

**MEJORAMIENTO DEL ASFALTO 60/70 Y LA MEZCLA
ASFÁLTICA MDC-2 CON NANOTUBOS DE CARBONO
OBTENIDOS A PARTIR DE METANO VÍA CATALÍTICA.**

Trabajo de grado para optar al título de Magister en Ingeniería Civil

Estudiante:

Ing. GABRIEL ALEJANDRO JIMÉNEZ TÉLLEZ

Directores:

Ing. M.Sc. Ph.D. FREDY ALBERTO REYES LIZCANO
Químico, PhD CARLOS ENRIQUE DAZA VELÁSQUEZ,



PONTIFICIA UNIVERSIDAD JAVERIANA
FACULTAD DE INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA CIVIL
MAESTRÍA EN INGENIERÍA CIVIL
ÉNFASIS EN INFRAESTRUCTURA VIAL
Bogotá D.C., 2012

APROBACIÓN

El Trabajo de grado con título “MEJORAMIENTO DEL ASFALTO 60/70 Y LA MEZCLA ASFÁLTICA MDC-2 CON NANOTUBOS DE CARBONO OBTENIDOS A PARTIR DE METANO VÍA CATALÍTICA”, en cumplimiento de uno de los requisitos depuestos por la Pontificia Universidad Javeriana, Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería civil, para optar el Título de Magister en ingeniería Civil, fue aprobado por:

Directores:

Ing. M.Sc. Ph.D. FREDY ALBERTO REYES LIZCANO
Químico, PhD CARLOS ENRIQUE DAZA VELÁSQUEZ,

Jurado 1

Ing. M.Sc WILMAR DARÍO FERNÁNDEZ GÓMEZ

Jurado 2

M.Sc. Ph.D. EDGAR EMIR GONZALEZ

MEJORAMIENTO DEL ASFALTO 60/70 Y LA MEZCLA ASFÁLTICA
MDC-2 CON NANOTUBOS DE CARBONO OBTENIDOS A PARTIR DE
METANO VÍA CATALÍTICA

GABRIEL ALEJANDRO JIMÉNEZ TÉLLEZ

La Pontificia Universidad Javeriana, no es responsable por los conceptos emitidos por los autores-investigadores del presente trabajo, por lo cual son responsabilidad absoluta de sus autores y no comprometen la idoneidad de la institución ni de sus valores.

*A mis padres, con que con su
infinito amor me han dado todo lo
que soy, mis valores, mis
principios, mi perseverancia, mi
empeño y sacrificio.*

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar doy infinitamente gracias a Dios, por haberme dado la fuerza y perseverancia necesarias para culminar esta etapa de mi vida.

A mi familia en general, especialmente a mis padres, por creer y confiar siempre en mí apoyándome en todas las decisiones, y brindándome su apoyo incondicional.

Al Ingeniero, Fredy Alberto Reyes Lizcano, Director de la Maestría en Ingeniería Civil y al Químico Carlos Enrique Daza, por la confianza depositada en mí, por la dedicación y constante orientación en el desarrollo de esta investigación.

A los Ingenieros Wilmar Darío Fernández Gómez, Ana Sofía Figueroa Infante y Ernesto Villegas, por compartir sus amplios conocimientos y experiencia en el desarrollo de este proyecto.

Al personal de laboratorio de pavimentos de la Pontificia Universidad Javeriana, a la Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia, al personal de Laboratorio de ligantes asfálticos de LANAME, Costa Rica y al Instituto de Ciencia de Materiales, Universidad de Sevilla, España, por la colaboración en la realización de los diferentes ensayos necesarios para dar cumplimiento con la presente investigación.

Y por último, a mis compañeros, con quienes crecí en esta Maestría y de los cuales recibí apoyo en la realización de los ensayos.

RESUMEN

Se realizó un diseño de experimentos para el proceso de descomposición catalítica de metano, en el que se evaluó la temperatura (600, 700 y 800 °C), el tipo de catalizador y el tiempo de reacción (1, 2 y 3 h). La variable de selección fue el peso bruto de los NTC obtenidos. Se presenta la mayor actividad usando el catalizador de Ni-Cu-Al y metano, sin diluyente, bajo régimen isotérmico a 700 °C durante 3 h. Para estas condiciones, se generó la mayor producción de g NTC/g catalizador de 6,17 reportada en la literatura.

Los nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs) fueron caracterizados por Análisis Termogravimétrico (TGA), Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Espectroscopía RAMAN

El asfalto 60/70 convencional y modificado se caracterizó reológica, mecánica y químicamente, y se realizaron ensayos dinámicos a la mezcla asfáltica MDC-2, convencional y modificada, con el fin de evaluar la resistencia a la fatiga y el Ahuellamiento, así como para medir el modulo dinámico.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
1. INTRODUCCIÓN	12
2. OBJETIVOS	17
2.1 OBJETIVO GENERAL	17
2.2 OBJETIVO ESPECÍFICO	17
3. MARCO TEORICO	18
3.1 ASFALTOS	18
3.1.1 Caracterización química del asfalto	19
3.1.2 Caracterización mecánica del asfalto.	20
3.1.3 Caracterización reológica del asfalto	21
3.2 NANOTUBOS DE CARBONO (NTC)	27
3.2.1 Síntesis de los nanotubos de carbono	28
3.2.2 Catalizadores para el método CCVD	31
3.2.3 Mecanismos de formación de los NTC	34
3.3 ASFALTOS MODIFICADOS	35
3.3.1 Asfaltos modificados a meso escala	35
3.3.2 Asfaltos modificados a nano escala	36
3.3.3 Asfaltos modificados con nanotubos de carbono	36
3.4 MEZCLAS ASFÁLTICAS	38
3.4.1 Caracterización de agregados	40
3.4.2 Caracterización dinámica de las mezclas asfálticas	40
3.4.3 Mezclas asfálticas modificadas	44
4. MÉTODOLOGÍA	47
4.1 PRIMERA ETAPA	47
4.1.1 Obtención de los catalizadores para la síntesis de los NTC	47
4.1.2 Síntesis de los NTC	49
4.1.3 Caracterización de los NTC	50
4.2 SEGUNDA ETAPA	50
4.2.1 Modificación del Asfalto 60/70 con NTC	51
4.2.2 Caracterización de los asfaltos con y sin modificar	51
4.3 TERCERA ETAPA.	53
4.3.1 Mezcla asfáltica MDC-2	53
4.3.2 Caracterización dinámica de la mezcla asfáltica	54
5. ANÁLISIS Y RESULTADOS	57
5.1 PRIMERA ETAPA	57
5.1.1 Obtención de los catalizadores para la síntesis de los NTC	57
5.1.2 Síntesis de los NTC	59
5.1.3 Caracterización de los NTC	62
5.2 SEGUNDA ETAPA	70
5.2.1 Caracterización Química	70

5.2.2	Caracterización Reológica	75
5.2.3	Caracterización Física.	89
5.3	TERCERA ETAPA	92
5.3.1	Ahuellamiento	92
5.3.2	Modulo Dinámico	96
5.3.3	Fatiga	98
6.	CONCLUSIONES	101
7.	RECOMENDACIONES	104
8.	BIBLOGRAFIA	105

INDICE DE TABLAS

	Pág.
Tabla 3-1. Ensayos físicos para la caracterización de asfaltos.	20
Tabla 3-2. Resultados reportados de la obtención de NTC mediante descomposición catalítica. Tabla adaptada de (Baker et al., 1972).....	33
Tabla 3-3 Tipos de mezclas asfálticas de acuerdo a normativa colombiana.	39
Tabla 3-4 Granulometría de la muestra, y especificaciones para la mezcla asfáltica MDC-2.	39
Tabla 3-5 Ensayos para caracterizar mecánicamente los agregados.	40
Tabla 3-6 Factores que afectan la resistencia a la deformación permanente, (Smith, 2004).	42
Tabla 4-1 a) Granulometría mezcla asfáltica MDC-2; b) Propiedades de la mezcla asfáltica MDC-2 con 5,7% de asfalto.	54
Tabla 5-1. Fraccionamiento SARA para diferentes adiciones, temperatura de modificación de 153°C.	73
Tabla 5-2. Fraccionamiento SARA para diferentes adiciones, temperatura de modificación de 173°C.	74
Tabla 5-3 Relaciones de las Fracciones e índice Coloidal para temperatura de modificación de 153°C.	74
Tabla 5-4 Relaciones de las Fracciones y índice Coloidal para temperatura de modificación de 173°C.	75
Tabla 5-5 Variables de MSCR, temperatura de dosificación 153°C.....	84
Tabla 5-6 Variables de MSCR, temperatura de dosificación 173°C.....	84
Tabla 5-7 Valores de α y m para las modificaciones con NTC a 153°C.....	85
Tabla 5-8 Valores de α y m para las modificaciones con NTC a 173°C.....	85
Tabla 5-9 Valores de C_0 , C_1 y C_2 para las modificaciones con NTC a 153°C.....	86
Tabla 5-10 Valores de C_0 , C_1 y C_2 para las modificaciones con NTC a 173°C.....	86
Tabla 5-11 Constantes para el cálculo de la vida a la fatiga, de las modificaciones a 153°C.	86
Tabla 5-12 Constantes para el cálculo de la vida a la fatiga, de las modificaciones a 173°C.	86
Tabla 5-13. Porcentaje de aumento de la viscosidad para la mezcla modificada con respecto a la convencional.....	88
Tabla 5-14 Rangos y resultados para los ensayos físicos al asfalto 60/70 y modificado, a 153°C con 2% NTC.....	90
Tabla 5-15. Porcentaje de reducción de ahuellamiento para la mezcla modificada con respecto a la mezcla sin modificar.....	95
Tabla 5-16. Velocidades de deformación (mm/min) para las diferentes mezclas.....	96
Tabla 5-17. Comparación de los módulos dinámicos, de las mezclas convencionales y modificadas con NTC.....	98
Tabla 5-18. Comparación de la vida a la fatiga mezcla modificada y convencional.	100

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1-1. Esquematación del trabajo.	15
Figura 3-1. a) Comportamiento elástico de un asfalto a bajas temperaturas b) Comportamiento Viscoso a altas temperaturas.	21
Figura 3-2. Comportamiento Elasto-Plástico del asfalto	22
Figura 3-3. Relación del ángulo de fase y modulo complejo el comportamiento Elástico y Viscoso.	23
Figura 3-4. Respuesta del asfalto ante un ciclo de carga y descarga.	25
Figura 3-5. Esquematación de la vida a la fatiga de un asfalto.	26
Figura 3-6. Diámetro de NTC de pared simple; Distancia entre paredes de NTC de múltiple pared.	27
Figura 3-7. Izquierda diferentes vectores y ángulos quirales, derecha a) NTC tipo sillón, b) NTC tipo zig-zag y c) NTC tipo quiral (Furer, 2006)	28
Figura 3-8. a) Modelo del mecanismo de crecimiento de NTC sobre el catalizador por punta b) desde la base.	34
Figura 3-9. a) $G^* / \sin \delta$ a 64°C b) $G^* / \sin \delta$ a 70°C	37
Figura 3-10. Métodos de ensayo para Módulo Dinámico	41
Figura 4-1. Esquema de la metodología de trabajo.	47
Figura 4-2. Proceso de Auto combustión; a) Catalizador de Ni- Cu-Mg-Al; b) catalizador de Ni-Mg-Al; c) Catalizador de Ni-Cu-Al.	48
Figura 4-3 a) Esquema simplificado del reactor de craqueo de metano; b) Detalles del reactor.	49
Figura 4-4 Montaje de dosificación de los NTC al asfalto 60/70.	51
Figura 4-5 briqueta de la mezcla asfáltica modificada a) compactación en la maquina universal; b) preparación de la briqueta para insertar en la maquina ahuelladora; c) Maquina ahuelladora.	55
Figura 4-6 a) Aplicación de ángulos b) Cilindro de mezcla asfáltica modificada, para modulo dinamico; c) MTS.	56
Figura 4-7 a) Cilindro de mezcla modificada para para ley de fatiga en NAT; b) Cilindros de mezcla modificada; c) acondicionamiento de cilindros en el NAT.	56
Figura 5-1. Peso en bruto de (NTC + catalizador +carbón amorfo) para diferentes catalizadores y temperaturas.	59
Figura 5-2. Peso en bruto (NTC + catalizador +carbón amorfo) para diferentes periodos de tiempo de la isoterma a 700°C .	61
Figura 5-3. Histograma pesos de NTC+ Catalizador, para isoterma de 3 h a 700°C , con 0,5 g de Ni Cu Al y flujo de metano de 10 csm.	62
Figura 5-4. TGA de los NTC sintetizados a 700°C y purificados.	63
Figura 5-5. Micrografías SEM de los NTC+ catalizador, sintetizados a 700°C .	64
Figura 5-6. Micrografías TEM de NTC sintetizados a 700°C durante 3 h, a) y b) antes de la purificación, c) y d) después de la purificación.	65

Figura 5-7. a) Histograma del diámetro y b) longitud de los NTC, sintetizados a 700°C.	67
Figura 5-8. Micrografía TEM de un NTC de pared múltiple individual en donde se pueden diferenciar su diámetro interno y externo.	68
Figura 5-9. Espectro de los NTC purificados a 700°C, 3h.	69
Figura 5-10. Espectros de Asfalto 60/70 con adición de NTC a) Temperatura de homogenización de 153 °C y b) Temperatura de homogenización de 173 °C.	71
Figura 5-11. Espectros RMN para el asfalto 60/70, sin modificar (azul), 0,5% -153°C (rojo) y 2% -153°C (verde); b) rango H _{ii} ; c) H _{β-α}	72
Figura 5-12 Clasificación PG del asfalto sin envejecer, modificaciones con NTC 153 °C.	76
Figura 5-13 Clasificación PG del asfalto sin envejecer, modificaciones con NTC a 173°C.	76
Figura 5-14 Clasificación PG para el residuo del RTFOT, modificaciones con NTC a 153 °C.	77
Figura 5-15 Clasificación PG para el residuo del RTFOT, modificaciones con NTC a 173°C.	77
Figura 5-16 Clasificación PG del residuo de PAV para las adición de NTC a 153 °C; b) 173°C	78
Figura 5-17 Clasificación PG, Residuo de PAV, adición de NTC a 153 °C; b) 173°C	79
Figura 5-18 Ángulos de fase para el asfalto sin envejecer a) Adición de NTC 153 °C; b) 173°C.	80
Figura 5-19 Ángulos de fase para el residuo del asfalto envejecido en el RTFOT a) adición de NTC a 153 °C; b) 173°C	80
Figura 5-20 Ángulos de fase para el residuo PAV, adición de NTC a) 153 °C; b) 173°C	81
Figura 5-21 Asfalto sin envejecer con adición de NTC a) Modulo viscoso con temperatura de dosificación de 153 °C; b) Modulo elástico a 153°C; c) Modulo viscoso a 173 °C; d) Modulo elástico a 173°C	82
Figura 5-22 Residuo RTFOT con adición de NTC a) Modulo viscoso 153 °C; b) Modulo elástico 153°C; c) Modulo viscoso 173 °C; d) Modulo elástico 173°C.	82
Figura 5-23. Residuo del PAV con adición de NTC a) Modulo viscoso 153 °C; b) Modulo elástico 153°C; c) Modulo viscoso 173 °C; d) Modulo elástico 173°C.	83
Figura 5-24 MSCR, temperatura de dosificación de 153 °C.	84
Figura 5-25 MSCR, temperatura de dosificación de 173 °C.	85
Figura 5-26. N _f vs γ_{max} , para modificaciones de asfalto a 153°C	87
Figura 5-27. N _f vs γ_{max} , para modificaciones de asfalto a 173°C	87
Figura 5-28. Curva Reológica del asfalto 60/70 con y sin modificar con NTC.	89
Figura 5-29. Acercamiento en AFM imagen en 3D a) asfalto modificado con 0.5% NTC a 153°C; b) 1% NTC a 153°C; a) 1,5% NTC a 173°C; b) 2% NTC a 753°C.	92
Figura 5-30. Curva de deformación para las distintos puntos de medición de la mezcla asfáltica MDC-2 modificada con NTC.	93
Figura 5-31. Curva de deformación para las distintos puntos de medición de la mezcla asfáltica MDC-2 modificada con NTC.	93
Figura 5-32. Curva los promedios de deformación a) Mezcla asfáltica convencional b) Mezcla asfáltica modificada.	94
Figura 5-33. Módulos Dinámicos de la mezcla asfáltica MDC-2.	96
Figura 5-34. Módulos Dinámicos de la mezcla asfáltica MDC-2 modificada con NTC.	97
Figura 5-35. Ley de fatiga en NAT para la mezcla asfáltica MDC-2 convencional y modificada con NTC.	99

1. INTRODUCCIÓN

El asfalto al ser un derivado abundante del petróleo, se ha constituido como el material más empleado en la construcción de vías en el mundo. En Europa, más del 95 % de la superficie de red vial está compuesta por asfalto (Molenaar, Mohajeri, & van de Ven, 2011). Para el caso de Colombia, más del 70% de las vías nacionales, y un 35% de las vías capitalinas están constituidas por pavimentos asfálticos (ECOPETROL, 2003).

En la actualidad, el incremento de las cargas, el volumen de tráfico, la presión de inflado de las llantas y las condiciones climáticas, hacen que se reduzca la vida útil de los pavimentos, reflejándose en deformaciones y fisuras dentro de la carpeta asfáltica (Coyopotl, 2006). En el año 2012, de acuerdo con los registros del Instituto Nacional de Vías (INVIAS) de los 8.313 km de la red pavimentada a su cargo, más del 52.4% se encuentra en mal estado. Por este motivo, se requiere una mayor inversión económica a la hora de mantenerlos, como en mejorar las propiedades de los materiales que los componen.

Con base en lo anterior, se hace imprescindible realizar importantes mejoras en cuanto a durabilidad y seguridad del pavimento. En Colombia, se han realizado múltiples estudios adicionando diferentes polímeros a la mezcla asfáltica, sin embargo, a pesar de que los trabajos hasta hoy conocidos han llegado a mejorar algunas de las características como aumento en la viscosidad, incrementos en parámetros empíricos, como penetración y punto de ablandamiento en el asfalto, resistencia a la deformación permanente (ahuellamiento) y/o resistencia a la fatiga en asfaltos o mezclas asfálticas, no se han logrado avances significativos que puedan ser aplicados a mayor escala.

Actualmente existe un gran interés en el mejoramiento de los asfaltos mediante el uso de materiales nanoestructurados, entre los que se destacan los nanotubos de carbono (NTC).

los NTC han sido empleados para mejorar las propiedades de diversos materiales, ya que poseen propiedades físicas, químicas, térmicas y eléctricas con rangos de magnitudes mucho más altos que los demás materiales conocidos y usados (Kang et al., 2006; Salvetat-Delmotte & Rubio, 2002), como resistencia a la tracción (Sibal, Das, & Pandey, 2000), transmisión de calor, (Collins & Avouris, 2000), y el módulo de Young, cuya magnitud asciende a 1 TPa (Treacy, Ebbesen, & Gibson, 1996) entre otras, incluyendo los empleados comúnmente en ingeniería civil, como concreto y polímeros, elastómeros (Roque, Birgisson, Drakos, & Dietrich, 2004; Roque, Birgisson, Drakos, & Sholar, 2005) y plastómeros (Yu, Files, Arepalli, & Ruoff, 2000).

La modificación con estructuras nanométricas, como los NTC, pueden ser una opción prometedora para el incremento en el desempeño del asfalto, ya que pueden llegar a tener una alta afinidad química dado su carácter hidrofóbico, generando un material híbrido mejorado. Así mismo, los asfaltos son muy susceptibles ante cambios de temperatura y los NTC podrían contribuir con su estabilidad, reduciendo el deterioro, y aumentando su vida útil.

Sin embargo, la síntesis de estas estructuras es costosa y sus rendimientos de producción son bajos (Gallego et al., 2010). Adicionalmente, el costo de purificación de los diferentes materiales nanométricos ha sido uno de los problemas a la hora de usarlos en el campo de la construcción, en donde se requieren grandes cantidades (Buzea, Pacheco, & Robbie, 2007), por esta razón se buscan métodos de síntesis que reduzcan dichos costos y generen un bajo impacto ambiental.

La descomposición catalítica del metano surge como alternativa de síntesis de los NTC, dado su bajo costo de operatividad (Lukić et al., 2005) ya que requiere menor energía en la reacción, en comparación con otros procesos de síntesis como ablación laser, descarga de arco, entre otros (Dai, 2002; Gallego et al., 2010).

Adicionalmente, el proceso genera como único sub-producto hidrógeno. Hoy en día se están buscando diferentes métodos para la obtención de hidrogeno, puesto que es uno de los

candidatos más viables a sustituir los combustibles fósiles como fuente de energía, debido a que es un gas con alta densidad de energía, no contaminante, eficiente y prácticamente inagotable (Gosselink, 2002). Esto hace que la descomposición del metano sea una opción atractiva como proceso químico conducente en la obtención de los NTC e hidrogeno (Y. Li, Chen, Qin, & Chang, 2000).

En este escenario, la presente investigación estudió la modificación del asfalto 60/70 con NTC obtenidos a partir de la descomposición de metano, evaluando las diferentes características físicas, químicas y reológicas del asfalto con y sin adición de NTC. Posterior a esto, las mezclas asfálticas modificadas y convencionales se evalúan dinámicamente. El presente manuscrito presenta las diferentes etapas de la investigación, las cuales se dividieron por capítulos, ver Figura 1-1.

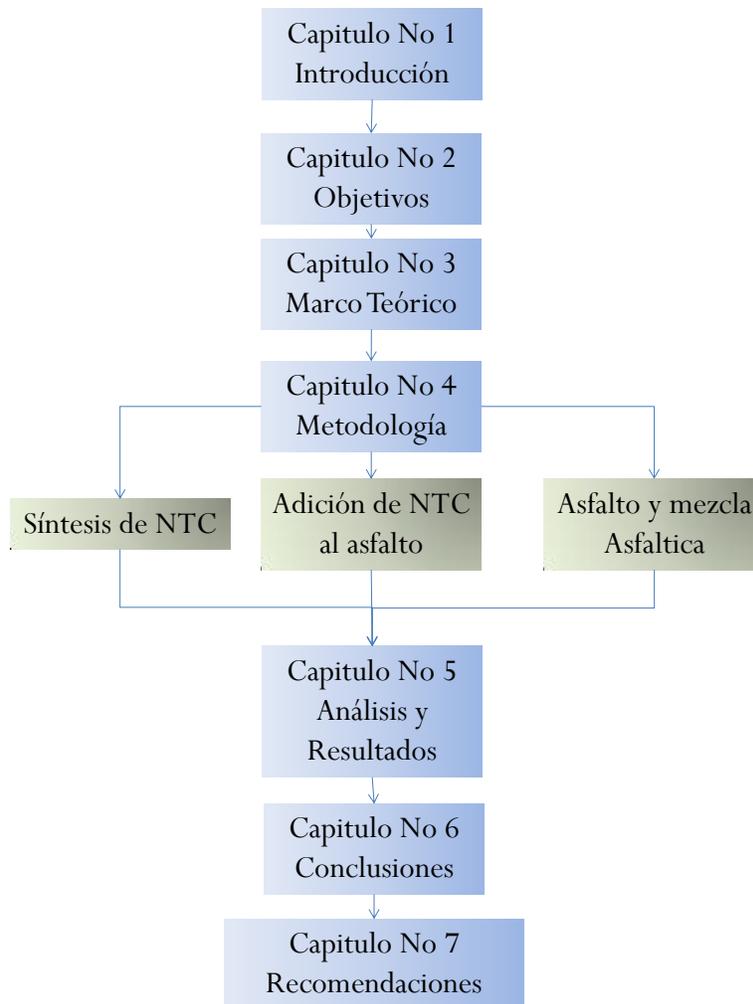


Figura 1-1. Esquemización del trabajo.

