



**SÍNTESIS DE UN POLÍMERO
TIPO POLIGLICEROL-ESTER
Y EVALUACIÓN DE SU
EFECTO EN LA
MODIFICACIÓN DE MEZCLAS
ASFÁLTICAS**

SÍNTESIS DE UN POLÍMERO TIPO POLIGLICEROL-ESTER Y EVALUACIÓN DE SU EFECTO EN LA MODIFICACIÓN DE MEZCLAS ASFÁLTICAS

JORGE ELIÉCER HERNÁNDEZ GARCÉS

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA - SANTANDER
2025**

SÍNTESIS DE UN POLÍMERO TIPO POLIGLICEROL-ESTER Y EVALUACIÓN DE SU EFECTO EN LA MODIFICACIÓN DE MEZCLAS ASFÁLTICAS

JORGE ELIÉCER HERNÁNDEZ GARCÉS

**TESIS DE INVESTIGACIÓN PRESENTADA PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
MAGISTER EN INGENIERÍA QUÍMICA**

**DIRECTOR
GUSTAVO EMILIO RAMÍREZ CABALLERO, PhD.**

**CODIRECTOR(ES)
YULY FERNANDA LÓPEZ CONTRERAS, PhD.
EDGARD FABIÁN BLANCO ACUÑA, PhD.**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA - SANTANDER
2025**

***"Te haré entender, y te enseñaré
el camino en que debes andar;
Sobre ti fijaré mis ojos."***

***Salmos 32:8
(RVR1960)***

DEDICATORIA

Quiero honrar a Dios, dedicándole este triunfo, gracias por fijar tus ojos en mí para enseñarme y hacerme entender el camino por el que debo andar.

Con gran cariño dedico este logro en mi vida profesional a mis padres, **José Joaquín Hernández Ruíz** y **Rosa Elena Garcés González**, gracias por enseñarme lo valioso que es estudiar y seguir preparándose.

A mi hermano, **José Joaquín Hernández Garcés**, del cual espero también sea algún día un gran profesional.

A mi amada esposa e hija: **María Elizabeth Carreño Ardila** y **Liz Catalina Hernández Carreño**, por ser ese ejemplo de apoyo y amor incondicional, mi motor de vida, por darme ánimos y motivarme a ser cada día mejor, por su dedicación en nuestra relación y por ser pacientes en los momentos de adversidad.

Este triunfo es para ustedes, la familia que Dios me dio.

AGRADECIMIENTOS

Debo agradecer infinitamente a todas aquellas personas que contribuyeron en mi proceso de formación y al desarrollo de esta investigación.

Comienzo agradeciendo a Dios, por estar siempre presente en mi vida y darme la fuerza, paciencia, sabiduría, inteligencia y entendimiento para tomar las mejores decisiones, que han hecho de mi ser quien soy.

A mis colegas y amigas **Ruth Elena Ángel Castellanos** y **María Eugenia Niño Villamizar**, por las enseñanzas, confianza, los consejos, orientación e invaluable apoyo, gracias por estar ahí siempre. **José Luis Agudelo**, por brindarme su confianza y por todas las recomendaciones.

A la **Universidad Industrial de Santander**, especialmente al cuerpo de profesores de la Escuela de Ingeniería Química, por ayudarme a complementar mi formación en este desafío personal y profesional del posgrado.

A mi director **Gustavo Emilio Ramírez Caballero** y Codirectores: **Yuly Fernanda López Contreras**, **Edgard Fabián Blanco Acuña**, a quienes debo gran parte de mis conocimientos adquiridos en este proceso de formación y aprendizaje. Gracias por toda su orientación, amistad, cariño, paciencia y dedicación que dispusieron en este trabajo.

Al **Grupo de Investigación en Polímeros (GIP)**, donde desarrollé gran parte de esta investigación, especialmente a **Leidy Solano**, **Cesar Bravo**, **Lina Abril** y **Ana Díaz** por su disponibilidad y actitud servicial. Gracias por todos los conocimientos y el apoyo, por brindarme la oportunidad de trabajar y pertenecer a este grupo de investigación.

A **Lili**, **Aylencita**, y **Linita**, siempre dispuestas y con esa actitud de servicio que las caracteriza, gracias por todo el apoyo y orientación.

A la empresa **C.I. MPI LTDA**, especialmente a **Jairo Torres Jácome**, **Jairo Torres Lizarazo** y **Giovanni Revueltas Garzón** por su contribución y apoyo en el suministro del asfalto requerido para los estudios desarrollados en esta investigación.

A mi amigo y hermano **Eduard Mora Durán** por su incondicional apoyo y esa acostumbrada actitud de servicio para conmigo. Gracias por siempre estar ahí.

A mis compañeros y amigos de Maestría, especialmente a **Stefanny Córdoba**, **Karen Amorocho**, **Luis Torres**, **Jefferson Contreras**, **Silvia Rincón**, **David Porras**, **Juan Jaramillo**, **Oliva Páez** y **Ximena Vera**. Por todos los momentos de alegrías, los espacios para compartir, los consejos, el apoyo, las tardeadas de estudio y los buenos ánimos.

A **Bleidy Muñoz**, **Jesús Oñate**, **Luis Fernando González** Personas que Dios coloca en el camino para hacerte saber que no estás solo, que siempre hay alguien dispuesto ayudarte aún sin conocerte. Gracias por tan bonito y desinteresado apoyo.

CONTENIDO

	Pág.
LISTA DE ABREVIATURAS Y SIGLAS	X
LISTA DE FIGURAS	XI
LISTA DE TABLAS	XII
RESUMEN	XIII
ABSTRACT	XIV
INTRODUCCIÓN	XV
REFERENCIAS	XVII
OBJETIVOS	XVIII
OBJETIVO GENERAL	XVIII
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	XVIII
CAPÍTULO 1 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL POLIGLICEROL	19
1.1. INTRODUCCIÓN	20
1.2. METODOLOGÍA	24
1.2.1. Equipos y Reactivos	24
1.2.2. Pretratamiento del glicerol	24
1.2.3. Síntesis del poliglicerol.....	25
1.2.4. Criterio de aceptación o rechazo	26
1.3. CARACTERIZACIÓN	28
1.3.1. Punto de gel.....	28
1.3.2. Número de hidroxilos.	28
1.3.3. Espectroscopía de infrarrojo FTIR.	28
1.3.4. Distribuciones del peso molecular.	29
1.3.5. Comportamiento térmico.....	29
1.4. RESULTADOS Y DISCUSIONES	30
1.4.1. Punto de gel del poliglicerol.	30
1.4.2. Rampa de temperatura síntesis del poliglicerol.	30
1.4.3. Número de hidroxilos del poliglicerol	31
1.4.4. Identificación de grupos funcionales.	32
1.4.5. Distribución del Peso Molecular	33
1.4.6. Comportamiento térmico.....	34
1.5. CONCLUSIONES	36
1.6. REFERENCIAS	37

CAPÍTULO 2 METILACIÓN DEL AMINOÁCIDO Y FUNCIONALIZACIÓN DEL POLIGLICEROL.....	40
2.1. INTRODUCCIÓN.....	41
2.1.1. Caracterización de aminoácidos	41
2.1.2. Metilación.....	42
2.2. METODOLOGÍA	45
2.2.1. Equipos y Reactivos	45
2.2.2. Síntesis de la hexametilisina.....	45
2.2.3. Funcionalización de la hexametilisina con Poliglicerol.....	46
2.3. CARACTERIZACIÓN.....	47
2.3.1. Espectroscopía de infrarrojo FTIR.	47
2.3.2. Número de hidroxilos	47
2.3.3. Comportamiento térmico del poliglicerol funcionalizado.	47
2.3.4. Carácter catiónico del polímero funcionalizado.....	48
2.4. RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	49
2.4.1. Identificación de grupos funcionales.	49
2.4.2. Número de hidroxilos del poliglicerol funcionalizado.....	54
2.4.3. Comportamiento térmico del poliglicerol funcionalizado.	55
2.4.4. Carácter catiónico del poliglicerol funcionalizado.....	58
2.5. CONCLUSIONES.....	60
2.6. REFERENCIAS.....	61
CAPÍTULO 3 EFECTO DEL POLÍMERO FUNCIONALIZADO EN LA MODIFICACIÓN DE MEZCLAS ASFÁLTICAS.....	64
3.1. INTRODUCCIÓN.....	65
3.1.1. Tipos de asfaltos.....	65
3.1.2. Asfaltos Modificados con Polímeros	66
3.2. METODOLOGÍA	68
3.2.1. Equipos y Reactivos	68
3.2.2. Asfalto Modificado con el Polímero PGLM.....	68
3.3. CARACTERIZACIÓN	70
3.3.1. Penetración.....	70
3.3.2. Punto de ablandamiento	70
3.3.3. Susceptibilidad térmica	71
3.3.4. Ductilidad	72
3.3.5. Recuperación elástica por tensión	73

3.3.6.	Contenido de agua.....	73
3.3.7.	Punto de ignición por copa abierta Cleveland.....	74
3.3.8.	Densidad @ 25 °C.....	75
3.3.9.	Efecto del calor y del aire en lámina Delgada y Rotatoria.....	75
3.3.10.	Viscosidad.....	76
3.3.11.	Modulo complejo con reómetro de corte dinámico.....	77
3.3.11.1.	Principio de equivalencia frecuencia temperatura.....	78
3.3.11.2.	Curvas maestras.....	79
3.4.	RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	80
3.4.1.	Penetración.....	80
3.4.2.	Punto de ablandamiento.....	80
3.4.3.	Índice de penetración.....	81
3.4.4.	Ductilidad.....	82
3.4.5.	Recuperación elástica por tensión.....	82
3.4.6.	Contenido de agua.....	83
3.4.7.	Punto de ignición por copa abierta Cleveland.....	83
3.4.8.	Densidad a 25 °C.....	84
3.4.9.	Viscosidad.....	84
3.4.10.	Modulo complejo con reómetro de corte dinámico.....	86
3.4.11.	Efecto del calor y del aire en lámina Delgada y Rotatoria.....	88
3.4.11.1.	Comparación de parámetros CAM Residual y CAM 5%.....	89
3.4.12.	Resumen de mediciones.....	89
3.5.	CONCLUSIONES.....	91
3.6.	REFERENCIAS.....	92
4.	CONCLUSIONES GENERALES Y RECOMENDACIONES.....	96
5.	REFERENCIAS GLOBALES.....	97
6.	ANEXOS.....	106
6.1.	Especificaciones del cemento asfáltico.....	106
6.2.	Especificaciones del cemento asfáltico modificado con polímeros.....	107

LISTA DE ABREVIATURAS Y SIGLAS

- **ASTM**: American Society for Testing and Materials.
- **CA 60/70**: Cemento Asfáltico 60/70.
- **CAM 5%**: Cemento Asfáltico Modificado con polímero al 5%.
- **CAMR**: Cemento Asfáltico Modificado Residual (después de RTFOT).
- **CAP**: Cemento Asfáltico de Petróleo.
- **Da**: Unidades Dalton
- **DLS**: Dispersión de Luz Estática.
- **DSC**: Calorimetría Diferencial de Barrido.
- **FTIR**: Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier.
- **IH**: Índice de hidroxilo.
- **INVÍAS**: Instituto Nacional de Vías.
- **IP**: Índice de Penetración.
- **MA**: Mezcla asfáltica.
- **MSCR**: Recuperación Múltiple por Esfuerzo.
- **Mn**: Peso Molecular Promedio en Número.
- **Mw**: Peso Molecular Promedio en Peso.
- **PG**: Poliglicerol.
- **PGLM**: Poliglicerol funcionalizado con Lisina Metilada.
- **RTFOT**: Ensayo de Película Delgada en Horno Rotativo.
- **SEC**: Cromatografía de Exclusión por Tamaño.
- **SUPERPAVE**: Pavimentos Asfálticos de Rendimiento Superior.
- **TGA**: Thermal Gravimetric Analysis.
- **USP**: United States Pharmacopeia.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Reacción de transesterificación de triglicéridos.....	20
Figura 2. Grado de pureza del glicerol.	21
Figura 3. Tipos de polímeros utilizados en mezclas asfálticas	22
Figura 4. Montaje para la síntesis del poliglicerol.	25
Figura 5. Rampa de temperatura en la síntesis del poliglicerol.	31
Figura 6. Reacción de polimerización del glicerol.....	31
Figura 7. Comparación espectral FTIR glicerol vs poliglicerol.....	33
Figura 8. Termograma del poliglicerol.	34
Figura 9. Ciclo de calentamiento DSC para el poliglicerol.	35
Figura 10. Estructura General de los aminoácidos.....	41
Figura 11. Reacción de metilación de la Lisina.	43
Figura 12. Síntesis propuesta de funcionalización del poliglicerol.....	43
Figura 13. Procedimiento experimental para la metilación de la hexametilisina.....	45
Figura 14. Metilación hexametilisina.....	46
Figura 15. Funcionalización del poliglicerol con hexametilisina.....	46
Figura 16. Mecanismo de reacción propuesto para la síntesis de la hexametilisina.	49
Figura 17. Comparación espectral FTIR L-Lisina vs Hexametilisina.	51
Figura 18. Comparación espectral FTIR PG/Hexametilisina/PGLM.	53
Figura 19. Mecanismo de reacción propuesto para la funcionalización.	54
Figura 20. Termograma del poliglicerol funcionalizado.	56
Figura 21. Ciclo de calentamiento DSC para el poliglicerol funcionalizado.	57
Figura 22. Punto isoeléctrico del polímero funcionalizado en disolución acuosa.	58
Figura 23. Protocolo para la aditivación del asfalto modificado con PGLM.	69
Figura 24. Esquema del ensayo de penetración para asfaltos	70
Figura 25. Esquema del ensayo de punto de ablandamiento.....	71
Figura 26. Esquema del ensayo de ductilidad	72
Figura 27. Esquema del ensayo recuperación elástica por tensión.....	73
Figura 28. Esquema del ensayo de contenido de agua.....	74
Figura 29. Esquema del ensayo punto de ignición por copa abierta Cleveland.	74
Figura 30. Esquema del ensayo densidad del asfalto.	75
Figura 31. Esquema del ensayo Película Delgada en Horno Rotativo.	76
Figura 32. Esquema del ensayo de viscosidad rotacional.....	76
Figura 33. Esquema del ensayo de módulo complejo	77
Figura 34. Esquema del comportamiento del asfalto en función del tiempo.....	78
Figura 35. Esquema del comportamiento del asfalto en función del número de ciclos.	78
Figura 36. Representación de una curva maestra.....	79
Figura 37. Curva viscosidad CA 60/70 vs. CAM 5%.....	85
Figura 38. Temperaturas de mezcla y compactación.	85

LISTA DE TABLAS

Tabla 1	Evaluación del criterio de aceptación de medidas.	27
Tabla 2	Evaluación del criterio de rechazo de medidas.	27
Tabla 3.	Punto de gel del poliglicerol.	30
Tabla 4	Número de hidroxilos del poliglicerol.....	32
Tabla 5	Distribución del peso molecular del poliglicerol.....	33
Tabla 6	Comparativa del número de hidroxilos.....	55
Tabla 7	Resultados de penetración CA 60/70 vs. CAM 5%.....	80
Tabla 8	Resultados de punto de ablandamiento CA 60/70 vs. CAM 5%	81
Tabla 9	Resultados del índice de penetración CA 60/70 Vs. CAM 5%	81
Tabla 10	Resultados de ductilidad CA 60/70 Vs. CAM 5%.....	82
Tabla 11	Resultados de recuperación elástica por tensión CA 60/70 Vs. CAM 5%.....	83
Tabla 12	Resultados del contenido de agua CA 60/70 Vs. CAM 5%.....	83
Tabla 13	Resultados del punto de ignición CA 60/70 Vs. CAM 5%	83
Tabla 14	Resultados de densidad CA 60/70 Vs. CAM 5%	84
Tabla 15	Resultados de Viscosidad dinámica CA 60/70 Vs. CAM 5%	84
Tabla 16	Temperaturas de mezcla y compactación CA 60/70 Vs. CAM 5%	86
Tabla 17	Resultados reómetro de corte dinámico (DSR) CAM 5%.....	87
Tabla 18	Resultados reómetro de corte dinámico (DSR) CAMR.	87
Tabla 19	Comparativa de resultados ensayo Creep.	87
Tabla 20	Resultados de pérdidas por calentamiento CA 60/70 Vs. CAM 5%.....	88
Tabla 21	Comparativa parámetros CAM 5% Vs. CAMR.....	89
Tabla 22	Resumen comparativo de ensayos CA 60/70 Vs. CAM 5%.....	90

RESUMEN

TÍTULO: SÍNTESIS DE UN POLÍMERO TIPO POLIGLICEROL-ÉSTER Y EVALUACIÓN DE SU EFECTO EN LA MODIFICACIÓN DE MEZCLAS ASFÁLTICAS.*

AUTOR: Hernández-Garcés, Jorge Eliécer**

DESCRIPCIÓN:

El cemento asfáltico modificado con polímeros para la fabricación de mezclas asfálticas es una práctica reconocida y regulada por el Instituto Nacional de Vías – INVIAS. Este tipo de modificaciones representan una solución para mejorar el desempeño de los pavimentos en diversas condiciones. Ante la necesidad de adaptar los materiales a las condiciones particulares de cada proyecto, especialmente en un contexto como el colombiano con una oferta limitada de asfaltos, la implementación de asfaltos modificado con polímeros se presenta como una alternativa técnica y económicamente atractiva.

El objetivo de esta investigación fue sintetizar y caracterizar un nuevo polímero tipo poliglicerol-éster y evaluar su efecto en la modificación de mezclas asfálticas. Para ello, se realizó la síntesis de un aditivo polimérico mediante un proceso de polimerización por etapas del glicerol, seguido de su funcionalización con un aminoácido metilado. La síntesis se llegó a cabo en un reactor bajo condiciones de calentamiento convencional, y se desarrolló una metodología estandarizada para la metilación de grupos funcionales amino y su posterior mezcla con el poliglicerol.

Posteriormente, se compararon las propiedades de las mezclas asfálticas aditivadas y sin aditivar con un asfalto convencional 60/70 bajo los lineamientos y del Capítulo 4 Art. 414-22 (INVIAS, 2022). La penetración aumentó un 32%, la temperatura de punto de ablandamiento disminuyó 10%, el índice de penetración disminuyó entre -0,24 a -0,80; la ductilidad a 25 °C fue superior a 150 cm; la recuperación elástica por tensión aumentó un 42%; Las curvas de viscosidad dinámica en función de la temperatura, permitieron determinar las temperaturas mezcla y compactación, encontrándose entre 151 °C y 156 °C para la mezcla, y entre 137 °C y 143 °C para la compactación. Finalmente, los resultados obtenidos permiten concluir que el polímero sintetizado mejora las propiedades reológicas evaluadas de las mezclas asfálticas.

PALABRAS CLAVE: poliglicerol, lisina, hexametilisina, asfalto modificado, mezclas asfálticas.

*Trabajo de investigación para obtener el título de Magister en Ingeniería Química

** Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas, Escuela de Ingeniería Química.

Director: Gustavo Ramírez Caballero, PhD. - Codirectores: Yuly López Contreras, PhD. Edgard Blanco Acuña, PhD.

ABSTRACT

TITLE: SYNTHESIS OF A POLY(GLYCEROL-ESTER) POLYMER AND EVALUATION OF ITS EFFECT ON ASPHALT MIX MODIFICATION.

AUTHOR: Hernández-Garcés, Jorge Eliécer

DESCRIPTION:

Polymer-modified asphalt cement for the production of asphalt mixtures is a widely recognized practice regulated by the Instituto Nacional de Vías (INVIAS). These types of modifications offer a solution to improve pavement performance under various conditions. Given the need to adapt materials to the specific requirements of each project—especially in contexts like Colombia, where asphalt supply options are limited—the use of polymer-modified asphalt represents a technically and economically viable alternative.

The objective of this research was to synthesize and characterize a new poly(glycerol-ester) polymer and evaluate its effect on asphalt mix modification. The synthesis of a polymer additive was carried out through a stepwise polymerization process of glycerol, followed by functionalization with a methylated amino acid. The synthesis was conducted in a reactor under conventional heating conditions, and a standardized methodology was developed for the methylation of amino functional groups and their subsequent blending with polyglycerol.

Subsequently, the properties of modified and unmodified asphalt mixtures were compared using conventional 60/70 asphalt, according to the guidelines in Chapter 4, Article 414-22 (INVIAS, 2022). The results showed a 32% increase in penetration, a 10% decrease in the softening point temperature, a decrease in the penetration index ranging from -0,24 to -0,80, ductility at 25°C greater than 150 cm, and a 42% increase in elastic recovery under stress. The dynamic viscosity curves as a function of temperature allowed the determination of optimal mixing and compaction temperatures, which were found to be between 151 °C and 156 °C for mixing, and between 137 °C and 143 °C for compaction. Finally, the results indicate that the synthesized polymer improves the evaluated rheological properties of asphalt mixtures.

KEYWORDS: polyglycerol, lysine, hexamethyl-lysine, modified asphalt, asphalt mixtures.

*Research project submitted in fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science in Chemical Engineering.

** Faculty of Physicochemical Engineering, School of Chemical Engineering.

Advisor: Gustavo Ramírez Caballero, PhD. – Co-Advisor: Yuly López Contreras, PhD.; Edgard Blanco Acuña, PhD.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad las investigaciones sobre cementos asfálticos modificados con polímeros (CAM) han aumentado significativamente, lo cual se debe a la necesidad de promover mayor desempeño y durabilidad a los pavimentos asfálticos, resultando esto en menores costos de mantenimiento [1]. Asimismo, el uso de CAM asegura una mejora en las condiciones de las vías, disminuyendo el número de accidentes en las carreteras, reduciendo el costo de mantenimiento y aumentando la vida útil de los vehículos, así como otros factores relacionados [2].

Por otro lado, la creciente demanda de nuevos materiales ha hecho que la industria de producción y transformación de polímeros tuviera un gran avance tecnológico en los últimos 50 años, desarrollando una gran cantidad de materiales poliméricos, entre ellos los cauchos sintéticos, plásticos y fibras sintéticas. En lo que compete a la parte vial, varios polímeros han sido investigados para la modificación de asfaltos, incluyendo los termoplásticos como polietileno (PE), polipropileno (PP), etileno-acetato de vinilo (EVA), etileno butil-acrilato (EBA), acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), y elastómeros termoplásticos como estireno-butadieno (SB), estireno-butadieno-estireno (SBS), estireno-isopreno-estireno (SIS), estireno-etileno-butadieno-estireno (SEBS), y los cauchos de estireno-butadieno (SBR) [3-4].

El interés por el uso de polímeros de base biológica ha crecido enormemente. Estos tipos de polímeros presentan una menor carga ambiental y son alternativas ideales a los polímeros convencionales hechos de petróleo, un recurso natural limitado. El glicerol, un subproducto de la producción de biodiesel, ha emergido como una materia prima valiosa para la industria química. Su estructura molecular, propiedades y bajo costo lo hacen ideal para la síntesis de polímeros biodegradables.

Las investigaciones más recientes han posicionado al glicerol como un monómero clave en la producción de materiales poliméricos sostenibles o “verdes” dándole un valor agregado debido a su estructura única, biocompatibilidad, biodegradabilidad y otras propiedades [5].

Actualmente, con la demanda creciente de asfaltos modificados en Colombia, se hace necesario la búsqueda de nuevas alternativas de materiales poliméricos que satisfagan los requisitos de desempeño y viabilidad financiera establecidos por INVIAS [6].

Si bien en Colombia existen pocos estudios relacionados con la modificación de mezclas asfálticas con polímeros sintetizados, el Grupo de Investigación en Polímeros (GIP) de la Universidad Industrial de Santander ha trabajado en alternativas que destacan

resultados prometedores en donde los polímeros tipo poliglicerol-éster con diferentes grados de polimerización no modifican significativamente la consistencia del asfalto, dentro de los análisis térmicos se ha demostrado que la modificación con este tipo de aditivos generan ahorros en los costos energéticos y las caracterizaciones reológicas de los asfaltos aditivados presentan mayor resistencia a la deformación permanente [7].

En ese contexto, se aborda esta investigación con el objetivo de sintetizar un nuevo polímero tipo poliglicerol-éster funcionalizado con un aminoácido metilado, para evaluar el efecto en las propiedades de las mezclas asfálticas. Los resultados obtenidos de esta investigación se presentan en tres capítulos:

El capítulo 1, destaca la síntesis y caracterización del poliglicerol teniendo en cuenta la revisión bibliográfica, estudios y recomendaciones de trabajos previos desarrollados en el Grupo de Investigación en Polímeros de la Universidad Industrial de Santander.

El capítulo 2 describe la metilación del aminoácido L-Lisina y su uso en la funcionalización del poliglicerol, así como la caracterización del polímero modificado.

Finalmente, en el capítulo 3 se evalúa el efecto de la aditivación de un cemento asfáltico 60/70 con el polímero funcionalizado sobre sus propiedades físicas, térmicas y reológicas, tales como penetración, punto de ablandamiento, ductilidad, viscosidad absoluta, peso específico y punto de inflamación, considerando el cumplimiento de los requisitos establecidos por INVIAS.

REFERENCIAS

[1] REIS, Rafael. “Revestimento Asfáltico tipo SMA para Alto Desempenho em Vias de Tráfego Pesado”. [En línea]. Tesis de posgrado Maestría. Universidade Estadual de Minas, São Paulo, 2002.

[2] MARTÍNEZ, Carlos. Revisión teórica de las mezclas asfálticas modificadas con polímeros en Colombia. [En línea]. Monografía. Universidad Santo Tomás, Villavicencio, 2021.

[3] MOHAMMAD, Iqbal. et al. “Rheological Investigation of the Influence of Acrylate Polymers on the Modification of Asphalt”. [En línea]. Department of Chemical Engineering, King Fahd University of Petroleum and Minerals, Dhahran, Saudi Arabia, 2005.

[4] KEYF, Seyfullah. *et al.* “Polymer-Modified Bitumen Using Ethylene Terpolymers.” *Petroleum Science and Technology*. vol. 25, no. 7, p. 915-923, 2007.

[5] PAGLIARO, M. Rossi, M. *The Future of Glycerol*, 2nd edition, The Royal Society of Chemistry, Cambridge 2010.

[6] INSTITUTO NACIONAL DE VÍAS – INVÍAS, Suministro de Modificado con Polímeros, Art. 414. 2022

[7] DÍAZ, Ana. “Efecto del grado de polimerización y de adición de grupos funcionales amino en la capacidad emulsificante de un aditivo tipo poliglicerol-éster y su evaluación en la modificación de asfaltos” [En línea]. Tesis de Posgrado. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2021.

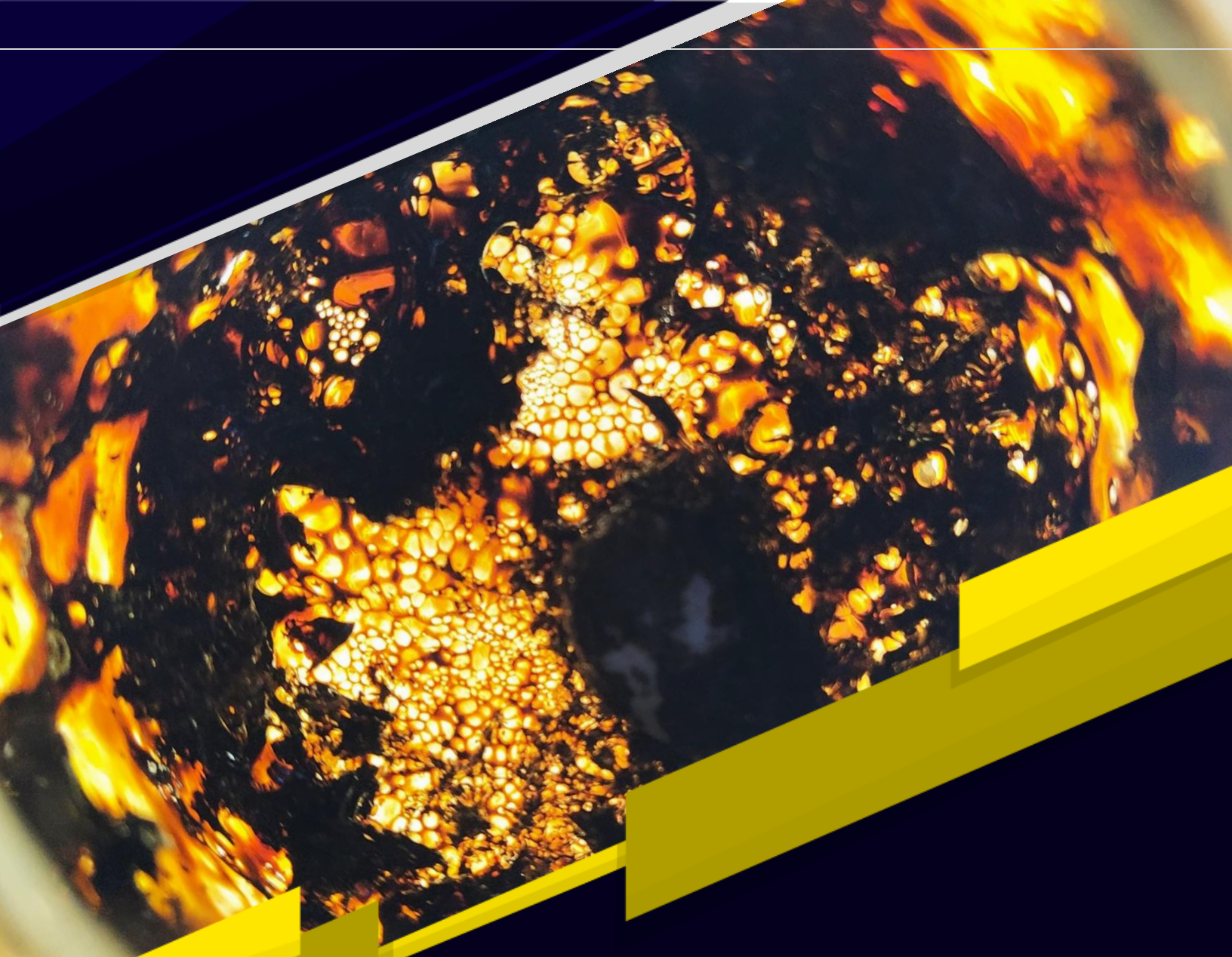
OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Sintetizar y caracterizar un nuevo polímero tipo poliglicerol-éster y evaluar su efecto en modificación de mezclas asfálticas.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Desarrollar un método de síntesis para la producción de poligliceroles con diferentes grados de polimerización y sustitución de sus grupos funcionales.
2. Analizar el efecto de la metilación del aminoácido L-Lisina en el polímero sintetizado, considerando las diferencias observadas en términos de estabilidad térmica, número de hidroxilos y variaciones en el espectro FTIR.
3. Determinar el efecto de la funcionalización con el grupo propuesto (amino metilado) en las propiedades de las mezclas asfálticas.



1

CAPÍTULO

SÍNTESIS Y
CARACTERIZACIÓN DEL
POLIGLICEROL

1.1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años, como consecuencia del aumento en el uso de los biocombustibles en los motores Diesel [8] y de acuerdo con las legislaciones nacionales vigentes, la producción anual de biodiesel pasó de 448933 toneladas en el 2011 a 634119 toneladas para el 2021 [9]. Este aumento ha traído consigo el aumento en la producción de glicerol debido a que el biodiesel es producido mediante la reacción de transesterificación, la cual produce glicerol como subproducto (**figura 1**) [10].

