

**SÍNTESIS DE UN ADITIVO A PARTIR DEL GLICEROL PARA LA MODIFICACIÓN DE
UN BITUMEN ASFALTICO ÚTIL EN LA PRODUCCIÓN DE MEZCLAS ASFÁLTICAS
TIBIAS**

Diana Alejandra Rojas Avellaneda

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2015**

**SÍNTESIS DE UN ADITIVO A PARTIR DEL GLICEROL PARA LA MODIFICACIÓN DE
UN BITUMEN ASFALTICO ÚTIL EN LA PRODUCCIÓN DE MEZCLAS ASFÁLTICAS
TIBIAS**

Diana Alejandra Rojas Avellaneda, Ing.

**Tesis presentada para obtener el título de:
*Magister en Ingeniería Química***

Directores:

Gustavo Emilio Ramírez Caballero, Ph.D.

Luis Enrique Sanabria, MSc.

Álvaro Ramírez García, Ph.D.

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2015

Dedicatoria

A Dios por ser el autor de mi vida, voluntad, esperanza y conocimientos. A mi familia, especialmente mi mamá y mi Peque (Marina y Julian), por ser el motor de mi vida, el apoyo total a cada uno de mis proyectos. A mi familia en la fe por hacer propios mis sueños. A Clau por estar siempre conmigo.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Industrial de Santander y a la escuela de Ingeniería Química por ofrecerme la oportunidad de una formación íntegra en el ámbito profesional y personal.

Al Doctor Gustavo Emilio Ramírez Caballero por su confianza, colaboración y orientación durante el desarrollo de este trabajo de investigación.

A la Corporación para la Investigación y Desarrollo en Asfaltos en el Sector Transporte e Industrial (CORASFALTOS) y en especial a los ingenieros Luz Stella Quintero Rangel y Luis Enrique Sanabria por el apoyo, orientación y dedicación durante el desarrollo de este trabajo de investigación.

A los Laboratorios de Alimentos (CICTA), de Espectrometría de Masas, de Microscopía y de Resonancia Magnética Nuclear de la Universidad Industrial de Santander por colaboración para el desarrollo del presente trabajo.

A todos los integrantes del Grupo de Investigación en Polímeros, a mis amigos y a la familia VERBUM DEI por su apoyo en los momentos difíciles y sus aportes al desarrollo de esta investigación.

Al personal de la Sede UIS - Guatiguará que brindaron todo su apoyo y la colaboración al grupo de investigación a su llegada a la sede.

Tabla de contenido

	Pág.
INTRODUCCIÓN.....	14
1. Efecto de las condiciones de reacción en la morfología del Poliglicerol	29
1.1 INTRODUCCIÓN	29
1.2 MATERIALES Y MÉTODOS.....	31
1.2.1 Materiales	31
1.2.2 Desarrollo experimental	31
1.2.3 Caracterización	32
1.3 ANÁLISIS DE RESULTADOS	33
1.3.1 Número de hidroxilo del Poliglicerol	34
1.3.2 Distribución de peso molecular de poliglicerol sintetizado	36
1.3.3 Morfología del Poliglicerol	38
1.3.4 Temperatura de transición vítrea del Poliglicerol.....	41
1.4 CONCLUSIONES	44
1.5 BIBLIOGRAFÍA.....	46
2. Modificación del poliglicerol mediante reacciones de esterificación con ácidos grasos.....	48
2.1 INTRODUCCIÓN	48
2.2 MATERIALES Y MÉTODOS.....	52
2.2.1 Materiales	52
2.2.2 Desarrollo experimental	53
2.2.3 Caracterización	54
2.3 ANÁLISIS DE RESULTADOS	55
2.3.1 Efecto de la proporción y la longitud de cadena del ácido graso	55
2.3.1.1 Temperatura de transición vítrea del poliglicerol éster	56
2.3.1.2 Estabilidad térmica del poliglicerol éster.....	58

2.3.1.3 Balance hidrofílico-lipofílico (HLB).....	60
2.3.1.4 Evaluación como emulsificante de sistemas agua-aceite.....	62
2.3.1.5 Posible mecanismo de estabilización.....	66
2.3.2 Efecto de la presencia de una instauración	66
2.3.2.1 Evaluación como emulsificante en sistemas agua-aceite.....	68
2.4 CONCLUSIONES	69
2.5 BIBLIOGRAFÍA.....	71

3. Estudio del efecto de la aditivación de asfalto con PGE sobre sus propiedades fisicoquímicas y reológicas 74

3.1 INTRODUCCIÓN.....	74
3.2 METODOLOGÍA.....	76
3.3 ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	79
3.3.1 Curva de viscosidad.....	79
3.3.2 Deformación permanente:.....	82
3.3.3 Envejecimiento RTFO (Rolling Thin Film Oven Test)	84
3.3.4 Envejecimiento PAV (Pressure Aging Vessel)	88
3.3.5 Grado relativo de oxidación por (FTIR)	90
3.3.6 Propiedades térmicas: T_g y C_p	93
3.3.7 Análisis estructural mediante (SEM)	99
3.3.8 Planteamiento del posible mecanismo de interacción polímero- asfalto.....	103
3.4 CONCLUSIONES	105
3.5 BIBLIOGRAFÍA.....	107

4. Evaluación preliminar del comportamiento dinámico de la mezcla asfáltica preparada con el aditivo sintetizado 110

4.1 INTRODUCCIÓN.....	110
4.2 METODOLOGÍA.....	112
4.3 ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	115
4.3.1 Determinación de la fórmula de trabajo.....	115
4.3.2 Caracterización dinámica de las mezclas	117
4.3.2.1 Módulos dinámicos ITSM.....	117
4.3.2.2 Susceptibilidad a la humedad	119
4.3.2.3 Fatiga a esfuerzo controlado.....	121

4.3.2.4 Resistencia a la deformación plástica	123
4.4 CONCLUSIONES	126
4.5 BIBLIOGRAFÍA.....	128
5 CONCLUSIONES GENERALES Y RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS FUTUROS	130
BIBLIOGRAFÍA.....	132

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1.1. Fracciones SARA del asfalto con sus principales características.....	22
Tabla 1.1. Diseño de experimento factorial 2^3	32
Tabla 1.2 Cuadro resumen de los números de hidroxilo de los PG obtenidos bajo diferentes condiciones de síntesis.	35
Tabla 1.3 Tabla resumen de peso molecular promedio en masa (Mw), en número (Mn) y polidispersidad de poliglicerol sintetizado a tres temperaturas diferentes (130, 150, y 170 °C) y concentraciones de catalizador (1,5 % p/p, 3,35 % p/p, y 5,2 % p/p).	37
Tabla 1.4 Temperatura (°C), concentración de catalizador (%p/p) y el área relativa bajo la región del espectro utilizado para cuantificar e identificar diferentes carbonos de poliglicerol. Todos los experimentos se llevaron a cabo por duplicado	38
Tabla 1.5 Modelo de una cadena creciente de polimerización del glicerol que contiene segmentos lineales, cíclicos y ramificados y sus asignaciones de carbono por ^{13}C RMN	39
Tabla 1.6 Características del Poliglicerol a diferentes condiciones de síntesis	44
Tabla 2.1 Condiciones de polimerización	53
Tabla 2.2 Temperaturas de transición vítrea para los PGE sintetizados con diferentes ácidos (ácido hexanoico, decanoico y esteárico) y a diferente relación OH:COOH (1:0,2 - 1:0,5 - 1:0,8).	58
Tabla 2.3. Principales características de las emulsiones más estables teniendo en cuenta el polímero, la relación W:O, la concentración del polímero y el potencial z, a 25 °C.....	65
Tabla 3.1 Propiedades básicas de asfalto original empleado en el desarrollo de la investigación.....	76
Tabla 3.2. Condiciones de aditivación del asfalto	77
Tabla 3.3. Métodos de caracterización de los asfaltos aditivados.....	78
Tabla 3.4 Temperaturas de mezcla y compactación de los diferentes asfaltos, estimadas de acuerdo a los datos de viscosidad.	81
Tabla 3.5. Resultados del envejecimiento RTFO de los asfaltos modificados.	84
Tabla 3.6. Comparación de los principales resultados encontrados en la caracterización de los asfaltos aditiva dos con PG, PGE-AO y PGE-AE	87
Tabla 3.7. Rigidez a la fluencia y el valor-m de las muestra de asfalto analizadas	90

Tabla 3.8 Ahorro económico y de consumo energético en el calentamiento de los asfaltos estudiados hasta 125 °C, partiendo de las capacidades caloríficas y suponiendo una tonelada de asfalto y una planta que funciona con Diésel.....	95
Tabla 4.1 Mineralogía global de la muestra.....	113
Tabla 4.2. Técnicas empleadas en la caracterización y evaluación del desempeño de las mezclas asfálticas obtenidas con los asfaltos aditivados con PG y PGE-AE	114
Tabla 4.3 Propiedades volumétricas de las mezclas obtenidas con una gradación 32/68, a un porcentaje de asfalto de 5,2 % p/p y a diferentes temperaturas de mezcla (T_m) y compactación (T_c) para las mezclas MAT-PG y MAT-PGE.....	116
Tabla 4.4. Resumen de las propiedades volumétricas a diferentes % de asfalto para las mezclas MAT-PG y MAT-PGE.....	116
Tabla 4.5. Formula de trabajo para las mezclas MAT-PG y MAT-PGE.....	117
Tabla 4.6. Resultados de la deformación plástica para las mezclas MAT-PG y MAT-PGE, en tres intervalos de tiempo.....	124
Tabla 4.7. Resumen de la caracterización de mezclas asfálticas obtenidas con el uso de diferentes aditivos útiles en la producción e mezclas asfálticas tibias	125

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1 Modelo de asfalto coloidal: sol y gel.....	23
Figura 1.1 Espectros de FT- IR de los productos de reacción de polimerización de glicerol realizados a 130 ° C con una concentración de catalizador de 1,5 % p/p y a 170 °C con una concentración de catalizador de 5,2 % p/p.....	34
Figura 1.2 Efecto de la temperatura y la concentración de catalizador sobre el número de hidroxilo de poliglicerol obtenido a partir de la polimerización de glicerol.....	35
Figura 1.3 Distribuciones de peso molecular de poliglicerol determinados con MALDI - TOF de dos muestras. A. poliglicerol sintetizó a 130 ° C y 1,5 % w / w concentración de catalizador y B. poliglicerol sintetizados a 170 ° C y 5,2 % w / w concentración de catalizador	37
Figura 1.4 Espectro RMN de 13C cuantitativo del poliglicerol sintetizado a 130 °C y 1.5 % p/p de catalizador	40
Figura 1.5 A. Resultados de DSC del primer y segundo calentamiento para el poliglicerol sintetizado con concentración de catalizador de 1,5 %p/p y temperatura de 150 °C. B. Temperaturas de transición vítrea para el poliglicerol, encontrados en el segundo calentamiento	42
Figura 2.1. Síntesis de poliglicerol y posterior funcionalización mediante reacciones de esterificación con ácidos grasos libres.....	50
Figura 2.2 Espectros de FT- IR de los productos de reacción de la esterificación del poliglicerol con ácido decanoico a diferentes relaciones OH:COOH: 1:0,2 – 1:0,5 – 1:0,8 y su comparación con el poliglicerol sin modificar	55
Figura 2.3 Termogramas DSC para el poliglicerol éster sintetizado con ácido esteárico, decanoico y hexanoico a una relación OH:COOH= 1:0,5, encontradas en el segundo calentamiento	57
Figura 2.4 A.Termogramas TGA para el poliglicerol éster sintetizado con ácido esteárico, decanoico y hexanoico a una relación OH:COOH= 1:0,5 B. Termograma TGA para el poliglicerol éster sintetizado con ácido hexanoico a diferentes relaciones OH:COOH: 1:0,2 – 1:0,5 – 1:0,8.....	59

Figura 2.5 Valores HLB teóricos calculados para los polímeros obtenidos a diferentes longitudes de cadena (Nº de carbono = 6-10-18) y diferentes grados de esterificación: 0,2 - 0,5 - 0,8.....	61
Figura 2.6. Potenciales zeta obtenidos a 25°C para las emulsiones preparadas con 10% de PGE obtenido con diferentes ácidos grasos (Hexanoico, Decanoico y esteárico) y diferentes relaciones OH:COOH (1:0,2 – 1:0,5 – 1:0,8)	63
Figura 2.7 Espectros FTIR de PG y PGE sintetizado con ácido oleico a una relación OH:COOH= 1:0,8 y temperaturas de 130 y 170 °C.....	67
Figura 3.1 Diagrama de procesos empleado en la aditivación y evaluación del asfalto...	77
Figura 3.2. Curva de viscosidad del asfalto original y de los aditivados al 0,1 % p/p con los diferentes aditivos sintetizados (PG, PGE-AO-02, PGE-AO-08, PGE-AE-02, PGE-AE-08) y dos aditivos comercies.....	80
Figura 3.3 Factor de ahuellamiento para los asfaltos modificados evaluados originales	83
Figura 3.4. Factor de ahuellamiento para los asfaltos modificados evaluados, envejecidos en RTFO.....	85
Figura 3.5 Resultados de DSR a diferentes temperaturas para el residuo del asfalto original y asfalto aditivado con PG, PGE-AE, Ad. Orgánico y Ad. Químico, envejecidos en PAV	89
Figura 3.6 Espectros IR del asfalto original de los aditivados con PG y PGE-AE-02, sin ser sometidos al proceso de envejecimiento.....	91
Figura 3.7 Análisis de los picos relacionados con el proceso de oxidación para el asfalto modificado con PG.	92
Figura 3.8 Grado relativo de oxidación de las muestras de asfalto antes y después del envejecimiento.....	93
Figura 3.9 Termograma del flujo de calor reversible de las muestras sin envejecer de asfalto.....	94
Figura 3.10 Capacidad calorífica de los asfaltos analizados, antes y después del envejecimiento.....	95
Figura 3.11 Transiciones vítreas de las muestras de asfalto analizadas antes y después del envejecimiento, mediante la derivada de la capacidad calorífica.....	97
Figura 3.12 Micrografías SEM para el asfalto original tomadas para electrones retrodispersados A ; y para electrones secundarios, tomados a diferentes tiempo de bombarderos de la muestra	100

Figura 3.13 Micrografías SEM de las muestras de asfalto original, PG y PGE-AE-02, antes y después del envejecimiento en RTFO.....	102
Figura 3.14 Planteamiento del mecanismo de interacción de los polímeros evaluados con el asfalto, antes y después de envejecimiento	104
Figura 4.1. Diagrama de proceso en el diseño y evaluación de mezclas asfálticas.....	112
Figura 4.2 Módulos dinámicos de las mezclas MAT-PG y MAT-PGE, evaluados a diferentes frecuencias y temperaturas	118
Figura 4.3 Susceptibilidad a la humedad para las mezclas MAT-PG y MAT-PGE.....	120
Figura 4.4. Ley de fatiga a esfuerzo controlado para las mezclas MAT-PG y MAT-PGE	122

RESUMEN

TÍTULO: SÍNTESIS DE UN ADITIVO A PARTIR DEL GLICEROL PARA LA MODIFICACIÓN DE UN BITUMEN ASFALTICO ÚTIL EN LA PRODUCCIÓN DE MEZCLAS ASFÁLTICAS TIBIAS*

Autor: Diana Alejandra Rojas Avellaneda**

Palabras Clave: Glicerol, poliglicerol, molécula anfifílica, aditivo, mezclas asfálticas tibias.

En la presente investigación se desarrolló un aditivo polimérico a partir de la polimerización del glicerol y posterior modificación mediante la esterificación con ácidos grasos, con el fin de usarlo en la producción de mezclas asfálticas tibias (MAT). Estas, buscan reducir las temperaturas de mezclado y compactación, generando beneficios como la reducción de las emisiones y olores en planta, reducción del combustible o consumo energético en la producción de mezcla asfáltica y mejorar las condiciones de trabajabilidad de la mezcla. Con los materiales desarrollados se aditivó asfalto y se realizó caracterización térmica, química y morfológica además de la evaluación del desempeño. Adicionalmente, se realizó un diseño preliminar de producción de mezcla asfáltica con el fin de evaluar el desempeño del polímero en condiciones de uso. Se encontró que a bajas concentraciones de aditivo es posible generar cambios significativos en las propiedades reológicas, mecánicas, térmicas y estructurales del asfalto, los cuales hacen de estos polímeros candidatos promisorios para la producción de MAT. Mediante el diseño de mezcla preliminar se pudo concluir que los aditivos propuestos podrían llegar a ser buenos candidatos en la producción de mezclas asfálticas tibias con buen desempeño, si se aborda el problema de la alta susceptibilidad a la humedad.

* Trabajo de Investigación de Maestría en Ingeniería: Área Ingeniería Química

** Facultad de Ingenierías Físico-Químicas, Escuela de Ingeniería Química. Director: Gustavo Emilio Ramírez Caballero, Ph. D. Director: Luis Enrique Sanabria Grajales, Msc. y Álvaro Ramírez García, Ph.D.

ABSTRACT

TITLE: SYNTHESIS OF AN ADDITIVE FROM GLYCEROL FOR MODIFICATION ASPHALT HELPFUL IN PRODUCTION OF WARM MIX ASPHALT *

Author: Diana Alejandra Rojas Avellaneda**

Keywords: Glycerol, polyglycerol, amphiphilic molecule, additive, warm mix asphalt.

In this research a polymeric additive is developed from the polymerization of glycerol and subsequent modification by esterification with fatty acids, in order to use in the production of warm mix asphalt (WMA). These seek to reduce mixing and compaction temperatures, generating benefits such as reduced emissions and odors in plant, reducing fuel or energy consumption in the production of asphalt and improve the workability of the mix. With developed materials, asphalt was modified and assessed by: thermal, chemical and morphological characterization. In addition to performance evaluation. Additionally, a preliminary design of mix asphalt production in order to evaluate the performance of the polymer in terms of use was performed. It was found that at low additive concentrations can lead to significant changes in rheological, mechanical, thermal and structural properties of the asphalt, which make these polymers promising candidates for preparing WMA. By preliminary mix designing, it was concluded that the additives proposed could become good candidates for the production of warm mix asphalt with good performance, if the problem of high susceptibility to moisture is solved.

* Thesis to obtain the degree of Master in Engineering, Area: Chemical Engineering.

** Faculty of Physical- chemical Engineering, Chemical Engineering School. Advisor: Gustavo Emilio Ramírez Caballero, Ph, D. Advisor: Luis Enrique Sanabria Grajales, Msc. and Álvaro Ramírez García, Ph.D.

INTRODUCCIÓN

El mundo actual gira entorno a desarrollar procesos industriales sostenibles, con bajos consumos energéticos y aprovechamiento de subproductos para desarrollar una ciclo de producción sostenible [1]. Esto, y otros llamamientos han dado lugar a desarrollos científicos y tecnológicos importantes en campos como la puesta a punto de recursos energéticos limpios y sostenibles, el aumento de la eficiencia de equipos y procesos, la producción ecológica de alimentos, la reducción y reciclado de los desechos, la prevención de catástrofes, la recuperación de ecosistemas dañados entre otros [2, 3].

En esta tendencia, el sector de los pavimentos y mezclas asfálticas ha venido desarrollando una serie de tecnologías para aportar al desarrollo de productos y procesos sostenibles; ya que actualmente enfrenta dos problemas: (a) el aumento en la demanda de mezclas asfálticas respetuosas con el medio ambiente y, (b) el rápido aumento en el consumo de materias primas [4]. La producción de mezclas asfálticas en caliente requiere la mezcla de agregados pétreos y asfalto líquido en cantidades medidas. En este proceso, las mayores emisiones son originadas en la combustión de la secadora de áridos, generando dióxido de carbono (CO_2), monóxido de carbono (CO), compuestos orgánicos volátiles (COV), NO_x , SO_2 , hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) y aldehídos. La magnitud de estas emisiones dependerá del proceso de combustión, el equipo y la clase de combustible utilizado [5-7]. En segundo lugar se encuentran las emisiones asociadas al proceso de colocación o compactación, estas incluyen silos de almacenamiento, operaciones de camiones de carga, tanques de almacenamiento de asfalto líquido y calentadores de aceite usados para calentar los tanques de almacenamiento de asfalto; lo que ocasiona que gran número de trabajadores estén expuestos diariamente a los humos del asfalto, acarreando efectos negativos sobre su salud [8].

Es por esto que recientemente el sector de la construcción vial ha estado enfocado en reducir la temperatura de mezclado y compactación de mezclas asfálticas [9], lo que conlleva beneficios económicos, ambientales, e incluso de rendimiento, mediante lo que se ha denominado mezclas asfálticas tibias, MAT [10]. Las tecnologías de MAT permiten que las mezclas asfálticas puedan producirse a temperaturas menores que las mezclas

en caliente, es decir entre 100°C y 135°C, pero con el mismo desempeño. La reducción en estas temperaturas genera cinco beneficios principales: (a) la reducción de las emisiones y olores de la planta, gas carbónico (30%-40%), óxido de nitrógeno (60%-70%), dióxido de azufre (35%), compuestos orgánicos volátiles (50%) y partículas de polvo (25 - 55%) [10, 11], (b) la reducción del consumo energético en la producción de mezcla asfáltica hasta de un 30%, ocasionando disminución de costos de producción [12, 13] (c) disminución de la velocidad de enfriamiento de las mezclas asfálticas, dado que la diferencia entre la mezcla y la temperatura ambiente es menor, permitiendo distancias de transporte más largas, y más tiempo para la compactación de las mezclas, lo que resulta beneficioso en condiciones climáticas extremas y puede ayudar a prolongar la temporada de pavimentación, (d) mejora de las condiciones de trabajo en el sitio de pavimentación debido a la reducción de emisiones contaminantes [14], (e) reducción de la viscosidad del asfalto, mejorando la trabajabilidad y la compactabilidad de las mezclas; la compactación mejorada o las densidades conseguidas in situ tienden a reducir la permeabilidad y el envejecimiento del asfalto, lo que en general se traduce en una mejora del rendimiento de las mezclas en términos de resistencia al agrietamiento y sensibilidad a la humedad [13].

El desarrollo de esta tecnología data de 1956, cuando Csanyi investigó acerca del potencial del asfalto espumado para su uso como ligante de suelos [15]. Desde entonces ha sido usada con éxito la tecnología de asfaltos espumados para reducir las temperaturas de mezclado; el proceso original consistía en inyectar vapor de agua al asfalto caliente. En 1968, Mobil Oil Australian modificó el proceso original añadiendo agua fría en lugar de vapor al bitumen caliente. De este modo, el proceso de espumación del betún se convirtió en algo más práctico y aplicable [16]. En 1994, Maccarone experimentó desarrollos en mezclas frías basados en el uso de betún espumado y emulsiones de alto contenido de ligante [17, 18]. Entre los años 1999 y 2000 se presentan los reportes iniciales de las tecnologías de mezcla tibia en el Congreso Eurasphalt/Eurobitume, el Fórum Alemán de Bitumen, Conferencia sobre Pavimentos Asfálticos en Sudáfrica. Para el año 2000, la expansión acerca del conocimiento de estas mezclas empieza a hacerse patente aumentando el número de presentaciones y conferencias alrededor de este tema. Éste es el caso de Harrison y Christodulaki en la First International Conference of Asphalt Pavements (FICAP) en Sydney, Australia En 2004 Von Devivere et al [19] hacen uso de zeolitas sintéticas, reconocidas bajo el nombre comercial Aspha-Min®, como aditivo de

mezclas bituminosas para mejorar la trabajabilidad de las mismas a temperaturas más bajas. En 2007, la sesión de trabajo del Grupo en Investigación de Transporte (TRB por sus siglas en inglés), tuvo como único tema MAT, de esta manera comienza la presentación de nuevas tecnologías, tales como Evotherm, así como el desarrollo por parte de NCTA (National Cable & Telecommunications Association) de la tecnología del Asfalto Dispersado (DAT) para Evotherm, Sasobit, entre otros [20].

De acuerdo a los avances alcanzados en los últimos años, se han desarrollado gran número de productos comerciales para el desarrollo de MAT, los cuales se han clasificado en tres grupos en función de su principio de funcionamiento. El primero es proceso de espumación, el cual utiliza pequeñas cantidades de agua, ya sea inyectadas directamente en el asfalto caliente (Método directo) o añadidas con los áridos al tambor de mezclado (Método indirecto, uso de zeolitas) [21, 22]. Cuando el agua entra en contacto con el asfalto caliente se evapora; el vapor de agua generado, queda atrapado en la matriz del asfalto, incrementando de manera temporal el volumen del asfalto y disminuyendo su viscosidad [23]. Aunque este efecto dota a la mezcla de una mejora notable en la envuelta y trabajabilidad, presenta algunas desventajas como su efecto limitado y los problemas de adhesión entre asfalto-agregado, cuando la cantidad de agua utilizada no es la adecuada [24].

El segundo método de producción de mezclas asfálticas tibias es la adición de aditivos orgánicos (distintas clases de ceras). Las ceras usadas son moléculas formadas por cadenas hidrocarbonadas que se funden a temperaturas entre los 80 y los 120°C modificando, por consiguiente, las propiedades originales del asfalto. Por encima del punto de fusión de las ceras se produce generalmente una disminución en la viscosidad del bitumen aditivado [25]. Durante el periodo de enfriamiento de la mezcla extendida los aditivos fundidos solidifican en partículas microscópicas y uniformemente distribuidas, que incrementan la dureza del asfalto, actuando como agentes de relleno. Aunque la adición de estos aditivos mejora la resistencia a la deformación del asfalto y aumenta su rigidez, si el tipo de cera y su dosificación no se seleccionan correctamente, el asfalto puede convertirse en un material frágil a bajas temperaturas [26].

Por último se presentan los aditivos químicos, paquetes químicos que incluyen agentes emulsificantes, aditivos para mejorar el recubrimiento, promotores de adhesión y, en

algunos casos, polímeros. Aproximadamente el 50% del paquete químico está derivado de recursos renovables [27]. El efecto de estos aditivos está basado en la modificación de la tensión superficial del asfalto y su interacción con los agregados, sin necesidad de modificar las propiedades reológicas y fisicoquímicas del mismo, lo que lo hace altamente atractivo [28]. Su uso se ha extendido sobretodo en USA, pero también en países europeos como Francia y Noruega. La reducción de temperatura se mueve en rangos que van desde los 15-30°C conseguidos por REVIX®, a los 50-75°C propuestos por Evotherm ET. A partir del principio de funcionamiento, se han generado gran variedad de productos comerciales, los cuales han sido estudiados y mencionados en gran número de publicaciones [21, 29-32].

De acuerdo al panorama anterior, las mezclas asfálticas tibias representan una oportunidad para la industria asfáltica de mejorar el rendimiento de sus productos, la eficiencia constructiva de los mismos, e implementar prácticas operacionales más sostenibles. De acuerdo a los principio de funcionamiento de estas tecnologías es posible ampliar la investigación en el desarrollo de nuevos aditivos, los cuales además de traer los beneficios ya mencionados, reduzcan los problemas encontrados como la baja resistencia a la deformación, al ser sometidas al envejecimiento. Además, se evidencia la falta de especificaciones técnicas emitidas a nivel nacional con el fin de implementar esta tecnología en Colombia, ya que aun cuando se han realizado intentos por desarrollar este tipo de mezclas en algunas ciudades de Colombia, como Medellín [33], aún no han sido efectivos estos esfuerzos.

En vista de lo planteado, CORASFALTOS (Corporación para la Investigación y Desarrollo en Asfaltos en el Sector Transporte e Industrial) con el apoyo del Grupo de Investigación en Polímeros (GIP) de la universidad Industrial de Santander y de COLCIENCIAS, en busca de la integración, difusión y mejoramiento del conocimiento sobre los asfaltos y los materiales empleados en la construcción de la infraestructura vial, desarrolló un proyecto sobre la implementación de Mezclas Asfálticas Tibias en Colombia. Para esto, se evaluó el desempeño de diferentes aditivos usados ampliamente en la industria de las MAT. Adicionalmente, debido al interés especial por el desarrollo económico y medioambiental del país, se busca promover el desarrollo investigativo de nuevas opciones de aditivos desarrollados con materias primas colombianas las cuales aporten a la solución de problemas actuales, como la que se busca abordar en la presente investigación.

En este orden de ideas, el propósito de la presente investigación fue sintetizar caracterizar y evaluar un aditivo polimérico a partir de glicerol, sub producto de la industria del biodiesel, orientado hacia la modificación de las características del asfalto para que sea apto en la producción de MAT. Específicamente, el desarrollo de la investigación se enfoca al principio de funcionamiento de los aditivos químicos. Como se mencionó en párrafos anteriores, estos aditivos están constituidos generalmente por emulsificantes [28]. La naturaleza anfifílica de estas moléculas buscan principalmente la micelación de los asfaltenos con el fin de reducir la atracción entre los mismos y mejorar la trabajabilidad del asfalto [34]. Esto repercute en una mayor fluidez y facilidad de recubrimiento, incluso a bajas temperaturas. Para comprender más el efecto de este tipo de moléculas, es necesario comprender la composición y la estructura del asfalto.

El asfalto es definido como "*Material no volátil, adhesivo y de impermeabilización, derivado del petróleo crudo o presente en asfalto natural, que es completamente o casi completamente soluble en tolueno, y muy viscoso o casi sólido a temperatura ambiente*" [35]. La composición elemental del asfalto depende de su fuente por lo que es difícil generalizar su composición [36]. Sin embargo, para comprender las propiedades del asfalto, las moléculas se separan generalmente en diferentes familias químicas, dependiendo de su tamaño y la solubilidad en disolventes polares, aromáticos o no polares.

Después del trabajo de varios autores, se ha reportado que el asfalto está constituido por dos fracciones: maltenos (soluble en n-heptano) y asfaltenos (insoluble en n-heptano) [37]. Los maltenos se dividen en: **Saturados**, **Aromáticos** y **Resinas**; que junto con los Asfaltenos se denomina fraccionamiento S.A.R.A [38]. En la Tabla 1 se presenta las principales características de cada una de las fracciones, donde vale la pena resaltar que a medida que aumenta la fracción S-A-R-A, aumenta la polaridad de los componentes junto con el peso molecular y la temperatura de transición vítrea [39].

Tabla 1. Fracciones SARA del asfalto con sus principales características [36, 38, 39]

Fracción	Característica	MW / Tg	Estructura
Saturados	n-alcanos lineales cristalinos, muy pocos átomos polares o anillos aromáticos	470–880 g / mol -70 °C	Diferentes estructuras de ramificación y algunas cadenas alifáticas largas
Aromáticos	Compuestos aromáticos nafténicos	570–980 g / mol -20 °C	Su esqueleto de carbono es ligeramente alifático con anillos aromáticos condensados
Resinas	Aromáticos polares, sólido negro a temperatura ambiente	780– 1400 g / mol ---	Anillos aromáticos condensados, actúan como un estabilizador para los asfaltenos
Asfaltenos	Parte insoluble del asfalto, juega un papel importante en la viscosidad del asfalto.	800– 3500 g / mol 60-70 °C	Anillos aromáticos fusionados de 4 a 10, junto con algunas cadenas alifáticas colgantes

De acuerdo a esta composición básica del asfalto, se han planteado varios modelos para explicar la distribución de las diferentes fases [36]. Según lo reportado por Didier Lesueur en su estudio de la estructura coloidal del asfalto, se presentan dos modelos principales: asfalto sol y asfalto gel [39]. Sin embargo el modelo más usado ha sido el asfalto Sol ya que exhiben un comportamiento newtoniano, además de que el asfalto se produce cuando las micelas de asfaltenos se dispersan completamente y no interactúan entre sí, Figura 1 En este, el asfalto se describe como una dispersión coloidal de micelas de asfaltenos en una fase continua de maltenos. Las resinas, es decir, los componentes polares de los maltenos, actúan como estabilizadores de los asfaltenos, ya que al entrar en contacto con estos ayudan a disminuir las diferencias en la polaridad entre los

asfaltenos y los maltenos, por lo tanto presentan este comportamiento tipo tensioactivo [40].

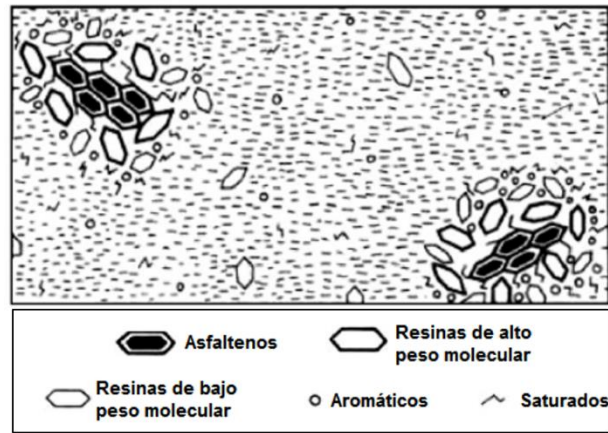


Figura 1. Modelo de asfalto coloidal: sol y gel, extraído de Lesueur et al. [39]

De acuerdo a lo anterior, el efecto del emulsificantes principalmente recae sobre la interacción entre los componentes polares y no polares del asfalto, es decir entre los asfaltenos y los maltenos (Saturados, aromáticos y resinas). La eficiencia en la micelación de los asfaltenos radica en la naturaleza del emulsificante, siendo los más usados lo de emulsificantes catiónicos. Estos presentan grupos funcionales tipo aminas, alquil amonios cuaternarios y organosilanos los cuales son el componentes base de aditivos comerciales como Evotherm [41] y Zycotherm [34]. Estos, además de lo mencionado, tienen la capacidad de absorberse en superficies cargadas negativamente para darles un carácter hidrófobo, lo que permite la adhesión sobre las partículas, es por esto que en algunos casos tiene efecto sobre la mejora en la adhesión entre el asfalto y el agregado pétreo.

Teniendo en cuenta lo anterior ¿Cómo se puede obtener a partir de glicerol un aditivo para MAT, que modifique las propiedades coloidales del asfalto?. El Grupo de investigación en Polímeros de la UIS ha venido desarrollando avances en cuanto al uso del glicerol para la obtención de materiales poliméricos de valor agregado. A partir de este es posible obtener Poliglicerol, compuesto polar constituido por una estructura central inerte a base de poliéter y gran número de grupo hidroxilo, que lo hacen altamente reactivo para reacciones de modificación tales como la esterificación y eterificación. Esto,

lleva a cambios en las propiedades del polímero: peso molecular, la polaridad, estructura y propiedades térmicas, obteniendo hidrogel y oilgeles [42].

Aprovechando la versatilidad del poliglicerol, la presente investigación busca obtener a partir de poliglicerol ramificado una molécula anfifílica, para luego ser evaluada como aditivo en la producción de mezclas asfálticas tibias. Para lograr esto se plantearon cuatro capítulos. En el capítulo 1, *Efecto de las condiciones de reacción en la morfología del Poliglicerol*, se evaluó el efecto de las condiciones de reacción, temperatura y concentración del catalizador sobre las propiedades finales del poliglicerol sintetizado: índice de hidroxilo, peso molecular promedio, morfología y temperatura de transición vítrea. Esto con el fin de conocer la condiciones a las cuales es posible obtener poliglicerol con mayor número de ramificaciones. Se encontró que la temperatura y la concentración de catalizador tienen un efecto significativo sobre el índice de hidroxilo, indicativo de la funcionalidad del polímero, sobre la morfología del poliglicerol y finalmente, sobre la temperatura de transición vítrea del material. Sin embargo, no es significativo el efecto de las condiciones de reacción sobre el peso molecular promedio de los polímeros. Se puede controlar la morfología de los poligliceroles sintetizados, ajustando las condiciones de reacción de polimerización, con el fin de obtener materiales con estructuras determinadas de acuerdo a la aplicación que se requieran.

En el capítulo 2, *Modificación del poliglicerol mediante reacciones de esterificación con ácidos grasos*, se estudió el efecto tres variables específicas en la obtención de ésteres de poliglicerol: el grado de esterificación o relación OH:COOH que denota la relación molar de grupos hidroxilo del poliglicerol y ácidos carboxílicos de los ácidos grasos, longitud de la cadena del ácido graso empleado y presencia o no de una insaturación en la cadena del ácido, sobre las propiedades anfifílicas de los polímeros. Estas fueron evaluadas por medio de caracterización térmica, balance hidrofílico-lipofílico teórico HLB, la medición del potencial Z y el tiempo de ruptura de emulsiones de agua y aceite. Se encontró que la longitud de cadena y el grado de esterificación en la modificación del PG determinan las características finales y por ende las aplicaciones, variando de la formación de emulsiones W/O a emulsiones O/W.

En el capítulo 3, *Estudio del efecto de la aditivación de asfalto con PGE sobre sus propiedades fisicoquímicas y reológicas*, se presenta la evaluación del efecto de la

aditivación de un asfalto de penetración 60/70 con los polímeros anfifílicos sintetizados. Para esto se aditivó asfalto a concentraciones de 0,1 p/p %, 0,5 p/p % y 1 p/p %. Adicionalmente, se llevaron a cabo diferentes técnicas de caracterización térmica química, morfológica y del desempeño del mismo. Se encontró que la aditivación del asfalto con los polímeros sintetizados generan cambios significativos en las propiedades reológicas, mecánicas, térmicas y estructuras del asfalto a bajas concentraciones. Además, son candidatos promisorios para la producción de mezclas asfálticas tibias ya que se mejoran en la resistencia a la deformación permanente antes y después del envejecimiento, presentan propiedades térmicas favorables para las etapas de mezclado y compactación, bajan susceptibilidad al envejecimiento y presentan estructura coloidal estable.

Finalmente, el capítulo 4, *Evaluación preliminar del comportamiento dinámico de la mezcla asfáltica preparada con el aditivo sintetizado*, se realiza una evaluación preliminar del desempeño de la mezcla asfáltica preparada con los aditivos sintetizados. Se encontró que los aditivos propuestos podrían llegar a ser buenos candidatos en la producción de mezclas asfálticas tibias con buen desempeño, si se aborda el problema de la alta susceptibilidad a la humedad.