Cada uno de los capítulos contenidos en la memoria se constituye por lo siguiente:

Capítulo 1 Introducción: Presentación y Justificación del proyecto.

Capítulo 2 Objetivos: Delimitan y establecen los alcances de la investigación.

Capítulo 3 Marco conceptual: Se exponen diversos conceptos relacionados con la modificación y caracterización física química y reologica de los asfaltos, y síntesis de los NTC.

Capítulo 4 Metodología: Se describe el diseño experimental de la síntesis de los NTC, así como la adición de estos últimos al asfalto, y a la mezcla asfáltica. De igual manera se enumeran los diferentes ensayos a los que se somete el asfalto y a la mezcla asfáltica, en el marco legal nacional e internacional, y los diferentes análisis físico-químicos a los NTC.

Capítulo 5 Análisis de Resultados: Se presentan los resultados obtenidos, para cada condición de ensayo y análisis, y se comparan con resultados de investigaciones afines.

Capítulo 6 Conclusiones: Se exponen las conclusiones las cuales dan respuesta a los diferentes objetivos planteados.

Capítulo 7 Recomendaciones: Con base en los resultados obtenidos, y en campos inexplorados, para la presente investigación, se presentan recomendaciones para la realización de futuras investigaciones.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GENERAL

Estudiar el efecto de la adición de nanotubos de carbono en la resistencia ante el ahuellamiento y la fatiga del asfalto 60/70, y de la mezcla asfáltica MDC-2 como un aporte a la búsqueda de materiales viales mejorados.

2.2 OBJETIVO ESPECÍFICO

1. Determinar las mejores condiciones (tipo de catalizador, temperatura y tiempo de reacción) para la síntesis de los nanotubos de carbono, mediante la descomposición de metano.
2. Estudiar el tipo, estructura y morfología de los nanotubos de carbono sintetizados mediante la descomposición de metano.
3. Estudiar el efecto de los nanotubos de carbono en el comportamiento reológico, químico y mecánico del asfalto 60/70 en proporciones menores al 2 % en masa.
4. Determinar la dosificación óptima de nanotubos de carbono que genere mayor resistencia al ahuellamiento y a la fatiga en el asfalto 60-70.
5. Determinar el efecto de los nanotubos de carbono en el comportamiento dinámico de la mezcla MDC-2.

3. MARCO TEORICO

3.1 ASFALTOS

El asfalto (conocido como bitumen o cemento asfáltico) se obtiene como el producto de fondo de la destilación del petróleo, aunque se puede extraer de lagos asfálticos. Su color es negro, su aspecto es viscoso y al ser ligante permite mantener la adhesión de diversas partículas que se le adicionen (Lesueur, 2009). Otra propiedad sobresaliente es su impermeabilidad, dado su carácter hidrofóbico, razón por la cual se emplea en construcción; también se usa en diversas aplicaciones en el campo de los petroquímicos, sin embargo, su principal uso es como insumo en la construcción de carreteras (Molenaar et al., 2011).

Los asfaltos tienen una composición química muy compleja y variable, que depende del crudo del cual se deriva, y del proceso de refinación al cual está sujeto. Su composición promedio generalmente está dentro de los siguientes límites (% en peso): carbono 80-87 %, nitrógeno 0-1 %, hidrógeno 9-11 %, azufre 0.5-7 %, oxígeno 2-8 %, metales 0-0.5 % (hierro, níquel, vanadio, y calcio).

El asfalto es de naturaleza coloidal siendo los componentes de más alto peso molecular la fase dispersa (micelas) y los componentes de bajo peso molecular la fase continua (intermicelar). La estructura molecular varía ampliamente en tamaño y tipo de enlaces químicos. Se encuentran tres grupos de compuestos químicos los cuales interactúan para determinar el comportamiento físico-químico del asfalto (Lesueur, 2009)

- Cíclicas (Asfaltenos): Son anillos de carbono saturados con conformaciones tridimensionales, generalmente los asfaltenos se constituyen en el grupo de compuestos presentes en el asfalto cuya masa molecular es mayor.
- Acíclicas (resinas): Son lineales en conformaciones tridimensionales.
- Aceites (Saturados y Aromáticos): anillos aromáticos policondensados. Generalmente los aceites se constituyen en la fase continua del asfalto

3.1.1 Caracterización química del asfalto

Esta caracterización se realiza mediante diferentes técnicas, las cuales se basan en la facilidad de separar los diferentes tipos de compuestos químicos que componen al asfalto.

Los procedimientos para la caracterización se pueden agrupar en las siguientes categorías:

- ✓ Fraccionamiento por precipitación empleando diferentes solventes.
- ✓ Fraccionamiento por destilación.
- ✓ Análisis de pesos moleculares (exclusión por tamaños).
- ✓ Separación cromatografía (solventes de polaridad variable).

El método que se emplea con mayor frecuencia es el cromatográfico de Corbett, conocido como fraccionamiento SARA, el cual consiste en separar las diferentes fracciones del asfalto entre las que se encuentran: saturados, aromáticos resinas, y asfáltenos, empleando solventes de polaridad creciente, n-heptano, tolueno y tricloroetileno. Este proceso se describe en la norma ASTM 1991.

En comparación, la cromatografía líquida a altas presiones, en donde se hace pasar una suspensión del asfalto a través de una pequeña columna cromatografía de filtración, es el sistema que permite un fraccionamiento mucho más rápido que el fraccionamiento SARA tradicional, ya que los solventes se aplican de manera instantánea, económica y precisa, y permite mayor repetitividad que las demás sistemas (Eckert, 2001). Las fracciones genéricas determinadas en estos métodos son mezclas complejas de compuestos químico con propiedades variables y no son clasificadas como especies químicas discreta (Masson, Price, & Collins, 2001)

La caracterización de los asfaltos también puede realizarse mediante métodos espectroscópicos como Espectroscopia Infrarroja (FTIR) y Resonancia magnética nuclear (RMN). El objetivo primordial del FTIR es obtener información detallada de la composición química, respecto a la presencia de los grupos funcionales, tanto en productos pesados, asfalto, como livianos (Merdrignac & Espinat, 2007).

Los productos pesados pueden ser caracterizados en términos de aromaticidad, alifaticidad, ramificación, longitud, concentración de ácidos carboxílicos (carbonilos) cambios y sustitución de los grupos alquilo (Merdrignac & Espinat, 2007).

Por su parte, la caracterización por resonancia magnética nuclear (RMN), es una herramienta analítica utilizada para estudiar las estructuras moleculares de los compuestos químicos en los asfaltos, detecta las diversas variaciones que se presentan en las cadenas de carbono. La RMN evalúa la porción aromática, la parte alifática (incluyendo la parte acíclica y el tipo estructuras) y varios grupos funcionales, quienes debido a su interacción contribuyen el comportamiento del asfalto (Jennings et al., 1993)

3.1.2 Caracterización mecánica del asfalto.

Si bien la mayoría de ensayos que hacen parte de esta caracterización son empíricos, y no estiman criterios que pudieran emplearse para diseños, es importante realizarlos, ya que en Colombia todavía se emplean los resultados para asociarlos con el comportamiento del asfalto.

En la Tabla 3-1 se presentan los ensayos típicos que comúnmente se emplean para caracterizar a los asfaltos colombianos, de acuerdo a la normativa nacional vigente, estipulada por el Instituto Nacional de Vías (INVIAS)

Tabla 3-1. Ensayos físicos para la caracterización de asfaltos.

ENSAYO	FINALIDAD	NORMATIVA
Índice de penetración	Determina la consistencia del producto bituminoso, en estado sólido.	I.N.V.E-706-724
Punto de ablandamiento	Se define como la temperatura a la que el asfalto alcanza cierto estado de fluidez	I.N.V.E 712 ASTM D 36
Ductilidad	Este ensayo mide la resistencia a la ruptura por medio del alargamiento de una parte de la probeta que contiene el asfalto. Entre mayor sea la ductilidad mayor es la adhesión en los asfaltos.	I.N.V.E-702 ASTM D 113
Punto de inflamación y llama	Se determina la temperatura a la cual el asfalto puede ser calentado con seguridad sin que se presente ningún tipo de llama.	I.N.V.E-709 ASTM D-92
Peso específico	Determinar el peso específico del asfalto en estado sólido, mediante el empleo de un picnómetro.	I.N.V. E – 707 ASTM D 70

En Colombia, la clasificación más usual de los asfaltos se realiza a través de ensayo de penetración (norma AASHTO-M20- I.N.V.-E-706), de acuerdo con esto, un asfalto 60/70 se determina como un ligante duro, el cual permite una penetración máxima de 70 décimas de milímetros y una mínima de 60 (I.N.V.-E-706).

3.1.3 Caracterización reológica del asfalto

El asfalto es un material viscoelástico, y de acuerdo a las condiciones de temperatura puede tener un comportamiento elástico, descrito como un sólido de Hooke, o viscoso, similar al comportamiento de un líquido descrito por Newton.

A bajas temperaturas el asfalto solidifica, por lo que su comportamiento es netamente elástico, provocando una respuesta inmediata ante la aplicación de carga. El ángulo de fase (δ) es cero, Figura 3.1 a).

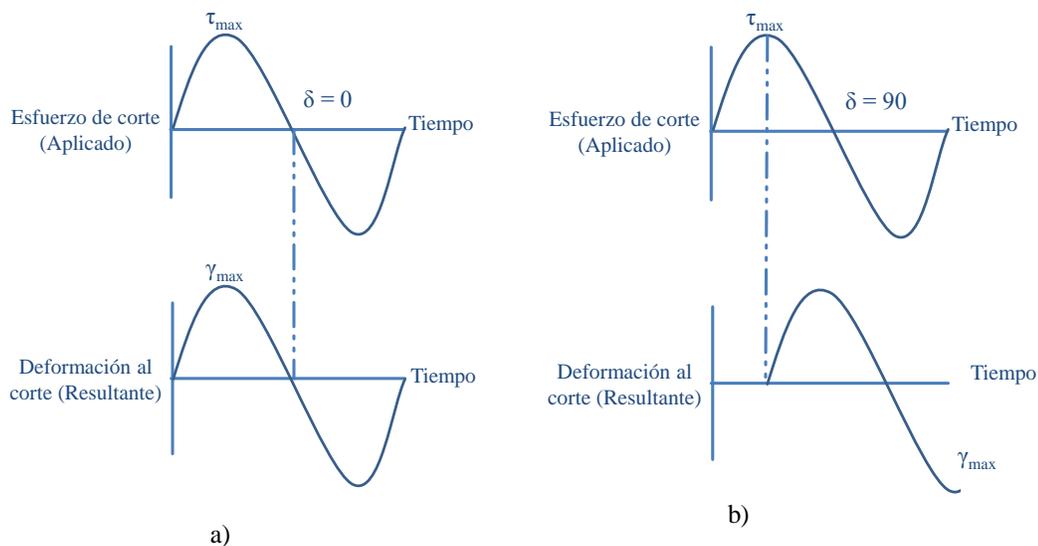


Figura 3-1. a) Comportamiento elástico de un asfalto a bajas temperaturas b) Comportamiento Viscoso a altas temperaturas.

Por el contrario, a altas temperaturas, el asfalto se comporta como un fluido, y su comportamiento es viscoso (plástico), es decir, que cuando se aplica una carga no ocurre una respuesta inmediata, ya que no tiene la capacidad para recuperarse, provocando un retraso en las deformaciones, para esta condición el ángulo de fase presenta la máxima magnitud, 90 grados, Figura 3-1 b).

A temperaturas normales el material tiene un comportamiento visco elástico, ver Figura 3-2, y está regido por las ecuaciones 1 y 2:

$$G^* = \frac{\tau_{\max} - \tau_{\min}}{\gamma_{\max} - \gamma_{\min}} \text{ Ecuación (1)}$$

$$\Delta t = \delta \text{ Ecuación (2)}$$

El módulo cortante complejo G^* define la relación del esfuerzo cortante aplicado, máximo y mínimo, con la deformación asociada, mientras que el ángulo de fase cuantifica el tiempo de respuesta, Figura 3-2.

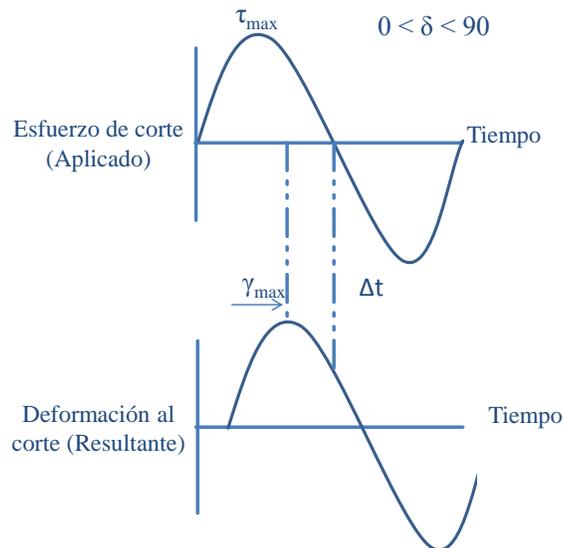


Figura 3-2. Comportamiento Elasto-Plástico del asfalto

La relación entre el comportamiento viscoso y elástico está asociada al módulo complejo G^* y al ángulo de fase δ . El módulo elástico relacionado con la energía almacenada durante un ciclo de carga se define como $G' = G^* \cos(\delta)$, mientras que el módulo viscoso es una medida de la energía perdida, y se representa como $G'' = G^* \sin(\delta)$ I.N.V.E-750, Figura 3-3.

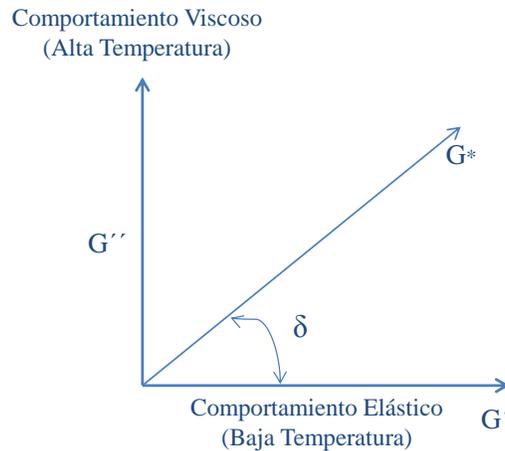


Figura 3-3. Relación del ángulo de fase y modulo complejo el comportamiento Elástico y Viscoso.

Existen diversos criterios que se realizan con el fin de caracterizar reologicamente los asfaltos los cuales se describen a continuación:

3.1.3.1 Clasificación PG (Performance Grade).

Este criterio contribuye a controlar el desempeño del material asfáltico para altas temperaturas con el parámetro $G^* / \text{Sen}(\delta)$, donde el asfalto es susceptible a sufrir deformaciones permanentes (fenómeno de ahuellamiento), y para bajas temperaturas, donde es propenso a quebrarse debido al fenómeno de fatiga, $G^* \text{Sen}(\delta)$ (Bahia et al., 2001).

El criterio de ahuellamiento contempla dos estados, el primero asociado al asfalto original donde el criterio de evaluación es $G^* / \text{Sen}(\delta) > 1$ Kpa, y el segundo, donde el asfalto debe estar envejecido a corto plazo, y se chequea que $G^* / \text{Sen}(\delta) > 2,2$ Kpa, cabe anotar que se evalúa este parámetro cada grado PG, lo que equivale a 6°C (58°C ; 64°C ; 70°C) (Testing. Superpave, 1997).

Para el caso del comportamiento a bajas temperaturas, se analiza la susceptibilidad a sufrir agrietamiento por fatiga y agrietamiento por temperatura. En Colombia, debido al clima tropical no se estudia el fenómeno defisuración a bajas temperaturas, temperaturas bajo cero, sin embargo, se evalúa el agrietamiento que experimenta el asfalto por fatiga.

Para este se envejece a largo plazo y se controla que el parámetro $G^* \text{ Sen } (\delta)$ sea inferior a 5000 Kpa. El grado PG para la resistencia a la fatiga de bajas temperaturas varía cada 3 °C, (16 °C; 19 °C y 22 °C;) (Testing. Superpave, 1997).

Con el fin de simular las condiciones de envejecimiento a corto plazo, envejecimiento derivado de la oxidación que ocurre durante el proceso de mezclado y colocación en caliente, se realiza el ensayo de horno de película delgada rotativa (RTFO) el cual se encuentra regulado por INVIAS E-720 o ASTM D287.

Por otra parte, el envejecimiento a largo plazo es simulado en el equipo a presión (PAV), donde se correlaciona el envejecimiento después de varios años de servicio en un pavimento. La norma que lo regula es I.N.V. E-751, 2007 o ASTM D652.1.

Aunque la metodología de clasificación de asfaltos PG se ha constituido en la herramienta primordial de análisis de asfaltos, el rango de aplicación para asfaltos modificados es muy limitado, ya que estos pueden tener el mismo grado de desempeño, pero sus características y mejoras debido a su modificación no se pueden cuantificar (Loría, 2012), razón por lo cual se requieren diferentes ensayos que cuantifiquen dicha mejora, a continuación se presentan los más destacados, para evaluar ahullamiento y fatiga en asfaltos modificados:

3.1.3.2 Multiple Stress Creep Recovery (MSCR)

Para el fenómeno de deformación permanente el parámetro $G^* / \text{sen } \delta$ no es suficiente, por lo que el ensayo de *Multiple Stress Creep Recovery* (MSCR) o recuperación elástica a diferentes esfuerzos, brinda información necesaria para elegir el mejor desempeño del asfalto modificado, relacionado con la capacidad de reducir las deformaciones plásticas, la norma que lo controla es AASHTO TP70-07.

El *creep compliance* no recuperable es una medición de la deformación permanente (γ) y se define como el porcentaje de deformación unitaria residual de un espécimen luego de ser sometido a un ciclo de carga y recuperación, dividido por el esfuerzo aplicado, Figura 3-4.

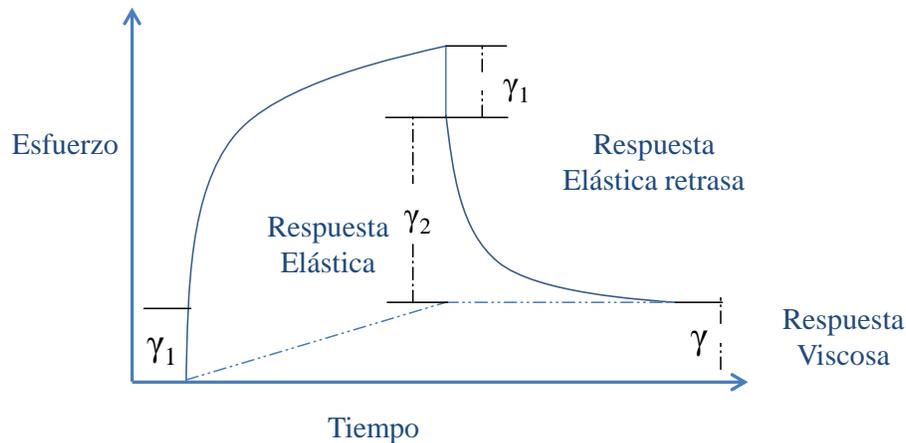


Figura 3-4. Respuesta del asfalto ante un ciclo de carga y descarga.

3.1.3.3 Linear Amplitude Sweep (LAS)

Este ensayo se realiza con el fin de simular la vida a la fatiga del asfalto, mediante la aplicación de cargas sistemáticas que aceleran el daño, controlando la deformación, evitando con esto acumulaciones de las mismas (Johnson, 2010), la predicción se realiza empleando la ecuación 3:

$$N_f = \frac{f(D_f)^k}{k(\pi \frac{I_D C_1 C_2}{|G^*|})^\alpha} |G^*|^{-\alpha} (\gamma_{max})^{-2\alpha} \text{ Ecuación (3)}$$

Donde:

$$\alpha = \frac{1}{(1+m)} \text{ Ecuación (4)}$$

$$K = 1 + (1 - C_2)\alpha \text{ Ecuación (5)}$$

$$D_f = \left(\frac{\text{Nivel de daño} \cdot C_0}{(C_1)} \right)^{\frac{1}{C_2}} \text{ Ecuación (6)}$$

El valor m se obtiene de la pendiente del $\log G^*$ y $\log t$, parámetros estimados por el ensayo *Frequency Sweep*, el cual se emplea para determinar las propiedades viscoelásticas del asfalto, a condiciones en donde no se genera daño. El proceso consiste en aplicar un bajo nivel de amplitud de carga, con diferentes frecuencias (Johnson, 2010).

Por su parte, C_0 es el promedio de $G^* \text{ Sen } (\delta)$ de los resultados a 0,1% de deformación del ensayo Amplitude sweep. C_1 es el intercepto, y C_2 es la pendiente de $\log (C_0 - G^* \text{ Sen } \delta)$ Vs $\log D$.

La ecuación 3 puede simplificarse de la siguiente forma:

$$N_f = A * (\gamma_{max})^B \text{ Ecuación (7)}$$

Donde se presenta una relación entre la deformación y un volumen de tránsito, ver Figura 3-5.

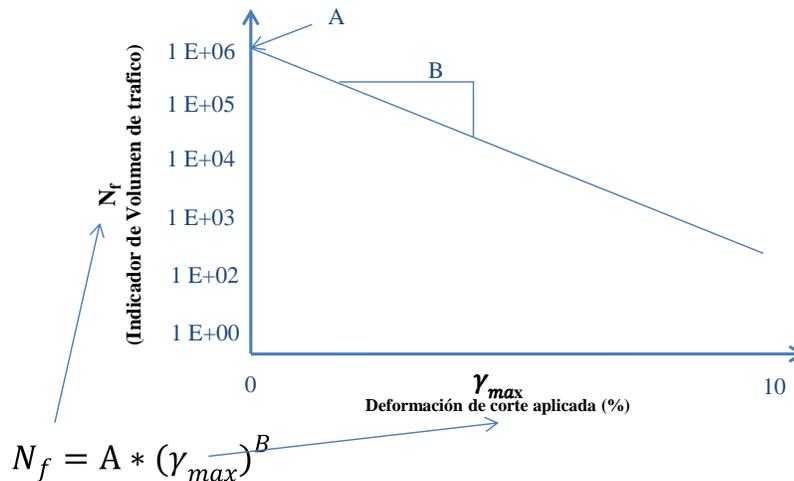


Figura 3-5. Esquematización de la vida a la fatiga de un asfalto.