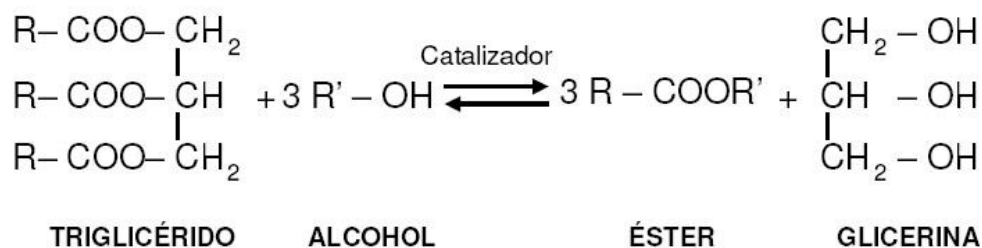


Figura 1. Reacción de transesterificación de triglicéridos

La transesterificación generalmente empleada en la industria utiliza una relación molar de aceite (triglicéridos):alcohol (metanol) de 1:6 (m/m) en presencia de un 1% (m/v) de hidróxido de sodio o potasio como catalizador [10]. De acuerdo con esta reacción, el glicerol crudo ocupa aproximadamente un 10% de la totalidad de la producción de biodiesel [11]; en otras palabras, por cada tonelada de biodiesel producido se generan aproximadamente 100 kg de glicerol como subproducto.

Si bien en la actualidad el glicerol es utilizado en diversas industrias como la cosmética, que emplea alrededor del 40%, seguida de la industria alimenticia con un 25%, tabacalera con un 10%, poliuretano 9%, farmacéutica 7%, la de resinas con un 4% y otras industrias utilizan un 5% [12], la cantidad de impurezas que contiene el glicerol limitan su uso en determinadas aplicaciones industriales. Desde un punto de vista práctico, el glicerol es clasificado como: crudo, grado técnico y grado USP dependiendo del grado de pureza que posea (**figura 2**).

CRUDO	GRADO TÉCNICO	GRADO USP
<ul style="list-style-type: none"> • Glicerol separada de la reacción de transesterificación. • Pureza entre 44% y 88%. • Alto contenido de agua y otras impurezas. 	<ul style="list-style-type: none"> • Pureza del 98%. • Contenido de agua y otras impurezas como cloruros y residuos orgánicos $\leq 2\%$. 	<ul style="list-style-type: none"> • También conocido como grado farmacéutico o glicerol refinada. • Pureza del 99.5% al 99.7% con un porcentaje de humedad $\leq 0.3\%$ y 0.1% máximo de ácidos grasos residuales.

Figura 2. Grado de pureza del glicerol.

Es necesario obtener glicerol con un grado específico de pureza. Tras el proceso de purificación, el glicerol resultante se emplea en diversas industrias, cada una requiriendo un nivel determinado de pureza. No todo el glicerol generado cumple con estas especificaciones. La disposición final del glicerol sobrante suele ser vertido en ríos o su quema, causando daños ambientales.

En este sentido, se hace necesario la búsqueda de nuevas aplicaciones con el glicerol que no es utilizado en los procesos industriales. Entre las nuevas tecnologías disponibles hoy en día, el desarrollo de polímeros tipo poliglicerol-éster para aplicaciones en la industria del petróleo como modificadores de mezclas asfálticas ha ganado gran importancia y surge como una alternativa industrial muy prometedora [13].

Los poligliceroles han sido empleados como surfactantes y lubricantes [14]. Estructuralmente los polímeros sintetizados con alto contenido de glicerol son ramificados y también forman dendrímeros. Estos poseen propiedades útiles debido a la cantidad elevada de grupos hidroxilo que le otorgan características hidrofílicas, hasta la solubilidad completa en agua, característica que lo hace esencial para ser usado en copolímeros como el estireno, poliésteres y resinas epóxicas [15].

Se han producido polímeros lineales empleando derivados reactivos, como el glicidol, y sus derivados, tales como el etoxietil-glicidiléter. Utilizando hidróxido de cesio como catalizador, es posible obtener poli-(1,2-glicerol-éteres) con pesos moleculares de aproximadamente 30kg/mol. En la síntesis de polímeros lineales también ha sido empleado glicidol en compañía de CO₂ y glutarato de zinc para obtener poli-(1,2-glicerol carbonatos)[16].

En la industria de asfaltos, los polímeros han sido ampliamente estudiados porque es sabido que inducen ciertas mejoras en las propiedades fisicoquímicas de las mezclas

asfálticas [17]. El mejoramiento de las características de los asfaltos convencionales con aditivos dio origen a una nueva serie de asfaltos denominados asfaltos modificados con polímeros (CAM) [18]. En la actualidad existen polímeros sintéticos comerciales con formulaciones especiales que resultan muy competitivos. Las mezclas asfálticas modificadas con este tipo de polímeros han sido ensayadas en pavimentos de varios países mostrando resultados satisfactorios [18-19]. Los principales polímeros modificadores utilizados en mezclas asfálticas se dividen según su función en tipo I, II y III como se detalla en la **figura 3**.

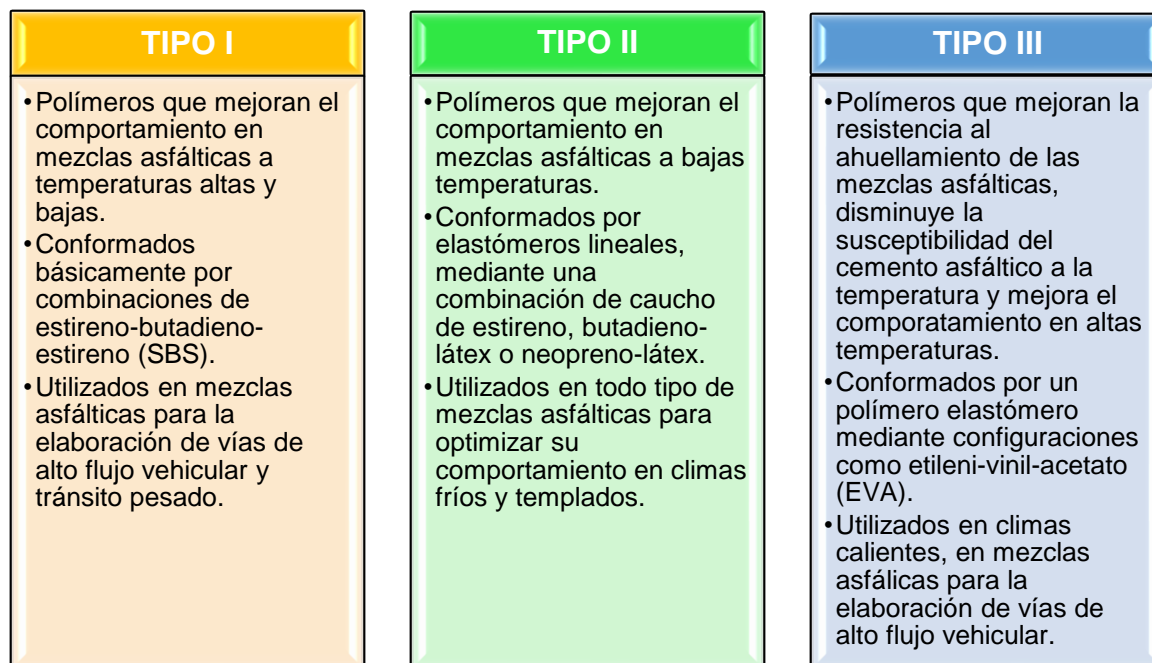


Figura 3. Tipos de polímeros utilizados en mezclas asfálticas según su función y aplicabilidad.

Los asfaltos modificados con polímeros son obtenidos a partir de la incorporación del polímero al cemento asfáltico en una cantidad apropiada, pudiendo o no envolver reacciones químicas. Los polímeros más utilizados en la modificación de ligantes asfálticos para fines de pavimentación en Colombia son: SBS (copolímero de estireno-butadieno), SBR (caucho de butadieno-estireno), EVA (copolímero de etileno-acetato de vinilo) y el RET (columna de etileno con dos copolímeros acoplados) [17].

Este capítulo abarca la síntesis y caracterización para la obtención de un aditivo polimérico a base de glicerol, así como las condiciones de reacción seleccionadas a fin de obtener un poliglicerol con un menor número de índice de hidroxilos disponibles y un peso molecular entre 320000 Da y 350000 Da en términos de Mw y 17000 Da y 19072 Da en términos de Mn para utilizarlo posteriormente como material base en la funcionalización con el aminoácido L-Lisina (capítulo 2).

Inicialmente, para la síntesis se utilizó como fuente de energía la transferencia de calor por convección en una plancha de calentamiento y mediante un baño de arena en un reactor de vidrio de 250 mL diseñado para tal fin. La caracterización del polímero se determinó mediante Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR). Se calculó el índice de hidroxilo y se obtuvo la distribución de peso molecular usando mediciones de Cromatografía de Exclusión por Tamaño (SEC) y Dispersión de Luz Estática.

1.2. METODOLOGÍA

1.2.1. Equipos y Reactivos

Los equipos y reactivos utilizados para la síntesis y caracterización del poliglicerol se relacionan a continuación:

- **Equipos:**
 - **Rotaevaporador:** Hei-VAP Precision, Marca: Heidolph.
 - **Plancha de calentamiento:** Hei-PLATE Mix 'n' Heat Core, Marca: Heidolph.
 - **Termómetro:** EKT Hei-Con G, Marca: Heidolph.
 - **Homogeneizador:** DIAX 900, Marca: Heidolph.
 - **Bomba de vacío:** R410, Marca Rocker.
 - **Espectrofotómetro FTIR:** Spectrum Two, Marca PerkinElmer.
 - **Cromatógrafo HPLC:** LC-2030C, Marca Shimadzu.
 - **Litesizer DLS:** DLS 500, Marca Anton Paar.
- **Reactivos:**
 - **Baño de arena.**
 - **Nitrógeno** (4,8 grado industrial), Marca Cryogas.
 - **Glicerol** (>99,5% grado USP), Marca: Laboratorios León S.A.
 - **Ácido sulfúrico** (95 - 98% grado reactivo), Marca: Merck.
 - **Hidróxido de sodio** (>99% grado reactivo), Marca: Merck.
 - **Fenolftaleína** (indicador), Marca: Merck.
 - **Piridina:** (>95% grado reactivo), Marca: Merck.
 - **Anhídrido acético:** (grado reactivo), Marca: Merck.

1.2.2. Pretratamiento del glicerol

Si bien el glicerol que se utilizó para la polimerización es grado USP, debido a su propiedad higroscópica es necesario realizar como pretratamiento la rotaevaporación para garantizar que el contenido de agua sea inferior al 0,5% y que el reactivo se utilice bajo las mismas condiciones en cada síntesis que se realice. Para ello el glicerol se colocó en el rotaevaporador siguiendo las condiciones establecidas en la literatura [7]:

- **Tiempo de rotaevaporación:** 145 min.
- **Temperatura del baño:** 80 °C.
- **Presión de vacío:** 80 mbar.
- **Velocidad de rotación:** 80 rpm.

1.2.3. Síntesis del políglicerol

La síntesis del políglicerol se realizó por eterificación del glicerol en un reactor de vidrio de 250 mL, utilizando como fuente de energía una plancha de calentamiento tradicional para la transferencia de calor por convección y un baño de arena como se puede evidenciar en la **figura 4**.

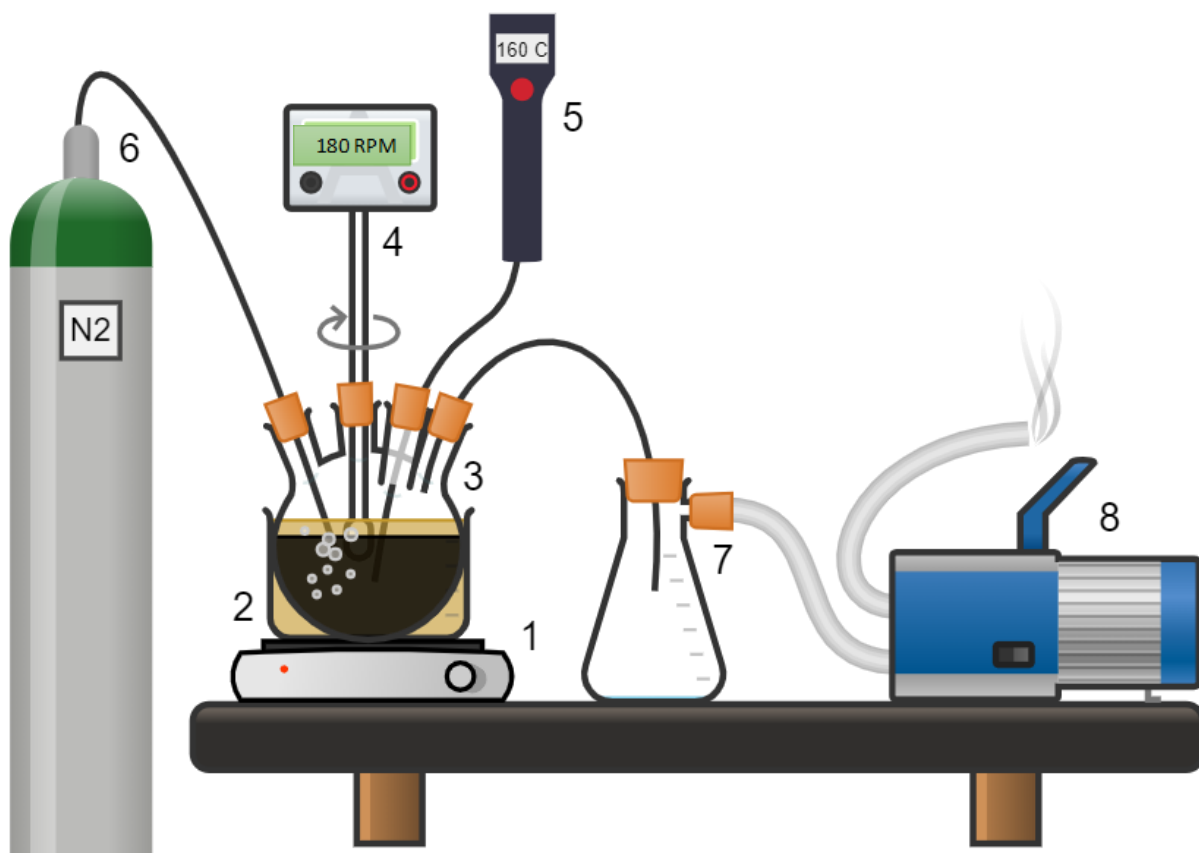


Figura 4. Montaje para la síntesis del políglicerol.

Donde:

- 1: Plancha de calentamiento.
- 2: Baño de arena.
- 3: Reactor de vidrio.
- 4: Homogeneizador.
- 5: Termocupla.
- 6: Cilindro de gas nitrógeno
- 7: Trampa de vacío.
- 8: Bomba de vacío.

El glicerol se colocó en el reactor de vidrio (3) de 250 mL de cinco bocas, sobre una manta de calentamiento (1) con la ayuda de un baño de arena (2). La primera boquilla del reactor se utilizó para conectar el flujo de nitrógeno (6) para garantizar una atmósfera inerte que evitara la oxidación temprana del glicerol y formación anticipada de subproductos como la acroleína. En la segunda boquilla se coloca el homogeneizador (4) para asegurar una agitación constante y una mezcla homogénea de los componentes en todo el proceso de polimerización. La tercera boquilla se utilizó para colocar la termocupla (5) y realizar el seguimiento de la temperatura en la reacción. En la cuarta boquilla se

conectó una trampa de vacío (7) para proteger la integridad de la bomba de vacío (8) e ir eliminando el agua de condensación formada propia de la reacción de polimerización. Finalmente, la quinta boquilla se utilizó para el suministro de reactivos y/o el muestreo del polímero en diferentes temperaturas de la síntesis.

La reacción de polimerización se llevó a cabo aumentando la temperatura 1,7 °C/min aproximadamente hasta llegar a 160 °C (temperatura óptima de reacción). Una vez alcanzada la temperatura, esta se mantuvo hasta finalizar el tiempo de reacción. Se utilizó ácido sulfúrico al 4,8% en peso, el uso del ácido sulfúrico como catalizador da como resultado polímeros más lineales y polidispersos [7]. La mezcla de reacción se agitó con el homogeneizador a una velocidad de 180 rpm. Estas condiciones fueron determinadas experimentalmente mediante pruebas y los trabajos de investigación anteriores realizados por el Grupo de Investigación en Polímeros (GIP) de la Universidad Industrial de Santander [7-20].

La primera reacción de polimerización se llevó a cabo intencionalmente hasta conocer el tiempo que tardaba el polímero en perder drásticamente su fluidez y la aparición de una red polimérica tridimensional, también llamada punto de gel. Una vez determinado el tiempo que tarda la reacción para alcanzar el punto de gel, se estableció un tiempo de 100 minutos de reacción (10 minutos antes del punto de gel) para garantizar el mismo grado de polimerización en las síntesis realizadas. Posterior a la optimización del grado de polimerización, se procedió a realizar la comparación y caracterización del poliglicerol sintetizado.

1.2.4. Criterio de aceptación o rechazo

Para establecer si existe una diferencia significativa entre los valores medidos (**Tabla 1** y **Tabla 2**) se aplica un criterio de aceptación o rechazo basado en la definición de repetibilidad establecida por la Sociedad Estadounidense para Pruebas y Materiales (ASTM por sus siglas en inglés). La diferencia entre los resultados de pruebas sucesivas obtenidas por el mismo operador, con el mismo equipo, bajo condiciones de operación constantes sobre material de prueba idéntico, en funcionamiento normal y correcto de la prueba no debe ser superior al 5% del promedio de las mediciones, en otras palabras:

Si $|X_1 - X_2| \leq$ al 5% de \bar{X} : CUMPLE, no hay diferencia significativa en las mediciones con una confianza del 95%.

Si $|X_1 - X_2| >$ al 5% de \bar{X} : NO CUMPLE, hay diferencia significativa en las mediciones.

Donde:

X₁: Primera medición y/o análisis.

X₂: Segunda medición y/o análisis.

\bar{X} : Promedio de las dos mediciones.

Ejemplo 1:

Si una medición arroja un valor de 109 y al repetir la medición el resultado fue de 111, se debe calcular la diferencia de las mediciones (en valor absoluto), el promedio y a ese promedio determinarle el 5%.

Tabla 1 Evaluación del criterio de aceptación de medidas.

X_1	X_2	\bar{X}	$ X_1 - X_2 $	5% de \bar{X}	CRITERIO
109	111	110	2	5,5	CUMPLE

Según los valores y cálculos obtenidos del ejemplo se aplica el criterio de aceptación o rechazo (CUMPLE/NO CUMPLE). Para este caso en particular, la diferencia entre las dos mediciones no supera el 5% del promedio calculado. En consecuencia, se confirma que no hay diferencia significativa entre los valores y se consideran repetible las mediciones obtenidas.

Ejemplo 2:

Si una medición arroja un valor de 109 y al repetir la medición el resultado fue de 115, se debe calcular la diferencia de las mediciones (en valor absoluto), el promedio y a ese promedio determinarle el 5%.

Tabla 2 Evaluación del criterio de rechazo de medidas.

X_1	X_2	\bar{X}	$ X_1 - X_2 $	5% de \bar{X}	CRITERIO
109	115	112	6	5,6	NO CUMPLE

Según los valores y cálculos obtenidos del ejemplo se aplica el criterio de aceptación o rechazo (CUMPLE/NO CUMPLE), para este caso en particular la diferencia entre las dos mediciones supera el 5% del promedio calculado. En consecuencia, se confirma que hay diferencia significativa entre los valores y no se consideran repetible las mediciones obtenidas.

1.3. CARACTERIZACIÓN

1.3.1. Punto de gel.

En la sección **1.2.3.** se establece el montaje para la síntesis del poliglicerol. Una metodología práctica que estableció el Grupo de Investigación en Polímeros (GIP) de la Universidad Industrial de Santander para controlar que los polímeros alcancen un grado de polimerización similar es evaluando su punto de gel [7,20]. Un punto de gel bien definido asegura una distribución uniforme de las propiedades en el producto final y permite en términos de reproducibilidad replicar las condiciones de síntesis para obtener resultados consistentes.

En este trabajo de acuerdo con las condiciones de reacción establecidas, se logró obtener un punto de gel para el poliglicerol en promedio de 110 min a una temperatura de 160 °C **Tabla 3.** Una vez determinado este punto en donde el polímero perdió su fluidez drásticamente y se convirtió en un sólido se realizaron los cálculos para determinar el tiempo de reacción experimental del poliglicerol que sería utilizado como precursor para el proceso de funcionalización.

1.3.2. Número de hidroxilo.

La norma internacional ASTM D4274 permite realizar la medición de los grupos hidroxilos en polioles de poliéster y poliéter que contienen grupos hidroxilos primarios y secundarios [21].

La muestra problema se acetila con una disolución de anhídrido acético en piridina en un recipiente adecuado a una temperatura de 98 °C. El exceso de reactivo se hidroliza con agua y el ácido acético se titula con una disolución estándar de hidróxido de sodio.

El contenido de hidroxilo se calculó a partir de la diferencia entre la titulación de las disoluciones blanco y la muestra problema. Debido a que la muestra por la naturaleza de la reacción de polimerización es ácida los resultados de índices de hidroxilo se sometieron a una corrección por acidez **Tabla 4.**

1.3.3. Espectroscopía de infrarrojo FTIR.

Aprovechando la versatilidad y ventajas de esta importante técnica, en este trabajo se utilizó la espectroscopía de infrarrojo para evaluar los grupos funcionales, así como las características vibracionales de las moléculas.

Para la identificación de los grupos funcionales del poliglicerol se utilizó un espectrofotómetro Spectrum Two, Marca PerkinElmer con el módulo de ART accesorio que permite realizar las mediciones con muy poca cantidad de muestra.

1.3.4. Distribuciones del peso molecular.

La técnica de cromatografía de exclusión por tamaño (SEC) se utilizó como herramienta analítica para evaluar el peso molecular del poliglicerol. Las muestras fueron medidas en un cromatógrafo Shimadzu LC-2030C con una columna TSKgel GMPWxl, bomba HPLC LC-20AD y detector RID-10A.

Para las lecturas se procedió conforme a lo reportado en la literatura [7,22] y las recomendaciones del fabricante. Las muestras fueron disueltas en agua destilada a una concentración de 1 g/L, posteriormente se homogenizaron con la ayuda de un agitador de vórtice, luego se filtraron con un filtro de membrana de 0,45 μm . Se estableció la fase móvil con un caudal de 0,5 mL/min. Se inyectaron 20 μL de muestra con un inyector automático y las muestras fueron leídas a 28°C. La curva de calibración se construyó con patrones Agilent Technologies de polietilenglicol y óxidos de polietileno con un rango de pesos moleculares que iba desde 106 a 942000 g mol⁻¹.

Las mediciones del peso molecular por dispersión de luz estática (SLS) se realizaron utilizando un equipo DLS 500, Marca Anton Paar, las muestras fueron disueltas en agua destilada a diferentes concentraciones utilizando tolueno como patrón de referencia.

1.3.5. Comportamiento térmico.

La estabilidad térmica del poliglicerol se evaluó con un analizador termogravimétrico Discovery, TA2050 Instruments. Las mediciones se realizaron en un rango de temperatura desde 25 °C a 600 °C, con una tasa de calentamiento de 10 °C/min y bajo una atmosfera inerte con gas nitrógeno de 25 mL/min.

Para la calorimetría diferencial de barrido las muestras fueron sometidas a un ciclo de calentamiento con una tasa de calentamiento de 5 °C/min desde 25 °C hasta 300 °C a fin de evaluar su comportamiento endotérmico y exotérmico.

1.4. RESULTADOS Y DISCUSIONES

1.4.1. Punto de gel del poliglicerol.

Tabla 3. Punto de gel del poliglicerol.

MUESTRA	GLICEROL (g)	H ₂ SO ₄ (%)	PUNTO DE GEL (min)	TEMPERATURA (°C)
P1	75,35	4,8	109	160,0
P2	75,37	4,8	111	159,9
\bar{P}	75,36	4,8	110	159,95

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en la **Tabla 3** se aplica el criterio de aceptación establecido en la sección **1.2.4**, determinando que no hay diferencia significativa entre las muestras realizadas por duplicado, por consiguiente, se estableció como tiempo óptimo para la reacción de polimerización 100 minutos (10 minutos antes de llegar al punto de gel), esto con el fin de obtener siempre el mismo grado de polimerización.

El tiempo medido del punto de gel difiere de lo reportado en la literatura (61 min) [20] porque el baño de temperatura utilizado por la autora de una investigación previa se realizó con un aceite térmico de alta resistencia en donde la transferencia de calor por convección en ese sistema es más rápida en comparación con un baño de arena, sin embargo, utilizar un baño de arena brinda un mejor control de la temperatura evitando fluctuaciones drásticas por la resistencia del equipo de calentamiento

1.4.2. Rampa de temperatura síntesis del poliglicerol.

En el momento de adicionar el catalizador (ácido sulfúrico) al glicerol se observó un aumento en la temperatura de 3,3 °C, esto debido a que cuando el ácido sulfúrico (ácido fuerte) reacciona con el glicerol se genera agua como subproducto de la reacción, esta reacciona en simultáneamente con el ácido liberando energía en forma de calor. Una vez reacciona el ácido con el glicerol la temperatura se estabiliza, a partir de ahí se contabiliza el tiempo de la reacción de polimerización.

En la **figura 5** se puede apreciar el comportamiento de la temperatura en función del tiempo de reacción de la polimerización. Una vez transcurridos 75 minutos se puede observar que la reacción alcanza la temperatura óptima para la polimerización, se mantiene la temperatura en 160 °C hasta finalizar la reacción de polimerización.

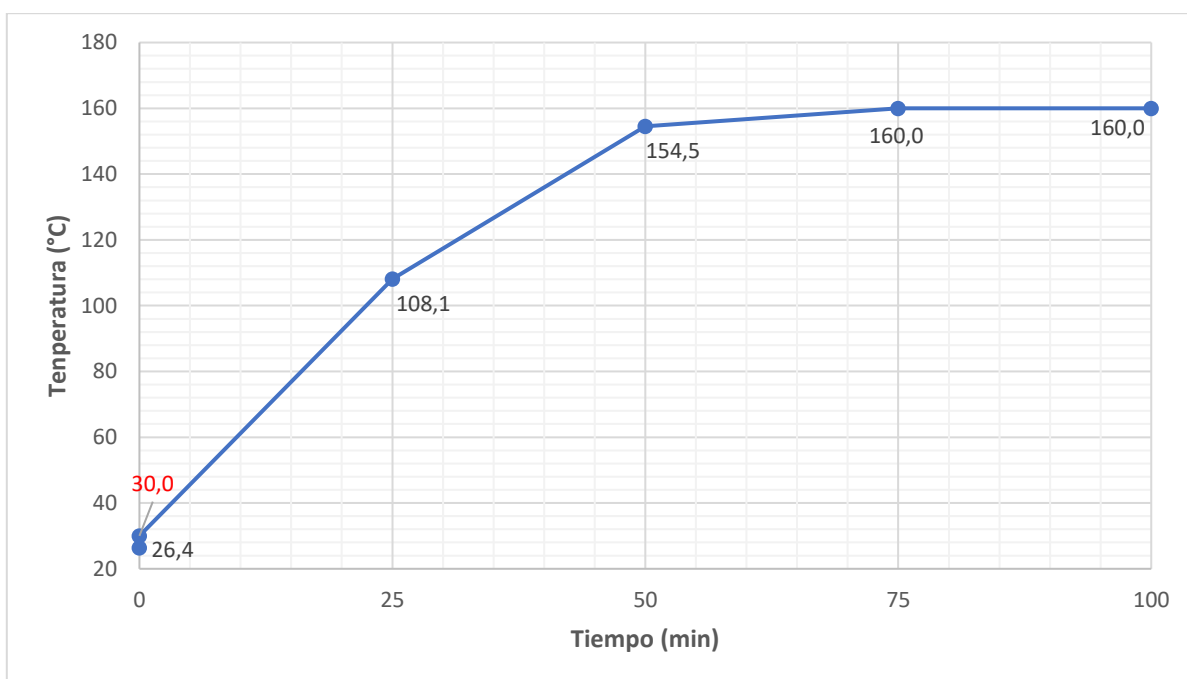


Figura 5. Rampa de temperatura en la síntesis del poliglicerol.

1.4.3. Número de hidroxilos del poliglicerol

A medida que la reacción de polimerización transcurre, por cada enlace éter formado (eterificación) se produce una molécula de agua, **figura 6**.

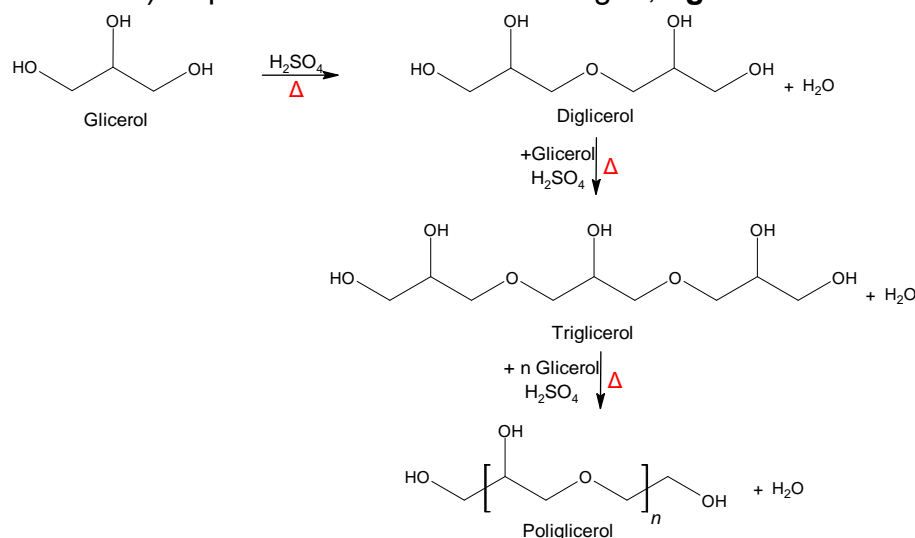


Figura 6. Reacción de polimerización del glicerol.

En consecuencia, el índice de hidroxilo disminuirá [23, 24] comparado con el índice de hidroxilo del glicerol reportado en la literatura como 1800 mg KOH/g [25]. El índice de hidroxilo del polímero sintetizado **Tabla 4** tiene relación con lo reportado en la literatura [7] en la síntesis desarrollada por microondas. Si bien la reacción de polimerización duró más tiempo con respecto a lo reportado por Díaz, A [7] los valores del índice de hidroxilo se encuentran muy cercanos.

Tabla 4 Número de hidroxilos del poliglicerol

MUESTRA	NÚMERO DE HIDROXILO (mg KOH/g)	Glicerol (mg KOH/g)	Otros trabajos (mg KOH/g)
PG1	447,0	1800	418,1 [7] 882,4 [20]
PG2	429,4		
\bar{P}	438,2		

Debido a la naturaleza de los procesos de polimerización, es común observar cierta variabilidad en los resultados del índice de hidroxilo, incluso bajo las mismas condiciones experimentales. Sin embargo, al igual que en el punto de gel, los resultados obtenidos en la **Tabla 4** para los poligliceroles (PG) sintetizados indican que no hay diferencia significativa entre las mediciones realizadas por duplicado en la determinación de índice de hidroxilo.

Si bien hay diferencias con respecto a los resultados de índice de hidroxilos reportados en la literatura [7,20], no se consideran significativas teniendo en cuenta factores que pudieron afectar las mediciones como errores aleatorios y sistemáticos, condiciones experimentales entre otros.

1.4.4. Identificación de grupos funcionales.

La caracterización de los grupos funcionales del polímero obtenido se realizó con la ayuda de la técnica FTIR. La **figura 7** muestra una comparativa de un espectro tradicional de glicerol vs el espectro del poliglicerol obtenidos en términos de absorbancia.