BIBLIOGRAFÍA

1. Salazar, F., et al., *Cognición de la Innovación Industrial en América Latina: Avances y Desafíos*. Journal of technology management & innovation, 2014. **9**(1): p. 148-157.
2. Hanani, Z.N., Y. Roos, and J. Kerry, *Use and application of gelatin as potential biodegradable packaging materials for food products*. International journal of biological macromolecules, 2014. **71**: p. 94-102.
3. Iwata, T., *Biodegradable and Bio-Based Polymers: Future Prospects of Eco-Friendly Plastics*. Angewandte Chemie International Edition, 2015. **54**(11): p. 3210-3215.
4. Oner, J. and B. Sengoz, *Utilization of Recycled Asphalt Concrete with Warm Mix Asphalt and Cost-Benefit Analysis*. PloS one, 2015. **10**(1): p. e116180.
5. Velasquez Peñuela, E.A., *Alternativas de mitigación de emisiones de material particulado generado por la planta de triturados Yopal (Casanare)*. 2011.
6. Mejias-Santiago, M. and L.V. Osborn, *Emissions Reductions Associated with the Use of Warm-Mix Asphalt as Compared to Hot-Mix Asphalt*, 2014, DTIC Document.
7. Dorchie, P.T. *Environmental Road of the Future: Analysis of Energy Consumption and Greenhouse Gas Emissions*. in *2008 Annual Conference of the Transportation Association of Canada*. 2008.
8. Asadi, S. and M.M. Hassan, *Worker exposure to ultrafine particles in asphalt laboratory*. Contact Urticaria Syndrome, 2014: p. 41.
9. Zettler, R., *Warm mix stands up to its trials*. Better roads, 2006. **76**(2).
10. LOPERA, H., *Diseño y producción de mezclas asfálticas tibias, a partir de la mezcla de asfalto y aceite crudo de palma (elaeisguineensis)*, in *Facultad de minas2011*, Universidad Nacional de Colombia: Medellín.
11. Hampton, T. *U.S. Studies 'Warm Mix' Asphalt Methods*. Engineering News Record, 2003.
12. Oregon, A.P.A.o. *Warm Mix Asphalt Shows Promise for Cost Reduction, Environmental Benefit*. Centerline, Fall, 2003.
13. Muñoz Villegas, N., *Estudio de aditivos naturales para la reducción de las temperaturas de fabricación y colocación de las mezclas en caliente*, in *VIII Conf. Científica de la construcción2010*: Habana.
14. Stroup-Gardiner, M. and C. Lange. *Characterization of asphalt odors and emissions*. in *Proceedings of the Ninth International Conference on Asphalt Pavements. Copenhagen, Denmark*. 2002.
15. Csanyi, L.H. *Bituminous mastic surfacings*. in *Association of Asphalt Paving Technologists*. 1956.
16. Kristjansdottir, O., *Warm mix asphalt for cold weather paving*, 2006, Citeseer.
17. Al-Rawashdeh, A.S., *Performance Assessment of Warm Mix Asphalt (WMA) Pavements*, in *Russ College of Engineering and Technology2008*, Ohio University.
18. Maccarrone, S., et al. *Pavement recycling using foamed bitumen*. in *17TH ARRB CONFERENCE, GOLD COAST, QUEENSLAND, 15-19 AUGUST 1994; PROCEEDINGS; VOLUME 17, PART 3*. 1994.
19. Von Devivere, M.B., W.; Marchand, J.P. *Warm asphalt mixes by adding a synthetic zeolite*. Eurovia.

20. D'Angelo, J.A., et al., *Warm-mix asphalt: European practice*, 2008.
21. Jenkins, K., et al. *Half-warm foamed bitumen treatment, a new process*. in *7th Conference on asphalt pavements for Southern Africa (CAPSA 99)*. 1999.
22. Hurley, G.C. and B.D. Prowell, *Evaluation of Aspha-Min zeolite for use in warm mix asphalt*. NCAT report, 2005: p. 05-04.
23. Bueche, N., *Warm asphalt bituminous mixtures with regards to energy, emissions and performance*. Young Researchers Seminar (YRS), Torino, 2009.
24. ZHANG, J., *Effects of Warm-mix Asphalt Additives on Asphalt Mixture Characteristics and Pavement Performance*, 2010, University of Nebraska - Lincoln: Lincoln, Nebraska.
25. *Low Energy Asphalt*. 14 Marzo 2013]; Página web del producto. [Online] LEA-CO]. Available from: http://www.leaco.com/lea_co/index2.php?lang=en.
26. Silva, H.M., et al., *Optimization of warm mix asphalts using different blends of binders and synthetic paraffin wax contents*. *Construction and Building Materials*, 2010. **24**(9): p. 1621-1631.
27. Polacco, G., et al., *Structural and rheological characterization of wax modified bitumens*. *Fuel*, 2012. **95**: p. 407-416.
28. Button, J.W., C. Estakhri, and A. Wimsatt, *A synthesis of warm mix asphalt*, 2007, Texas Transportation Institute, Texas A & M University System.
29. RUBIO, C.M., G., *Investigación de Nuevas Mezclas de Baja Energía para la Rehabilitación Superficial (INMBERS)*, G.D. ESPAÑA, Editor 2011, Ministerio de ciencia e innovación.
30. *Aspha-Min*. 21 Mayo 2013]; Available from: <http://www.aspha-min.com/>.
31. *Evotherm Warm Mix Asphalt Technology*. Asphalt Innovations 2014; Presentation of MeadWestvaco Business]. Available from: http://mwv.com/pdfs/specialty-chemicals/apshalt_innovations_brochure_witheothermlogo_2014.pdf.
32. Rubio, M.C., et al., *Warm mix asphalt: an overview*. *Journal of Cleaner Production*, 2012. **24**: p. 76-84.
33. Ortega Cuan, O.J. and L.A. Paternina Medina, *Propuesta para la implementación de mezclas asfálticas tibias en la ciudad de Medellín*. 2012.
34. *Nano asfalto by Optima Soil, Optimización de asfalto con Zycotherm*. documento técnico]. Available from: <http://nanoasfalto.com/images/Documentos/Documentacin%20tcnica%20Zycotherm%20con%20resumen.pdf>.
35. *Bitumen and bituminous binders – Terminology*, in *European Committee for Standardization2000*.
36. Read, J. and D. Whiteoak, *The shell bitumen handbook*. 2003: Thomas Telford.
37. Speight, J., *Petroleum Asphaltenes-Part 1: Asphaltenes, resins and the structure of petroleum*. *Oil & gas science and technology*, 2004. **59**(5): p. 467-477.
38. Corbett, L.W., *Composition of asphalt based on generic fractionation, using solvent deasphalting, elution-adsorption chromatography, and densimetric characterization*. *Analytical Chemistry*, 1969. **41**(4): p. 576-579.
39. Lesueur, D., *The colloidal structure of bitumen: Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification*. *Advances in colloid and interface science*, 2009. **145**(1): p. 42-82.
40. Bardon, C., et al., *The colloidal structure of crude oils and suspensions of asphaltenes and resins*. *Fuel Science and Technology International*, 1996. **14**(1-2): p. 203-242.

41. Hurley, G.C. and B.D. Prowell, *Evaluation of Evotherm for use in warm mix asphalt*. NCAT report, 2006. **2**: p. 15-35.
42. Ardila, C., *Synthesis, characterization, and properties evaluation of value-added polymer materials from glycerol: Polyglycerol, hydrogels and oil-gels*, in *Chemical Engineering* 2014, Universidad Industrial de Santander. p. 151.

1 Efecto de las condiciones de reacción en la morfología del Poliglicerol

1.1 INTRODUCCIÓN

El Poliglicerol, obtenido directamente de la eterificación catalítica de glicerol, es un polímero de base biológica utilizado ampliamente como material base para diferentes aplicaciones, como hidrogeles [1-3], emulsionantes [4, 5], soportes de catalizadores [6], y las aplicaciones biomédicas [7-9]. El interés industrial y académico en el glicerol como materia prima se basa en aspectos ambientales y económicos, ya que este es un monómero de base biológica a partir del cual se pueden obtener polímeros biodegradables. Además, el uso de un subproducto de la industria del biodiesel para obtenciones de materiales de valor agregado contribuye a la transformación de la industria del biodiesel en una bio-refinería [10].

La síntesis de poliglicerol está ganando más importancia en virtud a sus características, incluyendo una estructura central inerte a base de poliéter, biocompatibilidad, y el alto número de grupos funcionales hidroxilo, lo que aumenta la versatilidad de poliglicerol y permite la producción de estructuras poliméricas complejas. Los materiales obtenidos a partir de este polímero son altamente influenciados por la morfología de poliglicerol: funcionalidad, peso molecular, polidispersidad y propiedades térmicas [11]. Por lo anterior el control de la polimerización de glicerol para producir selectivamente materiales con características específicas es un reto científico que podría ser abordado por las condiciones de síntesis.

El Poliglicerol puede producirse a partir de diversas materias primas y métodos de polimerización; por ejemplo, glicidol y carbonato de glicerol reaccionan a través de la polimerización aniónica por apertura de anillo [12, 13]. Aunque estas rutas dan origen a la obtención de polímeros hiperramificados con altos pesos moleculares, no son atractivas desde el punto de vista medioambiental ya que son monómeros tóxicos. Por lo anterior la polimerización por crecimiento en etapas del glicerol se convierte en una ruta promisoría

[14]. Varios estudios han informado de la oligomerización catalítica de glicerol con ácido homogéneo y heterogéneo [15, 16]. La mayoría de los productos de reacción de estos estudios catalíticos son oligómeros de bajo peso molecular. Una excepción es la reacción con ácido sulfúrico, catalizador homogéneo que produce poligliceroles de peso molecular relativamente altos [14]. Un estudio previo sobre la morfología de los derivados de esterificación glicerol realizados con ^{13}C RMN reportó asignaciones de carbonos lineales, ramificado y cíclicos [17], demostrando que la polimerización catalizada por ácido sulfúrico a altas temperaturas favorece la aparición de estructuras ramificadas [14].

El panorama anterior abre un abanico de posibilidades de estudios para un mayor conocimiento de este material. Como parte de la respuesta, en el presente capítulo se plantea estudiar el efecto de la concentración de catalizador y de la temperatura en la morfología de poliglicerol producido a partir de glicerol. Esto debido a que es el punto de partida para el desarrollo de la presente investigación, en donde se busca a partir del poliglicerol de estructura ramificada desarrollar un aditivo que sea útil en la producción de mezclas asfálticas tibias.

A diferencia de los polímeros lineales convencionales, los polímeros ramificados presentan gran número de grupos funcionales dentro de una molécula, estabilidad térmica y estructural, además de la ausencia en los enredos de cadenas [18]. Estas características hacen de los polímeros ramificados moléculas que pueden ser ajustadas, mediante la funcionalización de los grupos terminales, para diferentes aplicaciones que van desde materiales fotosensibles hasta productos de cuidado personal [19]. Esta información no solo será útil para el desarrollo de esta investigación, si no para otros campos de acción en donde las características fisicoquímicas, estructurales y térmicas del poliglicerol sean atractivas; dentro de las cuales el grupo de investigación en Polímeros de la Universidad Industrial de Santander ha venido abordando: hidrogeles [20] y oilgeles [21].

Por lo anterior en este trabajo, se sintetiza poliglicerol a partir de glicerol por una reacción de polimerización por crecimiento en etapas utilizando ácido sulfúrico como catalizador. Se estudió el efecto de la temperatura, y la concentración del catalizador durante las condiciones de síntesis sobre los parámetros que afectan a la morfología de poliglicerol: número de hidroxilo, peso molecular, polidispersidad, funcionalidad y propiedades

térmicas. Se hizo mediante un diseño de experimentos factorial 2^3 donde los factores temperatura y concentración de catalizador fueron evaluados a tres niveles. Las técnicas utilizadas incluyen desorción/ionización láser asistida por matriz acoplada a tiempo de vuelo (MALDI-TOF por sus siglas en inglés), espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y espectroscopia de infrarrojos con transformada de Fourier FTIR.

Este manuscrito se organiza de la siguiente manera: en primer lugar, los materiales, procedimientos de reacción y de caracterización de polímeros técnicas se describen; segundo, los resultados de análisis de espectroscopia de infrarrojo FT-IR de poliglicerol sintetizado a partir de glicerol se discuten; y en tercer lugar, se presenta el análisis de los resultados. Por último, se presentan las principales conclusiones.

1.2 MATERIALES Y MÉTODOS

1.2.1 Materiales

Los materiales utilizados para la síntesis se obtuvieron de diferentes proveedores: glicerol (85 %), ácido sulfúrico (95 %), indicador de fenolftaleína, e hidróxido de sodio (99 %) fueron adquiridos de Merck; anhídrido acético se obtuvo de Carlo Erba y piridina (9,5 %) a partir de Mallincrodt.

1.2.2 Desarrollo experimental

Las reacciones de polimerización se llevaron a cabo en un reactor de vidrio de 50 ml cerrado en un ambiente inerte (atmósfera de nitrógeno). El agua se eliminó continuamente de la mezcla de reacción con una bomba de vacío. La temperatura de reacción de polimerización del glicerol se controla mediante un baño de calentamiento y todas las reacciones se llevaron a cabo a presiones inferiores a 24 in en de Hg. En la tabla Tabla 1.1 se presenta el diseño de experimentos. Se realizaron tres replicas para cada muestra.

Tabla 1.1. Diseño de experimento factorial 2³

Factor	Niveles		
Temperatura [°C]	130	150	170
Concentración de catalizador [%p/p]	1.5	3.35	5.2

1.2.3 Caracterización

Los productos de reacción de polimerización se analizaron utilizando espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) para identificar grupos funcionales. Los espectros infrarrojos se obtuvieron en el modo de transmitancia en un espectrómetro Thermo Scientific (Nicolet 1550 FT- IR).

El número de hidroxilo, como una medida de los grupos hidroxilo libres presente en la muestra, se calcularon siguiendo la norma ASTM D 4274-11. Las muestras de polímero fueron acetiladas con una solución de anhídrido acético-piridina. El reactivo de acetilación que no reaccionó se hidroliza con agua y el ácido acético se titula con solución de hidróxido de sodio 0,5 N. El contenido de hidroxilo se calcula a partir de la diferencia en la titulación entre la solución de anhídrido acético piridina utilizado como soluciones en blanco y de la muestra. Se realizó por triplicado.

Las distribuciones de pesos moleculares de los productos de reacción se obtuvieron utilizando mediciones MALDI -TOF -MS llevadas a cabo con un espectrómetro de masas Bruker Reflex, equipado con un láser de nitrógeno con pulsos de láser de 3 ns a 337 nm. Para la medición se usó como matriz el ácido α -ciano-4-hidroxicinámico recristalizado en una concentración de 10 mg/ml en una solución de TA30 (acetonitrilo/agua en relación 30:70 %v/v que contiene 0,1 % v/v de ácido trifluoroacético). Como agente de cationización se usa una solución de cloruro de litio en agua. Las muestras de polímero se disolvieron en agua a una concentración de 10 mg/ml. La matriz, la sal y el polímero se aplican en el target

sin dejar secar las capas, procurando que haya mezclado entre los tres componentes, en una proporción de 0,8 μL , 0,1 μL y 0,1 μL respectivamente.

Los análisis de la morfología de polímero se realizaron con espectros RMN ^{13}C cuantitativa por medio del equipo Bruker Untrashield 400 MHz (Avance III, 400). Se realizó un análisis DEPT (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer, por sus siglas en inglés) para determinar la multiplicidad de los picos. Las muestras se prepararon disolviendo el polímero en agua deuterada a una concentración final de 250 g / L.

Las temperaturas de transición vítrea se obtuvieron utilizando calorimetría diferencial de barrido (DSC) mediciones realizadas en un DSC, TA Instruments Inc. (EE.UU.). Las muestras se sometieron a dos métodos de calentamiento con el siguiente programa de temperatura: primer calentamiento de -80 a 200 $^{\circ}\text{C}$ a una velocidad de calentamiento de 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$; posteriormente, enfriar a -90 $^{\circ}\text{C}$ a una velocidad de calentamiento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, y finalmente, una segunda rampa de calentamiento de -90 $^{\circ}\text{C}$ a 400 $^{\circ}\text{C}$ a una velocidad de calentamiento de 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Todas las mediciones se realizaron en atmósfera de nitrógeno de 50 mL/min.

1.3 ANÁLISIS DE RESULTADOS

Se realizaron análisis para todos los productos de reacción obtenidos a partir del diseño experimental por medio de Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR). Los resultados muestran que los grupos funcionales presentes en los productos de polimerización son los mismos que los reportados en la literatura [14]. Los estiramientos de la banda OH a 3000 cm^{-1} a 3600 cm^{-1} están relacionados con los grupos hidroxilo terminales del poliglicerol, las bandas del grupo alquilo (CH) se observan a 2883 y 2947 cm^{-1} , y la banda entre 950 a 1150 cm^{-1} (estiramiento C-O) están relacionados con cadenas de poliéter de poliglicerol. Los espectros de FT-IR de dos muestras en diferentes condiciones de reacción se muestran en la Figura 1.1. Resultados similares fueron encontrados en estudios previos [1].

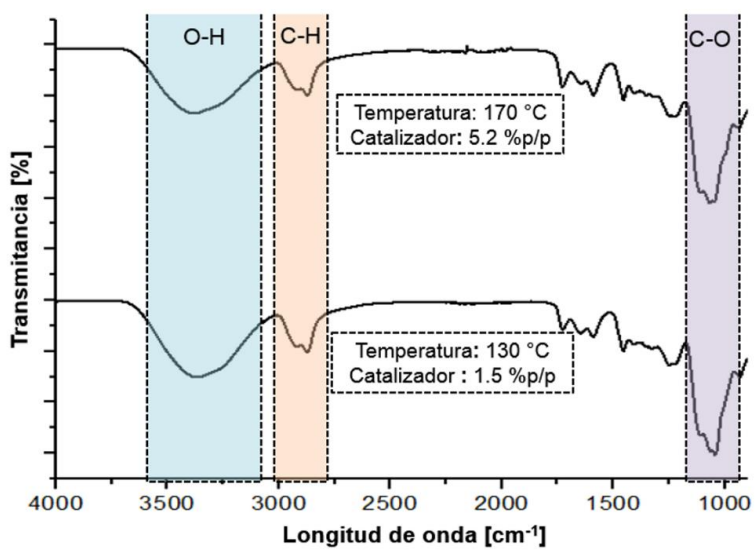


Figura 1.1 Espectros de FT- IR de los productos de reacción de polimerización de glicerol realizados a 130 ° C con una concentración de catalizador de 1,5 % p/p y a 170 ° C con una concentración de catalizador de 5,2 % p/p.

1.3.1 Número de hidroxilo del Poliglicerol

Los resultados de número de hidroxilo de los polímeros sintetizados se muestran en la Tabla 1.2 Se observa que los números de hidroxilo de los productos de reacción son más bajos que el número de hidroxilos inicial de glicerol, que es 1,800 [mg KOH/g] [22]. Este resultado es de esperar, ya que la polimerización por crecimiento en etapas del glicerol catalizada por un ácido homogéneo procede mediante la formación de una molécula de agua por cada enlace éter formado, disminuyendo el número de hidroxilos en el producto de reacción.

Los resultados de un análisis estadístico ANOVA muestran que la funcionalidad de poliglicerol puede ser sintonizada con las condiciones de reacción, ya que la temperatura (valor $p < 0,0001$), la concentración de catalizador (valor $p : 0,0007$), y la interacción entre estos dos factores (P -valor: 0,0031) tienen un efecto significativo en el número de hidroxilo de poliglicerol. La temperatura es el factor con mayor efecto seguido de concentración de catalizador y la interacción entre los factores, respectivamente, ver la Figura 1.2.

Tabla 1.2 Cuadro resumen de los números de hidroxilo de los PG obtenidos bajo diferentes condiciones de síntesis. Las desviaciones estándar se calcularon sobre la base de los triplicados.

Temperatura °C	Catalizador % p/p	Número hidroxilo mg KOH/g
130	1.5	610.4 ± 20.5
130	3.35	441.2 ± 4.2
130	5.2	566.1 ± 12.4
150	1.5	525.8 ± 28.4
150	3.35	506 ± 23
150	5.2	390.1 ± 13.3
170	1.5	413.1 ± 23.8
170	3.35	318.1 ± 29.5
170	5.2	370.6 ± 20,7

A una concentración de catalizador fija de 1,5 % p/p y 5,2 % p/p, el número de hidroxilo de poliglicerol disminuye a medida que aumenta la temperatura. Para la concentración de catalizador de 5,2 % p/p, los números de hidroxilo de poliglicerol a 130 °C, 150 °C, y 170 °C fueron 566,1 ± 12,4, 390,1 ± 13,3 y 370,6 ± 20,7 mg KOH/g, respectivamente. Sin embargo, a una concentración de catalizador de 3,35 % p/p se presenta una tendencia diferente ya que el mayor número de hidroxilo se presenta a 150 °C (506. ± 23 mg KOH/g) , seguido de 130 ° C y 170 ° C con índices de hidroxilo de 441,2 ± 4,2 y 318,1 ± 29,5 mg KOH / g , respectivamente.

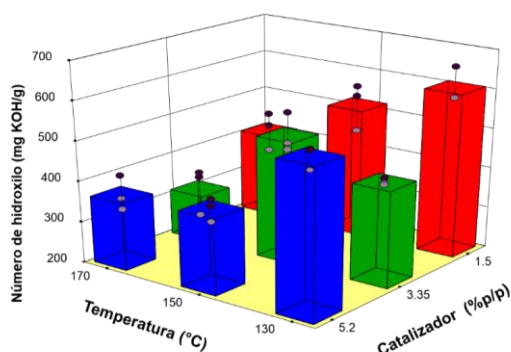


Figura 1.2 Efecto de la temperatura y la concentración de catalizador sobre el número de hidroxilo de poliglicerol obtenido a partir de la polimerización de glicerol

A temperaturas de reacción de 130 °C y 170 °C, el poliglicerol tiene el índice de hidroxilo inferior utilizando una concentración de catalizador de 3,35 % p/p con $441,2 \pm 4,2$ y $318,1 \pm 29,5$ mg KOH/g, respectivamente, seguido de concentración de catalizador de 1,5 % p/p. Por otro lado, a la temperatura de reacción de 150 °C, a medida que aumenta la concentración de catalizador, el número de hidroxilo de poliglicerol disminuye con números de hidroxilo de $525,8 \pm 28,4$, 506 ± 23 y $390,1 \pm 13,3$ mg KOH / g utilizando concentraciones de catalizador de 1,5 % p/p, 3.35 % p/p y 5,2 % p/p, respectivamente. Los resultados muestran que la concentración de catalizador no produce la misma tendencia en el número de hidroxilo de poliglicerol a diferentes niveles de temperatura, ya que estos dos factores interactúan.

1.3.2 Distribución de peso molecular de poliglicerol sintetizado

Se encontró que la variación de la temperatura y de la concentración del catalizador no tiene un efecto significativo en el peso molecular y la polidispersidad del PG. En la Tabla 1.3 se presenta los pesos moleculares promedios en masa y en número, así como la polidispersidad de cada tratamiento establecido por el diseño de experimento. Los valores promedio de peso molecular en masa, en número y la polidispersidad fueron para todos los tratamientos 2917,8 Da, 2.985,3 Da y 1.023, respectivamente. Los pesos moleculares calculados (M_w) están de acuerdo con el M_w reportado previamente de poliglicerol sintetizado a 140 °C y presiones por debajo de 26kPa [14], donde el peso molecular promedio en número de M_w no se ve afectada significativamente por la temperatura y el catalizador la concentración. La Figura 1.3 muestra el análisis de los espectros de masas MALDI -TOF de los tratamientos con temperaturas de 130 °C y 170 °C y concentraciones de catalizador de 1,5 % p/p y 5,2 % p/p, respectivamente, donde se muestra una distribución gaussiana con estrecha polidispersidad.

Tabla 1.3 Tabla resumen de peso molecular promedio en masa (Mw), en número (Mn) y polidispersidad de poliglicerol sintetizado a tres temperaturas diferentes (130, 150, y 170 °C) y concentraciones de catalizador (1,5 % p/p, 3,35 % p/p, y 5,2 % p/p).

Temperatura °C	Catalizador % p/p	Mw [Da]	Mn [Da]	PD
130	1.5	2987.2	2919.1	1.023
130	3.35	2986.5	2917.6	1.024
130	5.2	2976.2	2908.9	1.023
150	1.5	2978.2	2910.3	1.023
150	3.35	2978.3	2911.3	1.023
150	5.2	3012.4	2943.2	1.023
170	1.5	2991.1	2924.5	1.023
170	3.35	2975.6	2908.2	1.023
170	5.2	2982.5	2917.2	1.022

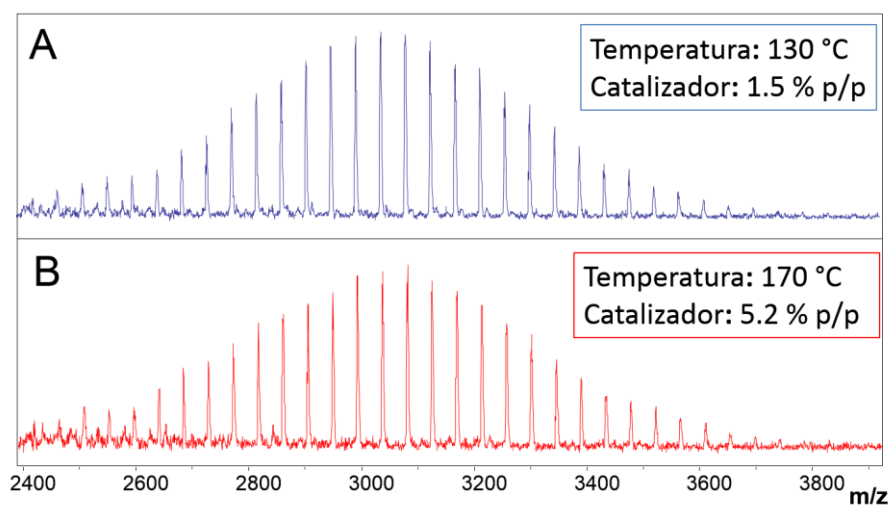


Figura 1.3 Distribuciones de peso molecular de poliglicerol determinados con MALDI -TOF de dos muestras. A. poliglicerol sintetizó a 130 ° C y 1,5 % w / w concentración de catalizador y B. poliglicerol sintetizados a 170 ° C y 5,2 % w / w concentración de catalizador

1.3.3 Morfología del Poliglicerol

En las muestras de poliglicerol obtenidos bajo diferentes condiciones de síntesis se identificaron estructuras ramificadas, unidades terminales, y cadenas de poliéter dentro de la estructura de poliglicerol, que en última instancia definen la morfología de poliglicerol, Tabla 1.4. Esto se realizó mediante un análisis pico a pico entre los espectros NMR de ^{13}C cuantitativo y DEPT. La Tabla 1.5 muestra una molécula modelo de una cadena creciente de polimerización del glicerol donde se identifican los posibles segmentos lineales, cíclicos y ramificados en la estructura del poliglicerol; además se presentan las asignaciones de carbono por ^{13}C RMN encontrados en la literatura.

Tabla 1.4 Temperatura ($^{\circ}\text{C}$), concentración de catalizador (%p/p) y el área relativa bajo la región del espectro utilizado para cuantificar e identificar diferentes carbonos de poliglicerol. Todos los experimentos se llevaron a cabo por duplicado

Temperatura a $^{\circ}\text{C}$	Catalizador % p/p	Carbonos -CH ₂ OH 60-64 ppm	Carbonos -CHOH- y -CH ₂ -O- 68-73 ppm	Carbonos -CH-O- 74-82 ppm
		Unidades terminales [%]	Grupos hidroxilo secundarios y cadenas de poliéter [%]	Ramificaciones [%]
130	1.5	46.1±0.5	51.8±1.4	2.0± 0.9
130	5.2	50.1±0.3	47.7±0.8	2.2± 0.5
150	1.5	30.6±1.2	61.1±0.6	8.3± 0.6
150	5.2	14.2±0.0	55.9±0.3	29.9± 0.3

En la Figura 1.4 se presenta un ejemplo de un espectro de RMN ^{13}C cuantitativa de un PG sintetizado a 130 $^{\circ}\text{C}$ y 1,5% p/p de concentración de catalizador, donde se destacan las regiones del espectro analizadas. La región de 60-64 ppm indica la presencia de carbonos -CH₂OH unidades terminales de poliglicerol, que son

grupos hidroxilo primarios; la región de señal de 68 a 73 ppm indica la presencia de carbonos -CHOH-, que están asociados a grupos hidroxilo secundarios; la región de 72 a 73 ppm indica carbonos -CH₂-O-, que son cadenas de poliéter; y la región comprendida entre 74 a 82 ppm indica la presencia de carbonos -CH-O- relacionados con el inicio de cadenas ramificadas [12, 17, 23]. Los resultados de la morfología de poliglicerol se calcularon tomando el área relativa bajo la curva en la región de los espectros que identifican a cada tipo de carbono descrito en la Tabla 1.5.

Tabla 1.5 Modelo de una cadena creciente de polimerización del glicerol que contiene segmentos lineales, cíclicos y ramificados y sus asignaciones de carbono por ¹³C RMN [12, 14, 17]

Tipo de Carbono ($\delta^{13}\text{C}$ en ppm)			
-CH ₂ OH	-CHOH-	-CH ₂ -O-	-CH-O-
60-64 ppm	68-73 ppm	72-73 ppm	74-82 ppm
Unidades terminales (Grupos hidroxilos primarios)	Grupos hidroxilo secundarios	Cadenas de poliéter	Ramificaciones
C-1, C-9, C-17', C-27, C-27'	C-2, C-6, C-16', C-16'', C-26	C-3, C-5, C-7, C-9, C-13, C-15, C-13', C-15', C-17, C-19, C-19', C-17'', C-23, C-25, C-15'', C-26', C-25', C-23'	C-10, C-12, C-20, C-22

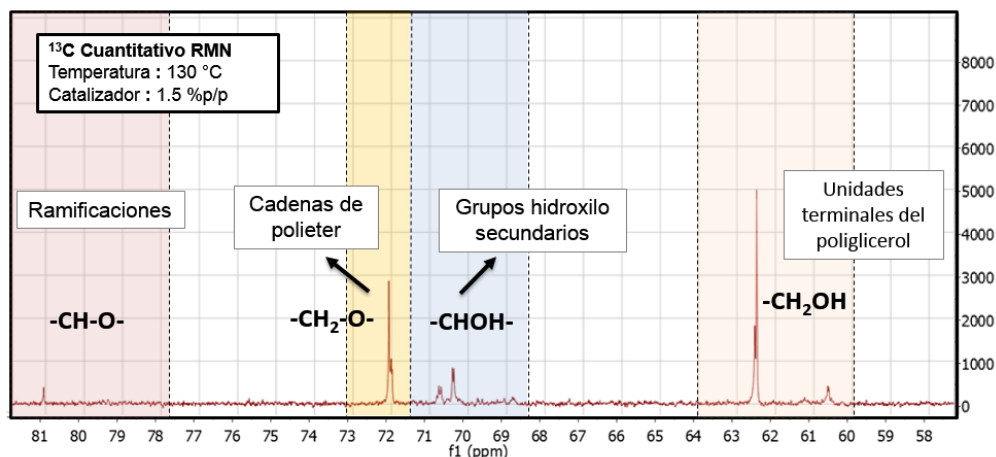


Figura 1.4 Espectro RMN de ¹³C cuantitativo del poliglicerol sintetizado a 130 °C y 1.5 % p/p de catalizador

Los resultados muestran que la temperatura, la concentración de catalizador, y su interacción tienen un efecto significativo en la morfología de poliglicerol (valor $p < 0,0001$). Sin embargo, la temperatura es el factor con mayor efecto sobre la morfología de poliglicerol. En la concentración de catalizador de 5,2% p/p, a medida que aumenta la temperatura de 130 a 150 °C, las unidades terminales del PG disminuyen de 50,1 a 14,2%, las cadenas de poliéter aumentan de 47,7 a 55,9%, y las ramificación aumenta de 2,2 a 29,86%, respectivamente. Se observa la misma tendencia en la concentración de catalizador de 1,5 %p/p. Sin embargo, el impacto de la temperatura sobre la morfología de poliglicerol disminuye en función de la concentración de catalizador revelando la existencia de una interacción entre estos dos factores. A temperatura fija de 130 °C, el incremento de la concentración de catalizador de 1,5 a 5,2% p/p tiene un ligero efecto sobre las unidades terminales de poliglicerol (de 46,1% a 50,1%), las cadenas de poliéter (de 51,8% a 47,7%) y la ramificación (de 2% a 2,2%). Por otro lado, a temperatura fija de 150 °C, el incremento de la concentración de catalizador tiene un efecto considerable en las unidades terminales de poliglicerol (de 30,6% a 14,2%), cadenas de poliéter (de 61,1% a 55,9%) y la ramificación (de 8,3 % a 29,9%). Estos cambios en el impacto de la concentración de catalizador como una función de la temperatura se deben a la interacción entre los factores.

1.3.4 Temperatura de transición vítrea del Poliglicerol

La temperatura de transición vítrea del Poliglicerol marca el cambio de un estado vítreo a elástico, en donde las propiedades del polímero cambian drásticamente debido al movimiento interno de cadenas poliméricas. Por lo tanto, el conocimiento de esta propiedad térmica de poliglicerol es esencial en la selección de este material para diversas aplicaciones.

Las temperaturas de transición vítrea se determinaron por DSC usando el procedimiento experimental comprendido en dos calentamientos. El primer análisis se realizó para revelar información sobre las condiciones iniciales de poliglicerol tales como influencia de la síntesis y el efecto de agua asociada a los grupos hidroxilos polares en las propiedades térmicas [24]. Después de enfriar, se realizó un segundo calentamiento para determinar las propiedades particulares de poliglicerol sin la influencia de las sustancias volátiles.

Para el primer calentamiento, se observaron temperaturas de transición de vítrea inferiores a -50°C . A medida que avanza el calentamiento, el agua comienza a evaporarse en alrededor de 30°C provocando un cambio endotérmico en el termograma. Debido al fuerte vínculo entre los grupos hidroxilo del poliglicerol y el agua se dificulta la difusión de esta a través de poliglicerol, lo que resulta en un cambio endotérmico en la curva de calentamiento que subió a 200°C Figura 1.5 A. Después de enfriar, durante el segundo calentamiento, las temperaturas de transición vítrea aumentan y el cambio endotérmico en la curva desaparece, ver figura Figura 1.5 B.

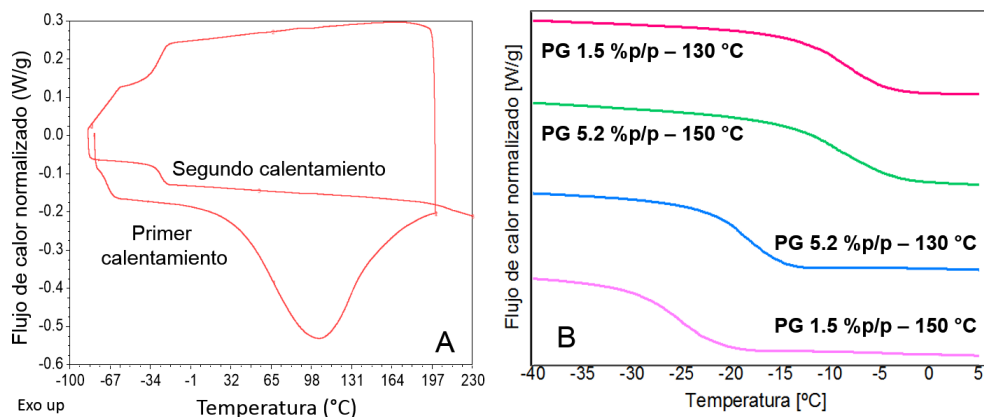


Figura 1.5 A. Resultados de DSC del primer y segundo calentamiento para el poliglicerol sintetizado con concentración de catalizador de 1,5 %p/p y temperatura de 150 °C. B. Temperaturas de transición vítrea para el poliglicerol, encontrados en el segundo calentamiento

El análisis estadístico sugiere que la temperatura de transición vítrea de poliglicerol se ve afectada significativamente por la concentración de catalizador (valor p: 0,0002), la temperatura (valor de p: 0,0002), y la interacción entre estos dos factores (valor p: <0,0001). La interacción entre la temperatura y concentración de catalizador es el factor con mayor efecto. Por ejemplo, para la concentración de catalizador de 1,5% p/p, un incremento en la temperatura de 130 °C a 150 °C causa una disminución de la temperatura de transición vítrea de -8,6 °C a -25,3 °C. Por otro lado, a una concentración de catalizador de 5,2% p/p y el mismo cambio de temperatura, la temperatura de transición vítrea aumentó de -18,6 °C a -8 °C. Una tendencia similar se encontró a temperaturas fijas de 130 °C y 150 °C, variando la concentración de catalizador de 1,5% p/p a 5,2% p/p. A 130 °C se encontró que la temperatura de transición vítrea tiende disminuir, mientras que variando la concentración de catalizador de 1,5% p/p a 5,2% p/p para 150 °C la temperatura de transición vítrea tiende a aumentar, lo que evidencia la interacción entre los factores.

La temperatura de transición vítrea del Poliglicerol depende de dos factores: la estructura ramificada del polímero y la cantidad de grupos hidrófilos -OH. Se ha reportado que un aumento en la ramificación de polímeros lleva una restricción de la movilidad segmentaria que aumenta la temperatura de transición vítrea [25]. Del

mismo modo, los grupos hidrófilos en la estructura química de polímeros, como los grupos -OH, capaces de formar enlace de hidrógeno, afectan la temperatura de transición vítrea [26, 27]. Teniendo en cuenta lo anterior, se puede afirmar que la concentración de catalizador y la temperatura influyen de forma opuesta el número de hidroxilo de poliglicerol y la ramificación.

Cuando el número de hidroxilo del poliglicerol disminuye, las ramificaciones aumentan, existiendo una competencia en el impacto de estos sobre la temperatura de transición vítrea de poliglicerol. Por ejemplo, en la concentración de catalizador de 5,2%, un cambio de temperatura de 130 °C a 150 °C, disminuye el número de hidroxilo de 566 mg poliglicerol KOH/g a 390 mg KOH/g pero aumenta las ramificaciones del poliglicerol del 2,2% al 29,9%. En este caso, la ramificación de poliglicerol tiene más impacto en la temperatura de transición vítrea ya que aumenta desde -18 °C a -8 °C. Por otro lado, a temperatura fija de 130 °C, un cambio de concentración de catalizador de 1,5% a 5,2% disminuye índice de hidroxilo de poliglicerol de 610 mg a 566 mg KOH/g y el cambio de ramificación de poliglicerol es insignificante desde 2% a 2,2%. Por lo tanto, en este caso, el número de hidroxilo de poliglicerol tiene más impacto disminuyendo poliglicerol temperatura de transición vítrea de -8,6 a -18,6 °C.

