

I. Feijoo<sup>a</sup>, C.M. Abreu<sup>a</sup>, S. Gómez-Barreiro<sup>b</sup>, M. Echeverría<sup>c</sup>, C.A. Echeverría<sup>d</sup><sup>a</sup> Grupo ENCOMAT, EEI, Universidad de Vigo. 36310 Vigo, España.<sup>b</sup> Universidad de A Coruña, Escuela Politécnica Superior, 5403, Ferrol, España.<sup>c</sup> Applied Research Center, Florida International University, FL 33174, Miami, USA.<sup>d</sup> Universidad de Matanzas, Centro de Anticorrosivos y Tensoactivos (CEAT), Matanzas, Cuba.

## Estudio del comportamiento reológico de los asfaltos modificados con polímero

### RESUMEN

#### Historia del artículo:

Recibido 7 de Junio 2019

En la versión revisada 15 de Junio 2019

Aceptado 5 de Julio 2019

Accesible online 15 de Julio de 2020

#### Palabras clave:

Material Compuesto

Propiedades físico-químicas

DSC

Reología

Los asfaltos modificados con polímeros (**PMA**) encuentran cada día una mayor y más amplia aplicación como impermeabilizante, pavimentos y membranas, siendo objeto de numerosas publicaciones y patentes. Los procesos de modificación de asfalto con polímeros son muy utilizados para lograr utilizar asfaltos que por sí solos no son recomendables para algunas aplicaciones, debido a su alta susceptibilidad térmica, su tendencia a oxidarse o por su alto contenido de compuestos saturados y aromáticos. En este trabajo se ha empleado caucho molido como modificador del asfalto para la fabricación de cubiertas impermeabilizantes. El hecho de utilizar el caucho molido permite buscar una salida viable a las grandes cantidades de neumáticos desechados que se acumulan en los depósitos y lograr un beneficio ecológico. Para ello, se han llevado a cabo el estudio reológico de nuevas composiciones con distintos porcentajes de adición de polímero. Como principales resultados, se observa que reológicamente el comportamiento del asfalto sin polímero (**MA**) a 30° C es el de un líquido prácticamente newtoniano, mientras que las muestras **PMAs** se comportan como fluidos no-newtonianos. Por otra parte, la adición de caucho conduce a un aumento en dos órdenes de magnitud del módulo elástico y viscoso, al igual que la viscosidad compleja. El esfuerzo de fluencia es mayor en las muestras **PMAs**, y aumenta tanto la fuerza máxima como el trabajo de adhesión. La adición de elastómero incrementa la viscosidad del producto, pero aumenta aún más su componente elástica. En **MA**, la componente viscosa es mayor que la elástica mientras que en los **PMAs** se invierte este comportamiento.

## Study of the rheological behavior of polymer-modified asphalts

### ABSTRACT

#### Keywords:

Composites

Physico-Chemical Properties

DSC

Rheology

Nowadays asphalts modified with polymers (**PMA**) are used in a wide range of applications, for example, as waterproofing, pavements and membranes, and are being object of a great amount of publications and patents. The processes of modification of asphalt with polymers are widely used to achieve the use of asphalts for some applications where the use of non-modified asphalt is not suitable due to their high thermal susceptibility, their tendency to oxidize or their high content of saturated and aromatic compounds. In this work, milled rubber has been used as an asphalt modifier for the manufacture of waterproofing covers. The use of milled rubber makes it possible to find a viable outlet for the large quantities of discarded tires that accumulate in the tanks and achieve an ecological benefit. Therefore, the rheological study of new compositions with different percentages of polymer addition have been carried out. As main results, it is observed that the asphalt without polymer (**MA**) at 30° C behaves practically like a Newtonian liquid, while the **PMA** samples behave as non-Newtonian fluids. On the other hand, the addition of rubber leads to an increase in two orders of magnitude of the elastic and viscous modulus, as does the complex viscosity. The yield stress is greater in the **PMA** samples, and both the maximum force and the adhesion work increase. The addition of elastomer increases the viscosity of the product, but further increases its elastic component. In **MA**, the viscous component is greater than the elastic component whereas in the **PMAs** this behavior is reversed.

## 1 Introducción

El neumático en desuso, constituido por caucho natural y artificial, se considera una materia prima de gran valor para una diversidad de aplicaciones [1, 2]. El reciclado es una alternativa viable al convertir la goma de los neumáticos en desuso en agentes modificantes que mejoran las propiedades del bitumen o asfalto [3, 4]. Como resultado, se obtiene un material compuesto donde la matriz es el asfalto o bitumen y el relleno es el polvo o virutas de goma (polímero, **P**) [4], denominado **PMA** (polymer-modified asphalts).