Los grupos funcionales característicos presentes en las muestras son: OH estiramientos (3600 cm^{-1} a 3000 cm^{-1}) relacionada con los hidroxilos terminales del glicerol y el poliglicerol. Alcohol primario (1026 cm^{-1}) característico del glicerol. CH relacionada con alcanos y su estiramiento alquilo bimodal (2891 cm^{-1} a 2860 cm^{-1}). Las bandas alrededor de los 1500 cm^{-1} a 1200 cm^{-1} se asocian con la flexión C-H₂ y los enlaces C-OH. Por otro lado, las bandas presentes en la región de 1200 a 900 cm^{-1} se atribuyen al éter alifático debido a la deformación asimétrica del fragmento C-O-C [26]. La marcada diferencia de estos espectros en las bandas 1500 cm^{-1} a 1200 cm^{-1} demuestra la polimerización que sufrió el glicerol.

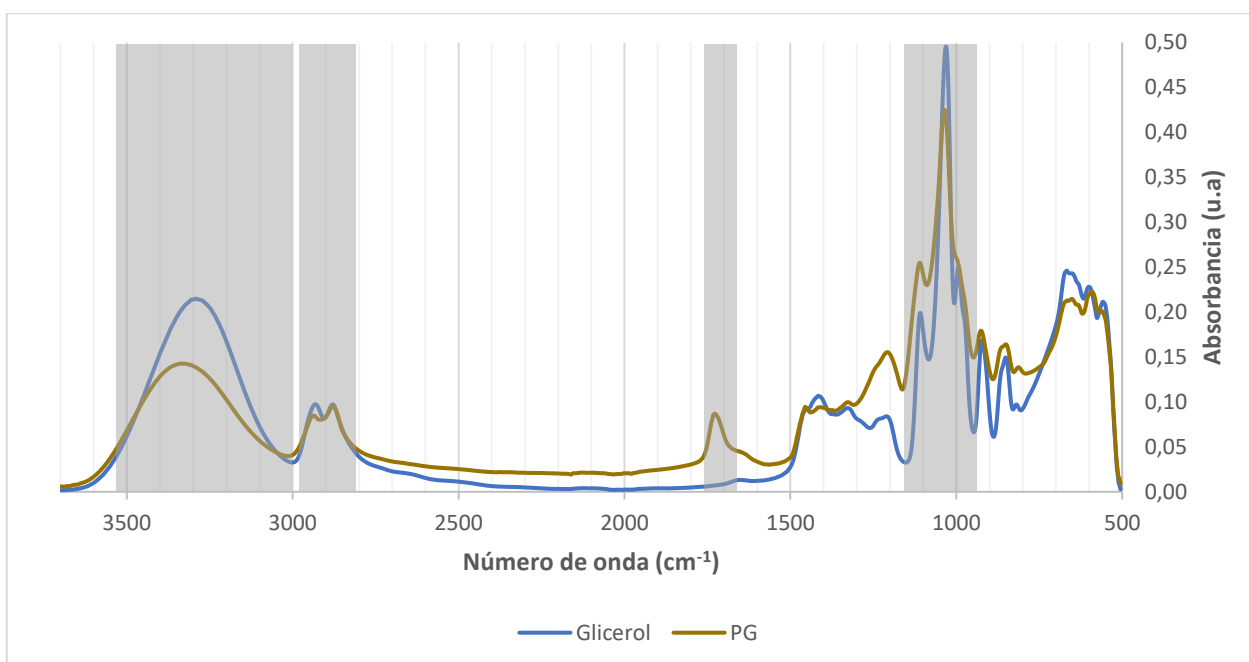


Figura 7. Comparación espectral FTIR glicerol vs poliglicerol en términos de absorbancia.

1.4.5. Distribución del Peso Molecular

El poliglicerol sintetizado mostró una alta polidispersidad, es decir, una amplia distribución del peso molecular producto de la síntesis polifuncional de crecimiento desarrollada por etapas [27]. Los resultados obtenidos (**Tabla 5**) guardan relación con lo reportado por Diaz, A [7] donde se afirma que en una polimerización de crecimiento por etapas en el poliglicerol que los pesos moleculares son relativamente altos $M_w = 350493$ Da y $M_n = 19072$ Da utilizando la metodología SEC [7]. y de $M_w = 111400$ Da y $M_n = 3600$ Da [28] para un poliglicerol sintetizado de similares características utilizando ácido sulfúrico como catalizador en un porcentaje de 4,8%.

Teniendo en cuenta que no hubo diferencia significativa entre PG1 y PG2, se realizó una comparación de las metodologías SEC y DLS únicamente al PG1 para la cuantificación de los pesos moleculares en términos de M_w aplicando el criterio de aceptación establecido en 1.2.4. Se evidencia que existe una diferencia significativa entre estas dos metodologías, lo cual guarda relación con lo reportado por Diaz, A con diferencias del 7,08% [7].

MUESTRA	SEC		DLS	SEC-DLS
	Mn (Da)	Mw (Da)	Mw (Da)	Mw (Da)
PG1	17618	323767	346696	22929

La relación entre el índice de hidroxilo y la distribución del peso molecular es inversamente proporcional, es decir entre más alto sea el índice de hidroxilo más bajo

será el peso molecular en términos de M_w Da. Esta afirmación se ve reflejada en los datos obtenidos, donde los valores en el índice de hidroxilo, en comparación con trabajos anteriores, fueron mayores y, consecuentemente, la distribución del peso molecular fue más baja con respecto a lo reportado en la literatura.

1.4.6. Comportamiento térmico.

El comportamiento del poliglicerol en términos de degradación térmica se evaluó mediante termogravimetría. En la **figura 8** se observa la pérdida de peso y su derivada calculada.

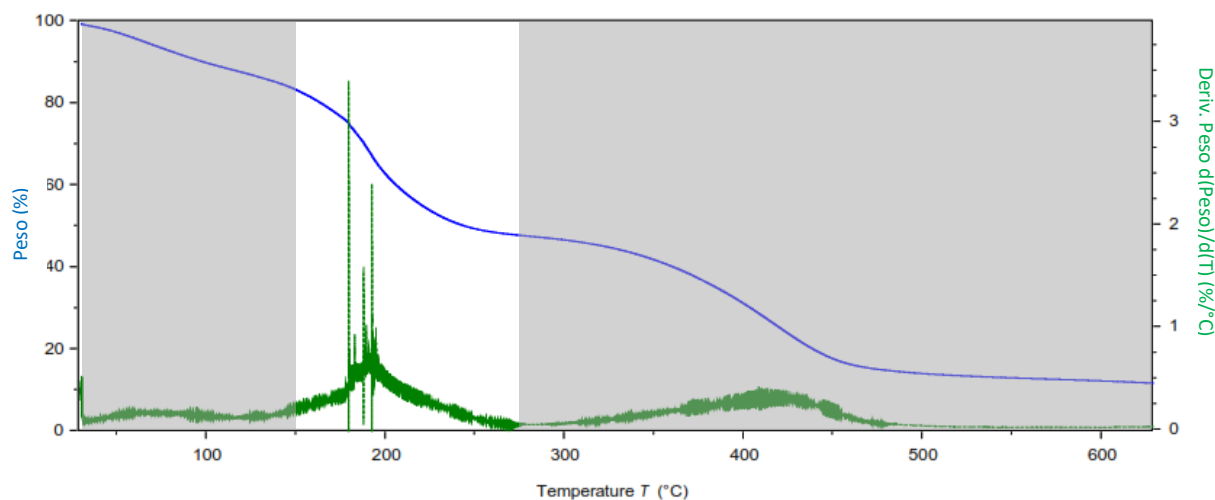


Figura 8. Termograma del poliglicerol.

La pérdida de peso inicial que ocurre hasta los 150 °C (primera zona gris) y corresponde a la pérdida de moléculas de agua presentes en el polímero como subproducto de la reacción de polimerización [29]. Posterior a la eliminación de las moléculas de agua, la primera degradación del peso en el polímero ocurre hasta una temperatura de 260 °C (zona blanca) a causa de la volatilización de las cadenas poliméricas de bajo peso molecular. La segunda degradación del peso en el polímero se debe a las cadenas poliméricas con pesos moleculares más altos (segunda zona gris) [30].

La temperatura de trabajo del polímero se calculó eliminando la pérdida de peso inicial a causa de las moléculas de agua [31] y teniendo en cuenta la temperatura a la cual el polímero presenta una pérdida del 10% de peso (T_{10}) [32]. Para este caso el polímero sintetizado presenta una temperatura de trabajo de 171 °C.

Adicionalmente, para un poliglicerol de similares características, la literatura reporta una temperatura de transición vítrea (T_g) de -38,2 °C [7]. Las temperaturas crecientes de

transición vítrea en los polímeros están relacionadas con la restricción sobre el movimiento segmentario de los polímeros con alto peso molecular [33-34].

El comportamiento del poliglicerol en términos de calorimetría diferencial de barrido **figura 9** se evidencian dos eventos térmicos uno endotérmico de 25 °C a 130 °C (primera zona gris), atribuido a la evaporación de las moléculas de agua presentes en el polímero subproducto de la reacción de polimerización y otro exotérmico de 200 °C 250 °C debido a la degradación del polímero, seguida de la formación de sustancias resultantes de esta descomposición.

Además, el poliglicerol presenta otro evento endotérmico entre los 180 °C y 190°C (primera zona blanca) relacionado con la sublimación del catalizador sin reaccionar. Estos resultados están en línea con los resultados presentados en el análisis termogravimétrico anterior [35, 36].

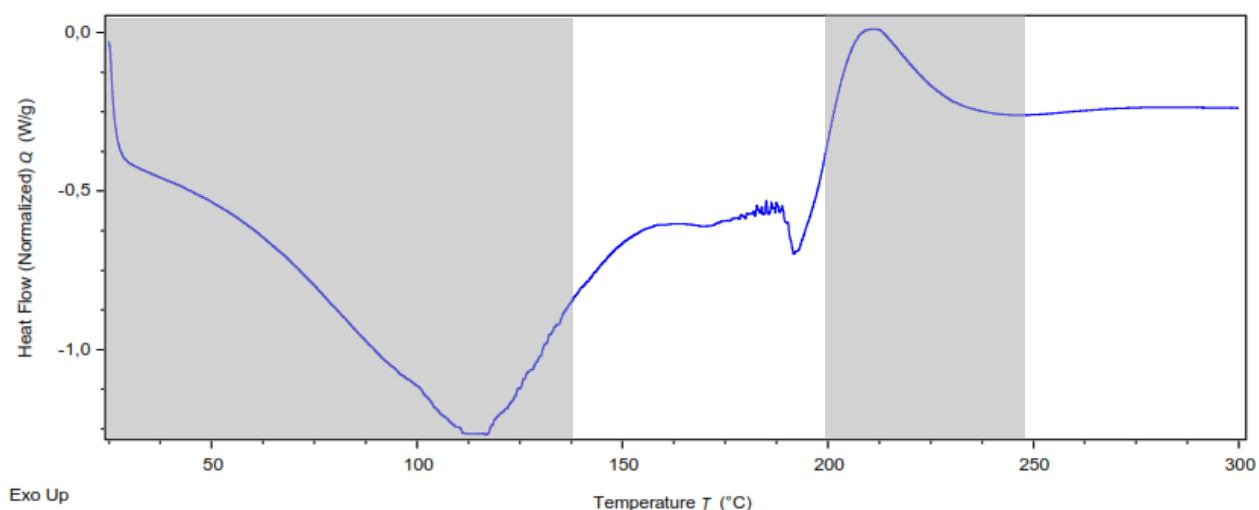


Figura 9. Ciclo de calentamiento DSC para el poliglicerol.

1.5. CONCLUSIONES

En este capítulo se llevó a cabo la síntesis del poliglicerol a partir del glicerol grado USP, estandarizando la metodología según las condiciones propuestas y estudiando sus propiedades térmicas y físicas, así como la caracterización de los grupos funcionales mediante FTIR.

Si bien al adicionar el catalizador ácido al glicerol se evidencia un aumento en la temperatura, luego de esta etapa la reacción de polimerización es altamente endotérmica, la calorimetría diferencial de barrido permitió diferenciar la etapa de polimerización de la etapa de descomposición (etapa exotérmica).

La diferencia en tiempo del punto de gel reportado en este trabajo con respecto a lo encontrado en la literatura, es debido a la forma de calentamiento propuesta mediante un baño de arena. Si bien este método es un poco más demorado, permite tener más control en los cambios drásticos de temperatura. El punto de gel difiere en tiempo con respecto a lo encontrado en la literatura y algunos trabajos reportados en el grupo de investigación, las propiedades evaluadas demuestran una correlación en los resultados de análisis reportados previamente, por el control de la temperatura y mejor índice de hidroxilo.

Si bien los reactores de microondas ofrecen ventajas en términos de tiempo, no hay evidencia de que el uso de este tipo de reactores conduzca a valores de índice de hidroxilo significativamente diferentes en comparación con métodos convencionales.

Se puede establecer una relación utilizando mediciones basadas en la metodología DLS con resultados aproximados a la metodología SEC.

El análisis termogravimétrico permite evaluar no solo la estabilidad térmica del polímero, indicando la temperatura de inicio de su descomposición, sino también la cantidad de agua y subproductos presentes, lo cual es fundamental para asegurar la calidad del producto. En esta investigación, la temperatura de trabajo del polímero se determinó como la temperatura a la cual presenta una pérdida del 10% de peso (T_{10}) [32], obteniendo un valor de 171 °C para el polímero sintetizado.

Un alto grado de polimerización confiere más estabilidad térmica al poliglicerol. Los resultados confirman que el poliglicerol obtenido a partir de la síntesis por calentamiento convencional con ácido sulfúrico como catalizador es un buen candidato para los llamados polímeros sostenibles o polímeros “verdes”.

1.6. REFERENCIAS

[7] Díaz, A. “Efecto del grado de polimerización y de adición de grupos funcionales amino en la capacidad emulsificante de un aditivo tipo poliglicerol-éster y su evaluación en la modificación de asfaltos” [En línea]. Tesis de Posgrado. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2021.

[8] Hernández, J., “Desarrollo de Modelos de Calibración Multivariable Acoplado a la Espectroscopia de Infrarrojo cercano para determinar la Concentración de Biodiesel en Mezcla de Biodiesel/Diésel”. [En línea]. Tesis de pregrado. Universidad del Atlántico, Barranquilla, 2016.

[9] FEDERACIÓN NACIONAL DE BIOCOMBUSTIBLES DE COLOMBIA. Demanda Nacional de Biodiesel. Estadísticas. [En línea] Disponible en: <<https://fedebiocombustibles.com/statistics/#>>

[10] M. Fontalvo, J. Colucci, N. V, and R. R, “In-Line Near-Infrared (NIR) and Raman Spectroscopy Coupled with Principal Component Analysis (PCA) for In Situ Evaluation of the Transesterification Reaction,” *Appl. Spectrosc.*, vol. 67(10), pp. 1142–1149., 2013.

[11] G. Knothe, “Rapid Monitoring of Transesterification Reaction and Assessing Biodiesel Fuel Quality by NIR,” *JAOCS*, p. 76, 1999.

[12] C. A. G. Quispe, C. J. R. Coronado, and J. A. Carvalho, “Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 27, pp. 475–493, 2013.

[13] Barón, Y., López, J., “Síntesis, caracterización y evaluación de un aditivo para asfaltos tipo poliglicerol-éster funcionalizado con ácido oleico y lisina usando un reactor microondas”. [En línea]. Tesis de pregrado. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2018. [Consultado 20 de octubre de 2022] Disponible en: <<http://tangara.uis.edu.co/biblioweb/tesis/2018/173295.pdf>>

[14] M. Pagliaro, Mario; Rossi, *The Future of Glycerol*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2010.

[15] A. Hejna, P. Kosmela, K. Formela, Ł. Piszczyk, and J. T. Haponiuk, “Potential applications of crude glycerol in polymer technology—Current state and perspectives,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 66. pp. 449–475, 2016.

[16] H. Zhang and M. W. Grinstaff, “Recent Advances in Glycerol Polymers: Chemistry and Biomedical Applications,” pp. 1906–1924, 2014.

[17] Martínez, C., “Revisión teórica de las mezclas asfálticas modificadas con polímeros en Colombia. [En línea]. Monografía. Universidad Santo Tomás, Villavicencio, 2021.

[18] Franco, M; León, H. y Ruiz, J., “Estudio de la incidencia del ELVALOY en las propiedades reológicas del concreto asfáltico y del asfalto de la planta de Barrancabermeja”. [En línea]. Trabajo de posgrado. Universidad Católica de Colombia, Bogotá, 2015.

[19] Aldana, J., Acosta, L. “Análisis del comportamiento de las mezclas gruesa en caliente MGC-1, utilizando asfaltos modificados con polímeros (SBS)”. [En línea] Trabajo de posgrado. Universidad Católica de Colombia, Bogotá, 2014.

[20] Solano, L. “Síntesis y caracterización de hidrogeles obtenidos mediante el entrecruzamiento del poliglicerol con agentes entrecruzantes biodegradables” [En línea]. Tesis de Posgrado. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2018.

[21] ASTM D4274, “Standard Test Methods for Testing Polyurethane Raw Materials: Determination of Hydroxyl Numbers of Polyols” West Conshohocken. 2023

[22] Monroy, J. “Síntesis de poliglicerol funcionalizado con el agente cationizante cloruro de (3-cloro2-hidroxipropil) trimetilamonio a partir de glicerol vía microondas” Tesis de Posgrado. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2018.

[23] Solano-Delgado, L.C., et al., Stimuli-Responsive Hydrogels Based on Polyglycerol Crosslinked with Citric and Fatty Acids. International Journal of Polymer Science, 2018. 2018: pp. 3267361 DOI: 10.1155/2018/3267361.

[24] Ramirez Caballero, G.E., et al., Effect of impurities in the crude glycerol polymerization reaction to produce polyglycerol. CT&I - Ciencia, Tecnología y Futuro, 2019. 9(2): p. 89-98 DOI: 10.29047/01225383.122.

[25] Mamiński, Mariusz L. , et al. Hyperbranched polyglycerols with bisphenol a core as glycerol-derived components of polyurethane wood adhesives. BioResources. 2012: pp. 1440-1451.

[26] Silverstein, R. M., Webster, F. X., Kiemle, D. J., Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

[27] Wilms, D., S.-E. Stiriba, and H. Frey, Hyperbranched Polyglycerols: From the Controlled Synthesis of Biocompatible Polyether Polyols to Multipurpose Applications. Accounts of Chemical Research, 2010. 43(1): p. 129-141 DOI: 10.1021/ar900158p.

[28] Salehpour, S. and M.A. Dubé, Towards the Sustainable Production of HigherMolecular-Weight Polyglycerol. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2011. 212(12): p. 1284-1293 DOI: 10.1002/macp.201100064.

[29] Castelló, M.L., J. Dweck, and D.A.G. Aranda, Thermal stability and water content determination of glycerol by thermogravimetry. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2009. 97(2): p. 627 DOI: 10.1007/s10973-0090070-z.

[30] Ushikusa, T., et al., Pyrolysis Behaviors and Thermostability of Polyglycerols and Polyglycerol Fatty Acid Esters. *Journal of Japan Oil Chemists' Society*, 1990. 39(5): p. 314-320 DOI: 10.5650/jos1956.39.5_314.

[31] Medeiros, M. A., Rezende, J. C., Araújo, M. H., Lago, R. M., Influência da temperatura e da natureza do catalisador na polimerização do glicerol, *Revista Polímeros*, São Carlos, v. 20, n. 3, p. 188-193, 2010.

[32] Pielichowski, K. and J. Njuguna, *Polymers, Copolymers and Blends, in Thermal Degradation of Polymeric Materials*. 2005, Rapra Technology Limited: United Kingdom. p. 41-82.

[33] Khalyavina, A., L. Häußler, and A. Lederer, Effect of the degree of branching on the glass transition temperature of polyesters. *Polymer*, 2012. 53: p. 10491053 DOI: 10.1016/j.polymer.2012.01.020.

[34] Wyatt, V., G. Strahan, and M. Haas, Characterization of Thermal and Mechanical Properties of Hyperbranched Oligo(glycerol-glutaric acid) *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, 2011. 5: p. 92-101 DOI: 10.1166/jbmb.2011.1124.

[35] Medeiros, Marina A. O. "Síntese e caracterização de poliésteres Insaturados a partir da reação do glicerol com ácido fumárico". *Anais do 10° Congresso Brasileiro de Polímeros*. : p 5-8. Foz do Iguaçu, PR. Outubro 2009.

[36] Ardila-Suárez, C. Rojas-Avellaneda, D. Ramirez-Caballero, G. "Effect of Temperature and Catalyst Concentration on Polyglycerol during Synthesis" October 2015



2

CAPÍTULO

METILACIÓN DEL
AMINOÁCIDO Y
FUNCIONALIZACIÓN
DEL POLIGLICEROL

2.1. INTRODUCCIÓN

2.1.1. Caracterización de aminoácidos

Los aminoácidos están constituidos por un carbono que tiene como sustituyentes un grupo amino y un grupo carboxilo. Este carbono se conoce como carbono α , que se encuentra justo al lado del grupo carboxilo. Al carbono α se le asocian otros dos grupos: uno es un átomo de hidrógeno y el otro es el grupo R (cadena lateral), el cual varía entre los diferentes aminoácidos y es el responsable de las propiedades únicas de cada α -aminoácido (**figura 10**) [37].

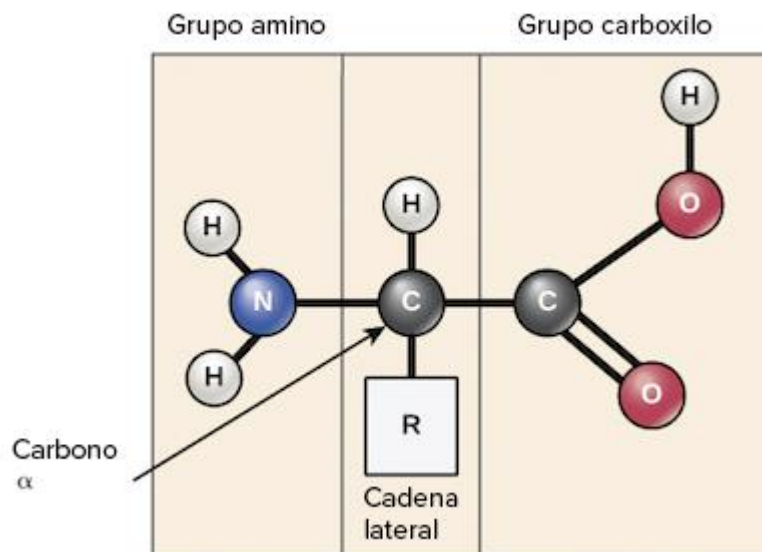


Figura 10. Estructura General de los aminoácidos. Adaptado de Mathews, C [38].

Los grupos R son los que determinan las propiedades específicas de cada aminoácido. En función de la naturaleza de estos grupos R, los aminoácidos se clasifican en cinco categorías, principalmente basadas en su polaridad. Existen 20 alfa-aminoácidos codificados genéticamente, los cuales son los más comunes en las proteínas y desempeñan roles fundamentales en la biología molecular [39]:

- **Apolares o Alifáticos:** Estos aminoácidos se caracterizan por ser altamente hidrofóbicos y, excepto en algunos casos como la glicina y la prolina, contribuyen a la estabilidad de las estructuras proteicas mediante interacción hidrofóbicas. Por esta razón, generalmente se encuentran en el centro de las proteínas con estructura terciaria. Los aminoácidos que pertenecen a este grupo son: Glicina, Alanina, Prolina, Valina, Leucina, Isoleucina y Metionina.
- **Aromáticos:** Este grupo está compuesto por tres aminoácidos: Fenilalanina, Tirosina y Triptófano, cuyas cadenas laterales forman ciclos aromáticos, lo que les confiere una naturaleza relativamente hidrofóbica. La Tirosina se distingue

en este conjunto por contener un grupo hidroxilo (OH), que le permite formar puentes de hidrógeno y actuar como un grupo funcional en diversas reacciones.

- **Polares sin carga:** Este grupo está formado por cinco aminoácidos: Serina, Treonina, Cisteína, Asparagina y Glutamina. Estos aminoácidos son significativamente más hidrofílicos que los mencionados anteriormente, y aunque no tienen carga neta, la existencia de grupos funcionales con características polares les permite establecer puentes de hidrógeno.
- **Polares con carga positiva:** Este grupo está compuesto por tres aminoácidos: Lisina, Arginina e Histidina. De todos ellos, la Histidina es la que más destaca, ya que su grupo R tiene un pKa cercano a la neutralidad con ciertas propiedades básicas. Esto significa que a un pH determinado puede estar cargada positivamente o no tener carga neta, lo que le permite intervenir en diversas reacciones actuando como dador o aceptor de protones.
- **Polares con carga negativa:** También conocidos como aminoácidos ácidos, su carga negativa les permite participar en interacciones electrostáticas y puentes de hidrógeno con otras moléculas, lo que es esencial para la estabilidad en muchas reacciones.

2.1.2. Metilación

La metilación como una modificación estructural popular ha sido ampliamente utilizada en química médica y química de materiales, los cambios resultantes de la metilación son bien conocidos en la comunidad química [40,41]. La metilación hace referencia a la incorporación de un grupo metilo (-CH₃) a un sustrato o a la sustitución de un átomo (o grupo) por un grupo metilo. Este proceso es una variante de la alquilación donde un grupo metilo sustituye un átomo de hidrógeno [42].

El metanol, el alcohol más simple, se ha utilizado a menudo como fuente de carbono para metilaciones. Las metodologías más recientes para realizar este proceso involucran catalizadores metálicos, así como el protocolo de Mitsunobu [43, 44].

No obstante, el yodometano es un reactivo de metilación más asequible, y, por lo tanto, ampliamente utilizado en la síntesis orgánica **figura 11**. Las metilaciones se suelen realizar con fuentes de metilo electrofílicas, como yodometano. Todos estos reactivos reaccionan a través de sustituciones nucleofílicas S_N2 [45]. El yodometano es un buen agente metilante gracias a que el yoduro actúa como un excelente grupo saliente. Además, debido a la naturaleza del anión yoduro, la metilación con Yodometano tiende a ocurrir en el extremo más susceptible de un nucleófilo ambidente [46].

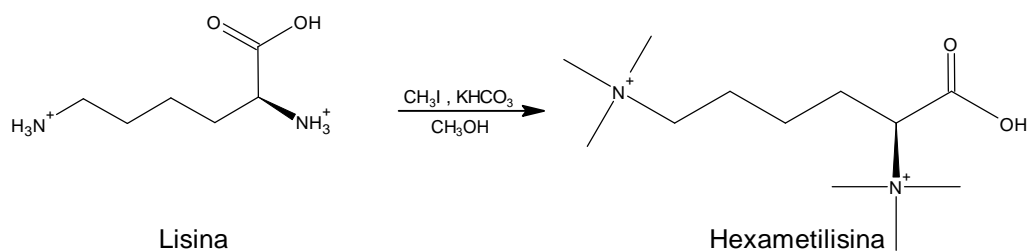


Figura 11. Reacción de metilación de la Lisina.

Este capítulo abarca la síntesis y caracterización de la hexametilisina a partir del aminoácido L-Lisina y establece las condiciones de reacción seleccionadas para la funcionalización con el políglicerol (precursor) sintetizado en el capítulo 1. Esto con el fin de obtener un políglicerol funcionalizado para ser aplicado en un Cemento Asfáltico 60/70 y evaluar su efecto teniendo en cuenta los criterios de aceptación establecidos en la norma INVIAS 414, 2022. Capítulo 3.

Inicialmente, para el proceso de metilación de la L-Lisina se hizo una revisión bibliográfica para evaluar condiciones de reacción sencillas, precursores comerciales y económicos a fin de que el polímero funcionalizado obtenido sea viable y competitivo en el mercado con los productos utilizados en la actualidad para la modificación de las mezclas asfálticas.

La metilación contempla el uso de precursores como metanol (CH_3OH), bicarbonato de potasio (KHCO_3) y yodometano (CH_3I), la síntesis se realizó en condiciones de agitación constante y a temperatura ambiente con un tiempo de reacción de 72 horas [47]. La funcionalización con el políglicerol (**figura 12**) se evaluó en caliente y a temperatura ambiente en un proceso que incluía agitación constante hasta la completa reacción y disolución de la hexametilisina en el políglicerol.

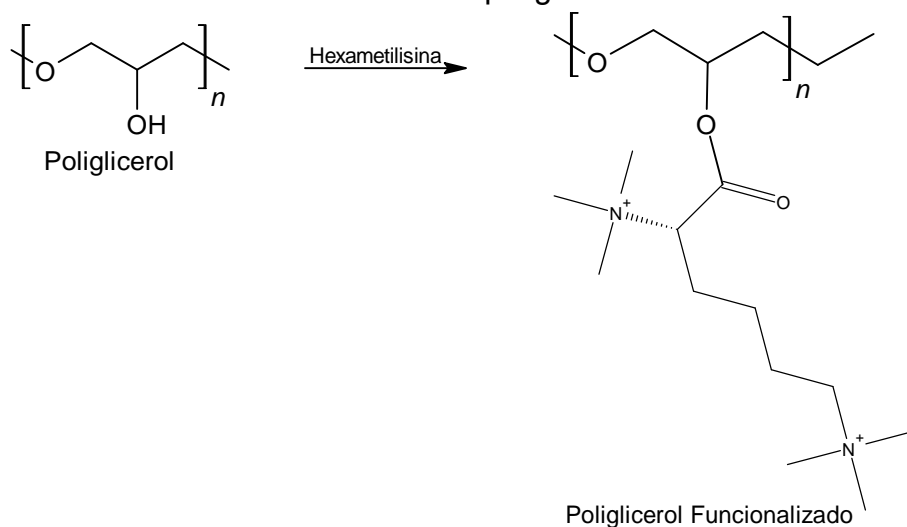


Figura 12. Síntesis propuesta de funcionalización del políglicerol.

Para la caracterización del polímero funcionalizado se utilizó espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) a fin de evaluar los grupos funcionales y que la reacción de metilación de la L-Lisina se haya llevado a cabo completamente. Adicionalmente se evaluó el potencial Z, distribución de peso molecular usando mediciones de Cromatografía de Exclusión por Tamaño (SEC) y Dispersión de Luz Estática y su comportamiento térmico.

2.2. METODOLOGÍA

2.2.1. Equipos y Reactivos

Los equipos y reactivos utilizados para la síntesis y caracterización de la hexametilisina se relacionan a continuación:

- **Equipos:**
 - **Plancha de calentamiento:** Hei-PLATE Mix 'n' Heat Core, Marca: Heidolph.
 - **Agitador Magnético:** PTFE 15mm * 0,45mm, Marca: Brand.
 - **Homogeneizador:** DIAX 900, Marca: Heidolph.
 - **Balanza analítica:** MA204/M, Marca: Mettler Toledo
 - **Espectrofotómetro FTIR:** Spectrum Two, Marca PerkinElmer.
 - **Cromatógrafo HPLC:** LC-2030C, Marca Shimadzu.
 - **Litesizer DLS:** DLS 500, Marca Anton Paar.
- **Reactivos:**
 - **Poliglicerol** (Precursor sintetizado en el Capítulo 1)
 - **L-Lisina** (>98% grado reactivo), Marca: Merck.
 - **Metanol** (>99% grado reactivo), Marca: Merck.
 - **Bicarbonato de potasio** (>99,5% grado reactivo), Marca: Merck.
 - **Yodometano** (>98% grado reactivo), Marca: Merck.

2.2.2. Síntesis de la hexametilisina

La síntesis de la hexametilisina se llevó a cabo basándose en un procedimiento reportado en la literatura [47] siguiendo una reacción de sustitución nucleofílica bimolecular (S_N2) [48] a temperatura ambiente, utilizando una plancha con agitación y un agitador magnético como se muestra en la **figura 13**.

