

IAG290-01-2013
ADITIVO NANOCOMPUESTO PARA LA PRODUCCIÓN DE MEZCLAS
ASFÁLTICAS DE ALTO DESEMPEÑO
NANOCOMPÓSITO ADITIVO PARA PRODUZIR ALTA PERFORMANCE
MISTURA DE ASFALTO

Luz S. Quintero
Corasfaltos
Piedecuesta, Colombia
luz.quintero@corasfaltos.com

Luis E. Sanabria
Corasfaltos
Piedecuesta, Colombia
info@corasfaltos.com

Resumen

En las últimas décadas, los desarrollos en el área de Nanotecnología han ofrecido nuevos métodos para preparar nanocompuestos con propiedades sobresalientes. Es bien sabido que la adición de nanomateriales a una matriz sólida producirá un nanocompuesto con nuevas propiedades mecánicas, eléctricas, térmicas y ópticas diferentes a las propiedades de sus componentes aislados, las cuales no pueden predecirse, pero deben evaluarse en laboratorio y demostraciones de campo. Este artículo detalla la preparación de un polímero SBS (estireno-butadieno-estireno) nanocompuesto orientado a usarse como modificador de asfalto, la modificación del mismo y la evaluación de algunas propiedades reológicas de los asfaltos modificados y de las mezclas asfálticas producidas con estos. El desempeño del asfalto modificado con polímero SBS nanocompuesto fue comparado con el asfalto modificado con polímero SBS convencional (sin nanoestructura) y con el asfalto acondicionado bajo la misma temperatura y tiempo de agitación que los ligantes modificados. Se realizó la evaluación de los ligantes a las muestras recién modificadas y a sus residuos después de ser sometidos a envejecimiento RTFO (Rolling Thin Film Oven). De acuerdo con los resultados experimentales, el asfalto modificado con el nuevo polímero SBS nanocompuesto sufre menor pérdida de masa, bajo condiciones de envejecimiento, que el bitumen modificado con polímero convencional obteniendo, al mismo tiempo, mayor resistencia mecánica y menor deformación acumulada, sin mostrar sensibilidad a las cargas a altas temperaturas. Así mismo, las mezclas asfálticas preparadas con este nuevo nanocompuesto no muestran susceptibilidad a la humedad, medida por su relación de los esfuerzos a tensión en húmedo y seco (TSR - Tensile strenght ratio) de 97%, experimentan 68% de la deformación permanente sufrida por las mezclas preparadas con polímero convencional y pueden usarse para preparar mezclas asfálticas de alto módulo.

Resumo

Nas últimas décadas, a evolução no campo da nanotecnologia têm proporcionado novos métodos para a preparação de nanocompósitos com propriedades excepcionais. É bem conhecido que a adição de nanomateriais para produzir uma matriz sólida de nanocompósito com novas propriedades mecânicas, elétricas, ópticas e térmicas do que os seus componentes isolados, os quais não podem ser previstos, mas deve ser avaliada em manifestações de laboratório e de campo. Este artigo descreve a preparação de um polímero de nanocompósito SBS (estireno-butadieno-estireno) orientada utilizado como modificador de asfalto, a modificação da mesma e avaliação de algumas propriedades reológicas de asfaltos modificados e misturas de asfalto produzidas com. O desempenho do polímero SBS modificado nanocompósito de asfalto foi comparado com o polímero SBS asfalto modificado convencional (não nanoestrutura) e condicionador asfalto sob a mesma temperatura e tempo de agitação ligantes modificados. A avaliação foi realizada em amostras de ligantes e seus resíduos recém-modificado após ter sido submetido ao envelhecimento RTFO (revista Rolling Thin Film Oven). De acordo com os resultados experimentais, o asfalto modificado com o novo polímero SBS nanocompósito sofre menos perda de massa sob condições de envelhecimento, o convencional betume modificado com polímero obtido, ao mesmo tempo, uma maior resistência mecânica e menor deformação acumulado sem mostrar sensibilidade às cargas a altas temperaturas. Além disso, as misturas asfálticas preparadas com este novo nanocompósito não mostram suscetibilidade a umidade, medido pela sua relação com os esforços de tensão secos e molhados (TSR - Relação de resistência à tração) de 97%, 68% experiência deformação permanente experimentado por misturas de polímeros convencionais e pode ser usado para preparar misturas de asfalto de módulo elevado.