Al modificar el asfalto con el polímero se mejoran sustancialmente sus propiedades mecánicas, en especial su recuperación elástica, en aplicaciones bien conocidas como impermeabilizantes y pavimentos [5, 6 - 12]. Sin embargo, la interacción del polímero con el asfalto afecta el proceso de mezclado al incrementar la viscosidad, lo que requiere de mayores temperaturas, aumentando el consumo de energía, afectando además la estabilidad de las mezclas durante el almacenamiento por separación de la fase rica en polímero, aun cuando se empleen cantidades pequeñas de polímero.

Durante el proceso de mezclado se añade el polímero al asfalto caliente, observándose un incremento gradual de la viscosidad. Este incremento se explica por la absorción de los aceites del asfalto por las partículas de polímero que se hinchan, por ello al aumentar el contenido de polímero este efecto se incrementa significativamente, limitando actualmente su empleo a cantidades que no superan el 10% P [8 - 10].

Se ha demostrado que la composición de asfalto con polímero/caucho, se caracteriza por una morfología bifásica constituida por una fase rica en polímero PRP (polymer-rich phase), y una fase rica en asfaltenos ARP (asphaltene-rich phase): PRP y ARP tendrán una fuerte tendencia a una segregación macroscópica por una diferencia de densidad. Que se separen o no es simple condición cinética, que se hace más crítica durante un almacenamiento prolongado a altas temperaturas y ausencia de agitación. También es importante recordar que el tiempo de mezclado debe ser el menor posible, no solamente por razones económicas, ya que una relación de alta temperatura/alta agitación en el proceso de mezclado induce una degradación del asfalto y el polímero y un mayor consumo de energía en el proceso [8].

Estas limitaciones pueden ser atenuadas, con la introducción en la composición de un jabón insoluble de ceras con aceite motor residual. La adición de ceras a los **PMA's** se ha demostrado que reduce la viscosidad y el punto de fusión de la mezcla [9].

Echeverría et al [11] han evaluado las propiedades anticorrosivas e impermeabilizantes de composiciones de asfalto modificado con polímero (**PMA**) goma y un agente ligante constituido por un jabón de ceras y aceite usado, que permite obtener nuevas propiedades algunas evaluadas como anticorrosivos expuestos a ambientes marinos. Como continuidad de la investigación se estudiaron nuevas formulaciones para otras aplicaciones, como cubiertas impermeabilizantes, para este fin se evaluaron composiciones que admiten mayores porcentajes de polímeros, con menores temperaturas y tiempo de mezclado, con la consecuente reducción de costes.

En trabajos anteriores [13, 14] se ha realizado la caracterización físico-química de estas nuevas mezclas asfálticas.

La caracterización microestructural se efectuó empleando técnicas de microscopía óptica y electrónica. La microestructura del material compuesto es bifásica: una fase continua (asfalto + ligante) y una fase dispersa rica en polímero (PRP). La morfología del polímero es diversa, predominando las partículas con forma redondeada e irregular, se aprecia la formación de aglomeraciones de polímero, principalmente en aquellas muestras donde su contenido es mayor. No obstante, no se detectó en ninguna de las mezclas precipitación de la fase PRP, incluso durante el almacenamiento prolongado del producto.

Los ensayos normalizados [15,16] de penetración y punto de ablandamiento revelan que al añadir el ligante al asfalto se produce un aumento considerable ( $\approx 5$  veces) de la penetración y una disminución de la temperatura de ablandamiento, que coincide con lo reportado [9]. Por otra parte, la adición del polímero disminuye la penetración (dmm) y aumenta el punto de ablandamiento ( $^{\circ}\text{C}$ ) lo que significa una mezcla más consistente y menos susceptible térmicamente.

Se utilizó la técnica de espectrometría de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) o de reflectancia total atenuada (mediante ATR) con el fin de obtener información sobre los grupos funcionales característicos de las mezclas asfálticas, identificarlos y establecer los cambios que aparecen con la adición de polímero. La conclusión de este estudio fue que la adición del polímero a la mezcla asfáltica (asfalto + ligante) es principalmente una modificación física, es decir, no hay interacción química entre los componentes.