Otro ensayo reológico que se emplea para caracterizar el asfalto es el de viscosidad brookfield. Esta prueba permite determinar la consistencia de los asfaltos en un rango de 38 a 260 °C, Adicionalmente, con los resultados se determina la temperatura de mezcla (homogenización entre el asfalto y los agregados) y compactación, para la mezcla asfáltica. Está regulada por la norma I.N.V. E – 717 ASTM D 4402.

3.2 NANOTUBOS DE CARBONO (NTC)

Los NTC son una forma alotrópica del carbono compuestos por hojas hexagonales de grafeno, laminadas de forma cilíndrica (Barros et al., 2006; Sivakumar, Mohamed, Abdullah, & Chai, 2010a) en donde los átomos de carbono están unidos por enlaces con hibridación sp^2 , similares a los del grafito, los cuales confieren una extraordinaria estabilidad a la estructura (Wu, 2007). Además, los NTC son estructuras moleculares definidas con dimensiones reproducibles que los hacen más rígidos y más fuertes que cualquier otro material conocido (Treacy et al., 1996).

Los NTC pueden ser obtenidos con diversos tamaños, diámetros y longitudes lo cual está en función del método de síntesis. De acuerdo con su estructura, se clasifican en: nanotubos de pared simple, de pared doble y múltiple pared, Figura 3-6.

Los NTC de pared simple están compuestos por una única lámina de grafeno, su diámetro está en el rango de unos pocos nanómetros (1-2 nm) (Reich & Thomsen, 2004; Zhang, Liu, & Wang, 2004) , mientras que en los de pared doble y múltiple se forman varias láminas con disposiciones concéntricas, donde el espaciamiento entre cada uno de los cilindros puede llegar a ser de 0,34nm (Cantoro et al., 2006; Iijima, 1991)

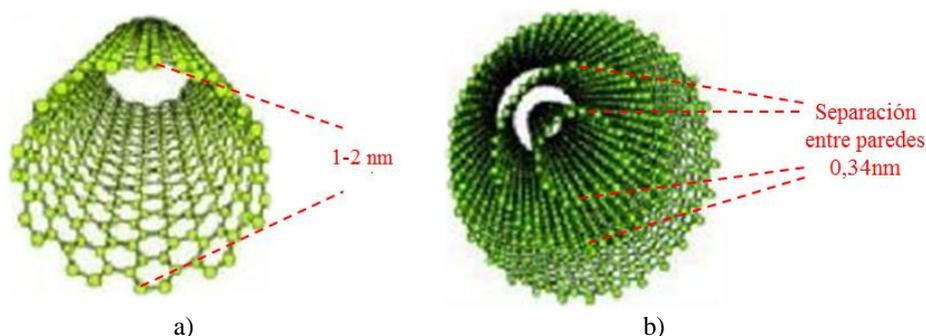


Figura 3-6. Diámetro de NTC de pared simple; Distancia entre paredes de NTC de múltiple pared.

El vector quiral (ecuación 8) describe las direcciones en las que se enrollan las hojas de grafeno, formando estructuras tubulares de pared simple, además se define por dos números enteros, n y m , y por dos vectores base, a_1 y a_2 (Guo, Nikolaev, Thess, Colbert, & Smalley,

1995; Iijima, 1991). Los números enteros (n y m) determinan el diámetro, mientras que el ángulo quiral (θ) representa el ángulo formado con la dirección ($n, 0$).

$$C_h = na_1 + ma_2 \text{ Ecuación (8)}$$

Los NTC de pared simple de acuerdo con su configuración se pueden clasificar en tres tipos; el primero denominado sillón, el segundo zig-zag y el último quiral (Jorio, Dresselhaus, & Dresselhaus, 2008) Figura 3-7.

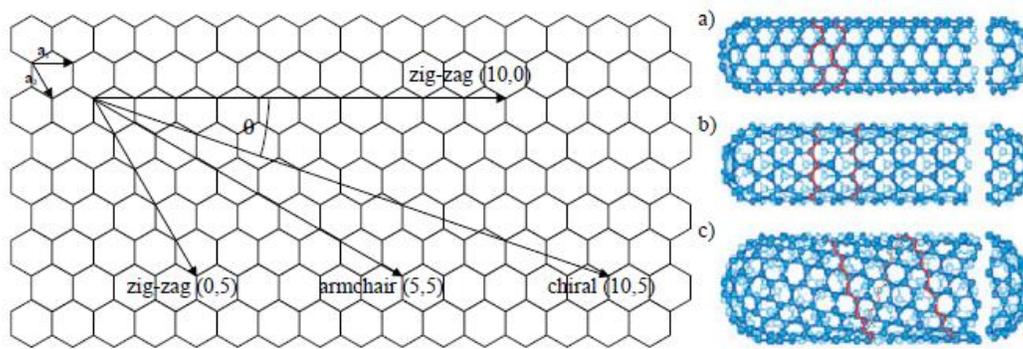


Figura 3-7. Izquierda diferentes vectores y ángulos quirales, derecha a) NTC tipo sillón, b) NTC tipo zig-zag y c) NTC tipo quiral (Furer, 2006)

De otra parte, se pueden definir algunas características químicas y físicas de los NTC dependiendo de los valores que tomen los números enteros m y n , por ejemplo, si la relación $\frac{m-n}{3}$ da como resultado un número entero, se dice que es metálico, en caso contrario, se clasifica como semiconductor (Furer, 2006).

3.2.1 Síntesis de los nanotubos de carbono

En las últimas dos décadas se han empleado diversos métodos con el fin de obtener NTC con propiedades superlativas, además, de aumentar el rendimiento en su producción. A continuación se describen los métodos más comunes:

3.1.3.4 Método de arco-descarga

En este método, se emplea una descarga eléctrica producida entre dos electrodos de grafito enfrentados los cuales se encuentran en una atmósfera de gas inerte a baja presión. Se hace pasar una corriente por los electrodos, la cual hace sublimar los átomos de carbono solidificándose en una superficie fría.

Los NTC de pared simple que se obtienen mediante esta técnica son cortos, con diámetros entre 0,6 y 1,4 nm, mientras que los de pared múltiple tienen dimensiones pequeñas, diámetros internos que oscilan entre 1 y 3 nm, y externos del orden de 10 nm.

Las principales ventajas de este método están asociadas a que se crean pocos defectos estructurales. Sin embargo, mediante este proceso, los nanotubos son muy cortos y crecen de manera desordenada en todas las direcciones (Demony et al., 1998; Hutchison et al., 2001).

3.1.3.5 Método de ablación laser

Este proceso consiste en vaporizar un blanco de grafito, en presencia de un gas inerte, mediante la radiación de un pulso láser (a 3000 y 4000°C) en un reactor de alta temperatura. Los nanotubos se forman cuando el grafito vaporizado entra en contacto con la superficie fría.

Las longitudes registradas de los NTC de pared simple se estiman entre 5-20 nm y las dimensiones de los diámetros oscilan entre 1 nm – 2 nm. Para el caso de los de pared múltiple las longitudes ascienden a 300 nm, con un número entre capas de 4 a 24, y las longitudes de diámetros internos oscilan entre 1,5 nm – 3 nm (Journet et al., 1997).

Una de las ventajas de este método radica en que se puede llegar a controlar el diámetro de los NTC, además de generar pocos defectos estructurales. Sin embargo, los costos asociados con el equipo hacen que no sea un método de obtención de alta producción.

3.1.3.6 Deposición catalítica química en fase vapor (CCVD)

Este método se ha convertido en la técnica más común para producir NTC (Delzeit et al., 2001; Nilsson et al., 2000; Su, Zheng, & Liu, 2000), puesto que puede emplearse en procesos de producción a gran escala, ya que requiere menos energía que los métodos mencionados anteriormente, y los residuos no son contaminantes, en la mayoría de casos (Baddour & Briens, 2005; Sivakumar, Mohamed, Abdullah, & Chai, 2010b; Zheng, Li, & Liu, 2002). Así mismo, esta tecnología es una de las que hoy en día se está empezando a desarrollar para la obtención de hidrógeno como una fuente de energía alternativa y limpia (Gallego et al., 2010; Kikuchi, 2000).

El proceso consiste en alimentar un reactor tubular, que contiene un catalizador, con una fuente de carbono en fase gaseosa. Cuando en el reactor se alcanzan temperaturas entre 600 – 1200 °C las moléculas del hidrocarburo se descomponen, difundiéndose sobre el catalizador y generando el crecimiento de los NTC. La descomposición de los hidrocarburos es un proceso exotérmico, mientras que el proceso de cristalización de carbono es endotérmico. Este gradiente de temperatura sobre la partícula metálica es el que mantiene termodinámicamente al proceso de crecimiento (Kumar & Ando, 2010a).

En este proceso, es importante controlar y regular condiciones tales como: temperatura de reacción, presión de los gases, flujo y concentración de la fuente de carbón, tipo, tamaño y cantidad del catalizador, ya que de éstas dependen las características de los NTC (Kumar & Ando, 2010a).

Las fuentes de carbón más comunes son el metano, (Gac, Denis, Borowiecki, & Kępiński, 2009; Kong, Cassell, & Dai, 1998; Sivakumar et al., 2010a) etileno (Hernadi, Fonseca, Nagy, Bernaerts, & Lucas, 1996; Kong et al., 1998), benceno (Sen, Govindaraj, & Rao, 1997) (Yang, Hu, Lü, & Chen, 2003) acetileno (W. Z. Li et al., 1996), monóxido de carbono (Nikolaev et al., 1999), xileno (Nerushev, Dittmar, Morjan, Rohmund, & Campbell, 2003), tolueno (Morjan et al., 2004), dióxido de carbono, hexano, etanol, naftaleno y antraceno entre otros (Ding et al., 2008).

La estructura molecular de la fuente de carbón influye tanto en el crecimiento como en la morfología de los NTC. Para el caso de los hidrocarburos lineales como el metano, etileno y acetileno se producen NTC rectos y huecos, por el contrario, para los hidrocarburos cíclicos como benceno, xileno y/o ciclohexano su morfología tiende a ser curva (H. Liu, Cheng, Zheng, Zhao, & Liang, 2006).

3.2.2 Catalizadores para el método CCVD

El uso de un determinado tipo de catalizador, metálico de transición, junto con el tipo de fuente de carbono puede generar diferencias en los tipos de nanotubos. Por ejemplo, el Ni, Fe y Co tienen una mayor tendencia hacia el crecimiento de los NTC en comparación con otros metales, generando principalmente NTC de pared simple con menor diámetro (Moisala, Nasibulin, & Kauppinen, 2003).

Los catalizadores más empleados son los metales de transición, que pertenecen al grupo 8 de la tabla periódica, tales como Ni, Fe y Co. La actividad de estos metales radica en su elevado punto de fusión, junto con la alta solubilidad que tienen con el carbono a grandes temperaturas, (Kumar & Ando, 2010a). Otros tipos de catalizadores son Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Cu, Au, Ag, Pt y Pd reportados en los siguientes resúmenes (Kumar & Ando, 2010a; Sivakumar et al., 2010b).

La formación de una o varias capas en los nanotubos está regida por el tamaño de la partícula del catalizador ya que cuando esta es de unos pocos nanómetros se forman nanotubos de una sola pared, mientras que para partículas más grandes (decenas o cientos de nm), la formación de NTC de pared múltiple es más común (Moisala et al., 2003).

Se han reportado diferentes tipos de catalizadores. Por ejemplo, los catalizadores obtenidos por tratamiento térmico de hidrotalcitas como precursores de óxidos mixtos, presentan una alta estabilidad térmica y grandes áreas superficiales, favoreciendo los procesos de crecimiento de los NTC. Además, de la buena dispersión de las partículas metálicas (Perez-Lopez, Senger, Marcilio, & Lansarin, 2006; Vaccari, 1998).

Por su parte, mediante el método de auto combustión se pueden obtener materiales catalíticos que presentan alta productividad en la formación de NTC dado su baja densidad y alta porosidad.

En este método se emplean los nitratos de los metales, previamente seleccionados, y un compuesto orgánico que sirve como combustible. Cuando los nitratos se descomponen por efectos térmicos reaccionan rápidamente con el compuesto orgánico generando una combustión; luego de la calcinación del óxido, la porosidad en el material se forma debido al efecto “template” del compuesto orgánico (Abdel Salam, Gabal, & Obaid, 2011; Daza, Moreno, & Molina, 2010; Yuan, Liu, Zhang, & Shan, 2008)

Por otra parte, el soporte catalítico ayuda en el crecimiento de los NTC sobre el catalizador, ya que el tamaño y la estabilidad de las partículas del catalizador (fase activa) depende de la interacción con este (Kumar & Ando, 2010a). Además, la interacción entre el metal y el soporte controla la formación de las estructuras de los NTC, de ahí la importancia en la adecuada selección del material soporte (Vander Wal, Ticich, & Curtis, 2001).

Dentro de los diversos soportes catalíticos empleados se encuentran: grafito, cuarzo, silicio, carburo de silicio, sílice, alúmina, silicato de aluminio (zeolitas), CaCO_3 , óxido de magnesio, lo cual se reporta en el trabajo resumen de (Kathyayini, Nagaraju, Fonseca, & Nagy, 2004).

Los catalizadores de Ni se emplean con frecuencia en la descomposición de metano para obtener hidrógeno y NTC, dada su actividad y alta estabilidad térmica (Gac et al., 2009; Y. Li, Li, & Wang, 2011; Suelves, Lázaro, Moliner, Corbella, & Palacios, 2005).

En la Tabla 3-2 se presentan resultados relacionados con el efecto del tamaño de la partícula, el precursor del catalizador, y demás variables de la síntesis de NTC, recopilación de (Baker, Barber, Harris, Feates, & Waite, 1972a).

Tabla 3-2. Resultados reportados de la obtención de NTC mediante descomposición catalítica. Tabla adaptada de (Baker et al., 1972).

Tamaño de partícula (nm)	Compuesto precursor del catalizador	Flujo (cm ³ min ⁻¹)	T _{reacción} (°C)	Tiempo (min)	Soporte	Propiedades de los NTC
NR	Fe ₂ (SO ₄) ₃ , Fe(NO ₃) ₃ , (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ Ru(acac) ₃	CH ₄ , 6000	900	2-45	Al ₂ O ₃ (Polvo), Si ₂ O (sol/gel), Al ₂ O ₃ .SiO ₂	Individual y paquetes D= 0.7-5 nm NTC de pared multiple
NR	Mo (acac) ₂ , Fe(NO ₃) ₃	CO, 1200 C ₂ H ₄ , 0.66	700- 850	<1200	Al ₂ O ₃ (Polvo)	Individual y paquetes D= 0.5-3 nm NTC de pared multiple
1-3	(NH ₄)Fe(SO ₄) ₂	CH ₄ , 1000	900	5	Al ₂ O ₃	Individual Dp~1-3nm, L=2-420 nm Individual y paquetes D= 1.3-5.4 nm
NR	Fe(NO ₃) ₃ , Ni(NO ₃) ₂ , Co(NO ₃) ₂	CH ₄ , 6150	1000	10	Al ₂ O ₃ (Polvo) SiO ₂ (Polvo)	NTC de una solapared L <10µm, D _B = 4-47 nm L< tiende a µm
1-2 3-5	(NH ₄)Fe(SO ₄) ₂	CH ₄ , 200	900	4	Si ₂ O (Si oxidado), Al ₂ O ₃ Al ₂ O ₃ (Aerogel)	Individual y paquetes D= 3.0±0.9nm, 1.5±0.4 nm L=pocos nm a 20 µm (AFM)
NR	Fe ₂ (SO ₄) ₃ , MoO ₂ (acac) ₂	CH ₄ , 1000	850- 1000	<400	Al ₂ O ₃ (Aerogel)	Paquetes D= 0.9-2.7 nm, D= 10-20 nm
1-2	(NH ₄)Fe(SO ₄) ₂ , FeCl ₃	CH ₄ , 1000 + C ₂ H ₄ , 20	900	10	SiO ₂ (Si oxidado)	Individual y paquetes D= 1-3 nm, L= 1-600 µm
NR	MoO ₂ (acac) ₂	CO, 1200	1200	60	Al ₂ O ₃ (Polvo)	Individual D~1-5 nm, L~100 nm hasta µm
NR	Fe(NO ₃) ₃ , Fe ₂ (SO ₄) ₃ (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	CH ₄ , 40	680- 900	60	Al ₂ O ₃ (Polvo)	Paquetes D~10 nm, individual D~1.5 nm
NA	Co(NO ₃) ₂ , (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	CO, 100	700	3-10	SiO ₂ (gel)	Paquetes D~1 nm
3-12	Fe(CO) ₅	C ₂ H ₄ , 2-200, CH ₄ , 1000	800- 1000	10	SiO ₂ (Si oxidado)	D. 2.6, 7.3, 11.7 nm NTC de pared doble y multiple
NA	Fe ₂ (SO ₄) ₃ , (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	CH ₄ , 10- 160	680- 850	60	Al ₂ O ₃ (Polvo)	Individual y paquetes D=0.8-1.5 nm (Raman)
NA	Sales de Cobalto y hierro	CH ₄ , 75	1000	10	MgO (Polvo)	Individual y paquetes D=0.8-1.5 nm
NA	Sales de Cobalto, Níquel y hierro	C ₂ H ₄ , 30	1800	60	Al ₂ O ₃ (Polvo) Si ₂ O (Polvo)	Individual y paquetes D= 0.7 -5 nm L< tiende a µm
NA	Co(NO ₃) ₂ , Mg(NO ₃) ₂ , Fe(NO ₃) ₃ , Ni(NO ₃) ₂	CH ₄ , 45	1000- 1070	<6	MgO (Por combustion), Mg _{0.8} Al ₂ O ₄ (Por combustion)	Individual y paquetes D= 0.5 -5 nm
NA	Fe(NO ₃) ₃	CH ₄ , 100	850	30	MgO Si (Lamina) SiH (Lamina), Si ₃	Individual y paquetes L mayor a µm
<3-14 <2-3	FeCl ₂ +Na ₂ MoO ₄	CH ₄ , 1200	900	30	O ₂ (Si oxidado) Al ₂ O ₃ (en Si)	D= 0.9 - 2 nm

NR: no reportado.
D: Diámetro
D_B: diámetro interno
L: longitud

3.2.3 Mecanismos de formación de los NTC

Actualmente, se han definido dos mecanismos de formación de los NTC, crecimiento por punta y desde la base. El primero, se asocia con una interacción débil entre el catalizador y el soporte, donde el ángulo que se forma entre estos dos es agudo. A continuación se presenta los pasos del mecanismo que se lleva a cabo para este tipo de crecimiento:

- 1) El hidrocarburo se descompone en la parte superior del metal y el carbono tiende a difundirse hacia abajo, a través de este. El nanotubo se precipita a través de la base metálica, empujando las partículas de metal hacia arriba.
- 2) El NTC continúa creciendo, siempre y cuando exista una concentración del gradiente de temperatura que permita la difusión del carbón.
- 3) Una vez cubierto el metal con el exceso de carbono, la actividad del catalizador cesa y este crecimiento se detiene (H. Liu et al., 2006) Figura 3-8 a).

Para el crecimiento desde la base, la interacción es fuerte, el ángulo de contacto entre el metal y el sustrato es obtuso, y el lugar de la deposición de los hidrocarburos es similar al proceso anterior, pero el nanotubo no empuja la partícula de metal. El carbón se cristaliza en forma de cúpula semiesférica, extendiéndose sobre el catalizador hacia arriba, en forma cilíndrica (H. Liu et al., 2006), Figura 3-8 b).

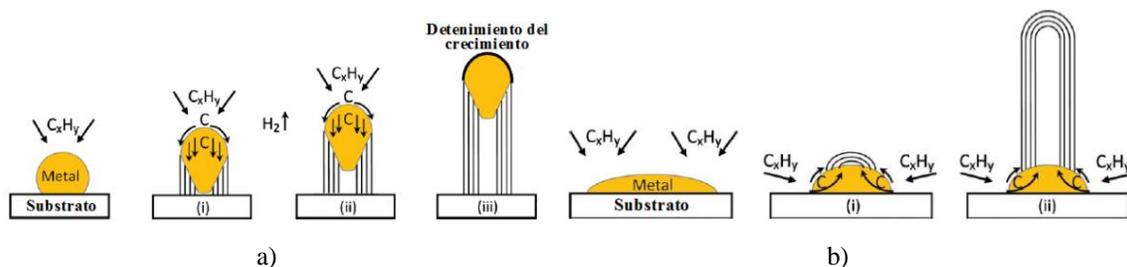


Figura 3-8. a) Modelo del mecanismo de crecimiento de NTC sobre el catalizador por punta b) desde la base.

3.3 ASFALTOS MODIFICADOS

La implementación de asfaltos convencionales en la construcción de carreteras no satisface los diferentes periodos de servicio estimados en los diseños, presentándose menor resistencia al envejecimiento y poca durabilidad de los trazados. Lo anterior se refleja con los diferentes deterioros superficiales y daños estructurales en el pavimento asfáltico (Coyopotl, 2006), razón por la cual se requiere aumentar su desempeño ante fenómenos de ahuellamiento, fatiga o daño por humedad, mediante adiciones de materiales que contribuyan en dicho mejoramiento.

Los asfaltos modificados son el producto de la mezcla o incorporación de diversos materiales. Los más empleados son los polímeros que se añaden al asfalto para modificar sus propiedades físicas y reológicas, disminuyendo la susceptibilidad a la temperatura, a la humedad y a la oxidación (Coyopotl, 2006).

Dentro de las finalidades de los asfaltos modificados se destacan:

- ✓ Contar con ligantes más viscosos a temperaturas elevadas, para reducir deformaciones permanentes de las mezclas que componen las superficies de rodamiento, aumentando su rigidez.
- ✓ Disminuir el fisuramiento producido por efectos térmicos (bajas temperaturas) y fatiga, aumentando su elasticidad.
- ✓ Contar con un ligante de mejores características adhesivas.

3.3.1 Asfaltos modificados a meso escala

En Colombia, los polímeros son los principales materiales empleados para modificar el asfalto a meso escala. Su origen puede ser por producto del reciclaje, del desecho industrial o por fabricación de materiales naturales como la asphaltita y el látex (Rondon et al., 2007).