De acuerdo a lo anterior, se puede deducir que el aumento en a temperatura de síntesis del material favorece la obtención de poliglicerol con mayor temperatura de transición vítrea, es decir polímeros con mayor ramificaciones. Lo anterior debido a que para una concentración de catalizador fija de 5,2% el cambio de Tg es de -18,6 -8 y 4,17 °C para temperaturas de síntesis de 130, 150 y 170 °C, respectivamente.

En la Tabla 1.6 se presentan las características del poliglicerol a diferentes condiciones de síntesis donde se ve de forma general como los cambios en las condiciones de reacción cambian las propiedades estructurales, de funcionalidad y térmicas del polímero final.

Tabla 1.6 Características del Poliglicerol a diferentes condiciones de síntesis

T [°C]	Catalizador [% p/p]	-CH ₂ OH Unidades terminales [%]	-CHOH-, -CH ₂ -O- Grupos hidroxilo secundarios y cadenas de poliéter [%]	-CH-O- Ramificaciones [%]	Mw [Da]	Número de hidroxilo [mg KOH/g]	T _{g1} * [°C]	T _{g2} ** [°C]
130	1.5	46.1	51.8	2.0	2987.2	610.4	-54	-8.6
130	5.2	50.1	47.7	2.2	2976.2	566.1	-58	-8.6
150	1.5	30.6	61.1	8.3	2978.2	525.8	-70	-5.3
150	5.2	14.2	55.9	29.9	3012.4	390.1	-58	-8

* Temperatura de transición vítrea reportada en el primer calentamiento; ** Temperatura de transición vítrea reportada en el segundo calentamiento

1.4 CONCLUSIONES

Se obtuvieron nuevos conocimientos sobre el efecto de las condiciones de síntesis de la producción de poliglicerol a partir de glicerol en la morfología de poliglicerol final, peso molecular, polidispersidad, propiedades térmicas y funcionalidad. La variación en temperatura y la concentración de catalizador de la síntesis permiten la síntesis de poliglicerol con los parámetros específicos que determinan las aplicaciones finales del poliglicerol. El aumento de la temperatura de la síntesis disminuye unidades de poliglicerol -OH terminal, aumenta cadenas de poliéter de poliglicerol y grupos hidroxilo pendientes, aumenta la ramificación de poliglicerol, y disminuye el número de hidroxilo de poliglicerol. En general, el impacto de la temperatura de la síntesis en la morfología y funcionalidad se intensifica significativamente en mayor concentración de catalizador. Los cambios en la morfología de poliglicerol y funcionalidad afectan temperatura de transición vítrea debido a cambios en poliglicerol de ramificación grado y el número de hidroxilo. Además, el peso molecular y la polidispersidad del poliglicerol no se vieron afectados significativamente por las variaciones en la temperatura y la concentración de catalizador durante el proceso de síntesis.

Con la anterior para la presente investigación se seleccionan las condiciones de reacción de los niveles altos del diseño de experimentos (170 °C y 5.2 %p/p) para de esta manera garantizar la obtención de un polímero con ramificaciones.

1.5 BIBLIOGRAFÍA

1. Salehpour, S., C.J. Zuliani, and M.A. Dubé, *Synthesis of novel stimuli-responsive polyglycerol-based hydrogels*. European Journal of Lipid Science and Technology, 2012. **114**(1): p. 92-99.
2. Yang, X. and L. Liu, *Synthesis and characterization of novel polyglycerol hydrogels containing L-lactic acid groups as pendant acidic substituents: pH-Responsive polyglycerol-based hydrogels*. Journal of Applied Polymer Science, 2009. **112**(6): p. 3209-3216.
3. Oudshoorn, M.H., et al., *Synthesis and characterization of hyperbranched polyglycerol hydrogels*. Biomaterials, 2006. **27**(32): p. 5471-5479.
4. Gülseren, İ. and M. Corredig, *Interactions between polyglycerol polyricinoleate (PGPR) and pectins at the oil-water interface and their influence on the stability of water-in-oil emulsions*. Food Hydrocolloids, 2014. **34**: p. 154-160.
5. Matsumiya, K., et al., *Diglycerol esters of fatty acids promote severe coalescence between protein-stabilized oil droplets by emulsifier-protein competitive interactions*. Food Hydrocolloids, 2014. **42**: p. 397-402.
6. Thengarai, V.S., J. Keilitz, and R. Haag, *Hyperbranched polyglycerol supported ruthenium catalysts for ring-closing metathesis*. Inorganica Chimica Acta, 2014. **409**: p. 179-184.
7. Boudou, J.-P., et al., *Hyperbranched polyglycerol modified fluorescent nanodiamond for biomedical research*. Diamond and Related Materials, 2013. **38**: p. 131-138.
8. Höger, K., et al., *Polyglycerol coatings of glass vials for protein resistance*. European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, 2013. **85**(3): p. 756-764.
9. Steinhilber, D., et al., *Surfactant free preparation of biodegradable dendritic polyglycerol nanogels by inverse nanoprecipitation for encapsulation and release of pharmaceutical biomacromolecules*. Journal of Controlled Release, 2013. **169**(3): p. 289-295.
10. Ayoub, M. and A.Z. Abdullah, *Critical review on the current scenario and significance of crude glycerol resulting from biodiesel industry towards more sustainable renewable energy industry*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2012. **16**(5): p. 2671-2686.
11. Wilms D., S.S.-E., Frey H. , *Hyperbranched Polyglycerols: From the Controlled Synthesis of Biocompatible Polyether Polyols to Multipurpose Applications*. CCOUNTS OF CHEMICAL RESEARCH, 2010. **43**(1): p. 129-141.
12. Sunder A., H.R., Frey H., and Muhaupt R. , *Controlled Synthesis of Hyperbranched Polyglycerols by Ring-Opening Multibranching Polymerization*. Macromolecules 1999. **32**: p. 4240-4246.
13. Rokicki, G., et al., *Hyperbranched aliphatic polyethers obtained from environmentally benign monomer: glycerol carbonate*. Green Chemistry, 2005. **7**(7): p. 529.
14. Salehpour, S. and M.A. Dubé, *Towards the Sustainable Production of Higher-Molecular-Weight Polyglycerol*. Macromolecular Chemistry and Physics, 2011. **212**(12): p. 1284-1293.

15. Martin, A. and M. Richter, *Oligomerization of glycerol - a critical review*. European Journal of Lipid Science and Technology, 2011. **113**(1): p. 100-117.
16. Sivaiah, M.V., et al., *Recent developments in acid and base-catalyzed etherification of glycerol to polyglycerols*. Catalysis Today, 2012. **198**(1): p. 305-313.
17. Stephanie Cassel, C.D., Thierry Benvegnu, Patrick Chaimbault, and D.P. Michel Lafosse, and Patrick Rollin., *Original Synthesis of Linear, Branched and Cyclic Oligoglycerol Standards*. European Journal of Organic Chemistry, 2001: p. 875-896.
18. Voit, B., *Hyperbranched polymers—All problems solved after 15 years of research?* Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2005. **43**(13): p. 2679-2699.
19. Pirrung, F., E. Loen, and A. Noordam. *Hyperbranched polymers as a novel class of pigment dispersants*. in *Macromolecular Symposia*. 2002. Wiley Online Library.
20. BRAVO, C.y.S.L., *Síntesis y caracterización de hidrogeles de políglicerol utilizando una mezcla de ácido cítrico y ácido oleico como agente entrecruzante*, in *Escuela de Ingeniería Química 2014*, Universidad Industrial de Santander. p. 76.
21. SILVA, S.y.T., *Carlos Síntesis y caracterización de un oilgel a partir de políglicerol*, in *Escuela de Ingeniería Química 2014*, Universidad Industrial de Santander. p. 65.
22. Mariusz L. Maminski, R.S., Pawel Parzuchowski., *Hyperbranched Polyglycerols with bisphenol A core as glycerol-derived components of polyurethane wood adhesives*. . BioResources 2012. **72**(2): p. 1440-1451.
23. Kamoun, E.A., et al., *Poly (vinyl alcohol)-alginate physically crosslinked hydrogel membranes for wound dressing applications: Characterization and bio-evaluation*. Arabian Journal of Chemistry, 2013.
24. Gupta, J., C. Nunes, and S. Jonnalagadda, *A molecular dynamics approach for predicting the glass transition temperature and plasticization effect in amorphous pharmaceuticals*. Mol Pharm, 2013. **10**(11): p. 4136-45.
25. Qi Zhu, J.W., Chunlai Tu, Yunfeng Shi, Lin He, Ruibin Wang, Xinyuan Zhu and Deyue Yan *Role of Branching Architecture on the Glass Transition of Hyperbranched Polyethers*. The Journal of Physical Chemistry B, 2009. **113**: p. 5777–5780.
26. Khalyavina, A., L. Häußler, and A. Lederer, *Effect of the degree of branching on the glass transition temperature of polyesters*. Polymer, 2012. **53**(5): p. 1049-1053.
27. Chen, X., L. Sztandera, and H.M. Cartwright, *A neural network approach to prediction of glass transition temperature of polymers*. International Journal of Intelligent Systems, 2008. **23**(1): p. 22-32.

2 Modificación del poliglicerol mediante reacciones de esterificación con ácidos grasos

2.1 INTRODUCCIÓN

El poliglicerol es un líquido, soluble en agua, no volátil a temperatura ambiente y altamente viscoso. Químicamente el poliglicerol está compuesto por una estructura central inerte a base de enlaces éter y un número abundante de grupos hidroxilo terminales, los cuales confieren al material propiedades altamente polares [1, 2]. Por si solo este polímero no es capaz de estabilizar sistemas, sin embargo la alta funcionalidad y reactividad de los grupos hidroxilo son la base para la formación de estructuras más complejas.

En términos de aplicaciones, se ha reportado que la modificación del número y tipo de grupos funcionales en polímeros ramificados, como el poliglicerol, es esencial para el control de su solubilidad, compatibilidad, reactividad, estabilidad térmica, la adhesión a diversas superficies, así como propiedades electroquímicas y de luminiscencia [3]. Por lo tanto, estas modificaciones estructurales proporcionan una poderosa herramienta para el diseño de materiales más complejos con aplicaciones específicas. Para el caso del poliglicerol se han reportado aplicaciones como hidrogeles [4, 5], soportes para catalizadores [6], y aplicaciones biomédicas en la encapsulación de macromoléculas farmacéuticas [7]. Adicionalmente, a partir de poliglicerol proveniente de glicidol, se está investigando en la obtención polímeros anfifílicos [8, 9].

El grupo de investigación en Polímeros de la Universidad Industrial de Santander, ha venido desarrollando una serie de investigaciones enfocadas al uso del glicerol para la obtención de poliglicerol y de materiales poliméricos más complejos a partir de este tales como hidrogeles y oilgeles [10]. Continuando con la búsqueda de aplicaciones para el poliglicerol la presente investigación se enfoca en la obtención de moléculas anfifílicas. Estas desde el punto de vista fisicoquímico, presentan una dualidad polar-apolar. La parte polar o hidrófila contiene heteroátomos como O, S, P o N que pueden encontrarse en

grupos alcohol, ácido, sulfato, sulfonato, fosfato, amina, amida, etc., y la parte apolar o hidrófoba es en general un grupo hidrocarbonado de tipo alquil o alquilbenceno [11].

La motivación que se tiene para obtener moléculas anfifílicas se basa principalmente en la aplicación como aditivos en la obtención de mezclas asfálticas tibias. Ya que según lo reportado, la mayoría de los aditivos químicos comerciales usados con este fin están caracterizados por la presencia de emulsificantes [12]. Estos actúan como estabilizadores de los asfaltenos, responsables de la resistencia al flujo, mejorando la trabajabilidad del asfalto [13]. Adicional a lo mencionado, este tipo de moléculas puede tener una amplia gama de aplicaciones tecnológicas por su capacidad de modificar propiedades interfaciales y aumentar la compatibilidad entre dos fases [14]. Entre sus usos más comunes se encuentran los jabones, detergentes, dispersantes, emulsificantes, espumantes, bactericidas, inhibidores de corrosión, antiestáticos, entre otros [15-17].

La evaluación del PGE se hace por medio de la formación de emulsiones agua/aceite estables, lo que da una una visión de su posible comportamiento al ser usado como aditivo en la producción de MAT. Las emulsiones son una clase de sistemas dispersos formados por la homogeneización o dispersión de dos líquidos inmiscibles, en el que uno de ellos se encuentra distribuido de forma discontinua en el seno del otro, a los que respectivamente se les llama fase dispersa y fase continua [18, 19]. En la mayoría de las emulsiones una de las fases es acuosa y la otra un aceite. Cuando la fase dispersa es el aceite, se les llama emulsiones de aceite en agua O/W y las emulsiones con agua como fase dispersa se conocen como emulsiones de agua en aceite W/O. Las emulsiones pueden estabilizarse por medio de agentes tensioactivos o por polímeros anfifílicos [17]. Para el caso del asfalto, es considerado un sistema coloidal en donde la fase continua son los maltenos y la fase dispersa son los asfaltenos, los cuales al aglomerarse causan resistencia al flujo.

Varios estudios han reportado la obtención de este tipo de moléculas a partir de estructuras poliméricas, así por ejemplo, Salminen A. y demás autores sintetizaron copolímeros anfifílicos de bloque a través de la reacción de apertura de anillo entre el 2-(1octadecenilo) anhídrido succínico y los grupos hidroxilo terminales del polietilenglicol a temperatura elevada y sin emplear disolvente o catalizador [20]. La facilidad de síntesis y

la naturaleza hidrófila/hidrófoba de este tipo de copolímeros los hacen de gran interés como modificadores de superficie. Bing Yu y colaboradores desarrollaron materiales poliméricos anfífilos con adsorción selectiva de moléculas huésped y analizaron sus interacciones [21]. Estos materiales son ampliamente utilizados para aplicaciones en biomedicina y en biociencia, ya que, basándose en su capacidad pueden utilizarse para permitir la liberación temporal controlada de fármacos. Por otra parte, Chen S. y otros autores obtuvieron un poliéster anfílico de alto peso molecular a partir de un diácido y un diol mediante policondensación por fusión, encontrando termosensibilidad del polímero en agregación en agua [22].

En este capítulo la pregunta que se plantea es: ¿Es posible obtener un material de carácter anfílico a partir de poliglicerol?. El poliglicerol es una macromolécula que contiene gran cantidad de grupos hidroxilo, unidos por un enlace éter, que lo convierten en un material altamente polar [1]. Al reaccionar con ácidos grasos mediante una reacción de esterificación, algunos de los grupos hidroxilo del poliglicerol son sustituidos por las cadenas hidrocarbonadas de los ácidos grasos proporcionando la parte no polar dentro del nuevo material Figura 2.1.

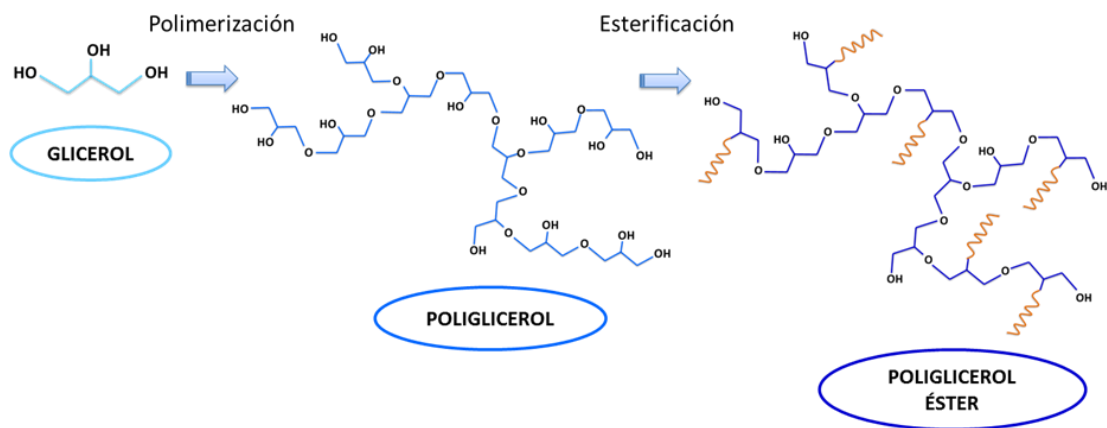


Figura 2.1. Síntesis de poliglicerol y posterior funcionalización mediante reacciones de esterificación con ácidos grasos libres

La esterificación de poligliceroles con ácidos grasos proporciona una mezcla cuya composición y propiedades varían según las características de los ácidos empleados, el grado de esterificación del PG y el grado de polimerización del glicerol, generándose productos que van desde muy solubles en agua a muy solubles en compuestos no polares [3, 23]. El carácter anfifílico de sus moléculas hace a los poliglicerol éster especialmente adecuados para la estabilización de dispersiones de dos fases tales como emulsiones o suspensiones. Por otra parte, la naturaleza compleja de los ésteres de poliglicerol aún requiere de investigaciones más amplias para una mejor comprensión y optimización de su funcionalidad [24].

Vasil y colaboradores sintetizaron ésteres de poliglicerol (obtenido a partir de glicidol, monómero tóxico) mediante esterificación parcial de poligliceroles hiperramificados con cloruros de ácidos grasos, para obtener estructuras anfifílicas y estudiar su comportamiento en soluciones acuosas [25]. Martijn Q. Slagt y demás autores, polimerizaron glicidol por polimerización aniónica ramificada con apertura de anillo, dando lugar a la formación de poligliceroles hiperramificados altamente hidrófilos [8]. Posteriormente esterificaron cierta fracción de los poligliceroles obtenidos con cloruro de palmitoil para producir nanocápsulas molecularmente anfifílicas. Estas nanocápsulas son solubles en disolventes orgánicos apolares y pueden ser utilizadas para encapsular dentro de ellas complejos hidrófilos de metales de transición de forma no covalente. Sin embargo, si se tienen en cuenta consideraciones ambientales, estas estrategias de polimerización son menos atractivas que la esterificación directa de glicerol.

Por otro lado, se ha estudiado la obtención de ésteres derivados de glicerol y ácidos grasos, obtenidos a partir de la esterificación directa de ácidos grasos con glicerol [26]. Una de las investigaciones realizadas ha sido la de Macierzanka y Szeląg [27], quienes evaluaron la cinética de esterificación de glicerol con cuatro ácidos grasos (laúrico, $C_{12:0}$; mirístico, $C_{14:0}$; palmítico, $C_{16:0}$ y esteárico, $C_{18:0}$). Estos autores concluyen que tanto el incremento en la temperatura como en la concentración de catalizador aumenta la tasa de esterificación; mientras que el incremento en la longitud de la cadena del ácido graso hace que la tasa de esterificación disminuya.

Continuando con el desarrollo de este campo de acción, se propone evaluar tres variables específicas en la obtención de esteres de poliglicerol (PGE): el grado de esterificación o relación OH: COOH que denota la relación molar grupos hidroxilo del poliglicerol: ácidos carboxílicos de los ácidos grasos, longitud de la cadena del ácido graso empleado y presencia o no de una insaturación en la cadena del ácido. Para esto se plantean dos diseños de experimentos. Inicialmente, se plantea el estudio del efecto longitud de cadena sobre las propiedades anfífilas del PGE, para esto se emplean el ácido hexanoico (AH, C=6), ácido decanoico (AD, C=10) comparados con el ácido esteárico (AE, C=18), evaluando también la relación molar OH/COOH. Consecuentemente se evalúa la esterificación ácido oleico (AO) y ácido esteárico (AE), el primero monoinsaturado y el segundo saturado, ambos con cadena de 18 carbonos. Aunque estos dos ácidos presentan la misma longitud de cadena, Fernández y colaboradores [35] reportaron que la presencia de la insaturación en el ácido oleico causa cambios significativos en las propiedades finales de los materiales obtenidos a partir de estos.

La variable de respuesta de los diseños de experimentos es la capacidad del material para estabilizar sistemas aceite-agua. Para caracterizar el PGE se realizan análisis de espectroscopia infrarroja, calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA), y para su evaluación como emulsificante se mide el potencial z mediante dispersión de luz dinámica (DLS) además del tiempo de rompimiento de la emulsión.

2.2 MATERIALES Y MÉTODOS

2.2.1 Materiales

La experimentación se realiza usando glicerol al 85% v/v, ácido sulfúrico con pureza del 95% (Merck), ácido esteárico con pureza del 97% adquiridos de Merck y ácido oleico comercial (Laboratorios León).

2.2.2 Desarrollo experimental

Las dos reacciones, polimerización y esterificación, se llevan a cabo en el mismo reactor, ocurriendo primero la polimerización y a continuación la esterificación bajo el efecto del mismo catalizador. Se utiliza el reactor presentado en el capítulo anterior, retomando las condiciones de síntesis establecidas en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1 Condiciones de polimerización

Condiciones de reacción	Datos
Glicerol seco	20 mL
Catalizador	5,2 % p/p
Tiempo de polimerización	4 min
Temperatura	170°C

Dentro del estudio de la obtención de moléculas anfifílicas mediante la esterificación se plantean dos análisis específicos:

- Efecto de la proporción y de la longitud de cadena del ácido empleado: para esto se plantea un diseño de experimentos factorial 3^3 , cuyas variables a evaluar son el tipo de ácido (ácido hexanóico (AH, C=6), ácido decanóico (AD, C=10) comparados con el ácido esteárico (AE, C=10)) y la relación molar OH/COOH (1:0,2 / 1:0,5 / 1:0,8).
- Efecto de la proporción, de la temperatura de reacción y de presencia de una insaturación en la cadena del ácido graso: para desarrollar el proceso se plantea un diseño de experimentos 2^3 . Los factores a evaluar son el tipo de ácido (ácido oleico (AO, insaturado) y ácido esteárico (AE, saturado)), la temperatura de esterificación (170 °C / 130 °C) y la relación molar OH/COOH (1:0,8 / 1:0,2).

2.2.3 Caracterización

Una vez lavados los productos de reacción de polimerización y esterificación se analizaron utilizando espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) para identificar grupos funcionales. Los espectros infrarrojos se obtuvieron en el modo de transmitancia en un espectrómetro Thermo Scientific (Nicolet 1550 FT- IR).

Las temperaturas de transición vítrea se obtuvieron utilizando calorimetría diferencial de barrido (DSC) mediciones realizadas en un DSC, TA Instruments Inc. (EE.UU.). Las muestras se sometieron a dos métodos de calentamiento con el siguiente programa de temperatura: primer calentamiento de -80 a 200 °C a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min; posteriormente, enfriar a -90 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, y finalmente, una segunda rampa de calentamiento de -90°C a 400°C a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min. Todas las mediciones se realizaron en atmósfera de nitrógeno de 50 mL/min.

La estabilidad térmica de los materiales se determinaron mediante análisis termogravimétrico TGA realizadas con la Balanza Termogravimétrica Discovery TGA 1-0207. Se empleó un rango de temperatura de 27 a 600°C con velocidad de calentamiento de 10°C/min, en atmósfera de nitrógeno a razón de 5 ml/min a fin de evitar degradación termo oxidativa.

Para la evaluación de las propiedades anfífilas del PGE se realizaron mediciones del potencial z a emulsiones preparadas con los polímeros sintetizados. Las emulsiones se preparan usando como fases acuosa y oleosa agua destilada y aceite de palma variando la relación agua/aceite (10/90; 50/50; 90/10), tomando 10% p/v (con respecto al volumen total de la emulsión) de PGE como emulsificante. Mediante el uso de un equipo DLS Zetasizer nano ZS 90 Malvern con celdas de poliestireno se determinó el potencial Z De cada emulsión preparada se toman 5 ml y se diluye en 150 ml de agua destilada, se miden tanto el índice de refracción como el valor de absorbancia de cada una de ellas y se disponen en las celdas plásticas para realizar la medición de potencial zeta.

2.3 ANÁLISIS DE RESULTADOS

2.3.1 Efecto de la proporción y la longitud de cadena del ácido graso

Se realizaron análisis para todos los productos de reacción obtenidos a partir del diseño experimental por medio de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR). En la Figura 2.2 se presenta los espectros de FT- IR de los poligliceroles éster (PEG) obtenidos con ácido decanóico a diferentes relaciones OH: COOH: 1:0,2 – 1:0,5 – 1:0,8 y su comparación con el poliglicerol sin modificar. Se puede observar la banda característica del grupo hidroxilo O-H en la región comprendida entre 3679 y 3000 cm^{-1} , además del grupo éter C-O comprendido en el rango de 1200 a 850 cm^{-1} , estos enlaces son característicos de la estructura central del PG. También se distingue una región que abarca un rango de 3000 a 2846 cm^{-1} , correspondiente al grupo C-H que describe las cadenas carbonadas de los ácidos grasos. A una longitud de onda de 1739 cm^{-1} se encuentra el grupo funcional C=O que representa los enlaces éster que se producen a partir de la reacción de esterificación.

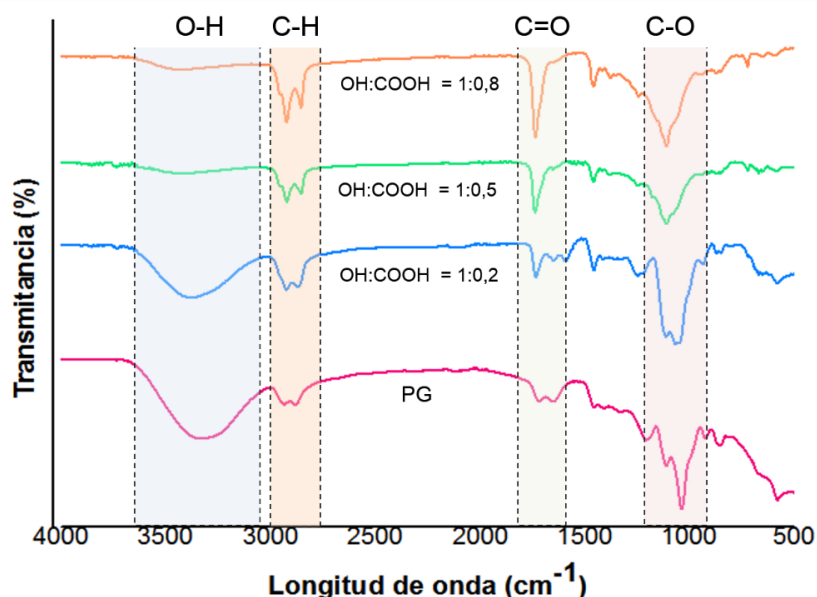


Figura 2.2 Espectros de FT- IR de los productos de reacción de la esterificación del poliglicerol con ácido decanóico a diferentes relaciones OH: COOH: 1:0,2 – 1:0,5 – 1:0,8 y su comparación con el poliglicerol sin modificar

En comparación con el espectro del PG, en los de PGE se observa que a mayor relación OH: COOH aumenta la intensidad de la banda C=O y la banda C-H ocurriendo al mismo tiempo una disminución de la banda del grupo O-H. Esto, porque en la reacción de esterificación los grupos OH reaccionan para formar enlaces éster y, por ende, se agregan cadenas hidrocarbonadas a la estructura del nuevo compuesto, aumentando el grupo C-H y disminuyendo los grupos O-H libres del polímero.

Para el caso de esterificación con ácido hexanóico y esteárico se encontró que los espectros tienen un comportamiento similar, notándose que al aumentar la longitud de la cadena del ácido graso también aumenta la intensidad de la banda C-H. Adicional a esto, se encontró que a medida que aumenta la longitud de cadena, para una misma relación molar, la intensidad del pico éster disminuye significando probablemente la baja conversión para altas longitudes de cadena. Este comportamiento puede ser atribuido a un efecto estérico, el cual es un obstáculo que reduce la densidad de electrones en la región intermolecular y perturba las interacciones de unión. Por lo tanto, como la cadena de los ácido carboxílico aumenta de tamaño, su efecto estérico aumenta también [28]

Mediante estos resultados se puede concluir que la reacción con los tres ácidos se dio satisfactoriamente, ya que la reacción de esterificación entre los grupos OH del PG y los COOH de los ácidos grasos se observa en la señal 1739 cm^{-1} (C=O). Además se confirma la obtención de moléculas anfifílicas, dada la presencia de los grupos funcionales O-H (polar) y C-H (no polar), los cuales describen la dualidad característica de una molécula anfifílica. De esta molécula también se puede decir que es no-iónica debido a que en presencia de agua, los grupos hidroxilo presentes, no suelen formar iones.

2.3.1.1 Temperatura de transición vítrea del poliglicerol éster

Como se realizó en el capítulo anterior, el método de calentamiento está constituido por un calentamiento - enfriamiento - calentamiento con el fin de borrar la historia térmica del material y reportar la temperatura de transición vítrea propia

de la estructura. En la Figura 2.3 se presentan los termogramas DSC para el PGE sintetizado con ácido esteárico, decanóico y hexanóico a una relación OH: COOH= 1:0,5, encontradas en el segundo calentamiento.

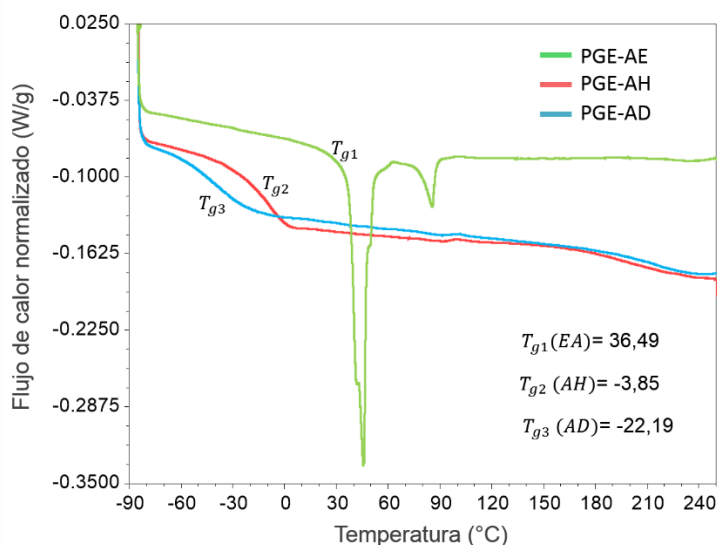


Figura 2.3 Termogramas DSC para el poliglicerol éster sintetizado con ácido esteárico, decanóico y hexanóico a una relación OH: COOH= 1:0,5, encontradas en el segundo calentamiento

Se observa que el PGE con AE presenta dos picos, siendo ambos picos de fusión. Por lo anterior, se puede decir que el polímero probablemente tenga una estructura de características amorfas y cristalinas debido a la organización interna de las largas cadenas del ácido [29]. Esta cristalinidad, conlleva a que se comporte de manera similar a la reticulación, causando un aumento en la temperatura de transición a través de su efecto restrictivo sobre el movimiento segmentario de las cadenas poliméricas [30]. Por lo anterior, la T_g es alta y coincide donde empieza a formarse el primer pico fusión, lo cual se comprobó en la curva de enfriamiento de la secuencia empleada. Para el caso de los PGE sintetizados con AH y AD se observa la temperatura de transición vítrea, demostrando la presencia de componentes completamente amorfos.

En la Tabla 2.2 se presentan las transiciones vítreas encontradas para todos los materiales sintetizados. Se observa que la T_g del PG (-2 °C) es mayor que las T_g

de los ésteres de poliglicerol con AH, AD y menor a la T_g del polímero con AE, demostrando que la adición de cadenas hidrocarbonadas en diferentes proporciones a la estructura del poliglicerol por medio de reacción de esterificación proporciona el desplazamiento de las temperaturas de transición vítrea. Sin embargo, se observa que no se presenta la misma tendencia para todos los ácidos.

Para el ácido hexanóico, la temperatura de transición es directamente proporcional al aumento en la relación OH/COOH, es decir a medida que hay más cadenas presentes en la estructura del polímero mayor es la transición vítrea, teoría que coincide con lo reportado por Sander, Bauer [31]. Sin embargo, para el AD y AE ocurre lo contrario, probablemente estas diferencias se deban a lo reportado en el capítulo anterior, en donde se encontró que la transición vítrea de los materiales no depende solamente de la estructura, en este caso de la longitud de las cadenas, sino también de la funcionalidad aportada por los OH los cuales forman puentes de hidrógeno haciendo que la T_g disminuya. De esta manera, existe una competencia entre estos dos fenómenos, la cual se observa de forma significativa en los ácidos de mayor longitud de cadena [32].

Tabla 2.2 Temperaturas de transición vítrea para los PGE sintetizados con diferentes ácidos (ácido hexanóico, decanóico y esteárico) y a diferente relación OH: COOH (1:0,2 - 1:0,5 - 1:0,8).

Temperatura de transición vítrea (°C)			
Compuesto	Relación OH/COOH		
	1:0,2	1:0,5	1:0,8
PGE (AH)	-20,88	-3,85	-3,58
PGE (AD)	-2,84	-22,19	-53,01
PGE (AE)	37,04	36,49	35,69

2.3.1.2 Estabilidad térmica del poliglicerol éster

En la Figura 2.4 A se muestran los termogramas para el PGE sintetizado a la relación OH: COOH de 1:0,5 con ácido hexanóico, decanóico y esteárico. En los

tres termogramas se distinguen zonas de pérdidas de peso importantes, denotadas por los cambios de pendiente que presentan las curvas. La primera pérdida de peso I es probablemente consecuencia de la evaporación de agua asociada a la estructura del material; además del glicerol que no se consumió en la polimerización. Para esta primera etapa, se observa que la variación de la longitud de cadena tiene un efecto significativo sobre el cambio del térmico de los materiales. Teniendo en cuenta que la historia térmica del material tiene efecto sobre su comportamiento, se puede decir que la liberación del agua asociada al material se ve influenciada no solo por la presencia de los OH si también por la variación de la afinidad de los ácidos grasos al agua (AH>AD>AE).

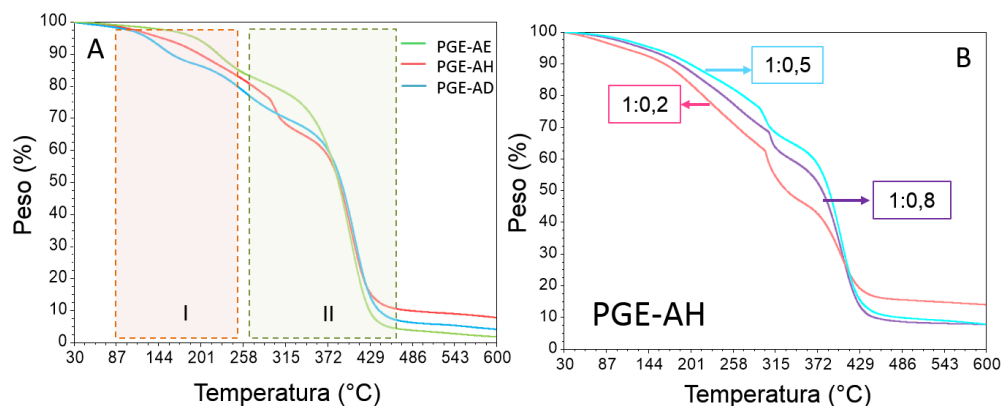


Figura 2.4 A. Termogramas TGA para el poliglicerol éster sintetizado con ácido esteárico, decanóico y hexanóico a una relación OH: COOH= 1:0,5 **B.** Termograma TGA para el poliglicerol éster sintetizado con ácido hexanóico a diferentes relaciones OH: COOH: 1:0,2 – 1:0,5 – 1:0,8

La segunda pérdida de peso II corresponde a la degradación del material. Se puede observar que a una temperatura aproximada de 280 °C, temperatura máxima de trabajo, todos los polímeros comienzan a descomponerse. Aunque las curvas parecen tener el mismo comportamiento, el PGE con AH presenta una pérdida súbita alrededor de los 315 °C, representando probablemente la pérdida del ácido hexanóico debido al rompimiento de los enlace entre este y el Poliglicerol. Esto se pudo comprobar, realizando el análisis TGA del ácido puro.

En general se puede observar que a medida que aumenta la longitud de cadena el polímero es más estable térmicamente. Esto debido a que se requiere mayor energía para llevar a cabo la descomposición total del material, lo que se puede evidenciar con el cálculo del área bajo la curva de la derivada de la pérdida de peso con respecto a la temperatura para este proceso térmico: AH= 52,17, AD= 61,13, AE= 71,19 (% de pérdida de masa)

El efecto de la variación del grado de esterificación sobre la estabilidad térmica se observa en la Figura 2.4 B, donde se presenta los termogramas para el PGE-AH a diferentes relaciones OH: COOH: 1:0,2 – 1:0,5 – 1:0,8. En general se puede observar que a medida que aumenta la relación OH: COOH aumenta la estabilidad del material. Esto puede ser debido a que la presencia de cadenas hidrocarbonadas, y especialmente las de mayor longitud de cadena, en la estructura del Poliglicerol actúan como ramificación llevando a una estructura molecular compacta y térmicamente más estable [32].

2.3.1.3 Balance hidrofílico-lipofílico (HLB)

El balance hidrofílico-lipofílico (HLB), relaciona la naturaleza de una molécula anfifílica y sus propiedades como agente emulsionante; ya que determina la tendencia del material hacia solventes polares y no polares. Tenido en cuenta esto, se determinó teóricamente este parámetro de acuerdo al método de contribución de grupos [33].

En la Figura 2.5 se presentan los valores HLB teóricos calculados para los polímeros obtenidos a diferentes longitudes de cadena (Nº de carbono = 6-10-18) y diferentes relaciones OH: COOH (1:0,2 - 1:0,5 - 1:0,8) referido como grados de esterificación (0,2 - 0,5 - 0,8). Para valores HLB en el rango 10-20 son considerados emulsificantes hidrofílicos, es decir con tendencia a formar emulsiones donde la fase polar está en mayor proporción que la fase no polar (O/W), contrario a lo que ocurre para valores entre 0-10 donde se tienen a formar donde la fase apolar esta en mayor proporción (W/O) [34]. Teniendo en cuenta lo anterior, se puede observar una clara tendencia que a mayor longitud de cadena y

grado de esterificación disminuye el valor HLB, es decir más apolar es el polímero. Por lo tanto estos materiales tienden a estabilizar emulsiones W/O. Resultados similares fueron encontrados en el estudio de esteres de triglicéridos, en donde encontraron que una disminución del peso molecular de los ácidos empleados los resulta en un aumento en la naturaleza hidrófila del éster (el valor HLB aumenta) [35].