El uso de la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC) permitió determinar las transiciones térmicas más relevantes de las mezclas asfálticas: Solo presentan un valor de  $T_g$  relacionado con la  $T_g$  del caucho, aunque desplazado hacia valores más bajos ( $\pm 10^{\circ}\text{C}$ ). Es importante resaltar que en la zona entre  $20-70^{\circ}\text{C}$  se detectan transiciones térmicas que no aparecen en la muestra de caucho. Estas transiciones pueden estar relacionadas con procesos de fusión del ligante y con procesos de cristalización de las fases complejas (PRP y ARP) presentes que en el material compuesto estudiado.

El estudio de la Reología de las mezclas asfálticas es importante para entender el comportamiento del material cuando está sometido a esfuerzos y variaciones térmicas, es por ello, que el presente trabajo tiene como objetivo completar la caracterización del material compuesto, realizando un estudio de su comportamiento reológico.

## 2 Materiales y experimentos

### 2.1 Materiales

En la Tabla 1 aparecen las composiciones de las muestras estudiadas. La selección se hizo teniendo en cuenta los mejores resultados obtenidos en investigaciones previas [14]. Se fijó la cantidad de asfalto (A) en el valor de composición (45%w) y la composición de Ligante, constituido por jabón insoluble de ceras emulsionado en aceite usado en (55%w), obteniéndose un Mástique Asfáltico (**MA**)= 100%. Posteriormente a esta mezcla asfáltica (**MA**) se le adicionó diferentes cantidades de



polímero, goma de los neumáticos en desuso en forma de polvo/viruta (P): 15, 20 y 30%w

**Tabla 1.** Descripción de las muestras evaluadas

Muestras	Descripción
<b>MA</b>	Asfalto + Ligante (MA)
<b>PMA-6</b>	Asfalto + Ligante (MA) + 15% Polímero (P)
<b>PMA-5</b>	Asfalto + Ligante (MA) + 20% Polímero (P)
<b>PMA-2</b>	Asfalto + Ligante + 30% Polímero (P)

## 2.2 Experimentos

El equipo empleado para estudiar el comportamiento reológico de las mezclas asfálticas y conocer las modificaciones que ocurren al añadir diferentes cantidades de polímero fue un TA Instruments DHR2.

Se determinaron previamente las condiciones de ensayo más adecuadas:

- Frecuencia (f): 1 Hz
- Intervalo de temperatura: 10-50°C, mínima y máxima temperaturas de servicio a la que estará sometido el material compuesto PMA.

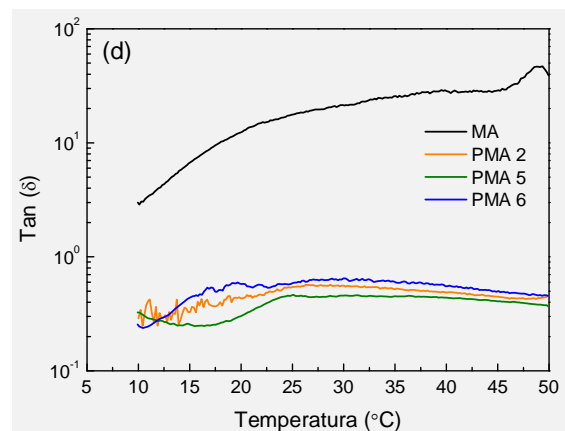
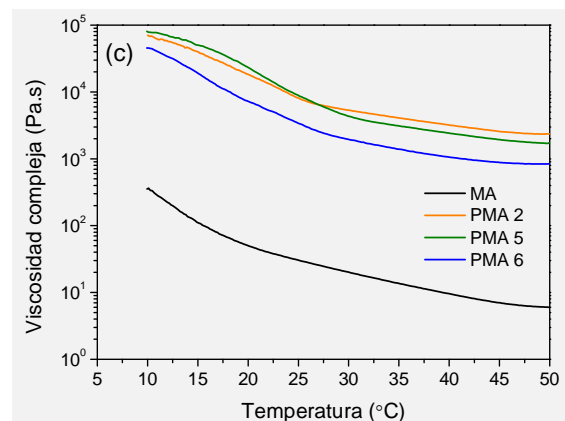
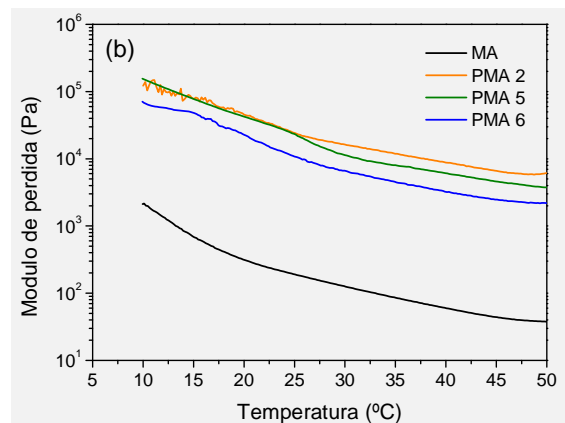
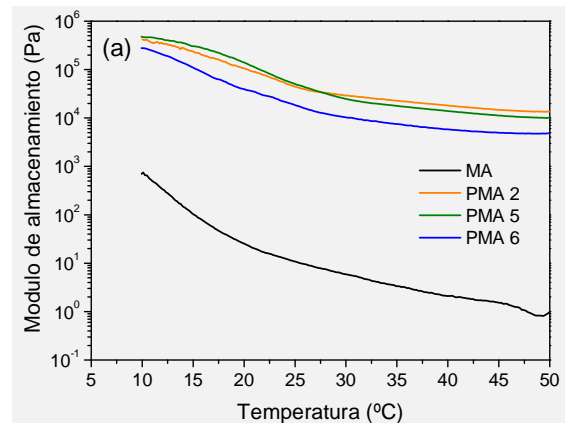
Se emplearon varias configuraciones experimentales:

