1} y en 1170 cm^{-1}) que no se manifiestan en el asfalto contaminado, descartándose por ende a este hidrocarburo como contaminante. En el aceite lubricante, la banda en 1300 cm^{-1} (que también aparece en el gas oil) sí aparece en el ligante contaminado, aunque no aparece en el asfalto virgen. Es decir, el espectrograma del asfalto contaminado sólo sería compatible con la presencia conjunta de asfalto virgen y de aceite lubricante.

Luego se decidió buscar en archivos de espectrogramas de otros solventes a fin de compararlos con el del asfalto contaminado. Se observó que las gráficas de nafta súper, kerosene y fuel oil (posible combustible empleado en el quemador de la planta asfáltica) no exhiben absorbancia en las longitudes de onda marcadas en los asfaltos contaminados; por ende, se corrobora la hipótesis previa de que los combustibles no serían los agentes contaminantes del asfalto original.

Es pertinente mencionar que si la contaminación se debiese a migración de un riego de liga excesivo o encharcado por sectores, constituido por una emulsión bituminosa con adición de solventes, tal situación hubiese revelado la presencia de algún combustible (nafta, gas oil o kerosene) que es el tipo de solvente de uso en estos casos.

Sintetizando, la comparación de espectrogramas y ciertas características del asfalto contaminado, como su punto de inflamación y la ausencia de la aromaticidad típica de los combustibles, son fuertes indicios que el agente contaminante sería un aceite lubricante, presumiblemente de un equipo vial, debido a pérdidas durante los procesos constructivos del pavimento bituminoso.

Cabe agregar que este tipo de evaluación “pericial” también podría ser de gran utilidad para detectar contaminaciones por derrames de los vehículos circulantes o del transporte de sustancias peligrosas.

REFERENCIAS

Bahia, H., Anderson, D. (1995). “The Pressure Aging Vessel (PAV): a test to simulate rheological changes due to field aging”. *Physical Properties of Asphalt Cement Binders*, pp. 67-88, ed. Hardin. ASTM International, Pensilvania, EEUU.

Preston, N. & O’Nions, L. (2015). “Durability of Bitumen and Asphalt”. Capítulo 20 en *The Shell Bitumen Handbook*, pp.573-589. Shell Bitumen, Londres, Inglaterra.

Petersen, J.C. (1984). “Chemical composition of the asphalt as related to asphalt durability: state of the art”. *Transportation Research Record* N° 999, pp. 13-30. Washington DC, EEUU.

Larsen, D.; Bianchetto, H; Cortizo, M.; Alessandrini, J. (2002). “Análisis del Envejecimiento a Corto Plazo de Asfaltos Modificados con Polímeros SBS Mediante Técnicas de Análisis Macromolecular”. . XXXII Reunión del Asfalto (en CD), Tafí del Valle, Tucumán, Argentina.

Cortizo, M; Larsen, D.; Bianchetto, H.; Alessandrini, J. (2004). "Effect of the thermal degradation of SBS copolymers during the ageing of the modified asphalts". *Polymer Degradation and Stability*, Volume 86, Issue 2, November 2004, Pages 275–282. Ed. Elsevier, Holanda.

Bianchetto, H. (2005). "Criterios de diseño de mezclas bituminosas tendientes a optimizar su resistencia al envejecimiento". Tesis doctoral, UPC, Barcelona, España.

Bianchetto, H. (2013). "El envejecimiento prematuro, patología evitable de los pavimentos asfálticos: diagnóstico, terapéutica y medidas preventivas". Conferencia Magistral. XVII Congreso Iberoamericano del Asfalto, Antigua, Guatemala.

De Luca, L. (1978). "Características de asfaltos viales envejecidos en laboratorio hasta valores críticos de su consistencia". XXI Reunión del Asfalto, pp.159-172, Mar del Plata, Argentina.

Ruiz, C. (1947). "Sobre las propiedades mecánicas del sistema filler-betún". II Reunión Anual del Asfalto, pp. 25-52. Buenos Aires, Argentina.