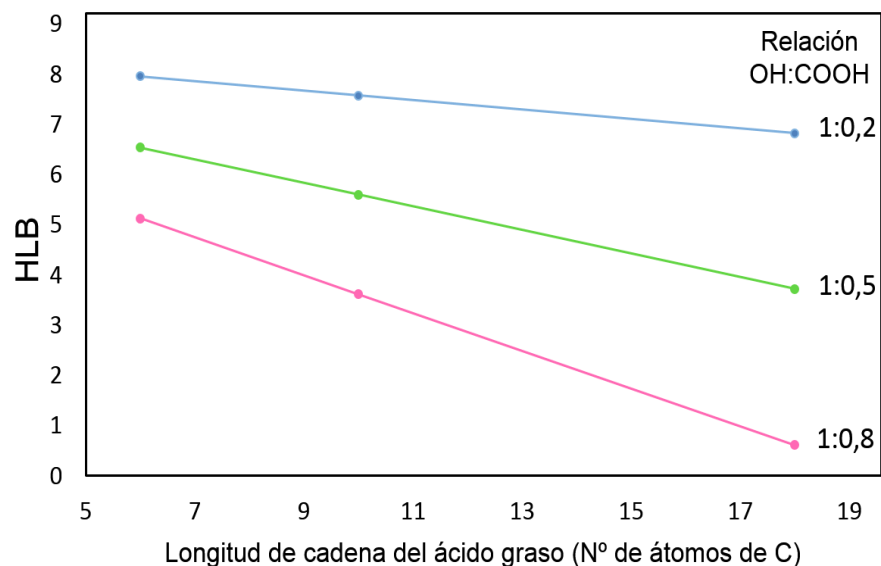


Figura 2.5 Valores HLB teóricos calculados para los polímeros obtenidos a diferentes longitudes de cadena (Nº de carbono = 6-10-18) y diferentes relaciones OH:COOH: 0,2 - 0,5 - 0,8

Sin embargo, el efecto es más significativo a medida que aumenta el grado de esterificación, ya que las diferencias en el valor HLB a bajas longitudes de cadena son menores a las encontradas a altas longitudes de cadenas. Por ejemplo para un grado de esterificación de 0,2 el valor HLB cambia de 8 a 6,8 con el aumento de Nº de carbonos de 6 a 18; sin embargo para un grado de esterificación de 0,8 el cambio de longitud de cadena es más significativo, ya que el valor HLB varía de 5,6 a 0,6.

Para el caso de bajas longitudes de cadena y bajo grado de esterificación (PGE-AH-0,2) se obtuvo teóricamente un valor HLB de 8 significando naturaleza

hidrófoba. Sin embargo, se observa solubilidad en agua lo que lleva a pensar que esta medida teórica no es la más apta para este tipo de material: ramificado y de alto peso molecular. Esta afirmación se soporta en algunos estudios que aseguran que el método HLB tiene poca exactitud para predecir el balance hidrofílico-lipofílico de algunos emulsificantes, ya que no tiene en cuenta el impacto de variables como: la estructura, la concentración en medio de una emulsión, la temperatura, salinidad, y la presencia de alcoholes o co-tensioactivos [36]. Por lo anterior se requiere el uso de otros métodos experimentales como la desviación Hidrofílica-lipofílica (HLD) [37], lo cual se sale del alcance de este trabajo.

2.3.1.4 Evaluación como emulsificante en la estabilización de sistemas agua-aceite

Se prepararon emulsiones agua/aceite a diferentes proporciones (W: O= 10:90 / 50:50 / 90:10) usando como estabilizador los polímeros preparados a una concentración de 10%. A estas emulsiones se le realizó la medición del potencial z, parámetro electrostático importante de las partículas suspendidas en un medio acuoso, como un índice de medida que evalúa la estabilidad de las dispersiones [38]. Si todas las partículas en suspensión tienen potencial zeta más negativo que -30 mV o más positivo que +30 mV, entonces tienden a repelerse entre sí y las partículas no se unen. Sin embargo, si las partículas tienen valores de potencial zeta en el rango de -30 y + 30 mV, no hay fuerza para impedir que las partículas se unan y por lo tanto van a flocular o coagular [39].

En la Figura 2.6 se presentan los resultados del potencial zeta obtenidos a 25°C para las emulsiones preparadas con 10% de PGE obtenido con diferentes ácidos grasos (Hexanóico, Decanóico y esteárico) y diferentes relaciones OH: COOH (1:0,2 – 1:0,5 – 1:0,8). Se puede observar que el PGE modificado con ácido decanóico es el que presenta valores de potencial zeta más negativos en todas las relaciones molares, seguido del PGE con AH y finalmente el PGE con AE. Para el AH y AD se observa que se obtienen emulsiones con potenciales z más negativos cuando el polímero es sintetizado con una relación OH: COOH=0,8, es decir mayor presencia de cadenas hidrocarbonadas.

Esto probablemente sugiere que con el uso de cadenas cortas se requiere alto grado de esterificación para lograr un equilibrio polar-apolar tal que sea capaz de estabilizar una emulsión. Esto tal vez puede suceder porque dichos polímeros tienen en sus estructuras cadenas relativamente cortas (C6 y C10) y al sintetizar PGE a bajas relaciones molares posiblemente no se favorezca el equilibrio entre las partes hidrofílicas e hidrofóbicas, por tanto, no presenta las características necesarias para mantener la estabilidad de un sistema agua-aceite, lo que si puede suceder cuando se esterifica a altas relaciones molares.

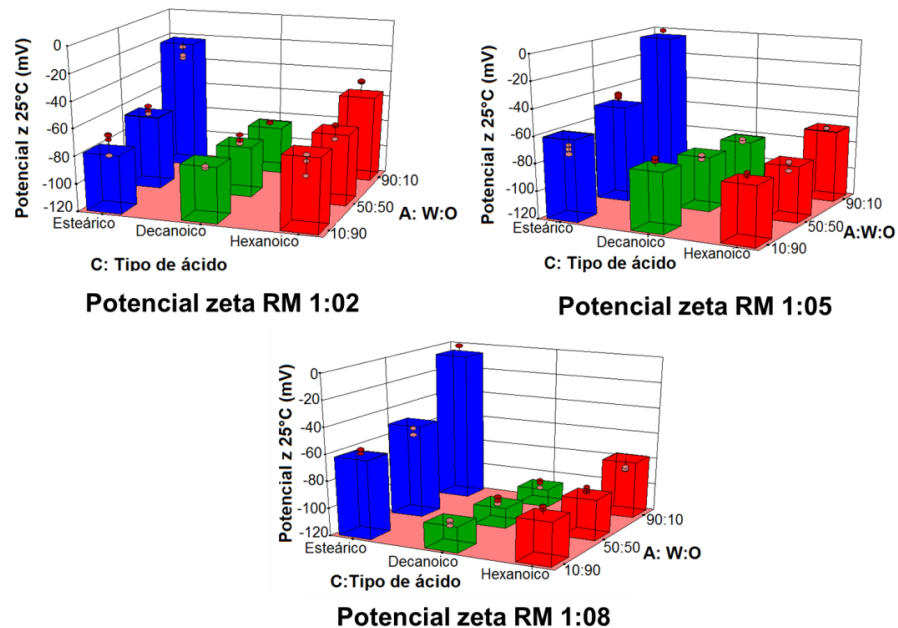


Figura 2.6. Potenciales zeta obtenidos a 25°C para las emulsiones preparadas con 10% de PGE obtenido con diferentes ácidos grasos (Hexanoico, Decanoico y esteárico) y diferentes relaciones OH: COOH (1:0,2 – 1:0,5 – 1:0,8)

Por otro lado, para el AE se observa que el potencial z más negativo (-65 eV) se encuentra en las emulsiones preparadas con una relación W: O=10:90 y un grado de esterificación del polímero de OH: COOH=1:0,2. Es decir, favorece la formación de emulsiones estables cuando hay mayor proporción de aceite y cuando el polímero es esterificado en menor proporción, hecho que se sustenta con el bajo



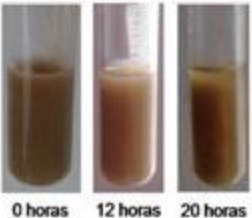
valor HLB, 6. A relaciones OH: COOH =1:0,5 (HLB=3,72) y 1:0,8 (HLB= 0,61) se observa que el potencial zeta para las emulsiones preparadas a la relación W: O= 90:10 es aproximadamente cero, puesto que no se logró formar la emulsión. Lo anterior puede estar relacionado con la extensa longitud de cadena (C18), puesto que al aumentar la relación molar existe una mayor presencia de cadenas carbonadas que proporcionan un desbalance en las propiedades anfílicas del polímero, dando como resultado emulsiones poco estables. Según Duerr y colaboradores ácidos grasos de cadenas largas le confieren al polímero un carácter hidrófobo pronunciado que causa que sea insoluble en agua, por tanto desfavorece la apropiada dispersión del polímero dentro de la emulsión [40].

Con lo anterior, se puede plantear la posible existencia de una relación entre la longitud de cadena del ácido graso y el grado de esterificación para la obtención de emulsiones estables. Lo anterior, debido a que se pudo observar que para cadenas cortas, como las de ácido hexanóico y decanóico, la relación molar que presenta valores de potencial z más negativos es 1:0,8. Mientras que para el ácido esteárico se observa que a bajas relaciones molares (1:0,2), los potenciales z son más negativos en comparación a las demás relaciones. Este comportamiento se apoya en la tendencia encontrada para los valores teóricos de HLB, donde a mayor longitud de cadena y grado de esterificación disminuye el valor HLB, es decir más apolar es el polímero y por tanto favorece la formación de emulsiones W:O.

Con las emulsiones más estables para cada ácido se realizan análisis del tiempo de ruptura como medida de la estabilidad en función de la concentración de PGE. En la Tabla 2.3 se presentan las principales características de las emulsiones más estables teniendo en cuenta el polímero, la relación W: O, la concentración del polímero y la potencial z. Se puede observar que las emulsiones estables por más tiempo se obtiene a un concentración de polímero del 10 %, excepto para la del AE, que requiere 5%. Además, se presenta una relación clara entre el tiempo de ruptura de la emulsión y el potencial z; ya que para los tres casos los tiempos de ruptura más altos para cada concentración de polímero coinciden con el potencial z más bajo.

En cuanto a la desestabilización de las emulsiones, se observa que con el tiempo se da la formación de una capa de agua o de aceite, dependiendo el caso. Sin embargo en ninguna de las emulsiones analizadas se llegó a la separación total de las fases. Para finalizar se puede presumir que el mecanismo por medio del cual estas emulsiones llegan a la ruptura es la coalescencia. Este proceso se da por la fusión de varias gotas para formar gotas más grandes a causa de las colisiones entre partículas, ocasionando una disminución de la interfase líquido/líquido [17].

Tabla 2.3. Principales características de las emulsiones más estables teniendo en cuenta el polímero, la relación W: O, la concentración del polímero y la potencial z, a 25 °C

Características de la emulsión	Evolución	Concentración de polímero (%)	Tiempo de ruptura (min)	Potencial Z (mV)
Polímero: PGE-AH-1:0,8 HLB=5,124 W:O=50:50	PGE=10%  0 horas 8 horas 12 horas	1	3	-68,7
		5	15	-83,1
		10	720 (12 h)	-83,5
Polímero: PGE-AD-1:0,8 HLB=3,62 W:O=90:10	PGE=10%  0 horas 10 horas 24 horas	1	6	-61,3
		5	19	-93,4
		10	1440 (24 h)	-109,7
Polímero: PGE-AE-1:0,2 HLB=6,82 W:O=50:50	PGE=5%  0 horas 12 horas 20 horas	1	18	-50
		5	1200 (20h)	-58,7
		10	19	-51,2

2.3.1.5 Posible mecanismo de estabilización

Teniendo en cuenta la naturaleza no-iónica del PGE, se considera que pueden estar ocurriendo dos mecanismos de estabilización. El primero, y el que principalmente se da, es la repulsión estérica [41], que consiste en la adsorción del polímero sobre la superficie de las partículas presentes en el sistema de emulsión aceite-agua [39]. Al presentar las partículas este recubrimiento polimérico y al irse aproximando una a la otra, a cierta distancia las ramificaciones de los polímeros comienzan a sobreponerse y la densidad del segmento de polímero se incrementa, resultando en una presión osmótica y una energía de interacción repulsiva [42]. El segundo mecanismo es la repulsión electrostática debido a las cargas superficiales que pueden existir incluso en ausencia de emulsificante [43]. Se ha demostrado que la carga eléctrica puede resultar cuando dos líquidos, con diferentes constantes dieléctricas se mezclan, y que el de constante dieléctrica más alta está siempre positivamente cargado, mientras que el otro, de constante dieléctrica más baja, está siempre cargado negativamente [44].

2.3.2 **Efecto de la presencia de una insaturación en la longitud de cadena del ácido graso**

Con el fin de evaluar el efecto de la presencia de una insaturación en la cadena se sintetizó PGE con ácido oleico y ácido esteárico variando la relación OH: COOH (1:0,2 Y 1:0,8) y la temperatura de esterificación (130 y 170 °C). En la Figura 2.7 se presentan los espectros IR correspondientes a el PGE asociado al ácido oleico a una relación OH: COOH= 1:0,8 y temperaturas de 130 y 170 °C, donde se observan los picos característicos analizados en la Figura 2.2 grupo hidroxilo O-H, grupo carbonilo C-H, grupo éster C=O y grupo éter C-O. Sin embargo se observa que la presencia de ésteres se ve favorecida con el aumento de la temperatura, es decir, al aumentar la temperatura de esterificación se observa un incremento en la intensidad de la banda correspondiente al grupo éster C=O, acompañado por la disminución de la intensidad de la banda correspondiente al grupo O-H. Este hecho podría llevar a pensar que la esterificación de PG con AO presenta altas

conversiones a mayores temperaturas, lo cual estaría de acuerdo con lo encontrado por Macierzanca [39] en su estudio de la cinética de esterificación de glicerol con diferentes ácidos grasos.

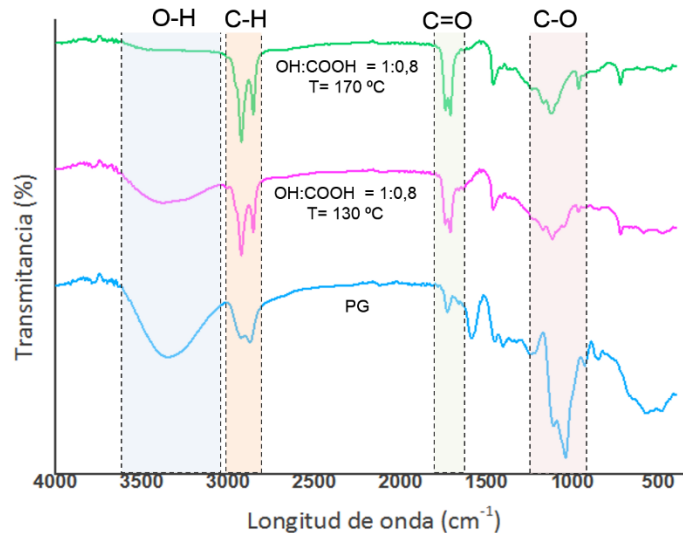


Figura 2.7 Espectros FTIR de PG y PGE sintetizado con ácido oleico a una relación OH: COOH= 1:0,8 y temperaturas de 130 y 170 °C

Las propiedades térmicas de estos materiales fueron analizadas mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA). En general se pudo observar que la presencia de la insaturación en la cadena hidrocarbonada del ácido oleico causa cambios significativos en la temperatura de transición vítrea del material y en su estabilidad térmica. De acuerdo a los resultados DSC, aunque las cadenas hidrocarbonadas presentan la misma longitud, la transición vítrea del PGE-AO es menor a la del PGE-AE, 13,4 °C y 55,9 °C respectivamente. Se encontró que el aumento en la temperatura de esterificación de 130 a 170 °C causa un aumento de la transición vítrea por el PGE-AO, pasando de 13,4 a 19 °C para una relación OH: COOH= 1:0,8. Probablemente esto ocurre debido a la mayor adición de cadenas a la estructura interna del polímero actuando como ramificaciones, las cuales causan aumento en la transición vítrea [32].

Así mismo, con el análisis termogravimétrico se encontró que el PGE obtenido con AE presenta una descomposición más lenta en comparación con el PGE-AO, ya

que en la pérdida de peso asociada a la descomposición de las cadenas internas del material en el rango de 250 a 450 °C el PGE-AE pierde 52% de masa, menor que el encontrado para el PGEA-AO, 77%.

En general, los cambios en las propiedades térmicas probablemente son debidos a la presencia del doble enlace en la estructura química del ácido oleico. Se ha reportado que la presencia de insaturaciones en ácidos grasos enfocados a diferentes aplicaciones, causa un aumento en la flexibilidad de las cadenas lo cual modifica las propiedades térmicas y mecánicas [45]; esto debido principalmente a el punto de fusión de los ácidos grasos, ya que los ácidos grasos insaturados son líquidos a temperatura ambiente y por lo tanto proporcionan mayor movilidad a la estructura.

2.3.2.1 Evaluación como emulsificante en la estabilización de sistemas agua-aceite

En esta sección se prepararon emulsiones con PGE-AO y se comparan los resultados con los encontrados para el ácido esteárico en la sección 2.3.1.4. De acuerdo a lo analizado en la Figura 2.6 para longitudes de cadena altas se favorece la formación de emulsiones donde la fase no polar se presente en mayor proporción, por lo tanto las emulsiones se prepararon con una relación W: O = 10:90.

Se realizó un análisis estadístico para evaluar el efecto de las variables sobre las emulsiones preparadas con ácido oleico. Se encontró que el factor más significativo de es la relación molar OH/COOH (valor-p <0,0001), ya que al formar la emulsión con PGE-AO guardando una relación OH/COOH 1:0,8 se originan valores de potencial z más negativos que los obtenidos en la emulsión con PGE-AO guardando una relación OH/COOH 1:0,2, contrario a lo que ocurre con el PGE-AE. Estudios sobre el efecto de la estructura de los triglicéridos en la formulación de sistemas aceite-agua han demostrado que la presencia de insaturaciones en las cadenas contribuye a la disminución de la hidrofobicidad de la molécula [46]. Probablemente debido a la mayor flexibilidad de la cadena de ácido oleico,

conferida por el doble enlace, es posible que este tenga la capacidad de ubicar mayor número de cadenas en la interfase.

Al comparar el potencial z de las emulsiones preparadas con PGE-AE y PGE-AO se encontró que la presencia de la insaturación favorece la obtención de emulsiones más estables, es decir potenciales más bajos. Ya que cambiar de ácido esteárico a ácido oleico para una relación OH: COOH= 1:0,2 a una temperatura de 170 °C cambia el potencial z de -65,7 mV a -83,6 mV, respectivamente. Para la relación OH: COOH= 1:0,8 el potencial z es de -50 mV para el AE y -89 mV para el AO. Estos cambios probablemente estén relacionados con lo reportado por varios autores, donde concluyen que la insaturación conduce a mayor flexibilidad de las cadenas y por ende mayor movilidad [45, 47].

2.4 CONCLUSIONES

Se obtuvieron nuevos conocimientos sobre la modificación del poliglicerol por medio de la esterificación con ácidos grasos de diferentes características: método de síntesis, caracterización térmica, obteniendo así materiales anfífilos capaces de estabilizar sistemas aceite agua.

La longitud de cadena y el grado de esterificación en la modificación del PG determinan las características finales y por ende las aplicaciones, variando de la formación de emulsiones W/O a emulsiones O/W. Para cadenas cortas, como las de ácido hexanóico y decanóico, bajo grado de esterificación favorece la formación de emulsiones estables; mientras que para el ácido esteárico bajas relaciones molares (1:0,2) llevan a mayores tiempos de ruptura de emulsión y potenciales z más negativos. Este comportamiento se apoya en la tendencia encontrada para los valores teóricos de HLB, donde a mayor longitud de cadena y grado de esterificación disminuye el valor HLB, es decir más apolar es el polímero y por tanto favorece la formación de emulsiones W:O. La presencia de la una insaturación en la cadena del ácido graso, cambia las propiedades finales del polímero, aportando flexibilidad al polímero y por ende estabilidad a las emulsiones.

En el marco de la presente investigación, los polímeros más aptos para ser aplicados en la aditivación de asfalto son los de cadena larga (ácido oleico y

esteárico), ya que el son altamente solubles en componentes no polares y tienden a estabilizar sistemas W/O.

2.5 BIBLIOGRAFÍA

1. Salehpour, S. and M.A. Dubé, *Towards the Sustainable Production of Higher-Molecular-Weight Polyglycerol*. Macromolecular Chemistry and Physics, 2011. **212**(12): p. 1284-1293.
2. Martin, A. and M. Richter, *Oligomerization of glycerol - a critical review*. European Journal of Lipid Science and Technology, 2011. **113**(1): p. 100-117.
3. Seiler, M., *Hyperbranched polymers: Phase behavior and new applications in the field of chemical engineering*. Fluid Phase Equilibria, 2006. **241**(1): p. 155-174.
4. Salehpour, S., C.J. Zuliani, and M.A. Dubé, *Synthesis of novel stimuli-responsive polyglycerol-based hydrogels*. European Journal of Lipid Science and Technology, 2012. **114**(1): p. 92-99.
5. Yang, X. and L. Liu, *Synthesis and characterization of novel polyglycerol hydrogels containing L-lactic acid groups as pendant acidic substituents: pH-Responsive polyglycerol-based hydrogels*. Journal of Applied Polymer Science, 2009. **112**(6): p. 3209-3216.
6. Thengarai, V.S., J. Keilitz, and R. Haag, *Hyperbranched polyglycerol supported ruthenium catalysts for ring-closing metathesis*. Inorganica Chimica Acta, 2014. **409**: p. 179-184.
7. Steinhilber, D., et al., *Surfactant free preparation of biodegradable dendritic polyglycerol nanogels by inverse nanoprecipitation for encapsulation and release of pharmaceutical biomacromolecules*. Journal of Controlled Release, 2013. **169**(3): p. 289-295.
8. Slagt, M.Q., et al., *Encapsulation of hydrophilic pincer-platinum (II) complexes in amphiphilic hyperbranched polyglycerol nanocapsules*. Macromolecules, 2002. **35**(15): p. 5734-5737.
9. Sunder, A., et al., *Molecular nanocapsules based on amphiphilic hyperbranched polyglycerols*. Angewandte Chemie International Edition, 1999. **38**(23): p. 3552-3555.
10. Carolina, A.S., *Synthesis, characterization, and properties evaluation of value-added polymer materials from glycerol: Polyglycerol, hydrogels and oil-gels*, in *Escuela de Ingeniería Química 2014*, Universidad Industrial de Santander. p. 151.
11. Arteaga, A.F., *Preparación, caracterización y estabilidad de emulsiones y microemulsiones O/W*. 2006: Editorial de la Universidad de Granada.
12. Hurley, G.C. and B.D. Prowell, *Evaluation of Evotherm for use in warm mix asphalt*. NCAT report, 2006. **2**: p. 15-35.
13. *Nano asfalto by Optima Soil, Optimización de asfalto con Zycotherm*. documento técnico]. Available from: <http://nanoasfalto.com/images/Documentos/Documentacin%20tcnica%20Zycotherm%20con%20resumen.pdf>.
14. Huang, C.-I., Y.-J. Chiou, and Y.-K. Lan, *Phase behavior of an amphiphilic molecule in the presence of two solvents by dissipative particle dynamics*. Polymer, 2007. **48**(3): p. 877-886.
15. Kostka, S., *Amelioration of water repellency in highly managed soils and the enhancement of turfgrass performance through the systematic application of surfactants*. Journal of Hydrology, 2000. **231**: p. 359-368.
16. PÉREZ PÁEZ, R., *Aplicación de microondas en el tratamiento de emulsiones del tipo agua en aceite (w/o) y aceite en agua (o/w)*, 2009.

17. Aranberri, I., et al., *Elaboración y caracterización de emulsiones estabilizadas por polímeros y agentes tensioactivos*. Revista Iberoamericana de Polímeros, 2006. **7**(3): p. 211-231.
18. Delgado Parra, N.d.V., *Estabilización de emulsiones de crudo pesado en agua con mezclas de surfactantes no-iónicos y aniónicos y aminas como co-surfactantes*. 2007.
19. Prichapan, N. and U. Klinkesorn, *Factor affecting the properties of water-in-oil-in-water emulsions for encapsulation of minerals and vitamins*. Songklanakarin Journal of Science & Technology, 2014. **36**(6).
20. Salminen, A., et al., *Characterization of amphiphilic hydrocarbon modified Poly (ethylene glycol) synthesized through ring-opening reaction of 2-(1-octadecenyl) succinic anhydride*. European Polymer Journal, 2009. **45**(1): p. 107-114.
21. Yu, B., X. Jiang, and J. Yin, *The Interaction Between Amphiphilic Polymer Materials and Guest Molecules: Selective Adsorption and Its Related Applications*. Macromolecular Chemistry and Physics, 2014. **215**(23): p. 2283-2294.
22. Chen, S., et al., *Synthesis of amphiphilic poly (tetraethylene glycol succinate) and the thermosensitivity of its aggregation in water*. Journal of Biomedical Materials Research Part A, 2009. **88**(3): p. 769-777.
23. Cruz, J.R. and M.J. del Valle, *Agentes tensioactivos como aditivos alimentarios*.
24. Andersen, T., et al., *Characterization of complex mixtures of polyglycerol fatty acid esters using temperature and solvent gradients in packed capillary LC*. Journal of separation science, 2003. **26**(12-13): p. 1133-1140.
25. Garamus, V.M., et al., *Hyperbranched polymers: structure of hyperbranched polyglycerol and amphiphilic poly (glycerol ester) s in dilute aqueous and nonaqueous solution*. Macromolecules, 2004. **37**(22): p. 8394-8399.
26. Kotwal, M., S. Deshpande, and D. Srinivas, *Esterification of fatty acids with glycerol over Fe-Zn double-metal cyanide catalyst*. Catalysis Communications, 2011. **12**(14): p. 1302-1306.
27. Macierzanka, A. and H. Szeląg, *Esterification kinetics of glycerol with fatty acids in the presence of zinc carboxylates: preparation of modified acylglycerol emulsifiers*. Industrial & engineering chemistry research, 2004. **43**(24): p. 7744-7753.
28. Liu, Y., E. Lotero, and J.G. Goodwin, *Effect of carbon chain length on esterification of carboxylic acids with methanol using acid catalysis*. Journal of Catalysis, 2006. **243**(2): p. 221-228.
29. Sperling, L.H., *Introduction to physical polymer science*. 2015: John Wiley & Sons.
30. Khalyavina, A., L. Häußler, and A. Lederer, *Effect of the degree of branching on the glass transition temperature of polyesters*. Polymer, 2012. **53**(5): p. 1049-1053.
31. Sunder, A., et al., *Synthesis and thermal behavior of esterified aliphatic hyperbranched polyether polyols*. Macromolecules, 2000. **33**(4): p. 1330-1337.
32. Qi Zhu, J.W., Chunlai Tu, Yunfeng Shi, Lin He, Ruibin Wang, Xinyuan Zhu and Deyue Yan *Role of Branching Architecture on the Glass Transition of Hyperbranched Polyethers*. The Journal of Physical Chemistry B, 2009. **113**: p. 5777-5780.
33. Guo, X., Z. Rong, and X. Ying, *Calculation of hydrophile-lipophile balance for polyethoxylated surfactants by group contribution method*. Journal of colloid and interface science, 2006. **298**(1): p. 441-450.
34. Gad, E.A.M. and K.S. Khairou, *QSPR for HLB of nonionic surfactants based on polyoxyethylene group*. Journal of Dispersion Science and Technology, 2008. **29**(7): p. 940-947.

35. Márquez-Alvarez, C., E. Sastre, and J. Pérez-Pariente, *Solid catalysts for the synthesis of fatty esters of glycerol, polyglycerols and sorbitol from renewable resources*. Topics in Catalysis, 2004. **27**(1-4): p. 105-117.
36. Witthayapanyanon, A., J. Harwell, and D. Sabatini, *Hydrophilic–lipophilic deviation (HLD) method for characterizing conventional and extended surfactants*. Journal of colloid and interface science, 2008. **325**(1): p. 259-266.
37. Trahan, G., T. Nguyen, and B. Jakobs-Sauter. *Applying the Hydrophilic–Lipophilic Deviation (HLD) Concept to Chemical EOR Formulations*. in IOR 2015-18th European Symposium on Improved Oil Recovery. 2015.
38. BETANCUR CORREDOR, B., et al., *Potencial zeta (ζ) como criterio de optimización de dosificación de coagulante en planta de tratamiento de agua potable*. Dyna; Vol. 79, núm. 175 (2012); 166-172 DYNA; Vol. 79, núm. 175 (2012); 166-172 2346-2183 0012-7353.
39. Morfesis, A., et al., *Role of zeta (ζ) potential in the optimization of water treatment facility operations*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008. **48**(5): p. 2305-2308.
40. Duerr-Auster, N., R. Gunde, and E.J. Windhab, *Structure and Mechanical Properties of a Polyglycerol Ester at the Air– Water Surface*. Langmuir, 2008. **24**(21): p. 12282-12289.
41. Anarjan, N. and C.P. Tan, *Effects of selected polysorbate and sucrose ester emulsifiers on the physicochemical properties of astaxanthin nanodispersions*. Molecules, 2013. **18**(1): p. 768-777.
42. López Santamaría, C.A., *Modelo de Estabilidad de Emulsiones Poliméricas/Model of Polymers Emulsion's Stability*, Universidad Nacional de Colombia.
43. Curschellas, C., et al., *Characteristics of polyglycerol ester and its different fractions*. Journal of colloid and interface science, 2013. **393**: p. 182-191.
44. Wilkinson, J.B., et al., *Cosmetología de Harry*. 1990: Ediciones Díaz de Santos.
45. Fernández, L., et al., *Effect of the unsaturation degree and concentration of fatty acids on the properties of WPI-based edible films*. European Food Research and Technology, 2007. **224**(4): p. 415-420.
46. Phan, T.T., J.H. Harwell, and D.A. Sabatini, *Effects of triglyceride molecular structure on optimum formulation of surfactant-oil-water systems*. Journal of surfactants and detergents, 2010. **13**(2): p. 189-194.
47. Rawicz, W., et al., *Effect of chain length and unsaturation on elasticity of lipid bilayers*. Biophysical journal, 2000. **79**(1): p. 328-339.

3 Estudio del efecto de la aditivación de asfalto con PGE sobre sus propiedades fisicoquímicas y reológicas

3.1 INTRODUCCIÓN

De acuerdo con los aditivos seleccionados en el capítulo anterior, se procede a realizar la aditivación y caracterización de un asfalto con el fin de evaluar el efecto del polímero sobre las propiedades finales del asfalto, todo esto orientado a la obtención de mezclas asfálticas tibias. De acuerdo a lo planteado, los aditivos a evaluar son los sintetizados con ácido oleico y ácido esteárico a diferentes relaciones OH: COOH (1:0,2 y 1:0,8), además del poliglicerol sin modificar.

Como se mencionó en la introducción, en la industria de la producción de mezclas asfálticas tibias existen principalmente tres tecnologías, clasificadas de acuerdo a su principio de funcionamiento. El primero es el proceso de espumación, el cual por medio de agua causa aumento del volumen del asfalto y, por lo tanto, disminución en la viscosidad [1]. El segundo método es la adición de aditivos orgánicos referidos a distintas clases de ceras, las cuales disminuyen la viscosidad del asfalto a temperaturas de mezcla y compactación [2]. Por último están los aditivos químicos, paquete químico que incluye agentes emulsificantes, aditivos para mejorar el recubrimiento, promotores de adhesión y, en algunos casos, polímeros. Los emulsificantes usados son de tipo catiónico, preferiblemente con presencia de aminas o amidas, ya que estas, además de causar un efecto en la disminución de las temperaturas de mezcla y compactación, mejoran la adherencia entre el asfalto y los agregados [3].

A pesar de que estos aditivos son ampliamente usados en la industria del asfalto, algunos investigadores han analizado la posibilidad de emplear materias primas que actualmente causan problemas ambientales o están en sobreoferta, para la síntesis

de nuevos aditivos útiles en la producción de MAT. Lopera, investigó el potencial del aceite crudo de palma como agente reductor de la viscosidad del asfalto evaluando sus características de desempeño y comparándolas con las de las mezclas en caliente HMA [4]. Por otro lado Shang, investigó los efectos de la cera de polietileno reticulado reciclado sobre las propiedades químicas y reológicas del asfalto [5]. Reyes y colaboradores investigaron el comportamiento mecánico de mezclas asfálticas fabricadas obtenidas con un asfalto modificado con cera natural extraída de la soya [6]. Herrera y colaboradores evaluaron la cera cruda de caña como aditivo para modificar la viscosidad del asfalto a altas temperaturas [7].

Estos estudios, sobre nuevas opciones de aditivos para obtención de mezclas asfálticas tibias, abren la puerta para la aplicación de diferentes productos químicos en sobreoferta, como el caso del glicerol, a partir del cual se obtiene el aditivo polimérico que se pretende evaluar como precursor de mezclas asfálticas tibias. Esto, además de tener un efecto positivo en el medio ambiente por la obtención de mezclas asfálticas a menores temperaturas y con bajas emisiones, tendría un valor agregado por el hecho de usar como materia prima un producto el cual se encuentra en sobreoferta y en continua desvalorización. Sin embargo, además de consideraciones medioambientales se hace necesario realizar una evaluación completa de del uso del poliglicerol éster como aditivo de MAT, para verificar que el efecto que se busca causar sobre el asfalto se dé, sin comprometer la integridad del material para ser usado en la producción de mezclas asfálticas.

Con el panorama planteado anteriormente, se pretende evaluar el efecto de la aditivación de un asfalto de penetración 60/70 con los polímeros anfífilos sintetizados. Para esto se aditivó asfalto a concentraciones de 0,1 p/p %, 0,5 p/p % y 1 p/p % y se realizó caracterización térmica por medio de calorimetría diferencial de barrido modulada, M-DSC, caracterización química por medio de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier, FTIR, caracterización morfológica por medio de microscopia electrónica de barrido ,SEM. Adicionalmente, se evaluó el desempeño por medio del reómetro de corte dinámico (DSR) y el reómetro de viga a flexión (BBR).

Se realiza un análisis de los resultados obtenidos y se comparan con los resultados de dos aditivos usados comercialmente. De acuerdo a lo anterior, finalmente se presenta un posible mecanismo de acción de los aditivos seleccionados sobre el asfalto. Esto con el fin de explicar la interacción y el comportamiento del polímero al entrar en contacto con el asfalto

3.2 METODOLOGÍA

Para llevar a cabo la evaluación del PGE como aditivo en la obtención de MAT, se seleccionó un solo tipo de asfalto, a partir del cual se realizaron todos los análisis correspondientes. En la Tabla 3.1 se presenta las características básicas de este asfalto, las cuales fueron evaluadas por CORASFALTOS.

Tabla 3.1 Propiedades básicas de asfalto original empleado en el desarrollo de la investigación

PROPIEDAD	VALOR
Penetración a 25°C, 100g y 5s;(0,1mm)	75,3
Ductilidad a 25°C, 5cm/min; (cm)	100+
Punto de ablandamiento (aparato de anillo y bola) (5°C/min); (°C)	47,2
Punto de Inflamación o Chispa (°C)	298,0
Viscosidad cinemática a 135°C; (cSt)	290
Gravedad específica a 25°C; Adimensional	1,009

La aditivación del asfalto se realiza de acuerdo a las condiciones planteadas en la Tabla 3.2, las cuales se determinaron basadas en la experiencia de CORASFALTOS en la producción de mezclas asfálticas tibias. Básicamente, en la selección de la temperatura de aditivación y la velocidad de mezclado se tiene en cuenta el fundamento básico de esta tecnología, que es el bajo consumo energético. Para este procedimiento se requirió un montaje experimental, el cual

consta de una plancha de calentamiento, un agitador mecánico y una termocupla para facilitar el control de temperatura.

Tabla 3.2. Condiciones de aditivación del asfalto

PROPIEDAD	VALOR
Masa de asfalto (g)	200
Temperatura de aditivación (°C)	115-120
Agitación (rpm)	350
Tiempo de aditivación (min)	20

En la Figura 3.1 se presenta el diagrama de proceso empleado en la aditivación del asfalto. Una vez realizado esto, se procede a envejecer el asfalto en horno rotativo de película delgada (RTFO) para luego ser caracterizado, tanto el asfalto original como el envejecido. De acuerdo a estos resultados se seleccionan dos muestras de polímero, las cuales continúan en el proceso de evaluación mediante el envejecimiento PAV, reómetro de corte dinámico (DSR) y reómetro de viga de flexión (BBR).