INTRODUCCION

Es bien sabido que el deterioro de los pavimentos es generador de problemas económicos, sociales y ambientales ocasionando aislamiento regional y, por consiguiente, acarreando pobreza y subdesarrollo. Este deterioro es causado principalmente por el envejecimiento del ligante asfáltico, la frecuencia de carga, el volumen de tráfico y por fenómenos ambientales como los cambios bruscos de temperatura y las temporadas invernales que se experimentan en los países tropicales. Por lo tanto, para disminuir la gravedad de los impactos del cambio climático es necesario aumentar, cada vez más, la calidad de los materiales empleados en la construcción de la infraestructura vial.

En el campo de los pavimentos flexibles, se requiere la modificación de asfalto con polímeros de alto peso molecular (sobre $\sim 10,000$ g/mol), usualmente para mejorar el desempeño mecánico de una mezcla asfáltica, debido a que las propiedades mecánicas del asfalto son susceptibles a los cambios de temperatura (Gonzalez Leon, y otros, 2011). Actualmente, los polímeros mas populares para modificación de asfalto en Colombia son el estireno-butadieno-estireno, SBS, y el caucho estireno-butadieno, SBR. Los copolímeros de bloque SBS están clasificados como elastómeros que aumentan la elasticidad del asfalto y son probablemente los polímeros mas apropiados para modificar el asfalto, debido a su capacidad de aumentar la flexibilidad a baja temperatura, aun cuando tienen la desventaja de disminuir su dureza y resistencia a la penetración a altas temperaturas; cuando el SBS se mezcla con el asfalto, la fase elastomérica del copolímero

SBS absorbe las fracciones aceitosas del asfalto y se hincha hasta nueve veces su volumen inicial (Burak Sengoz, 2008a). Los copolímeros de SBS deben su Resistencia y elasticidad a sus propiedades físicas y la reticulación de sus moléculas en una red tridimensional. Los bloques de Poliestireno en los extremos imparten resistencia al polímero, mientras que los bloques de la matriz elástica de polibutadieno le dan su viscosidad excepcional.

Muchos autores reportan estudios de asfalto modificado con polímero SBS y su influencia en las propiedades mecánicas de mezclas asfálticas en caliente, HMA. Sengoz e Isikyakar concluyeron que la modificación con SBS mejoró las propiedades convencionales (penetración, punto de ablandamiento, etc.) y propiedades mecánicas (Marshall, resistencia a la tracción indirecta, etc.) a un bitumen base de penetración 50/70 (Sengoz, 2008b). Por su parte, Lu e Isacson evaluaron las propiedades de envejecimiento del asfalto modificado con polímero SBS y concluyeron que el envejecimiento resultó en degradación del polímero SBS (disminución en el peso molecular del polímero) y oxidación del asfalto (aumento en el contenido de moléculas polares que contienen oxígeno y aumento en el peso molecular del bitumen) (Lu X, 1998).

En las últimas décadas, los desarrollos nanotecnológicos han ofrecido nuevos métodos para preparar nanocompuestos con propiedades sobresalientes. Es bien sabido que la adición de nanomateriales a una matriz sólida producirá un nanocompuesto con nuevas propiedades mecánicas, eléctricas, térmicas y ópticas diferentes a las propiedades de sus componentes aislados, las cuales no pueden predecirse pero deben evaluarse en laboratorio y demostraciones de campo (Stadtwald-Klenke M., 2008) (Galooyak, 2010) (Okada, 2008). Este artículo detalla la preparación de un polímero SBS nanocompuesto diseñado para usarse como modificador de asfalto, la modificación del asfalto y la evaluación de algunas propiedades de los asfaltos modificados y de las mezclas asfálticas producidas, las cuales demuestran que el nuevo aditivo desarrollado presenta un desempeño sobresaliente en la producción de mezclas asfálticas en caliente.