Ruiz, C. (1960). "Concentración crítica de filler, su origen y significado en la dosificación de mezclas abiertas". Dirección de Vialidad Provincia de Buenos Aires, Argentina, Publicación N°11. La Plata, Buenos Aires, Argentina.

Kim, J.; Ryu, D.; Lee, K. (2000). "The aromatic hydrocarbon resins with various hydrogenation degrees. Part 1: The phase behavior and miscibility with polybutadiene and with polystyrene". *Polymer*, Vol. 41, pp. 5195-5205. Ed. Elsevier, Holanda.

Siddiqui, M.; Ali, M.(1999). "Investigation and chemical transformations by NMR and GPC during the laboratory aging of Arabian asphalt". *Fuel*, Vol. 78, pp. 1407-1416. Ed. Elsevier, Holanda.

Robertson, R. (1991). "Chemical Properties of Asphalts and Their Relationship to Pavement Performance". Programa SHRP-A/UWP-91-510. EEUU.

Larsen, D.; Cortizo, M.; Alessandrini, J. (2006). "Aplicación de la resonancia magnética nuclear al estudio del envejecimiento de asfaltos modificados". XXXIV Reunión del Asfalto (en CD), Mar del Plata, Argentina.

Puello Méndez, J.; Marrugo Simancas, G.; Silgado Correa, K. (2012). "Determinación de fracciones cristalizables en asfaltos y maltenos mediante calorimetría diferencial de barrido modulado (MDSC)". *Colombia Ingeniator*, vol. 2, fasc. 4, pp. 74-84. Bogotá, Colombia.

Zofka, A.; Chrysochoou, M.; Yut, I.; Johnston, C.; Shaw, M.; Sun, S.; Mahoney, J.; Farquharson, S.; Donahue, M. (2013). "Evaluating Applications of Field Spectroscopy Devices to Fingerprint Commonly Used Construction Materials". TRB's second Strategic Highway Research Program (SHRP 2) Report S2-R06B-RW-1: Evaluating Applications of Field Spectroscopy Devices to Fingerprint Commonly Used Construction Materials documents evaluation results of practical, portable spectroscopic equipment for in-situ analysis of a wide range of commonly used construction materials. Washington D.C., EEUU.

Breton, L; Gil, S.; Suárez, F.; García, J.; Martínez, J.; Matía, M.; Torrejón, A.; Novella, J. (2010). "Estudio mediante las técnicas DSR y DSC/MDSC de ligantes modificados con ceras sometidos a envejecimiento RTFOT y PAV". V Jornada Nacional Asefma, pp. 267-279. Madrid, España.

Castro, W.; Rondón, H.; Barrero, J. (2016). "Influencia de la temperatura sobre el envejecimiento de un asfalto convencional y modificado con un desecho de PEBD". Revista Ingeniería, Vol. 21, Nro. 1, Universidad Distrital F. J. Caldas, Bogotá, Colombia, pp. 7-18.

Bianchetto, H. (2012). "Presentación de dos casos de patologías no habituales en pavimentos asfálticos: diagnóstico, solución y propuesta de medidas preventivas". Revista Carreteras, N°21, pp 52-60, Buenos Aires, Argentina.

ChemWiki: The Dynamic Chemistry Hypertext (2015). "Infrared: Interpretation" [en línea]. Disponible en http://chemwiki.ucdavis.edu/Core/Physical_Chemistry/Spectroscopy/Vibrational_Spectroscopy/Infrared%3A_Spectroscopy/Infrared_Interpretation. [Fecha de acceso: 22 de marzo de 2016].

Universidad de La Habana, Facultad de Química, Departamento de Química-Física, Curso 2007-2008 (2007) [en línea]. La Habana, Cuba. "Características de los espectros IR de los compuestos orgánicos". Disponible en http://www.fq.uh.cu/dpto/qf/docencia/pregrado/estruc_2/ir/descargas/5_ir_hidrocarburos.pdf. [Fecha de acceso: 2 de mayo de 2012].