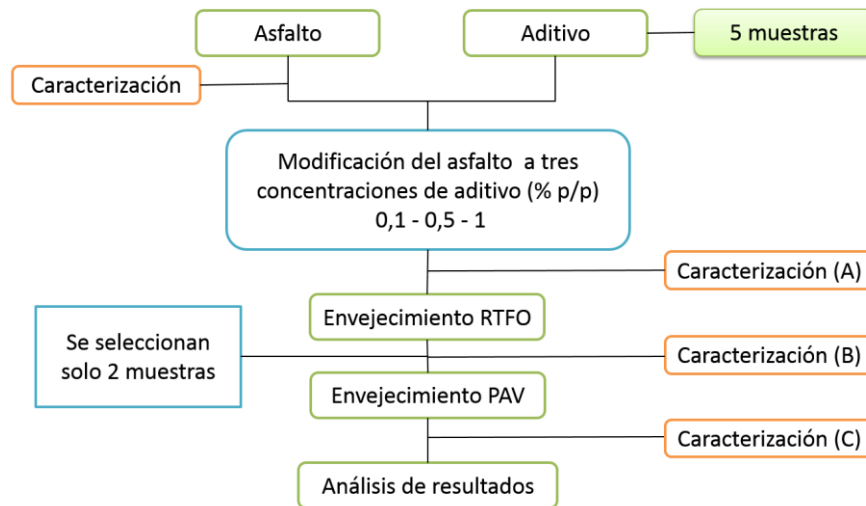


Figura 3.1 Diagrama de procesos empleado en la aditivación y evaluación del asfalto

En la Tabla 3.3 se presentan las técnicas empleadas en la caracterización de los asfaltos aditivados. No todas las técnicas fueron usadas en todos los pasos del diagrama de procesos, por lo que se especifica en qué etapa o etapas fueron realizadas (A, B o C), de acuerdo con el diagrama de la Figura 3.1

Tabla 3.3. Métodos de caracterización de los asfaltos aditivados

TÉCNICA	NORMA	PROPIEDAD	ETAPA
Viscosidad Brookfield	INVE 717-07	Curva de viscosidad	A
Reómetro de corte dinámico	INVE 750-07	Deformación no recuperable	A B C
Envejecimiento en horno rotativo de película delgada (RTFO)	INVE 720-07	Efecto del calor y del aire sobre materiales asfálticos, para simular el envejecimiento sufrido durante los procesos de producción y colocación de la mezcla asfáltica	----
Envejecimiento Acelerado de asfalto usando una Cámara de Envejecimiento a Presión (PAV)	ASTM D 6521	Producir un nivel de oxidación de asfalto similar al alcanzado después de varios años de envejecimiento	----
Reómetro de viga de flexión (BBR)	ASTM D 6648	Medición de la rigidez y velocidad de deformación del asfalto a bajas temperaturas	C
Calorimetría diferencial de barrido- modulado (MDSC)	-80 - 150 °C, 3 °C/min, 50ml/min de nitrógeno	Determinar las transiciones vítreas de los asfaltos y las capacidades caloríficas.	C
Microscopía electrónica de barrido (SEM)	Electrones secundarios	Distinguir la distribución de las fases del asfalto	C
Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	400-4000 cm ⁻¹	Determinación de los grupos funcionales presentes en los asfaltos original y envejecidos	C

A* se realiza antes del envejeciendo RTFO, pero solo a las 2 muestras seleccionadas

3.3 ANÁLISIS DE RESULTADOS

Se llevó a cabo la aditivación del asfalto con las 5 muestras de polímero a tres concentraciones diferentes y se procedieron a caracterizar. Se encontró que aun cuando se presentaban cambios al aumentar la concentración del polímero, estos no eran significativos. Por lo anterior, en el presente documento se presentan los resultados de las muestras de asfalto aditivadas a la concentración más baja, 0,1%, ya que además de tener ventajas por el hecho de disminuir posibles costos por suministro de aditivo, presentan cambios importantes en el asfalto aun siendo una cantidad baja.

Para complementar el estudio, los resultados obtenidos para los polímeros desarrollados en la presente investigación son comparados con los datos obtenidos para dos aditivos comerciales usados actualmente. Los cuales difieren en su principio de funcionamiento, ya que uno es de naturaleza orgánica tipo cera y el otro es un paquete químico que ha demostrado ser representativo industrialmente, serán denominados “Ad. Orgánico” y “Ad. Químico”, respectivamente.

3.3.1 Curva de viscosidad

En la Figura 3.2 se presenta la curva de viscosidad en función de la temperatura para los asfaltos aditivados con los materiales desarrollados en el presente trabajo (PG, PGE-AO y PGE-AE), además del asfalto original (sin aditivar) y el asfalto aditivado con dos productos comerciales.

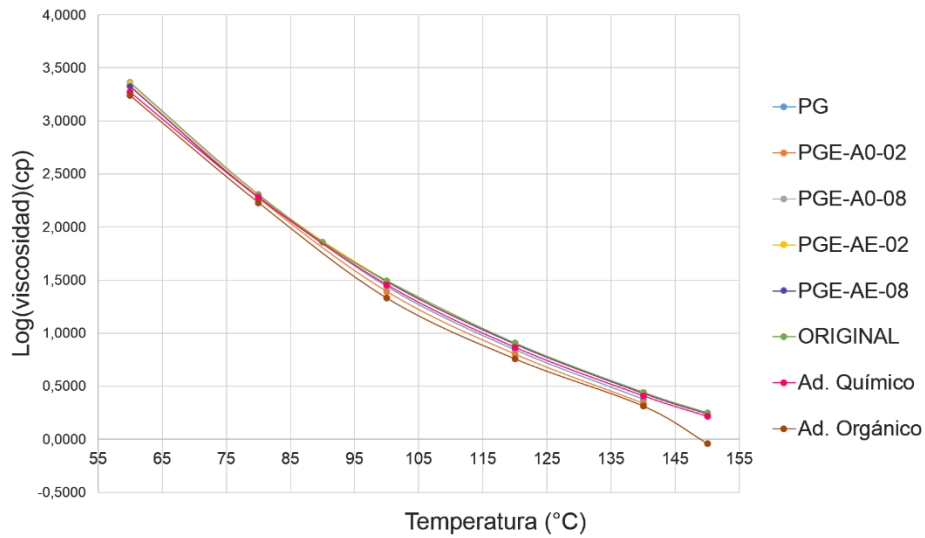


Figura 3.2. Curva de viscosidad del asfalto original y de los aditivados al 0,1 % p/p con los diferentes aditivos sintetizados (PG, PGE-AO-02, PGE-AO-08, PGE-AE-02, PGE-AE-08) y dos aditivos comercies

En general se puede observar que las muestras analizadas presentan un comportamiento similar al asfalto original teniendo en cuenta que en algunos casos, específicamente con aditivos orgánicos, se presentan cambios drásticos en la viscosidad a altas temperaturas los cuales se observan como “escalones” [8]. A temperaturas por debajo de 95 °C los materiales evaluados no presentan cambios significativos en la viscosidad de los asfaltos. Sin embargo, el asfalto modificado con PG y PGE-AE presenta viscosidad ligeramente mayor a los demás asfaltos.

A temperaturas mayores a 95°C, los cambios en la curva de viscosidad son significativos. Se observa que el asfalto modificado con el aditivo orgánico comercial presenta los valores de viscosidad más bajos, resultado esperado de acuerdo a su principio de funcionamiento. Los asfaltos modificados con PGE-AO y PG, presentan viscosidades superiores a las encontradas con el aditivo orgánico, sin embargo menores a las encontradas con el asfalto original, el aditivado con PGE-AE y con el aditivo químico comercial. Este resultado muestra que los aditivos sintetizados con ácido oleico presentan un comportamiento similar a los aditivos orgánicos, es decir disminuyen la viscosidad del asfalto a altas

temperaturas haciendo que este sea manejable, lo que se traduce en temperaturas de mezcla y compactación bajas.

De acuerdo a las especificaciones SUPERPAVE (*Superior Performing Asphalt Pavements*), para determinar las temperaturas de mezclado y compactación de las mezclas asfálticas, se considera temperatura de mezclado la que se obtiene para una viscosidad de 0,17 +/- 0,02 Pa s y la temperatura de compactación para una viscosidad de 0,28 +/- 0,03 Pa s. Teniendo en cuenta lo anterior, y de acuerdo a los datos de viscosidad obtenidos, en la Tabla 3.4 se presentan los resultados de las temperaturas de mezcla y compactación para los asfaltos modificados con los diferentes aditivos.

Tabla 3.4 Temperaturas de mezcla y compactación de los diferentes asfaltos, estimadas de acuerdo a los datos de viscosidad.

Aditivo	TEMPERATURA (°C)	
	Mezcla	Compactación
PG	143-148	134-138
PGE-A0-02	141-146	132-136
PGE-A0-08	146-151	137-141
PGE-AE-02	147-152	137-141
PGE-AE-08	147-152	137-141
ORIGINAL	148-153	138-142
Ad. Químico	146-151	136-140
Ad. Orgánico	141-146	132-136

En la tabla se presentan resaltadas con color verde las muestras que presentaron temperaturas de mezcla y compactación más bajas, correspondientes al aditivo orgánico comercial, el PGE-A0-02 y el PG. Es de resaltar el hecho que el polímero modificado con ácido oleico presente un comportamiento similar al Ad. Orgánico. Esto podría deberse a la naturaleza mismo del ácido, ya que el ácido oleico tiene

cierto grado de mayor movilidad debido a su doble enlace, propiedad que aumenta con la temperatura [9].

Las temperaturas de mezcla y compactación más altas se resaltan en color rojo. Se presentan para las muestras PGE-AE y el ORIGINAL. Estos resultados podrían significar que el polímero modificado con AE no produce efectos significativos sobre la viscosidad, probablemente debido a características de rigidez y poca movilidad de este ácido

3.3.2 Deformación permanente:

Esta forma de falla ocurre a altas temperaturas, generalmente es causada por la acumulación de pequeñas deformaciones ocasionadas por las cargas del tráfico. Durante cada periodo de carga se realiza cierto trabajo, deformando la superficie del pavimento. Parte de la energía aplicada en cada ciclo de carga se almacena para recuperar una porción de la deformación causada y otra parte de la energía aplicada es disipada en forma de calor y de flujo, causando la deformación permanente. Esta es comúnmente conocida como formación de Roderas o factor de ahuellamiento “rutting factor”, que se estima como el módulo complejo dividido por el seno del ángulo de fase $G^*/\sin \delta$, donde G^* es el modulo complejo el cual tiene un componente viscoso (G'') que está relacionado con la capacidad del material de disipar energía en cada ciclo de carga y una componente elástica (G') que está relacionada con la capacidad del material de almacenar energía. δ es el ángulo de fase, el cual indica que tan viscoso o que tan elástico es el asfalto. La relación $G^*/\sin \delta$ combina la resistencia total del material ante la deformación y la relativa no-elasticidad del ligante asfáltico.

En la Figura 3.3 se presenta la curva de la deformación permanente ($G^*/\sin \delta$) vs temperatura, para 8 muestras de asfalto. El análisis de los resultados se hace teniendo en cuenta que un aumento en G^* o disminución de δ incrementan el valor de ($G^*/\sin \delta$), lo que es deseable para aumentar la resistencia al ahuellamiento.

Como puede observarse en la Figura 3.3 la temperatura máxima de Grado de Desempeño de estos asfaltos es 64°C, según las especificaciones SUPERPAVE,

debido a que cumplen que el valor de $G^*/\sin \delta$ es mayor o igual a 1 kPa a 64 °C. Sin embargo, si se determina la temperatura de falla T_{HS} , definida como el valor exacto de temperatura donde se cumple la especificación, es significativo el cambio que existe en las diferentes muestras analizadas. La adición de los aditivos a partir de ácido esteárico aumentó significativamente el valor $G^*/\sin \delta$ del asfalto en comparación con los valores encontrados para el asfalto original y los asfaltos modificados con PG, PGE-AO y los aditivos comerciales, significando mayor resistencia a la deformación permanente, es decir menos probabilidad de presentar fallas a altas temperaturas. Específicamente el asfalto modificado con PGE-AE-08 presenta la mayor resistencia la ahuellamiento.

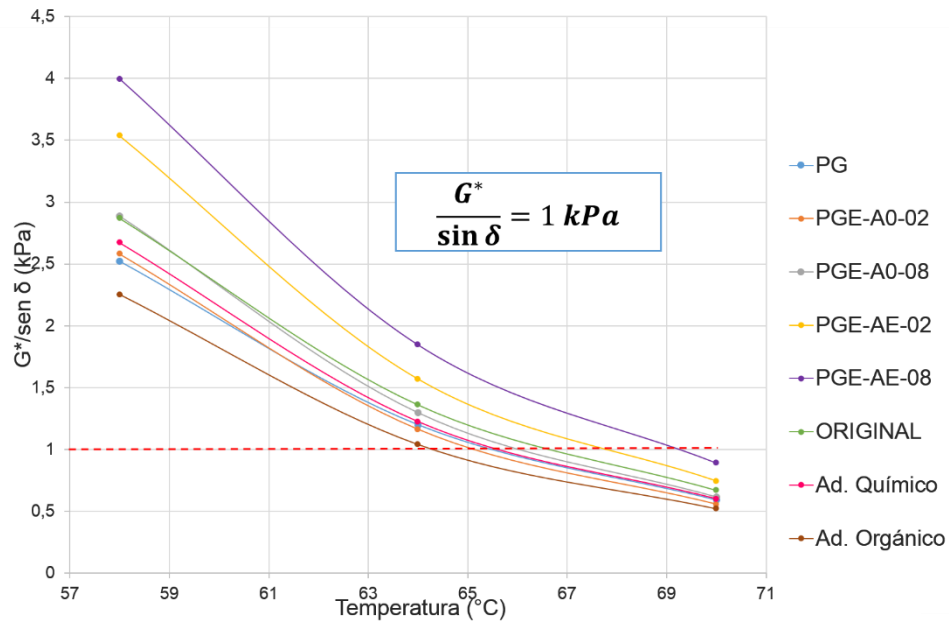


Figura 3.3 Factor de ahuellamiento para los asfaltos modificados evaluados originales

Por otro lado, el aditivo orgánico comercial, el PG, y el PGE-AO-02 presentan los valores más bajos de $G^*/\sin \delta$ lo que significa que estos aditivos disminuyen la resistencia al ahuellamiento en comparación con el asfalto original. Esto puede deberse principalmente a dos factores: i) cuando se trata de aditivos orgánicos, estos presentan una desventaja, aunque tienen buen desempeño como reductores de viscosidad tienden a ablandar el asfalto, por lo que usualmente los deben

combinar con polímeros y agentes de cohesión [10], este mismo comportamiento puede presentarse para el aditivo PGE-AO-02, ya que presentaron comportamientos similares en viscosidad; ii) el PG es un material completamente polar, por lo que probablemente a las condiciones de modificación del asfalto no fue posible lograr mayor afinidad con el asfalto, disminuyendo su resistencia a la deformación permanente.

3.3.3 Envejecimiento RTFO (Rolling Thin Film Oven Test)

En la Tabla 3.5 se presentan los resultados de pérdida de peso luego del ensayo RTFO, el cual simula el envejecimiento del asfalto en la etapa de mezclado y compactación de las muestras analizadas. Teniendo en cuenta que las especificaciones SUPERPAVE establecen que la pérdida de peso debida al envejecimiento debe ser de máximo 1 %, se puede concluir que las muestras analizadas cumplen esta especificación. Sin embargo, vale la pena resaltar el hecho de que el asfalto modificado con PG presenta la menor pérdida de peso luego del envejecimiento, $0,0977 \pm 0,021$ %, en comparación con el asfalto modificado con PGE-AE-02, el cual tuvo la mayor pérdida de peso, $0,4066\% \pm 0,015$.

Tabla 3.5. Resultados del envejecimiento RTFO de los asfaltos modificados.

Muestra	% de cambio de peso promedio
PG	$-0,0977 \pm 0,021$
PGE-AO-02	$-0,3360 \pm 0,015$
PGE-AO-08	$-0,2657 \pm 0,008$
PGE-AE-02	$-0,4066 \pm 0,006$
PGE-AE-08	$-0,2072 \pm 0,003$
Original	$-0,037 \pm 0,053$

Una vez envejecidos los asfaltos se procede a evaluar su desempeño mediante el factor de ahuellamiento o resistencia a la deformación permanente. Las muestras

fueron analizadas mediante el reómetro de corte dinámico DSR. Los resultados se presentan en la Figura 3.4

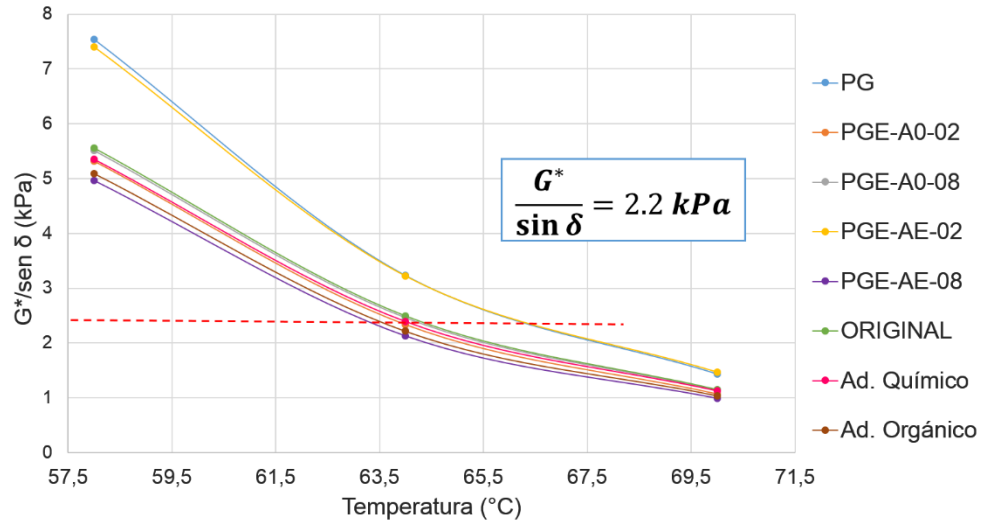


Figura 3.4. Factor de ahuellamiento para los asfaltos modificados evaluados, envejecidos en RTFO

En la Figura 3.4 se puede observar dos hechos importantes. En primer lugar, los asfaltos modificados con PG y PGE-AE-02 presentan mayor resistencia a la deformación permanente, en comparación con las demás muestras de asfalto analizadas, luego del envejecimiento. Esto debido a que los valores $G^*/\sin \delta$ a 64 °C (PG = 3,231 kPa y PGE-AE-02= 3,218 kPa) son significativamente mayor a los presentados para las demás muestras analizadas (PGE-AO-02= 2,337 kPa, PGE-AO-08 = 2,459 kPa, PGE-AE-08 = 2,132 kPa, Original= 2,496 kPa, Ad. Químico= 2,392 kPa y Ad.Orgánico = 2,442 kPa). Es de resaltar que los asfaltos aditivados con los polímeros propuestos en la presente investigación, presentan resultados superiores que los obtenidos con el aditivo químico y orgánico comercial. Como consecuencia, se puede inferir que mediante el uso de estos aditivos se estaría aportando en la solución de uno de los problemas que actualmente presenta esta tecnología, que es el ablandamiento después del envejecimiento.

En segundo lugar, se observan cambios importantes en la resistencia a la deformación de los asfaltos modificados antes y después del envejecimiento. El

asfalto modificado con PGE-AE-08, antes de ser envejecido presentó el mejor desempeño; sin embargo, luego del envejecimiento pasó a tener el menor desempeño, hecho que no ocurrió con el polímero modificado con ácido esteárico con menor grado de esterificación, PGE-AE-02. Probablemente, debido a las reacciones ocurridas en el envejecimiento. Adicionalmente se observa que la muestra de asfalto PG sin envejecer presentó un desempeño significativamente menor al de las demás muestras, hecho contrario a lo observado luego de ser envejecido. Esto podría significar que los mecanismos de degradación térmica ocurridos durante el envejecimiento del asfalto modificado con PG (tal como oxidación, polimerización y evaporación) causan una mejora en la resistencia a la deformación permanente del asfalto.

Algunos autores han encontrado que la presencia de aceites o mezclas de polímeros durante la degradación del asfalto, pueden dar lugar a nuevas interacciones químicas entre los componentes [11], Cortizo en 2004 estudió el envejecimiento del asfalto modificado con SBS, co-polímero ampliamente usado en la modificación de asfaltos con el objetivo de obtener pavimentos especiales de alto rendimiento para suprimir el ruido y para drenar el agua fácilmente. Se encontró que durante la degradación de la mezcla polímero-asfalto, los radicales libres presentes en el polímero produce rompimiento de cadenas y la adición de radicales a algunos componentes del asfalto [12].

Selección de los aditivos

De acuerdo a los resultados presentados anteriormente se realiza el análisis de los materiales propuestos. En la Tabla 3.6 se presenta un resumen por aditivos propuestos, PG, PGE-AO (02 y 08) y PGE-AE (02 y 08).

Tabla 3.6. Comparación de los principales resultados encontrados en la caracterización de los asfaltos aditiva dos con PG, PGE-AO y PGE-AE

ADITIVO	Curva reológica	G*/sin δ antes del envejecimiento	G*/sin δ después del envejeciendo RTFO
PG	<p>T<95 °C presenta viscosidad ligeramente mayor a los demás asfaltos</p> <p>T>95 °C: viscosidad menor a la del asfalto original.</p>	Baja resistencia a la deformación, en comparación a los demás asfaltos	Presenta la mayor resistencia a la deformación luego del envejecimiento RTFO,
PGE-AO	<p>T<95 °C: viscosidad ligeramente menor a la del asfalto original</p> <p>T>95 °C: viscosidad menor a la del asfalto original y la de las asfaltos modificados con PG y PGE-AE</p>	Resistencia a la deformación menor a la del asfalto original pero superior a la del PG y el aditivo orgánico comercial.	Resistencia a la deformación menor a la del asfalto original, pero mayor a la del aditivo orgánico comercial.
PGE-AE	<p>T<95: °C presenta viscosidad ligeramente mayor a los demás asfaltos</p> <p>T>95 °C: viscosidad similar a la del asfalto original, pero superior a las de los demás asfaltos</p>	Presenta la mayor resistencia a la deformación permanente en comparación con el asfalto original, PGE-AO y los aditivos comerciales	PGE-AE-08 reporta la más baja resistencia a la deformación luego del envejecimiento. PGE-AE-02 presenta resistencia de la deformación alta en comparación a las demás muestras

De acuerdo a la información de la Tabla 3.6 se descartan los polímeros PGE-AO debido a que, aunque estos presentan los mejores resultados en disminución de la viscosidad, el estado líquido del ácido y bajo punto de solidificación, probablemente ocasiona que dichos materiales posean resistencia a la deformación menor que la del asfalto original, antes y después del envejecimiento.

Por otra parte, la muestra PGE-AE-08 se descarta ya que, aunque presenta buen desempeño antes del envejecimiento, luego de ser sometido al RTFO, reporta la más baja resistencia a la deformación.

Los polímeros seleccionados para continuar la caracterización y el análisis son: PG y PGE-AE-02. Aunque el PG es el polímero base, es completamente polar y solo se evaluó para tener un punto de comparación con los polímeros modificados, parece presentar buenos resultados tanto en viscosidad como en resistencia a la deformación, por lo que vale la pena seguir investigando el desempeño de éste como aditivo de MAT. El polímero PGE-AE-02 se selecciona ya que presenta buen desempeño antes y después de envejecido. Además, debido a su naturaleza anfífila, puede presentar buenos resultados en la producción de MAT, los cuales no necesariamente estén relacionadas con disminución de la viscosidad, si no con la mejora en la distribución de los asfaltenos, este efecto será analizado mediante la caracterización complementaria.

A partir de este punto, se presentan los resultados de los asfaltos modificados con estos polímeros seleccionados y se compararán con el asfalto original.

3.3.4 Envejecimiento PAV (Pressure Aging Vessel)

En la Figura 3.5 se presentan los resultados de DSR a diferentes temperaturas para el residuo de los asfaltos envejecidos en PAV, a partir de los cuales es posible estudiar el factor de agrietamiento. Según las especificaciones SUPERPAVE, el factor de agrietamiento por fatiga, $G^* \text{ Sen } \delta$, debe tener un valor mínimo de 5000 kPa. Por lo tanto, se puede establecer que después del envejeciendo en PAV los asfaltos aditivados con PG y PG-AE-02 podrían presentar falla por fatiga a temperaturas mayores en comparación con el asfalto original y el modificado con los aditivos comerciales. Para el asfalto original, el aditivado con Ad. Orgánico y Ad. Químico se encuentra que el valor $G^* \times \text{Sen } \delta$ cumple la especificación a temperaturas a aproximadas de 21 °C. Por otro lado, para los asfaltos aditivados con PG y PGE-AE la falla puede ocurrir aproximadamente a los 23 °C. Teniendo en cuenta esto, es posible que las

condiciones de presión, temperatura y tiempo del ensayo inician la degradación de algunos segmentos de cadena del polímero, haciendo que el efecto de este sea significativo solo antes del envejecimiento [13]. Se ha reportado que la degradación de ciertos polímeros, como el co-polímero SBS, y, por lo tanto, sus cambios estructurales afectan las propiedades térmicas de la mezcla asfalto-polímero [12].

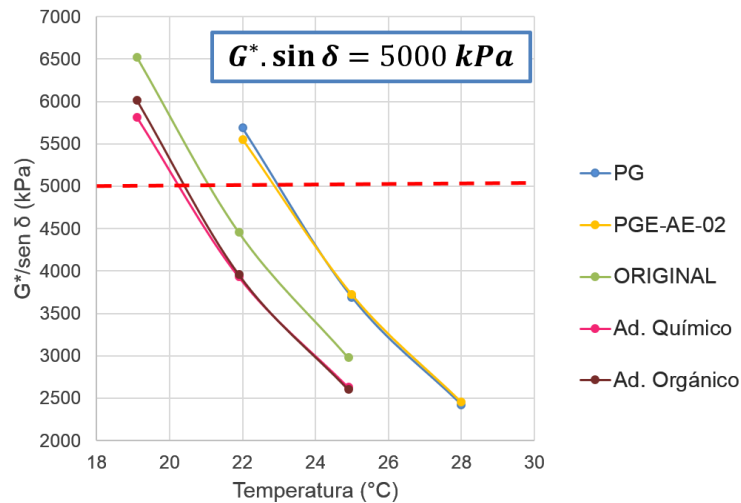


Figura 3.5 Resultados de DSR a diferentes temperaturas para el residuo del asfalto original y asfalto aditivado con PG, PGE-AE, Ad. Orgánico y Ad. Químico, envejecidos en PAV

De acuerdo con la metodología SUPERPAVE una vez el asfalto es envejecido en PAV, se evalúa la rigidez a la fluencia y el valor-m, a los 60 s de aplicación de la carga, como parámetro de control de fisuramiento térmico. Para esto se hace uso del **reómetro de viga de flexión BBR**, el cual mide la deflexión en el punto medio de una viga de asfalto simplemente apoyada, la cual es sometida a una carga constante (980 ± 50 mN) aplicada en su punto medio.

En la Tabla 3.7 se presentan los resultados obtenidos para las muestras de asfalto aditivadas con PG y PG-AE-02. Según las especificaciones SUPERPAVE, la rigidez debe tener un valor máximo de 300 MPa y un valor-m mínimo de 0.300, por lo tanto los dos cumplen a una temperatura de -12 °C. Sin embargo, el asfalto

modificado con PG-AE-02 presentan un valor-m ligeramente mayor. Por lo anterior este asfalto presenta mayor capacidad de relajación de esfuerzos en comparación con el aditivado con PG. Esto probablemente se debe la estructura misma del polímero, ya que este además de presentar doble polaridad presenta cadenas hidrocarbonadas largas que al ubicarse en la matriz de asfalto pueden ayudar a disipar los esfuerzos a los cuales son sometidos.

Tabla 3.7. Rigidez a la fluencia y el valor-m de las muestra de asfalto analizadas

Temperatura (°C)	Propiedad	VALOR	
		PG	PGE-AE-02
-12	Rigidez, Mpa	160	160
	m, valor	0,347	0,353
-18	Rigidez, Mpa	302	333
	m, valor	0,278	0,294

3.3.5 Grado relativo de oxidación por espectrometría infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)

Para realizar este análisis, se tomaron los espectro IR para las muestras de asfalto modificadas con PG y PGE-AE-02, tanto originales como envejecidos en RTFO, y se compararon con el asfalto sin modificar. En la Figura 3.6 se presentan los espectros infrarrojos de los asfaltos sin envejecer. Los picos en 2923 y 2852 cm^{-1} están asociados con la tensión del grupo C-H de los alcanos. Las vibraciones del enlace C-C asociada a los anillos aromáticos es detectada alrededor de 1500 cm^{-1} , y alrededor de 1650 cm^{-1} se observa un pequeño pico correspondiente al pico carbonilo C=O. El pico alrededor de 1456 y 1376 cm^{-1} representa el enlace C-H asociado al grupo funcional $-\text{CH}_2-$ y $-\text{C}-\text{CH}_3-$, respectivamente [14].

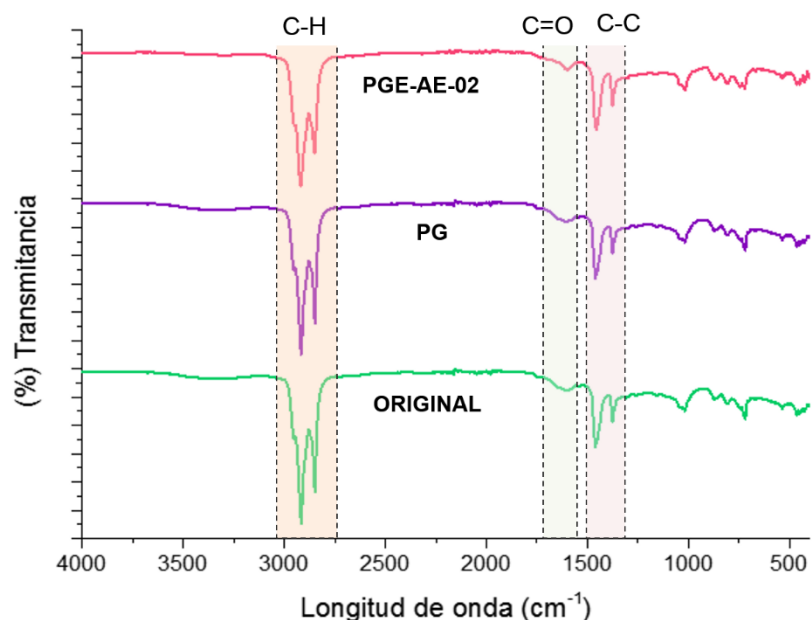


Figura 3.6 Espectros IR del asfalto original de los aditivados con PG y PGE-AE-02, sin ser sometidos al proceso de envejecimiento

Debido a que el proceso de endurecimiento u oxidación del asfalto se puede explicar por la formación de grupos polares funcionales que contienen oxígeno [15], los cuales interactúan entre si causando el aumento de la dureza del asfalto, es posible cuantificar este fenómeno por medio de la identificación de los cambios en estos grupos funcionales [16]. Se ha demostrado que el aumento en la intensidad de las bandas alrededor de 1695 cm^{-1} , que corresponden a carbonilo (C=O), debido al envejecimiento se relaciona con un aumento en el contenido de los componentes más polares que constituyen los de mayor tamaño molecular [12].

Xiaoyang Jia reporta que los cambios del grupo carbonilo (C=O) pueden ser calculados por la transmitancia del pico. Por lo tanto, propone calcular el grado relativo de oxidación de las muestras mediante la relación de área de los picos correspondientes al grupo carbonilo (C=O, 1650 cm^{-1}) y el grupo correspondiente a las vibraciones de los saturados (C-C, 1500 cm^{-1}) de acuerdo con la siguiente ecuación [14]:

$$\text{Grado relativo de oxidación} = \frac{A_1}{A_2}$$

Donde A_1 y A_2 son el área bajo la curva de los picos correspondientes a los grupos C=O y C-C respectivamente.

Por lo anterior, se realiza un seguimiento a estos picos antes y después del envejecimiento para cada una de las muestras de asfalto analizadas, como se muestra en la Figura 3.7. Posteriormente, se calcula el área de cada pico por medio del software OriginPro 8.5.1.

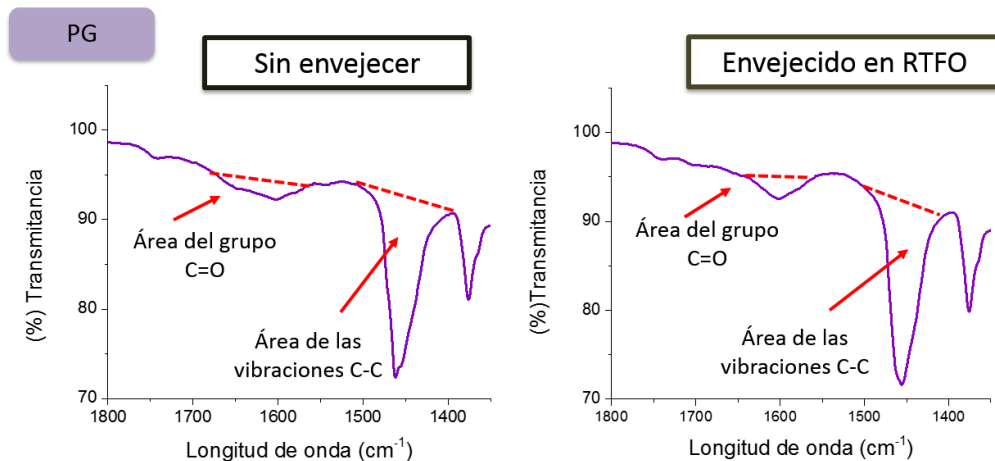


Figura 3.7 Análisis de los picos relacionados con el proceso de oxidación para el asfalto modificado con PG.

En la Figura 3.8 se presentan los resultados del grado relativo de oxidación de las muestras de asfalto analizadas antes y después del proceso de envejecimiento. Como se puede observar, el asfalto original presenta los más altos niveles de oxidación en comparación a los asfaltos aditivados con los polímeros sintetizados, tanto antes como después del envejecimiento. Con lo anterior, se puede inferir que las reacciones de los mecanismos de degradación térmica ocurridos durante el envejecimiento del asfalto aditivado con PG y PGE-AE-02 tal como oxidación, polimerización y evaporación se dan en menor medida o de forma diferente. Para poder conocer más sobre este, se podría hacer un estudio más profundo del mecanismo de envejecimiento que ocurre en los asfaltos aditivados con este tipo de polímeros, tal como lo han hecho con otros polímeros [12, 17].

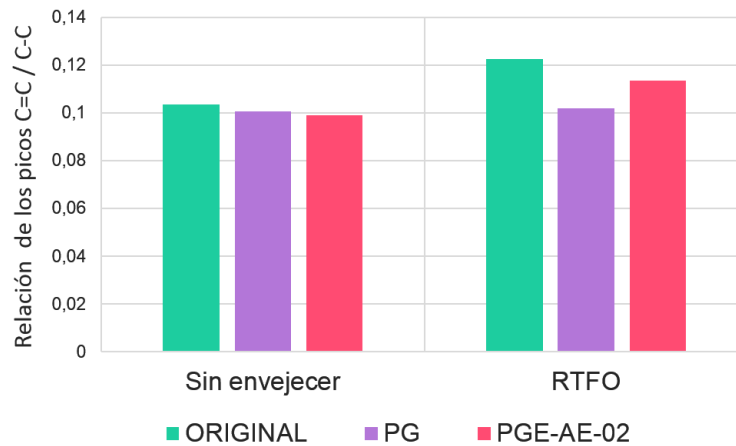


Figura 3.8 Grado relativo de oxidación de las muestras de asfalto antes y después del envejecimiento

3.3.6 Propiedades térmicas: transiciones vítreas T_g y capacidades caloríficas C_p

En la Figura 3.9 se presenta los termogramas obtenidos mediante calorimetría diferencial de barrido en modulado, M-DSC, de asfalto original y de los asfaltos modificados con PG y con PGE-AE-02 en el rango de temperatura de -70 a 140 °C. Se puede observar que las tres muestras analizadas presentan dos transiciones. La primera en el rango de - 40 a 10 °C y la segunda entre 30 y 90 °C. Con respecto a la pendiente de la segunda transición, se puede observar que la velocidad del flujo de calor de la muestra PGE-AE-02 decrece rápidamente, lo que significa que es un material más amorfo en comparación con las demás muestras

En trabajos recientes en asfaltos y sus fracciones se demostró que el DSC modulado (MDSC) permite la deconvolución de señales de fases amorfas y ordenadas, presentando diferentes picos en temperaturas donde la velocidad del flujo de calor incrementa rápidamente. Estos a su vez pueden ser convertidos en la capacidad específica de calor (C_p) y su derivada (dC_p / dT), los cuales ponen de manifiesto la transición vítrea T_g de los componentes del asfalto [18, 19].

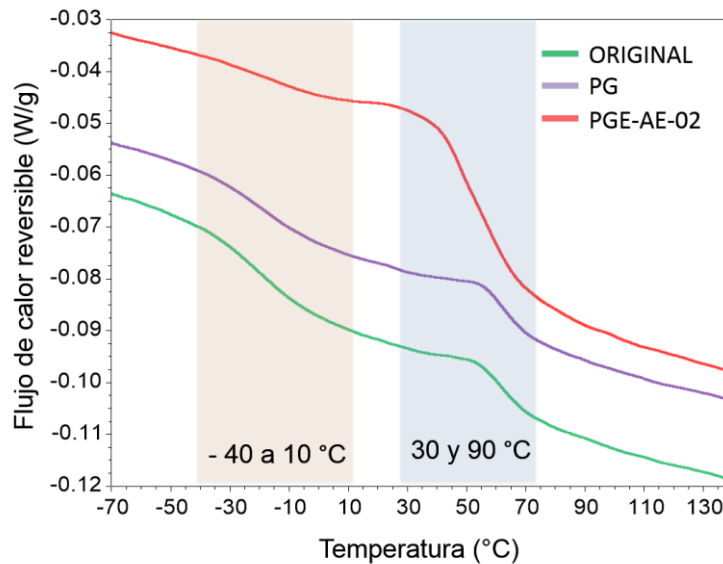


Figura 3.9 Termograma del flujo de calor reversible de las muestras sin envejecer de asfalto

Debido a lo anterior, en la Figura 3.10 se presentan los termogramas de la capacidad calorífica para las muestras analizadas, antes y después del envejecimiento, A y B respectivamente. La capacidad calorífica es la energía necesaria para aumentar la temperatura de una determinada sustancia en una unidad de temperatura [20]. En este orden de ideas, se puede asumir como un indicativo para conocer cuál es la capacidad de los asfaltos aditivados para calentarse o enfriarse en el proceso de mezclado y de transporte al lugar de pavimentación. Estas dos operaciones podrían ser analizadas mediante los termogramas antes y después del envejecimiento, respectivamente; teniendo en cuenta que durante el mezclado ocurren los procesos termo-oxidativos que cambian las propiedades iniciales del asfalto que posteriormente se dirige a ser compactado en carretera.