- 1- Rampa de temperatura desde 50 °C hasta 10 °C a la velocidad de 5 °C/min. Frecuencia utilizada 1 Hz y amplitud de deformación de 0,1 % dentro del rango de viscoelasticidad lineal para todas las temperaturas.
- 2- Ensayos de tack. Partiendo de un gap de 1 mm se ha realizado un ensayo en el que se le pide a la geometría superior que suba a la velocidad de 0,1 mm/s. La fuerza axial generada y la distancia entre paltos son monitorizada en el tiempo. Temperatura de 40 °C.
- 3- Barridos en esfuerzo oscilatorio. A la frecuencia de 1 Hz y a la temperatura de 30 °C, se ha realizado un ensayo aumentando la amplitud del esfuerzo oscilatorio desde 0,01 Pa hasta 1000 Pa.
- 4- Barridos en frecuencia isotermos desde 70 rad/s hasta 0,1 rad/s a la T= 30 °C. Las muestras se mantuvieron isotérmicamente durante 30 minutos antes de aplicar el barrido de frecuencia. Amplitud de deformación de 0,1% dentro del rango de viscoelasticidad lineal.

## 3 Resultados y discusión

### 3.1 Configuración 1

Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 1. En la Figura 1a y 1b podemos observar que el módulo elástico o de almacenamiento,  $G'$  y el módulo viscoso o de pérdidas,  $G''$  disminuyen al aumentar la temperatura de ensayo, lo que está relacionado con la pérdida de viscosidad compleja de las mezclas asfálticas al aumentar la temperatura (Figura 1c).



**Figura 1.** Variación con la Temperatura de (a) Módulo de almacenamiento ( $G'$ ), (b) Módulo de pérdida ( $G''$ ), (c) Viscosidad compleja, (d) Tangente de delta.

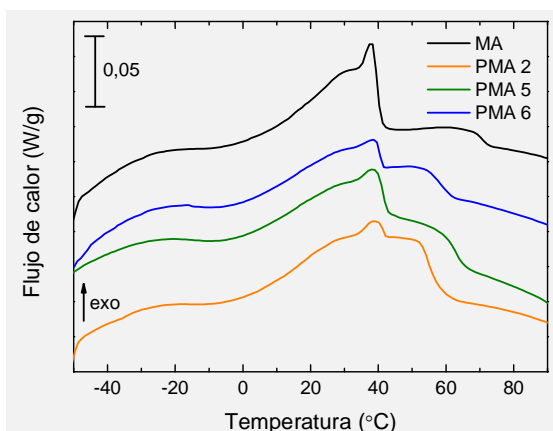


Por otra parte, los valores obtenidos tanto de los módulos elásticos y viscosos como de la viscosidad compleja son mayores en el caso de las muestras **PMAs** (mezclas asfálticas modificadas con polímero) que la muestra **MA** (Asfalto + Ligante), el aumento es considerable, aproximadamente 2 órdenes de magnitud, lo cual es debido a la presencia del caucho. Comparando los módulos entre las muestras con carga elastomérica, se observa que la muestra **PMA 6** presenta la menor viscosidad compleja y los menores módulos viscoelásticos, debido a una menor cantidad de polímero añadida. Por último, señalar que las muestras **PMA 5** y **PMA 2** presentan un comportamiento similar.