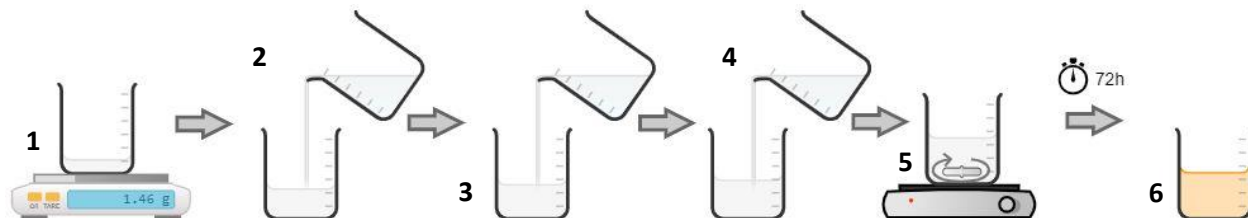


Figura 13. Procedimiento experimental para la metilación de la hexametilisina.

Se pesaron 1,46 g del aminoácido L-Lisina (1), luego se le adicionaron 50 mL de metanol (2) y se agitó hasta disolución completa de la L-Lisina. Una vez disuelta toda la L-Lisina se agregaron 8,0 g de Bicarbonato de potasio (3) y se agitó hasta disolución completa del Bicarbonato de potasio.

Finalmente, se adicionaron 6,22 mL de Yodometano (4), y se dejó la reacción en agitación constante a temperatura ambiente durante 72 horas (5). Cumplido el tiempo de reacción se obtiene la L-Lisina metilada o hexametilisina disuelta en metanol (6).

Una vez obtenida la hexametilisina, se elimina el exceso de metanol mediante evaporación con una plancha de calentamiento a 80 °C (7). Se realizaron lavados sucesivos al vaso precipitado con metanol (8) a fin de poder eliminar algunos subproductos de la reacción como carbonatos. Se colocó nuevamente el vaso precipitado en calentamiento a la misma temperatura inicial (9) hasta eliminar completamente el metanol, quedando un sólido color naranja opaco en el fondo del recipiente (10) **figura 14**.

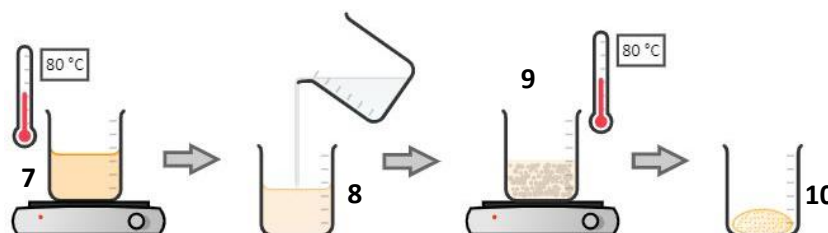


Figura 14. Metilación hexametilisina.

Posterior a la obtención de la hexametilisina, se procedió a realizar la funcionalización con el poliglicerol sintetizado en el capítulo 1.

2.2.3. Funcionalización de la hexametilisina con el Poliglicerol

La síntesis de funcionalización de la hexametilisina y el poliglicerol se llevó a cabo mediante una reacción tipo esterificación de Fischer [49] a temperatura ambiente y con calentamiento igualando las condiciones de obtención del poliglicerol (**figura 15**).

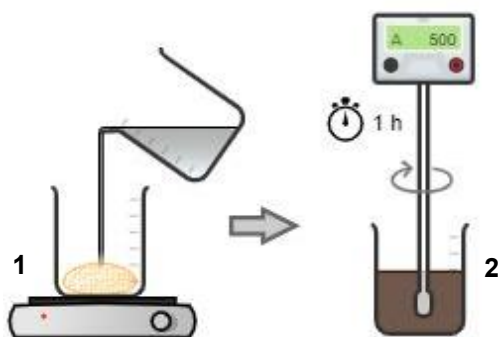


Figura 15. Funcionalización del poliglicerol con hexametilisina.

Para la funcionalización en caliente, la hexametilisina se colocó en un vaso precipitado de 250 mL y se adicionó el poliglicerol (1). Una vez adicionada la totalidad del poliglicerol se colocó en la plancha de calentamiento a 160 °C y una agitación de 500 rpm. Para la funcionalización en frío se siguió el mismo esquema solo que la agitación fue realizada a temperatura ambiente (25 °C).

2.3. CARACTERIZACIÓN

2.3.1. Espectroscopía de infrarrojo FTIR.

Se utilizó la espectroscopia de infrarrojo para evaluar y comparar los grupos funcionales, así como las características vibracionales de las moléculas en la hexametilisina y su funcionalización con el poliglicerol.

La identificación de los grupos funcionales de la hexametilisina y su funcionalización con el poliglicerol se realizó con la ayuda de un espectrofotómetro Spectrum Two, Marca PerkinElmer con el módulo de ART accesorio que permite realizar las mediciones no solo para muestras líquidas sino también para muestra sólidas como el caso de la hexametilisina con muy poca cantidad de muestra.

2.3.2. Número de hidroxilo

Al igual que en la caracterización del poliglicerol, se utilizó como referencia de confirmación para la funcionalización la norma ASTM D4274 para medir y comparar los datos obtenidos en función de los grupos hidroxilos en polioles de poliéster y poliéter que contienen grupos hidroxilos primarios y secundarios presentes en el polímero funcionalizado [21].

El contenido de hidroxilo se calculó a partir de la diferencia entre la titulación de las disoluciones blanco y la muestra problema. Debido a que la muestra por la naturaleza de la reacción de funcionalización es básica los resultados de índices de hidroxilo se sometieron a una corrección por alcalinidad.

2.3.3. Comportamiento térmico del poliglicerol funcionalizado.

La estabilidad térmica, en términos de termogravimetría y calorimetría diferencial de barrido, se realizó comparando los resultados obtenidos en el capítulo 1 con respecto a los resultados obtenidos para el polímero funcionalizado.

Para ello, se utilizaron las mismas condiciones y equipos, analizador termogravimétrico Discovery, TA2050 Instruments. Las mediciones se realizaron en un rango de temperatura desde 25 °C a 600 °C, con una tasa de calentamiento de 10 °C/min y bajo una atmosfera inerte con gas nitrógeno de 25 mL/min.

En la calorimetría diferencial de barrido las muestras fueron sometidas a un ciclo de calentamiento con una tasa de calentamiento de 5 °C/min desde 25 °C hasta 300 °C a fin de evaluar y comparar su comportamiento endotérmico y exotérmico.

2.3.4. Carácter catiónico del polímero funcionalizado

El potencial Zeta (ζ) es una técnica utilizada para estudiar las propiedades de carga superficial de partículas o moléculas en suspensión. Se utiliza para determinar el carácter catiónico o aniónico de una sustancia midiendo el grado de repulsión electrostática entre partículas cargadas [51].

El potencial Zeta proporciona información sobre la estabilidad de suspensiones coloidales, la interacción de partículas, y el comportamiento electrostático en soluciones acuosas. En un medio líquido, cuando una partícula o molécula como un polímero está disuelta, se rodea de una nube de iones que interactúan con la carga de la partícula.

Las partículas cargadas (que pueden tener cargas positivas o negativas) atraen a los iones de signo opuesto en el medio. Esta nube de iones forma lo que se conoce como la doble capa eléctrica: capa interna o capa de Stern: Iones firmemente adsorbidos en la superficie de la partícula y la capa externa o capa difusa: Iones más lejanos y menos fuertemente atraídos, pero que se mueven junto con la partícula en solución [52].

El potencial Zeta mide la diferencia de potencial eléctrico en el punto donde termina la capa de Stern y comienza la capa difusa, es decir, en la llamada superficie de deslizamiento. Cuando una sustancia es catiónica (tiene carga positiva), su potencial Zeta será positivo, lo que indica que la partícula o molécula en solución tiene una superficie con una carga positiva predominante. El valor de este potencial Zeta depende de varios factores, como el pH, la fuerza iónica del medio y la concentración de la sustancia [51,52].

Las mediciones del potencial Zeta fueron determinadas de acuerdo con el procedimiento establecido en el Grupo de Investigación en Polímeros (GIP) [7] para ello, se tomó una muestra de 50 mg y se disolvió en 50 mL de disolución de NaCl 0,01 M, esta mezcla se dejó en estabilización durante 12 horas, esto con el fin de que el NaCl actúe como electrolito de fondo y garantice que el efecto de las pequeñas cantidades de impureza que se puedan presentar no afecten significativamente los resultados del potencial Zeta. Una vez estabilizada la mezcla se utilizó el equipo Litesizer con el sistema de dosificación y módulo de medición de pH para el cálculo del potencial Zeta vs pH. El ajuste del pH se realizó con disoluciones de NaOH y HCl al 0,05 M.

2.4. RESULTADOS Y DISCUSIONES

2.4.1. Identificación de grupos funcionales.

Se realizaron dos caracterizaciones por FTIR: la primera para confirmar la formación de la hexametilisina (metilación completa de la L-Lisina) y la segunda para confirmar la funcionalización del poliglicerol con la hexametilisina.

La síntesis para la metilación total de la L-Lisina y posterior formación de la hexametilisina se da teniendo en cuenta el mecanismo de reacción propuesto en la **figura 16**.

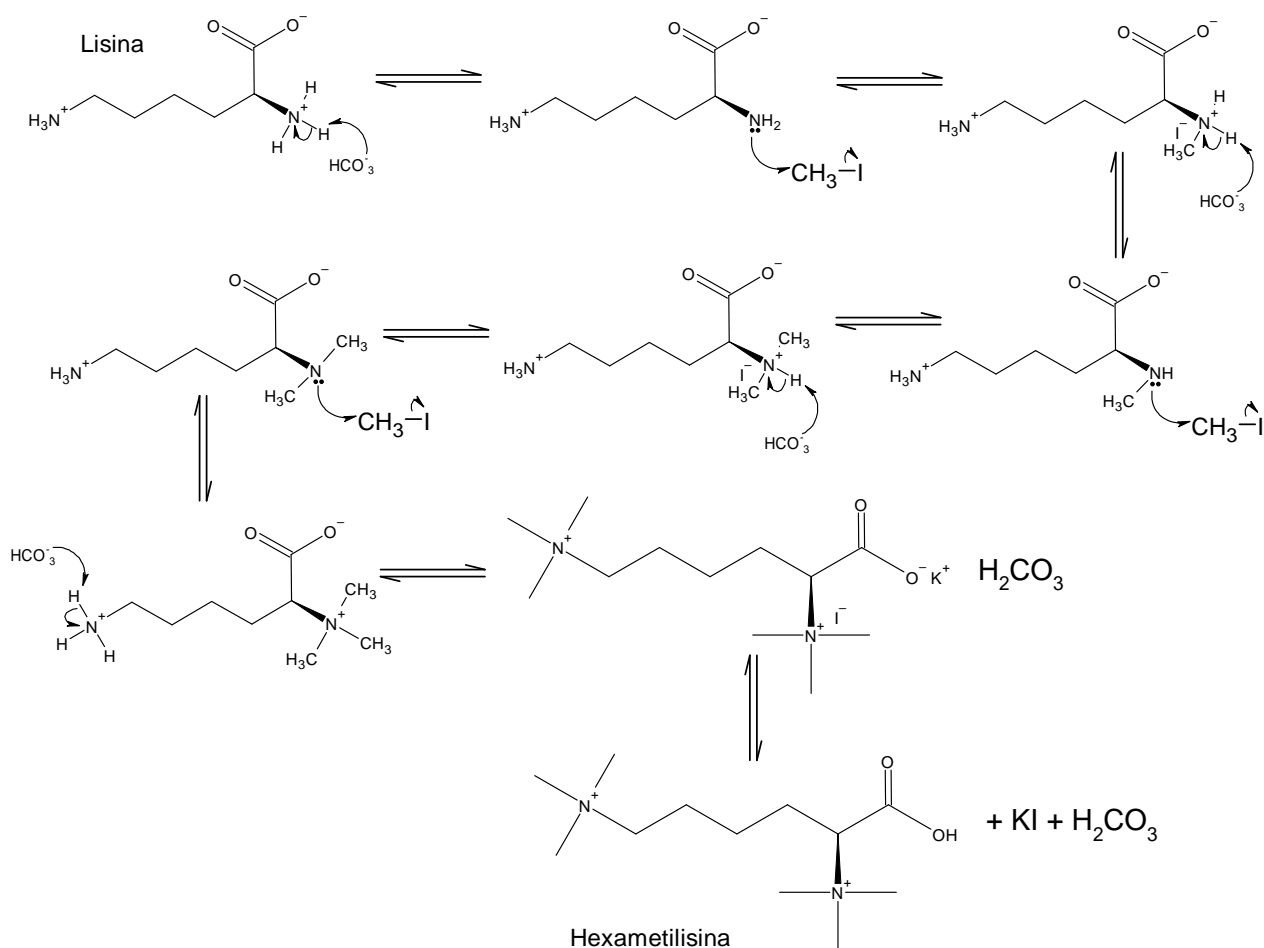


Figura 16. Mecanismo de reacción propuesto para la síntesis de la hexametilisina.

La L-Lisina es un aminoácido con dos grupos amino, el primero en el carbono alfa (grupo amino primario) y el otro en la cadena lateral (también un grupo amino primario). La reacción de metilación inicia con la desprotonación del grupo α-amino debido a que su pK_a es ligeramente menor (8,95) por la influencia del grupo carboxilo cercano. Esto genera un ambiente más ácido alrededor del carbono alfa y reduce ligeramente la basicidad del grupo α-amino.

Esto significa que el grupo α -amino se desprotona con mayor facilidad en condiciones básicas en comparación con el grupo amino de la cadena lateral cuyo pKa es de 10,5 [53].

Los grupos amino están protonados y en forma de NH_3^+ debido a su naturaleza básica. Para que estos grupos sean nucleófilos y participen en la metilación deben desprotonarse, aquí es donde entra el bicarbonato de potasio, que es una base débil. Esta base interactúa con los grupos protonados NH_3^+ , facilitando la desprotonación para generar el grupo amino libre (NH_2).

El yodometano (CH_3I) es un compuesto con un carbono electrodeficiente debido a la polarización del enlace C-I, donde el yodo es un poco más electronegativo que el carbono. Una vez el grupo amino (NH_2) está desprotonado, este actúa como un nucleófilo fuerte y ataca al carbono del yodometano, desplazando el ion yoduro (I^-) en una reacción tipo $\text{S}_{\text{N}}2$ [48]. En esta etapa se forma el producto monometilado, el grupo amino de la L-Lisina ha sido metilado para formar una metilamina secundaria (NHCH_3).

El proceso de metilación continúa repitiéndose debido a que el grupo amino metilado (R-NHCH_3) sigue siendo nucleófilo, aunque menos que el amino original (NH_2). El bicarbonato sigue facilitando el ambiente básico. El nucleófilo secundario (R-NHCH_3) ataca otra molécula de yodometano en una segunda reacción $\text{S}_{\text{N}}2$, lo que genera un grupo dimetilamino terciario $\text{R-N}(\text{CH}_3)_2$ y así sucesivamente hasta la sustitución completa de los hidrógenos del grupo amino original tanto en el grupo amino cercano al carbono alfa como en el grupo amino de la cadena alifática lateral.

El metanol actúa como disolvente polar prótico, ayudando a solubilizar la L-Lisina y los demás reactivos que intervienen en la reacción. Adicionalmente, permite estabilizar los productos y evita la desviación de la reacción hacia la formación de subproductos no deseados [54]. El producto final es la L-Lisina hexametilisina, donde los hidrógenos de los grupos amino han sido completamente sustituidos, la coloración naranja opaca se identifica formación de yoduro de potasio (KI) y un subproducto adicional como el ácido carbónico (H_2CO_3).

Para caracterizar y confirmar la formación de la hexametilisina se realizó la comparación espectral de los grupos funcionales mediante espectroscopia FTIR. La **figura 17** muestra el espectro de la L-Lisina vs la Hexametilisina obtenidos en términos de absorbancia.

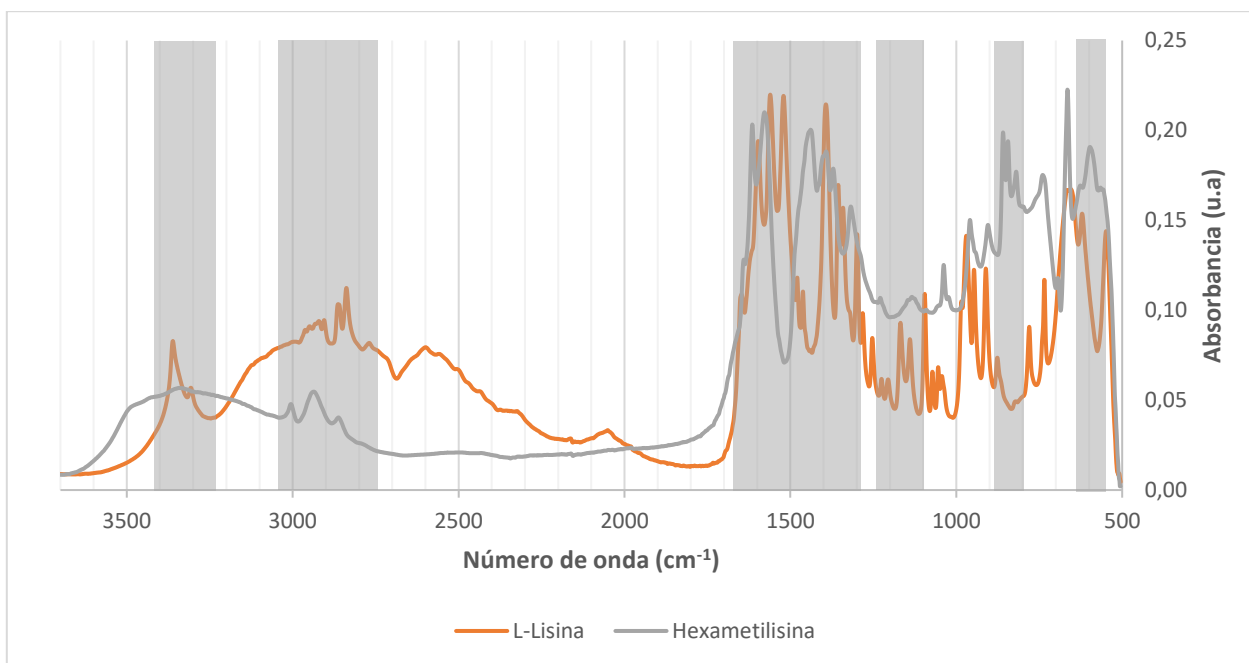


Figura 17. Comparación espectral FTIR L-Lisina vs Hexametilisina.

Los grupos funcionales característicos presentes en las muestras son: el estiramiento asimétrico N-H en la región de 3300 cm^{-1} a 3500 cm^{-1} y relacionada con los estiramientos de los grupos aminos primarios y secundarios mientras que el estiramiento simétrico aparece alrededor de los 3200 cm^{-1} a 3300 cm^{-1} . Las aminos primarias tienen esta banda característica por tener dos picos juntos [26,50].

Estas bandas son generalmente anchas, pero pueden presentar una estructura fina debido a la formación de puentes de hidrógeno. La deformación o flexión en el plano del enlace N-H entorno a los 1500 cm^{-1} a 1600 cm^{-1} es indicativa de la presencia del grupo amino. Entre los 1600 cm^{-1} a 1650 cm^{-1} se observa una deformación angular del enlace N-H a menudo superpuesta con la banda de la amida.

El estiramiento del enlace C=O en el grupo carboxilo da una banda leve y poco aguda alrededor de 1700 cm^{-1} a 1750 cm^{-1} . Esta banda varía ligeramente dependiendo del entorno químico del grupo carboxilo (protonado), para este caso es ligeramente básico. La ionización del grupo carboxilo genera un estiramiento C-O asimétrico que se manifiesta entorno a los 1560 cm^{-1} a 1600 cm^{-1} y el estiramiento simétrico del C-O se puede observar cerca de los 1400 cm^{-1} a 1450 cm^{-1} .

Las bandas asociadas al estiramiento de los enlaces C-H en las cadenas laterales alifáticas propias de los grupos metileno y metilo de la L-Lisina se encuentran a los 2850 cm^{-1} a 2950 cm^{-1} . La flexión de deformación del C-H se encuentra a los 1460 cm^{-1} .

La protonación de la L-Lisina se puede evidenciar por las vibraciones de torsión del grupo amino presente en una región de baja frecuencia, alrededor de los 1100 cm^{-1} a 1300 cm^{-1} . Los estiramientos C-N en el rango de 1200 cm^{-1} a 1300 cm^{-1} proporcionan información sobre el entorno ácido de los átomos de nitrógeno.

La hexametilisina tiene una estructura similar a la L-Lisina, pero con la modificación clave de los átomos de hidrógeno de los grupos amino en la posición épsilon (N-terminal en la cadena lateral) que han sido reemplazados por grupos metilo ($-\text{CH}_3$), esta modificación introduce cambios significativos en el espectro de infrarrojo.

Los grupos metilo en el amonio cuaternario generan bandas fuertes en la región de los 2800 cm^{-1} a 3000 cm^{-1} correspondientes al estiramiento C-H. Los estiramientos asimétricos se observan alrededor de los 2960 cm^{-1} a 2975 cm^{-1} , mientras que los estiramientos simétricos aparecen entre los 2870 cm^{-1} a 2885 cm^{-1} . Las vibraciones de flexión de los enlaces C-H en los grupos metilo se manifiestan en la región de 1370 cm^{-1} a 1470 cm^{-1} esta región es particularmente significativa en moléculas que contienen grupos metilo como la hexametilisina.

La carencia y/o deformación de la banda en la región de 3200 cm^{-1} a 3400 cm^{-1} correspondientes al grupo amino terminal confirman que la hexametilisina no contiene enlaces N-H presentes debido a que estas bandas específicas aparecen por la influencia en las interacciones de hidrógeno y la ionización del grupo amino. La presencia de un grupo amonio cuaternario en la cadena lateral produce una vibración característica alrededor de los 1400 cm^{-1} .

De igual forma, la ausencia de la banda en la región de los 1500 cm^{-1} a 1550 cm^{-1} que corresponde específicamente a la deformación o flexión en el plano del enlace N-H confirma la ausencia del grupo NH_2 y total metilación de la L-Lisina.

El grupo carboxilo se encuentra en forma ionizada en la hexametilisina, bajo estas condiciones se pueden identificar los estiramientos asimétricos y simétricos alrededor de los 1560 cm^{-1} a 1600 cm^{-1} y 1400 cm^{-1} a 1450 cm^{-1} respectivamente, similares a las observadas en la L-lisina.

Las bandas de estiramiento de los enlaces C-H para los grupos alifáticos (CH_2 y CH_3) se encuentran entre los 2850 cm^{-1} a 2950 cm^{-1} . Estas bandas corresponden a las vibraciones del esqueleto hidrocarbonado alifático de la cadena lateral de la hexametilisina. Las deformación o flexiones de los grupos CH_2 aparecen cerca de los 1460 cm^{-1} .

La presencia de grupos metilo introducen vibraciones de torsión y deformación que se encuentran en la región baja del espectro, aproximadamente entre los 1300 cm^{-1} a

1450 cm^{-1} . Estas bandas se vuelven más intensas en la hexametilisina debido a la presencia de los seis grupos metilo adicionales.

La segunda caracterización por FTIR ayudó a confirmar la funcionalización del poliglicerol con la hexametilisina. La **figura 18** muestra los espectros comparativos del poliglicerol (PG); la hexametilisina y el poliglicerol funcionalizado (PGLM) obtenidos en términos de absorbancia.

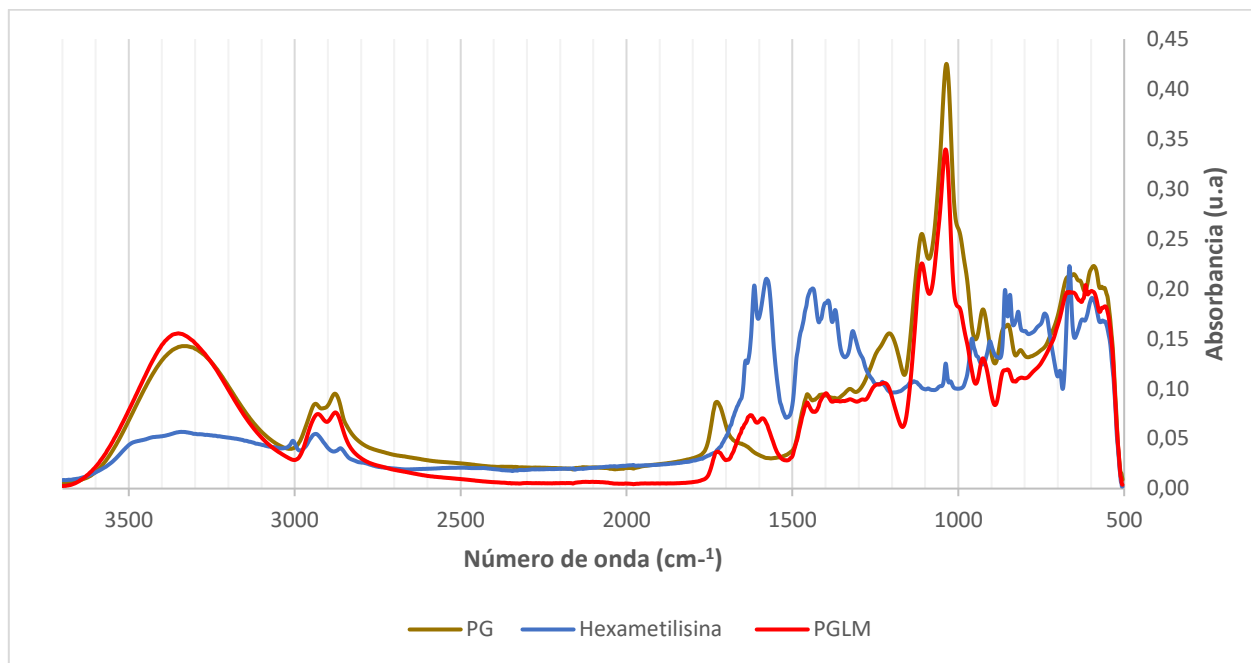


Figura 18. Comparación espectral FTIR PG/Hexametilisina/PGLM.

El aumento evidenciado del PGLM en la región 3200 cm^{-1} a 3500 cm^{-1} se debe a que en la reacción de funcionalización el grupo -OH del carboxilo se convierte en un buen grupo saliente tras protonarse de nuevo por el ácido catalizador, es eliminado como H_2O .

Las bandas correspondientes al estiramiento de los grupos metilo ($-\text{CH}_3$) que aparecen entre los 2800 cm^{-1} a 3000 cm^{-1} reflejan la incorporación de la hexametilisina en la estructura, estas bandas son similares a las observadas en la hexametilisina.

La banda de formación del grupo amino cuaternario ($-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$) siguen presente en el poliglicerol funcionalizado, confirmando la presencia de la hexametilisina unida a la matriz del poliglicerol.

La región de los 1000 cm^{-1} a 1150 cm^{-1} , corresponde al estiramiento C-O muestra una reducción en su intensidad, lo que confirma la funcionalización. En términos generales, los grupos hidroxilo y los grupos de hexametilisina están distribuidos a lo largo de la estructura. Sin embargo, en la hexametilisina pura, las bandas asociadas a los

grupos amino cuaternarios y a los grupos metilo son muy pronunciadas. Al incorporar estos grupos en la matriz de poliglicerol, la intensidad de dichas bandas disminuye debido a la menor concentración relativa de estos grupos.

2.4.2. Número de hidroxilos del poliglicerol funcionalizado

Partiendo del promedio medido de número de hidroxilos en el capítulo anterior para el poliglicerol sintetizado (PG), se realiza la comparación con el poliglicerol funcionalizado (PGLM). A medida que transcurre la reacción de funcionalización, los grupos hidroxilos del poliglicerol serán reemplazados por la hexametilisina de acuerdo con la reacción de esterificación de Fischer [49].

El medio ácido de la reacción protona el grupo carbonilo de la hexametilisina, haciéndolo más electrófilo. El oxígeno correspondiente al grupo hidroxilo del poliglicerol el cual actúa como nucleófilo, ataca al carbono carbonílico protonado generando un intermediario tetraédrico. Posteriormente, se elimina una molécula de agua, regenerando el doble enlace carbono-oxígeno y formando el éster. El éster protonado se desprotona por una molécula de agua, regenerando el catalizador ácido para continuar así con la reacción de funcionalización **figura 19**.

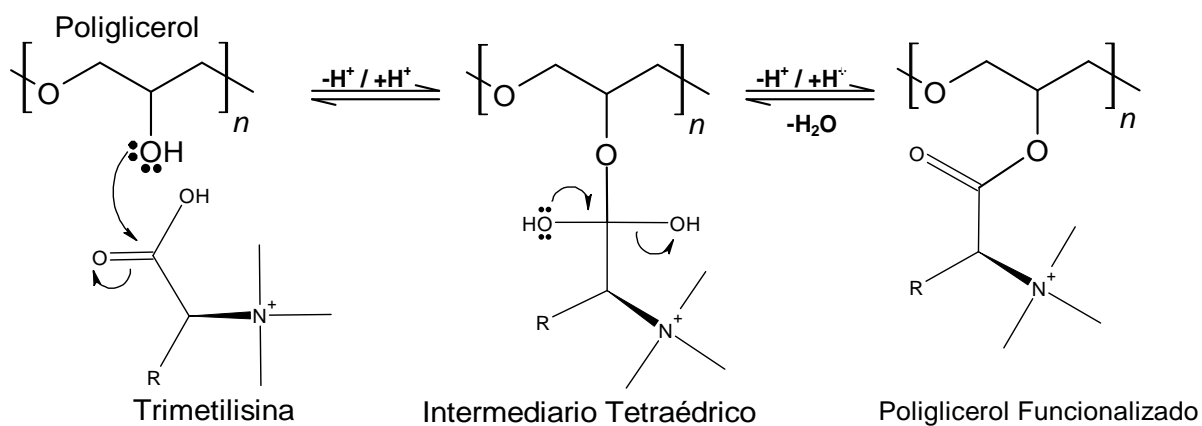


Figura 19. Mecanismo de reacción propuesto para la funcionalización.

La funcionalización del poliglicerol con hexametilisina es un proceso en el que se forman enlaces ésteres entre los grupos hidroxilo del poliglicerol que son nucleófilos y los grupos carboxilo de la hexametilisina. El primer paso del mecanismo es la protonación del grupo carboxilo de la hexametilisina por el ácido catalizado. Esto convierte al grupo carboxilo (-COOH) en un grupo carbonilo protonado (-C=OH⁺), lo que lo vuelve más susceptible a un ataque nucleofílico. Esta protonación activa al grupo carboxílico al hacer que el carbono del carbonilo sea más electrofílico, atrayendo el ataque de un nucleófilo.

A continuación, se produce la eliminación de una molécula de agua (deshidratación). El grupo -OH del carboxilo se convierte en un buen grupo saliente tras

protonarse de nuevo por el ácido catalizador, y es eliminado como H₂O. El producto final se forma al perder el protón restante del oxígeno del intermedio, lo que genera el enlace éster entre el grupo carboxílico de la hexametilisina y el grupo hidroxilo del poliglicerol, el producto final es un éster entre la hexametilisina y el poliglicerol. Donde el grupo carboxilo de la hexametilisina se ha unido a uno de los grupos hidroxilo del poliglicerol.

El poliglicerol al tener múltiples grupos hidroxilo a lo largo de su estructura y teniendo en cuenta las condiciones de la reacción (exceso de la hexametilisina y tiempo de reacción) los grupos hidroxilo del poliglicerol son esterificados de la misma forma con las moléculas de la hexametilisina. De este modo se obtiene el polímero funcionalizado con varios grupos de hexametilisina.

La reacción se lleva a cabo como se propone en la **figura 19** por cada hidroxilo presente en el poliglicerol, consecuentemente al ser sustituidos, el número de hidroxilos disminuirá [24] comparado con el número de hidroxilos del poliglicerol determinado en el capítulo 1 **Tabla 6**.

Tabla 6 Comparativa del número de hidroxilos.