Teniendo en cuenta lo anterior, para la etapa de mezclado, figura “A”, se puede observar que el asfalto original, a temperatura de mezcla, presenta mayor capacidad calorífica que los asfaltos aditivados con PG y PGE-AE-02, lo que se traduce en mayor suministro de calor para alcanzar la temperatura requerida. Esto, desde el punto de vista energético, significaría ahorro en el consumo de

combustible si se producen mezclas asfálticas con los asfaltos aditivados con PG y PGE-AE-02.

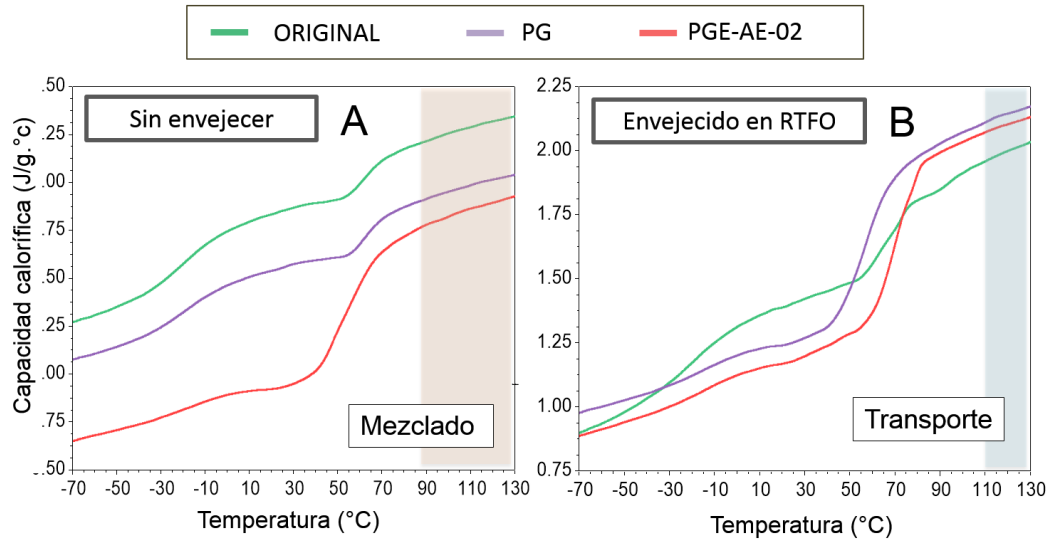


Figura 3.10 Capacidad calorífica de los asfaltos analizados, antes y después del envejecimiento

En la Tabla 3.8 se presentan los datos de calor necesarios para calentar hasta 125 °C desde temperatura ambiente para los asfaltos estudiados, suponiendo una tonelada de asfalto y una planta que funciona con Diésel. Se puede observar que habría un ahorro significativo de combustible para las muestras de asfalto aditivadas con PG (13 %) y PGE-AE-02 (18 %).

Tabla 3.8 Ahorro económico y de consumo energético en el calentamiento de los asfaltos estudiados hasta 125 °C, partiendo de las capacidades caloríficas y suponiendo una tonelada de asfalto y una planta que funciona con Diésel

Asfalto	Cp (J/g °C)	Q (J/g)	Diésel (l/ton)	Consumo (\$/ton)	Ahorro (\$/ton)	% Ahorro
Original	2,3426	234,26	6,359	13990	0	0
PG	2,0368	203,68	5,529	12164	1826	13
PGE-AE-02	1,9238	192,38	5,222	11489	2501	18

Por otro lado, para el proceso de transporte de la mezcla asfáltica se requiere que el asfalto no se enfríe tan rápido para así tener disponibilidad de recorrer distancias de transporte más largas, así como permitir una mejor compactación en campo. En el termograma del asfalto envejecido en RTFO, se resalta las temperaturas a las cuales puede ser transportado el asfalto. Se puede observar que, contrario a lo que ocurrió antes del envejecimiento, el asfalto original presenta menor capacidad calorífica que los asfaltos aditivados con PG y PGE-AE-02, lo que se traduce en mayor liberación de calor o capacidad de enfriamiento ante las mismas condiciones ambientales. Con lo anterior, los asfaltos aditivados con PG y PGE-AE-02 presentan mayor capacidad de almacenamiento de calor durante el proceso de transporte y compactación, lo que conlleva a que estos asfaltos aditivados podrían transportarse durante distancias más largas de la planta de producción al sitio de obra ó que se dispondría de más tiempo para la compactación de la mezcla en obra [21].

En la Figura 3.11 se presenta el termograma con las derivadas de la capacidad calorífica de las muestras de asfalto analizadas. Los picos en la figura corresponden a las transiciones vítreas (T_g) debidas a las diferentes fases presentes en la estructura del asfalto. Este hecho da la posibilidad de evaluar la microestructura del asfalto antes y después del envejecimiento, ya que cada T_g relaciona la composición y estructura de la fase de la que es originaria. Se ha encontrado que las moléculas con grupos pesados o polares presentan mayores T_g 's que las moléculas con cadenas flexibles de unidades de repetición apolares. El incremento en la complejidad y rigidez de las fracciones del asfalto de S<A<R<As, presentan el mismo orden en el incremento de su T_g [22]; es decir la temperatura de transición vítrea de los componentes individuales del asfalto aumenta con la polaridad, la rigidez y el peso molecular, cambiando de -20 °C para los maltenos a 70 °C para los asfaltenos.

De acuerdo a lo anterior, es posible estimar cuales son los posibles cambios estructurales que ocurren debido al proceso de envejecimiento ocurrido en la etapa de mezclado. De la Figura 3.11 se puede observar dos picos definidos para

todas las muestras analizadas antes y después del envejecimiento. El primer pico está asociado a la fase de maltenos y el segundo a los asfaltenos, de acuerdo a lo reportado por varios autores [19, 23, 24]. En todos los casos analizados se presentan cambios importantes, los cuales proveen información importante de la miscibilidad del asfalto y los polímeros empleados.

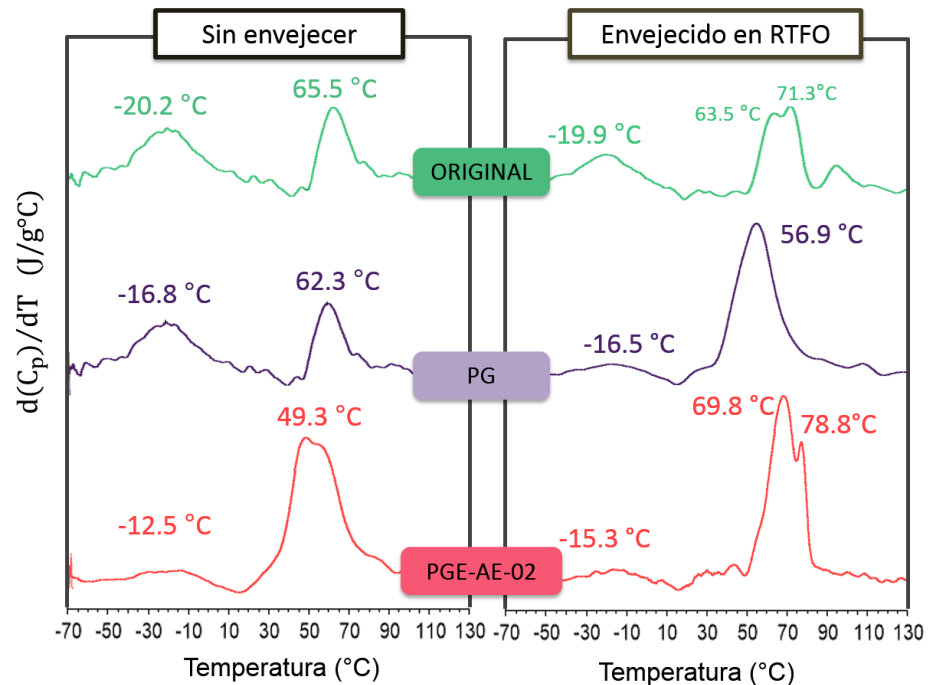


Figura 3.11 Transiciones vítreas de las muestras de asfalto analizadas antes y después del envejecimiento, mediante la derivada de la capacidad calorífica

Antes del envejecimiento, se observa que para el asfalto original la primera transición vítrea (-20 °C), asociada a la fase más liviana del asfalto, es menor que las encontradas para el asfalto modificado con PG (-16,8 °C) y con PGE-AE-02 (-12,5 °C). De forma contraria, para la segunda transición vítrea se observa que para el asfalto original (65,5 °C) es mayor a las del asfalto modificado con PG (62,3°C) y con PGE-AE-02 (49,3 °C).

Se ha reportado que los grupos hidrofílicos en las estructuras químicas de los polímeros, tal como los grupos OH presentes en el PG, tiene la capacidad de formar enlaces de hidrógeno los cuales disminuyen la transición vítrea del material

que se analiza [25, 26]. Teniendo en cuenta lo anterior, es probable que este tipo de interacciones estén ocurriendo entre la fase polar del asfalto (asfaltenos y parte de las resinas) y los OH presentes en la estructura del PG y parte del PGE-AE-02, causando una disminución considerable en la transición vítrea asociada a la fracción más pesada del asfalto. Por otro lado, para el PGE-AE-02 se presentan los cambios más significativos en las transiciones vítreas. Esto probablemente puede deberse a la doble afinidad del polímero tanto a los maltenos como a los asfaltenos, conferidos por sus grupos funcionales característicos (grupos hidroxilo y cadenas hidrocarbonadas largas).

El proceso de envejecimiento en el asfalto genera la oxidación del mismo y, por ende, la obtención de moléculas más polares y con mayor peso molecular [22]. Esto se vería reflejado en la obtención de transiciones vítreas mayores; sin embargo, esta tendencia no se observa en todas las muestras analizadas. Para el asfalto aditivado con PG se observa que luego de ser envejecido, la transición vítrea asociada a la fase de asfaltenos disminuye de 62,3 a 56,9 °C, contrario a lo esperado. Para este resultado, la hipótesis que se considera es que las condiciones del ensayo de envejecimiento RTFO no causan específicamente la oxidación del asfalto, como se vio en el análisis del grado relativo de oxidación Figura 3.8 si no que causa reacciones entre el asfalto y el polímero, cambiando la respuesta de la mezclas entre los dos componentes.

Después del envejecimiento se puede observar que para el asfalto original y el aditivado con PGE-AE-02 el pico correspondiente a los asfaltenos presentan doble señal, hecho que no ocurre con el asfalto aditivado con PG. Aun cuando este comportamiento no se ha reportado, hasta el conocimiento de autor, probablemente se deba a una señal que reporta la fracción del asfalto asociada a interacción entre los asfaltenos y los maltenos, los cuales son muy cercanos teniendo en cuenta el concepto de sistema coloidal propuesto por varios autores [27, 28]. Análisis similares han sido realizados para asfaltos modificados con SBS, un co-polímero entre estireno y butadieno, el cual no es usado para MAT pero si para mejorar la flexibilidad de los asfaltos. J. Masson encontró por medio de M-DSC, específicamente por el análisis de la derivada de la capacidad calorífica, una

multiseñal en la transición asociada a la fase de maltenos, la cual atribuyó a las interacciones entre maltenos y asfaltenos [23].

3.3.7 Análisis estructural mediante Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Como ya se ha mencionado, el asfalto es considerado como una dispersión coloidal de asfaltenos en una fase continua de maltenos; donde las resinas, los componentes más polares de los maltenos actúan como estabilizantes de los asfaltenos. Varias técnicas han sido usadas para caracterizar la estructura interna del asfalto tales como difracción de rayos X (DRX), cromatografía de exclusión y varias técnicas de microscopía, tales como microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopio electrónico de transmisión, (TEM), microscopía de fluorescencia y microscopía de fuerza atómica (AFM)

Aunque varios estudios han demostrado que AFM es una herramienta completa para el entendimiento de la microestructura del asfalto y sus propiedades morfológicas y mecánicas [29-31], para la presente investigación se emplea la técnica SEM. Esta ha sido empleada en la caracterización de asfaltos para la determinación de la distribución de polímeros en la fase del asfalto [32]; sin embargo, no se han obtenido resultados donde se logren distinguir las diferentes fases del asfalto. El principal problema para la medición de la morfología del asfalto por SEM radica en la naturaleza amorfa del asfalto, la cual impide que la imagen de respuesta, luego de ser bombardeada la muestra con el haz de electrones, tenga buena resolución como para distinguir las fases individuales del asfalto. Caso contrario a la técnica AFM, donde se realiza una medición topográfica de la muestra por medio del cantiléver dando información detallada de cada una de las fracciones del asfalto.

Por lo anterior la presente investigación realiza la medición con SEM usando un detector para electrones secundarios, los cuales resultan de la emisión por parte de los átomos más cercanos a la superficie, proporcionando una imagen de la morfología superficial de la muestra; así como electrones retrodispersados, los

cuales ofrece una imagen de superficie aunque de menor resolución, ya que son específicamente sensibles a las variaciones en el número atómico de los elementos presentes en la superficie útil, para distinguir fases de un material de diferente composición química.

En la Figura 3.12 se presentan las micrografías tomadas por medio del SEM al asfalto original. La micrografía A fue obtenida por medio del detector de electrones retrodispersados (100 μm). Aunque se han reportado imágenes similares, como las reportadas por Pei-Hung en su estudio de las propiedades del asfalto modificado con polipropileno, esta información no aporta significativamente a la caracterización estructural del asfalto [32]. Las micrografías B, C, D y E (5 μm) fueron tomadas con un detector para bajos voltajes (electrones secundarios) a diferentes tiempos de exposición de la muestra al haz de electrones incidente. Se puede observar que, a medida que pasa el tiempo se presentan cambios significativos en las micrografías, revelando aún mejor las fases del asfalto, dentro de las que se puede resaltar la estructura denominada “tipo abeja”, la cual no ha sido previamente observada y/o reportada mediante SEM, sino mediante AFM.

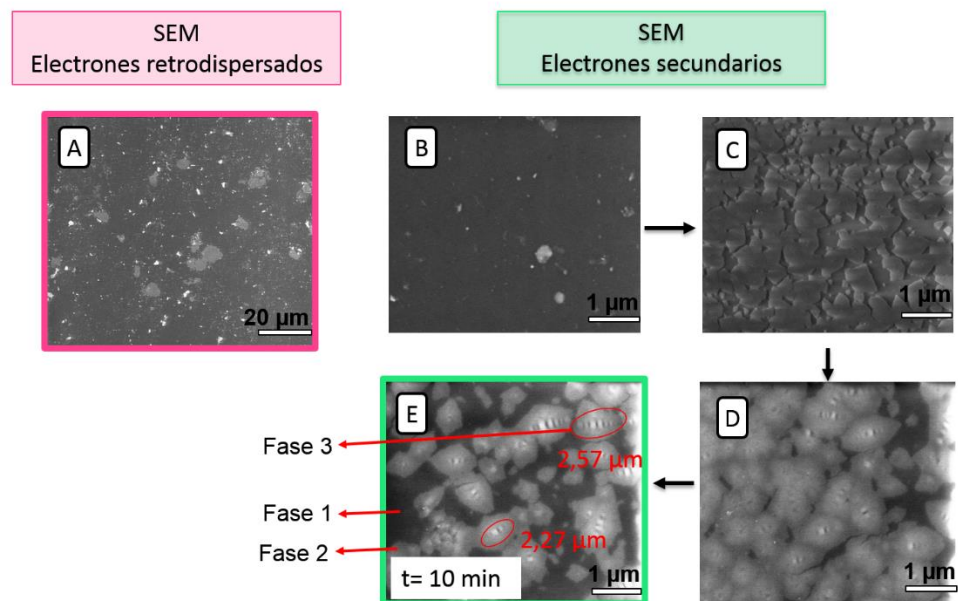


Figura 3.12 Micrografías SEM para el asfalto original tomadas para electrones retrodispersados A; y para electrones secundarios, tomados a diferentes tiempo de bombardeos de la muestra B, C, D y E

Este tipo de imágenes han sido ampliamente visualizadas por medio de la técnica AFM, obteniendo un conjunto amplio de microestructuras cuyo ejemplo principal es la estructura de abeja o fase catana. Varios estudios han investigado esta estructura, donde se ha encontrado que existe una relación directa entre la cantidad de "abejas" y asfaltenos en la muestra [28, 33, 34]. Se ha reportado que las moléculas de asfaltenos se encuentran disueltas en la fase de maltenos, debido al alto contenido de parafina del aceite, formando agregados aleatorios. Las micelas de asfaltenos tienen un diámetro medio de alrededor de 4-16 nm; sin embargo, es posible formar estructuras de mayor tamaño debido a la agregación de los mismos [27].

En la micrografía E de la Figura 3.12, además de las estructuras tipo abeja se pueden distinguir dos fases más: la fase 1 es atribuida a la fase continua del sistema coloidal del asfalto, es decir a los maltenos (saturados, aromáticos y algunas resinas). La fase 2 rodea las estructuras tipo abeja, por lo cual es atribuida a las resinas llamadas aromáticos polares. Estas desempeñan un papel crucial en la estabilidad del asfalto, ya que actúan como estabilizadores para los asfaltenos [27] Algunos autores han reportado mediante AFM asfaltenos de tamaños cercanos a los 3 μm , los cuales están cercanos a los encontrados en el presente estudio, 2,27 μm de diámetro promedio [34]

De acuerdo a lo presentado anteriormente, en la presente investigación se confirma que por medio de SEM también es posible distinguir las diferentes fases presentes en el asfalto, tal como se hace mediante AFM. Por lo cual, se opta por emplear esta técnica para evaluar el efecto de la aditivación del asfalto con los polímeros sintetizados, sobre el cambio de su estructura coloidal. En la Figura 3.13 se presentan las micrografías obtenidas para las muestras de asfalto analizadas antes y después del envejecimiento RTFO, las cuales fueron tomadas luego de que las muestras fueran sometidas por 10 minutos al haz de electrones.

En las micrografías correspondientes a los asfaltos sin envejecer se pueden observar las tres fases descritas anteriormente. El asfalto original aparentemente presenta la estructura coloidal menos estable, debido a que la fase dispersa (asfaltenos) presenta mayor agregación y menor homogeneidad, en comparación

con las demás muestras. El asfalto aditivado con PG muestra un comportamiento particular, ya que presenta una dispersión coloidal mucho más homogénea y con un menor tamaño aparente de los asfaltenos (estructura abeja - fase dispersa). Esto habla de una mayor estabilidad y resistencia al envejecimiento de este sistema coloidal, como ha sido concluido por otros autores [35]. Debido a las características del PG, completamente polar, probablemente se encuentre ubicado entre los asfaltenos y los grupos funcionales polares de las resinas.

Específicamente, el asfalto aditivado con PGE-AE-02 presenta mayor distribución de la fase dispersa, debido a que las tipo abeja, las cuales están rodeadas por las resinas, se encuentran distribuidas homogéneamente en la fase de maltenos. Esto se puede explicar por la composición química del polímero, el cual por su característica anfifílica tiene la capacidad de asociar los asfaltenos con las resinas, evitando la agregación de los asfaltenos.

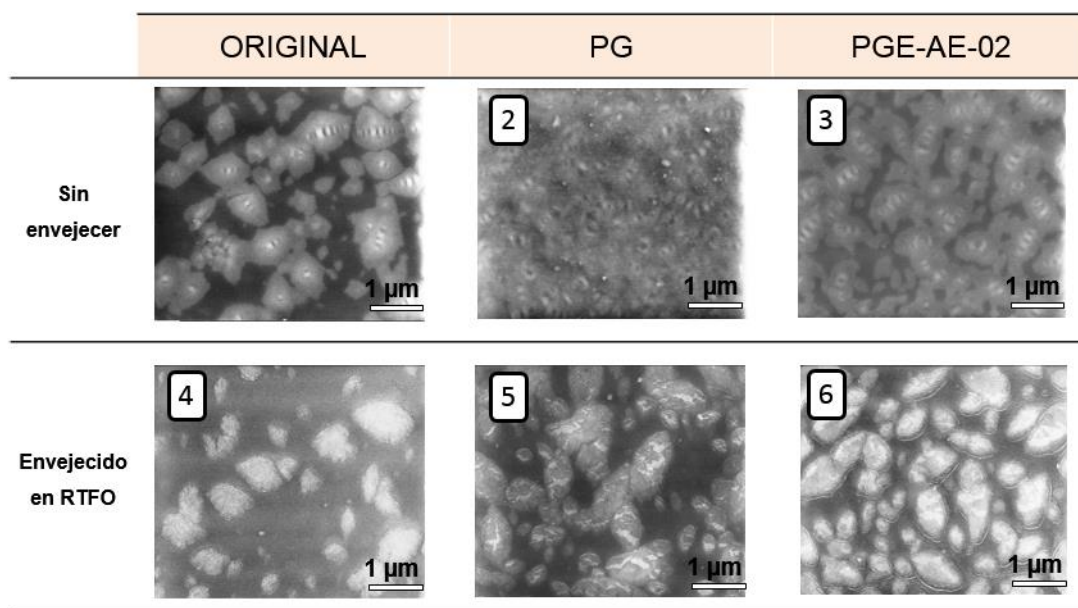


Figura 3.13 Micrografías SEM de las muestras de asfalto original, PG y PGE-AE-02, antes y después del envejecimiento en RTFO

Posterior al envejecimiento, se observa un aumento en el tamaño de las estructuras tipo abeja, característico de las reacciones termo-oxidativas en las

cuales los componentes polares del asfalto aumentan de tamaño [12]. Sin embargo, este efecto se da en mayor proporción en el asfalto original, en donde los aglomerados de asfaltenos son más grandes y presentan una fase dispersa menos homogénea. Para el caso del asfalto-PG, es posible distinguir las diferentes fases, pero se presenta cierto grado de agregación de las fase dispersa lo que disminuye la estabilidad del sistema. Para el asfalto - PGE-AE-02 se observa alta densidad de la fase dispersa, en comparación con el asfalto original. Aun después del envejecimiento se mantiene la estructura coloidal del sistema y un alto grado de homogeneidad.

3.3.8 Planteamiento del posible mecanismo de interacción polímero- asfalto

De acuerdo con los resultados obtenidos anteriormente, a continuación se plantea un posible mecanismo de interacción entre el asfalto y los polímeros desarrollados.

El PG es un polímero completamente polar, constituido por un número abundante de grupos hidroxilo OH. Estructuralmente está constituido por cadenas lineales y ramificadas, con una estructura central inerte a base de enlaces éter. Al entrar en contacto con el asfalto a las condiciones de mezclado (125°C y 350 rpm), el PG se encuentra por encima de su temperatura de transición vítrea, por lo que sus cadenas están en un estado de relajación y mayor movilidad.

Por lo anterior, y teniendo en cuenta la afinidad química del mismo, el PG tiende a asociarse a los componentes más afines a su naturaleza: asfaltenos y algunos grupos polares de las resinas (ácidos carboxílicos y fenoles) [36], actuando como “*punte*” entre estos dos componentes del asfalto. Probablemente este hecho ayuda a mejorar la interacción asfaltenos-resinas, favoreciendo la dispersión de los asfaltenos en la fase maltenos. Esto se vio reflejado en las pruebas de curva de viscosidad, donde el asfalto aditivado con PG reportó los valores más bajos de T de mezcla y compactación, en comparación con las demás muestras analizadas. Sin embargo, en los ensayos de grado de desempeño se encontró que presentaba los valores de $G^*/\sin \delta$ más bajos. Esto pudo ocurrir debido a que hasta el

momento de la aditivación solo existe afinidad entre grupos funcionales los cuales, ante la aplicación de esfuerzos, ceden llevando a fallar al material.

Sin embargo luego del envejecimiento, se presentó un aumento significativo del desempeño de este asfalto, convirtiéndolo en uno de los mejores candidatos para aditivar mezclas asfálticas tibias. La hipótesis que se plantea para explicar este comportamiento se basa en las posibles reacciones ocurridas en el proceso de envejecimiento en RTFO. Como se ha mencionado anteriormente, en este proceso ocurren diferentes tipos de reacciones tales como oxidación, polimerización y evaporaciones, todas debido a las condiciones de temperatura y presión del ensayo [37]. Estas reacciones pueden llevar a que se generen enlaces más fuertes entre el asfalto y el polímero, como lo han reportado algunos autores [38, 39]. Para este caso, las posibles reacciones entre los grupos OH del PG, los grupos polares de los asfaltenos y las resinas son de esterificación y eterificación, Figura 3.14. Estas reacciones pudieron haberse dado por las altas temperaturas del ensayo, o por restos de catalizador presentes en polímero. Basado a lo anterior se puede explicar la alta resistencia al envejecimiento de este asfalto, además de su comportamiento en la variación de las transiciones vítreas presentes en el mismo y su estructura coloidal aparentemente estable.

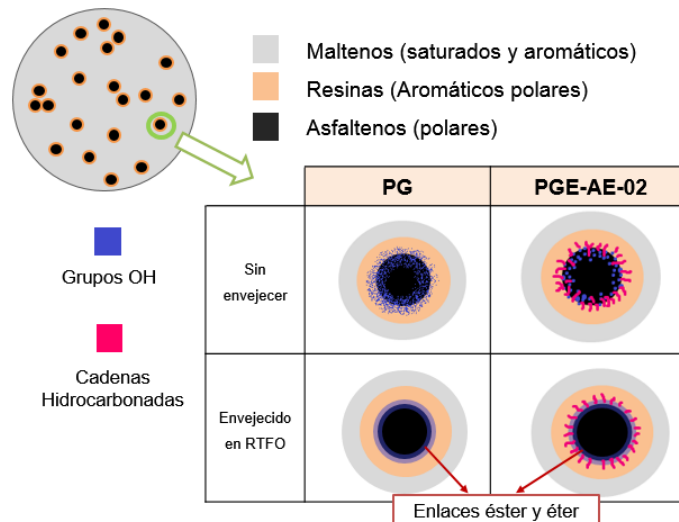


Figura 3.14 Planteamiento del mecanismo de interacción de los polímeros evaluados con el asfalto, antes y después de envejecimiento

Para el caso del PGE-AE-02, este es un polímero anfifílico debido a la presencia de grupos funcionales polares y apolares, aportados por los grupos OH del PG y las cadenas hidrocarbonos del ácido esteárico, respectivamente. Al entrar en contacto con el asfalto, a las condiciones de mezclado, el polímero está en un estado de mayor movilidad y las cadenas del ácido esteárico se encuentran en estado líquido. Por lo tanto, la parte polar de este (OH) migra hacia los asfaltenos y parte de las resinas, y la parte no polar (cadenas hidrocarbonadas) hacia las resinas y fase de maltenos en general, todo esto por afinidad química y corresponde a los denominados procesos de auto ensamblaje.

Debido a que el PGE-AE-02 es un material con una parte amorfa y una cristalina, como se presentó en capítulo 2, presenta una fusión alrededor de 50 °C. Probablemente, esto hace que a bajas temperaturas el polímero tienda a actuar como un aditivo orgánico. En donde, debido al cambio de fase al disminuir la temperatura (solidificación), actúan como agentes de relleno y por ende aumentan la resistencia a la deformación permanente [40]. Por lo anterior, este polímero antes y después del envejecimiento presenta buen desempeño ante la deformación permanente. Al igual que el PG, durante el envejecimiento pudieron ocurrir reacciones entre los grupos OH del polímero y los compuestos del asfalto.

Las hipótesis descritas en el presente documento, se plantean de acuerdo a la literatura y a los resultados obtenidos, sin embargo se requiere de un estudio más profundo de las reacciones ocurridas durante el proceso de envejecimiento RTFO.

3.4 CONCLUSIONES

Debido al uso de diferentes técnicas de caracterización, no solo orientadas al análisis del desempeño del asfalto sino también a sus propiedades químicas, térmicas y estructurales, fue posible obtener nuevos conocimientos sobre la caracterización y evaluación de asfaltos aditivados, los cuales son útiles para la predicción del comportamiento del asfalto en las etapas de mezclado y compactación.

La modificación de un asfalto 60/70 con los polímeros sintetizados y evaluados, PG, PGE-AO y PGE-AO con relaciones OH: COOH: 1:0,2 Y 1:0,8 generan cambios significativos en las propiedades reológicas, mecánicas, térmicas y estructurales del asfalto a una concentración de polímero de 0,1% p/p; de los cuales son seleccionados para la presente aplicación los asfaltos modificados con PG y PGE-02.

Los polímeros seleccionados son candidatos promisorios para la producción de mezclas asfálticas tibias ya que mejoran la resistencia a la deformación permanente de los ligantes asfálticos antes y después del envejecimiento, presentan propiedades térmicas favorables para las etapas de mezclado y compactación, bajan susceptibilidad al envejecimiento y presentan estructura coloidal estable. Además de esto, se estimó un ahorro económico, como consecuencia de la disminución del consumo energético, hasta de 18 % para el asfalto aditivado con PGE-AE y de 13 % para el asfalto aditivado con PG.

3.5 BIBLIOGRAFÍA

1. Van de Ven, M., et al., *Development of (half-) warm foamed bitumen mixes: state of the art*. International Journal of Pavement Engineering, 2007. **8**(2): p. 163-175.
2. Silva, H.M., et al., *Optimization of warm mix asphalts using different blends of binders and synthetic paraffin wax contents*. Construction and Building Materials, 2010. **24**(9): p. 1621-1631.
3. Hurley, G.C. and B.D. Prowell, *Evaluation of Evotherm for use in warm mix asphalt*. NCAT report, 2006. **2**: p. 15-35.
4. LOPERA, H., *Diseño y producción de mezclas asfálticas tibias, a partir de la mezcla de asfalto y aceite crudo de palma (elaeisguineensis)*, in *Facultad de minas2011*, Universidad Nacional de Colombia: Medellín.
5. Shang, L., et al., *Pyrolyzed wax from recycled cross-linked polyethylene as warm mix asphalt (WMA) additive for SBS modified asphalt*. Construction and Building Materials, 2011. **25**(2): p. 886-891.
6. Reyes Ortíz, O.J., L.G. Fuentes Pumarejo, and O.H. Moreno-Torres, *Behavior of mixtures asphalt prepared with asphalts and wax modification*. Ingeniería y Desarrollo, 2013. **31**(1): p. 161-178.
7. Herrera de la Rosa, R., N. Villegas, and M. Gonzále, *Estudio de aditivos naturales para la reducción de las temperaturas de fabricación y colocación de las mezclas en caliente*. ASFALTOS Y PAVIMENTOS, 2010. **011**(0020): p. p. 18 - 31.
8. Zhao, H.S., W. Chen, and X.Y. Wang. *The Analyze Study of Compacting Temperature and Road Performance of Warm Mix Asphalt Mixture (LEADCAP)*. in *Applied Mechanics and Materials*. 2013. Trans Tech Publ.
9. Wang, Z., et al., *The effects of ultrasonic/microwave assisted treatment on the water vapor barrier properties of soybean protein isolate-based oleic acid/stearic acid blend edible films*. Food Hydrocolloids, 2014. **35**: p. 51-58.
10. RUBIO, C.M., G., *Investigación de Nuevas Mezclas de Baja Energía para la Rehabilitación Superficial (INMBERS)*, G.D. ESPAÑA, Editor 2011, Ministerio de ciencia e innovación.
11. Pospíšil, J., et al., *Degradation and aging of polymer blends I. Thermomechanical and thermal degradation*. Polymer Degradation and Stability, 1999. **65**(3): p. 405-414.
12. Cortizo, M., et al., *Effect of the thermal degradation of SBS copolymers during the ageing of modified asphalts*. Polymer Degradation and Stability, 2004. **86**(2): p. 275-282.
13. Wu, S.-p., et al., *Influence of aging on the evolution of structure, morphology and rheology of base and SBS modified bitumen*. Construction and Building Materials, 2009. **23**(2): p. 1005-1010.
14. Jia, X., et al., *Infrared spectra and rheological properties of asphalt cement containing waste engine oil residues*. Construction and Building Materials, 2014. **50**: p. 683-691.
15. Petersen, J.C., *Chemical composition of asphalt as related to asphalt durability: state of the art*. Transportation research record, 1984(999).
16. Negulescu, I., et al., *Chemical and Rheological Characterization of Wet and Dry Aging of SBS Copolymer Modified Asphalt Cements: Laboratory and Field*

- Evaluation (With Discussion)*. Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists, 2006. **75**.
17. Le Guern, M., et al., *Physico-chemical analysis of five hard bitumens: Identification of chemical species and molecular organization before and after artificial aging*. Fuel, 2010. **89**(11): p. 3330-3339.
 18. Guo, X., et al., *On the frequency correction in temperature-modulated differential scanning calorimetry of the glass transition*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2012. **358**(14): p. 1710-1715.
 19. Masson, J. and G. Polomark, *Bitumen microstructure by modulated differential scanning calorimetry*. Thermochemica acta, 2001. **374**(2): p. 105-114.
 20. Resnick, R.H.D.K., *Física*, ed. Continental. Vol. 2. 2002.
 21. Kristjansdottir, O., *Warm mix asphalt for cold weather paving*, 2006, Citeseer.
 22. Claudy, P., et al. *A new interpretation of time-dependent physical hardening in asphalt based on DSC and optical thermoanalysis*. in *ACS Symposium on Chemistry and Characterization of Asphalts*, Washington, DC. 1992.
 23. Masson, J., G. Polomark, and P. Collins, *Glass transitions and amorphous phases in SBS-bitumen blends*. Thermochemica Acta, 2005. **436**(1): p. 96-100.
 24. Song, M., et al., *Modulated differential scanning calorimetry: 14. Effect of molecular interactions on glass transition behaviour and increment of heat capacity in miscible polymer blends*. Polymer, 1999. **40**(17): p. 4763-4767.
 25. Khalyavina, A., L. Häußler, and A. Lederer, *Effect of the degree of branching on the glass transition temperature of polyesters*. Polymer, 2012. **53**(5): p. 1049-1053.
 26. Chen, X., L. Sztandera, and H.M. Cartwright, *A neural network approach to prediction of glass transition temperature of polymers*. International Journal of Intelligent Systems, 2008. **23**(1): p. 22-32.
 27. Lesueur, D., *The colloidal structure of bitumen: Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification*. Advances in colloid and interface science, 2009. **145**(1): p. 42-82.
 28. Allen, R.G., D.N. Little, and A. Bhasin, *Structural characterization of micromechanical properties in asphalt using atomic force microscopy*. Journal of Materials in Civil Engineering, 2012. **24**(10): p. 1317-1327.
 29. Pauli, A., et al., *Morphology of asphalts, asphalt fractions and model wax-doped asphalts studied by atomic force microscopy*. International Journal of Pavement Engineering, 2011. **12**(4): p. 291-309.
 30. Jäger, A., et al., *Identification of four material phases in bitumen by atomic force microscopy*. Road Materials and Pavement Design, 2004. **5**(sup1): p. 9-24.
 31. Yu, X., et al., *A systematic AFM-based method to measure adhesion differences between micron-sized domains in asphalt binders*. Fuel, 2013. **113**: p. 443-447.
 32. Yeh, P.H., et al., *Thermal and rheological properties of maleated polypropylene modified asphalt*. Polymer Engineering & Science, 2005. **45**(8): p. 1152-1158.
 33. Backx, B.P., et al., *Solvent effect on the morphology of the bee: structure observed by atomic force microscopy on bitumen sample*. Materials Research, 2014. **17**(5): p. 1157-1161.
 34. McCarron, B., et al., *The Investigation of 'Bee-Structures' in Asphalt Binders*. 2012.
 35. Juliana, P.M., *Evolución del comportamiento viscoelástico lineal de fracciones pesadas del petróleo sometidas a envejecimiento acelerado*, in *Escuela de Ingeniería Química 2012*, Universidad industrial de Santander. p. 237.
 36. Branthaver, J.F., et al., *Binder characterization and evaluation. Volume 2: Chemistry*, 1993.

37. Read, J. and D. Whiteoak, *The shell bitumen handbook*. 2003: Thomas Telford.
38. Corbett, L. and R. Swarbrick, *Composition analysis used to explore asphalt hardening*. Proc of Assoc of Asphalt Paving Technologists, 1960. **29**: p. 104-113.
39. Kats, B., N. Glotova, and A. Kudryashova, *Study of aging of asphalts from Romashkino and UST'-Balyk crudes under natural conditions*. Chemistry and Technology of Fuels and Oils, 1976. **12**(2): p. 121-124.
40. Polacco, G., et al., *Structural and rheological characterization of wax modified bitumens*. Fuel, 2012. **95**: p. 407-416.

4 Evaluación preliminar del comportamiento dinámico de la mezcla asfáltica preparada con el aditivo sintetizado

4.1 INTRODUCCIÓN

El presente capítulo presenta la evaluación preliminar de las mezclas asfálticas obtenidas mediante la aditivación de un asfalto 60/70 con los aditivados seleccionados en el capítulo anterior, PG y PGE-AE-02. Las mezclas asfálticas se emplean en la construcción de firmes, ya sea en capas de rodadura o en capas inferiores. Su función es proporcionar una superficie de rodamiento cómoda, segura y económica a los usuarios de las vías, facilitando la circulación de los vehículos. Además, buscan transmitir suficientemente las cargas debidas al tráfico para que sean soportadas por ésta [1].

Debido a lo anterior, la mezcla asfáltica está compuesta por asfalto y un agregado mineral. El asfalto actúa como una agente ligante que aglomera las partículas en una masa cohesiva. Mientras que el agregado mineral, ligado por el asfalto, actúa como esqueleto pétreo que aporta resistencia y rigidez al sistema. De esta manera las propiedades de la mezcla asfáltica resultante dependen de los componentes individuales que la componen, actuando como un solo sistema [2]. Por lo anterior, en la evaluación de un aditivo para producir MAT no basta solo con analizar el efecto de este sobre el asfalto, sino también su comportamiento en el sistema asfalto-agregado.

Durante el procesamiento de la mezclas asfáltica los componentes del asfalto entran en contacto con la superficie interfacial de los agregados, en donde los constituyentes más polares tales como heteroátomos de azufre nitrógeno u oxígeno tienden a unirse a los sitios activos de la superficie de los agregados. Estas interacciones pueden ser de tipo electroestáticas, dipolo-dipolo o de Van der Waals [3, 4].

En la práctica de diseño de mezclas asfálticas se ha recurrido a varios métodos para establecer un diseño óptimo en el laboratorio, entre los que se pueden resaltar: método Hubbard-Field (1920), método Marshall (1930's), método Hveem (1930's), método AAMAS (Asphalt Aggregate Mixture Analysis System, 1987B), método SUPERPAVE (Superior Performing Asphalt Pavements, 1993) entre otros [5-7]. La mayoría de estos métodos utiliza como parámetro fundamental la estabilidad y el porcentaje de vacíos cambiando entre ellos el equipo de ensayo y el parámetro de resistencia usado.