METODOLOGÍA

En el estudio se empleó un asfalto Colombiano 60/70, tal como proviene de refinería. Los agregados usados provenían del Río Chicamocha. El polímero SBS para la modificación de asfalto fue comprado en la forma de pellets y procesado para conformar películas delgadas, las cuales se cortaron en piezas de aproximadamente 1cm x 1cm. Como fase dispersa se empleó nanotubos de carbono de paredes múltiples (MWCNT) funcionalizados, los cuales fueron comprados de Bucky USA con una pureza de 95% en peso, 5 – 15 nm de diámetro y 1 – 10 micrómetros de longitud.

El polímero SBS nanocompuesto fue preparado empleando un baño ultrasónico Elmasonic E y un agitador magnético. Los MWCNT funcionalizados fueron dispersados inicialmente con ayuda de un solvente y ultrasonido, mientras que los pellets de SBS se disolvieron utilizando agitación magnética. Posteriormente, ambas soluciones se mezclaron y la solución homogenizada se introdujo en un rotoevaporador para lograr la evaporación del solvente hasta que la solución alcanzó alta viscosidad. Finalmente la solución fue vertida en bandejas y llevadas a un horno de convección a 60°C hasta que se alcanzó la evaporación del solvente restante. Un procedimiento

similar fue aplicado a los pellets del polímero SBS para crear películas de polímero SBS puro, con el fin de adicionarlas al asfalto en la misma forma que el polímero nanocompuesto.

Las muestras de asfalto modificado con polímero fueron preparadas por medio de un agitador Hanke & Kunkel Ika-Werk UltraTurra RW20. El bitumen base se calentó hasta condición fluida ($170 \pm 5^\circ\text{C}$), y las tiras de polímero o nanocompuesto polimérico fueron adicionadas lentamente al bitumen base, mientras que se mantuvo la agitación y temperatura durante un periodo de 3 horas hasta que se alcanzó la homogeneidad de los asfaltos modificados. Las concentraciones de polímero en el asfalto base fueron de 3%, 5% y 7% en peso. Posteriormente se escogieron los asfaltos modificados de mejor desempeño y se prepararon mezclas asfálticas, teniendo en cuenta que la gradación del agregado estuviera de acuerdo a la especificación para Mezcla Asfáltica en Caliente Tipo 2 (MDC-2) del Invias (Instituto Nacional de Vías de Colombia).

RESULTADOS

Curvas reológicas

Los ensayos de viscosidad fueron desarrollados usando un Reómetro de Corte Dinámico (DSR) AR-2000EX con platos paralelos de 25mm. Las medidas fueron tomadas a temperaturas de 60°C , 80°C , 100°C , 120°C y 140°C . La Figura 1 reporta las curvas reológicas del asfalto acondicionado y los asfaltos modificados. Los resultados experimentales muestran que la viscosidad de los ligantes fue la misma, a diferentes concentraciones, para los bitúmenes modificados con polímero SBS convencional o con polímero SBS nanocompuesto.

La Figura 2 reporta las curvas reológicas del asfalto acondicionado y los asfaltos modificados después de ser sometidos a envejecimiento RTFO. En este caso, la muestra de asfalto modificado con polímero SBS nanocompuesto al 7% en peso exhibió un mayor aumento en la viscosidad comparado con la muestra de asfalto modificado con polímero SBS convencional al 7% en peso. Los asfaltos modificados con 3% polímero SBS convencional y polímero SBS nanocompuesto continuaron presentando aproximadamente la misma viscosidad, mientras que el ligante modificado con 5% polímero SBS nanocompuesto tuvo un leve aumento de viscosidad, en comparación con el ligante modificado con 5% polímero SBS convencional. Esto podría indicar que el proceso de envejecimiento RTFO, el cual simula la oxidación experimentada por el ligante asfáltico durante el acondicionamiento y preparación de la mezcla asfáltica, podría incentivar una serie de interacciones del polímero SBS nanocompuesto en el asfalto que refuerzan la estructura de la red polimérica, disminuyendo la susceptibilidad térmica del ligante asfáltico a concentraciones por encima de un 5% en peso.