MUESTRA	NÚMERO DE HIDROXILO (mg KOH/g)	
	PG	PGLM
1	447,0	283,8
2	429,4	296,3
\bar{P}	438,2	290,1

Los resultados obtenidos en la **Tabla 6** para el poliglicerol funcionalizado indican que no hay diferencia significativa entre las mediciones realizadas por duplicado en la determinación del número de hidroxilos teniendo en cuenta los criterios de aceptación o rechazo propuestos en la sección **1.2.4**.

El número de hidroxilos del poliglicerol funcionalizado disminuyó aproximadamente un 63% con respecto al valor medido del poliglicerol inicial. Esto confirma que la sustitución de los grupos hidroxilos del poliglicerol se llevó a cabo por la hexametilisina siguiendo el mecanismo de reacción propuesto para la funcionalización.

2.4.3. Comportamiento térmico del poliglicerol funcionalizado.

Al igual que el poliglicerol sintetizado en el capítulo 1 para el PGLM se evaluó su degradación térmica debido a que esta conduce a una pérdida importante en su actividad superficial [55]. Este análisis implica la pérdida de peso de la muestra en función de la temperatura, lo que permite identificar procesos como la evaporación, descomposición térmica, oxidación y eliminación de grupos funcionales **figura 20**.

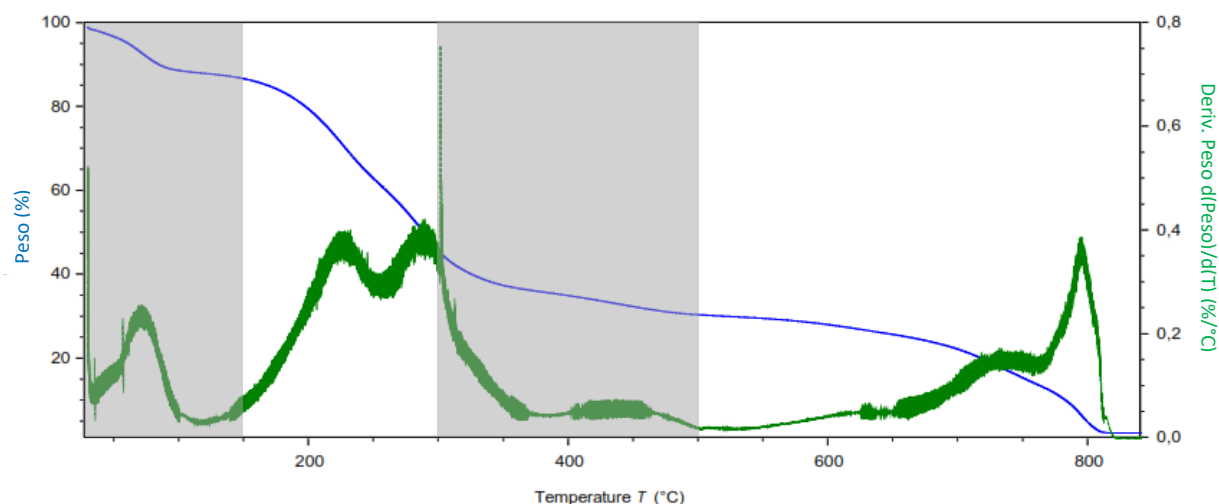


Figura 20. Termograma del poliglicerol funcionalizado.

La primera etapa de pérdida de peso se lleva a cabo entre los 25 °C y los 150 °C, la cual corresponde principalmente a la evaporación del agua adsorbida en la superficie del poliglicerol funcionalizado debido a que los grupos hidroxilos en el poliglicerol son polares, tienden a adsorber pequeñas cantidades de agua provenientes de la hexametilisina identificadas por el ligero aumento de la región de 3200 cm^{-1} a 3500 cm^{-1} en el espectro FTIR; además, residuos en exceso de la reacción de funcionalización como metanol se evaporan en este rango de temperatura [29,56].

En la segunda etapa entre los 150 °C y los 300 °C ocurre la descomposición de los grupos asociados a la funcionalización con la hexametilisina. En esta etapa los grupos correspondientes a las aminas cuaternarias que tienen una estabilidad térmica limitada, los cuales tienden a descomponerse alrededor de los 200 °C a 300 °C, este porcentaje de pérdida está en un 35% aproximadamente, lo que confirma el alto grado de funcionalización del poliglicerol [56,57].

La tercera etapa ocurre entre los 300 °C a 500 °C, en este rango el polímero principal comienza a descomponer sus cadenas poliméricas de pesos moleculares más altos [30,57]. Los enlaces éter e hidroxilo en el poliglicerol son susceptibles a romperse a temperaturas entre los 350 °C y 450 °C. Esta pérdida de aproximadamente 5% confirma la baja cantidad de grupos éteres e hidroxilos presentes en el poliglicerol funcionalizado debido a las sustituciones correspondientes con la hexametilisina.

La descomposición total ocurre entre los 500 °C a 800 °C, a temperaturas superiores a 500 °C los restos carbonosos de la descomposición de las cadenas poliméricas con mayor peso molecular continuaran descomponiéndose [58]. En la mayoría de los polímeros orgánicos, la degradación completa a altas temperaturas genera cenizas o residuos de carbono que no volatilizan hasta alrededor de los 800 °C en esta etapa el

polímero experimenta una pérdida adicional de peso que conduce a una pérdida total cercana al 99%.

La temperatura de trabajo del polímero funcionalizado se calculó eliminando la pérdida de peso inicial a causa de las moléculas de agua y teniendo en cuenta la temperatura a la cual el polímero presenta una pérdida del 10% de peso (T_{10}) [32]. Para este caso el polímero funcionalizado presenta una temperatura de trabajo de 160 °C, lo que correlaciona lo encontrado en la revisión bibliográfica para un polímero de similares características [7].

Para la calorimetría diferencial de barrido (**figura 21**) en la región de baja temperatura entre los 25 °C a 100 °C es común observar un evento endotérmico asociado con la evaporación de agua adsorbida en la superficie del material adicional a posibles remanentes de la funcionalización como el metanol [59].

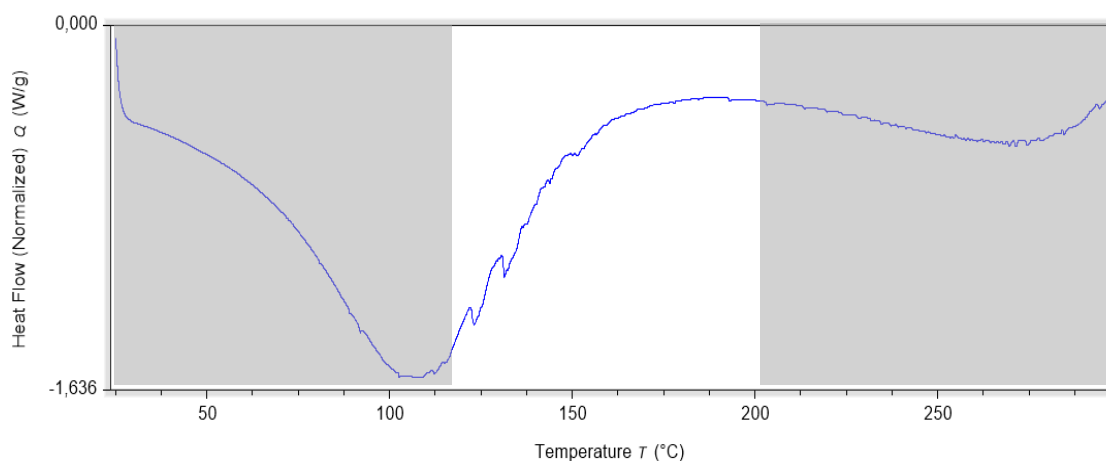


Figura 21. Ciclo de calentamiento DSC para el políglicerol funcionalizado.

En los rangos entre 100 °C a 150 °C ocurre la relajación del polímero funcionalizado y posibles transiciones vítreas, la funcionalización con la hexametilisina puede aumentar la flexibilidad o rigidez del polímero, modificando la temperatura a la que ocurre la T_g , es posible que la T_g del políglicerol funcionalizado se presente en este intervalo teniendo en cuenta el grado de funcionalización y la naturaleza de las interacciones intermoleculares [59,60].

Entre los 150 °C y los 200 °C inicia el evento exotérmico debido a la descomposición de los grupos amina cuaternario, este evento puede ser debido a la ruptura de enlaces en la liberación de productos como la hexametilisina, la descomposición exotérmica de las aminas cuaternarias se evidencia en este rango porque el flujo de calor hacia el sistema es menor que el calor liberado por la descomposición de los grupos funcionales. Este evento es pronunciado debido a la funcionalización del polímero con la hexametilisina [60].

Un segundo evento exotérmico tiene lugar entre los 200 °C a 300 °C donde el poliglicerol funcionalizado comienza a sufrir la descomposición térmica de sus enlaces éter y sus grupos hidroxilos. En este intervalo la contribución exotérmica será más dominante, dado que la degradación térmica del poliglicerol es más pronunciada en comparación con las fases anteriores [60,61].

2.4.4. Carácter catiónico del poliglicerol funcionalizado

El poliglicerol en su forma no funcionalizada no posee una carga neta significativa en su cadena, por su parte la trimetilación del grupo amino de la L-Lisina genera un grupo amina cuaternaria $-N(CH_3)_3^+$ que está permanentemente cargada positivamente independientemente del pH. Al funcionalizar el poliglicerol con la hexametilisina a través de la reacción de esterificación, se le añaden grupos amina cuaternaria al polímero, estas aminas cuaternarias son cargas positivas fijas en la estructura del poliglicerol.

Si bien el pH juega un papel importante en la determinación de la carga superficial neta del poliglicerol funcionalizado, es fundamental tener en cuenta que los grupos amina cuaternaria, al estar polimetilados, son permanentemente catiónicos. Esto significa que, independientemente del pH, el poliglicerol funcionalizado siempre presentará cargas positivas, ya que la carga de los grupos amina no depende del pH del medio [62].

En relación con el potencial Zeta para este polímero como lo muestra la **figura 22** sería positivo reflejando una carga neta catiónica. A pH bajo (ácido) el poliglicerol funcionalizado presenta un mayor carácter catiónico, ya que no solo las aminas cuaternarias están cargadas positivamente, si no que los grupos hidroxilo en el poliglicerol estarían protonados (-OH) y no mostrarían desprotonación significativa, en consecuencia, el potencial Zeta es aún más positivo [63].

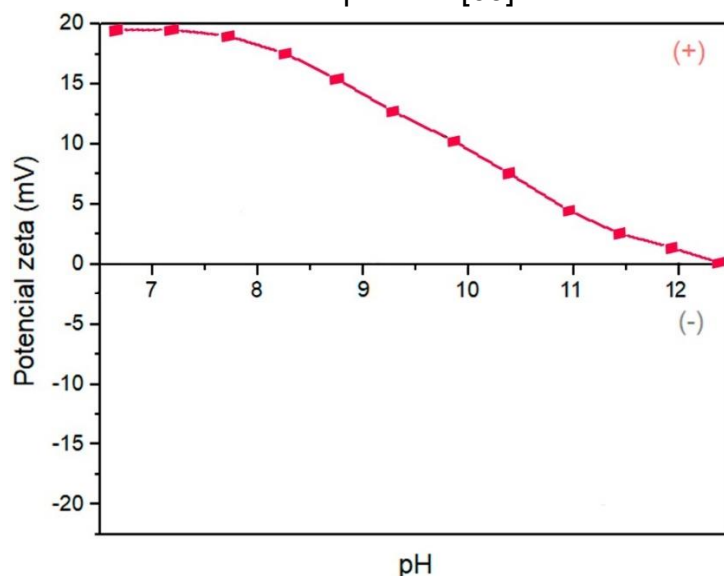


Figura 22. Punto isoeléctrico del polímero funcionalizado en disolución acuosa.

A pH ligeramente alcalinos, aunque algunos grupos hidroxilo podrían estar parcialmente desprotonados, el potencial Zeta continúa siendo positivo, debido a la alta carga positiva fija de las aminas cuaternarias. Sin embargo, como se confirma en el espectro FTIR, ninguna de las aminas presenta hidrógeno disponible para desprotonarse. Por tanto, las pequeñas contribuciones negativas de los grupos hidroxilo desprotonados no superan las cargas positivas de las aminas, ya que estas permanecen completamente cargadas.

A pH muy elevado (fuertemente alcalino) una mayor cantidad de grupos hidroxilo del poliglicerol se desprotonan, lo que reduce el potencial Zeta positivo, sin embargo, dado que la hexametilisina tiene cargas catiónicas fijas, es poco probable que el poliglicerol funcionalizado llegue a ser completamente aniónico, incluso en condiciones muy alcalinas [62,63].

2.5. CONCLUSIONES

En este capítulo se logró la síntesis de la hexametilisina partiendo de la metilación de la L-Lisina y estandarizando la metodología. Además, se estudiaron sus propiedades térmicas, físicas y confirmación de sus grupos funcionales característicos.

La funcionalización del poliglicerol con la hexametilisina se pudo corroborar mediante las mediciones realizadas de número de hidroxilos, y los cambios observados en los espectros de infrarrojo.

La funcionalización del poliglicerol con la hexametilisina disminuye la temperatura de trabajo del polímero funcionalizado con respecto al poliglicerol sintetizado en el capítulo 1 en un 6,4% (bajó de 171°C a 160 °C). Esto probablemente por la limitante térmica que tiene la hexametilisina, sin embargo, la funcionalización directa con la hexametilisina aumentó la temperatura de trabajo con respecto al polímero reportado en la literatura de similares características.

Los resultados del comportamiento térmico del polímero en términos de termogravimetría y calorimetría diferencial de barrido indican que el poliglicerol funcionalizado aumentó su temperatura de trabajo y puede ser sometido a las condiciones de mezcla y compactación con el asfalto sin presentar una degradación térmica temprana. La funcionalización del poliglicerol con la hexametilisina induce al polímero a una naturaleza más flexible y gomosa, lo que resulta favorable para una mejor homogeneización y dispersión del aditivo en mezclas asfálticas.

El hecho de tener grupos amina cuaternaria $-N(CH_3)_3^+$ en el poliglicerol confiere una carga positiva permanentemente en el polímero esto ayuda a que sus funciones no se vean inhibidas por los cambios de pH, lo que puede resultar favorable para las mezclas asfálticas cuando sean mezcladas con los agregados pétreos.

2.6. REFERENCIAS

[7] Díaz, A. “Efecto del grado de polimerización y de adición de grupos funcionales amino en la capacidad emulsificante de un aditivo tipo poliglicerol-éster y su evaluación en la modificación de asfaltos” [En línea]. Tesis de Posgrado. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2021.

[21] ASTM D4274, “Standard Test Methods for Testing Polyurethane Raw Materials: Determination of Hydroxyl Numbers of Polyols” West Conshohocken. 2023

[24] Ramirez Caballero, G.E., et al., Effect of impurities in the crude glycerol polymerization reaction to produce polyglycerol. TAMALE - Ciencia, Tecnología y Futuro, 2019. 9(2): p. 89-98 DOI: 10.29047/01225383.122.

[26] Silverstein, R. M., Webster, F. X., Kiemle, D. J., Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

[29] Castelló, M.L., J. Dweck, and D.A.G. Aranda, Thermal stability and water content determination of glycerol by thermogravimetry. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2009. 97(2): pág.627 DOI: 10.1007/s10973-0090070-z.

[30] Ushikusa, T., et al., Pyrolysis Behaviors and Thermostability of Polyglycerols and Polyglycerol Fatty Acid Esters. Journal of Japan Oil Chemists' Society, 1990. 39(5): pág.314-320 DOI: 10.5650/jos1956.39.5_314.

[31] Medeiros, M. A., Rezende, J. C., Araújo, M. H., Lago, R. M., Influência da temperatura e da natureza do catalisador na polimerização do glicerol, Revista Polímeros, São Carlos, v. 20, n. 3, pág. 188-193, 2010.

[32] Pielichowski, K. and J. Njuguna, Polymers, Copolymers and Blends, in Thermal Degradation of Polymeric Materials. 2005, Rapra Technology Limited: United Kingdom. pág.41-82.

[37] Murray, R; Granner, D; Mayes, P y Rodwell, V (1997). Harper: Bioquímica ilustrada 14ª Edición, Manual Moderno; Ciudad de México; México; pág.29 – 38.

[38] Mathews, C; van Holde, K y Ahern, K (2003). Bioquímica, 3a Edición, Pearson Educación; Madrid, España.

[39] Nelson, D y Cox, M (2009). Lehninger Principios de Bioquímica, 5a Edición, Ediciones Omega; Barcelona, España; pág.71 – 117.

[40] E. Biron, J. Chatterjee, O. Ovadia, D. Langenegger, J. Brueggen, D. Hoyer, H.A. Schmid, R. Jelinek, C. Gilon, A. Hoffman, H. Kessler, Angew. Chem. Int. Ed. 2008, 47, 2595 –2599; Angew. Chem. 2008, 120, pág.2633 – 2637;

[41] D. Das, H. P. A. Khan, R. Shivahare, S. Gupta, J. Sarkar, M. I. Siddiqui, R. S. CAMapathi, T. K. Chakraborty, *Org. Biomol. Chem.* 2017, 15, pág.3337 – 3352;

[42] Chen, Yantao. Recent advances in methylation: a guide for selecting methylation reagents. *Chemistry–A European Journal*, 2019, vol. 25, no 14, p. 3405-3439.

[43] Y. Obora, Recent Advances in α -Alkylation Reactions using Alcohols with Hydrogen Borrowing Methodologies *ACS Catal.* 2014, 4, pág.3972–3981
<https://doi.org/10.1021/cs501269d>

[44] L. Aurelio, R. T. C. Brownlee, A.B. Hughes, Synthetic Preparation of N-Methyl- α -amino Acids. *Chem. Rev.* 2004, 104, pág.5823–5846.
<https://doi.org/10.1021/cr030024z>

[45] Iodomethane, A. Sulikowski Gary, M.S. Michelle, H. Haukaas Michael, B. Moon, *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, Wiley, Hoboken, 2005
<https://doi.org/10.1002/047084289X.ri029m>.

[46] H. Mayr, M. Breugst, R. O. Armin, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011, 50, 6470 – 6505; *Angew. Chem.* 2011, 123, pág.6598 –6634.

[47] Abbas H. K. Al Temimi, et al., Substrate scope for trimethyllysine hydroxylase Catalysis, *The Royal Society of Chemistry* 2016, Institute for Molecules and Materials, Radboud University, Heyendaalseweg.

[48] McMurry, John, *Química Orgánica, Capítulo 11 Reacciones de los haluros de alquilo: sustituciones nucleofílicas y eliminaciones*, 2008, Cengage Learning, 7ma ed, pág. 362-372.

[49] Fischer, E., Speier, A. Darstellung der Ester, *European Journal Of Inorganic Chemistry*, Volume28, Issue 3, Dezember 1895, pág. 3252-3258
<https://doi.org/10.1002/cber.189502803176>.

[50] Stuart, B. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, Chapter 4 Organic Molecules, 2004, John Wiley & Sons, Ltd pág.71-93.

[51] Hunter, R. J., *Zeta Potential in Colloid Science: Principles and Applications*. Chapter 1-6, 1981, Academic Press, pág.11-257.

[52] Israelachvili, J. N., *Intermolecular and Surface Forces*, Chapter 14 Electrostatic Forces between Surfaces in Liquids, 2011, 3rd ed, Academic Press, pág.291-335.

[53] Miranda, A. “Estudios de Reconocimiento Molecular de Aminoácidos Básicos por Receptores Tipo Ciclofano Mediante Calorimetría de Titulación Isotérmica y Resonancia Magnética Nuclear de Protón”. Tesis de posgrado, Universidad de Sonora, Hermosillo, 2010, pág. 64-69

[54] Rumble, J. ed. All. "Laboratory Solvent Solvents and Other Liquid Reagents". CRC Handbook of Chemistry and Physics, 102nd Edition (Internet Version 2021). Boca Raton, FL, USA: CRC Press/Taylor & Francis.

[55] Liu, X., et al., Adsorption behavior, spreading and thermal stability of anionic-nonionic surfactants with different ionic headgroup. *Journal of Molecular Liquids*, 2016, 219, pág.1100-1106, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.04.030>.

[56] Cheng, J., Yang, Z., & Zhang, X., Thermogravimetric analysis of functionalized polymers: Understanding decomposition behavior and mechanisms. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2013. 111(2), pág. 853-861. <https://doi.org/10.1007/s10973-012-2241-x>

[57] Kruger, D., & Schuchardt, U., Thermal decomposition of glycerol and glycerol derivatives. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 1999, 10(2), pág.171-177. <https://doi.org/10.1590/S0103-50531999000200002>

[58] Gunasekara, S. N., Pan, G., & HollenkAM, A. F., A review of recent developments in polymer-based electrolytes for lithium batteries. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2019, 57(21), pág.1425-1446. <https://doi.org/10.1002/polb.24874>

[59] Cheng, J., & Zhang, X., Thermal behavior of functionalized polymers: Insights from calorimetric techniques. *Polymer Degradation and Stability*, 2012, 97(5), pág.856-863. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2011.12.025>

[60] Vyazovkin, S., Burnham, A. K., & Favregeon, L., Thermal analysis and calorimetry: A modern view. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2011, 104(1), pág.185-191. <https://doi.org/10.1007/s10973-011-1711-7>

[61] Rahman, M. M., & Shipton, F. N., Calorimetric studies on thermally induced changes in polymers: Applications in drug delivery. *Journal of Polymer Research*, 2013, 20(4), pág.1-10. <https://doi.org/10.1007/s10965-013-0046-9>

[62] Kosmulski, M. (2009). *Surface Charging and Points of Zero Charge*. CRC Press.

[63] Tomasetti, M., Vinci, G. Zeta potential and colloidal stability: Insights into measurement techniques and applications. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2002, 250(1), pág.118-123.



3

CAPÍTULO

EFFECTO DEL
POLÍMERO
FUNCIONALIZADO
EN LA
MODIFICACIÓN
DE MEZCLAS
ASFÁLTICAS

3.1. INTRODUCCIÓN

3.1.1. Tipos de asfaltos

El asfalto, es un material viscoso y pegajoso derivado del petróleo, es utilizado en la construcción de carreteras y en aplicaciones industriales. Su origen radica en el proceso de refinación del crudo, donde el asfalto se obtiene como uno de los productos residuales más pesados [64]. Dependiendo del proceso de refinación y las características del crudo utilizado, existen varios tipos de asfalto, cada uno con propiedades específicas que determinan su uso en diferentes aplicaciones [65]. Los asfaltos más comunes son:

- **Asfaltos de penetración (o asfalto convencional):** este tipo de asfalto se produce mediante destilación directa del petróleo crudo en las refinerías. Se clasifica según su grado de penetración (medida de su consistencia), lo cual refleja su viscosidad a temperatura ambiente. Su uso principal es en la construcción de pavimentos convencionales y seleccionado según las condiciones climáticas del lugar donde se va aplicar. Es de fácil manejo a temperaturas moderadas y buen rendimiento en climas templados. Sin embargo, puede volverse quebradizo a bajas temperaturas [66].

- **Asfaltos oxidados o soplado:** estos asfaltos se producen mediante la introducción de aire caliente en el asfalto a altas temperaturas, lo que aumenta su viscosidad y punto de reblandecimiento. Es utilizado en aplicaciones industriales, como impermeabilización y productos para techos, debido a su estabilidad térmica. Tiene una mayor estabilidad térmica y resistencia a la fluencia, pero menor flexibilidad que el asfalto convencional [67].

- **Asfaltos modificados:** se producen al mezclar el Cemento Asfáltico con polímeros, caucho reciclado, azufre, parafinas, ácidos, y otro tipo de aditivos de adhesión para mejorar sus propiedades termomecánicas. Este tipo de asfalto ofrece mejor resistencia a la fatiga, deformación y envejecimiento que el asfalto convencional, lo que lo hace ideal para carreteras de alto tráfico y climas extremos. Poseen mayor flexibilidad, resistencia al agrietamiento por fátiga y deformación permanente a altas temperaturas. Mejora la vida útil de los pavimentos [68].

- **Asfaltos emulsificados:** estos tipos de asfalto se mezclan con agua y un agente emulsificante para formar una emulsión líquida que se puede aplicar a temperaturas más bajas. Las emulsiones de asfalto se utilizan principalmente en la pavimentación en frío, sellado de superficies y trabajos de mantenimiento. Son de fácil aplicación en climas fríos y ahorro energético al evitar el calentamiento excesivo del asfalto. Sin embargo, su resistencia inicial es menor en comparación con los asfaltos calientes [69].

- **Asfaltos espumados:** estos asfaltos se producen al inyectar vapor de agua en el asfalto caliente, lo que provoca una rápida expansión y formación de espuma. Se utilizan en tecnologías de reciclaje y pavimentación en frío, donde permite un mejor manejo y compactación. Son ideales para el reciclaje de pavimentos existentes, requieren menor energía y son ambientalmente más sostenibles [70].

3.1.2. Asfaltos Modificados con Polímeros

Los asfaltos modificados con polímeros representan una evolución significativa en la tecnología de pavimentación, diseñados para mejorar las propiedades termomecánicas y reológicas del asfalto convencional. La modificación con polímeros se realiza para incrementar la resistencia a la deformación permanente, durabilidad y resiliencia a diferentes condiciones climáticas. Lo que prolonga la vida útil de las carreteras y reduce los costos de mantenimiento. Los polímeros actúan como agentes de refuerzo dentro de la matriz asfáltica, alterando su comportamiento viscoelástico y proporcionando mejoras en aspectos como la resistencia a la fátiga, agrietamiento por bajas temperaturas y resistencia al envejecimiento [71].

Los polímeros más comúnmente utilizados en la modificación de asfaltos incluyen elastómeros, plastómeros y polímeros reciclados. Cada tipo de polímero aporta propiedades únicas que determinan la elección en función del clima. Tráfico y las exigencias de los pavimentos [68,71]. A continuación, se describen los tipos más relevantes:

- **Elastómeros:** los elastómeros como el estireno-butadieno-estireno (SBS) y el estireno-butadieno-goma (SBR), son polímeros que mejoran la elasticidad y la resistencia a la deformación permanente del asfalto. El SBS es el más utilizado, ya que confiere una alta elasticidad al pavimento, permitiéndole recuperarse después de sufrir una deformación [72]. Poseen una alta flexibilidad, excelente resistencia al agrietamiento por fatiga y buena respuesta a la deformación a altas temperaturas.

- **Plastómeros:** polímeros como el polietileno (PE) y el polipropileno (PP) se utilizan para aumentar la rigidez y mejorar la resistencia del asfalto en condiciones de carga pesada. A diferencia de los elastómeros, los plastómeros no proporcionan alta elasticidad, pero contribuyen a una mayor rigidez y resistencia estructural. Aumentan la estabilidad a altas temperaturas y la resistencia a la deformación permanente, pero pueden ser más propensos a agrietarse en condiciones de baja temperatura [73].

- **Reciclados:** con el creciente interés en la sostenibilidad, los polímeros reciclados como el polietileno de alta densidad reciclado (rHDPE) y el caucho de neumáticos reciclados (GTR) se está utilizando cada vez más para la modificación de asfaltos. Estos polímeros no solo mejoran las propiedades del asfalto, sino que también contribuyen a la

gestión de residuos plásticos y a la reducción del impacto ambiental. Mejoran la resistencia a la fatiga y la durabilidad, mientras que el uso del caucho reciclado ayuda a absorber las tensiones en el pavimento, mejorando la resistencia al agrietamiento [74].

- **Funcionales:** son polímeros más especializados, como la poliolefina modificada (POE) y las poliolefinas funcionalizadas, se desarrollan para aplicaciones específicas donde se requieren propiedades reológicas avanzadas. Estos polímeros pueden ofrecer mejoras tanto en la flexibilidad como en la resistencia, adaptándose a condiciones climáticas extremas. Poseen mayor capacidad para adaptarse a variaciones de temperatura, mejora de la adhesión entre capas asfálticas y resistencia a la fisuración [75].

- **Nanopolímeros:** recientemente, se ha explorado el uso de nanopolímeros, como el polímero con nanopartículas de grafeno y nanoarcillas, que proporcionan mejoras significativas en la resistencia mecánica y estabilidad térmica. Aunque su uso aún está en fase de investigación y desarrollo, muestran un gran potencial para mejorar las propiedades del asfalto significativamente. Mejoran la resistencia térmica, poseen mayor estabilidad a largo plazo y reducción del envejecimiento oxidativo [76].

Este capítulo comprende la evaluación un Cemento Asfáltico 60/70 modificado con el polímero sintetizado en el capítulo 2 en términos de sus propiedades físicas, térmicas y reológicas como penetración, punto de ablandamiento, ductilidad, viscosidad absoluta, peso específico, punto de inflamación, entre otras. Teniendo en cuenta la normatividad relacionada en las secciones 700 y 800 – Materiales y Mezclas Asfálticas y Prospección de Pavimentos (Primera y Segunda parte) y el cumplimiento de los requerimientos establecidos por INVIAS en el Capítulo 4 – Pavimentos Asfálticos Art. 414 Suministro de Cemento Asfáltico Modificado con Polímeros. El Cemento Asfáltico 60/70 utilizado para la aditivación fue suministrado por la empresa C.I. Manufacturas y Procesos Industriales - MPI LTDA.

3.2. METODOLOGÍA

3.2.1. Equipos y Reactivos

Los equipos y reactivos utilizados para la aditivación y evaluación del efecto del polímero sintetizado en la modificación de mezclas asfálticas se relacionan a continuación:

- **Equipos:**
 - **Plancha de calentamiento:** Hei-PLATE Mix 'n' Heat Core, Marca: Heidolph.
 - **Horno:** E028 (60 °C a 230°C), Marca: Binder
 - **Homogeneizador:** DIAX 900, Marca: Heidolph.
 - **Balanza analítica:** MA204/M, Marca: Mettler Toledo
 - **Picnómetro:** 25 a 30mL, Marca: Pirex
 - **Punto de ablandamiento:** Montaje de anillo y bola, Marca: Pinzuar
 - **Termómetros ASTM:** 11C/15C/63C, Marca: Kessler
 - **Punto de Inflamación:** Equipo de copa abierta de Cleveland, Marca: Pinzuar
 - **Penetrómetro:** B101, Marca: Controls Group
 - **Ductilómetro:** 0 a 150 cm, Marca:
 - **Equipo RTFOT:** SUN-BT-019, Marca: LabTek
 - **Viscosímetro:** DV2T, Marca: Brookfield.
 - **Reómetro:** AR2000ex, Marca TA Instruments.

- **Reactivos:**
 - **Cemento Asfáltico 60/70,** Marca: MPI.
 - **PGLM** poliglicerol funcionalizado (Precursor sintetizado en el Capítulo 2).
 - **Agua destilada** tipo I.
 - **Cloruro de Sodio** Marca: Merck
 - **Varsol industrial** Marca: HiClean.