Para el presente trabajo, se realiza el diseño de mezcla de acuerdo a la metodología SUPERPAVE, ya que representa un sistema más avanzado de especificaciones de los materiales, diseño de mezcla asfáltica, análisis y predicción de los desempeños de la mezcla incluyendo equipos de ensayo, métodos de ensayo y criterios [7]. Este método evalúa los componentes de la mezcla asfáltica en forma individual (agregado mineral y asfalto), y su interacción cuando están mezclados.

En el capítulo anterior se realizaron las pruebas correspondientes a la evaluación del ligante asfáltico, primera etapa de las especificaciones SUPERPAVE, en donde se encontró la alta viabilidad del uso de estos polímeros en la producción de MAT. Posteriormente la metodología contempla la selección de los agregados donde evaluando las propiedades básicas: las propiedades de consenso (angularidad del agregado grueso y fino y contenido de arcillas) y las propiedades de origen del agregado (tenacidad y durabilidad), se garantizan alcanzar un desempeño de mezcla elevado [8]. Por último se contempla el diseño de mezcla, donde son claves la compactación en el laboratorio y los ensayos de desempeño. La compactación se realiza con el compactador giratorio SUPERPAVE [9].

De acuerdo a lo anterior en el presente capítulo se exhibe un diseño de mezcla preliminar de los asfaltos aditivados con los polímeros seleccionados, con el fin de evaluar su desempeño. Para esto, se seleccionó un agregado mineral con una respectiva gradación de acuerdo a lo desarrollado en la producción de MAT en CORASFALTOS. A partir de esta, se evaluaron los parámetros volumétricos de la mezcla con el fin de determinar la fórmula óptima de trabajo para este tipo de

mezclas (temperatura de mezcla y compactación y contenido óptimo de asfalto). Posteriormente, se realizó una caracterización dinámica de las mezclas mediante Módulos dinámicos a diferentes frecuencias, susceptibilidad a la humedad TSR, Fatiga a esfuerzo controlado y la resistencia a la deformación plástica. Una vez obtenidos los resultados, se analizaron y compararon con los obtenidos por otros aditivos comerciales.

4.2 METODOLOGÍA

Todos los análisis se hicieron bajo la suposición de un nivel de tránsito 3, lo que implica un número de ejes equivalentes entre 10 y 30 millones en su vida útil y una temperatura de exposición menor a 40 °C.

En la Figura 4.1 se presenta el diagrama de proceso empleado en el diseño y evaluación de la mezcla asfáltica. Una vez caracterizado los materiales, asfalto y agregado, se procede a realizar el diseño de mezcla de acuerdo a la metodología SUPERPAVE.

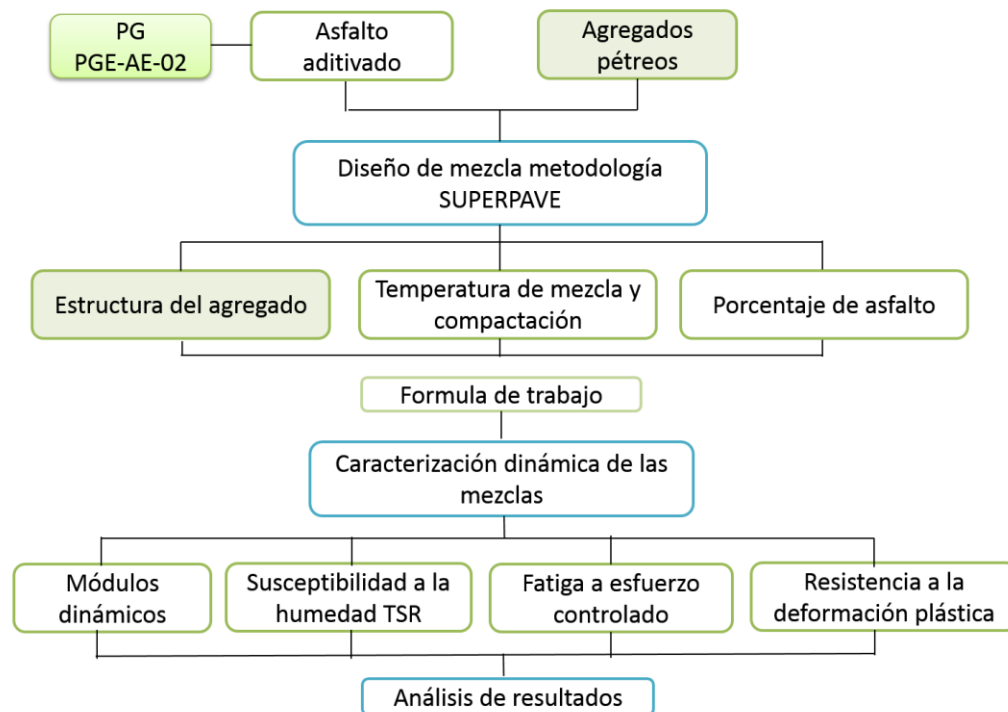


Figura 4.1. Diagrama de proceso en el diseño y evaluación de mezclas asfálticas

Para la presente investigación, los agregados pétreos y su estructura se asumieron de acuerdo a los diseños de mezclas establecidos para los aditivos comerciales usados por CORASFALTOS para la producción de mezclas asfálticas tibias. El agregado seleccionado presenta naturaleza silíceo como se presenta en la Tabla 4.1, en donde se evidencia la mayor proporción de Cuarzo y Caolinita, minerales con alto contenido de sílice. En cuanto a la forma de los agregados, se reporta que tienden a presentar forma muy angular a subangular y esférica a sub prismoidal. Para este agregado, la granulometría seleccionada fue 32/68, 32% grava y 68% arena, la cual cumple propiedades volumétricas según las especificaciones SUPERPAVE.

Tabla 4.1 Mineralogía global de la muestra

CONSTITUYENTES	PORCENTAJE (%)
Micas	9.1
Caolinita	32.5
Clorita	3.2
Talco	1.3
Pirofilita	0.6
Cuarzo	44.2
Feldespatos	4.5
Calcita	1.3
Anfibol	1.3
Piroxeno	1.9
Total	100

Una vez especificada la estructura del agregado se procede a seleccionar la temperatura de mezcla y compactación por medio de curvas de compactación. Para esto, se mezclan y se elaboran especímenes con el mismo contenido de asfalto y diferentes temperaturas de mezclado y compactación en el compactador giratorio SUPERPAVE (SGC). Las propiedades de la mezcla luego son evaluadas para determinar la temperatura ideal de trabajo para el asfalto modificado empleado en la realización del ensayo. Se seleccionaron 2 temperaturas de

mezclado y compactación: $T_m=115^{\circ}\text{C}$, $T_c = 106^{\circ}\text{C}$ y $T_m=125^{\circ}\text{C}$, $T_c = 116^{\circ}\text{C}$, con un porcentaje de asfalto de prueba de 5,2%. Posteriormente se analizan las propiedades volumétricas de la mezcla.

Por último se selecciona el porcentaje óptimo de asfalto para la gradación y la temperatura seleccionada. Para esto se compactan especímenes con diferentes porcentajes de asfalto. Los contenidos de asfaltos son 4,2%, 4,7 %, 5,2 % y 5,7 %. Las propiedades de la mezcla son luego evaluadas para determina cual es el porcentaje óptimo.

De acuerdo a estos análisis, se obtiene la fórmula de trabajo a partir de la cual se preparan las diferentes briquetas para evaluar las propiedades dinámicas de las mezclas. En la Tabla 4.2 se presentan las diferentes técnicas de caracterización y evaluación de las propiedades con sus respectivas normas.

Tabla 4.2. Técnicas empleadas en la caracterización y evaluación del desempeño de las mezclas asfálticas obtenidas con los asfaltos aditivados con PG y PGE-AE

PROPIEDAD	CARACTERÍSTICA	NORMA
Módulos dinámicos	Es una medida de la rigidez de la muestra o soporte de tránsito a diferentes frecuencias	PrNE 12697-26 IT-CY
Susceptibilidad a la Humedad	Determinar las susceptibilidad a la humedad de la mezcla, evaluando la compatibilidad y afinidad entre los agregados y el asfalto	INVIAS E 725
Fatiga por esfuerzo controlado	Información sobre la vida útil del material	PrEN 12697-24
Resistencia a la deformación plástica	Susceptibilidad del material a fallar por ahuellamiento	INVIAS E 756

4.3 ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.3.1 Determinación de la fórmula de trabajo

De acuerdo con la gradación seleccionada, se procedió a compactar especímenes con un porcentaje de asfalto de prueba de 5,2% y 2 temperaturas de trabajo. Para fines prácticos, la mezcla asfáltica preparada con el asfalto aditivado con PG se va a nombrar MAT-PG y la preparada con PGE-AE-02 se va a nombrar MAT-PGE.

En la Tabla 4.3 se presentan las propiedades volumétricas de las mezclas obtenidas con una gradación 32/68, a un porcentaje de asfalto de 5,2 % p/p y a diferentes temperaturas de compactación, 106 y 116 °C para las mezclas MAT-PG y MAT-PGE. Para la evaluación de las características volumétricas de la mezcla asfáltica, se emplean diferentes parámetros como son el volumen de vacíos en el agregado mineral (VAM, espacio intergranular ocupado por el asfalto y el aire en una mezcla compactada), los vacíos llenos de asfaltos (VFA, porcentaje de VAM que contienen asfalto) y el porcentaje de vacíos de la mezcla asfáltica compactada (% vacíos, concentración en volumen del aire en la muestra compactada). Aunque existen más parámetros volumétricos como el peso específico, gravedad específica y la relación filler/ligante solo se tomarán en cuenta para la evaluación % VAM, % VFA y % de vacíos, ya que son los parámetros base para la determinación del contenido óptimo de asfalto. Adicionalmente, no se encontraron diferencias significativas en las demás propiedades volumétricas.

De acuerdo a estos resultados, se observa que aumentar la temperatura de mezcla y compactación disminuye el porcentaje de vacíos, específicamente para MAT-PGE. Por lo anterior, se decide que las temperaturas de mezcla y compactación que favorecen la obtención de propiedades volumétricas óptimas son $T_m=115$ °C y $T_c=106$ °C. Sin embargo, es necesario fijar el contenido de asfalto para lograr un 4% de vacíos de aire, y que además cumpla con los demás criterios de VMA y VFA.

Tabla 4.3 Propiedades volumétricas de las mezclas obtenidas con una gradación 32/68, a un porcentaje de asfalto de 5,2 % p/p y a diferentes temperaturas de mezcla (T_m) y compactación (T_c) para las mezclas MAT-PG y MAT-PGE.

	MAT-PG		MAT-PGE		Especificación
	$T_m=115\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T_m=125\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T_m=115\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T_m=125\text{ }^{\circ}\text{C}$	
	$T_c=106\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T_c=116\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T_c=106\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T_c=116\text{ }^{\circ}\text{C}$	
%Vacíos	4,26	3,87	3,33	3,15	4
%VAM (% v/v)	14,27	14,30	14,24	14,40	min 13
%VFA (% v/v)	70,15	73,24	76,60	78,09	65-75

Una vez definida T_m y T_c se procede a determinar el contenido de asfalto óptimo. En la Tabla 4.4 se presenta el resumen de las propiedades volumétricas a diferentes porcentajes de asfalto para las mezclas MAT-PG y MAT-PGE. Se puede observar que al aumentar el % de asfalto disminuye el % de vacíos, y aumenta el % VFA, lo cual es de esperar.

Tabla 4.4. Resumen de las propiedades volumétricas a diferentes % de asfalto para las mezclas MAT-PG y MAT-PGE

Muestra	% de asfalto	% de vacíos	% VAM	%VFA
MAT-PG	4,2	6,24	14,71	57,57
	4,7	4,93	14,56	66,15
	5,2	3,44	14,28	75,93
	5,7	1,92	14,01	86,31
MAT-PGE	4,2	6,22	14,39	56,75
	4,7	4,77	14,28	66,60
	5,2	3,36	14,25	76,41
	5,7	1,78	14,11	87,37
Especificación		4	min 13	65-75

Graficando %asfalto vs % de vacíos es posible determinar el porcentaje de asfalto para el cual se cumple la especificación % vacíos=4. Realizando esto para los dos tipos de

mezcla, MAT-PG y MAT-PGE, se encuentra que estas cumplen con las especificaciones de %vacíos= 4, % VAM > 13 y %VFA dentro del rango de 65 y 75, cuando el porcentaje de asfalto es de 5%. De acuerdo a lo anterior, en la Tabla 4.5 se presenta la fórmula de trabajo para el diseño de estas mezclas asfálticas tibias. Se puede observar que no existe una diferencia significativa entre las mezclas asfálticas evaluadas con los dos aditivos poliméricos sintetizados.

Tabla 4.5. Formula de trabajo para las mezclas MAT-PG y MAT-PGE

Propiedad	MAT-PG	MAT-PGE
T compactación (°C)	106	106
T mezcla (°C)	115	115
% asfalto (% p/p)	5,0	5,0
%Vacíos	4	4
%VAM (% v/v)	14,378	14,27
%VFA (% v/v)	72,311	71,97

4.3.2 Caracterización dinámica de las mezclas

4.3.2.1 Módulos dinámicos ITSM

Se seleccionaron 3 briquetas mezcladas y compactadas de acuerdo a la fórmula de trabajo, a las cuales se realiza la medición de los módulos dinámicos a tres frecuencias (2,5 – 5,0 – 10 Hz), con el fin de simular la velocidad del tráfico vehicular, 80, 40 y 20 km/h, respectivamente. Adicionalmente, se evaluaron tres temperaturas, 5, 25 y 40 °C. El módulo dinámico se define como el valor absoluto del módulo complejo, que está definido como la relación entre el esfuerzo y la deformación para un material viscoelástico lineal [10]. Para medir este parámetro, se usa el método de compresión axial, que consiste en aplicar un esfuerzo de compresión sinusoidal, a especímenes de mezclas asfálticas, con un amplio intervalo tanto de temperatura como de frecuencias de carga. Se mide la

respuesta resultante recuperable de la deformación axial del espécimen y se emplea para calcular el módulo dinámico.

En la Figura 4.2 se presenta los módulos dinámicos de las mezclas MAT-PG y MAT-PGE, evaluados a diferentes frecuencias y temperaturas. Se puede observar que a medida que disminuye la frecuencia el modulo dinámico decrece, tanto para MAT-PG como para MAT-PGE. De lo anterior se puede decir que el efecto de la frecuencia de carga, que se manifiesta a través del movimiento de los vehículos pesados sobre la estructura del asfalto, genera módulos mayores a medida que la velocidad se incrementa [11]. Adicionalmente, se observa que a medida que aumenta la temperatura del ensayo los módulos dinámicos de las mezclas disminuyen aproximadamente dos órdenes de magnitud, haciendo que las mezclas presenten menor resistencia a la deformación.

En general se puede observar que la mezcla MAT-PGE presenta módulos dinámicos mayores a los encontrados para la mezcla MAT-PG, para los diferentes valores de frecuencia y temperatura. Esto podría significar que la mezcla preparada con el asfalto modificada con poliglicerol éster (polímero anfifílico) favorece la resistencia a la deformación permanente.

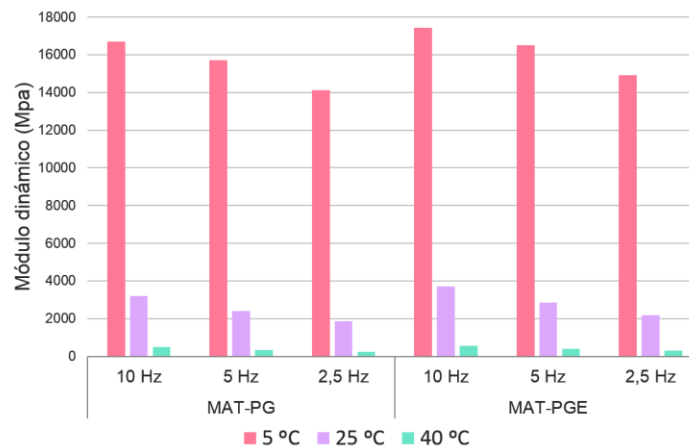


Figura 4.2 Módulos dinámicos de las mezclas MAT-PG y MAT-PGE, evaluados a diferentes frecuencias y temperaturas

Para poder predecir el comportamiento de estas mezclas a diferentes condiciones, es necesario determinar una curva maestra. Para esto, se toman los datos de módulos dinámicos a diferentes temperaturas y frecuencias y se grafican. Las ecuaciones 1 y 2 representan la relación directa para calcular el módulo a diferentes condiciones de la carretera.

$$\text{Modulo (MAT - PG)} = 1005,6 \cdot e^{0,369X} \quad (\text{Ecuación 1})$$

$$\text{Modulo (MAT.PGE)} = 1167,8 \cdot e^{0,3582X} \quad (\text{Ecuación 2})$$

Donde X es el parámetro de reducción, el cual se calcula en función de la temperatura y la frecuencia específica a analizar, ecuaciones 3 y 4.

$$X = \partial_T + \ln(f) \quad (\text{Ecuación 3})$$

$$\partial_T = 2,52 \cdot 10^4 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_s} \right) \quad (\text{Ecuación 4})$$

Donde f es la frecuencia de la prueba en Hz, T es la temperatura absoluta de la prueba en °C y T_s es la temperatura absoluta de referencia °C, generalmente 25 °C. De acuerdo a esto, para una frecuencia de 8 Hz (aproximadamente 65 km/h) y una temperatura de 30 °C (clima tropical), el módulo dinámico para las mezclas MAT-PG y MAT-PGE es de 1296 y 1493 MPa, respectivamente.

4.3.2.2 Susceptibilidad a la humedad

Este ensayo se hace con el propósito de medir el efecto del agua sobre la resistencia a la tracción indirecta (carga máxima que aguanta una mezcla antes de romper) de las probetas preparadas con los asfaltos aditivados con los polímeros. Esta información, relaciona indirectamente la adhesión entre el asfalto y los agregados, ya que se ha reportado que la separación del asfalto y el agregado principalmente se deriva por la inclusión del agua al sistema asfalto-agregado [4].

Para realizar esta medición, seis especímenes son compactados a aproximadamente el 7% de vacíos, 3 son tomados como especímenes de control y

los demás son acondicionados mediante saturación por vacío mediante inmersión en agua durante 24 horas a 60 °C. Todos los especímenes fueron ensayados para determinar su resistencia a la tracción indirecta. La susceptibilidad a la humedad (valor TSR) es el cociente entre la resistencia a la tracción del grupo sumergido entre la resistencia a la tracción del grupo de control. El valor promedio mínimo para la relación de resistencias es de 80%. La Figura 4.3 muestra el resultado del ensayo para las mezclas asfálticas MAT-PG y MAT-PGE cuya relación promedio de resistencia a la tracción es 37 %, no cumpliendo con el valor mínimo requerido.

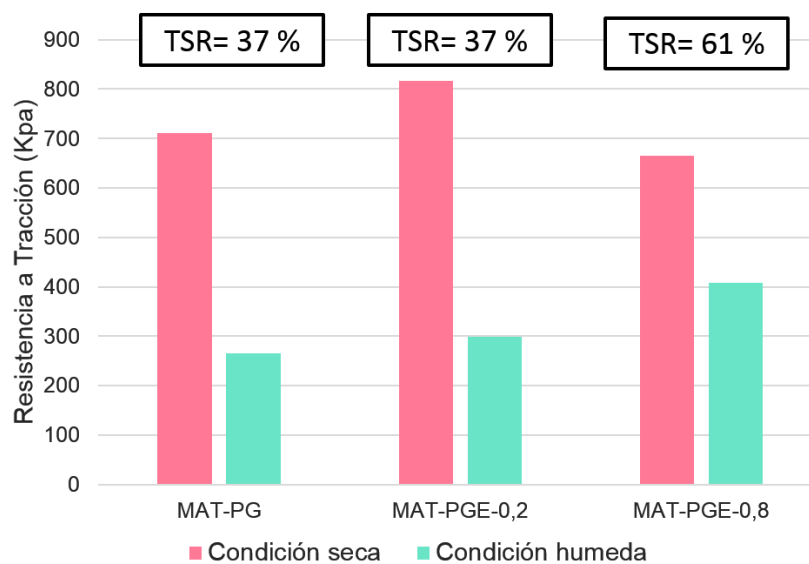


Figura 4.3 Susceptibilidad a la humedad para las mezclas MAT-PG y MAT-PGE

De acuerdo a estos resultados, las mezclas evaluadas presentan alto grado de fracturamiento debido a la presencia de la humedad. Pueden presentarse dos causas principales para que se produzca este problema. Primero, temperaturas de mezcla y compactación muy bajas, las cuales pueden llevar aun secado incompleto de los áridos [12]. Segundo, problemas de adhesión entre el asfalto y el agregado. Este último, pueden ser originado por la separación de la unión en la interfase asfalto-agregado, los cuales se dan por un aumento en la compatibilidad del asfalto con el agua, haciendo que los enlaces asfalto-agua sean más fuertes que los enlaces asfalto-agregado [4].

Probablemente, para las mezclas estudiadas está ocurriendo este problema, ya que los polímeros evaluados presentan alto contenido de grupos polares, OH. Parte de estos, probablemente durante la etapa de aditivación se ubican en la interface aire-asfalto. Posteriormente, cuando el asfalto entra en contacto con los agregados de naturaleza silíceo presentan afinidad química, interacciones de Van der Waals [4]. Sin embargo, la acidez de los agregados como consecuencia de un alto contenido en sílice determina una alta afinidad del agregado por el agua (hidrofilia) y una polaridad negativa. Este hecho, acompañado de que los grupos OH presentes en el PG y el PGE tiene carga negativa, hace que en presencia del agua cause fracturamiento de la mezcla, haciéndola altamente susceptible a la humedad [13]. Para evaluar si lo mencionado anteriormente está sucediendo, se decidió realizar el ensayo TSR para una mezcla asfáltica aditivada con PGE con menor presencia de grupos OH, es decir esterificada al 80%. Los resultados obtenidos mostraron que aumentar el grado esterificación del polímero de 20 a 80 %, mejora resistencia a la susceptibilidad a la humedad, ya que el valor TSR cambia de 37 a 61 %. Lo anterior, es un indicativo de que, probablemente los grupos OH son los que aumentan la compatibilidad del asfalto con el agua en el asfalto aditivado.

En vista de la alta susceptibilidad a la humedad de estas mezclas las recomendaciones que se podrían hacer son las siguientes: i. Evaluar el efecto del proceso de aditivación del asfalto (% de polímero, tiempo de agitación, temperatura y rpm) sobre el valor TSR, para determinar si en algún punto cumple la especificación, específicamente recomienda aditivar asfalto con PGE modificado en un grado superior (90% de esterificación); ii. Modificar los grupos hidroxilo del polímero por un grupo funcional catiónico tal como una amina o un grupo silano y iii. Usar un agente anti-stripping [14]

4.3.2.3 Fatiga a esfuerzo controlado

La fatiga es un fenómeno que se asocia con la disminución de la resistencia mecánica de un material en el tiempo cuando se le aplican esfuerzos dinámicos que, en promedio, son inferiores al valor de cadencia [15]. Por lo anterior, este

tipo de ensayo permite evaluar la vida útil de la mezcla asfáltica. La prueba de fatiga por tracción indirecta se realiza midiendo los módulos a diferentes niveles de esfuerzo de tal manera que la deformación unitaria resultante este en el rango de 100 a 400 $\mu\epsilon$. Una vez se han realizado las pruebas de módulos dinámicos a esfuerzo controlado, se procede a realizar la prueba de fatiga, aplicando los mismos valores de esfuerzo aplicados en la prueba de módulos dinámicos. La carga se repite tantas veces como sea necesario para que los LVDTs registren un desplazamiento vertical de 10 mm. La frecuencia de carga es de 2.5 Hz, y la temperatura es de 20 °C.

En la Figura 4.4 se presenta la ley de fatiga a esfuerzo controlado para las mezclas MAT-PG y MAT-PGE, en función de la deformación o strain ($\mu\epsilon$) y el número de ciclo de falla, los cuales corresponden a la ruptura de la probeta de ensayo. Con este valor se calcula la pendiente de fatiga “b” por tracción indirecta a esfuerzo controlado la cual representa la susceptibilidad a falla por fatiga de este material o la vida esperada de la mezcla por su resistencia a la fatiga. De acuerdo a lo anterior, la mezcla MAT-PGE (b= 0,358) presenta mayor susceptibilidad a fallar por fatiga en comparación con la mezcla MAT PG (b= 0,376).

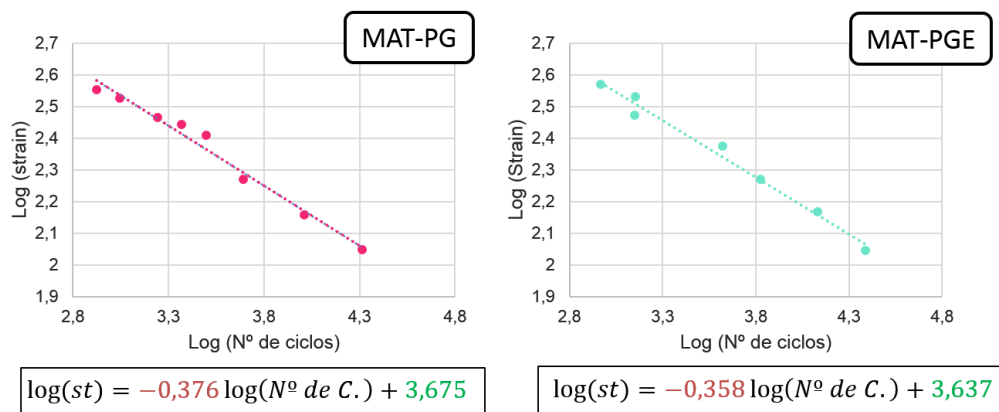


Figura 4.4. Ley de fatiga a esfuerzo controlado para las mezclas MAT-PG y MAT-PGE

4.3.2.4 Resistencia a la deformación plástica

Las deformaciones plásticas son canales que se forman a lo largo de la trayectoria longitudinal de circulación de los vehículos, exactamente en las huellas por donde ruedan los neumáticos sobre el pavimento. Representan la acumulación de pequeñas deformaciones permanentes producidas por aplicaciones de carga provenientes del mismo rodado de los vehículos sobre la superficie del pavimento y es uno de los tipos de deterioro que más preocupa dentro del estudio del comportamiento de las mezclas asfálticas [13]. Con esta prueba se simula el efecto del paso repetido de carga dinámica sobre una mezcla asfáltica para encontrar la susceptibilidad al ahuellamiento. El método consiste en hacer pasar una rueda durante 2 horas a velocidad de 21 ciclos por minuto sobre la mezcla asfáltica ejerciendo una presión de 900 KN/m². Se monitorea continuamente la deformación producida teniendo en cuenta condiciones de temperatura (60°C) y presión.

Una vez ensayadas todas las probetas, se calculan los valores medios de todas las deformaciones de la mezcla y se llevan a un gráfico en donde se dibuja la curva de deformación (deformación acumulada (µm) vs tiempo (min)). A partir de las deformaciones determinadas en función de los tiempos del ensayo, se calcula la velocidad de deformación media, correspondiente al intervalo de tiempo t_2 / t_1 mediante la expresión:

$$V_{t_2/t_1} = \frac{d_{t_2} - d_{t_1}}{t_2 - t_1}$$

Donde d_{t_2} y d_{t_1} son las deformaciones correspondientes a t_1 y t_2 , respectivamente, µm y t_1 y t_2 tiempos que dependerán del lapso en que las especificaciones recomienden evaluar la velocidad de deformación, ejemplo para $t_1 = 105$ min y $t_2 = 120$, min. De acuerdo a lo anterior, en la Tabla 4.6 se

presentan los resultados de la deformación plástica para las mezclas MAT-PG y MAT-PGE, en tres intervalos de tiempo $V_{30/45}$, $V_{75/90}$ y $V_{105/120}$.

Tabla 4.6. Resultados de la deformación plástica para las mezclas MAT-PG y MAT-PGE, en tres intervalos de tiempo $V_{30/45}$, $V_{75/90}$ y $V_{105/120}$

	MAT-PG	MAT-PGE
Altura promedio del espécimen (mm)	74,16	74,43
Longitud promedio (mm)	303,7	302,9
Deformación total al final del ensayo (mm)	2,26	2,62
$V_{30/45}$ ($\mu\text{m}/\text{min}$)	14,35	16,3
$V_{75/90}$ ($\mu\text{m}/\text{min}$)	10,2	11
$V_{105/120}$ ($\mu\text{m}/\text{min}$)	8	9

De acuerdo a estos resultados, se puede decir que la mezcla obtenida con el asfalto modificado con poliglicerol éster presenta mayor velocidad de deformación que la mezcla obtenida con el asfalto modificado PG, es decir es más susceptible a presentar deformaciones permanentes.

Con el fin de comparar los resultados obtenidos para las mezclas evaluadas en el presente estudio con la mezcla obtenida con el asfalto sin aditivar y asfalto aditivado con aditivos químicos comerciales, en la Tabla 4.7 se presenta un resumen de la caracterización de mezclas asfálticas obtenidas con el uso de diferentes aditivos útiles en la producción e mezclas asfálticas tibias. Los resultados para las mezclas obtenidas con el asfalto original, y los asfaltos aditivados con el aditivo químico y el de desarrollado por CORASFALTOS, son suministrados por la corporación.

En general, se puede observar que los resultados alcanzados para las mezclas asfálticas obtenidas a partir de los aditivos sintetizados en el presente estudio no están lejanos a los que presentan el aditivo químico comercial y el aditivo producido por CORASFALTOS. Las temperaturas de mezcla y compactación fueron reducidas en alrededor de 35 °C y 30 °C respectivamente. En cuanto al

porcentaje de aditivo usado, se observa que los aditivos PG y PGE-AE son requeridos en menor proporción, significando probablemente ahorro económico en suministro del mismo a la planta.

En cuanto a la caracterización dinámica de las mezclas, en general se observa que la presencia de los aditivos causan: disminución del módulo dinámico y leve aumento de la pendiente de la fatiga; sin embargo, la velocidad de deformación plástica se mantiene aproximadamente constante, a excepción de la mezcla con el aditivo de CORASFALTOS. Lo anterior evidencia lo reportado por varios autores, los cuales aseguran que el uso de aditivos para disminuir las temperaturas causan, en algunos casos, deterioro en el desempeño de la mezcla [16-18]. A pesar de lo anterior, es de resaltar que dentro de las mezclas tibias analizadas, las obtenidas con los aditivos PG y PGE-AE presentan características dinámicas muy similares a las obtenidas con los aditivos comerciales, y en algunos casos superiores, como por ejemplo menor velocidad de deformación plástica.

Tabla 4.7. Resumen de la caracterización de mezclas asfálticas obtenidas con el uso de diferentes aditivos útiles en la producción e mezclas asfálticas tibias

Característica	Original	Aditivo químico	Aditivo CORASFALTOS	PG	PGE-AE
T. mezcla (°C)	150	115	115	116	116
T. compactación (°C)	135	106	106	106	106
% de aditivo	-	0,5	1	0,1	0,1
% asfalto óptimo	5	4,9	5,2	5	5
Módulo a 30 °C y 8 Hz (MPa)	1953	1351	1276	1296	1493
Pendiente de la fatiga ($\mu\epsilon/\text{min}$)	0,2688	0,3584	0,3488	0,376	0,358
Deformación plástica $V_{105/120}$ ($\mu\text{m}/\text{min}$)	8	8,7	12,3	8	9
Susceptibilidad a la humedad (% TSR)	75	79	90	37	37

A pesar de las ventajas mencionadas, es evidente la deficiencia que presentan las mezclas obtenidas con PG y PGE-AE debido a la alta susceptibilidad a la humedad. Además de que estas no cumplen con la especificación, se observa que los valores de % TSR están muy por debajo de los valores reportados para los aditivos comerciales comparados y la mezcla original. En la sección 4.3.2.2, donde se analizó la Susceptibilidad a la humedad de estas mezclas, se mencionó que probablemente esto se puede presentar por la separación de la unión en la interfase asfalto-agregado debido a que se eliminan los componentes solubles del asfalto, representado por los grupos OH. Sin embargo, existen diferentes parámetros que pueden estar afectando esta variable, tales como la forma tamaño y textura de los agregados, la granulometría y el contenido de agua de los mismo [15]. Para la presente investigación, los agregados pétreos y su estructura se asumieron de acuerdo a los diseños de mezclas establecidos para los aditivos comerciales evaluados por CORASFALTOS, sin realizar las respectivas curvas de densificación para determinar la granulometría específica para este tipo de asfaltos. Debido a lo anterior, probablemente este también sea un factor que afecte la afinidad entre el asfalto y los agregados. Debido a lo anterior, se recomienda evaluar la posibilidad de realizar un diseño de mezcla completo para este tipo de asfaltos.

4.4 CONCLUSIONES

Las mezclas asfálticas tibias obtenidas mediante el uso de los aditivos poliméricos sintetizados en la presente investigación, PG y PGE-AE, presentan características similares a las obtenidas con aditivos comerciales, tal como: bajas temperaturas de mezcla y compactación, bajo porcentaje de aditivo y propiedades dinámicas que cumplen las especificaciones SUPERPAVE.

Sin embargo, las mezclas presentan alta susceptibilidad a la humedad, probamente debido a dos hechos: i. Problemas de adhesión entre el asfalto y el agregado debido a la presencia de grupos polares en la interfase; ii. La granulometría usada en el diseño de mezcla no fue específica para este tipo de asfalto.

En general, los aditivos propuestos podrían llegar a ser buenos candidatos en la producción de mezclas asfálticas tibias con buen desempeño, si se aborda el problema de susceptibilidad a la humedad.

4.5 BIBLIOGRAFÍA

1. Roberts, F.L., et al., *Hot mix asphalt materials, mixture design and construction*. 1996.
2. Roberts, F.L., L.N. Mohammad, and L. Wang, *History of hot mix asphalt mixture design in the United States*. Journal of materials in civil engineering, 2002. **14**(4): p. 279-293.
3. Wasiuddin, N., M. Zaman, and E. O'Rear, *Effect of sasobit and aspha-min on wettability and adhesion between asphalt binders and aggregates*. Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board, 2008(2051): p. 80-89.
4. Curtis, C.W., K. Ensley, and J. Epps, *Fundamental properties of asphalt-aggregate interactions including adhesion and absorption*, 1993, National Research Council. Strategic Highway Research Program.
5. Bahia, H.U., et al., *Characterization of modified asphalt binders in superpave mix design*. 2001.
6. Miró Recasens, J.R., et al., *Evaluación de la resistencia a las deformaciones plásticas de mezclas formuladas a partir de la normativa española y francesa*. Carreteras, 2002. **120**: p. 7.
7. GARNICA ANGUAS, P., H. DELGADO ALAMILLA, and C. SANDOVAL SANDOVAL, *Análisis comparativo de los métodos Marshall y Superpave para compactación de mezclas asfálticas*. Publicación técnica, 2005(271).
8. Oliveros García, M.A. and B. Caicedo, *Caracterización de mezclas asfálticas bajo metodología superpave*. 2005.
9. Moya, J.P.A. and J. Prozzi, *Método de optimización del número de giros de diseño mediante desempeño relativo*. Infraestructura Vial, 2012. **9**(17): p. 35-45.
10. Vera, J., *Caracterización de mezclas asfálticas por su resistencia a fatiga por reflexión*, in *facultad de Ingeniería*2012, Pontificia Universidad Javeriana.
11. Vidal, J., *Comportamiento dinámico de mezclas asfálticas*. Revista Universidad EAFIT, 2012. **42**(143): p. 72-88.
12. Hurley, G.C. and B.D. Prowell, *Evaluation of Aspha-Min zeolite for use in warm mix asphalt*. NCAT report, 2005: p. 05-04.
13. Padilla Rodríguez, A., *Análisis de la resistencia a las deformaciones plásticas de mezclas bituminosas densas de la normativa mexicana mediante el ensayo de pista*, 2004, Universidad Politecnica de Cataluña.
14. Su, K., R. Maekawa, and Y. Hachiya, *Laboratory evaluation of WMA mixture for use in airport pavement rehabilitation*. Construction and Building Materials, 2009. **23**(7): p. 2709-2714.
15. González, S. and S. Velandia, *Estado del arte en el estudio de la fatiga de materiales bituminosos*, in *Escuela de Ingeniería Civil*2006, Universidad Industrial de Santander. p. 91.
16. Gandhi, T., *Effects of warm asphalt additives on asphalt binder and mixture properties*, 2008, Clemson University.
17. Chowdhury, A. and J.W. Button, *A review of warm mix asphalt*, 2008, Texas Transportation Institute, the Texas A&M University System.

18. RUBIO, C.M., G., *Investigación de Nuevas Mezclas de Baja Energía para la Rehabilitación Superficial (INMBERS)*, G.D. ESPAÑA, Editor 2011, Ministerio de ciencia e innovación.

CONCLUSIONES GENERALES Y RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS FUTUROS

Fueron sintetizados, caracterizados y evaluados con éxito aditivos poliméricos a partir de glicerol, sub producto de la industria del biodiesel, con características promisoras para la modificación de asfaltos útiles en la producción de mezclas asfálticas tibias. Esto, se realizó mediante la polimerización del glicerol y posterior modificación mediante reacciones de esterificación con ácidos grasos.

A partir de este estudio se concluye que la variación en las condiciones de síntesis del poliglicerol, temperatura y la concentración de catalizador, hace posible obtener materiales con parámetros específicos, tal como: morfología final, peso molecular, polidispersidad, propiedades térmicas y funcionalidad. Debido a esto, es posible garantizar la obtención de poliglicerol ramificado para ser usado en la modificación de asfaltos. Para trabajos futuros se hace interesante estudiar la adición de extensores de cadena para aumentar el peso molecular, la funcionalidad y las ramificaciones del polímero final, ampliando el espectro de aplicaciones de este.