3.3.2 Asfaltos modificados a nano escala

Los asfaltos se han modificado con diferentes compuestos a nivel nanométrico, el nano carbonato de calcio (CaCO_3) el cual mejora la resistencia al ahuellamiento del asfalto, además de la resistencia a bajas temperaturas ya que el mezclado con el asfalto alcanza cierto grado de uniformidad (D. Liu, Yao, & Bao, 2007).

Por otro lado, las adiciones de nano partículas de arcilla (2-4% en peso) aumentan la viscosidad rotacional en un promedio del 41 y 112 % respectivamente. Así mismo, se aumenta la magnitud del módulo complejo. En términos de resistencia a la tensión directa el uso de nanopartículas de arcilla con diferentes porcentajes reduce la tasa de falla, y aumenta los módulos de tensión (You et al., 2011).

3.3.3 Asfaltos modificados con nanotubos de carbono

Son muy pocos los trabajos realizados a nivel mundial sobre la modificación de asfaltos con NTC. En los trabajos encontrados, (Amirkhanian, Xiao, & Amirkhanian, 2011) y (Xiao, Amirkhanian, & Amirkhanian, 2010), se evalúa el comportamiento del asfalto en la resistencia al incremento de temperatura y cuando se genera envejecimiento a corto plazo, respectivamente.

(Amirkhanian, Xiao, & Amirkhanian, 2011) reportan la adición de tres porcentajes diferentes de NTC, (0.5 %, 1 % y 1.5 % en peso de asfalto) a cinco asfaltos diferentes, dos provenientes de Venezuela, con clasificación PG 64-22 (A y B), dos de Texas con PG 64-44 (C) y PG 52-28 (E) y otro de California 64-16 (D). Sin embargo, no se presenta una caracterización fisicoquímica de los NTC.

La dosificación se realizó vertiendo los NTC sobre el asfalto, cuando se encontraba en estado fluido, con el fin de homogenizar la mezcla, se calentó el asfalto hasta 163 °C, durante 30 min a una velocidad de 300 rpm, para lo que fue necesario emplear un plato metálico con dimensiones de 3 pulg. de diámetro y 2,2 pulg. de altura.

En el caso del asfalto con PG 52-28 la temperatura a la que se realiza la adición fue de 150°C (Amirkhanian, Xiao, & Amirkhanian, 2011).

Después del proceso de envejecimiento en el RTFOT (Invias 720) los resultados arrojaron que la adición de NTC contribuye al aumento de la resistencia a la temperatura de falla, de todos los asfaltos. Independientemente del tipo de asfalto, el incremento de porcentajes de partículas de carbono aumenta la magnitud la viscosidad y de $G^* / \text{sen } \delta$ como se puede observar en la Figura 3-9.

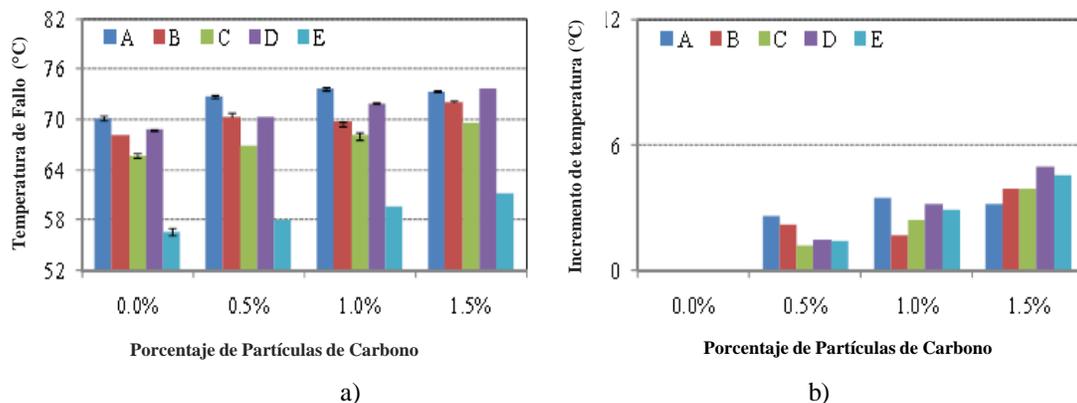


Figura 3-9. a) $G^* / \text{sen } \delta$ a 64°C b) $G^* / \text{sen } \delta$ a 70°C

Adicionalmente, se presenta un aumento de la resistencia a la deformación permanente, tanto de los asfaltos sin envejecer como los envejecidos en RTFOT. Igual comportamiento experimentaron los asfaltos después de ser envejecidos en el RTFOT, con y sin adiciones.

Con el fin de conocer el comportamiento del asfalto y su manejabilidad a altas temperaturas se evaluó la viscosidad. Los asfaltos envejecidos poseen una viscosidad mucho más alta que quienes no se envejecieron. Por otra parte, para un mismo estado de esfuerzo, el asfalto sin envejecer presenta valores más altos de velocidad de corte, que los envejecidos en RTFOT. Por el contrario, cuando se incrementa la adición de nano partículas este valor decrece.

Con base a lo anterior, los NTC rigidizan el asfalto lo que genera una mayor resistencia a la deformación permanente, debido a las fuertes interacciones entre ambos (Xiao, Amirkhanian, & Amirkhanian, 2010).

Los resultados de la frecuencia y amplitud de barrido, muestran que la adición de un porcentaje mayor de nano partículas genera un valor mayor de módulo complejo, pero un menor valor de ángulo de fase, ya sea asfalto envejecido en el RTFOT o sin envejecer (Amirkhanian et al., 2011).

Independientemente del contenido de NPC, los asfaltos envejecidos en el RTFOT presentan valores mayores de módulo complejo, y menores de ángulo de fase, debido a la oxidación de los asfaltos.

Los dos artículos sugieren mayores investigaciones, que puedan generalizar los comportamientos en ellos plasmados. Razón por la cual la adición de NTC, al asfalto colombiano 60/70 puede complementar los resultados descritos anteriormente, y generalizar el comportamiento ante incrementos de temperatura, y aumentos en la resistencia al ahuellamiento.

3.4 MEZCLAS ASFÁLTICAS

Se denomina mezcla asfáltica al producto derivado de la unión entre el asfalto, agregados pétreos y llenante mineral. Esta interacción es la que le da resistencia y rigidez a la estructura de pavimento, y las magnitudes están directamente asociadas con las propiedades de cada uno de los materiales, las condiciones ambientales y de la carga que soporta la vía (Ortiz & Camacho, 2008).

Los porcentajes de las partículas de material granular que conforman las mezclas asfálticas hacen que se incrementen o disminuyan sus propiedades mecánicas y dinámicas (García, Angel, & Giuliani, 2007). En consecuencia, es importante conocer y controlar sus características, para obtener mezclas con altos desempeños (Bonaquist, Christensen, & Stump, 2003).

Según el INVIAS, las mezclas asfálticas se dividen de acuerdo a su granulometría, temperatura con que se trabaje la homogenización y la composición de la misma, en la Tabla 3-3 se presentan los diferentes tipos de mezclas:

Tabla 3-3 Tipos de mezclas asfálticas de acuerdo a normativa colombiana.

TIPO DE MEZCLA	Normativa (Art. INVIAS)
Mezclas asfálticas densa en caliente (MDC)	450 – 07
Mezclas asfálticas semidensa en caliente (MSC)	450 – 07
Mezclas asfálticas gruesa en caliente (MGC)	450 – 07
Mezclas asfálticas densa en frío (MDF)	450 – 07
Mezclas en caliente de alto módulo (MAM)	450 – 07
Mezcla Abierta en Caliente (MAC)	451 – 07
Mezcla discontinua en caliente para capa de Rodadura (M)	452 – 07
Mezcla Drenante (MD)	453 – 07
Mezclas de Reciclado en Caliente de Pavimento Asfáltico	462 – 07

En Colombia, las mezclas asfálticas densas en caliente se emplean frecuentemente en las estructuras de pavimento, en especial la MDC-2, ya que soportan condiciones elevadas de tráfico. A continuación se presentan las características de las mezclas densas en caliente, las cuales se dividen de acuerdo a su granulometría:

Tabla 3-4 Granulometría de la muestra, y especificaciones para la mezcla asfáltica MDC-2.

No.	Abertura (mm)	MDC-1		MDC-2		MDC-3	
		Límite Inferior	Límite Superior	Límite Inferior	Límite Superior	Límite Inferior	Límite Superior
1"	25,0		100	-	-	-	-
¾"	19,0	80	95	100	100	-	-
½"	12,5	67	85	80	95	-	-
3/8"	9,5	60	77	70	88	-	100
Nº 4	4,75	43	59	49	65	65	87
Nº 10	2,00	29	45	29	45	43	61
Nº 40	0,425	14	25	14	25	16	29
Nº 80	0,180	8	17	8	17	9	19
Nº 200	0,075	4	8	4	8	5	10

3.4.1 Caracterización de agregados

Los agregados se clasifican dependiendo su origen y propiedades físicas, las cuales se evalúan mediante diferentes ensayos, en la Tabla 3-5 se presentan los diversos ensayos que comúnmente se realizan con el fin de regular su comportamiento en la mezcla.

Tabla 3-5 Ensayos para caracterizar mecánicamente los agregados.

ENSAYO	FINALIDAD	NORMATIVA
Análisis Granulométrico de Agregados Gruesos y finos	Este método es usado para determinar la granulometría de los materiales pétreos.	(AASHTO T 2793)
Determinación de partículas planas y alargadas Agregado Grueso y Fino	Determina el porcentaje de partículas alargadas y planas de los agregados. Es importante conocer la cantidad ya que pueden afectar la compactación; por la dificultad que tienen para acomodarse.	(ASTM D 479199)
Determinación de la resistencia a la degradación de los agregados por abrasión e impacto en la máquina de los ángeles	Determina la resistencia del agregado grueso a la degradación mecánica durante el manejo, construcción en su vida útil. Esta propiedad disminuye la susceptibilidad al desgranamiento, formación de baches y rompimiento del material durante su manejo y colocación.	(ASTM C 13196)
Gravedad específica y absorción del agregado grueso	Este método cubre la determinación de la gravedad específica y absorción del agregado grueso. La gravedad específica expresada como gravedad específica bruta o gravedad específica aparente saturada superficialmente seca.	(ASTM C 12788)
Resistencia del agregado grueso a la degradación y abrasión en el equipo Micro- Deval	El método Micro- Deval es una medida de la resistencia a la abrasión y durabilidad de los agregados. Es una prueba del agregado grueso para determinar la pérdida por abrasión en presencia de agua y una carga abrasiva. La prueba Micro- Deval es usada para detectar cambios en las propiedades de los agregados tratados de una fuente como parte de control de calidad.	(AASHTO TP 58)
Método para la determinación de partículas fracturadas en el agregado grueso	Este método comprende la determinación del porcentaje en masa o conteo.	(ASTM D 582195)
Equivalente de arena de agregados	El equivalente de arena mide el contenido de arena. Regular este contenido, evita el desgranamiento de las mezclas, por pérdida de adherencia entre el asfalto y los agregados.	(ASTM D 241995)

3.4.2 Caracterización dinámica de las mezclas asfálticas

Las características de las mezclas asfálticas se determinan mediante diferentes ensayos dinámicos, los cuales se presentan a continuación:

3.1.3.7 Módulo dinámico

Se describe como un número complejo, el cual define la relación entre esfuerzo y deformación para un material visco-elástico lineal. El módulo dinámico puede ser considerado como la propiedad más importante de la mezcla asfáltica porque proporciona información sobre el comportamiento dinámico de la misma. Está relacionado con la temperatura y la velocidad a la que se aplica el esfuerzo: a bajas temperaturas y tiempos cortos de aplicación de la carga, el módulo tendrá altas magnitudes y viceversa (Higuera, Naranjo, & Cetina, 2011)

En el caso de módulos elásticos con bajas magnitudes gobiernan las propiedades viscosas del asfalto, mientras que para módulos con altas magnitudes, las propiedades elásticas son las que definen el comportamiento (Higuera et al., 2011).

Existen diferentes tipos de pruebas utilizadas para determinar el módulo dinámico, donde se modifica la geometría de las briquetas y se fallan en el rango lineal bajo cargas con deformación controlada, Figura 3-10.

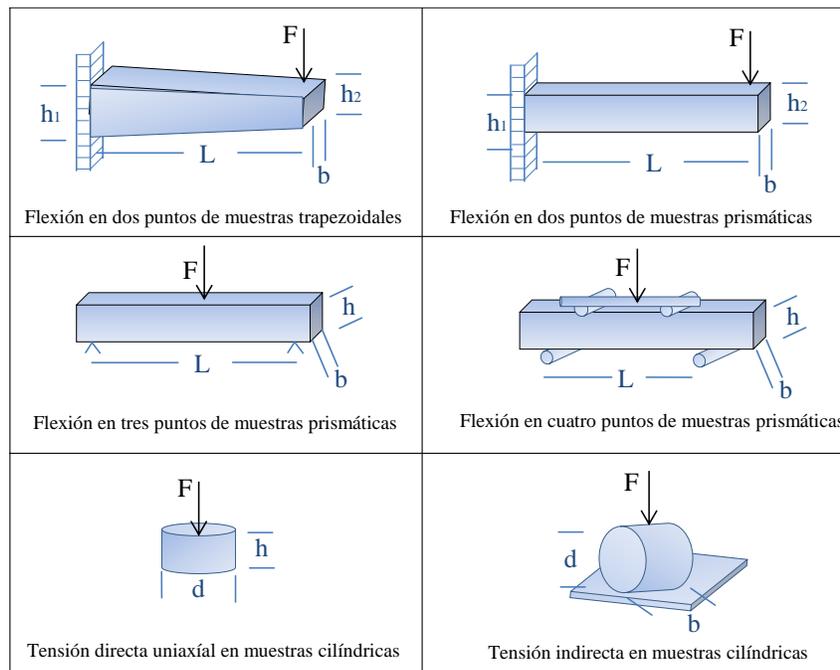


Figura 3-10. Métodos de ensayo para Módulo Dinámico

3.1.3.8 Ahuellamiento o deformación permanente.

Este fenómeno es uno de los mecanismos principales de daño de las capas asfálticas de pavimentos flexibles y semirígidos (Archilla, 2006; Khedr, 1986; C. H. Lin, Stein, & Hothan, 2004), aparece cuando un pavimento se encuentra expuesto a elevadas temperaturas y/o cargas de larga duración. Bajo estas condiciones, el módulo dinámico del ligante disminuye, generando que las partículas de agregado no estén contenidas rígidamente en la matriz, lo que produce un incremento en la tendencia al flujo y facilita el desarrollo de deformaciones verticales permanentes (Smith, 2004).

Este fenómeno es una de las principales problemáticas en la operación del pavimento flexible, cuya falla es provocada por el efecto de esfuerzos de compresión vertical, sobre la capa asfáltica, generando un hundimiento bajo la superficie de carga de las llantas, la acumulación de deformaciones permanentes puede generar fallas estructurales o funcionales en el pavimento (Fwa, Tan, & Zhu, 2004), las cuales requieren mantenimiento o posible reemplazo de la estructura.

La resistencia a la deformación permanente depende principalmente de las propiedades del ligante y de la gradación de los agregados, forma textura y tamaño, en la tabla 3-6 se presenta los diversos factores que condicionan este fenómeno:

Tabla 3-6 Factores que afectan la resistencia a la deformación permanente, (Smith, 2004).

PARAMETRO	FACTOR	CAMBIO EN EL FACTOR	EFECTO EN AHUELLAMIENTO
Agregado	Textura	Liso a rugoso	Incremento
	Gradación	Abierto a continuo	Incremento
	Forma	Redondeada a angular	Incremento
	Tamaño	Incremento en el tamaño máximo	Incremento
Ligante	Modulo Dinamico ^a	Incremento	Incremento
	Contenido de ligante	Incremento	Decremento ^d
Mezcla	V _v ^b	Incremento	Decremento
	VMA ^c	Incremento	Incremento
	Compactación	-	- ^e

	Temperatura	Incremento	Decremento
Condiciones de ensayo de campo	Esfuerzo/Deformación	Incremento en la presión de contacto eje- llanta	Decremento
	Repeticiones de carga	Incremento	Decremento
	Agua	Seco a húmedo	Disminuye si la mezcla es sensible al agua

- a) Se refiere a la magnitud del Módulo Dinámico a la cual la temperatura genera una tendencia al ahuellamiento esta siendo determinada. Se pueden utilizar modificadores para elevar el Modulo Dinámico a temperaturas críticas y de ese modo reducir el potencial de ahuellamiento.
- b) Cuando el volumen de aire (Vv) es menos que el 3%, aumenta el potencial de ahuellamiento.
- c) Volumen de vacío es igual a la suma de volumen de aire y el volumen de asfalto (Vv+Vb)
- d) Se deben evitar volúmenes de Vv menores al 10%.
- e) Cualquier método de compactación, bien sea en campo o en laboratorio, puede influir en las estructuras del sistema, así como en la tendencia al ahuellamiento.

3.1.3.9 Fatiga

Este fenómeno es uno de los principales mecanismos de daño en servicio del pavimento (Martono, Bahia, & D'Angelo, 2007; Masad, Branco, Little, & Lytton, 2008; Tarefder, Kias, & Zaman, 2008). Además, es un proceso de cambio estructural permanente, localizado y progresivo, que luego de un número determinado de ciclos ocurre en un punto del material sujeto a tensiones y deformaciones de amplitudes variables, produciendo grietas, y posteriormente una fractura total (Mantilla, 2003)

Los materiales que conforman la estructura al ser sometidos a repeticiones de carga, por acción del tránsito, sufren un agrietamiento estructural relacionado con la deformación o la tensión horizontal por tracción, en la base de cada capa (Tarefder, Kias, & Zaman, 2009); de manera que el sentido de la falla está relacionada con la deformación o tensión que se produce derivada del número de repeticiones admisibles (Hsu & Tseng, 1996).

Existen diversos ensayos para evaluar la resistencia a la fatiga de las mezclas asfálticas, razón por la cual se hace imperativo conocer sus características, geometría de la muestra y aplicación de carga, a continuación se presentan los diversos ensayos:

- ✓ Tracción directa: el esfuerzo de tracción se obtiene fallando una probeta cilíndrica entre dos planos paralelos, mediante dos generatrices diametrales opuestas.
- ✓ Tracción por flexión: El esfuerzo de tracción se aplica directamente sobre las superficies extremas de una probeta cilíndrica.

- ✓ Tracción indirecta: se aplica un esfuerzo en la cabeza de una probeta empotrada en la base: Este ensayo consiste en someter una probeta trapezoidal apoyada en sus extremos sujeta a un desplazamiento que varía en el tiempo según una carga sinusoidal

3.4.3 Mezclas asfálticas modificadas

Los polímeros son los materiales mas comunes en la modificación de mezclas asfálticas, y de acuerdo con su tipo generan cambios en las propiedades de la mezcla. A continuación se presentan la influencia de los polímeros y el cambio que generan en las características de las mezclas:

- ✓ Polímero tipo I: Mejora el comportamiento de mezclas asfálticas tanto a bajas como a altas temperaturas, es fabricado con base en bloques de estireno, en polímeros elastoméricos radiales de tipo bibloque o tribloque, mediante configuraciones como Estireno – Butaldeido – Estireno (SBS) o Estireno – Butaldeido (SB), entre otras.
- ✓ Polímero tipo II: Mejora el comportamiento de mezclas asfálticas a bajas temperaturas, es fabricado con base en polímeros elastoméricos lineales, mediante una configuración de caucho de Estireno, Butadieno – Látex o Neopreno – Látex.
- ✓ Polímero tipo III: Es un modificador de asfaltos que mejora la resistencia a deformaciones permanentes, y mejora su comportamiento a altas temperaturas., es fabricado con base en un polímero de tipo elastómero, mediante configuraciones como Etil– Vinil – Acetato (EVA) o polietileno de de alta o baja densidad, entre otras (Coyopotl, 2006).

Los polímeros que más se emplearon en las mezclas asfálticas en diversas investigaciones en Colombia (hasta el año 2005), se encuentran dentro del grupo de los elastómeros con un porcentaje cercano al 63 %, seguido de los plastómeros con un 34 % y por último los termoendurecibles con un 3 % (Rondón et al., 2007)

A partir del 2005 se han realizado investigaciones en la Pontificia Universidad Javeriana, encaminadas a modificar las mezclas asfálticas, empleando asfalto 80/100, a continuación se presentan resultados de algunos tipos de materiales que modificaron al asfalto:

El primer estudio, modificó la mezcla asfáltica con los porcentajes óptimos de adición de plástico, proveniente de bolsas de leche, y de caucho, derivado de las llantas usadas (Reyes, Madrid, & Callejas, 2007). Los resultados más importantes son los siguientes:

- ✓ La mezcla asfáltica modificada con plástico, presentó una mejora en ahuellamiento, disminuyendo en un 59 % (a 60 minutos.) en comparación con la original.
- ✓ La mezcla modificada con caucho, presentó un decremento de la deformación cercano a un 27 %, con respecto a la que no se modificó.
- ✓ La mezcla asfáltica modificada con caucho y plástico presentó un 8% de reducción de ahuellamiento (a los 60 min), con respecto a que mezcla que no se modificó.
- ✓ Para la adición de la mezcla con la mezcla de plástico y caucho, los incrementos porcentuales del módulo fueron cercanos al 14%, bajo condiciones a 2.5 Hz y 10°C.

Otro estudio comparó las propiedades de una mezcla asfáltica densa caliente convencional con otra a la que se le añadió icopor, obtenido de la trituración de vasos desechables (Figuroa, Reyes, Barrera, Jiménez, & Bohórquez, 2007)

Dentro de los resultados más importantes sobresalen:

- ✓ Disminución de las deformaciones permanentes en la mezcla con icopor, llegando a una mejora de más del 50% de la deformación por ahuellamiento.
- ✓ Incremento en el de módulo dinámico, del 11% hasta 51% con la adición.

Según (Mayorga & Reyes, 2008) los resultados arrojados para la adición de viruta de ganchos de ropa fueron:

- ✓ La adición de viruta de polipropileno provoca que el ahuellamiento aumente.
- ✓ El porcentaje de viruta es proporcional al porcentaje de vacíos, haciendo que al aumentar las proporciones de los modificantes en la mezcla, se dificulte la unión entre el agregado y asfalto.
- ✓ La adición de viruta de polipropileno a la mezcla asfáltica no modifica el comportamiento usual de las mezclas para los módulos dinámicos.
- ✓ Las mezclas con este tipo de especificaciones pueden llegar a ser útiles en climas tropicales fríos, donde las bajas temperaturas pueden hacer que la mezcla no tenga el comportamiento flexible mostrado.