La relación de viscosidad/elasticidad es mayor a la unidad en la muestra **MA** (asfalto +Ligante), sin embargo, en el caso de las mezclas **PMAs** son inferiores a 1 en todos los casos (Figura 1d) En **MA**, la componente viscosa es mayor que la elástica mientras que en los **MAPs** se invierte este comportamiento. La razón principal es la alta componente elástica del polímero, en este caso un elastómero, que como es conocido [17- 19] desde un punto de vista reológico, se puede considerar como un sólido con una componente de almacenamiento de energía muy alta y una muy baja componente de pérdida de energía. Por lo tanto, cuando se introduce el elastómero en la mezcla **MA**, la componente elástica aumenta mucho más que la componente viscosa. Es decir, aumenta la viscosidad del producto (Figura 1c), pero mucho más la componente elástica debido al alto nivel de estructura dada por los enlaces químicos fuertes del elastómero.

Finalmente, podemos relacionar los resultados obtenidos en la figura 1c con el estudio ya reportado de las transiciones térmicas de las muestras asfálticas [13, 17].

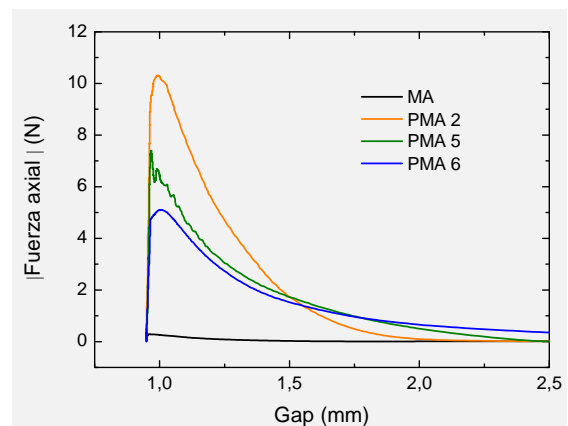
Si observamos con detenimiento la dependencia de la viscosidad compleja con la temperatura (Figura 1c) podemos notar dos pendientes diferentes, a altas temperatura la pendiente es más suave y llegando a los 30°C aproximadamente aumenta (es decir se hace más dependiente la viscosidad de la temperatura). Esto concuerda con los perfiles de enfriamiento obtenidos por DSC, alrededor de 30°C es el momento que la energía de cristalización es mayor (Figura 2). Es decir que el material cuanto más cristalino es, más depende su viscosidad de la temperatura.



**Figura 2.** Perfiles de enfriamiento en el intervalo de temperatura (-40°C a 80°C). Calorimetría diferencial de barrido (DSC) [13]

### 3.2 Configuración 2

Los resultados de los ensayos de tracción (tack), aparecen en la Figura 3, en donde se representa la fuerza axial de tracción en función de la posición entre los platos paralelos, por otra parte, en la Tabla 2 se reportan los valores de Fuerza máxima de Adhesión (máximo de la curva) y Trabajo de adhesión (área bajo la curva) obtenidos. La adición de caucho aumenta claramente tanto la Fuerza máxima como el Trabajo de adhesión. Comparando los compuestos con elastómero, de menor a mayor Fuerza y Trabajo de adhesión: **PMA2>PMA5>PMA6**. Estos resultados están en concordancia con los valores de viscosidad obtenidos en la Figura 1c. Cuando mayor es la viscosidad, mayor es el Trabajo y la Fuerza máxima de adhesión.



**Figura 3.** Ensayo de tracción comenzando a un gap de 0.9 mm y subiendo hasta 2.5 mm. Temperatura de 40 °C.

**Tabla 2.** Resultados del ensayo de tracción.

	Fmáx. (N)	Trabajo (N. mm)
<b>MA</b>	0,2	0,07
<b>PMA 2</b>	10,2	3,4
<b>PMA 5</b>	7	2,6
<b>PMA 6</b>	5,2	2,4

### 3.3 Configuración 3

A continuación, se discuten los ensayos realizados siguiendo la configuración 3. En este caso se obtiene además del rango de viscoelasticidad lineal, el esfuerzo de fluencia (yield stress), es decir, el esfuerzo que necesita el material para comenzar a fluir.

Los valores del esfuerzo de fluencia se muestran en la Tabla 3 para las 4 mezclas estudiadas a las Temperaturas de 10, 20, 30, 40 y 50 °C.