Ensayos de envejecimiento RTFO

Los ensayos RTFO se emplean para determinar el grado de envejecimiento y pérdida de masa del asfalto por calentamiento de una película móvil de ligante asfáltico en un horno a 163°C durante 85 minutos, simulando el envejecimiento experimentado por el ligante bajo condiciones de preparación de la mezcla asfáltica en caliente. La Figura 3 muestra los resultados de pérdida de masa de este ensayo.

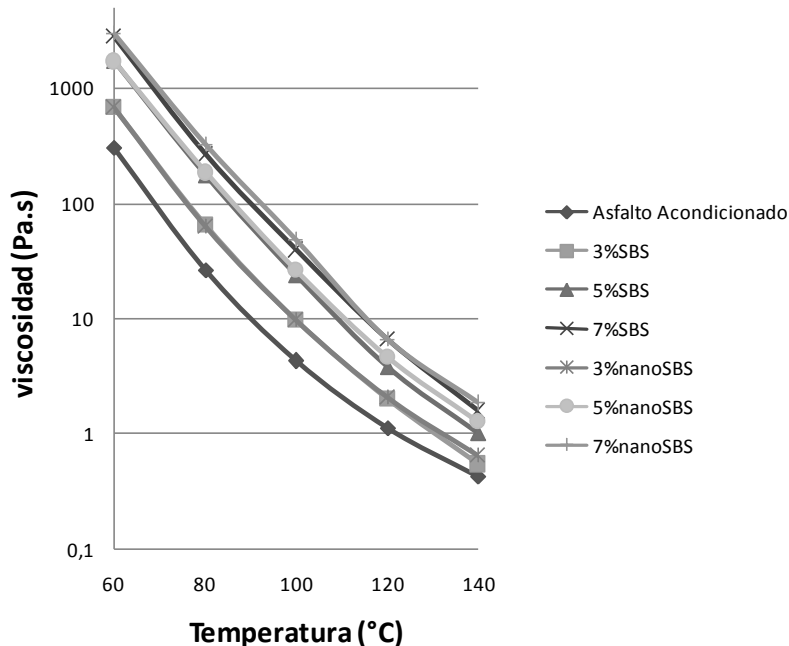


Figura 1. Curva reológicas de los asfaltos modificados y el asfalto acondicionado.

La pérdida de masa RTFO fue baja para todas las muestras modificadas (de acuerdo a la cantidad máxima requerida por la designación AASHTO M320-09, que es 1%), siendo mas baja para el asfalto acondicionado. La pérdida de masa aumentó con la concentración de polímero en los ligantes, pero fue menor en todas las concentraciones para los asfaltos modificados con el polímero SBS nanocompuesto; puede inferirse que este comportamiento es debido a interacciones entre los grupos funcionales de los MWCNT y el polímero y/o asfalto. La principal diferencia en la pérdida de masa se obtuvo con el asfalto modificado con 7% polímero SBS nanocompuesto, el cual exhibió cerca de un 40% menor pérdida de masa que el modificado con 7% polímero SBS convencional. Estos resultados concuerdan con observaciones hechas por Zhao et. al (10) quienes reportan que, bajo condiciones de envejecimiento térmico a corto plazo, el asfalto modificado con polímero SBS se envejece significativamente y que ese envejecimiento es aun mayor que el del asfalto base, debido al deterioro que sufre el SBS.