Con base en los anteriores resultados, de las diversas investigaciones relacionadas en Colombia, no sobresale un estudio que permita un incremento en el desempeño por fatiga y ahuellamiento de la mezcla asfáltica, por lo que la adición de NTC puede llegar a generar un aumento de dichos desempeños, ya que pudieran tener una alta afinidad química con el asfalto, debido a su carácter hidrofóbico, generando un material híbrido mejorado.

4. METODOLOGÍA

En la Figura 4-1, se presenta un esquema que ilustra, de manera simplificada, la estrategia de trabajo con la que se realizó la presente investigación.

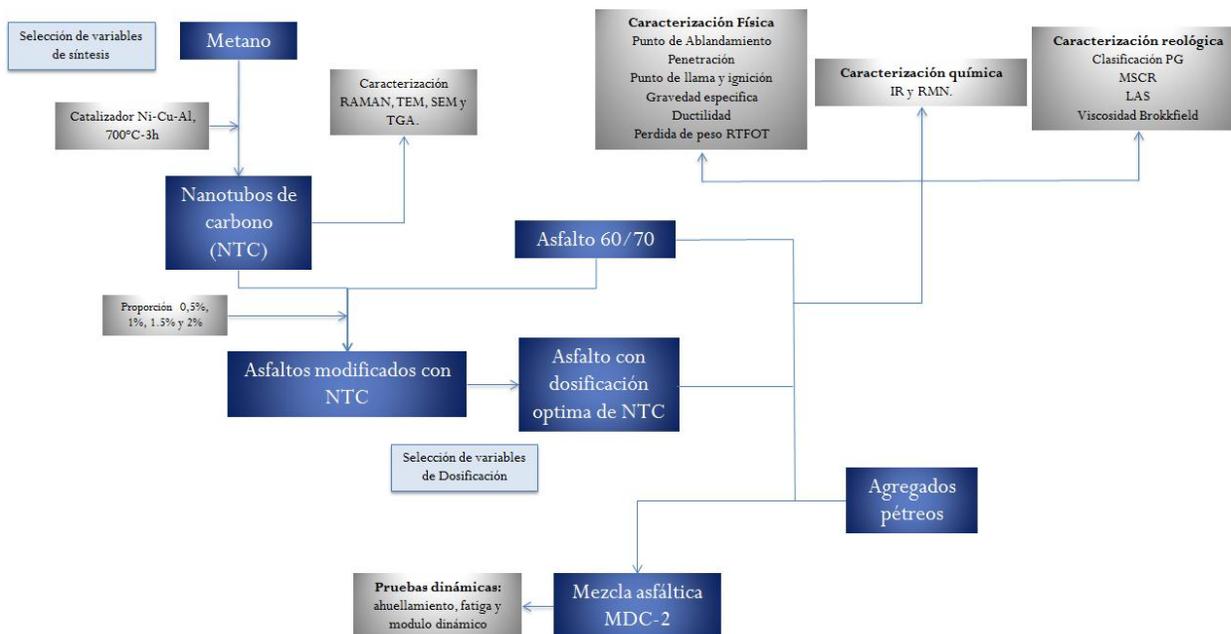


Figura 4-1. Esquema de la metodología de trabajo.

Con el propósito de dar cumplimiento a los objetivos específicos planteados, en la metodología se definieron diversas etapas que serán descritas a continuación:

4.1 PRIMERA ETAPA

La primera etapa de la presente investigación se planteó con el fin de alcanzar el **objetivo específico 1**, a continuación se describen las actividades requeridas para dicho cumplimiento:

4.1.1 Obtención de los catalizadores para la síntesis de los NTC

Dado que la obtención de los NTC se realizó mediante la descomposición catalítica de metano, fue necesario para llevar a cabo el proceso sintetizar catalizadores de Ni, soportados con Mg, Al y Cu.

Estos catalizadores fueron obtenidos mediante el método de auto-combustión a partir de los nitratos de los metales y glicina como combustible (Chick et al., 1990; Hari Prasad et al., 2009; Prasad et al., 2012).

En este trabajo, se evaluaron tres tipos de catalizadores: Ni-Cu-Al, Ni-Mg-Al y Ni-Cu-Mg-Al los cuales fueron seleccionados de acuerdo con reportes de la literatura que señalan que los catalizadores con estas combinaciones de metales presentan alta actividad en la descomposición del metano (Nandini, Pant, & Dhingra, 2005)

La reacción de auto-combustión (Figura 4-2) se realizó mezclando los nitratos de las sales en proporciones $(Mg+Cu)/Ni=2$, y $Mg/Cu=1$ para el catalizador Ni-Cu-Mg-Al; $Mg/Ni=2$ para el catalizador Ni-Mg-Al y $(Mg+Cu)/Ni=2$ y $Mg/Cu=1$ para el catalizador Ni-Cu-Al. En todos los casos, las proporciones M^{2+}/Al fueron iguales a 3 y la proporción NO_3^-/gly fue igual a 1.

La mezcla se calentó lentamente hasta la formación de un gel, en este momento, la temperatura se elevó súbitamente (alrededor de 300°C) para promover la descomposición de los nitratos y la reacción de combustión. El material resultante se calcinó a 700°C durante 14 h con un incremento de 10 °C/min.

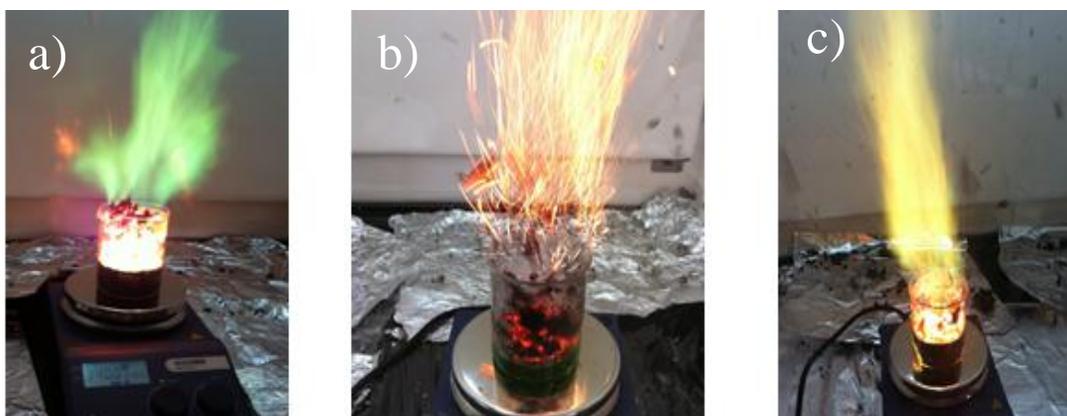


Figura 4-2. Proceso de Auto combustión; a) Catalizador de Ni- Cu-Mg-Al; b) catalizador de Ni-Mg-Al; c) Catalizador de Ni-Cu-Al.

4.1.2 Síntesis de los NTC

La reacción de descomposición de metano se llevó a cabo en un reactor horizontal de lecho fijo de cuarzo el cual se encuentra introducido en un horno de alta temperatura. En la Figura 4-3 se presentan detalles del reactor empleado.

En el reactor de cuarzo, se disponen 0,5 g del catalizador sin previa reducción, el metano se introduce en flujo continuo a razón de $\sim 20 \text{ cm}^3/\text{min}$ desde temperatura ambiente.

La temperatura se incrementó a razón de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta la temperatura de reacción y se mantuvo en isoterma durante un tiempo determinado, una vez finalizado, la temperatura se disminuyó a razón de $-10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ y se retiró el producto del reactor de cuarzo. Los NTC fueron obtenidos después de realizar dos lavados con HNO_3 concentrado para retirar el catalizador y lavados con agua destilada.

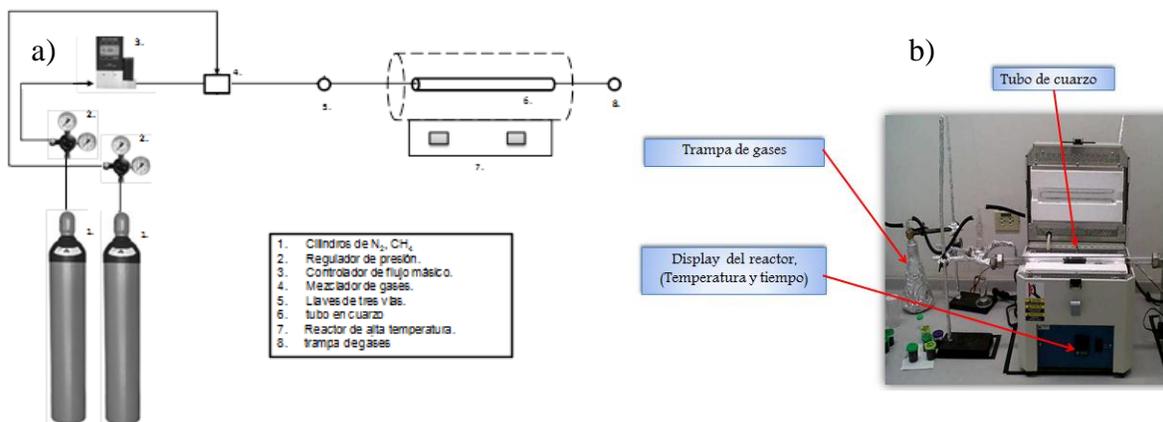


Figura 4-3 a) Esquema simplificado del reactor de craqueo de metano; b) Detalles del reactor.

Con el propósito de establecer las mejores condiciones para la síntesis de los NTC, se realizó un diseño de experimentos en el que se evaluaron la temperatura (600, 700 y 800 $^\circ\text{C}$), el tipo de catalizador y el tiempo de reacción (1, 2 y 3 h). La variable de selección fue el peso bruto de los NTC obtenidos.

Las variables seleccionadas se emplearon para obtener 210 g de NTC necesarios para llevar a cabo el presente trabajo.

4.1.3 Caracterización de los NTC

Los NTC obtenidos mediante la metodología seleccionada fueron caracterizados mediante diferentes técnicas físicas y químicas, con el propósito de establecer sus características estructurales y morfológicas, lo cual hace parte del **objetivo específico 2**.

Las técnicas se enumeran a continuación:

Análisis Termogravimétrico (TGA)

El análisis TGA se realizó en un equipo TA Q5000 IR Instrument bajo atmósfera oxidante con un incremento de 10 °C/min. Este análisis se hizo en los laboratorios del LANAME en Costa Rica.

Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Los análisis SEM se realizaron en un microscopio JEOL JSM6490LV, propiedad de la Universidad de los Andes. Las muestras fueron recubiertas con una delgada capa de Au para su observación.

Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Los análisis TEM se realizaron en un microscopio JEOL JEM-2010F operado a 200 kV propiedad de la Universidad de Sevilla, España. Las muestras fueron preparadas sobre una rejilla micrométrica de Cu previo a la observación. Se empleó el software ImageJ® para determinar el diámetro y la longitud promedio de los NTC.

Espectroscopía RAMAN

Los análisis RAMAN fueron realizados en un Espectrómetro confocal marca Horiba Jobin Yvon, Modelo Labram HR de alta resolución, empleando un láser de 633 nm, de propiedad de la Universidad de Antioquia

4.2 SEGUNDA ETAPA

Para esta fase se definieron las siguientes actividades con el propósito de alcanzar los **objetivos específicos 3 y 4**:

4.2.1 Modificación del Asfalto 60/70 con NTC

La mezcla fue realizada de manera mecánica, en proporciones de 0,5; 1,5 y 2 % en peso de NTC respecto al asfalto, a dos temperaturas: 153 y 173 °C, asegurando así, la fluidez del asfalto (Xiao et al., 2010).

Su modificación se llevo a cabo con un agitador de motor, durante 30 min, a 900 rpm. La temperatura se monitoreó con una termocupla de manera constante figura 4-4.

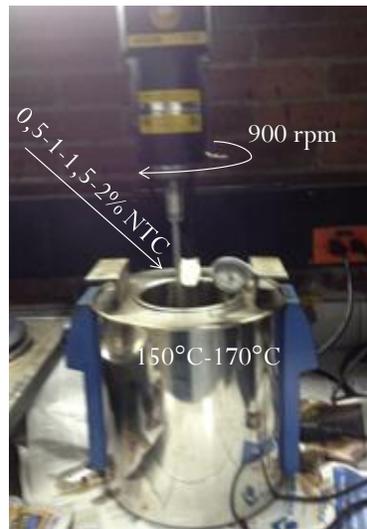


Figura 4-4 Montaje de dosificación de los NTC al asfalto 60/70.

4.2.2 Caracterización de los asfaltos con y sin modificar

Las muestras de asfaltos modificados con los NTC fueron caracterizadas mediante diferentes técnicas las cuales se presentan a continuación:

3.1.3.1 Caracterización química

Fraccionamiento SARA

Esta técnica permite determinar las proporciones en peso de los Saturados (S), Aromáticos (A), Resinas (R) y Asfaltenos (A) que componen al asfalto. Dicho análisis se realizó mediante TLC-FID, cromatografía líquida de capa delgada, usando un equipo IATROSCAN MK6 propiedad del LANAME, en Costa Rica. Se realizará un promedio de 7 repeticiones por muestra.

Espectroscopia FTIR

La espectroscopia FTIR se realizó para monitorear los posibles cambios químicos del asfalto causados por la modificación con los NTC. Se hizo uso de equipo Shimadzu FTIR8300 de la Universidad Javeriana. Las muestras se disolvieron en cloroformo, donde se depositan en una celda de líquidos.

Espectroscopia RMN¹H

La espectroscopia RMN ¹H fue realizada en un equipo Bruker Avanced III 300 MHz, de la Universidad Javeriana. Las muestras fueron disueltas en cloroformo deuterado para su medición.

3.1.3.2 Caracterización Reológica

La caracterización reológica se llevó a cabo en el Reómetro Dinámico de Corte (DSR), AR 2000ex, de TA Instruments, localizado en los laboratorios de asfaltos de la Universidad Javeriana, mediante las siguientes pruebas: Clasificación PG, MSCR, LAS compuesto por Frequency Sweep y Amplitude Sweep.

Cuando se analizó el comportamiento del asfalto a temperaturas mayores a 20 °C, se trabajó con geometrías cilíndricas de 25 mm de diámetro y espesor de 1 mm (ligantes originales y envejecidos a corto plazo mediante RTFOT). (Xiao et al., 2010) Por el contrario, para temperaturas inferiores, se emplearon muestras de 8 mm de diámetro y 2 mm de espesor (ligantes originales y envejecidos a largo plazo, PAV).

Una vez se realizaron los ensayos de MSCR se eligió la condición de dosificación, % NTC y temperatura de modificación, que mayor porcentaje de recuperación presente, y menor susceptibilidad a deformaciones plásticas. Así mismo, para los resultados del ensayos de LAS, se eligió la que mayor resistencia a la fatiga presentó, para un nivel de daño de 35%.

3.1.3.3 Caracterización Física

La caracterización física fue realizada solamente al asfalto original y al asfalto con la dosificación óptima de acuerdo con los criterios anteriormente establecidos. Dicha caracterización consistió en las siguientes pruebas:

- ✓ Penetración.
- ✓ Punto de ablandamiento.
- ✓ Ductilidad.
- ✓ Punto de ignición o de llama.
- ✓ Gravedad específica
- ✓ Pérdida de masa y punto de ablandamiento al residuo, luego del calentamiento en el horno de película delgada en movimiento.
- ✓ Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) usando un equipo de Microscopía Raman, con módulo de Fuerza atómica, empleado para identificación química de materiales, imágenes ópticas y topografía en 3D, propiedad de LANAME Costa Rica,

4.3 TERCERA ETAPA.

La última etapa de la presente investigación se proyectó para alcanzar el **objetivo específico 5**, y está conformada por las siguientes actividades:

4.3.1 Mezcla asfáltica MDC-2

Para el presente estudio se tomaron todas las condiciones de la mezcla asfáltica densa en caliente MDC-2, del trabajo que ha venido realizando el grupo de investigación CECATA, de la Pontificia Universidad Javeriana, y el trabajo según el diseño SUPERPAVE (Vera & Ocampo, 2012), tales como granulometría, densidad de la mezcla y volumen de vacíos.

El agregado pétreo, se tomó de una muestra representativa de la cantera localizada en la ciudad de Villavicencio, y cuya empresa operaria es Concescol. En las Tablas 4-1 a) y b) se dan detalle sobre la granulometría de la muestra, y especificaciones y características de la mezcla asfáltica MDC-2.

Tabla 4-1 a) Granulometría mezcla asfáltica MDC-2; b) Propiedades de la mezcla asfáltica MDC-2 con 5,7% de asfalto.

Peso Tamiz	% Retenido	Propiedades de la mezcla	
1/2	7	% de Vacíos de aire	4,0%
3/8	14	% VMA	14,2%
No. 4	22	% VFA	71,6%
No. 10	17	Proporción de llenante mineral	1,2
No. 40	18	% Gmm @Ninicial	89,6%
No. 80	9,5	% Gmm @Nmáximo	97,0%
No. 200	6,5		
Pasa T200	6		

a)

b)

4.3.2 Caracterización dinámica de la mezcla asfáltica

A continuación se describen los ensayos dinámicos con los que se caracterizó dinámicamente la mezcla asfáltica MDC-2 convencional y modificada, con la dosificación óptima NTC y de temperatura.

Ahuellamiento

El ensayo se realiza a una temperatura de 60 °C, donde transita una llanta con una presión de 0.662 MP y a 42 r.p.m, simulando la carga de un eje de 13 toneladas, generando deformaciones permanentes en la muestra.

Los agregados, el asfalto y el molde se calientan en horno hasta que alcanzan la temperatura de mezcla, posterior a eso se vierte el asfalto en los agregados, y se mezclan en el homogenizador, tan pronto los agregados queden recubiertos por el asfalto se detiene el proceso de mezcla, y se esparcen en el molde, quien se encuentra engrasado y con papel, para aislarlo de la mezcla.

Una vez se encuentra el molde colmado, la mezcla se compacta en la maquina universal, a baja velocidad, con una carga de 60 Ton, Figura 4-5 a). Inmediatamente después se retira el molde, se deja enfriar, se desencofra la briqueta, y se coloca en la maquina ahuelladora para su correspondiente análisis. Se realizó una briqueta para cada mezcla, original y modificada con NTC. Las briquetas son cuadradas, con de 30 cm de arista, y 5cm de profundidad, Figura 4-5 c).



Figura 4-5 briqueta de la mezcla asfáltica modificada a) compactación en la maquina universal; b) preparación de la briqueta para insertar en la maquina ahuelladora; c) Maquina ahuelladora.

Modulo Dinámico

El equipo empleado para obtener el modulo fue el actuador dinámico de marca MTS el cual tiene la capacidad de aplicar cargas en intervalos de temperaturas entre 5 y 60 °C y frecuencias de 0.1 Hz hasta 25 Hz, adicionalmente, registra las deformaciones verticales producidas.

El método por el cual se calcula este modulo está relacionado con la compresión axial, donde se aplica un esfuerzo de compresión sinusoidal, permitiendo grandes intervalos de frecuencias de carga y temperatura, obteniendo la respuesta del material, deformación axial. La norma colombiana que rige este ensayo es la INV E-754-07.

Una vez se mezcla el asfalto con los agregados, se compacta la mezcla en el Compactador Giratorio o SGC (SUPERPAVE Gyratory Compactor,). Este equipo efectúa una rotación con un ángulo de inclinación el cual se define previo al ensayo, Figura 4-6 a), y aplica sobre la mezcla una presión de confinamiento de 600 KPa. La suma de ambos factores simula el efecto producido por los rodillos compactadores.

Para un porcentaje de vacíos de 4%, y un contenido de asfalto en la mezcla de 5.7%, se definió un numero de giros igual a 204. Para cada mezcla, modificada y convencional, se realizaron tres (3) probetas cilíndricas con altura de 20 cm y diámetro 10 cm, Figura 4-6 b). Las frecuencias y las temperaturas de ensayo fueron: 1 Hz, 4 Hz y 16 Hz y 5°C, 25°C y 40°C, respectivamente, Figura 4-6 c).



Figura 4-6 a) Aplicación de ángulos b) Cilindro de mezcla asfáltica modificada, para modulo dinamico; c) MTS.

Fatiga

El equipo en el que se analizó la fatiga fue el Nottingham Asphalt Tester (NAT), este dispositivo aplica un pulso de carga de compresión, sobre la muestra cilíndrica, con temperatura y frecuencias de carga establecidas, induciendo un esfuerzo de tensión, perpendicular a la dirección de aplicación de carga (tensión indirecta), causando una fractura a lo largo de la parte central del diámetro vertical, Figura 4-7 c). La metodología se desarrollo con base en a norma europea EN-12697-24.

Para cada tipo de mezcla asfáltica modificada con NTC y convencional, se elaboraron un total de 10 probetas cilíndricas, con diámetro de 10 cm y altura de 7 cm, con el fin de obtener la correspondiente ley de fatiga, Figura 4-7 b).

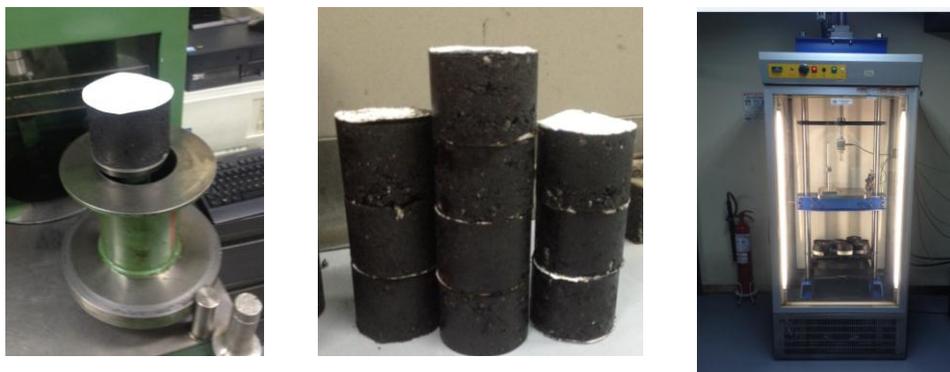


Figura 4-7 a) Cilindro de mezcla modificada para para ley de fatiga en NAT; b) Cilindros de mezcla modificada; c) acondicionamiento de cilindros en el NAT.

5. ANÁLISIS Y RESULTADOS

A continuación se presentan los diferentes resultados obtenidos, clasificados de acuerdo con las diferentes etapas planteadas en la metodología:

5.1 PRIMERA ETAPA

5.1.1 Obtención de los catalizadores para la síntesis de los NTC

La síntesis de los NTC se realizó empleando tres tipos de catalizadores, obtenidos por el método de auto-combustión, Ni-Mg-Al, Ni-Cu-Al y Ni-Mg-Al-Cu. En este trabajo, no fueron realizadas determinaciones conducentes a la obtención de la composición elemental de los materiales catalíticos. No obstante, en la literatura, se ha señalado que la composición química final de este tipo de catalizadores es muy cercana a la nominal (Daza et al., 2010).