Existen diferentes métodos para obtener el esfuerzo de fluencia de un ensayo oscilatorio, en donde se aumenta de manera logarítmica la amplitud del esfuerzo (o de la deformación). En nuestro caso, el valor reportado en la Tabla 3 lo hemos obtenido de la representación gráfica del módulo de almacenamiento ( $G'$ ) vs. deformación (Figura 4). La amplitud del esfuerzo correspondiente al 95 % del valor medio de  $G'$ , en la zona de viscoelasticidad lineal (zona plana) será el esfuerzo de fluencia.

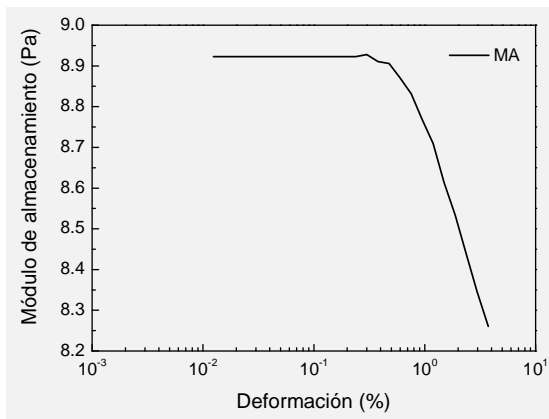


Para todas las temperaturas, la mezcla asfáltica sin elastómero (**MA**) presenta un esfuerzo de fluencia considerablemente menor.

Por otra parte, los datos indican que el esfuerzo de fluencia decrece con la temperatura en todas las muestras, aunque en la mezcla **PMA 6** esta dependencia es menor que para las muestras con mayor cantidad de polímero (**PMA 5 y PMA 2**).

**Tabla 3.** Esfuerzo de fluencia a diferentes Temperaturas. El área de contacto es el área del plato circular fijo de 40 mm de diametro, que es igual a 1257 mm<sup>2</sup>

	Temperatura (°C)				
	10 °C	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C
<b>MA</b>	32,6	13	3,2	-	-
<b>PMA 2</b>	1750	630	65	62	50
<b>PMA 5</b>	1620	510	40	20	15
<b>PMA 6</b>	205	45	30	25	24



**Figura 4:** Variación del Módulo de almacenamiento (G') con la deformación para determinar el esfuerzo de fluencia en **MA** a 30 °C

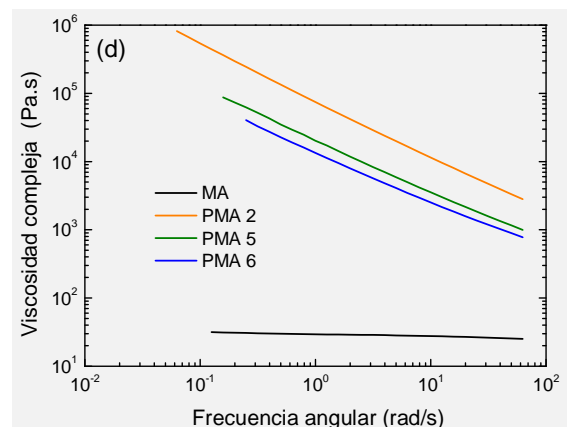
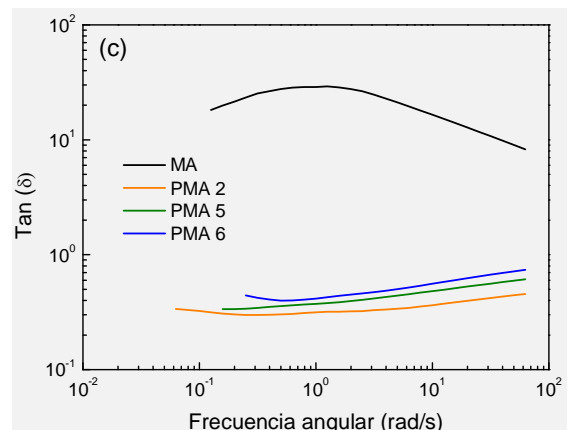
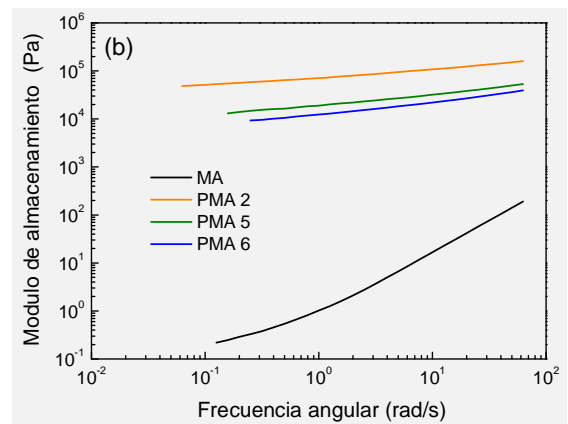
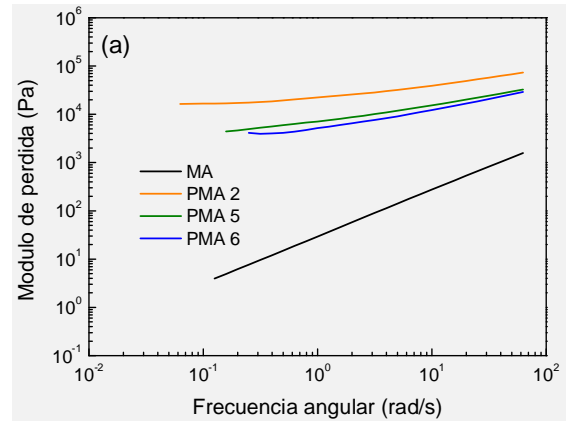
### 3.1 Configuración 4