Recuperación elástica a diferentes esfuerzos - MSCR (Multiple Stress Creep and Recovery)

D'Angelo et al (2007) desarrollaron una nueva metodología denominada Multiple Stress Recovery Test (MSCR), la cual estudia la dependencia del asfalto a las variaciones de tensiones inducidas (11). Este método se ha incorporado dentro de la especificación SHRP para la clasificación de asfaltos modificados en el rango de temperaturas altas, deformaciones permanentes, en la normativa ASTM D 7405 (2010). El MSCR evalúa la capacidad de un asfalto modificado de mantener su respuesta elástica a diferentes niveles de tensión impuesta mientras se lo somete a ciclos de carga y descarga repetidos a diferentes niveles de tensión. La metodología aplica diez ciclos de carga de 1 s de duración y 9 s de descarga para dos niveles de tensión de 100 y 3200 Pa. Durante el ensayo se miden las deformaciones a lo largo del tiempo para los dos niveles de tensión. Mediante este ensayo se evalúa la capacidad del asfalto de mantener su respuesta elástica frente a tensiones de corte importantes, como las que imponen

cargas de tránsito elevadas. Por otro lado, se evalúa la deformación total al final del ensayo que da una idea del nivel de deformaciones permanentes acumuladas (12).

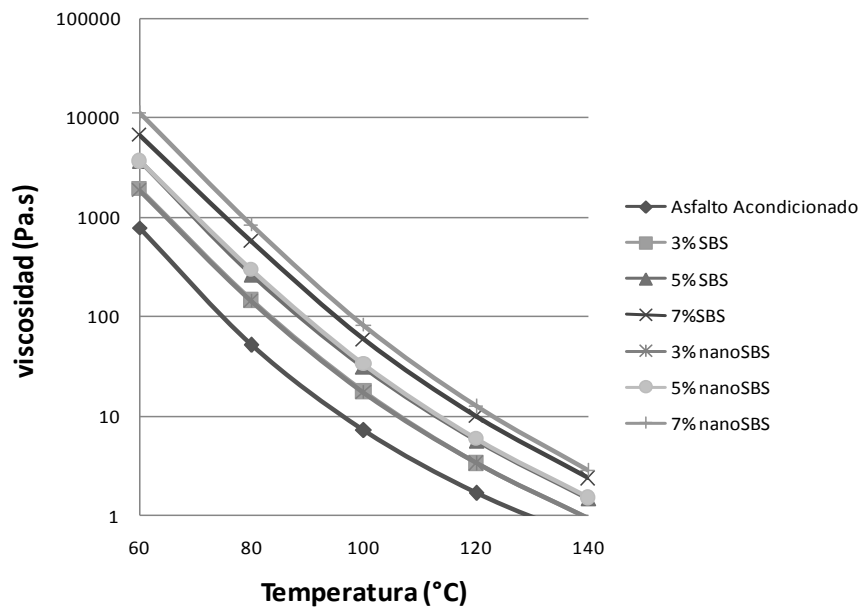


Figura 2. Curvas reológicas de asfaltos modificados y acondicionado, luego de someterse a envejecimiento RTFO.

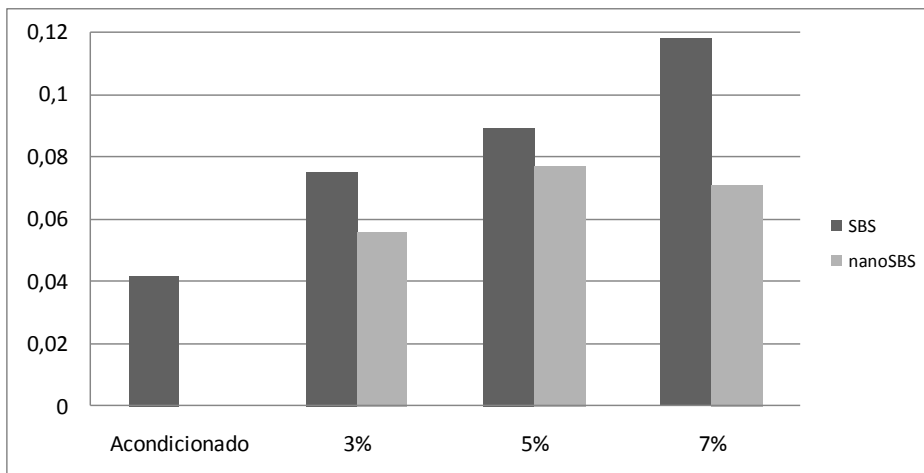


Figura 3. Pérdida de masa (%) después de RTFO

La Tabla 1 muestra las especificaciones de las normas AASHTO M 320 y AASHTO MP19 para la clasificación de los ligantes asfálticos luego del ensayo MSCR, mientras que las Tablas 2 a 5 muestran los resultados de los ensayos MSCR realizados a los asfaltos modificados luego de envejecimiento RTFO y su clasificación, de acuerdo a las especificaciones.