Con el propósito de obtener las condiciones más favorables para la obtención de los NTC, se diseñaron experimentos que evaluaron diferentes variables de operación del reactor catalítico, Las variables evaluadas fueron: tipo de catalizador, masa del catalizador, temperatura, y tiempo de reacción. En todos los casos, el catalizador se empleó sin reducción y el flujo de metano fue constante durante la isoterma.

En los primeros experimentos, se determinó que es más favorable para producir NTC usar 0,5 g de catalizador ($WHSV = 2,4 \text{ Lh}^{-1}\text{g}^{-1}$) bajo régimen isotérmico ($700 \text{ }^\circ\text{C}$) que usar 1 g de catalizador ($WHSV = 4,8 \text{ Lh}^{-1}\text{g}^{-1}$) pues el peso bruto de producción es mayor en un 3,9 % en masa en promedio. Esto sugiere que es probable que los procesos difusivos en fase gaseosa sean limitados con un lecho catalítico de $4,8 \text{ Lh}^{-1}\text{g}^{-1}$ debido al empaquetamiento del catalizador en el reactor, este fenómeno puede causar que solo en la parte inicial del lecho se produzca reacción, disminuyendo la producción de NTC (Daza et al., 2010).

Con base en lo anterior, se emplearon lechos catalíticos más pequeños, por lo que fue seleccionada una velocidad espacial de $2,4 \text{ Lh}^{-1}\text{g}^{-1}$, con el fin de aumentar la producción de los NTC.

Por otra parte, se probaron diferentes composiciones del gas reactivo usando un diluyente (N_2) para incrementar la velocidad espacial sin aumentar la masa del catalizador. Los resultados demostraron que cuando se usa el gas reactivo puro (sin diluyente), se incrementa la producción de NTC en un 189 % en masa en promedio respecto al uso del gas reactivo diluido (10:50), en la isoterma.

Lo anterior señala que la reacción debe ocurrir con un tiempo de residencia alto en el lecho catalítico y que un incremento en las velocidades espaciales desfavorece el proceso. De igual manera, podría considerarse que el uso de un gas diluyente podría incrementar los costos de producción. De acuerdo con este resultado, se seleccionó el uso del gas reactivo (metano) puro, solo en la isoterma del proceso, mientras que el diluyente se empleó en el incremento y decremento, después de esta.

Si bien se ha indicado que la producción de NTC se realiza previa reducción del catalizador con H_2 . En el presente trabajo, esta reducción no fue llevada a cabo teniendo en cuenta la reducción de costos del proceso.

Bajo dichas condiciones, la reducción del catalizador sucede *in situ* dado el ambiente reductor en el lecho catalítico. Durante los primeros instantes de la reacción, ocurre la descomposición del metano para producir NTC y H_2 sobre los sitios metálicos, el hidrógeno es consumido por los óxidos de los metales para reducirse hasta el estado metálico, a partir de este momento, la reacción continúa a través del fenómeno de difusión y nucleación (Baker, Barber, Harris, Feates, & Waite, 1972b; Wu, 2007)

5.1.2 Síntesis de los NTC

Posteriormente a la selección de las variables ya descritas, los tres catalizadores fueron evaluados en reacciones bajo régimen isotérmico (600, 700 y 800 °C) durante 1h. Los resultados se pueden observar en la Figura 5-1

Para la síntesis de los NTC se evaluaron 3 tipos de catalizadores Ni Mg Al, Ni Cu Al y Ni Mg Al Cu. De acuerdo con diferentes resultados, cuando el peso del catalizador es 1 gr, la reacción genera 3.5% menos de NTC, que cuando se realiza con 0,5gr de catalizador, a una temperatura y tiempo de la isoterma de 700°C y 2h, respectivamente.

De otra parte, es más favorable para la síntesis de NTC que durante la isoterma solo exista flujo de metano, ya que las relaciones entre la cantidad de NTC y el catalizador llegan a ser un 189% mayor que cuando está presente el nitrógeno. En consecuencia el flujo de metano adoptado fue de 10 csm, mientras que el de nitrógeno solo se colocó cuando se incrementa la temperatura hasta la isoterma, y cuando esta termina y decrece hasta la temperatura ambiente, con una magnitud de 50 csm.

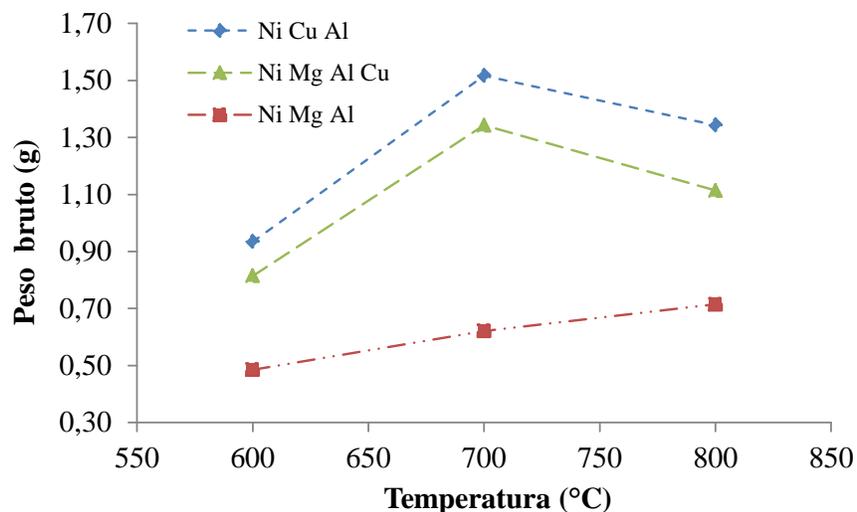


Figura 5-1. Peso en bruto de (NTC + catalizador + carbón amorfo) para diferentes catalizadores y temperaturas.

Para la elección del tipo de catalizador se mantuvo constantes los parámetros anteriormente descritos, peso del catalizador, flujo de metano, y se contempló un tiempo de isoterma de 1 hora, evaluando la temperatura de la reacción, a continuación se presentan los diferentes resultados:

A partir de los resultados presentados en la anterior Figura 5-1, se puede apreciar que los catalizadores que contienen Cu presentan mayor actividad en la descomposición del metano que aquel que no contiene dicho metal, comportamiento similar fue reportado por (Nandini et al., 2005a), donde se manifiesta que el Cu promueve la actividad del Ni mejorando considerablemente la producción de NTC e incrementando la estabilidad del catalizador.

De los dos catalizadores, el de Ni-Cu-Al presentó mayores cantidades producidas en cada una de las temperatura evaluadas. Adicional a esto, este catalizador posee una combinación química menos compleja (no contiene Mg) por lo que su selección podría representar beneficios económicos en la producción.

Así mismo, se puede observar que para los catalizadores de mayor actividad, la producción máxima ocurre a 700 °C. A esta temperatura, de acuerdo con los cálculos termodinámicos reportados en literatura (Kumar & Ando, 2010b), para las condiciones utilizadas en el presente trabajo, la descomposición del metano es del 91% mientras que a 800°C la predicción es del 98 %. La razón que explica la menor producción a 800 °C podría ser la sinterización de las partículas del catalizador, cuya rapidez se incrementa con mayores temperaturas.

Después de seleccionadas estas variables, se realizaron experimentos con diferentes tiempos de reacción (1 a 5 h), en la Figura 5-2 se pueden apreciar los resultados obtenidos.

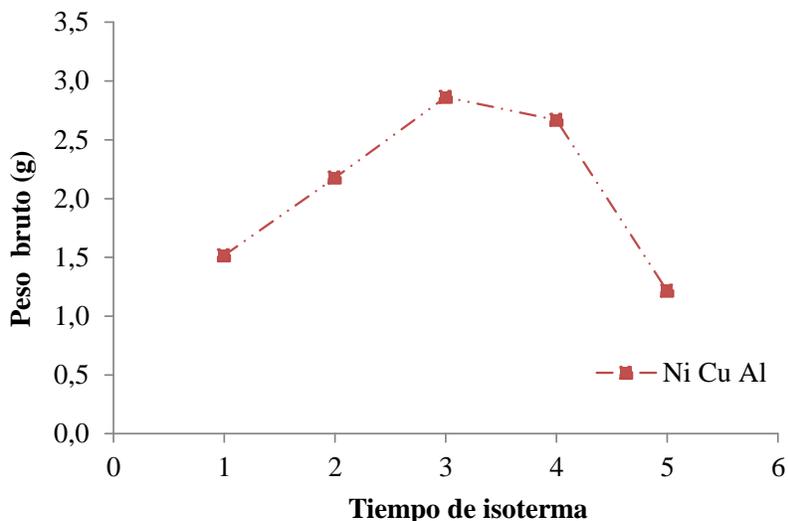


Figura 5-2. Peso en bruto (NTC + catalizador + carbón amorfo) para diferentes periodos de tiempo de la isoterma a 700°C.

De acuerdo con la figura anterior se infiere que la isoterma de 3 horas, a 700°C es la mejor condición para obtener NTC, razón por la cual se empleó para la obtención de los 210 g de NTC, que fueron empleados para la modificación del asfalto.

Para la obtención de dicha cantidad se realizaron 68 montajes que presentaron una media de 3,10 g (peso bruto), mediana de 2,98 g y Desviación estándar de 0,68, estos valores representan una producción de 6,17 g NTC/g catalizador.

La distribución del peso bruto de NTC se presenta en la Figura 5-3. Si bien la desviación de los resultados es elevada, es importante rescatar que se obtuvieron producciones de las más altas reportadas en la literatura (Gallego, Batiot-Dupeyrat, Barrault, & Mondragón, 2008), donde le mayor valor se acercaba a 4,8 g NTC/g catalizador.

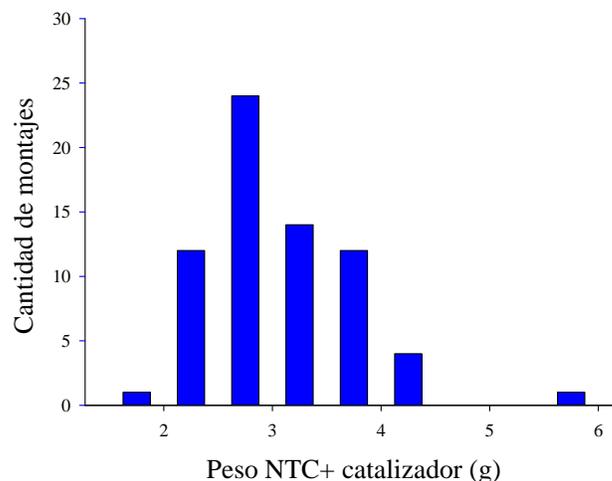


Figura 5-3. Histograma pesos de NTC+ Catalizador, para isoterma de 3 h a 700°C, con 0,5 g de Ni Cu Al y flujo de metano de 10 csm.

5.1.3 Caracterización de los NTC

Los NTC sintetizados con las condiciones establecidas (catalizador Ni-Cu-Al, isoterma de 700 °C, durante 3h con flujo de metano puro) fueron caracterizados mediante diferentes técnicas. A continuación se presentan los resultados obtenidos:

Análisis Termogravimétrico (TGA)

El análisis TGA se realizó a los NTC luego de la etapa de purificación con HNO₃. El termograma se presenta en la Figura 5-4. La primera pérdida de masa tiene una magnitud de 1,782 %, y ocurre desde temperatura ambiente hasta los 100 °C, lo cual puede atribuirse a la remoción de agua fisisorbida en el material (Gallego et al., 2008), o a remociones de impurezas orgánicas volátiles (Sivakumar, Abdullah, Mohamed, & Chai, 2011).

Es posible observar una segunda pérdida a partir de los 100 °C hasta los 400 °C y su magnitud es de 2,27%, debido a la oxidación de carbono amorfo compuestos por uniones CH_x ó nanotubos con defectos en su estructura (Djaidja, Libs, Kiennemann, & Barama, 2006; Misra, Tyagi, Singh, & Misra, 2006). Dado que es una pérdida relativamente pequeña se puede relacionar con bajas cantidades de estructuras desordenadas de carbono (Gallego et al., 2008).

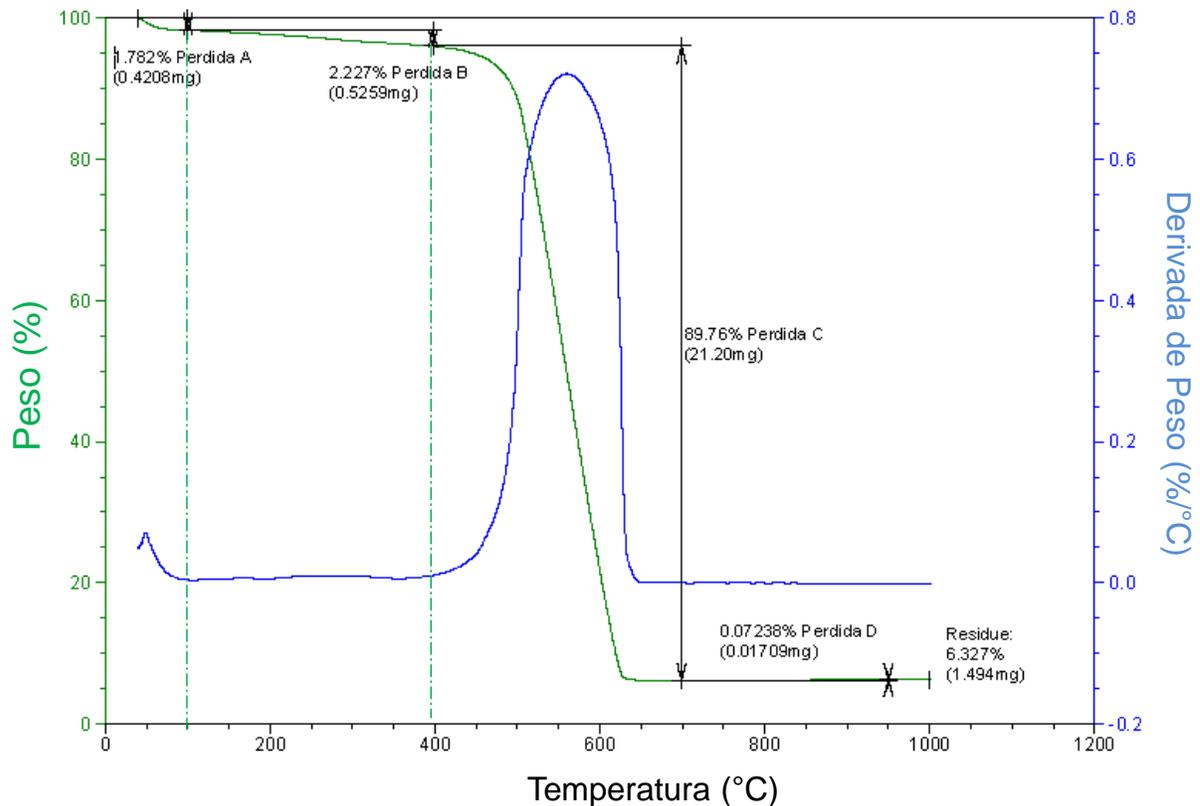


Figura 5-4. TGA de los NTC sintetizados a 700°C y purificados.

La oxidación de los nanotubos de carbono ocurre entre los 450 y 650°C, rango común en los nanotubos de múltiple pared, similares resultados se presentaron en (Sivakumar et al., 2011), donde los catalizadores con Ni presentaron mayor estabilidad térmica.

La derivada de la pérdida de peso presenta un solo evento de oxidación con un máximo a los 560 °C el cual sugiere que solo existe una sola fase en la muestra. Esta temperatura de los NTC es inferior a la que reporta (Ajayan et al., 1993) para NTC sintetizados por descarga de arco (700 °C) y mayor a la reportada por (Kukovitskii, Chernozatonskii, L'vov, & Mel'nik, 1997) para NTC preparados por descomposición de propileno (420 °C)

Aproximadamente un 6,3 % de la masa original queda como residuo después de la oxidación, lo cual pudiera provenir de partículas del catalizador, que quedaron encapsuladas dentro de las estructuras de los NTC dificultando su disolución con el ácido nítrico.

Microscopía electrónica de barrido SEM

En la Figura 5-5 se pueden observar las micrografías SEM tomadas a los NTC después de la purificación, se puede inferir que existen diversas fibras carbono, los cuales se extienden por varios micrómetros. Si bien mediante el proceso de síntesis se pueden controlar tamaño y tipo de los NTC, su orientación en escala micrométrica tiende a ser desorganizada y aleatoria.

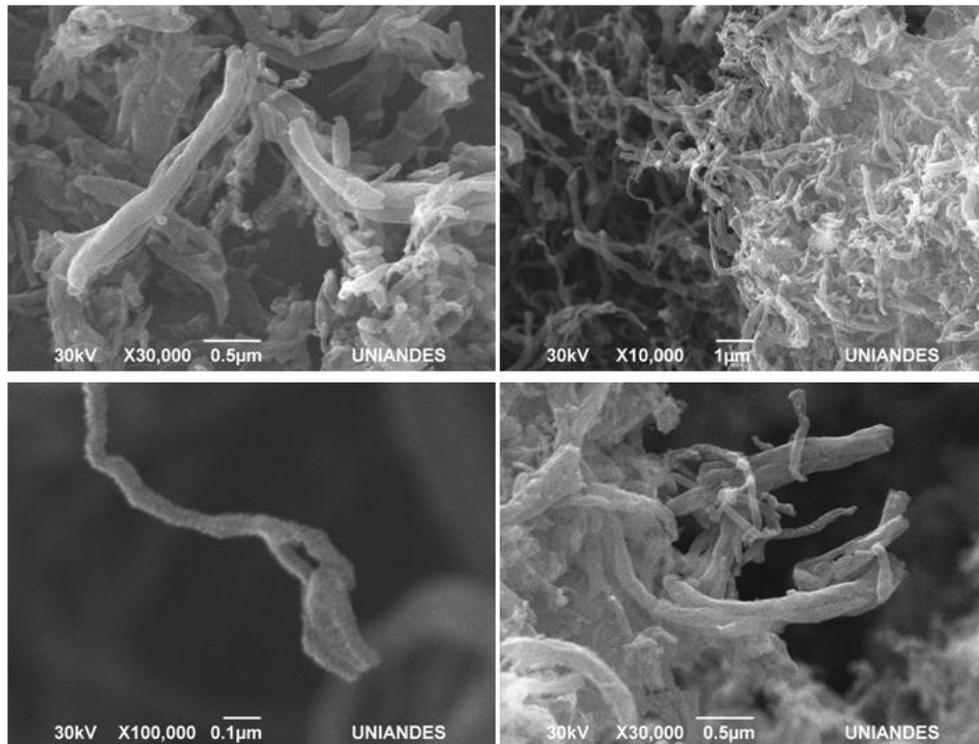


Figura 5-5. Micrografías SEM de los NTC+ catalizador, sintetizados a 700°C.

Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

En la Figura 5-6 se pueden observar las micrografías TEM para los NTC antes y después de la purificación con HNO_3 . En las imágenes se aprecian NTC de diferentes tamaños y longitudes observándose que están compuestos, en su mayoría, por múltiples capas. Según (Gallego et al., 2008), este tipo de estructura es la que más frecuentemente se origina en procesos catalíticos.

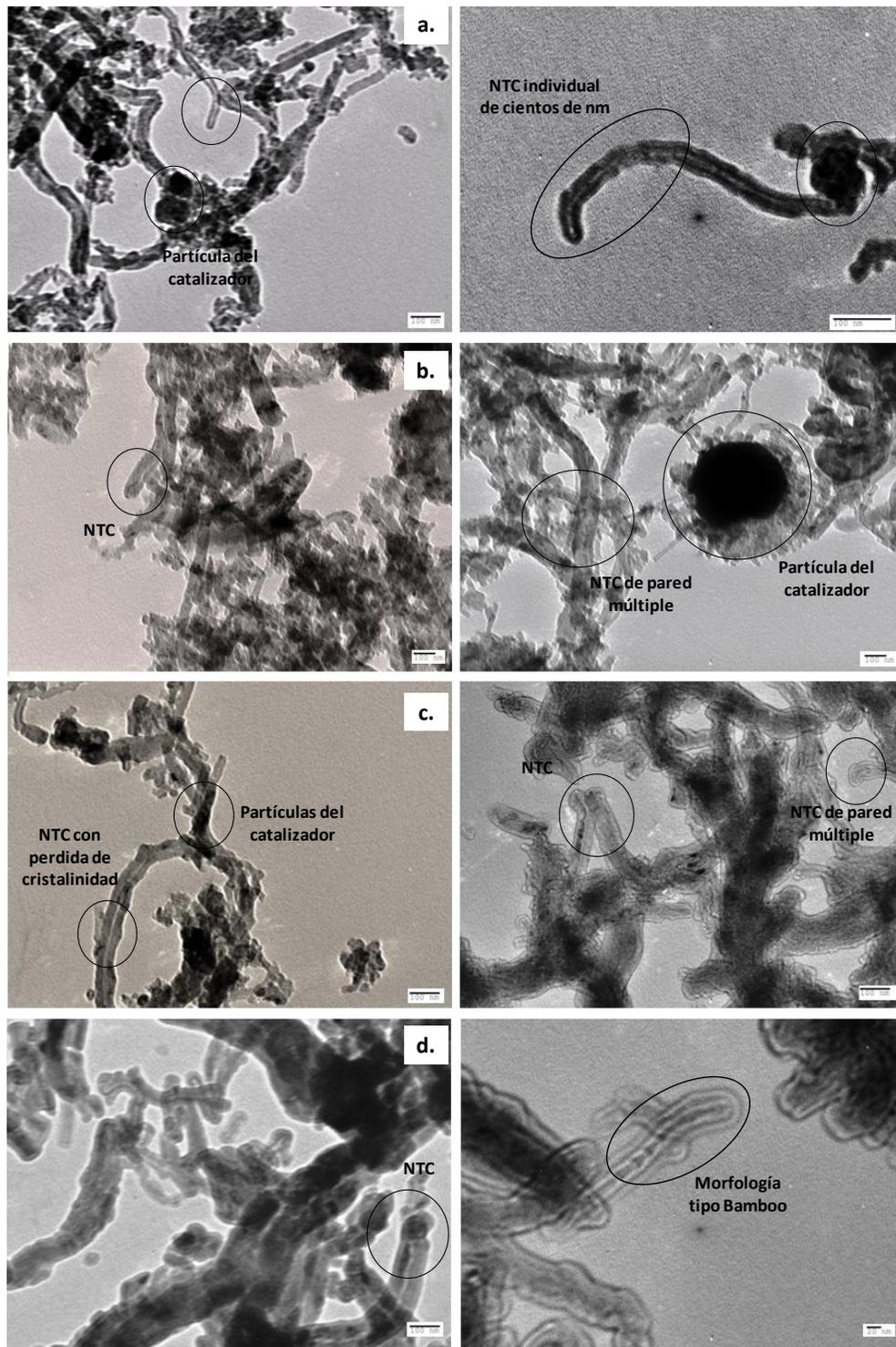


Figura 5-6. Micrografías TEM de NTC sintetizados a 700°C durante 3 h, a) y b) antes de la purificación, c) y d) después de la purificación.