3.2.2. Asfalto Modificado con el Polímero PGLM.

La homogeneización de los asfaltos aditivados con polímeros es crucial para garantizar no solo los resultados de análisis si no también el rendimiento óptimo en los pavimentos, una mezcla homogénea aumenta la durabilidad y elasticidad del pavimento, proporcionando una mayor capacidad para soportar variaciones térmicas y cargas de tráfico intensas además de evitar la segregación de los componentes [77]. La aditivación del asfalto con el polímero funcionalizado sintetizado en el capítulo 2 se llevó a cabo siguiendo el protocolo establecido por Díaz, A. [7] como se ilustra en la **figura 23**:

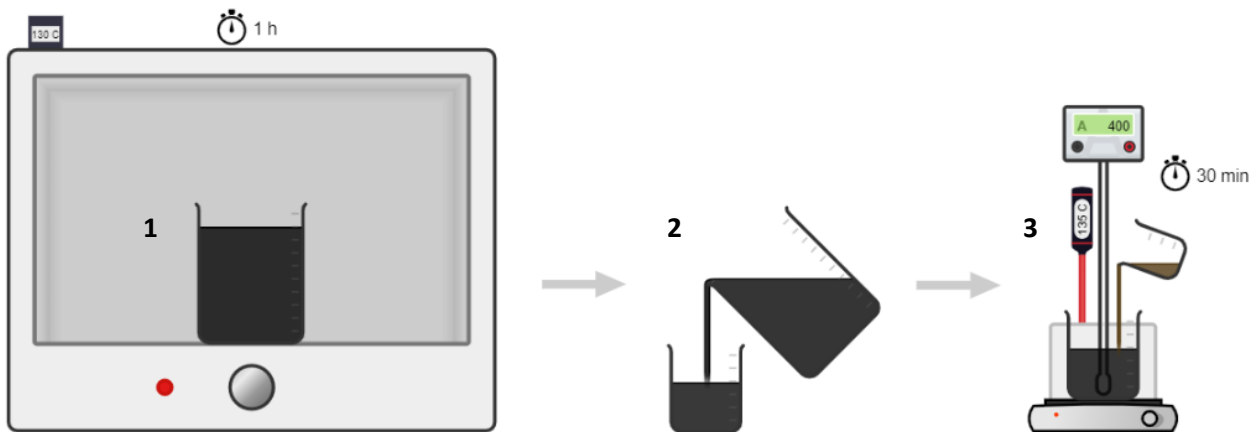


Figura 23. Protocolo para la aditivación del asfalto modificado con PGLM.

Se colocó el horno a una temperatura de 130°C, alcanzada la temperatura se colocó el asfalto en su recipiente metálico original durante una hora (1). Transcurrido el tiempo de calentamiento se evidenció un asfalto más fluido. Se procedió a trasegar el asfalto a un recipiente metálico más pequeño teniendo en cuenta las cantidades a aditivar (2), se recomienda al menos 300 g de asfalto para realizar los análisis posteriores.

Una vez medida la cantidad de asfalto que será aditivado, el recipiente metálico pequeño se coloca en una plancha de calentamiento a 135 °C y 400 rpm. El recipiente metálico se cubre con papel aluminio para minimizar las pérdidas de calor en esta nueva etapa de calentamiento (3). Seguidamente se adiciona gradualmente la cantidad de polímero según la concentración porcentual que se requiere preparar, para este caso el cemento asfáltico fue modificado con una concentración del 5% de PGLM, polímero sintetizado en el capítulo 2 teniendo en cuenta lo encontrado en la literatura en cuanto a los volúmenes máximos adecuados para la aditivación de un cemento asfáltico de similares características [7,79]. El Cemento Asfáltico Modificado se deja a estas condiciones de calentamiento y agitación durante treinta minutos.

3.3. CARACTERIZACIÓN [78]

3.3.1. Penetración (INV E-706, 2013)

La penetración se expresa como la distancia en décimas de milímetro 0,1 mm en la que una aguja penetra verticalmente dentro del asfalto, controlando la temperatura el tiempo de penetración y el peso de la carga.

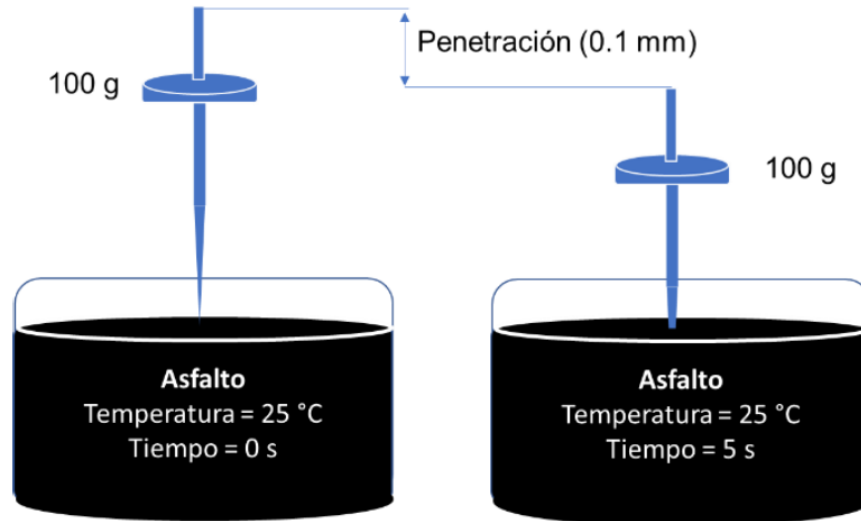


Figura 24. Esquema del ensayo de penetración para asfaltos. Tomado de Manjarrés, S [79].

De manera estándar se declara el valor de penetración a una temperatura de 25 °C, en un tiempo de cinco segundos y peso de 100 gramos.

3.3.2. Punto de ablandamiento (INV E-712, 2013)

El ensayo de punto de ablandamiento se utiliza para determinar la temperatura a la que dos muestras de asfalto pasan de un estado sólido a uno líquido. Para ello, se preparan dos muestras del mismo asfalto que se funden en anillos de latón.

Luego, el dispositivo con las muestras se sumergen un baño líquido, fijadas a una altura específica. Sobre cada muestra se coloca una esfera metálica y se calienta el baño de manera controlada a una velocidad de 5 °C por minuto.

A medida que aumenta la temperatura y las muestras soportan el peso de las esferas, el asfalto cambia de consistencia hasta que las esferas caen y tocan una placa de referencia situada a 2,5 cm de distancia

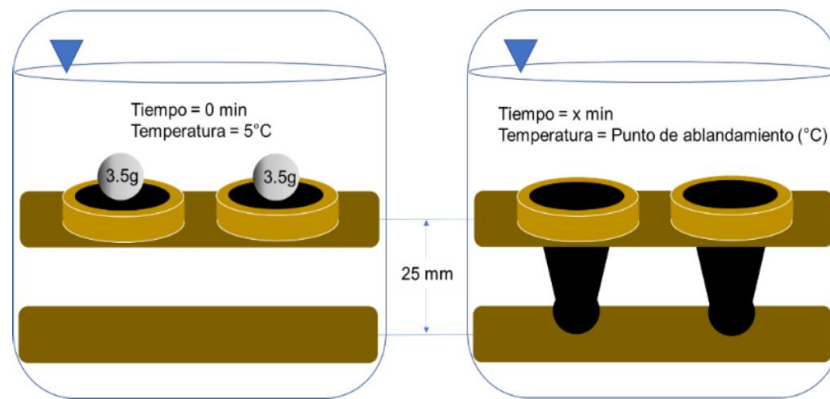


Figura 25. Esquema del ensayo de punto de ablandamiento. Tomado de Manjarrés, S [78].

Cuando ambas esferas hacen contacto con la placa, se registra la temperatura del baño, que corresponde al ablandamiento del asfalto.

3.3.3. Susceptibilidad térmica (INV E-724, 2013)

La penetración del asfalto a distintas temperaturas refleja su susceptibilidad térmica. Pfeiffer y Van Doormaal [80] desarrollaron una ecuación (Ecuación 1) que relaciona la penetración a diferentes temperaturas de ensayo.

$$\log PEN = AT + K \quad (\text{Ecuación 1})$$

Donde:

T: Temperatura de ensayo

PEN: Penetración a determinada temperatura.

A: Parámetro que representa la susceptibilidad térmica

K: Constante

La ecuación 2 se basa en observaciones empíricas que muestran una relación lineal entre la penetración (en escala logarítmica) y la temperatura. Dependiendo del material, el coeficiente A varía entre 0,015 y 0,06 y se introduce el concepto de índice de penetración (IP).

$$IP = \frac{20(1 - 25A)}{1 + 50A} \quad (\text{Ecuación 2})$$

El IP varía desde -3, indicando una alta susceptibilidad térmica, hasta +7, señalando una baja susceptibilidad térmica (característica de los asfaltos oxidados). El valor de A se determina utilizando dos temperaturas y sus correspondientes penetraciones como lo ilustra la ecuación 3.

$$A = \frac{\log P1 - \log P2}{T1 - T2} \quad (\text{Ecuación 3})$$

Donde:

P₁: Penetración a temperatura T₁

P₂: Penetración a temperatura T₂

T₁: Temperatura de ensayo 1

T₂: Temperatura de ensayo 2

Según Pfeiffer y Van Doormaal [81], la mayoría de los asfaltos alcanzan una penetración de 800 (0,1mm) al llegar a su punto de ablandamiento. Esto permitió desarrollar una ecuación que calcula el IP basándose en el punto de ablandamiento y la penetración a 25 °C, ecuación 4 y ecuación 5.

$$IP = \frac{20 - 10f}{1 + f} \quad (\text{Ecuación 4})$$

Siendo,

$$f = \frac{50 \log \frac{800}{P}}{T_{AB} - 25} \quad (\text{Ecuación 5})$$

Donde:

P: Penetración a temperatura 25 °C

T_{AB}: Temperatura de punto de ablandamiento.

En función del IP, los asfaltos se clasifican en tres grupos (INV E-724, 2013):

- **IP > 1**: Asfaltos con baja susceptibilidad térmica, cierta elasticidad y tixotropía. Este grupo incluye asfaltos tipo gel u oxidados.
- **IP < -1**: Asfaltos con alta susceptibilidad térmica, ricos en resinas y con comportamiento viscoso.
- **1 ≤ IP ≤ -1**: Asfaltos con características intermedias, la mayoría de los cuales se utilizan en la construcción vial.

3.3.4. Ductilidad (INV E-702, 2013)

La ductilidad se refiere a la distancia a la que una muestra de asfalto se rompe después de ser estirada a una velocidad constante. Para realizar la prueba, se funde una muestra de asfalto en un molde con dimensiones estandarizadas. El ensayo se lleva a cabo con una muestra sumergida en un baño de agua y conectada a un ductilómetro **figura 26**. La temperatura del baño se mantiene a 25 °C y la muestra de asfalto se estira a una velocidad de 5 cm/min. La ductilidad se mide como la distancia exacta en el momento en que la muestra se rompe.

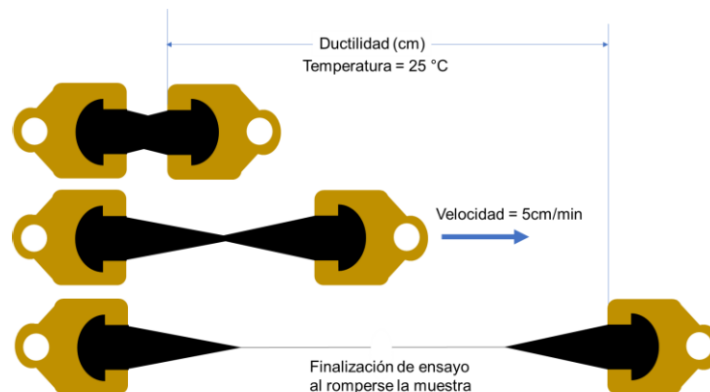


Figura 26. Esquema del ensayo de ductilidad. Tomado de Manjarrés, S [78].

3.3.5. Recuperación elástica por tensión (EN 13398, 2018)

La recuperación elástica por tensión (RTEN) es el retorno del material asfáltico tras ser estirado 200 mm y dejarlo reposar durante 30 minutos. El ensayo se realiza utilizando el equipo de ductilidad y los mismos moldes de prueba de la **figura 26** a una temperatura de 25 °C.

La muestra se estira mecánicamente hasta 200 mm y luego se realiza un corte en el centro. Después de 30 minutos, se mide la recuperación elástica como el porcentaje de la distancia entre las puntas formadas por el corte (que refleja la respuesta del material) en relación con la distancia original de elongación. La **figura 27** muestra el esquema del principio del ensayo.

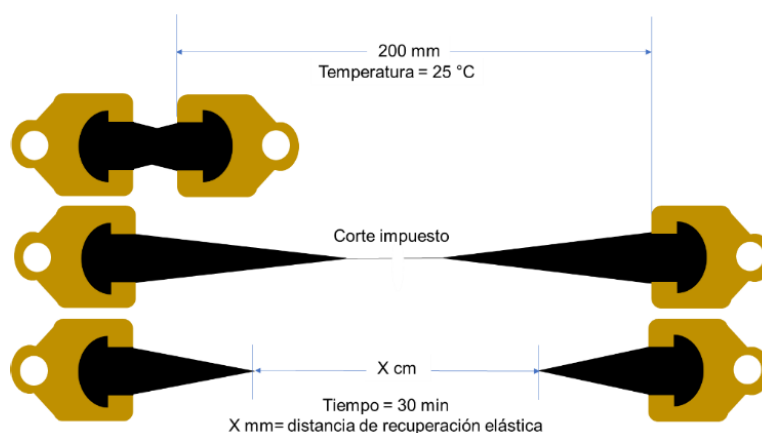


Figura 27. Esquema del ensayo recuperación elástica por tensión. Tomado de Manjarrés, S [78].

La recuperación elástica por tensión se expresa conforme a la ecuación 6:

$$RTEN(\%) = \left[\frac{X \text{ mm}}{200 \text{ mm}} \right] \cdot 100 \quad (\text{Ecuación 6})$$

Donde:

RTEN: Recuperación elástica por tensión.

X: Distancia de recuperación en mm (respuesta del material)

3.3.6. Contenido de agua (INV E-704, 2013)

Este método se basa en la destilación a reflujo de una muestra del material asfáltico, conjuntamente con un disolvente volátil no miscible con el agua. El conjunto se calienta y al condensarse, el disolvente cae en un colector graduado del equipo arrastrando el agua que se separa después, formando una capa interior. El exceso del disolvente rebosa y vuelve al matraz como lo muestra la **figura 28**.

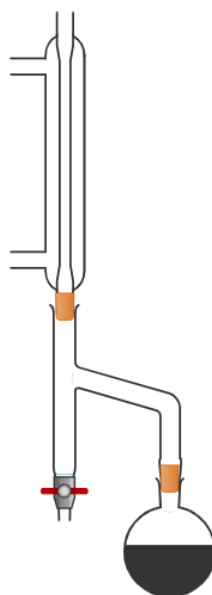


Figura 28. Esquema del ensayo de contenido de agua.

3.3.7. Punto de ignición por copa abierta Cleveland (INV E-709, 2013)

Para este análisis, la copa del ensayo se llena con una muestra hasta el nivel especificado, se aumenta la temperatura de la muestra, primero con rapidez y luego a una rampa constante y lenta, a medida que se aproxima al punto de inflamación. A intervalos de tiempo especificados, se pasa una pequeña llama de ensayo a través de la copa **figura 29**. La temperatura más baja a la cual la aplicación de la llama de ensayo hace que los vapores que se encuentran por encima de la superficie del líquido desprendan una llamarada repentina, se tomó como punto de inflamación. Para determinar el punto de combustión, se continúa la aplicación de la llama de ensayo a través de la copa, hasta que haga que el espécimen arda con una llama sostenida, por lo menos durante 5 segundos.

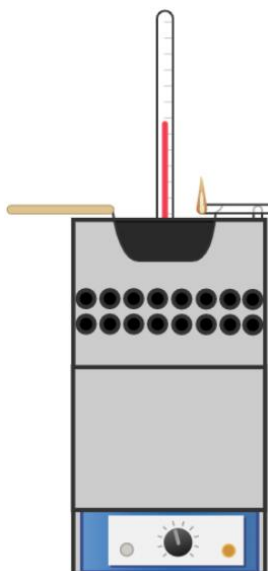


Figura 29. Esquema del ensayo punto de ignición por copa abierta Cleveland.

Una vez realizado el ensayo, si la presión barométrica real del ambiente difiere de 101,3 kPa (760 mm Hg), se deben corregir los resultados obtenidos, con las siguientes ecuaciones:

- Punto de inflamación corregido= $C + 0,25 (101,3 - K)$

Donde:

C: Temperatura observada en °C.

K: Presión atmosférica en kPa.

3.3.8. Densidad a 25 °C (INV E-707, 2013)

La muestra se coloca en un picnómetro calibrado. Se pesa el picnómetro con la muestra. El volumen remanente del picnómetro es completado con agua. Luego se lleva a la temperatura de ensayo y se determina su masa. La densidad de la muestra se calcula a partir de la masa de la muestra y de la masa del agua desalojada por la muestra en el picnómetro lleno según lo establecido en la norma.

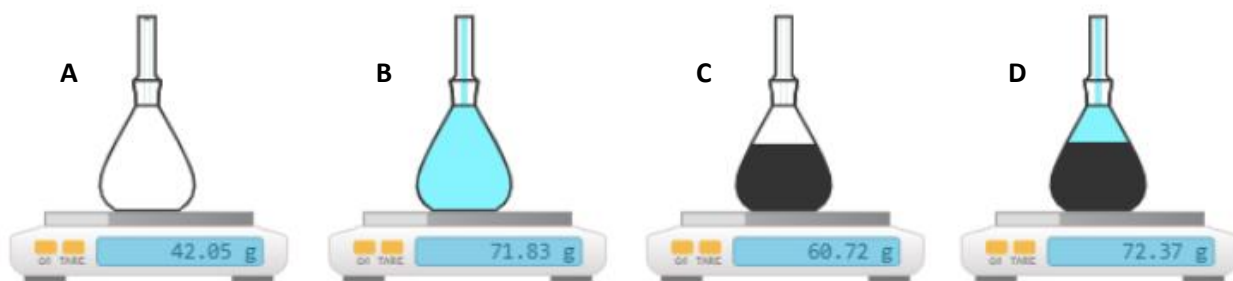


Figura 30. Esquema del ensayo densidad del asfalto.

Donde:

A: Masa del picnómetro (incluido el tapón)

B: Masa del picnómetro lleno de agua.

C: Masa del picnómetro parcialmente lleno con asfalto.

D: Masa del picnómetro con asfalto y agua.

3.3.9. Efecto del calor y del aire en lámina Delgada y Rotatoria (INV E-720, 2013)

También conocido como el método RTFOT (por sus siglas en inglés), es una prueba estándar utilizada para simular el envejecimiento a corto plazo de los asfaltos durante el proceso de producción y aplicación en pavimentos. En este ensayo, el asfalto se coloca en una serie de frascos delgados dentro de un horno rotatorio donde se expone a una corriente de aire caliente a 163 °C durante 85 minutos **figura 31**.

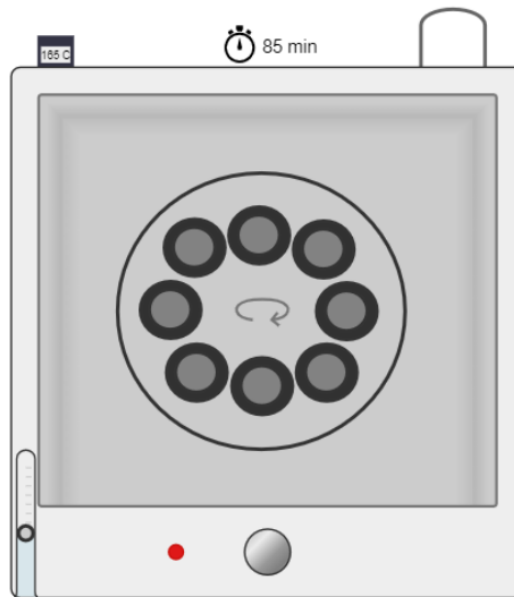


Figura 31. Esquema del ensayo Película Delgada en Horno Rotativo.

Esta simulación acelera el proceso de oxidación y evaporación de los componentes más volátiles del asfalto, permitiendo evaluar cómo cambia la consistencia del material bajo condiciones típicas de mezclado y aplicación.

3.3.10. Viscosidad (INV E-717, 2013)

La viscosidad mide la resistencia de un líquido a fluir y describe la relación entre el esfuerzo aplicado y la velocidad de deformación, lo que refleja la fricción interna del fluido [82,83]. Cuando el asfalto está a temperaturas superiores a 80 °C, se comporta como un líquido, por lo que la viscosidad es útil para evaluar su comportamiento reológico [83].

La viscosidad a 60 °C suele emplearse para caracterizar el asfalto a altas temperaturas de servicio [83]. El método más común para medir la viscosidad es el viscosímetro rotacional (**figura 32**), permite ensayar en un amplio rango de temperaturas.

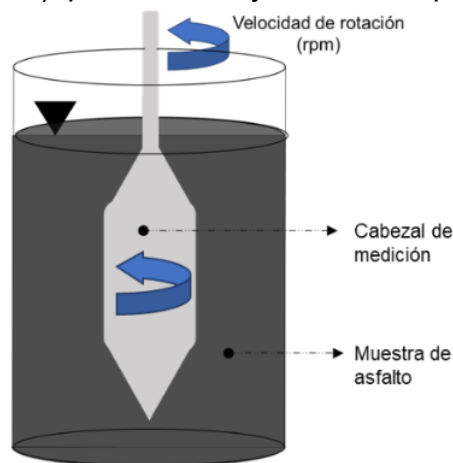


Figura 32. Esquema del ensayo de viscosidad rotacional. Tomado de Manjarrés, S [78].

El viscosímetro rotacional cuenta con un cabezal que gira a velocidad constante dentro de un cilindro estático que contiene la muestra de asfalto a una temperatura específica. Al girar, el material forma una película de contacto con las superficies, y el torque que se genera en el cabezal mide la resistencia del asfalto al giro. El equipo utiliza factores de calibración para calcular la viscosidad dinámica del asfalto [82].

3.3.11. Módulo complejo con reómetro de corte dinámico (EN 14770, 2024)

El ensayo se lleva a cabo colocando una muestra de asfalto entre dos discos paralelos, mantenidas a una temperatura específica. El disco inferior permanece estático, mientras que el superior se mueve. Al asfalto se le aplica una deformación sinusoidal para evaluar su respuesta en términos de esfuerzo (ensayo a deformación controlada). Los ensayos a esfuerzo controlado son menos comunes [82].

El reómetro de corte dinámico (DSR, por sus siglas en inglés) mide la amplitud del esfuerzo en función del torque generado por la deformación aplicada. El equipo permite calcular la deformación, esfuerzo, ángulo de fase y módulo complejo cortante, utilizando variables como el diámetro (D) y la altura (h) de la muestra [81,82]. El ensayo puede llevarse a cabo con distintas configuraciones de temperaturas y frecuencias.

Es habitual ajustar el diámetro de la muestra, por lo que se utilizan discos paralelos de diferentes tamaños. La **figura 33** ilustra el esquema del ensayo con discos de diversos diámetros. Generalmente, las temperaturas más bajas se asocian con discos de menor diámetro, mientras que las temperaturas más altas requieren discos de mayor diámetro, Teniendo en cuenta los rangos de medición del equipo.

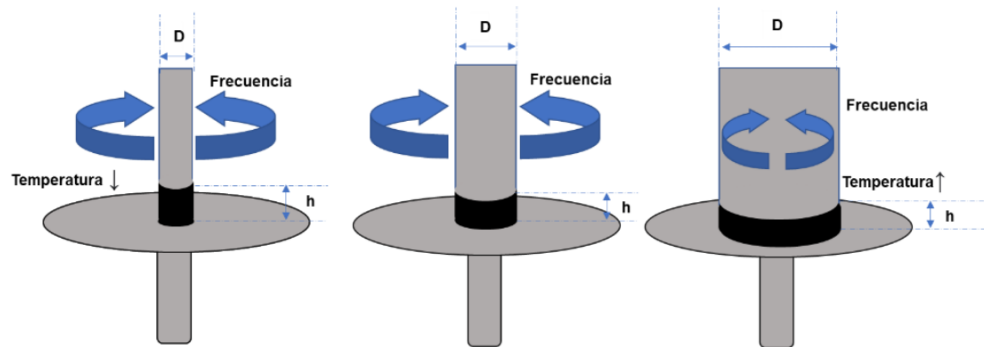


Figura 33. Esquema del ensayo de módulo complejo. Tomado de Manjarrés, S [78].

Debido a que el módulo complejo varía según la temperatura y la frecuencia de sollicitación, los resultados experimentales pueden presentarse de las siguientes formas:

- **Curvas isotermas:** Representan el comportamiento del módulo complejo a diferentes frecuencias, manteniendo constante la temperatura.

- **Curvas Isócronas:** Reflejan cómo cambia el módulo complejo en función de la temperatura, con la frecuencia constante.

- **Plano Cole-Cole:** Un gráfico que muestra la relación entre las componentes real e imaginaria del módulo complejo, ayudando a analizar la distribución de los tiempos de relajación.

- **Espacio de Black:** Relaciona el módulo complejo con el ángulo de fase, proporcionando información sobre las propiedades viscoelásticas del material.

3.3.11.1. Principio de equivalencia frecuencia temperatura.

Dado que el módulo complejo depende de dos variables independientes, la temperatura y la frecuencia, el principio de equivalencia entre frecuencia y temperatura permite describir el comportamiento del material usando solo una variable, manteniendo la otra constante. Esto significa que el mismo valor de módulo puede obtenerse con diferentes combinaciones de temperatura y frecuencia. Si el material cumple con este principio, se clasifica como termoreológicamente simple [83]. Esta propiedad se refleja en las gráficas Cole-Cole y en el espacio de Black, donde se observa una curva única y continua en ambas representaciones **figura 34** y **figura 35** la T_g representa la temperatura de transición entre el comportamiento rígido y dúctil [80-84].

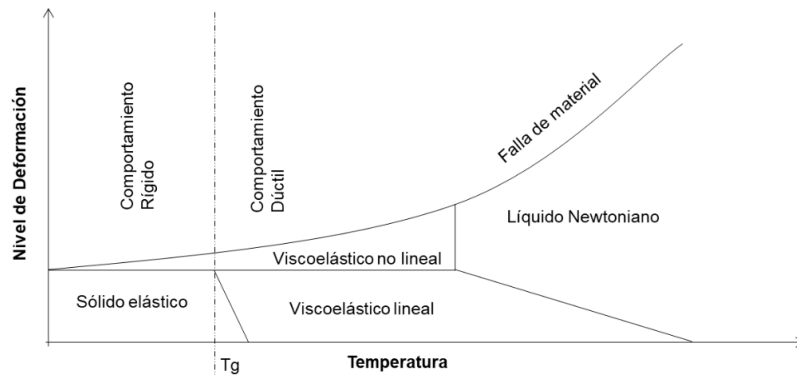


Figura 34. Esquema del comportamiento del asfalto en función del tiempo.
Adaptado de: Corté & Di Benedetto [83]

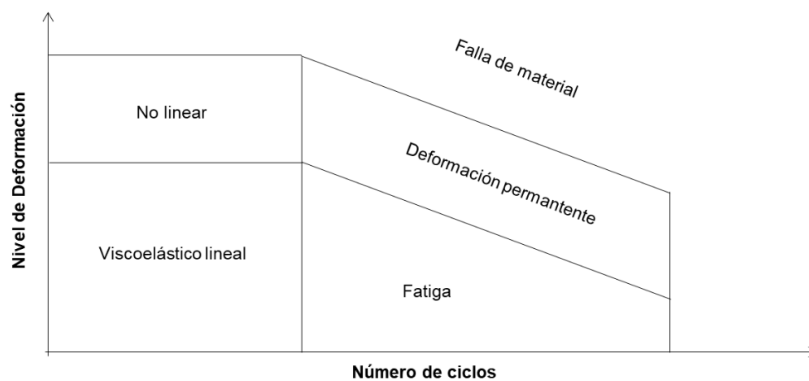


Figura 35. Esquema del comportamiento del asfalto en función del número de ciclos.
Adaptado de: Mangiafico, S [81].

3.3.11.2. Curvas maestras.

En el dominio de la viscoelasticidad lineal, el módulo complejo depende del tiempo y la temperatura. Sin embargo, este módulo puede expresarse únicamente en función de la frecuencia si se fija una temperatura de referencia, o solo en función de la temperatura si se establece una frecuencia de referencia. La representación del módulo en función de la frecuencia se denomina curva maestra [83,84].

Cuando se cumple el principio de equivalencia tiempo-temperatura, es posible trazar curvas maestras aplicando factores de ajuste (denominados a_T) a los datos de frecuencia, lo que relaciona la norma del módulo complejo con la frecuencia [82]. Estas curvas maestras **figura 36** se obtienen utilizando una temperatura de referencia (T_{ref}) en una gráfica isoterma.

Los coeficientes de traslación (a_T) se estiman experimentalmente a partir de las isotermas. La ley de Williams Landel-Ferry (WLF) proporciona una aproximación matemática para los a_T estimados, en función de la temperatura de la isoterma y la temperatura de referencia (T_{ref}), utilizando dos constantes, C_1 y C_2 según la ecuación 7.

$$\text{Log}(a_T(T)) = \frac{-C_1 (T - T_{ref})}{C_2 + (T - T_{ref})} \quad (\text{Ecuación 7})$$

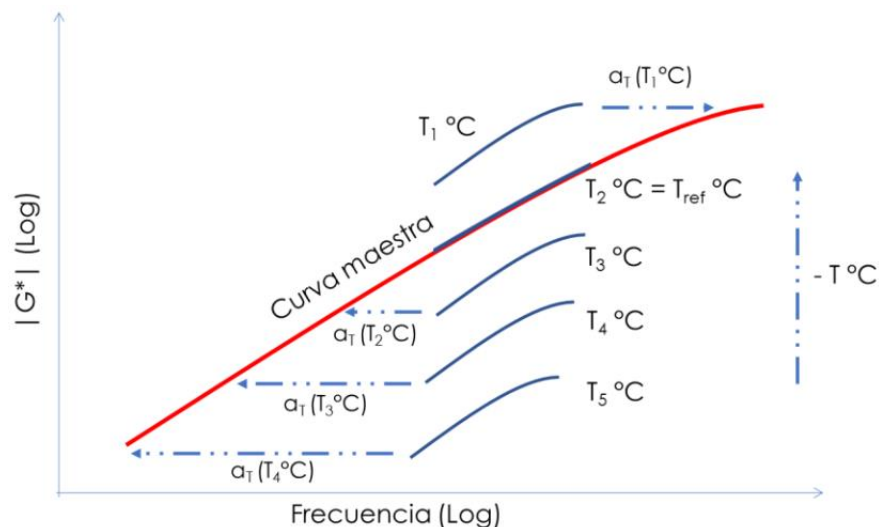


Figura 36. Representación de una curva maestra. Tomado de Manjarrés, S [78].

3.4. RESULTADOS Y DISCUSIONES

El Cemento Asfáltico 60/70 fue caracterizado midiendo las mismas propiedades evaluadas para el Cemento Asfáltico Modificado. Los resultados del Cemento Asfáltico 60/70 se analizan para compararlos con respecto a los obtenidos cuando fue modificado con el polímero.

Los resultados obtenidos se evaluaron contra las especificaciones establecidas por INVIAS en el Capítulo 4 – Pavimentos Asfálticos Art. 414 Suministro de Cemento Asfáltico Modificado con Polímeros 2022.

3.4.1. Penetración (INV E-706, 2013)

La **Tabla 7** reporta las mediciones obtenidas para el análisis de penetración en el Cemento Asfáltico 60/70 (CA 60/70) y el Cemento Asfáltico Modificado (CAM).

Tabla 7 Resultados de penetración CA 60/70 vs. CAM 5%.

MEDICIÓN	Penetración (0,1 mm)		
	CA 60/70	CAM 5%	ESPECIFICACIÓN INVIAS
1	62,7	82,5	CAM-6 80 a 130
2	63,3	82,2	
3	61,3	83,3	
\bar{P}	62,4	82,7	

El cemento asfáltico modificado con el PGLM, aumentó 19,9 (0,1mm) (31,9%) con respecto a los resultados para el cemento asfáltico 60/70, el aumento en la penetración refleja una mayor suavidad y flexibilidad del material. Esta modificación indica que el polímero mejora la capacidad del asfalto para deformarse bajo carga sin fracturarse, lo que resulta útil en climas fríos al reducir el riesgo de agrietamiento térmico, además incrementa la resistencia a la fatiga del pavimento, prolongando su vida útil.