Tabla 1. Especificaciones de las normas AASHTO M320 y AASHTO MP19

CLASIFICACIÓN	Tráfico Estándar Grado “S”	Tráfico Pesado Grado “H”	Tráfico pesado Grado “V”	muy	Tráfico extremo Grado “E”
Máximo cambio de masa en envejecimiento RTFO	1%	1%	1%		1%
$J_{nr,3.2}$	Máximo 4,0	Máximo 2,0	Máximo 1,0		Máximo 0,5
$J_{nr,diff}$	Máximo 75%	Máximo 75%	Máximo 75%		Máximo 75%
Velocidad de carga de tráfico	>70 km/h	20 a 70 km/h	< 20 km/h		< 20 km/h

Tabla 2. Resultados MSCR a 64°C

Ligante	J_{NR} 3,2KPa	Sensibilidad a las cargas ($J_{NR@0,1KPa}$ – $J_{NR@3,2KPa}$)/ $J_{NR@0,1KPa}$	% Recuperación a 3,2KPa, ϵ_r	Clasificación
Asfalto Acondicionado	0,233	0,117	1,91	Grado “E”
3% SBS	0,083	0,292	25,77	Grado “E”
5% SBS	0,038	0,479	42,97	Grado “E”
7% SBS	0,015	0,309	74,13	Grado “E”
3% SBS nano	0,095	0,264	22,93	Grado “E”
5% SBS nano	0,038	0,296	44,31	Grado “E”
7% SBS nano	0,009	0,086	55,93	Grado “E”

Tabla 3. Resultados MSCR a 70°C

Ligante	J_{NR} 3,2KPa	Sensibilidad a las cargas ($J_{NR@0,1KPa}$ – $J_{NR@3,2KPa}$)/ $J_{NR@0,1KPa}$	% Recuperación a 3,2KPa, ϵ_r	Clasificación
Asfalto Acondicionado	0,579	0,128	0,56	Grado “V”
3% SBS	0,208	0,360	21,26	Grado “E”
5% SBS	0,093	0,318	32,71	Grado “E”
7% SBS	0,038	0,632	64,24	Grado “E”
3% SBS nano	0,236	0,404	17,67	Grado “E”
5% SBS nano	0,096	0,533	36,62	Grado “E”
7% SBS nano	0,023	0,222	45,57	Grado “E”

Los ensayos MSCR, realizados a los asfaltos luego de su envejecimiento RTFO, mostraron que la deformación no recuperable (non-recoverable creep compliance, J_{nr}) disminuye con el aumento en la concentración del polímero en el bitumen, mientras que el % Recuperación aumenta con el aumento en la concentración de polímero a todas las temperaturas evaluadas, y ambas propiedades exhibieron aproximadamente la misma magnitud cuando el asfalto se modificó con el polímero SBS convencional y el polímero SBS nanocompuesto, a concentraciones hasta de un

5% en peso. A mayores concentraciones de los polímeros en el asfalto, la deformación no recuperable J_{nr} es un 35 – 45% menor para el asfalto modificado con polímero SBS nanocompuesto. Estos resultados permiten apreciar una mayor rigidez para el asfalto modificado con 7% polímero SBS nanocompuesto, a pesar de su menor pérdida de peso comparada con el asfalto modificado con polímero SBS convencional. Al mismo tiempo, se observa que el único ligante asfáltico Grado “E” (Tráfico extremadamente pesado), a temperaturas hasta de 82°C, es el asfalto modificado con 7% polímero SBS nanocompuesto, debido a que el ligante asfáltico modificado con 7% polímero SBS convencional presenta sensibilidad a las cargas a temperaturas por encima de 70°C.