En la Figura 5 se reportan los resultados obtenidos en los barridos en frecuencia isoterms desde 70 rad/s hasta 0,1 rad/s a la T= 30 °C.

Se corroboran los resultados obtenidos en la configuración 1. Las muestras asfálticas **PMA**s presentan mayor módulo elástico y viscoso y una mayor viscosidad compleja (Figura 5a, 5b y 5c), en este caso el aumento es más acusado (~ 5 órdenes de magnitud).

Las muestras **PMA**s son viscoelásticas, teniendo de nuevo, mayores módulos **PMA6>PMA5>PMA2**.

La adición de elastómero incrementa la viscosidad del producto, pero aumenta aún más su componente elástica. En **MA**, la componente viscosa es mayor que la elástica mientras que en los **MAP**s se invierte este comportamiento.



**Figura 5.** Variación con la Frecuencia angular de (a) Módulo de almacenamiento (G'), (b) Módulo de pérdida (G''), (c) Viscosidad compleja, (d) Tangente de delta.



El resultado más relevante de esta configuración es el análisis de la viscosidad compleja Figura 5b. Se observa que, a 30° C, en todo el rango de frecuencias estudiado, además de que la viscosidad de las muestras **PMAs** es mucho más elevado que la de la muestra **MA** (Asfalto + Ligante), la pendiente es mayor lo que es indicativo de un material no newtoniano con características de semisólido. Por el contrario, el comportamiento del **MA** (asfalto + ligante) es el de un líquido prácticamente newtoniano.

## 4 Conclusiones

Del estudio reológico se concluye que el comportamiento del **MA** (asfalto + ligante) a 30° C es el de un líquido prácticamente newtoniano, mientras que la muestras **PMAs** se comportan como fluidos no-newtoniano.

Y que la **adición de polímero**, caucho procedente de los neumáticos de coches, a las mezclas asfálticas conduce a:

- 1- Un aumento considerable del módulo elástico y viscoso del material.
- 2- Un incremento en la viscosidad compleja del producto, no obstante, aumenta aún más su componente elástica. En **MA**, la componente viscosa es mayor que la elástica mientras que en los **MAPs** se invierte este comportamiento.
- 3- El esfuerzo de fluencia es mayor en las muestras **MAPs**, es decir necesitan más esfuerzo para poder fluir y aumenta claramente tanto la Fuerza máxima como el Trabajo de adhesión.
- 4- Las mejoras antes mencionadas aumentan con él % de polímero añadido.
- 5- La utilización en las composiciones de mayores cantidades de polímero, aceites usados y residuales de ceras, aporta beneficios para el medio ambiente y disminución de los costes.

## Agradecimientos

Los autores del trabajo agradecen el cofinanciamiento de la Agencia Española de Cooperación Internacional para el desarrollo (AECID) para la realización del Proyecto de Innovación Referencia 2015/ACDE/002880.