EL impacto del polímero depende de varios factores, como la concentración y tipo de aditivo utilizado. En estudios recientes, se ha encontrado que polímeros como el SBS incrementan la capacidad de absorción de energía y elasticidad del asfalto, mejorando su desempeño tanto en temperaturas extremas como en condiciones de alto tráfico [85].

3.4.2. Punto de ablandamiento (INV E-712, 2013)

La **Tabla 8** reporta las mediciones obtenidas para el análisis de punto de ablandamiento en el Cemento Asfáltico 60/70 (CA 60/70) y el Cemento Asfáltico Modificado (CAM).

Tabla 8 Resultados de punto de ablandamiento CA 60/70 vs. CAM 5%

MEDICIÓN	Punto de ablandamiento en baño de agua (°C)		
	CA 60/70	CAM 5%	ESPECIFICACIÓN INVIAS
1	51,4	46,6	CAM-6 45 °C a 52 °C
2	52,0	47,0	
\bar{P}	51,7	46,8	

El cemento asfáltico modificado con el PGLM, disminuyó 4,9 °C (9,5%) con respecto a los resultados para el cemento asfáltico 60/70, Esto puede indicar que el polímero ha alterado la estructura del asfalto, aumentando su elasticidad y reduciendo su rigidez. En este contexto, se observa que la flexibilidad mejorada permite un desempeño más adecuado en climas fríos, disminuyendo la susceptibilidad a fisuras por baja temperatura [86].

El punto de ablandamiento y la penetración son propiedades que están inversamente relacionadas, un menor punto de ablandamiento generalmente indica una mayor penetración. Esto se traduce en una mezcla más flexible, que puede deformarse sin fracturarse bajo carga, pero con menor capacidad para resistir deformaciones permanentes a altas temperaturas [85,86].

Si bien el cemento asfáltico modificado con PGLM no se encuentra dentro de los requerimientos mínimos con respecto al punto de ablandamiento, se puede utilizar cementos asfálticos modificados con polímeros, diferentes a los citados en este numeral, siempre que se puedan clasificar según la Tabla 410-1. del Art. 410 de INVIAS. En este caso clasificaría como un 80/100.

3.4.3. Índice de penetración (INV E-724, 2013)

La **Tabla 9** reporta el cálculo para el índice de penetración aplicando las ecuaciones 4 y 5 descritas en 3.3.3. para el Cemento Asfáltico 60/70 (CA 60/70) y el Cemento Asfáltico Modificado (CAM) usando el promedio de los análisis de penetración y ablandamiento.

Tabla 9 Resultados del índice de penetración CA 60/70 Vs. CAM 5%

MEDICIÓN	Índice de Penetración (Adimensional)		
	CA 60/70	CAM 5%	ESPECIFICACIÓN INVIAS
1	-0,24	-0,80	Reportar

El cemento asfáltico modificado con el PGLM, disminuyó 0,56 con respecto a los resultados para el cemento asfáltico 60/70, esto sugiere que, aunque el polímero ha mejorado ciertas propiedades, no ha transformado completamente el asfalto en un material de baja susceptibilidad térmica (como los asfaltos con IP > 1, típico de asfaltos

oxidados). Este tipo de formulación puede ser beneficiosa para condiciones donde se busca un equilibrio entre rigidez y flexibilidad.

Los valores negativos en el IP indican que el material se comporta de manera más blanda a temperaturas elevadas, perdiendo rigidez rápidamente con el calor, lo que puede comprometer su desempeño en climas cálidos al hacerlo más vulnerable a deformaciones permanentes. Sin embargo, este tipo de comportamientos también sugiera que el asfalto modificado conserva cierta flexibilidad a temperaturas más bajas, lo que puede reducir la aparición de fisuras en climas fríos [87].

Si bien el Art. 414 de INVIAS no establece un criterio de aceptación para el índice de penetración, teniendo en cuenta la clasificación establecida por INVIAS en esta norma, los asfaltos con un IP entre +1 y -1, poseen una susceptibilidad térmica intermedia, son cementos asfálticos utilizados para la construcción de carreteras.

3.4.4. Ductilidad (INV E-702, 2013)

La **Tabla 10** reporta las mediciones obtenidas para el análisis de ductilidad en el Cemento Asfáltico 60/70 (CA 60/70) y el Cemento Asfáltico Modificado (CAM).

Tabla 10 Resultados de ductilidad CA 60/70 Vs. CAM 5%

MEDICIÓN	Ductilidad (cm)		
	CA 60/70	CAM 5%	ESPECIFICACIÓN INVIAS
1	150 cm+	150 cm+	Mín. 15 cm

Debido a la limitación del equipo 150 cm, no fue posible determinar el punto de rompimiento del cemento asfáltico modificado con el PGLM, sin embargo, una ductilidad mayor a 150 cm indica una mejora en la capacidad del material para deformarse sin romperse.

Esta propiedad es esencial en la pavimentación, ya que refleja la elasticidad y tenacidad del asfalto modificado, permitiendo que la mezcla asfáltica resista mejor las tensiones asociadas al tráfico y los cambios de temperatura. Una ductilidad alta también puede señalar un exceso de suavidad, lo que requiere un balance cuidadoso para evitar deformaciones permanentes a altas temperaturas [88].

3.4.5. Recuperación elástica por tensión (EN 13398, 2018)

La **Tabla 11** reporta las mediciones obtenidas para el análisis de recuperación elástica por tensión en el Cemento Asfáltico 60/70 (CA 60/70) y el Cemento Asfáltico Modificado (CAM).

Tabla 11 Resultados de recuperación elástica por tensión CA 60/70 Vs. CAM 5%

MEDICIÓN	Recuperación elástica por tensión (%)		
	CA 60/70	CAM 5%	ESPECIFICACIÓN INVIAS
1	21,5	61,5	Reportar
2	20,5	63,5	
\bar{P}	21,0	62,5	

El cemento asfáltico modificado con el PGLM, aumentó 41,5% con respecto a los resultados para el cemento asfáltico 60/70, esto indica una mayor capacidad del material para regresar a su forma original después de ser sometido a deformación. Esta propiedad es especialmente relevante en polímeros como el SBS que imparten características elásticas, permitiendo que el asfalto recupere su forma tras el paso de vehículos y minimizando la deformación permanente o surcamiento [87,89]

3.4.6. Contenido de agua (INV E-704, 2013)

La **Tabla 12** reporta las mediciones obtenidas para el análisis de contenido de agua en el Cemento Asfáltico 60/70 (CA 60/70) y el Cemento Asfáltico Modificado (CAM).

Tabla 12 Resultados del contenido de agua CA 60/70 Vs. CAM 5%

MEDICIÓN	Contenido de agua (%v/v)		
	CA 60/70	CAM 5%	ESPECIFICACIÓN INVIAS
1	0,1	0,1	Máx. 0,2
2	0,1	0,1	
\bar{P}	0,1	0,1	

No se presentó diferencia estadísticamente significativa entre los valores obtenidos para el contenido de agua entre el cemento asfáltico modificado con el PGLM y los resultados para el cemento asfáltico 60/70, a concentraciones bajas como esta es posible que el agua se evapore rápidamente durante la producción o el proceso de mezcla en caliente, minimizando los impactos adversos durante la aplicación [89].

3.4.7. Punto de ignición por copa abierta Cleveland (INV E-709, 2013)

La **Tabla 13** reporta las mediciones obtenidas para el análisis de punto de ignición en el Cemento Asfáltico 60/70 (CA 60/70) y el Cemento Asfáltico Modificado (CAM).

Tabla 13 Resultados del punto de ignición CA 60/70 Vs. CAM 5%

MEDICIÓN	Punto de ignición (°C)		
	CA 60/70	CAM 5%	ESPECIFICACIÓN INVIAS
1	272	288	Mín. 230
2	279	282	
\bar{P}	276	285	

El cemento asfáltico modificado con el PGLM, aumentó 9 °C (3,3%) con respecto a los resultados para el cemento asfáltico 60/70, esto sugiere un asfalto con mayor resistencia a la combustión a altas temperaturas, lo que resulta útil en temas de seguridad en el manejo, transporte y almacenamiento del producto debido a que reduce el riesgo de incendios accidentales y la generación de vapores inflamables [87-89].

3.4.8. Densidad a 25 °C (INV E-707, 2013)

La **Tabla 14** reporta las mediciones obtenidas para el análisis de densidad en el Cemento Asfáltico 60/70 (CA 60/70) y el Cemento Asfáltico Modificado (CAM).

Tabla 14 Resultados de densidad CA 60/70 Vs. CAM 5%

MEDICIÓN	Densidad (kg/L)		ESPECIFICACIÓN INVIAS
	CA 60/70	CAM 5%	
1	1,028	1,027	Reportar
2	1,023	1,026	
\bar{P}	1,025	1,026	

No se presentó diferencia estadísticamente significativa entre los valores obtenidos para la densidad entre el cemento asfáltico modificado con el PGLM y los resultados para el cemento asfáltico 60/70, esto indica que la incorporación del polímero no ha alterado de forma considerable la estructura compacta del material; en otras palabras, el polímero se ha integrado adecuadamente, sin generar excesivas porosidades o cambios en la matriz del material lo que garantiza una mezcla más uniforme.

La estabilidad en la densidad también reduce el riesgo de segregación entre el polímero y el asfalto durante el mezclado y la aplicación, lo que contribuye a un desempeño más uniforme a largo plazo [90].

3.4.9. Viscosidad (INV E-717, 2013)

La **Tabla 15** reporta el promedio de las mediciones obtenidas para el análisis de viscosidad en el Cemento Asfáltico 60/70 (CA 60/70) y el Cemento Asfáltico Modificado (CAM).

Tabla 15 Resultados de Viscosidad dinámica CA 60/70 Vs. CAM 5%

MEDICIÓN (°C)	Viscosidad dinámica (Pa.s)	
	CA 60/70	CAM 5%
60	305,7	294,1
80	24,39	22,96
100	3,732	3,607
120	0,894	0,884
135	0,379	0,368
140	0,294	0,281
160	0,123	0,119

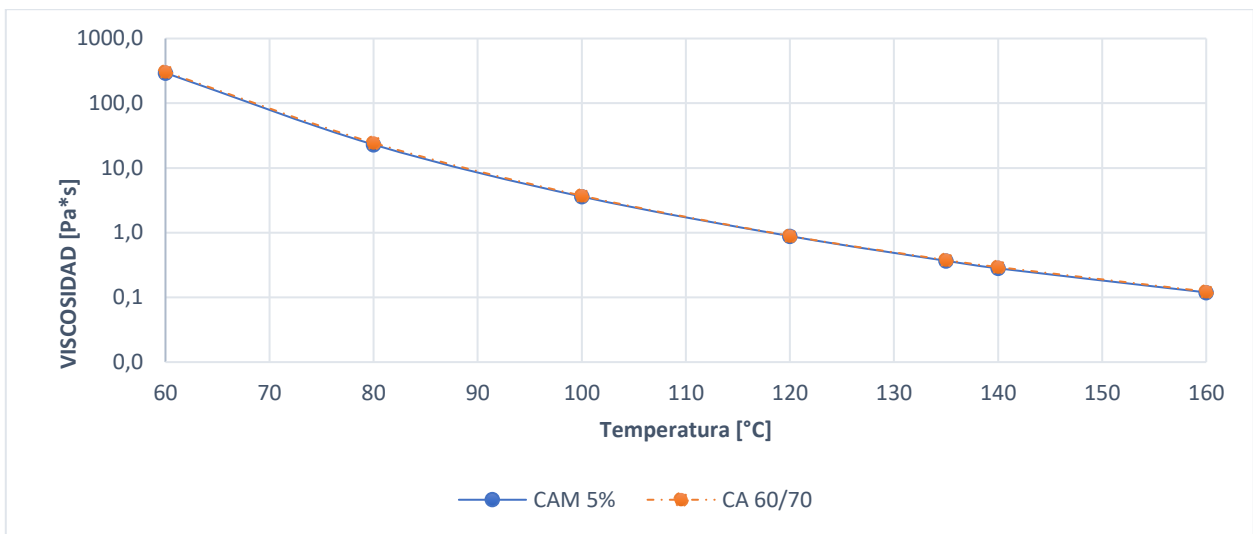


Figura 37. Curva viscosidad CA 60/70 vs. CAM 5%.

La temperatura del material bituminoso en el instante de la mezcla depende de la relación viscosidad – temperatura. Para la temperatura de mezcla es conveniente aquella a la cual el ligante presenta una viscosidad entre 150 cSt – 190 cSt (0,15 Pa·s – 0,19 Pa·s) [91]. Para la temperatura de compactación es conveniente aquella a la cual el ligante presenta una viscosidad entre 250 cSt – 310 cSt (0,25 Pa·s – 0,31 Pa·s). **Figura 38.**

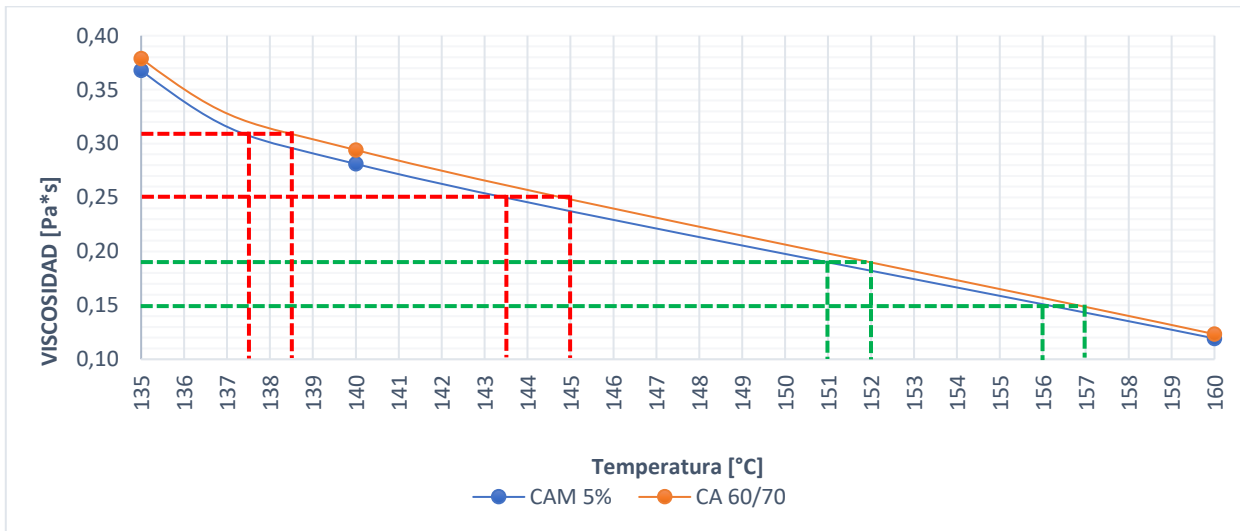


Figura 38. Temperaturas de mezcla y compactación.

Según las especificaciones de SUPERPAVE (Superior Performing Asphalt Pavements) para los ligantes asfálticos, la temperatura de mezclado se determina en función de una viscosidad de $1,7 \pm 0,2$ Poises, mientras que la temperatura de compactación se establece para una viscosidad de $2,8 \pm 0,3$ Poises.

Basándose en esta información y los datos de viscosidad obtenidos, la **Tabla 16** muestra los resultados para el rango de las temperaturas de mezcla y compactación para el Cemento Asfáltico 60/70 (CA 60/70) y el Cemento Asfáltico Modificado (CAM).

Tabla 16 Temperaturas de mezcla y compactación CA 60/70 Vs. CAM 5%

MEDICIÓN	Temperatura (°C)	
	CA 60/70	CAM 5%
Compactación (0,25 – 0,31)Pa.s	138,5 – 145	137,5 – 143,5
Mezcla (0,15 – 0,19) Pa.s	152 – 157	151 – 156

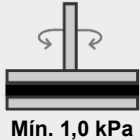
Una disminución de aproximadamente 2 °C en las temperaturas de mezcla y compactación del cemento asfáltico modificado con el PGLM y el cemento asfáltico 60/70 indica que polímero está mejorando la trabajabilidad del asfalto. Esto puede facilitar la aplicación del material en condiciones de construcción, ya que las temperaturas más bajas suelen resultar en un menor consumo de energía y menores emisiones, además de prolongar la vida útil del pavimento [7]. Pereira, R. et al [92], llevaron a cabo un estudio sobre el impacto de aditivos químicos en mezclas asfálticas tibias y sus efectos en las propiedades de los asfaltos. Sus hallazgos experimentales mostraron que los asfaltos aditivados presentaban temperaturas de mezcla y compactación más bajas, a pesar de que el aditivo no influyó en la viscosidad del asfalto, Los autores atribuyeron esta reducción en las temperaturas a una disminución de las fuerzas de fricción en la interfaz microscópica entre los agregados y el asfalto.

3.4.10. Modulo complejo con reómetro de corte dinámico (EN 14770, 2024)

Las propiedades reológicas a altas temperaturas, como el módulo complejo (G^*) y el ángulo de fase (δ), se evaluaron a 64 °C, 70 °C y 76 °C. Según las especificaciones del SUPERPAVE, el parámetro $G^*/\text{Sen } \delta$ obtenido en la prueba de DSR es un indicador clave de la capacidad del asfalto para resistir a la deformación permanente bajo condiciones de alta temperatura, generalmente por encima de 46 °C, y se conoce como factor de ahuellamiento [93]. Esta deformación permanente suele generarse por la acumulación de pequeñas deformaciones producidas por las cargas del tráfico, especialmente en climas cálidos [94].

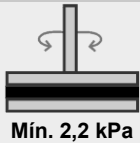
La **Tabla 17** se observan los resultados de $G^*/\text{Sen } \delta$ a una temperatura específica de servicio para el asfalto modificado con polímero. Este comportamiento sugiere una menor deformación del material, ya que un mayor valor de G^* indica una mayor rigidez y, por tanto, una mayor resistencia al ahuellamiento. De forma similar, un menor ángulo de fase refleja una mayor elasticidad lo que hace al ligante más resistencia a la deformación permanente [95].

Tabla 17 Resultados reómetro de corte dinámico (DSR) CAM 5%.

MEDICIÓN (°C)	CAM 5%			ESPECIFICACIÓN  Mín. 1,0 kPa
	G*(kPa)	δ (°)	G*/Sen δ (kPa)	
64	1,520	84,14	1,528	
70	0,734	85,99	0,736	
76	0,368	87,23	0,369	

El rendimiento del asfalto a altas temperaturas para un material no envejecido se define como la temperatura a la que $G^*/\text{Sen } \delta$ supera 1,0 kPa. Estas temperaturas también pueden interpretarse como “temperaturas de falla”, y se considera que el asfalto no cumple con los requisitos cuando no alcanza ese umbral [96].

Tabla 18 Resultados reómetro de corte dinámico (DSR) CAMR.

MEDICIÓN (°C)	CAMR			ESPECIFICACIÓN  Mín. 2,2 kPa
	G*(kPa)	δ (°)	G*/Sen δ (kPa)	
64	4,129	80,28	4,189	
70	1,944	82,82	1,959	
76	0,934	84,82	0,938	

Al comparar los resultados obtenidos con respecto a la **Tabla 18** Cemento asfáltico después del envejecimiento acelerado (RTFOT) se pueden observar ligeras variaciones lo que permite inferir que el cemento asfáltico modificado tienen una mayor estabilidad a largo plazo.

El ensayo Creep y recuperación múltiple por esfuerzo (MSCR) es fundamental para evaluar las propiedades reológicas de los asfaltos modificados con polímeros, especialmente en términos de su resistencia al ahuellamiento y comportamiento elástico [97]. La **Tabla 19** reporta una comparativa de los resultados obtenidos en el ensayo Creep en función del porcentaje de recuperación elástica (% recuperación) y cumplimiento no recuperable (Jnr).

Tabla 19 Comparativa de resultados ensayo Creep.

MUESTRA	TEMPERATURA (°C)	100 (Pa)		3200 (Pa)	
		% RECUPERACIÓN	JNR	% RECUPERACIÓN	JNR
CA 60/70	48	4,07	0,248	1,96	0,270
CAM 5%		4,69	0,295	2,58	0,322
CAMR		7,74	0,084	8,38	0,082
CA 60/70	60	0,03	1,620	1,05	1,790
CAM 5%		0,72	1,976	0,97	2,155
CAMR		1,37	0,619	0,31	8,601
CA 60/70	78	-1,82	16,03	-1,88	17,97
CAM 5%		-0,77	17,66	-2,00	21,19
CAMR		-1,39	7,263	-1,56	18,439

A 48°C el porcentaje de recuperación indica que el polímero introducido al cemento asfáltico 60/70 mejora la respuesta elástica del material esto es crucial para pavimentos en climas fríos o de alto tráfico, donde la elasticidad ayuda a reducir la acumulación de deformaciones permanente lo que implica una mejor resistencia al ahuellamiento y mayor estabilidad en el tiempo.

A 60 °C se evidencia un descenso significativo en el porcentaje de recuperación del asfalto aditivado lo que quiere decir que el asfalto es susceptible a deformarse en climas más cálidos. Para los 78 °C el material pierde completamente toda capacidad de recuperación por ello los valores negativos que indican que el asfalto ha experimentado una deformación residual mayor a la esperada.

En complemento el parámetro de cumplimiento no recuperable (Jnr) mide la parte de la deformación que no se recupera tras aplicar y retirar una carga teniendo en cuenta los niveles de esfuerzo a los que se somete el material (generalmente son 100 Pa y 3200 Pa.)

El bajo evidenciado entre las temperaturas de 48 °C y 60 °C para los niveles de esfuerzo de 100 Pa y 3200 Pa indican que el asfalto mantiene su forma bajo cargas y tiene baja deformación residual. Los valores más altos sugieren que el material es más susceptible al ahuellamiento, lo cual es indeseable.

Una alta recuperación elástica y un bajo valor de Jnr indican que el asfalto modificado tiene resistencia al ahuellamiento y la capacidad de mantener su forma. Estas características aseguran una mayor vida útil del pavimento en condiciones exigentes [98].

3.4.11. Efecto del calor y del aire en lámina Delgada y Rotatoria (INV E-720, 2013)

La **Tabla 20** reporta las mediciones obtenidas para las pérdidas por calentamiento en el Cemento Asfáltico 60/70 (CA 60/70) y el Cemento Asfáltico Modificado (CAM).

Tabla 20 Resultados de pérdidas por calentamiento CA 60/70 Vs. CAM 5%

MEDICIÓN	Cambio de masa (% m/m)		ESPECIFICACIÓN INVIAS
	CA 60/70	CAM 5%	
1	-0,314	-0,971	Máx. 1,0
2	-0,371	-0,942	
<i>P</i>	-0,343	-0,956	

El cemento asfáltico modificado con el PGLM, aumentó un 0,613% las pérdidas de masa con respecto a los resultados para el cemento asfáltico 60/70, al ser aditivado el asfalto ha experimentado un leve incremento en la volatilidad de los componentes durante los procesos de mezcla o envejecimiento.

Es así como una muestra con bajo porcentaje de componentes volátiles presenta usualmente una ganancia de masa, en tanto que muestras con alto porcentaje de componentes volátiles suelen exhibir una pérdida de masa.

3.4.11.1. Comparación de parámetros CAM Residual y CAM 5% (INV E-720, 2013)

La **Tabla 21** reporta la comparativa de los resultados antes y después del efecto del calor y del aire en lámina Delgada y Rotatoria para el Cemento Asfáltico Modificado (CAM).

Tabla 21 Comparativa parámetros CAM 5% Vs. CAMR

MEDICIÓN	Tipo de asfalto		Diferencia
	CAM 5%	CAMR	CAMR - CAM 5%
Cambio de masa a 163 °C, máximo (%)	-0,956	-0,343	0,613
Viscosidad a 135 °C (Pa.s)	0,368	0,389	0,021
Penetración del residuo (en porcentaje (%) de la penetración original, mínimo)	82,7	63,5	19,2
Incremento en el punto de ablandamiento (°C)	46,8	58,0	11,2
Ductilidad (25 °C, 5 cm/min), (cm)	150 cm+	150 cm+	0
Índice de envejecimiento: Relación entre viscosidades a 135 °C, del asfalto residual y el asfalto original.	1,057		

Si bien el porcentaje de pérdida en términos de masa es considerablemente alto, la reducción en términos de penetración y el aumento en el punto de ablandamiento, así como la viscosidad, indican que el cemento asfáltico modificado con PGLM al 5% presenta características de un asfalto con envejecimiento lento.

Los índices de envejecimiento cercanos a 1 indican que el asfalto ha sufrido poco cambio en sus propiedades viscosas, sugiriendo una buena resistencia al envejecimiento. Por el contrario, los índices significativamente mayores a 1 muestran un aumento en la viscosidad, lo que puede indicar que el asfalto ha envejecido rápidamente y se ha vuelto más rígido, esto podría traducirse en una mayor susceptibilidad a agrietarse.

El método RTFO (norma INV E-720) puede ser empleado para obtener el asfalto modificado con polímeros residual para reemplazar al método TFOT (norma INV E-721), sin embargo, se mantiene el método TFOT como referencia para cuando se requiera dirimir los conflictos.

3.4.12. Resumen de mediciones.

En la **Tabla 22** se puede observar el resumen comparativo de las mediciones realizadas al Cemento Asfáltico 60/70 (CA 60/70) y el Cemento Asfáltico Modificado (CAM). Los resultados reportados son el promedio de las mediciones realizadas.

Tabla 22 Resumen comparativo de ensayos CA 60/70 Vs. CAM 5%

MEDICIÓN	Tipo de asfalto	
	CA 60/70	CAM 5%
Penetración (25 °C, 100 g, 5 s), (0,1 mm)	62,4	82,7
Punto de ablandamiento en baño de agua (°C)	51,7	46,8
Índice de Penetración (Adimensional)	-0,24	-0,80
Ductilidad (25 °C, 5 cm/min), (cm)	150 cm+	150 cm+
Recuperación elástica por tensión a 25 °C, (%)	21,0	62,5
Contenido de agua (%v/v)	0,1	0,1
Punto de ignición (°C)	276	285
Densidad (kg/L)	1,025	1,026
Viscosidad dinámica (Pa.s)		
60 °C	305,5	294,1
80 °C	24,39	22,96
100 °C	3,732	3,607
120 °C	0,894	0,884
135 °C	0,379	0,368
140 °C	0,294	0,281
160 °C	0,123	0,119
Pérdidas por calentamiento (%m/m)	-0,343	-0,956

3.5. CONCLUSIONES

Se obtuvo un nuevo cemento asfáltico aditivado con un polímero derivado de poliglicerol-hexametilisina. Asimismo, se estudiaron las propiedades de penetración aumentó un 32%, temperatura de punto de ablandamiento disminuyó 10%, índice de penetración disminuyó de -0,24 a -0,80; ductilidad a 25 °C fue superior a 150 cm; recuperación elástica por tensión aumentó un 42%; Las curvas de viscosidad dinámica en función de la temperatura, permitieron determinar las temperaturas mezcla y compactación, encontrándose entre 151 °C y 156 °C para la mezcla, y entre 137 °C y 143 °C para la compactación.

El estudio de propiedades directas como la viscosidad y el módulo complejo con reómetro de corte dinámico e indirectas como la penetración, punto de ablandamiento, susceptibilidad térmica, ductilidad, entre otras.

La modificación del cemento asfáltico 60/70 con este polímero disminuye la temperatura de compactación y mezcla lo que favorece su implementación en términos de ahorros energéticos.

Los resultados obtenidos, que muestran que la viscosidad del asfalto modificado no se vio significativamente afectada, han sido ampliamente reportados en la literatura para otros tipos de polímeros, Este comportamiento es favorable para el uso de este polímero como modificador de mezclas asfálticas, especialmente al considerar el cumplimiento de las especificaciones INVIAS.

Las ligeras variaciones con respecto a las pérdidas por calentamiento del cemento asfáltico modificado con polímero permiten inferir que el cemento asfáltico modificado tienen una mayor estabilidad a largo plazo.

El comportamiento reológico del asfalto modificado permitió confirmar el aumento en el factor de ahuellamiento ($G^*/\text{Sen } \delta$) lo que mejora la capacidad del material para mantener su forma acompañado de una resistencia al ahuellamiento.

3.6. REFERENCIAS

[6] INSTITUTO NACIONAL DE VÍAS – INVÍAS, Suministro de Cemento Asfáltico Modificado con Polímeros, Art. 414. 2022

[7] Díaz, A. “Efecto del grado de polimerización y de adición de grupos funcionales amino en la capacidad emulsificante de un aditivo tipo poliglicerol-éster y su evaluación en la modificación de asfaltos” [En línea]. Tesis de Posgrado. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2021.

[64] Polacco, G; et al. A review of the fundamentals of polymer modified asphalts: Asphalt/polymer interactions and principles of compatibility. En: *Advances in Colloid and Interface Science*. 2015, Vol. 224, p.72-112.

[65] Xu, Y., Xiao, F., & Amirhanian, S. (2023). Recent developments in asphalt mixtures with sustainable materials and additives. *Construction and Building Materials*, 351, 129088. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.129088>

[66] Cazzuffi, D., Montoro, L., & Rimoldi, P. (2021). Use of polymer-modified bitumen for road pavements in areas subjected to extreme climatic conditions. *Transportation Research Procedia*, 60, 265-272. <https://doi.org/10.1016/j.trpro.2021.07.033>

[67] Tarabini, M., Deyá, C., & Pomares, C. Development of an asphalt modified by bitumen oxidized at mild conditions. *Journal of Cleaner Production*, (2020), 246, 119039. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119039>

[68] Polacco, G., Filippi, S., Merusi, F., & Stastna, J. Asphalt modification with different polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 139(1), (2022). e51927. <https://doi.org/10.1002/app.51927>

[69] Arega, Z. A., Bhasin, A., & Claros, G. The role of emulsifier chemistry on the adhesion properties of emulsified asphalt binders. *Construction and Building Materials*, (2020), 244, 118297. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118297>

[70] Du, Y., Li, X., & Wei, X. Investigation on the performance of asphalt foam and its application in warm mix asphalt technology. *Journal of Cleaner Production*, (2022). 339, 130689. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.130689>

[71] Li, Y., Zhang, C., & Liu, M. (2024). Asphalt modification and enhancement using waste polymer materials: A review. *Journal of Cleaner Production*, 453, 138568. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.138568>

[72] Lu, X., & Isacsson, U. (2010). Modification of road bitumens with thermoplastic polymers. *Polymer Testing*, 29(1), 17-24. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2009.09.002>

[73] Behnood, A., Olek, J., & Geiker, M. R. (2016). Polymer-modified asphalt binders: Characterization and evaluation of mechanical properties. *Construction and Building Materials*, 108, 533-547. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.12.148>

[74] Shu, X., & Huang, B. (2014). Recycling of waste tire rubber in asphalt and portland cement concrete: An overview. *Construction and Building Materials*, 67, 217-224. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.11.027>

[75] Yildirim, Y. (2010). Polymer modified asphalt binders. *Construction and Building Materials*, 21(1), 66-72. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2005.07.007>

[76] Jahromi, S., & Ghaffarpour Jahromi, E. (2010). Effects of nanoclay on rheological properties of bitumen binder. *Construction and Building Materials*, 24(11), 2573-2578. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.06.014>

[77] Yildirim, Y. (2007). Polymer modified asphalt binders. *Construction and Building Materials*, 21(1), 66-72. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2005.07.007>

[78] INVIAS, “Materiales y Mezclas Asfálticas y Prospección de Pavimentos” Sección 700 y 800, 1ra y 2da parte, 2013.

[79] Manjarrés, S., “Caracterización de un Asfalto Colombiano Modificado con Polímeros y Evaluación del Efecto en sus Propiedades Reológicas”. [En Línea] Tesis de Posgrado. Universidad Nacional de Colombia, Bogotá D.C., 2023.

[80] Pfeiffer, J.Ph., and van Doormaal P.M. , “The Rheological Properties of Asphaltic Bitumen,” *Journal of Institute of Petroleum Technologists*, Vol.22, 1936 pág.414.