Tabla 4. Resultados MSCR a 76°C

Ligante	J_{NR} a 3,2KPa	Sensibilidad a las cargas $(J_{NR@0,1KPa} - J_{NR@3,2KPa})/J_{NR@0,1KPa}$	% Recuperación a 3,2KPa, ϵ_r	Clasificación
Asfalto Acondicionado	1,266	0,122	0,40	Grado “H”
3% SBS	0,513	0,580	14,48	Grado “V”
5% SBS	0,257	0,631	22,18	Grado “E”
7% SBS	0,094	1,411	56,29	Grado “E”, Sensible a cargas
3% SBS nano	0,556	0,594	11,98	Grado “V”
5% SBS nano	0,253	0,821	26,70	Grado “E”, Sensible a cargas
7% SBS nano	0,063	0,367	32,34	Grado “E”

Tabla 5. Resultados MSCR a 82°C

Ligante	J_{NR} a 3,2KPa	Sensibilidad a las cargas $(J_{NR@0,1KPa} - J_{NR@3,2KPa})/J_{NR@0,1KPa}$	% Recuperación a 3,2KPa, ϵ_r	Clasificación
Asfalto Acondicionado	2,615	0,149	1,12	Grado “S”
3% SBS	1,366	0,635	2,66	Grado “H”
5% SBS	0,647	1,026	12,36	Grado “V”, Sensible a cargas
7% SBS	0,316	3,173	42,13	Grado “E”, Sensible a cargas
3% SBS nano	1,248	0,597	2,77	Grado “H”
5% SBS nano	0,654	1,213	13,29	Grado “V”, Sensible a cargas
7% SBS nano	0,174	0,601	19,25	Grado “E”

Evaluación de mezclas asfálticas

Se prepararon tres (3) mezclas asfálticas empleando un asfalto 60/70, asfalto modificado con 7% polímero SBS convencional y asfalto modificado con 7% polímero SBS nanocompuesto. Se realizaron tres análisis para cada tipo de mezcla, a saber: deformación permanente, módulo dinámico y susceptibilidad a la humedad, cuyos resultados se muestran en las Tablas 6 a 8.

Tabla 6. Deformación acumulada de las mezclas asfálticas*

Ligante	% Deformación
Asfalto 60/70	0,7314
Asfalto modificado con 7%SBS	0,4143
Asfalto modificado con 7%SBS nanocomposito	0,2831

*Condiciones del ensayo: esfuerzo aplicado 100 KPa, 3600 ciclos de carga y 40°C.

Tabla 7. Módulo dinámico de las mezclas asfálticas*

Ligante	Módulo Dinámico (MPa)
Asfalto 60/70	6784
Asfalto modificado con 7%SBS	8488
Asfalto modificado con 7%SBS nanocomposito	10467

*Temperatura del ensayo: 20°C.

Tabla 8. Susceptibilidad a la humedad de las mezclas asfálticas

Ligante	% TSR
Asfalto 60/70	63
Asfalto modificado con 7%SBS	98
Asfalto modificado con 7%SBS nanocomposito	97

Como puede verse en la Tabla 6, la deformación permanente de las mezclas asfálticas concuerda con las medidas de deformación no recuperable calculadas a partir de los ensayos MSCR. La deformación permanente de la mezcla asfáltica preparada con asfalto modificado con 7% polímero SBS nanocompuesto es 32% menor que la mezcla preparada con asfalto modificado con 7% SBS convencional, esto podría deberse al hecho de que la mezcla preparada con el asfalto modificado con 7% SBS nanocompuesto presenta un módulo dinámico superior, como se indica en la Tabla 7. Por otro lado, la susceptibilidad a la humedad de las mezclas asfálticas se mejora por la modificación con polímero SBS y no se ve afectada por la presencia de nanotubos de carbono en el ligante asfáltico.

CONCLUSIONES

Los asfaltos modificados con polímero SBS nanocompuesto, a cualquiera de las concentraciones evaluadas, exhiben menor pérdida de masa que los asfaltos modificados con polímero SBS tradicional, cuando son expuestos a envejecimiento termo-oxidativo.