Además, a partir de este estudio se concluye que es posible obtener estructuras anfífilas no-iónicas a partir de la esterificación del poliglicerol con ácidos grasos de diferentes características (longitud de cadena y presencia de insaturaciones). Los cuales son capaces de estabilizar emulsiones de W/O y O/W dependiendo del grado de esterificación. De esta manera fue posible seleccionar los polímeros más aptos para ser aplicados en la aditivación de asfalto, los cuales son altamente solubles en componentes no polares y tienden a estabilizar sistemas W/O. Este campo de acción abre un panorama amplio para la realización de trabajos futuros, además de la aplicación como aditivo de MAT. Sería interesante evaluar la posibilidad de obtener moléculas anfífilas de carácter catiónico mediante la adición de grupos funcionales amina o amida. Además, se hace necesario realizar un estudio de la formulación óptima de emulsiones agua/aceite con el fin de entender más a fondo el mecanismo de estabilización de este tipo de materiales.

Mediante la aditivación de un asfalto con los polímeros obtenidos, se encontró que a bajas concentraciones de aditivo es posible generar cambios significativos en las propiedades reológicas, mecánicas, térmicas y estructurales, los cuales hacen de estos polímeros candidatos promisorios para la producción de MAT. Estos, mejoran la resistencia a la deformación permanente de los ligantes asfálticos antes y después del envejecimiento, presentan propiedades térmicas favorables para las etapas de mezclado y compactación, bajan susceptibilidad al envejecimiento y presentan estructura coloidal estable. Además de esto, se estimó un ahorro económico, como consecuencia de la disminución del consumo energético. Para trabajos futuros, sería de gran interés realizar un estudio completo del mecanismo de degradación térmica del polímero y el asfalto, con el fin de comprender las reacciones termo-oxidativas que ocurren como consecuencia del envejecimiento.

Finalmente, mediante el diseño de mezcla preliminar para los asfaltos aditivados con los polímeros seleccionados, se pudo concluir que los aditivos propuestos podrían llegar a ser buenos candidatos en la producción de mezclas asfálticas tibias con buen desempeño, si se aborda el problema de la alta susceptibilidad a la humedad. Se recomienda realizar un estudio de las interacciones asfalto-agregado, con el fin de comprender la causa principal de la falla en presencia de humedad. Además, se propone evaluar el uso de aditivos a partir de PG con naturaleza catiónica, para estimar la posible mejora de la adherencia.

BIBLIOGRAFÍA

Alexander Sunder, Ralf Hanselmann, Holger Frey, and Rolf Mulhaupt. (1999). Controlled Synthesis of Hyperbranched Polyglycerols by Ring-Opening Multibranching Polymerization. *Macromolecules*, 32, 4240-4246.

Allen, R Grover, Little, Dallas N, & Bhasin, Amit. (2012). Structural characterization of micromechanical properties in asphalt using atomic force microscopy. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 24(10), 1317-1327.

Al-Rawashdeh, A.S. (2008). Performance Assessment of Warm Mix Asphalt (WMA) Pavements. (A Master of Science Thesis), Ohio University.

Anarjan, Navideh, & Tan, Chin Ping. (2013). Effects of selected polysorbate and sucrose ester emulsifiers on the physicochemical properties of astaxanthin nanodispersions. *Molecules*, 18(1), 768-777.

Aranberri, I, Binks, BP, Clint, JH, & Fletcher, PDI. (2006). Elaboración y caracterización de emulsiones estabilizadas por polímeros y agentes tensioactivos. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 7(3), 211-231.

Ardila, Carolina. (2014). Synthesis, characterization, and properties evaluation of value-added polymer materials from glycerol: Polyglycerol, hydrogels and oil-gels. (Master), Universidad Industrial de Santander.

Asadi, Somayeh, & Hassan, Marwa M. (2014). Worker exposure to ultrafine particles in asphalt laboratory. *Contact Urticaria Syndrome*, 41.

Association, German Asphalt Paving. (2009). Warm Mix Asphalts. Alfter: Elke Schlüter communication agency.

Ayoub, Muhammad, & Abdullah, Ahmad Zuhairi. (2012). Critical review on the current scenario and significance of crude glycerol resulting from biodiesel industry towards more sustainable renewable energy industry. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(5), 2671-2686.

- Backx, Bianca Pizzorno, Simão, Renata Antoun, Dourado, Erico Rodrigues, & Leite, Leni Figueiredo Mathias. (2014). Solvent effect on the morphology of the bee: structure observed by atomic force microscopy on bitumen sample. *Materials Research*, 17(5), 1157-1161.
- Bahia, Hussain U, Hanson, DI, Zeng, M, Zhai, H, Khatri, MA, & Anderson, RM. (2001). Characterization of modified asphalt binders in superpave mix design.
- Baldino, Noemi, Gabriele, Domenico, Lupi, Francesca R, Rossi, Cesare Oliviero, Caputo, Paolino, & Falvo, Thomas. (2013). Rheological effects on bitumen of polyphosphoric acid (PPA) addition. *Construction and Building Materials*, 40, 397-404.
- Ballié, M, Lombardi, B, Migliori, F, Ramond, G, Samanos, J, & Simoncelli, JP. (1997). Susceptibilité au vieillissement des bitumes—Expérimentation A08—Groupe national Bitume. *Etudes et recherches des Laboratoires des ponts et chaussées CR19*, 163.
- BETANCUR, B, GARCIA, M., Potencial zeta (ζ) como criterio de optimización de dosificación de coagulante en planta de tratamiento de agua potable. *Dyna*; Vol. 79, núm. 175 (2012); 166-172 DYNA; Vol. 79, núm. 175 (2012); 166-172 2346-2183 0012-7353.
- Boudou, Jean-Paul, David, Marie-Odile, Joshi, Vandana, Eidi, Housam, & Curmi, Patrick A. (2013). Hyperbranched polyglycerol modified fluorescent nanodiamond for biomedical research. *Diamond and Related Materials*, 38, 131-138.
- Branthaver, Jan Franklin, Petersen, JC, Robertson, RE, Duvall, JJ, Kim, SS, Harnsberger, PM, Scharbron, JF. (1993). Binder characterization and evaluation. Volume 2: Chemistry.
- BRAVO, Cesar y SOLANO Leidy. (2014). Síntesis y caracterización de hidrogeles de poliglicerol utilizando una mezcla de ácido cítrico y ácido oleico como agente entrecruzante. (Pregrado), Universidad Industrial de Santander. Retrieved from <http://tangara.uis.edu.co/biblioweb/tesis/2014/152150.pdf> (QA27617/)
- Bueche, Nicolas. (2009). Warm asphalt bituminous mixtures with regards to energy, emissions and performance. Young Researchers Seminar (YRS), Torino.
- Button, Joe W, Estakhri, Cindy, & Wimsatt, Andrew. (2007). A synthesis of warm mix asphalt: Texas Transportation Institute, Texas A & M University System.

- Casanova Torres, Sandra Lorena, & Rodríguez Cabezas, Paola Katherine. (2013). Caracterización Física de Ligantes Asfálticos con CECABASE para mezclas tibias.
- Chen, Xi, Sztandera, Les, & Cartwright, Hugh M. (2008). A neural network approach to prediction of glass transition temperature of polymers. *International Journal of Intelligent Systems*, 23(1), 22-32.
- Chowdhury, Arif, & Button, Joe W. (2008). A review of warm mix asphalt: Texas Transportation Institute, the Texas A&M University System.
- Claudy, P, Letoffe, JM, Rondelez, F, Germanaud, L, King, G, & Planche, JP. (1992). A new interpretation of time-dependent physical hardening in asphalt based on DSC and optical thermoanalysis. Paper presented at the ACS Symposium on Chemistry and Characterization of Asphalts, Washington, DC.
- Corbett, LW, & Swarbrick, RE. (1960). Composition analysis used to explore asphalt hardening. *Proc of Assoc of Asphalt Paving Technologists*, 29, 104-113.
- Corbett, Luke W. (1969). Composition of asphalt based on generic fractionation, using solvent deasphalting, elution-adsorption chromatography, and densimetric characterization. *Analytical Chemistry*, 41(4), 576-579.
- Cortizo, MS, Larsen, DO, Bianchetto, H, & Alessandrini, JL. (2004). Effect of the thermal degradation of SBS copolymers during the ageing of modified asphalts. *Polymer Degradation and Stability*, 86(2), 275-282.
- Curschellas, Corina, Nagy, Kornél, Windhab, Erich, & Limbach, Hans Jörg. (2013). Characteristics of polyglycerol ester and its different fractions. *Journal of colloid and interface science*, 393, 182-191.
- Curtis, Christine W, Ensley, Keith, & Epps, Jon. (1993). Fundamental properties of asphalt-aggregate interactions including adhesion and absorption: National Research Council. Strategic Highway Research Program.
- D'Angelo, John A, Harm, Eric E, Bartoszek, John C, Baumgardner, Gaylon L, Corrigan, Matthew R, Cowser, Jack E, Newcomb, David E. (2008). Warm-mix asphalt: European practice.

Dorchies, Pierre T. (2008). Environmental Road of the Future: Analysis of Energy Consumption and Greenhouse Gas Emissions. Paper presented at the 2008 Annual Conference of the Transportation Association of Canada.

DTU, JM Jansen. (2010). Warm Mix Asphalt Investigation. RIGA TECHNICAL UNIVERSITY.

Duerr-Auster, Natalie, Gunde, Rok, & Windhab, Erich J. (2008). Structure and Mechanical Properties of a Polyglycerol Ester at the Air- Water Surface. *Langmuir*, 24(21), 12282-12289.

Els, H. (2004). Cold/Warm Processes and Recycling Moderator's Report, Part 2A. Paper presented at the Proceedings (CD), 3rd Eurasphalt & Eurobitume Congress, Vienna, Austria.

Fernández, Laura, de Apodaca, Elena Díaz, Cebrián, Marta, Villarán, M^a Carmen, & Maté, Juan I. (2007). Effect of the unsaturation degree and concentration of fatty acids on the properties of WPI-based edible films. *European Food Research and Technology*, 224(4), 415-420.

Fischer, Hartmut R, Dillingh, EC, & Hermse, CGM. (2013). On the interfacial interaction between bituminous binders and mineral surfaces as present in asphalt mixtures. *Applied Surface Science*, 265, 495-499.

G.L., Fitts.). Warm Mix Asphalt. Asphalt Institute Conference. from <http://www.sasolwax.us.com/sasobit.html>

Gad, Elshafie Ahmed Mahmoud, & Khairou, Khalid Sulaiman. (2008). QSPR for HLB of nonionic surfactants based on polyoxyethylene group. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 29(7), 940-947.

Gandhi, Tejash. (2008). Effects of warm asphalt additives on asphalt binder and mixture properties. Clemson University.

Gandhi, Tejash, & Amirhanian, Serji N. (2008). Laboratory simulation of warm mix asphalt (WMA) binder aging characteristics. *Journal of American Society of Civil Engineering*, 195-204.

GARNICA ANGUAS, P, DELGADO ALAMILLA, H, & SANDOVAL SANDOVAL, CD. (2005). Análisis comparativo de los métodos Marshall y Superpave para compactación de mezclas asfálticas. Publicación técnica(271).

González, Silvia, & Velandia, Siul. (2006). Estado del arte en el estudio de la fatiga de materiales bituminosos. (pregrado), Universidad Industrial de Santander.

Gülseren, İbrahim, & Corredig, Milena. (2014). Interactions between polyglycerol polyricinoleate (PGPR) and pectins at the oil–water interface and their influence on the stability of water-in-oil emulsions. *Food Hydrocolloids*, 34, 154-160.

Guo, Xiaojun, Mauro, John C, Allan, Douglas C, & Yue, Yuanzheng. (2012). On the frequency correction in temperature-modulated differential scanning calorimetry of the glass transition. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 358(14), 1710-1715.

Guo, Xiaowen, Rong, Zongming, & Ying, Xugen. (2006). Calculation of hydrophile–lipophile balance for polyethoxylated surfactants by group contribution method. *Journal of colloid and interface science*, 298(1), 441-450.

Gupta, J., Nunes, C., & Jonnalagadda, S. (2013). A molecular dynamics approach for predicting the glass transition temperature and plasticization effect in amorphous pharmaceuticals. *Mol Pharm*, 10(11), 4136-4145. doi: 10.1021/mp400118v

Hampton, T. (2003). U.S. Studies 'Warm Mix' Asphalt Methods. *Engineering News Record*. <http://enr.construction.com/products/newproducts/archives/030428.asp>

Herrera de la Rosa, Rosa, Villegas, Nelson , & Gonzále, Marlén. (2010). Estudio de aditivos naturales para la reducción de las temperaturas de fabricación y colocación de las mezclas en caliente. *ASFALTOS Y PAVIMENTOS*, 011(0020), p. 18 - 31.

Hoger, K., Becherer, T., Qiang, W., Haag, R., Friess, W., & Kuchler, S. (2013). Polyglycerol coatings of glass vials for protein resistance. *Eur J Pharm Biopharm*, 85(3 Pt A), 756-764. doi: 10.1016/j.ejpb.2013.04.005

Höger, Kerstin, Becherer, Tobias, Qiang, Wei, Haag, Rainer, Frieß, Wolfgang, & Kuchler, Sarah. (2013). Polyglycerol coatings of glass vials for protein resistance. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 85(3), 756-764.

- Hurley, Graham C, & Prowell, Brian D. (2005). Evaluation of Aspha-Min zeolite for use in warm mix asphalt. NCAT report, 05-04.
- Hurley, G.C.; Prowell, B.D. (2006). Evaluation of Evotherm for use in warm mix asphalt. Auburn: National Center for Asphalt Technology.
- Isacsson, Ulf, & Zeng, H. (1998). Cracking of asphalt at low temperature as related to bitumen rheology. *Journal of materials science*, 33(8), 2165-2170.
- Jäger, Andreas, Lackner, Roman, Eisenmenger-Sittner, Ch, & Blab, Ronald. (2004). Identification of four material phases in bitumen by atomic force microscopy. *Road Materials and Pavement Design*, 5(sup1), 9-24.
- Jenkins, K, De Groot, J, van de Ven, M, & Molenaar, A. (1999). Half-warm foamed bitumen treatment, a new process. Paper presented at the 7th Conference on asphalt pavements for Southern Africa (CAPSA 99).
- Jia, Xiaoyang, Huang, Baoshan, Bowers, Benjamin F, & Zhao, Sheng. (2014). Infrared spectra and rheological properties of asphalt cement containing waste engine oil residues. *Construction and Building Materials*, 50, 683-691.
- Jones, Wayne. (2004). Warm mix asphalt pavements: technology of the future? *Asphalt*, 19(3).
- Juliana, Puello M. (2012). Evolución del comportamiento viscoelástico lineal de fracciones pesadas del petróleo sometidas a envejecimiento acelerado. (Doctorado Investigación), Universidad industrial de Santander. Retrieved from <http://repositorio.uis.edu.co/jspui/bitstream/123456789/7410/2/143126.pdf>
- Kamoun, Elbadawy A., Kenawy, El-Refaie S., Tamer, Tamer M., El-Meligy, Mahmoud A., & Mohy Eldin, Mohamed S. (2013). Poly (vinyl alcohol)-alginate physically crosslinked hydrogel membranes for wound dressing applications: Characterization and bio-evaluation. *Arabian Journal of Chemistry*. doi: 10.1016/j.arabjc.2013.12.003
- Kats, BI, Glotova, NA, & Kudryashova, AI. (1976). Study of aging of asphalts from Romashkino and UST'-Balyk crudes under natural conditions. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 12(2), 121-124.

Kawahara, FK, Santner, JF, & Julian, EC. (1974). Characterization of heavy residual fuel oils and asphalts by infrared spectrophotometry using statistical discriminant function analysis. *Analytical Chemistry*, 46(2), 266-273.

Khalid, HA, & Walsh, CM. (2000). Relating mix and binder fundamental properties of aged porous asphalt materials. Paper presented at the PROCEEDINGS OF THE PAPERS SUBMITTED FOR REVIEW AT 2ND EURASPHALT AND EUROBITUME CONGRESS, HELD 20-22 SEPTEMBER 2000, BARCELONA, SPAIN. BOOK 1-SESSION 1.

Khalyavina, Anna, Häußler, Liane, & Lederer, Albena. (2012). Effect of the degree of branching on the glass transition temperature of polyesters. *Polymer*, 53(5), 1049-1053.

Kim, Yongjoo, Lee, Jaejun, Baek, Cheolmin, Yang, Sunglin, Kwon, Sooahn, & Suh, Youngchan. (2012). Performance Evaluation of Warm-and Hot-Mix Asphalt Mixtures Based on Laboratory and Accelerated Pavement Tests. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2012.

Kristjansdottir, Olof. (2006). *Warm mix asphalt for cold weather paving*. Citeseer.

Kristjánisdóttir, Ólöf, Muench, Stephen T, Michael, Larry, & Burke, Gloria. (2007). Assessing potential for warm-mix asphalt technology adoption. *Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board*, 2040(1), 91-99.

Lamontagne, J, Dumas, Ph, Mouillet, V, & Kister, J. (2001). Comparison by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy of different ageing techniques: application to road bitumens. *Fuel*, 80(4), 483-488.

LARSEN, OLLE R. *Warm Asphalt Mix with foam*.

Le Guern, Malo, Chailleux, Emmanuel, Farcas, Fabienne, Dreessen, S, & Mabile, Isabelle. (2010). Physico-chemical analysis of five hard bitumens: Identification of chemical species and molecular organization before and after artificial aging. *Fuel*, 89(11), 3330-3339.

Lesueur, Didier. (2009). The colloidal structure of bitumen: Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification. *Advances in colloid and interface science*, 145(1), 42-82.

Liu, Yijun, Lotero, Edgar, & Goodwin, James G. (2006). Effect of carbon chain length on esterification of carboxylic acids with methanol using acid catalysis. *Journal of Catalysis*, 243(2), 221-228.

Logaraj, Sundaram, & Almeida, Angelo. (2009). Surface-active bitumen additive for warm mix asphalt with adhesion promoting properties. Akzo Nobel Surface Chemistry LLC.

LOPERA, Hernando. (2011). Diseño y producción de mezclas asfálticas tibias, a partir de la mezcla de asfalto y aceite crudo de palma (*elaeisguineensis*). (Máster en Ingeniería Infraestructura y Sistemas de Transporte), Universidad Nacional de Colombia, Medellín.

López Santamaría, Camilo Andrés. Modelo de Estabilidad de Emulsiones Poliméricas/Model of Polymers Emulsion's Stability. Universidad Nacional de Colombia.

Mariusz L. Maminski, Rafal Szymanski, Pawel Parzuchowski. (2012). Hyperbranched Polyglycerols with bisphenol A core as glycerol-derived components of polyurethane wood adhesives. *BioResources* 72(2), 1440-1451.

Márquez-Alvarez, Carlos, Sastre, Enrique, & Pérez-Pariente, Joaquín. (2004). Solid catalysts for the synthesis of fatty esters of glycerol, polyglycerols and sorbitol from renewable resources. *Topics in Catalysis*, 27(1-4), 105-117.

Martin, Andreas, & Richter, Manfred. (2011). Oligomerization of glycerol - a critical review. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 113(1), 100-117. doi: 10.1002/ejlt.201000386

Martínez, Freddie Salado, & Estrada, Moisés. (2013). EVALUACIÓN DEL EFECTO DE LA HUMEDAD EN MEZCLAS ASFÁLTICAS TIBIAS AL UTILIZAR LOS ADITIVOS REDISET Y SASOBIT. *Revista Internacional de Desastres Naturales, Accidentes e Infraestructura Civil*, 13(1).

Masson, JF, & Polomark, GM. (2001). Bitumen microstructure by modulated differential scanning calorimetry. *Thermochimica acta*, 374(2), 105-114.

Masson, JF, Polomark, GM, & Collins, P. (2002). Time-dependent microstructure of bitumen and its fractions by modulated differential scanning calorimetry. *Energy & fuels*, 16(2), 470-476.

- Masson, JF, Polomark, Gary, & Collins, Peter. (2005). Glass transitions and amorphous phases in SBS–bitumen blends. *Thermochimica Acta*, 436(1), 96-100.
- Matsumiya, Kentaro, Takahashi, Yasuaki, Nakanishi, Koichi, Dotsu, Nobuo, & Matsumura, Yasuki. (2014). Diglycerol esters of fatty acids promote severe coalescence between protein-stabilized oil droplets by emulsifier–protein competitive interactions. *Food Hydrocolloids*, 42, 397-402.
- McCarron, Benjamin, Yu, Xiaokong, Tao, Mingjiang, & Burnham, Nancy. (2012). The Investigation of ‘Bee-Structures’ in Asphalt Binders.
- Mejias-Santiago, Mariely, & Osborn, Linda V. (2014). Emissions Reductions Associated with the Use of Warm-Mix Asphalt as Compared to Hot-Mix Asphalt: DTIC Document.
- Miró Recasens, José Rodrigo, Pérez Jiménez, Félix Edmundo, Olivier, Magalí, & Moutier, F. (2002). Evaluación de la resistencia a las deformaciones plásticas de mezclas formuladas a partir de la normativa española y francesa. *Carreteras*, 120, 7.
- Morfesis, Ana, Jacobson, Annette M, Frollini, Rosemary, Helgeson, Matthew, Billica, Judy, & Gertig, Kevin R. (2008). Role of zeta (ζ) potential in the optimization of water treatment facility operations. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(5), 2305-2308.
- Moya, José Pablo Aguiar, & Prozzi, Jorge. (2012). Método de optimización del número de giros de diseño mediante desempeño relativo. *Infraestructura Vial*, 9(17), 35-45.
- Muñoz Villegas, Nelson. (2010). Estudio de aditivos naturales para la reducción de las temperaturas de fabricación y colocación de las mezclas en caliente. Paper presented at the VIII Conf. Científica de la construcción, Habana.
- Murgich, Juan, Rodríguez, Jesús, & Aray, Yosslen. (1996). Molecular recognition and molecular mechanics of micelles of some model asphaltenes and resins. *Energy & Fuels*, 10(1), 68-76.
- N., Bueche. Warm Asphalt Bituminous Mixtures with regards to energy, emissions and performance. Paper presented at the Road Transport Conference.
- Negulescu, Ioan, Mohammad, Louay, Daly, William, Abadie, Chris, Cueto, Rafael, Daranga, Codrin, & Glover, Ionela. (2006). Chemical and Rheological Characterization of

Wet and Dry Aging of SBS Copolymer Modified Asphalt Cements: Laboratory and Field Evaluation (With Discussion). *Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists*, 75.

Neves, José, Diogo, António Correia, & de Picado Santos, Luís. (2015). *Bituminous Binders and Mixtures Materials for Construction and Civil Engineering* (pp. 237-271): Springer.

Oliveros García, Marco Aurelio, & Caicedo, Bernardo. (2005). *Caracterización de mezclas asfálticas bajo metodología superpave*.

Oner, Julide, & Sengoz, Burak. (2015). Utilization of Recycled Asphalt Concrete with Warm Mix Asphalt and Cost-Benefit Analysis. *PloS one*, 10(1), e116180.

Oregon, Asphalt Pavement Association of. (Fall, 2003). Warm Mix Asphalt Shows Promise for Cost Reduction, Environmental Benefit. Centerline. <http://www.apao.org/documents/APAO2009winter.pdf>

Ortega Cuan, Osvaldo José, & Paternina Medina, Luis Alfredo. (2012). *Propuesta para la implementación de mezclas asfálticas tibias en la ciudad de Medellín*.

Oudshoorn, Marion HM, Rissmann, Robert, Bouwstra, Joke A, & Hennink, Wim E. (2006). Synthesis and characterization of hyperbranched polyglycerol hydrogels. *Biomaterials*, 27(32), 5471-5479.

Padilla Rodríguez, Alejandro. (2004). *Análisis de la resistencia a las deformaciones plásticas de mezclas bituminosas densas de la normativa mexicana mediante el ensayo de pista*. (Master), Universidad Politecnica de Cataluña.

Pauli, AT, Grimes, RW, Beemer, AG, Turner, TF, & Branthaver, JF. (2011). Morphology of asphalts, asphalt fractions and model wax-doped asphalts studied by atomic force microscopy. *International Journal of Pavement Engineering*, 12(4), 291-309.

Petersen, J Claine. (1984). *Chemical composition of asphalt as related to asphalt durability: state of the art*. Transportation research record(999).

- Phan, Tri T, Harwell, Jeffrey H, & Sabatini, David A. (2010). Effects of triglyceride molecular structure on optimum formulation of surfactant-oil-water systems. *Journal of surfactants and detergents*, 13(2), 189-194.
- Pirrung, FOH, Loen, EM, & Noordam, A. (2002). Hyperbranched polymers as a novel class of pigment dispersants. Paper presented at the Macromolecular Symposia.
- Polacco, Giovanni, Filippi, Sara, Paci, Massimo, Giuliani, Felice, & Merusi, Filippo. (2012). Structural and rheological characterization of wax modified bitumens. *Fuel*, 95, 407-416.
- Pospíšil, Jan, Horák, Zdeněk, Kruliš, Zdeněk, Nešpůrek, Stanislav, & Kuroda, Shin-ichi. (1999). Degradation and aging of polymer blends I. Thermomechanical and thermal degradation. *Polymer Degradation and Stability*, 65(3), 405-414.
- Qi Zhu, Jieli Wu, Chunlai Tu, Yunfeng Shi, Lin He, Ruibin Wang, Xinyuan Zhu and Deyue Yan (2009). Role of Branching Architecture on the Glass Transition of Hyperbranched Polyethers. *The Journal of Physical Chemistry B*, 113, 5777–5780.
- Qin, Qian, Farrar, Michael J, Pauli, Adam T, & Adams, Jeramie J. (2014). Morphology, thermal analysis and rheology of Sasobit modified warm mix asphalt binders. *Fuel*, 115, 416-425.
- Rawicz, W, Olbrich, KC, McIntosh, T, Needham, D, & Evans, E. (2000). Effect of chain length and unsaturation on elasticity of lipid bilayers. *Biophysical journal*, 79(1), 328-339.
- Read, John, & Whiteoak, David. (2003). *The shell bitumen handbook*: Thomas Telford.
- Resnick, R Halliday; D.; Krane. (2002). *Física* (Vol. 2).
- Reyes Ortíz, Oscar Javier, Fuentes Pumarejo, Luis Guillermo, & Moreno-Torres, Oscar Hernando. (2013). Behavior of mixtures asphalt prepared with asphalts and wax modification. *Ingeniería y Desarrollo*, 31(1), 161-178.
- Roberts, Freddy L, Kandhal, Prithvi S, Brown, E Ray, Lee, Dah-Yinn, & Kennedy, Thomas W. (1996). *Hot mix asphalt materials, mixture design and construction*.
- Roberts, Freddy L, Mohammad, Louay N, & Wang, LB. (2002). History of hot mix asphalt mixture design in the United States. *Journal of materials in civil engineering*, 14(4), 279-293.

Rojas, Gabriela Muñoz, & Rodrigo, Consuelo Ruiz. (1999). Metodología de diseño y colocación de mezclas drenantes. Paper presented at the 10^o Congreso Ibero-Latinoamericano del Asfalto.

Rokicki, Gabriel, Rakoczy, Paweł, Parzuchowski, Paweł, & Sobiecki, Marcin. (2005). Hyperbranched aliphatic polyethers obtained from environmentally benign monomer: glycerol carbonate. *Green Chemistry*, 7(7), 529. doi: 10.1039/b501597a

RUBIO, C.; MARTÍNEZ, G. (2011). Investigación de Nuevas Mezclas de Baja Energía para la Rehabilitación Superficial (INMBERS). In G. D. ESPAÑA (Ed.): Ministerio de ciencia e innovación.

Rubio, M Carmen, Martínez, Germán, Baena, Luis, & Moreno, Fernando. (2012). Warm mix asphalt: an overview. *Journal of Cleaner Production*, 24, 76-84.

Saal, RNJ, & Labout, JWA. (1940). Rheological Properties of Asphaltic Bitumen. *The Journal of Physical Chemistry*, 44(2), 149-165.

Salehpour, Somaieh, & Dubé, Marc A. (2011). Towards the Sustainable Production of Higher-Molecular-Weight Polyglycerol. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 212(12), 1284-1293. doi: 10.1002/macp.201100064

Salehpour, Somaieh, Zuliani, Christopher J, & Dubé, Marc A. (2012). Synthesis of novel stimuli-responsive polyglycerol-based hydrogels. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 114(1), 92-99.

Shang, Lina, Wang, Shifeng, Zhang, Yong, & Zhang, Yinxi. (2011). Pyrolyzed wax from recycled cross-linked polyethylene as warm mix asphalt (WMA) additive for SBS modified asphalt. *Construction and Building Materials*, 25(2), 886-891.

Silva, Hugo MRD, Oliveira, Joel RM, Peralta, Joana, & Zoorob, Salah E. (2010). Optimization of warm mix asphalts using different blends of binders and synthetic paraffin wax contents. *Construction and Building Materials*, 24(9), 1621-1631.

SILVA, Sandra y TORRES, Carlos (2014). Síntesis y caracterización de un oilgel a partir de poliglicerol. (Pregrado), Universidad Industrial de Santander. Retrieved from <http://tangara.uis.edu.co/biblioweb/tesis/2014/152126.pdf> (152126)

Sivaiah, M. V., Robles-Manuel, S., Valange, S., & Barrault, J. (2012). Recent developments in acid and base-catalyzed etherification of glycerol to polyglycerols. *Catalysis Today*, 198(1), 305-313. doi: 10.1016/j.cattod.2012.04.073

Song, M, Hourston, DJ, Pollock, HM, & Hammiche, A. (1999). Modulated differential scanning calorimetry: 14. Effect of molecular interactions on glass transition behaviour and increment of heat capacity in miscible polymer blends. *Polymer*, 40(17), 4763-4767.

Sperling, Leslie Howard. (2015). *Introduction to physical polymer science*: John Wiley & Sons.

Steinhilber, D., Witting, M., Zhang, X., Staegemann, M., Paulus, F., Friess, W. Haag, R. (2013). Surfactant free preparation of biodegradable dendritic polyglycerol nanogels by inverse nanoprecipitation for encapsulation and release of pharmaceutical biomacromolecules. *J Control Release*, 169(3), 289-295. doi: 10.1016/j.jconrel.2012.12.008

Stephanie Cassel, Catherine Debaig, Thierry Benvegnu, Patrick Chaimbault, , & Michel Lafosse, Daniel Plusquellec, and Patrick Rollin. (2001). Original Synthesis of Linear, Branched and Cyclic Oligoglycerol Standards. *European Journal of Organic Chemistry*, 875-896.

Stroup-Gardiner, M, & Lange, C. (2002). Characterization of asphalt odors and emissions. Paper presented at the Proceedings of the Ninth International Conference on Asphalt Pavements. Copenhagen, Denmark.

Su, Kai, Maekawa, Ryota, & Hachiya, Yoshitaka. (2009). Laboratory evaluation of WMA mixture for use in airport pavement rehabilitation. *Construction and Building Materials*, 23(7), 2709-2714.

Sunder, Alexander, Bauer, Thorsten, Mülhaupt, Rolf, & Frey, Holger. (2000). Synthesis and thermal behavior of esterified aliphatic hyperbranched polyether polyols. *Macromolecules*, 33(4), 1330-1337.

Sunder A., Hanselmann R., Frey H., and Muhaupt R. . (1999). Controlled Synthesis of Hyperbranched Polyglycerols by Ring-Opening Multibranching Polymerization. *Macromolecules* 32, 4240-4246.

- Thengarai, Venkatakrishnan S, Keilitz, Juliane, & Haag, Rainer. (2014). Hyperbranched polyglycerol supported ruthenium catalysts for ring-closing metathesis. *Inorganica Chimica Acta*, 409, 179-184.
- Trahan, G, Nguyen, T, & Jakobs-Sauter, B. (2015). Applying the Hydrophilic–Lipophilic Deviation (HLD) Concept to Chemical EOR Formulations. Paper presented at the IOR 2015-18th European Symposium on Improved Oil Recovery.
- Trahan, G, Nguyen, T, & Jakobs-Sauter, B. (2015). Applying the Hydrophilic–Lipophilic Deviation (HLD) Concept to Chemical EOR Formulations. Paper presented at the IOR 2015-18th European Symposium on Improved Oil Recovery.
- Vaitkus, Audrius, Cygas, Donatus, Laurinavicius, Alfredas, & Perveneckas, Zigmantas. (2009). Analysis and evaluation of possibilities for the use of warm mix asphalt in Lithuania. *Baltic Journal of Road and Bridge Engineering*, 4(2).
- Valentin, Jan, Soukupova, Lucie, Beneša, Jan, & Miláčková, Kristýna. (2014). Characteristics of selected bituminous binders with high-speed grinded crumb rubber. Paper presented at the Transport Research Arena (TRA) 5th Conference: Transport Solutions from Research to Deployment.
- Van de Ven, MFC, Jenkins, KJ, Voskuilen, JLM, & Van Den Beemt, R. (2007). Development of (half-) warm foamed bitumen mixes: state of the art. *International Journal of Pavement Engineering*, 8(2), 163-175.
- Velasquez Peñuela, Edgar Augusto. (2011). Alternativas de mitigación de emisiones de material particulado generado por la planta de triturados Yopal (Casanare).
- Vera, Jonathan. (2012). Caracterización de mezclas asfálticas por su resistencia a fatiga por reflexión. (Master), Pontificia Universidad Javeriana.
- Vidal, Julián (2012). Comportamiento dinámico de mezclas asfálticas. *Revista Universidad EAFIT*, 42(143), 72-88.
- Voit, Brigitte. (2005). Hyperbranched polymers—All problems solved after 15 years of research? *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 43(13), 2679-2699.

Von Devivere, M.; Barthel, W.; Marchand, J.P. Warm asphalt mixes by adding a synthetic zeolite. Eurovia. www.asphamin.com.

Wang, Zhe, Zhou, Jing, Wang, Xiao-xuan, Zhang, Ning, Sun, Xiu-xiu, & Ma, Zhong-su. (2014). The effects of ultrasonic/microwave assisted treatment on the water vapor barrier properties of soybean protein isolate-based oleic acid/stearic acid blend edible films. *Food Hydrocolloids*, 35, 51-58.

Wasiuddin, Nazimuddin, Zaman, Musharraf, & O'Rear, Edgar. (2008). Effect of sasobit and aspha-min on wettability and adhesion between asphalt binders and aggregates. *Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board*(2051), 80-89.

Wilkinson, John Bernard, Moore, Raymond Jack, Navarro, Marta A Rodríguez, & Devesa, Dario Rodríguez. (1990). *Cosmetología de Harry*: Ediciones Díaz de Santos.

Wilms D., Stiriba S-E., Frey H. . (2010). Hyperbranched Polyglycerols: From the Controlled Synthesis of Biocompatible Polyether Polyols to Multipurpose Applications. *CCOUNTS OF CHEMICAL RESEARCH*, 43(1), 129-141.

Witthayapanyanon, A, Harwell, JH, & Sabatini, DA. (2008). Hydrophilic–lipophilic deviation (HLD) method for characterizing conventional and extended surfactants. *Journal of colloid and interface science*, 325(1), 259-266.

Wright, JR. (1965). Weathering: theoretical and practical aspects of asphalt durability. Hoiberg AJ." *Bituminous Materials: Asphalts, Tars and Pitches*, 249-306.

Wu, Shao-peng, Pang, Ling, Mo, Lian-tong, Chen, Yong-chun, & Zhu, Guo-jun. (2009). Influence of aging on the evolution of structure, morphology and rheology of base and SBS modified bitumen. *Construction and Building Materials*, 23(2), 1005-1010.

Xiomara, Vargas. (2004). *La Formación de Asfaltenos y su Contribución a las Propiedades Reológicas de las Fracciones Pesadas del Petróleo Sometidas a Termo-oxidación Natural*. (Master Research thesis), Universidad Industrial de Santander. Retrieved from <http://tangara.uis.edu.co/biblioweb/tesis/2004/114784.pdf>

- Yang, Sunclin, Lee, Jaejun, Hwang, Sungdo, Kwon, Sooahn, & Baek, C. (2012). Development of warm-mix asphalt additive and evaluation of its performance. CD-ROM. Transportation Research Board of the National Academies, Washington, DC.
- Yang, Xiaogang, & Liu, Lijian. (2009). Synthesis and characterization of novel polyglycerol hydrogels containing L-lactic acid groups as pendant acidic substituents: pH-Responsive polyglycerol-based hydrogels. *Journal of Applied Polymer Science*, 112(6), 3209-3216.
- Yang, Xiaogang, & Liu, Lijian. (2009). Synthesis and characterization of novel polyglycerol hydrogels containing L-lactic acid groups as pendant acidic substituents: pH-Responsive polyglycerol-based hydrogels. *Journal of applied polymer science*, 112(6), 3209-3216.
- Yeh, Pei-Hung, Nien, Yu-Hsun, Chen, Jean-Hong, Chen, Wei-Chyum, & Chen, Jian-Shiuh. (2005). Thermal and rheological properties of maleated polypropylene modified asphalt. *Polymer Engineering & Science*, 45(8), 1152-1158.
- Yu, Xiaokong, Burnham, Nancy A, Mallick, Rajib B, & Tao, Mingjiang. (2013). A systematic AFM-based method to measure adhesion differences between micron-sized domains in asphalt binders. *Fuel*, 113, 443-447.
- Zaumanis, M. (2010). Warm Mix Asphalt Investigation. (Master of Science Thesis), TECHNICAL UNIVERSITY OF DENMARK, Kgs.Lyngby, Denmark.
- Zaumanis, Martins, & Smirnovs, Juris. (2011). Analysis of possibilities for use of warm mix asphalt in Latvia. Paper presented at the Proceedings of Civil Engineering. International Scientific Conference.
- Zettler, Rick. (2006). Warm mix stands up to its trials. *Better roads*, 76(2).
- ZHANG, J. (2010). Effects of Warm-mix Asphalt Additives on Asphalt Mixture Characteristics and Pavement Performance. (Civil Engineering Theses), University of Nebraska - Lincoln, Lincoln, Nebraska.
- Zhao, Hai Sheng, Chen, Wei, & Wang, Xiao Yan. (2013). The Analyze Study of Compacting Temperature and Road Performance of Warm Mix Asphalt Mixture (LEADCAP). Paper presented at the Applied Mechanics and Materials.

Zhu, Hong, Xie, Zhao Xing, Fan, Wen Zhong, Wang, Li Li, & Shen, Ju Nan. (2013). Effects of warm mix asphalt (WMA) additives on the properties of WMA mixtures. Paper presented at the Applied Mechanics and Materials.