[81] Mangiafico, S. Linear viscoelastic properties and fatigue of bituminous mixtures produced with reclaimed asphalt pavements and corresponding binder blends. [En Línea] Thèse de doctorat, École nationale des travaux publics de l'État, París, Francia (2014).

[82] Airey, G., Rheological characteristics of polymer modified and aged bitumens. [En Línea] PhD thesis, University of Nottingham, Nottingham, Reino Unido, 1997, <https://eprints.nottingham.ac.uk/id/eprint/13431>

[83] Corté, J., Di Benedetto, H., *Química Orgánica, Matériaux routiers bitumineux: Tome 1, Description et propriétés des constituants*, 2004, Lavoisier, 1 ed, pág. 362-372.

[84] Pedraza, A., Propriétés thermomécaniques des enrobés multirecyclés. [En Línea] Thèse de doctorat, École nationale des travaux publics de l'État, París, Francia (2018).

[85] Javid, M., “Effect of Polymer Modification on Rheological Properties of Asphalt”, *Journal of Civil Engineering Research*, 2016, 6(3), pág.55-60. <http://dx.doi.org/10.5923/j.jce.20160603.02>

[86] Nguyen, V.H., Le, V.P. & Nguyen, T.P. Performance Evaluation of Waste High Density Polyethylene as a Binder Modifier for Hot Mix Asphalt. *Int. J. Pavement Res. Technol.* (2023). <https://doi.org/10.1007/s42947-023-00331-w>

[87] Airey, G., “Rheological evaluation of ethylene vinyl acetate polymer modified bitumens”, *Construction and Building Materials*, 2002, 16(8),pág.473-487 [http://dx.doi.org/10.1016/S0950-0618\(02\)00103-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0950-0618(02)00103-4)

[88] Alataş, T., “Effects of different polymers on mechanical properties of bituminous binders and hot mixtures”, *Construction and Building Materials*, 2013, 42,pág.161–167 <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.01.027>

[89] Navarro, F., et al., “Influence of Crumb Rubber Concentration on the Rheological Behavior of a Crumb Rubber Modified Bitumen”, *Energy & Fuels*, 2005, 19(5) <http://dx.doi.org/10.1021/ef049699a>

[90] Singh, B., Kumar, P., “Effect of polymer modification on the ageing properties of asphalt binders: Chemical and morphological investigation”, *Construction and Building Materials*, 2019, 205, pág.633-641, <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.02.050>

[91] INSTITUTO NACIONAL DE VÍAS – INVÍAS, Mezclas asfálticas en caliente degradación continua (concreto asfáltico), Art. 450. 2022

[92] Pereira, R., et al., Warm mix asphalt: Chemical additives’ effects on bitumen properties and limestone aggregates mixture compactibility. *International Journal of Pavement Research and Technology*, 2018. 11(3): p. 285-299 <https://doi.org/10.1016/j.ijprt.2017.10.005>.

[93] Zhang, J., et al., Effects of WMA Additive on the Rheological Properties of Asphalt Binder and High Temperature Performance Grade. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2015. 2015: p. 467891 DOI:10.1155/2015/467891.

[94] Huamán-Guerrero, N. and C. Albitres, La deformación permanente en las mezclas asfálticas y el consecuente deterioro de los pavimentos asfálticos en el Perú. *Paradigmas*, 2016. 4 DOI: 10.31381/paradigmas.v4i1.561.

[95] Abdullah, M.E., et al., Rheological Properties of Asphalt Binder Modified with Chemical Warm Asphalt Additive. *Advanced Materials Research*, 2013. 671674: pág. 1692-1699, DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.671-674.1692.

[96] Gao, J., et al., High temperature performance of asphalt modified with Sasobit and Deurex. *Construction and Building Materials*, 2018. 164: p. 783-791 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.12.164>.

[97] Airey, G. D., & Rahimzadeh, B. "Multi-stress creep and recovery behaviour of polymer modified binders". *Materials and Structures*, 2020, 53(2), pág. 1-16. <https://doi.org/10.1617/s11527-020-01496-1>

[98] Ameri, M., Mansourian, A., & Jalili, M. Evaluation of performance of polymer-modified bitumen using MSCR test. *Construction and Building Materials*, 2011, 25(7), pág. 3153-3160. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.12.025>

4. CONCLUSIONES GENERALES Y RECOMENDACIONES PARA FUTUROS TRABAJOS

Se desarrolló con éxito un método de síntesis para la producción de un poliglicerol teniendo en cuenta su grado de polimerización y la sustitución de sus grupos funcionales. La caracterización de este polímero coincide con lo referenciado en la literatura siendo este útil para la aditivación de mezclas asfálticas.

La hexametilisina confiere al polímero sintetizado una estructura iónica con una carga positiva que puede trabajar en cualquier tipo de pH lo que resulta útil para estudios de estabilidad de emulsiones O/W.

Según lo reportado en la literatura, este tipo de polímeros disminuyen entre un 35 a un 37% el consumo energético y por lo tanto las emisiones de gases de efecto invernadero, adicionalmente se comprobó la resistencia a la deformación permanente en el cemento asfáltico modificado con PGLM.

El efecto del polímero sobre las mezclas asfálticas con un polímero 60/70 confirió mejoras en términos de resistencia al ahuellamiento y la deformación para climas fríos y de tráfico pesado, disminución en la temperatura de compactación y mezcla.

El estudio del efecto que produce la metilación del aminoácido propuesto (L-Lisina) en el poliglicerol mejora la afinidad con el cemento asfáltico 60/70. Para trabajos futuros sería de gran interés realizar un estudio con la aditivación en cementos asfálticos tipo 40/50 o 80/130 con el fin de evaluar su comportamiento como rejuvenecedor y/o sus funcionalidades en este tipo de asfaltos.

Si bien la ruta de síntesis establecida es relativamente económica en cuanto a los materiales utilizados, realizar una evaluación financiera para confirmar la viabilidad de producción del polímero con respecto a lo que hay actualmente en el mercado haría más llamativa la fabricación a gran escala de este tipo de modificadores asfálticos.

Poder mezclar este tipo de asfaltos modificado con polímero con los agregados pétreos ayudaría a evaluar que otras aplicabilidades tiene en términos de adherencia, afinidad y compactación.

5. REFERENCIAS GLOBALES

[1] REIS, Rafael. “Revestimento Asfáltico tipo SMA para Alto Desempenho em Vias de Tráfego Pesado”. [En línea]. Tesis de posgrado Maestría. Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2002.

[2] MARTÍNEZ, Carlos. Revisión teórica de las mezclas asfálticas modificadas con polímeros en Colombia. [En línea]. Monografía. Universidad Santo Tomás, Villavicencio, 2021.

[3] MOHAMMAD, Iqbal. et al. “Rheological Investigation of the Influence of Acrylate Polymers on the Modification of Asphalt”. [En línea]. Department of Chemical Engineering, King Fahd University of Petroleum and Minerals, Dhahran, Saudi Arabia, 2005.

[4] KEYF, Seyfullah. *et al.* “Polymer-Modified Bitumen Using Ethylene Terpolymers.” Petroleum Science and Technology. vol. 25, no. 7, p. 915-923, 2007.

[5] PAGLIARO, M. Rossi, M. The Future of Glycerol, 2nd edition, The Royal Society of Chemistry, Cambridge 2010.

[6] INSTITUTO NACIONAL DE VÍAS – INVÍAS, Suministro de Modificado con Polímeros, Art. 414. 2022

[7] DÍAZ, Ana. “Efecto del grado de polimerización y de adición de grupos funcionales amino en la capacidad emulsificante de un aditivo tipo poliglicerol-éster y su evaluación en la modificación de asfaltos” [En línea]. Tesis de Posgrado. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2021.

[8] Hernández, J., “Desarrollo de Modelos de Calibración Multivariable Acoplado a la Espectroscopia de Infrarrojo cercano para determinar la Concentración de Biodiesel en Mezcla de Biodiesel/Diésel”. [En línea]. Tesis de pregrado. Universidad del Atlántico, Barranquilla, 2016.

[9] FEDERACIÓN NACIONAL DE BIOCOMBUSTIBLES DE COLOMBIA. Demanda Nacional de Biodiesel. Estadísticas. [En línea] Disponible en: <<https://fedebiocombustibles.com/statistics/#>>

[10] M. Fontalvo, J. Colucci, N. V, and R. R, “In-Line Near-Infrared (NIR) and Raman Spectroscopy Coupled with Principal Component Analysis (PCA) for In Situ Evaluation of the Transesterification Reaction,” Appl. Spectrosc., vol. 67(10), pp. 1142–1149., 2013.

[11] G. Knothe, “Rapid Monitoring of Transesterification Reaction and Assessing Biodiesel Fuel Quality by NIR,” JAOCS, p. 76, 1999.

[12] C. A. G. Quispe, C. J. R. Coronado, and J. A. Carvalho, "Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 27, pp. 475–493, 2013.

[13] Barón, Y., López, J., "Síntesis, caracterización y evaluación de un aditivo para asfaltos tipo poliglicerol-éster funcionalizado con ácido oleico y lisina usando un reactor microondas". [En línea]. Tesis de pregrado. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2018. [Consultado 20 de octubre de 2022] Disponible en: <<http://tangara.uis.edu.co/biblioweb/tesis/2018/173295.pdf>>

[14] M. Pagliaro, Mario; Rossi, *The Future of Glycerol*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2010.

[15] A. Hejna, P. Kosmela, K. Formela, Ł. Piszczyk, and J. T. Haponiuk, "Potential applications of crude glycerol in polymer technology—Current state and perspectives," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 66. pp. 449–475, 2016.

[16] H. Zhang and M. W. Grinstaff, "Recent Advances in Glycerol Polymers: Chemistry and Biomedical Applications," p. 1906–1924, 2014.

[17] Martínez, C., "Revisión teórica de las mezclas asfálticas modificadas con polímeros en Colombia. [En línea]. Monografía. Universidad Santo Tomás, Villavicencio, 2021.

[18] Franco, M; León, H. y Ruiz, J., "Estudio de la incidencia del ELVALOY en las propiedades reológicas del concreto asfáltico y del asfalto de la planta de Barrancabermeja". [En línea]. Trabajo de posgrado. Universidad Católica de Colombia, Bogotá, 2015.

[19] Aldana, J., Acosta, L. "Análisis del comportamiento de las mezclas gruesa en caliente MGC-1, utilizando asfaltos modificados con polímeros (SBS)". [En línea] Trabajo de posgrado. Universidad Católica de Colombia, Bogotá, 2014.

[20] Solano, L. "Síntesis y caracterización de hidrogeles obtenidos mediante el entrecruzamiento del poliglicerol con agentes entrecruzantes biodegradables" [En línea]. Tesis de Posgrado. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2018.

[21] ASTM D4274, "Standard Test Methods for Testing Polyurethane Raw Materials: Determination of Hydroxyl Numbers of Polyols" West Conshohocken. 2023

[22] Monroy, J. "Síntesis de poliglicerol funcionalizado con el agente cationizante cloruro de (3-cloro2-hidroxipropil) trimetilamonio a partir de glicerol vía microondas" Tesis de Posgrado. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2018.

[23] Solano-Delgado, L.C., et al., Stimuli-Responsive Hydrogels Based on Polyglycerol Crosslinked with Citric and Fatty Acids. *International Journal of Polymer Science*, 2018. 2018: p. 3267361 DOI: 10.1155/2018/3267361.

[24] Ramirez Caballero, G.E., et al., Effect of impurities in the crude glycerol polymerization reaction to produce polyglycerol. *CT&CAM;F - Ciencia, Tecnología y Futuro*, 2019. 9(2): p. 89-98 DOI: 10.29047/01225383.122.

[25] Mamiński, Mariusz L. , et al. Hyperbranched polyglycerols with bisphenol a core as glycerol-derived components of polyurethane wood adhesives. *BioResources*. 2012: p. 1440-1451.

[26] Silverstein, R. M., Webster, F. X., Kiemle, D. J., *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

[27] Wilms, D., S.-E. Stiriba, and H. Frey, Hyperbranched Polyglycerols: From the Controlled Synthesis of Biocompatible Polyether Polyols to Multipurpose Applications. *Accounts of Chemical Research*, 2010. 43(1): p. 129-141 DOI: 10.1021/ar900158p.

[28] Salehpour, S. and M.A. Dubé, Towards the Sustainable Production of HigherMolecular-Weight Polyglycerol. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2011. 212(12): p. 1284-1293 DOI: 10.1002/macp.201100064.

[29] Castelló, M.L., J. Dweck, and D.A.G. Aranda, Thermal stability and water content determination of glycerol by thermogravimetry. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2009. 97(2): p. 627 DOI: 10.1007/s10973-0090070-z.

[30] Ushikusa, T., et al., Pyrolysis Behaviors and Thermostability of Polyglycerols and Polyglycerol Fatty Acid Esters. *Journal of Japan Oil Chemists' Society*, 1990. 39(5): p. 314-320 DOI: 10.5650/jos1956.39.5_314.

[31] Medeiros, M. A., Rezende, J. C., Araújo, M. H., Lago, R. M., Influência da temperatura e da natureza do catalisador na polimerização do glicerol, *Revista Polímeros, São Carlos*, v. 20, n. 3, p. 188-193, 2010.

[32] Pielichowski, K. and J. Njuguna, *Polymers, Copolymers and Blends, in Thermal Degradation of Polymeric Materials*. 2005, Rapra Technology Limited: United Kingdom. p. 41-82.

[33] Khalyavina, A., L. Häußler, and A. Lederer, Effect of the degree of branching on the glass transition temperature of polyesters. *Polymer*, 2012. 53: p. 10491053 DOI: 10.1016/j.polymer.2012.01.020.

[34] Wyatt, V., G. Strahan, and M. Haas, Characterization of Thermal and Mechanical Properties of Hyperbranched Oligo(glycerol-glutaric acid) *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, 2011. 5: p. 92-101 DOI: 10.1166/jbmb.2011.1124.

[35] Medeiros, Marina A. O. “Síntese e caracterização de poliésteres Insaturados a partir da reação do glicerol com ácido fumárico”. *Anais do 10° Congresso Brasileiro de Polímeros*. : p 5-8. Foz do Iguaçu, PR. Outubro 2009.

[36] Ardila-Suárez, C. Rojas-Avellaneda, D. Ramirez-Caballero, G. “Effect of Temperature and Catalyst Concentration on Polyglycerol during Synthesis” October 2015

[37] Murray, R; Granner, D; Mayes, P y Rodwell, V (1997). Harper: *Bioquímica ilustrada 14ª Edición, Manual Moderno*; Ciudad de México; México; pág.29 – 38.

[38] Mathews, C; van Holde, K y Ahern, K (2003). *Bioquímica, 3a Edición*, Pearson Educación; Madrid, España.

[39] Nelson, D y Cox, M (2009). *Lehninger Principios de Bioquímica, 5a Edición*, Ediciones Omega; Barcelona, España; pág.71 – 117.

[40] E. Biron, J. Chatterjee, O. Ovadia, D. Langenegger, J. Brueggen, D. Hoyer, H.A. Schmid, R. Jelinek, C. Gilon, A. Hoffman, H. Kessler, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, 47, 2595 –2599; *Angew. Chem.* 2008, 120, pág.2633 – 2637;

[41] D. Das, H. P. A. Khan, R. Shivahare, S. Gupta, J. Sarkar, M. I. Siddiqui, R. S. CAMapathi, T. K. Chakraborty, *Org. Biomol. Chem.* 2017, 15, pág.3337 – 3352;

[42] Chen, Yantao. Recent advances in methylation: a guide for selecting methylation reagents. *Chemistry–A European Journal*, 2019, vol. 25, no 14, p. 3405-3439.

[43] Y. Obora, Recent Advances in α -Alkylation Reactions using Alcohols with Hydrogen Borrowing Methodologies *ACS Catal.* 2014, 4, pág.3972–3981 <https://doi.org/10.1021/cs501269d>

[44] L. Aurelio, R. T. C. Brownlee, A.B. Hughes, Synthetic Preparation of N-Methyl- α -amino Acids. *Chem. Rev.* 2004, 104, pág.5823–5846. <https://doi.org/10.1021/cr030024z>

[45] Iodomethane, A. Sulikowski Gary, M.S. Michelle, H. Haukaas Michael, B. Moon, *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, Wiley, Hoboken, 2005 <https://doi.org/10.1002/047084289X.ri029m>.

[46] H. Mayr, M. Breugst, R. O. Armin, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011, 50, 6470 – 6505; *Angew. Chem.* 2011, 123, pág.6598 –6634.

[47] Abbas H. K. Al Temimi, et al., Substrate scope for trimethyllysine hydroxylase Catalysis, The Royal Society of Chemistry 2016, Institute for Molecules and Materials, Radboud University, Heyendaalseweg.

[48] McMurry, John, Química Orgánica, Capítulo 11 Reacciones de los haluros de alquilo: sustituciones nucleofílicas y eliminaciones, 2008, Cengage Learning, 7ma ed, pág. 362-372.

[49] Fischer, E., Speier, A. Darstellung der Ester, European Journal Of Inorganic Chemistry, Volume28, Issue 3, Dezember 1895, pág. 3252-3258 <https://doi.org/10.1002/cber.189502803176>.

[50] Stuart, B. Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications, Chapter 4 Organic Molecules, 2004, John Wiley & Sons, Ltd pág.71-93.

[51] Hunter, R. J., Zeta Potential in Colloid Science: Principles and Applications. Chapter 1-6, 1981, Academic Press, pág.11-257.

[52] Israelachvili, J. N., Intermolecular and Surface Forces, Chapter 14 Electrostatic Forces between Surfaces in Liquids, 2011, 3rd ed, Academic Press, pág.291-335.

[53] Miranda, A. “Estudios de Reconocimiento Molecular de Aminoácidos Básicos por Receptores Tipo Ciclofano Mediante Calorimetría de Titulación Isotérmica y Resonancia Magnética Nuclear de Protón”. Tesis de posgrado, Universidad de Sonora, Hermosillo, 2010, pág. 64-69

[54] Rumble, J. ed. All. “Laboratory Solvent Solvents and Other Liquid Reagents”. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 102nd Edition (Internet Version 2021). Boca Raton, FL, USA: CRC Press/Taylor & Francis.

[55] Liu, X., et al., Adsorption behavior, spreading and thermal stability of anionic-nonionic surfactants with different ionic headgroup. Journal of Molecular Liquids, 2016, 219, pág.1100-1106, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.04.030>.

[56] Cheng, J., Yang, Z., & Zhang, X., Thermogravimetric analysis of functionalized polymers: Understanding decomposition behavior and mechanisms. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2013. 111(2), pág. 853-861. <https://doi.org/10.1007/s10973-012-2241-x>

[57] Kruger, D., & Schuchardt, U., Thermal decomposition of glycerol and glycerol derivatives. Journal of the Brazilian Chemical Society, 1999, 10(2), pág.171-177. <https://doi.org/10.1590/S0103-50531999000200002>

[58] Gunasekara, S. N., Pan, G., & HollenkAM, A. F., A review of recent developments in polymer-based electrolytes for lithium batteries. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2019, 57(21), pág.1425-1446. <https://doi.org/10.1002/polb.24874>

[59] Cheng, J., & Zhang, X., Thermal behavior of functionalized polymers: Insights from calorimetric techniques. *Polymer Degradation and Stability*, 2012, 97(5), pág.856-863. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2011.12.025>

[60] Vyazovkin, S., Burnham, A. K., & Favregeon, L., Thermal analysis and calorimetry: A modern view. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2011, 104(1), pág.185-191. <https://doi.org/10.1007/s10973-011-1711-7>

[61] Rahman, M. M., & Shipton, F. N., Calorimetric studies on thermally induced changes in polymers: Applications in drug delivery. *Journal of Polymer Research*, 2013, 20(4), pág.1-10. <https://doi.org/10.1007/s10965-013-0046-9>

[62] Kosmulski, M. (2009). *Surface Charging and Points of Zero Charge*. CRC Press.

[63] Tomasetti, M., Vinci, G. Zeta potential and colloidal stability: Insights into measurement techniques and applications. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2002, 250(1), pág.118-123.

[64] Polacco, G; et al. A review of the fundamentals of polymer modified asphalts: Asphalt/polymer interactions and principles of compatibility. En: *Advances in Colloid and Interface Science*. 2015, Vol. 224, p.72-112.

[65] Xu, Y., Xiao, F., & Amir Khanian, S. (2023). Recent developments in asphalt mixtures with sustainable materials and additives. *Construction and Building Materials*, 351, 129088. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.129088>

[66] Cazzuffi, D., Montoro, L., & Rimoldi, P. (2021). Use of polymer-modified bitumen for road pavements in areas subjected to extreme climatic conditions. *Transportation Research Procedia*, 60, 265-272. <https://doi.org/10.1016/j.trpro.2021.07.033>

[67] Tarabini, M., Deyá, C., & Pomares, C. Development of an asphalt modified by bitumen oxidized at mild conditions. *Journal of Cleaner Production*, (2020), 246, 119039. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119039>

[68] Polacco, G., Filippi, S., Merusi, F., & Stastna, J. Asphalt modification with different polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 139(1), (2022). e51927. <https://doi.org/10.1002/app.51927>

[69] Arega, Z. A., Bhasin, A., & Claros, G. The role of emulsifier chemistry on the adhesion properties of emulsified asphalt binders. *Construction and Building Materials*, (2020), 244, 118297. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118297>

[70] Du, Y., Li, X., & Wei, X. Investigation on the performance of asphalt foam and its application in warm mix asphalt technology. *Journal of Cleaner Production*, (2022). 339, 130689. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.130689>

[71] Li, Y., Zhang, C., & Liu, M. (2024). Asphalt modification and enhancement using waste polymer materials: A review. *Journal of Cleaner Production*, 453, 138568. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.138568>

[72] Lu, X., & Isacson, U. (2010). Modification of road bitumens with thermoplastic polymers. *Polymer Testing*, 29(1), 17-24. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2009.09.002>

[73] Behnood, A., Olek, J., & Geiker, M. R. (2016). Polymer-modified asphalt binders: Characterization and evaluation of mechanical properties. *Construction and Building Materials*, 108, 533-547. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.12.148>

[74] Shu, X., & Huang, B. (2014). Recycling of waste tire rubber in asphalt and portland cement concrete: An overview. *Construction and Building Materials*, 67, 217-224. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.11.027>

[75] Yildirim, Y. (2010). Polymer modified asphalt binders. *Construction and Building Materials*, 21(1), 66-72. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2005.07.007>

[76] Jahromi, S., & Ghaffarpour Jahromi, E. (2010). Effects of nanoclay on rheological properties of bitumen binder. *Construction and Building Materials*, 24(11), 2573-2578. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.06.014>

[77] Yildirim, Y. (2007). Polymer modified asphalt binders. *Construction and Building Materials*, 21(1), 66-72. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2005.07.007>

[78] INVIAS, “Materiales y Mezclas Asfálticas y Prospección de Pavimentos” Sección 700 y 800, 1ra y 2da parte, 2013.

[79] Manjarrés, S., “Caracterización de un Asfalto Colombiano Modificado con Polímeros y Evaluación del Efecto en sus Propiedades Reológicas”. [En Línea] Tesis de Posgrado. Universidad Nacional de Colombia, Bogotá D.C., 2023.

[80] Pfeiffer, J.Ph., and van Doormaal P.M. , “The Rheological Properties of Asphaltic Bitumen,” *Journal of Institute of Petroleum Technologists*, Vol.22, 1936 pág.414.

[81] Mangiafico, S. Linear viscoelastic properties and fatigue of bituminous mixtures produced with reclaimed asphalt pavements and corresponding binder blends. [En Línea] Thèse de doctorat, École nationale des travaux publics de l'État, París, Francia (2014).

[82] Airey, G., Rheological characteristics of polymer modified and aged bitumens. [En Línea] PhD thesis, University of Nottingham, Nottingham, Reino Unido, 1997, <https://eprints.nottingham.ac.uk/id/eprint/13431>

[83] Corté, J., Di Benedetto, H., Química Orgánica, Matériaux routiers bitumineux: Tome 1, Description et propriétés des constituants, 2004, Lavoisier, 1 ed, pág. 362-372.

[84] Pedraza, A., Propriétés thermomécaniques des enrobés multirecyclés. [En Línea] Thèse de doctorat, École nationale des travaux publics de l'État, Paris, Francia (2018).

[85] Javid, M., "Effect of Polymer Modification on Rheological Properties of Asphalt", *Journal of Civil Engineering Research*, 2016, 6(3), pág.55-60. <http://dx.doi.org/10.5923/j.jce.20160603.02>

[86] Nguyen, V.H., Le, V.P. & Nguyen, T.P. Performance Evaluation of Waste High Density Polyethylene as a Binder Modifier for Hot Mix Asphalt. *Int. J. Pavement Res. Technol.* (2023). <https://doi.org/10.1007/s42947-023-00331-w>

[87] Airey, G., "Rheological evaluation of ethylene vinyl acetate polymer modified bitumens", *Construction and Building Materials*, 2002, 16(8),pág.473-487 [http://dx.doi.org/10.1016/S0950-0618\(02\)00103-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0950-0618(02)00103-4)

[88] Alataş, T., "Effects of different polymers on mechanical properties of bituminous binders and hot mixtures", *Construction and Building Materials*, 2013, 42,pág.161–167 <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.01.027>

[89] Navarro, F., et al., "Influence of Crumb Rubber Concentration on the Rheological Behavior of a Crumb Rubber Modified Bitumen", *Energy & Fuels*, 2005, 19(5) <http://dx.doi.org/10.1021/ef049699a>

[90] Singh, B., Kumar, P., "Effect of polymer modification on the ageing properties of asphalt binders: Chemical and morphological investigation", *Construction and Building Materials*, 2019, 205, pág.633-641, <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.02.050>

[91] INSTITUTO NACIONAL DE VÍAS – INVÍAS, Mezclas asfálticas en caliente degradación continua (concreto asfáltico), Art. 450. 2022

[92] Pereira, R., et al., Warm mix asphalt: Chemical additives' effects on bitumen properties and limestone aggregates mixture compactibility. *International Journal of Pavement Research and Technology*, 2018. 11(3): p. 285-299 <https://doi.org/10.1016/j.ijprt.2017.10.005>.

[93] Zhang, J., et al., Effects of WMA Additive on the Rheological Properties of Asphalt Binder and High Temperature Performance Grade. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2015. 2015: p. 467891 DOI:10.1155/2015/467891.

[94] Huamán-Guerrero, N. and C. Albitres, La deformación permanente en las mezclas asfálticas y el consecuente deterioro de los pavimentos asfálticos en el Perú. *Paradigmas*, 2016. 4 DOI: 10.31381/paradigmas.v4i1.561.

[95] Abdullah, M.E., et al., Rheological Properties of Asphalt Binder Modified with Chemical Warm Asphalt Additive. *Advanced Materials Research*, 2013. 671674: pág. 1692-1699, DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.671-674.1692.

[96] Gao, J., et al., High temperature performance of asphalt modified with Sasobit and Deurex. *Construction and Building Materials*, 2018. 164: p. 783-791 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.12.164>.

[97] Airey, G. D., & Rahimzadeh, B. "Multi-stress creep and recovery behaviour of polymer modified binders". *Materials and Structures*, 2020, 53(2), pág. 1-16. <https://doi.org/10.1617/s11527-020-01496-1>

[98] Ameri, M., Mansourian, A., & Jalili, M. Evaluation of performance of polymer-modified bitumen using MSCR test. *Construction and Building Materials*, 2011, 25(7), pág. 3153-3160. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.12.025>

6. ANEXOS

A.1. Especificaciones del cemento asfáltico [91].

Característica	Norma de ensayo	Grado de penetración					
		40 – 50		60 – 70		80 – 100	
		Mín.	Máx.	Mín.	Máx.	Mín.	Máx.
Asfalto original							
Penetración (25 °C, 100 g, 5 s) (0,1 mm)	INV E-706	40	50	60	70	80	100
Punto de ablandamiento (°C)	INV E-712	52	58	48	54	45	52
Índice de penetración	INV E-724	- 1,2	+ 0,6	- 1,2	+ 0,6	- 1,2	+ 0,6
Viscosidad a 60 °C (Pa·s) (P)	INV E-716 o INV E-717	200 (2 000)	-	150 (1 500)	-	100 (1 000)	-
Viscosidad a 135 °C (Pa·s) (P)	o NTC 5117:2017	0,5 (5,0)	-	0,4 (4,0)	-	0,3 (3,0)	-
Ductilidad (25 °C, 5 cm/min) (cm)	INV E-702	80	-	100	-	100	-
Solubilidad en tricloroetileno (%)	INV E-713	99	-	99	-	99	-
Contenido de agua (%)	INV E-704	-	0,2	-	0,2	-	0,2
Contenido de parafinas (%)	INV E-718	-	3	-	3	-	3
Punto de inflamación mediante copa abierta de Cleveland (°C)	INV E-709	240	-	230	-	230	-
Del asfalto residual, luego de la prueba de acondicionamiento en película delgada rotatoria, según la norma de ensayo INV E-720							
Cambio de masa por calentamiento (%)	INV E-720	-	0,8	-	0,8	-	1,0
Penetración retenida a 25 °C, en porcentaje (%) de la penetración del asfalto original	INV E-706	55	-	50	-	46	-
Incremento en el punto de ablandamiento (°C)	INV E-712	-	8	-	9	-	9
Índice de envejecimiento: relación de viscosidades (60 °C) del asfalto residual y el asfalto original	INV E-716 o INV E-717 o NTC 5117:2017	-	4	-	4	-	4

A.2. Especificaciones del cemento asfáltico modificado con polímeros [91].

Característica	Norma de ensayo	Tipos de cementos asfálticos modificados con polímeros (Nota 2)					
		CAM-1	CAM-2	CAM-3	CAM-4	CAM-5	CAM-6
		15/40-65	40/70-58	55/70-58	55/70-58	55/70-65	80/130-60
Asfalto modificado fresco							
Penetración (25 °C, 100 g, 5 s) (0,1 mm)	INV E-706	15 – 40	40 – 70	55 – 70	55 – 70	55 – 70	80 – 130
Penetración (4 °C, 200 g, 5 s) (0,1 mm)	INV E-706	Reportar					
Punto de ablandamiento, mínimo (°C)	INV E-712	65	58	58	58	65	60
Ductilidad (5 °C, 5 cm/min), mínima (cm)	INV E-702	Reportar	15	15	Reportar	15	30
Viscosidad aparente a 135 °C (Pa·s)	ASTM D7741M	Reportar					
Viscosidad aparente a 175 °C (Pa·s)		Reportar					
Recuperación elástica por torsión a 25 °C, mínima (%)	INV E-727	15	40	40	15	70	70
Recuperación elástica por tensión a 25 °C, mínima (%)	UNE-EN 13398	Reportar					
Estabilidad al almacenamiento: cambio en el punto de ablandamiento, máximo (°C)	INV E-726	5	5	5	5	5	5
Contenido de agua, máximo (%)	INV E-704	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Punto de inflamación mediante la copa abierta Cleveland, mínimo (°C)	INV E-709	230	230	230	230	230	230
Resiliencia a 25 °C (%)	ASTM D5329	Reportar					
Residuo del ensayo de pérdida por calentamiento en película delgada rotatoria, norma de ensayo INV E-721 o ASTM D1754 (3,2 mm, 50 g, 163 °C) (Nota 3)							
Cambio de masa a 163 °C, máximo (%)	INV E-720	0,8	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Viscosidad a 135 °C (Pa·s)	ASTM D7741M	Reportar					

Penetración del residuo, en porcentaje (%) de la penetración original, mínimo	INV E-706	70	50	65	65	65	60
Incremento en el punto de ablandamiento, máximo (°C)	INV E-712	10	10	10	10	10	10
Ductilidad (5 °C, 5 cm/min), mínima (cm)	INV E-702	Reportar	8	8	Reportar	8	15
Índice de envejecimiento: relación entre viscosidades a 135 °C, del asfalto residual y el asfalto original	NTC 5117:2017 o ASTM D7741M	Reportar					