## Referencias

- [1] F. Rozada, M. Otero, A. Morán and A. García, *Journal of Hazardous Materials*, **124**, pág. 181-191 (2005)  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.05.002>
- [2] E.L.K. Mui, V.K.C. Lee, W.H. Cheung and G. McKay, *Energy & Fuels*, **22**, pág.1650-1657 (2008).  
<https://doi.org/10.1021/ef700601g>
- [3] V. González, F.J. Martínez-Boza, C. Gallegos, A. Pérez-Lepe and A. Páez, *Fuel Process Technology*, **95**, pág.137-142 (2012).  
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.11.018>
- [4] A.J. López, A. Ureña, M.D. López and J. Rams, *Surface and Coatings Technology*, **202**, pág. 3755-3763 (2008).  
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.12.043>
- [5] K.D. Jeong, S.J. Lee, S.N. Amirkhanian and K.W. Kim, *Construction and Building Materials*, **24**, pág. 824-831(2010).  
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2009.10.024>
- [6] F.J. Navarro, P. Partal, F.J. Martínez-Boza and C. Gallegos, *Polymer Testing*, **29**, pág. 588-595 (2010).  
<https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2010.03.010>
- [7] H. Zhang, C. Shi, J. Han and J. Yu, *Construction and Building Materials* **40**, pág. 1151-1155 (2013).  
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.11.097>
- [8] G. Polacco, S. Filippi, F. Merusi, G. Stastna. *Advances in Colloid and Interface Science*, **224**, pág. 72-112 (2015).  
<https://doi.org/10.1016/j.cis.2015.07.010>
- [9] H. H. Kim, M. Mazumder, M. S. Lee, S. J. Lee. *International Journal of Pavement Research and Technology*, **11**, pág. 655-665 (2018).  
<https://doi.org/10.1016/j.ijprt.2018.03.003>
- [10] D. L. Presti, C. Fecarotti, A. T. Clare, G. Airey. *Construction and Building Materials*, **67**, pág. 270-278 (2014).  
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.03.038>
- [11] M. Echeverría, C. M. Abreu and C. A. Echeverría, *RSC Advances* **5**, pág. 76057-76064 (2015).  
<https://doi.org/10.1039/C5RA06453H>
- [12] A. Tsuyoshi, H. Yoshimasa, N. Tadashi, S. Kazuhiko, I. Akira and I. Hiroyuki, Rubber modified asphalt type of water-proofing compositions. United States Patent US5891224A (1999).  
<https://patents.google.com/patent/US5891224A/en?q=US5891224A>
- [13] C. M. Abreu, M. Echeverría, C.A. Echeverría, S. Gómez-Barreiro, I. Feijoo. *Proceedings of the 1st Iberic Conference on Theoretical and Experimental Mechanics and Materials /11th National Congress on Experimental Mechanics*. Porto/Portugal 4-7 November 2018. Ed. J.F. Silva Gomes. INEGI/FEUP (2018); ISBN: 978-989-20-8771-9; pp. 595-604.  
[https://paginas.fe.up.pt/~tem2/Proceedings\\_TEMM2018/data/papers/7415.pdf](https://paginas.fe.up.pt/~tem2/Proceedings_TEMM2018/data/papers/7415.pdf)
- [14] C.M. Abreu, M. Echeverria, C. A. Echeverría, A. Ortega, H.García. *Proceedings of the 1st Iberic Conference on Theoretical and Experimental Mechanics and Materials /11th National Congress on Experimental Mechanics*. Porto/Portugal 4-7 November 2018.Ed. J.F. Silva Gomes. INEGI/FEUP (2018); ISBN: 978-989-20-8771-9; pp. 809-816.  
[https://paginas.fe.up.pt/~tem2/Proceedings\\_TEMM2018/data/papers/7416.pdf](https://paginas.fe.up.pt/~tem2/Proceedings_TEMM2018/data/papers/7416.pdf)
- [15] Norma UNE-EN 1426: Betunes y ligantes bituminosos. Determinación de la penetración con aguja/ Norma ASTM D5: Standard Test Method for Penetration of Bituminous Materials.
- [16] Norma UNE-EN 1427: Betunes y ligantes bituminosos. Determinación del punto de reblandecimiento. Método del anillo y bola/ Norma ASTM D36: Standard Test Method for Softening Point of Bitumen (Ring and Ball Apparatus).
- [17] J. López-Paz, C. Gracia-Fernández, S. Gómez-Barreiro, J. López-Beceiro, J. Nebreda, R. Artiaga, *Journal of Materials Research*, **27**, pág. 1410-1416 (2012). <https://doi.org/10.1557/jmr.2012.73>
- [18] A. Stimilli, G. Ferrotti, C. Conti, G. Tosi, F. Canestrari, *Construction and Building Materials*, **63**, pág. 1-10 (2014).  
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.03.047>
- [19] S. Fernandes, J. Peralta, J. R. M. Oliveira, R. C. Williams, H. Silva. *Applied Sciences*, **7**, pág 794-805 (2017)  
<https://doi.org/10.3390/app7080794>