Con base en las imágenes se aprecian partículas probablemente de Ni (áreas oscuras) embebidas en las NTC las cuales en algunas fibras permanecen después de la purificación, este fenómeno también se reportó por (Luo et al., 2002; Thornton, 2005). De otra parte, se aprecia que el crecimiento de los NTC se da desde la base, de la fase activa, y que su distribución y ordenamiento son aleatorios.

De acuerdo con (Gallego et al., 2008) no existe una correlación directa entre el tamaño de las partículas de Ni y el diámetro interno de los NTC, y solamente las partículas pequeñas son adecuadas para encapsularse en los NTC, tal como se observa en la Figura 5-6. Además señalan que el tamaño de las partículas de Ni óptimo para el crecimiento de los NTC está entre 4 y 12 nm.

En la Figura 5-7 se presentan los histogramas de las mediciones de longitud y diámetro de los NTC realizados a partir de las imágenes TEM. De acuerdo con los histogramas, los diámetros externos de los NTC analizados (muestra de 463 unidades), presentan una distribución que tiende a ser estándar, ya que la media y la mediana tiene valores similares, 44,0 nm y 42,6 nm, respectivamente, y su desviación estándar es de 15,8 nm. En la distribución, también se observan NTC con diámetros inferiores a 3 nm los cuales pudieran ser de una sola pared (Iijima, 1991).

Las longitudes que se pudieron cuantificar representaron una muestra de 163 NTC, debido a que en diferentes micrografías se encontraban enrollados o entrelazados. La media, mediana y desviación estándar fueron de 237,1 nm, 207 nm y 146,2 nm, respectivamente. Los rangos de estas longitudes son similares a los reportadas en la literatura (Lukić et al., 2005).

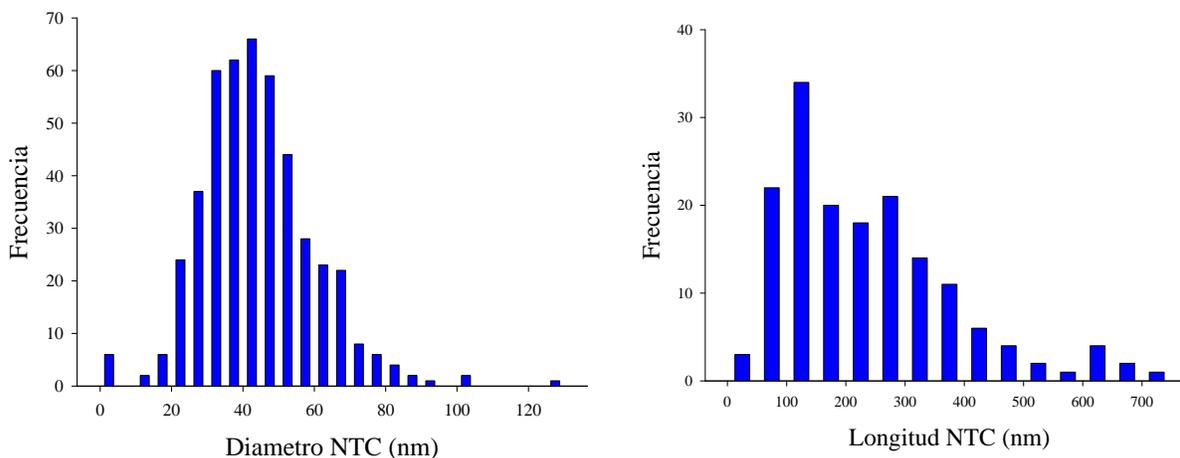


Figura 5-7. a) Histograma del diámetro y b) longitud de los NTC, sintetizados a 700°C.

Adicionalmente, en las micrografías se aprecia cómo se presentaron cavidades internas asociadas a la orientación de los átomos de carbonos que constituyen los NTC, esta morfología fue denominada “bamboo” y fue reportada en diversos estudios que sintetizaron NTC mediante el método catalítico (Cheng, Yang, & Liu, 2001; Gallego, Sierra, Mondragon, Barrault, & Batiot-Dupeyrat, 2011; Zhao et al., 2007).

En la Figura 5-8 se observa una micrografía TEM en donde se presenta un NTC individual, en el que claramente se observa la formación de múltiple capas, pudiéndose diferenciar el diámetro interno y externo, así como una cavidad interior. A partir de estas observaciones, es posible determinar el número de capas que componen los NTC, empleando la siguiente ecuación:

$$N_p = \frac{D(\text{nm})}{0,34 \text{ nm}} \quad \text{Ecuación (9)}$$

En donde D es la diferencia entre los diámetros externo e interno de los NTC en nm y 0,34nm es el valor teórico de espaciamento (Cantoro et al., 2006; Iijima, 1991). A partir de la imagen observada, y empleando la ecuación anterior se puede inferir que este NTC posee 27 capas de grafeno, aproximadamente.

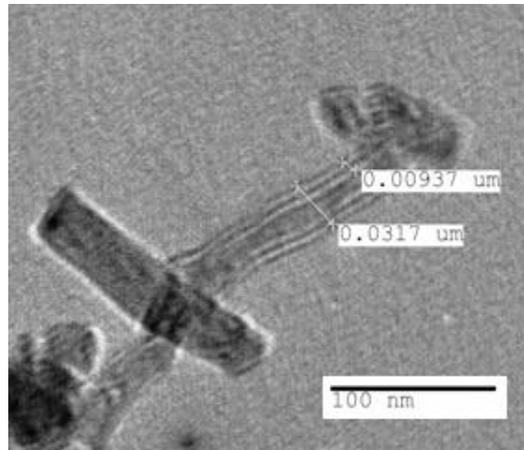


Figura 5-8. Micrografía TEM de un NTC de pared múltiple individual en donde se pueden diferenciar su diámetro interno y externo.

Espectroscopia RAMAN

El espectro RAMAN de los NTC purificados se presenta en la Figura 5-9. En la zona entre 1000 y 1800 cm^{-1} se aprecian dos señales principales. La señal que se encuentra con máximo en 1325 cm^{-1} , se atribuye a desórdenes en la hibridación sp^2 de los átomos de carbono, mientras que las que se localizan en 1580 cm^{-1} se relacionan con vibraciones de C-C de las estructuras grafíticas (Abdel Salam, Gabal, et al., 2011; Pola & Valenzuela, 2006), o con estiramientos tangenciales de los átomos de carbono en una red hexagonal bidimensional de las lámina de grafito (Gallego et al., 2008).

De otra parte, la banda localizada en $1591,6\text{ cm}^{-1}$ representa el estiramiento tangencial (E_{2g}), o modo de grafito pirolítico altamente orientado (Song, Wang, Feng, Zhao, & Zhu, 2009), según (Gallego et al., 2011) la banda de 1601 cm^{-1} se asocia a estructuras desordenadas de carbón que se encuentran en los espesores del grafeno.

Al estar las bandas D (Disorder) y G (Graphite) cercanas a la zona de 1346 cm^{-1} y 1578 cm^{-1} , la muestra analizada posee características de nanotubos con paredes múltiples, y red hexagonal (Maultzsch, Reich, & Thomsen, 2002; Zhang et al., 2004). El ruido en la señal se debe a fluorescencia, que pudiera llegar a ocasionarse por el soporte (óxidos), presente en las muestras analizadas remanentes del proceso de purificación.

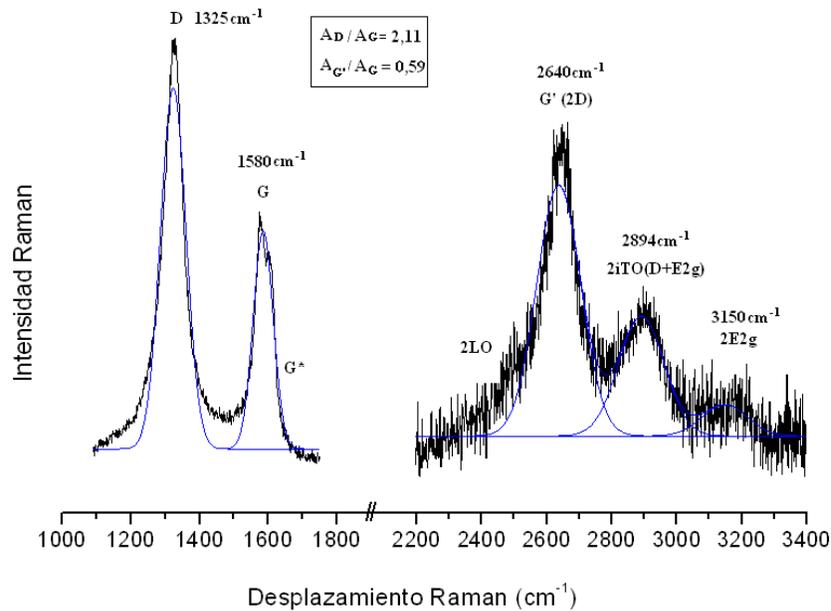


Figura 5-9. Espectro de los NTC purificados a 700°C, 3h.

La relación de intensidades I_D/I_G (o de áreas) puede expresar el grado de grafitización o grado de desorden estructural de los nanotubos de carbono (Furer, 2006; Song et al., 2009) con base en los resultados se obtuvo una relación de 1,19, valores similares a los reportados (Gallego et al., 2008; Tan et al., 1997), además dan un indicio de que se encuentran bien grafitizados.

Existen otras bandas entre 2200 y 3400 cm⁻¹, 2LO (2430 cm⁻¹), G' (2640 cm⁻¹), 2iTO (2920 cm⁻¹), 2iTo(D+ E2g) (2894 cm⁻¹) y 2E2g (3150 cm⁻¹), que se asocian a procesos de resonancia doble, relacionados con la dispersión Raman en dos dimensiones de dos fotones sobre el espesor del grafeno (Belin & Epron, 2005; Donato et al., 2007)

Las relaciones de áreas A_D/A_G y $A_{G'}/A_G$, se emplean para cuantificar el grado de grafitización, asociado con la calidad de los NTC y la suavidad de los NTC en la superficie (Donato et al., 2007), y las magnitudes para los NTC analizados en el presente trabajo fueron del orden de 2,11 y 0,59, respectivamente. Valores menores en la relación A_D/A_G fueron reportados por (Gallego et al., 2011) con magnitudes de 0,6 lo que sugiere la presencia de carbono amorfo en el material una vez finalizado el proceso de síntesis.

5.2 SEGUNDA ETAPA

Una vez caracterizados los NTC, se adicionaron al asfalto mediante mezcla mecánica. Con el fin de evaluar el comportamiento fisicoquímico del asfalto mejorado se presentan los diferentes resultados de las técnicas de caracterización del material.

5.2.1 Caracterización Química

Espectroscopia FTIR

Con el fin de evaluar si durante el proceso de mezclado del asfalto con los NTC ocurrió oxidación, se determinaron los grupos funcionales carboxilos (C=O) y sulfoxidos (S=O) mediante FTIR. Los procesos de oxidación del asfalto han sido reportados como fenómenos de deterioro de las propiedades mecánicas del material por lo que su prevención en la modificación es de gran relevancia. En la Figura 5-10 a) y b) se presentan los espectros en la zona de 800 a 1800 cm^{-1} .

Los espectros revelan diferentes señales características de los asfaltos debido a su naturaleza aromática y alifática. Por ejemplo, la señal en 1510 cm^{-1} representa los dobles enlaces C=C y sustituciones alquilo, así mismo, los picos entre 1415y 1458 cm^{-1} corresponden a balanceos de los enlaces en grupos CH_2 y C=C con CH_2 ramificados. Las señales en 910 y 850 corresponden a las tensiones =CH fuera del plano y tensiones -CO- respectivamente.

De acuerdo con algunos autores (Lu & Isacson, 2002) las bandas cercanas a 1700-1750 cm^{-1} corresponden a compuestos de carbonilos, como cetonas, ácidos carboxílicos y anhídridos. Por su parte, la banda en 1030 cm^{-1} corresponde a los grupos sulfóxidos.

Con base en los espectros, es posible afirmar que no se presentaron cambios o generación de nuevas señales en la zonas representativas de los grupos funcionales producto de la oxidación, por lo que se infiere que durante el proceso de modificación del asfalto 60/70 con los NTC, no se presentó este fenómeno aún con la temperatura más alta a la que realizó la mezcla, y que comúnmente se asocia con pérdida de fracciones volátiles.

Esto se confirmó con la integración de las señales en los rangos señalados la cual permanece constante luego de la inclusión de los NTC.

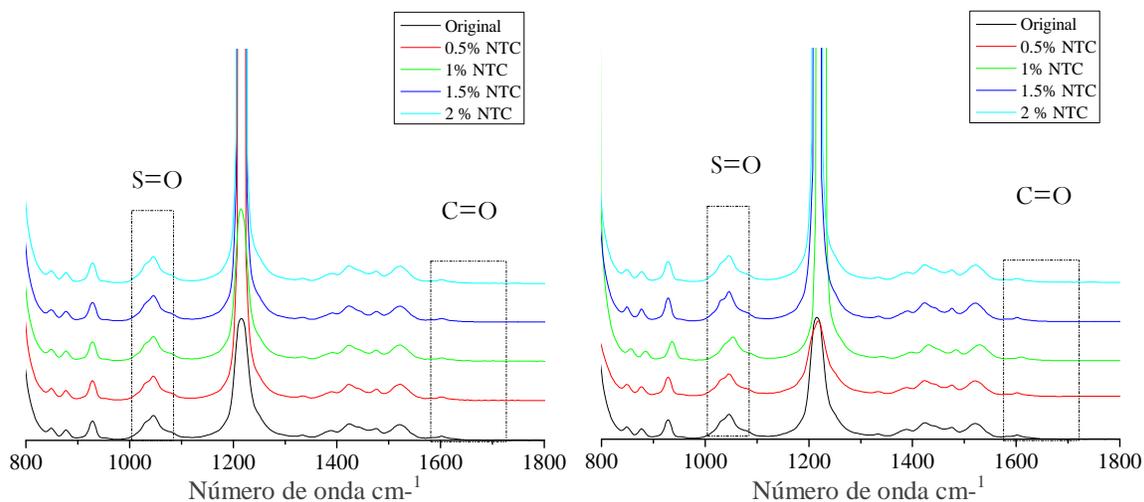


Figura 5-10. Espectros de Asfalto 60/70 con adición de NTC a) Temperatura de homogenización de 153 °C y b) Temperatura de homogenización de 173 °C.

Resonancia Magnética Nuclear

La RMN fue empleada para confirmar los resultados obtenidos mediante FTIR y establecer posibles asociaciones químicas entre el asfalto y los NTC luego de la modificación, para ello se seleccionaron algunas muestras y se analizaron sus espectros protónicos. En la Figura 5-11 se presentan los espectros para el asfalto original y los asfaltos con adiciones de 0,5 y 2 %, a una temperatura de modificación de 153°C.

Los espectros obtenidos son característicos de fracciones asfálticas. En dicho espectro, el rango comprendido entre 6,3 y 9 ppm corresponde a los hidrógenos aromáticos, mientras que de 2 a 4 ppm se localizan los protones de hidrógenos alifáticos, localizados en posiciones α dentro de un estructura aromática. Por su parte, en la zona entre 0 y 2 ppm se encuentran los protones de hidrógenos localizados en posiciones β y γ en anillos aromáticos (Siddiqui, 2009).

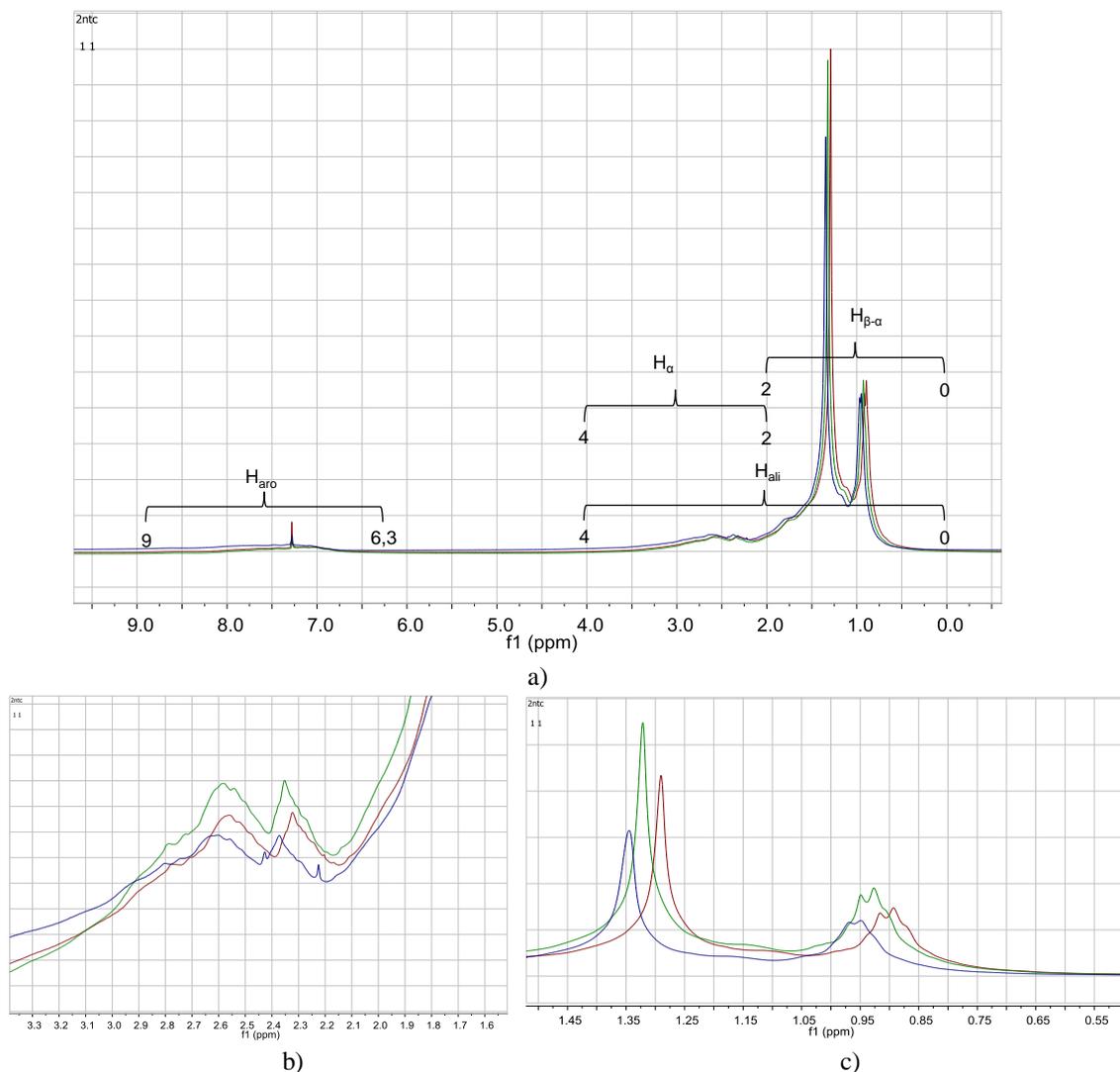


Figura 5-11. Espectros RMN para el asfalto 60/70, sin modificar (azul), 0,5% -153°C (rojo) y 2% -153°C (verde); b) rango H_{II}; c) H_{β-α}

A partir del espectro, se observa que las diferentes adiciones de NTC no generan transformaciones apreciables con respecto al asfalto sin modificar. Específicamente no se observa la aparición de señales que pudieran representar la formación de grupos producto de la oxidación como aquellas asignadas al hidrógeno del grupo carboxilo o aldehído, lo que ratifica que el proceso de modificación a 153°C durante no genera envejecimiento en el asfalto y corrobora los análisis con FTIR.

No obstante, si se observan detalladamente las señales del espectro especialmente en la zona entre 2 y 2,5 ppm se observan corrimientos de las posiciones de los picos y aparición de señales que podrían sugerir la interacción existente entre los compuestos químicos del asfalto y los NTC (Jennings et al., 1993; Siddiqui, 2009) Figura 5-11 b). Dada la importante complejidad de estas fracciones se hacen necesarios estudios de RMN mucho más detallados para comprobar esta última hipótesis.

Fraccionamiento SARA

Con el fin de cuantificar las fracciones SARA del asfalto y su posible oxidación, se presentan en las Tablas 5-1 y 5-2 los resultados del fraccionamiento realizado a los asfaltos mediante cromatografía líquida (junto con su desviación), para las diferentes temperaturas y porcentajes de adición de NTC:

Tabla 5-1. Fraccionamiento SARA para diferentes adiciones, temperatura de modificación de 153°C.

FRACCIONES	ORIGINAL	0,5%	1%	1,5%	2%
Saturados (% peso)	10,45±0,13	12,44±0,3	9,28±0,13	11,57±0,37	11,3±0,72
Nafténicos (aromaticos) (% peso)	35,39±0,38	50,99±0,1	50,47±1,36	40,48±1,56	42±1,51
Aromaticos Polares (Resinas) (% peso)	33,58±0,47	18,13±0,24	19,45±0,24	28,67±0,65	27,33±0,05
Asfaltenos (% peso)	20,57±0,04	18,44±0,16	20,79±0,99	19,23±1,03	19,37±2,28

Con base en los resultados obtenidos, no se aprecia una clara tendencia de los valores de las fracciones, ante las distintas adiciones y condiciones de modificación. No obstante, es claro que las fracciones con menor peso molecular, Saturados y Aromáticos, presentaron un aumento con la adición de NTC con respecto al asfalto sin modificar, mientras que las resinas decrecieron.

Por otra parte, la cantidad de asfaltenos para las diferentes adiciones permaneció similar a la original, lo que evidencia un proceso completamente contrario al ciclo de la oxidación, en donde se genera incremento en las fracciones mas pesadas, como asfaltenos y resinas, y disminución en las volátiles, aromáticos. (Lesueur, 2009).

Tabla 5-2. Fraccionamiento SARA para diferentes adiciones, temperatura de modificación de 173°C.

FRACCIONES	ORIGINAL	0,5%	1%	1,5%	2%
Saturados (% peso)	10,45±0,13	13,16±0,26	12,16±0,22	12,08±0,10	12,56±0,22
Nafténicos (aromaticos) (% peso)	35,39±0,38	41,52±0,54	39,76±1,94	38,86±0,50	42,48±1,92
Aromaticos Polares (Resinas) (% peso)	33,58±0,47	28,58±0,22	26,44±0,26	27,67±0,12	26,92±0,26
Asfaltenos (% peso)	20,57±0,04	16,73±0,82	21,64±0,37	21,39±0,47	18,04±0,36

A su vez, los rangos de las fracciones son similares a las reportadas (J. Lin, Lian, Sadeghi, & Yen, 1991) en donde se indicaron valores de saturados, (5–15 %), aromaticos (30–45 %), resinas (30–45 %) y asfaltenos entre 5 y 20 %.