Cuando el asfalto se modifica con polímero SBS nanocompuesto, podrían tener lugar una serie de interacciones que fortalecen la estructura de la red polimérica y, tal fenómeno, se intensifica durante el envejecimiento termo-oxidativo del ligante. Este comportamiento se evidencia cuando

el asfalto se modifica a concentraciones de un 5% o superiores, debido a que esto conduce a una mayor concentración de nanotubos de carbono en el asfalto modificado y, por lo tanto, a una mayor interacción de ellos con el ligante asfáltico y/o polímero.

La respuesta reológicas del asfalto modificado con polímero SBS nanocompuesto y el polímero SBS convencional es muy similar a concentraciones hasta de un 5% en peso.

El asfalto modificado con 7% polímero SBS nanocompuesto es más rígido que el asfalto modificado con 7% polímero SBS convencional; esta característica repercute directamente en el módulo dinámico de las mezclas asfálticas preparadas con los mismos, el cual es casi un 20% superior para la mezcla asfáltica preparada con el asfalto nanocompuesto.

Las mezclas asfálticas preparadas con un asfalto modificado con 7% polímero SBS nanocompuesto exhibieron 32% menos deformación permanente que las mezclas preparadas con el asfalto modificado con 7% polímero SBS convencional. Este resultado concuerda con los resultados de deformación no recuperable obtenidos de los ensayos MSCR, las cuales fueron entre un 33 a 45% menor a las diferentes temperaturas evaluadas.

La susceptibilidad a la humedad de las mezclas asfálticas se ve mejorada por la modificación del asfalto con polímero SBS convencional o nanocompuesto, y este efecto no se ve afectado por la presencia de nanotubos de carbono en el ligante.

Es posible modificar asfalto Colombiano de penetración 60/70 con polímero SBS nanocompuesto para producir mezclas asfálticas de alto módulo.

REFERENCIAS

- D'Angelo, J. A., Dongre R. and Reinke G., Creep and recovery, Public roads, Vol. 70 (5), págs. 24-30, 2007.
- Galooyak S.S., Dabir B., Nazarbeygi A.E., Moeini A, Rheological properties and storage stability of bitumen/SBS/montmorillonite composites.. 3, s.l. : Elsevier, Construction and Building Materials, Vol. 24, págs. 300-307, 2010.
- Gonzalez Leon J.A. y Barreto L, and Grampre. Bituminous Compositions. US 2011/0009533 United States, 13 de Enero de 2011.
- Lu X e Isacson U. Chemical and rheological evaluation of ageing properties of SBS polymer modified bitumens. 9, Fuel, Vol. 77, págs. 961-972, 1998.
- Morea F., Tesis de Doctorado: Deformaciones Permanentes en Mezclas Asfálticas. Buenos Aires, Argentina : Universidad Nacional de la Plata, 2011.
- Okada K., Matsui S., Isobe T., Kameshima Y., Nakajima A., Water-retention properties of porous ceramics prepared from mixtures of allophane and vermiculite for materials to counteract heat island effects, s.l. : Elsevier, Ceramics International, Vol. 34, págs. 345-350, 2008.
- Sengoz B. e Isikyakar G., Evaluation of the properties and microstructure of SBS and EVA polymer modified bitumen. Construction and Building Materials, Vol. 22, págs. 1897–1905, 2008a.
- Sengoz B. e Isikyakar G., Analysis of styrene-butadiene-styrene polymer modified bitumen using fluorescent microscopy and conventional test methods. Journal of Hazardous Materials, Vol. 150, págs. 424–432, 2008b.
- Stadtwald-Klenke M., Schmidt H. Polymer-based Nanocomposites by Sol–Gel Routes, Applications of. s.l. : Elsevier, págs. 7551-7562, 2008.
- Zhao Y., Gu F., Xu J., Jin J., Analysis of aging mechanism of SBS polymer modified asphalt based on Fourier transform infrared spectrum. 6, s.l. : SpringerLink, Journal of Wuhan University of Technology--Materials Science Edition , Vol. 25, 2010.