Las relaciones entre resinas/asfaltenos y aromático/saturados, son otros aspectos que se emplean para identificar procesos de oxidación (Romero & Gómez, 2002) , así como el índice coloidal I.C., quien posee mayores magnitudes que el asfalto original, cuando ocurren procesos de oxidación, y esta definido por la siguiente relación,:

$$I.C = \frac{\text{Saturados} + \text{Asfaltenos}}{\text{Aromaticos} + \text{Resinas}} \text{ Ecuación (10)}$$

Estos valores se reportan en las Tablas 5-3 y 5-4. Las relaciones entre las fracciones de Aromaticos/Saturados y Resinas/Asfaltenos no tienen una tendencia específica. Para temperaturas de modificación de 153°C la relación de elementos con menor peso molecular aumenta, mientras que para las Resinas /Asfaltenos disminuye, para todas las adiciones de NTC.

Tabla 5-3 Relaciones de las Fracciones e índice Coloidal para temperatura de modificación de 153°C.

PARÁMETRO	ORIGINAL	0,5%	1%	1,5%	2%
Aromaticos/saturados	3,39	4,10	5,44	3,50	3,72
Resinas/Asfaltenos	1,63	0,98	0,94	1,49	1,41
I.C.	0,45	0,45	0,43	0,45	0,44

Por otro lado, para modificaciones a 173°C (Tabla 5-4), el comportamiento es completamente diferente al antes descrito, las relaciones de Aromaticos/Saturados son menores, mientras que disminuye para las fracciones con alto peso molecular, para todas las adiciones de NTC, caso particular se aprecia a los 0,5% de adición de NTC.

Tabla 5-4 Relaciones de las Fracciones y índice Coloidal para temperatura de modificación de 173°C.

PARÁMETRO	ORIGINAL	0,5%	1%	1,5%	2%
Aromaticos/saturados	3,39	3,16	3,27	3,22	3,38
Resinas/Asfaltenos	1,63	1,71	1,22	1,29	1,49
I.C.	0,45	0,43	0,51	0,50	0,44

Los valores del IC, son similares al valor de 0,406 reportado para el asfalto colombiano 60/70 sin modificar, y sin oxidar, y cuyo valor se obtuvo a partir del método de cromatografía por columna (Atencia & Reyes, 2012), lo que sustenta que el proceso de adición de los NTC al asfalto no genera oxidación en este último ó rigidez asociada al incremento de los asfaltenos, lo cual puede generar reducción de la resistencia a la fatiga del asfalto.

5.2.2 Caracterización Reológica

Clasificación PG

A continuación se presentan los resultados de las diferentes condiciones de modificación (temperatura y % NTC), para el asfalto sin envejecer.

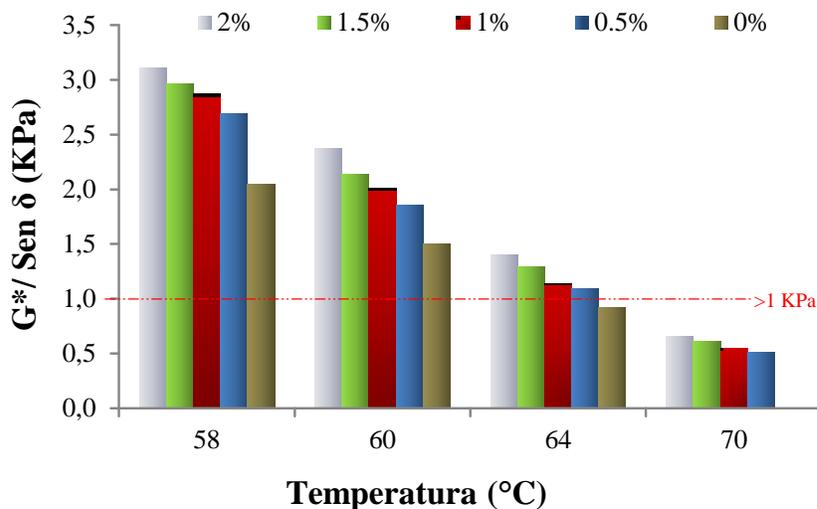


Figura 5-12 Clasificación PG del asfalto sin envejecer, modificaciones con NTC 153 °C.

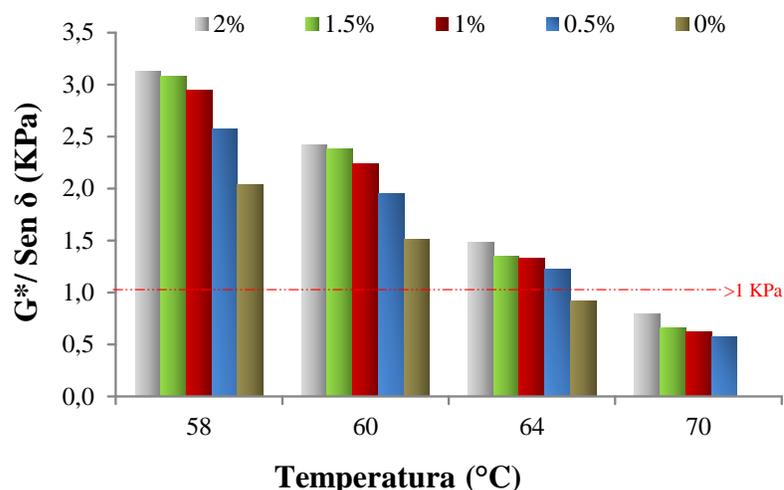


Figura 5-13 Clasificación PG del asfalto sin envejecer, modificaciones con NTC a 173°C.

Primero se analizó la condición en la que no está envejecido el asfalto. Es importante resaltar que este es más susceptible a sufrir fenómenos de ahuellamiento a medida que se incrementa la temperatura, por lo que el parámetro de $G^*/\text{sen } \delta$ tiende a reducirse, Figuras 5-12 y 5-13. Sin embargo, es notorio el incremento de este valor ante mayores cantidades de NTC (si bien se presenta el comportamiento a una temperatura de 60°C, Viscosidad absoluta, no hace parte del criterio PG, y se coloca con el fin de presentar la tendencia).

Se aprecia que a 70°C se reducen las diferencias entre las magnitudes de $G^*/\text{sen } \delta$, de las diferentes modificaciones de NTC, independiente de la temperatura de modificación, Figuras 5-12 y 5-13. De otra parte, las magnitudes son ligeramente superiores cuando se adicionan NTC al asfalto a 173°C, que a 153°C, y su mayor diferencia ocurre para dosificaciones de 1% y 1.5% de NTC, oscilando en incrementos de 4-15%. El rango de desviación de $G^*/\text{sen } \delta$ varía de 1,5 a 6,92%, para todas las condiciones evaluadas.

Con respecto al residuo de RTFOT se registraron los siguientes resultados:

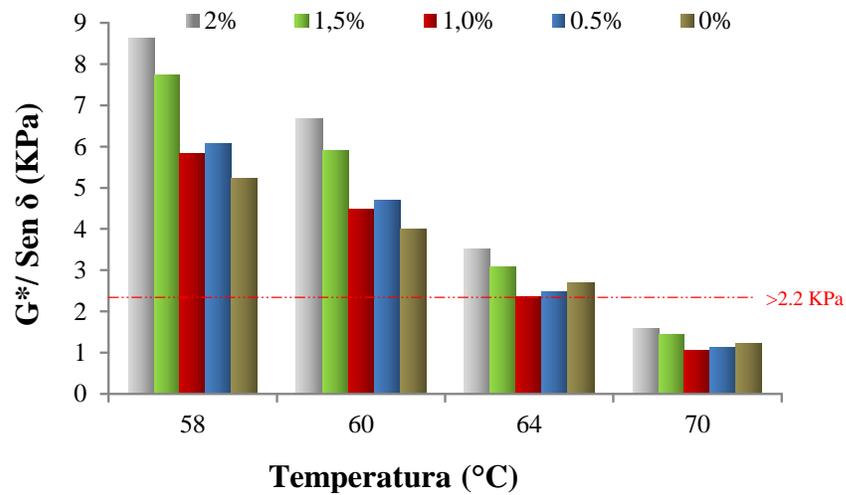


Figura 5-14 Clasificación PG para el residuo del RTFOT, modificaciones con NTC a 153 °C.

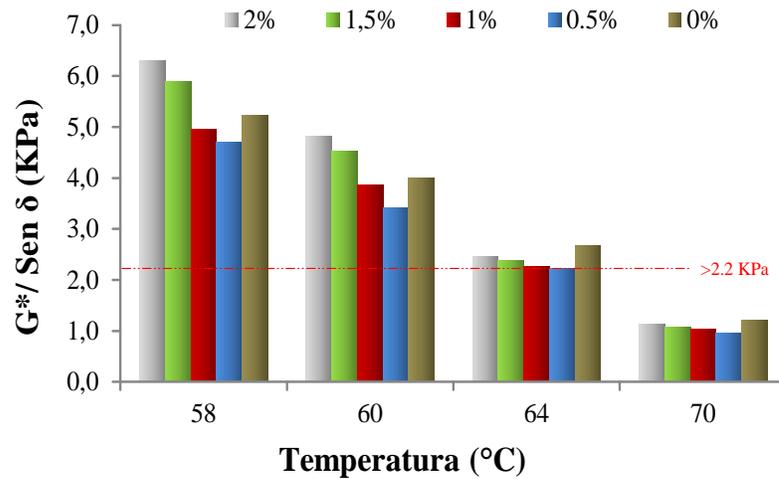


Figura 5-15 Clasificación PG para el residuo del RTFOT, modificaciones con NTC a 173°C.

De acuerdo con las Figuras 5-14 y 5-15, se aprecia una ligera susceptibilidad al envejecimiento a corto plazo, en las diferentes modificaciones con adiciones de 0.5% y 1% de NTC. Sin embargo, la magnitud de G^*/Sen aumenta conforme se incrementa el porcentaje de NTC. Nuevamente las adiciones de 2% poseen las mayores magnitudes de las modificaciones. Por otro lado, las modificaciones realizadas a 173°C, presentan menores magnitudes que las de 153°C, siendo las primeras más susceptibles ante el ahuellamiento, de acuerdo con la clasificación PG.

Se presentó una mayor desviación en la magnitud de G^*/Sen , del asfalto envejecido en el RTFOT, para la adición de 0.5% de NTC a 153°C, llegando a un 15%, sin embargo, para las demás adiciones no superó el 8%.

Para completar la clasificación PG es necesario evaluar el residuo del asfalto envejecido en el PAV, el cual arroja la mínima temperatura a la cual el asfalto puede trabajar sin sufrir fisuras asociadas con el fenómeno de fatiga, en las Figuras 5-16 y 5-17 se presentan dichos resultados.

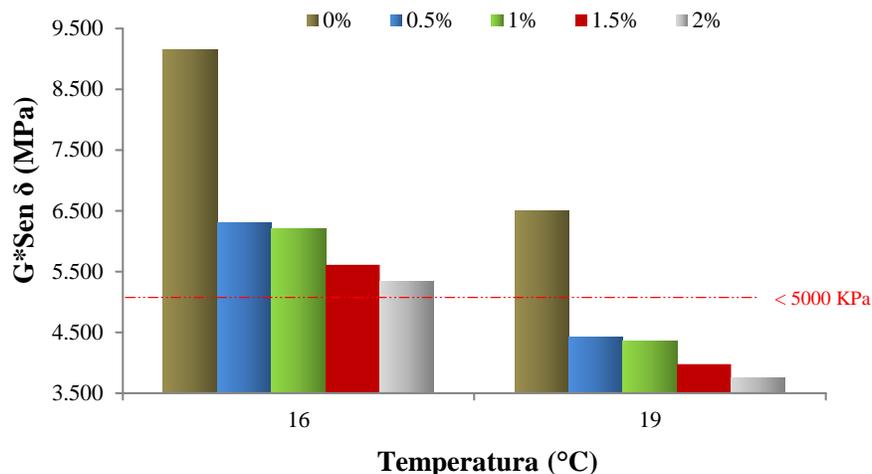


Figura 5-16 Clasificación PG del residuo de PAV para las adición de NTC a 153 °C; b) 173°C

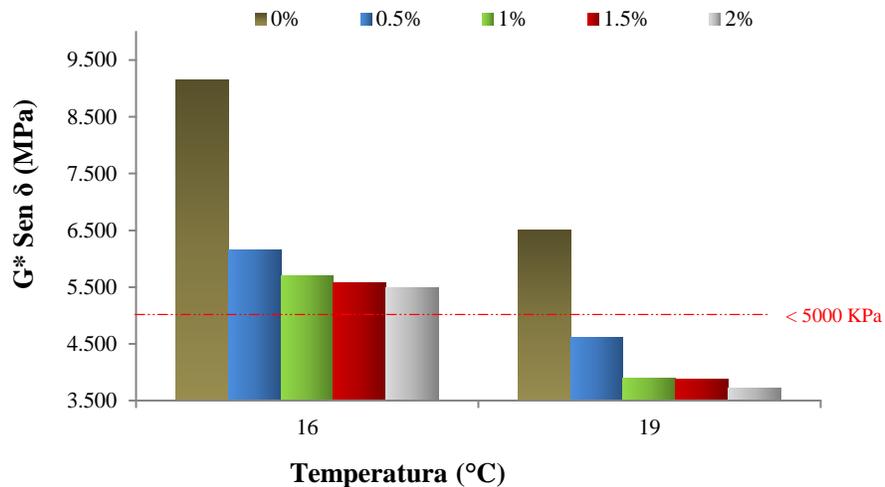


Figura 5-17 Clasificación PG, Residuo de PAV, adición de NTC a 153 °C; b) 173°C

Con base en las Figuras 5-16 y 5-17 se aprecia que la adición de NTC genera menor susceptibilidad a la fatiga y que disminuye entre mayor cantidad de NTC se adicione.

La modificación de asfaltos con NTC aumenta no solo la resistencia a deformaciones plásticas, para altas temperaturas, sino a la fatiga, para bajas temperaturas, y se corroboró con que el PG para asfaltos modificados es de 64-19, mientras que para el asfalto sin modificar es de 58-22.

La clasificación PG del asfalto colombiano 60/70, en la presente investigación, es completamente diferente a la reportada por (Atencia & Reyes, 2012), donde el PG es de 64-19, lo que demuestra la variabilidad del asfalto colombiano, y sustenta la necesidad de realizar en Colombia otro tipo de clasificación, ya que asfaltos con iguales puntos de penetración pueden tener diferentes PG.

Ángulos de fase

Aunque el ángulo de fase está definido como la relación de esfuerzo (carga del tráfico), y deformación, depende de la frecuencia y de la temperatura a la cual se evalúe. A continuación se presentan los resultados para las diferentes adiciones y tipos de envejecimiento:

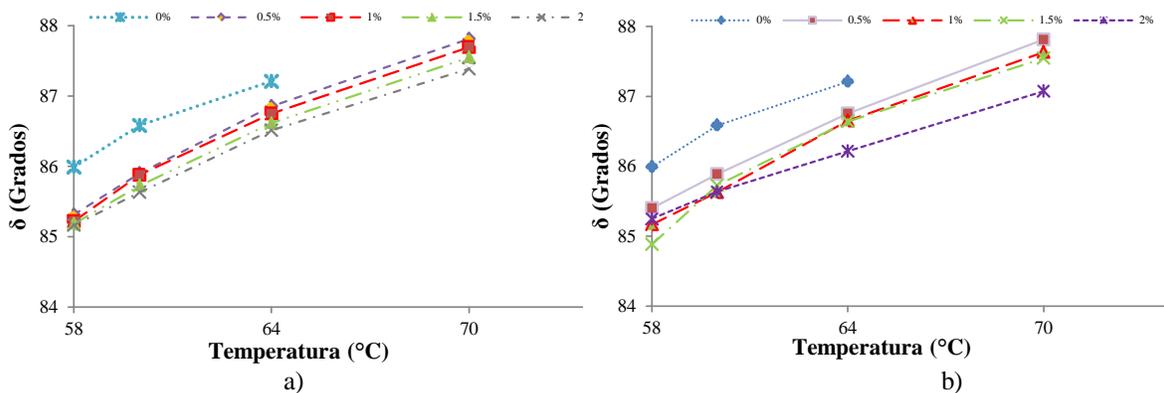


Figura 5-18 Ángulos de fase para el asfalto sin envejecer a) Adición de NTC 153 °C; b) 173°C.

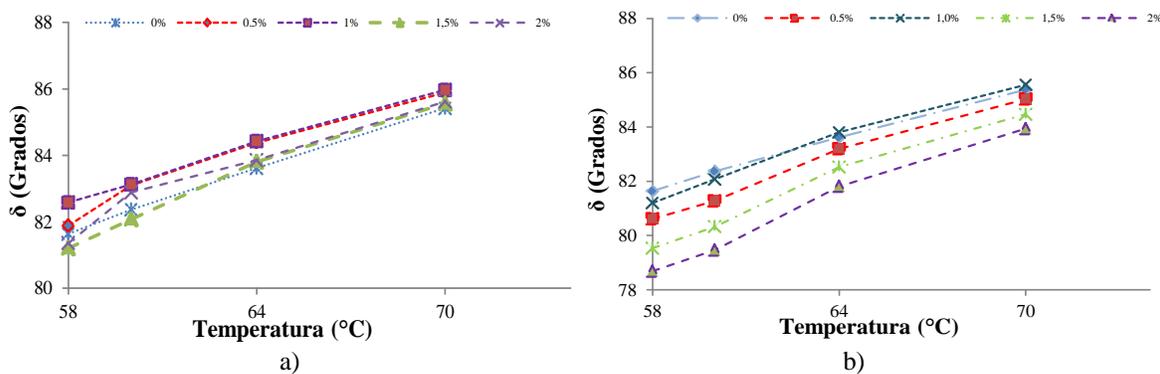


Figura 5-19 Ángulos de fase para el residuo del asfalto envejecido en el RTFOT a) adición de NTC a 153 °C; b) 173°C

Con respecto a las anteriores figuras se aprecia que cuando se adicionan NTC, se pierde cierta viscosidad en el material, aumentando su elasticidad, lo cual se representa en el decrecimiento de la magnitud del ángulo de fase.

Adicionalmente, cuando se envejece el asfalto se rigidiza, por lo que son notorias las diferencias de magnitud entre las dosificaciones sin envejecer y las que se llevaron a RTFOT, siendo menores en la ultima condición, comportamiento similar se reporta en (Xiao, Amirkhanian, & Amirkhanian, 2010) y (Amirkhanian et al., 2011).

Como aspecto a resaltar, se aprecia que a altas temperaturas, 70°C, la magnitud del ángulo de fase de las diferentes dosificaciones tiende a converger a un valor, por lo que se presentan menores diferencias que a temperaturas de 58°C y 64°C.

A bajas temperaturas, las modificaciones poseen comportamientos diferentes, cuando se adicionan los NTC a 153°C el asfalto es mas viscoso, y su magnitud se incrementa a medida que se aumenta la cantidad de NTC. Sin embargo, para el caso de las adiciones a 173°C, a mayores adiciones el asfalto tiende a rigidizarse, exhibiéndose el comportamiento para altas temperaturas, descrito anteriormente, Figura 5-20.

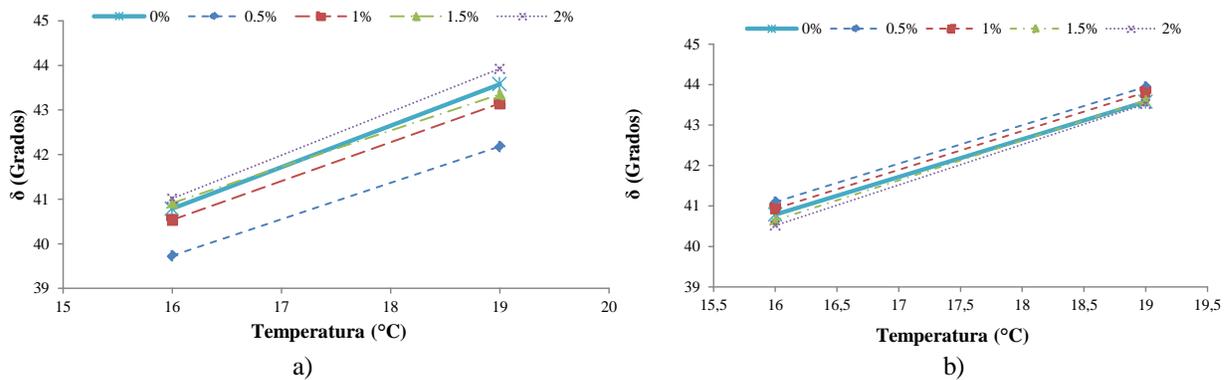
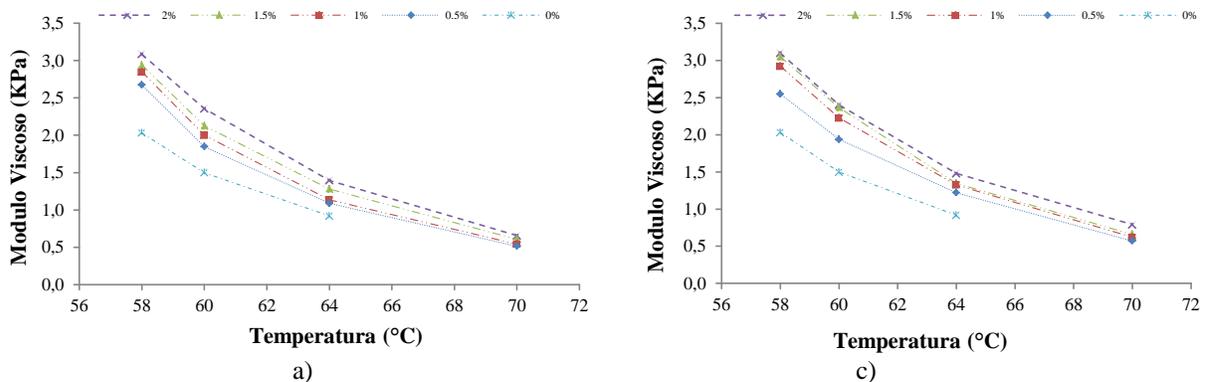


Figura 5-20 Ángulos de fase para el residuo PAV, adición de NTC a) 153 °C; b) 173°C

Modulo elástico y viscoso

En las figuras 5-21 y 5-22, se presentan los modulos elasticos y viscosos, de las diferentes modificaciones del asfalto 60/70 con NTC, envejecido en el RTFOT y sin envejecer.



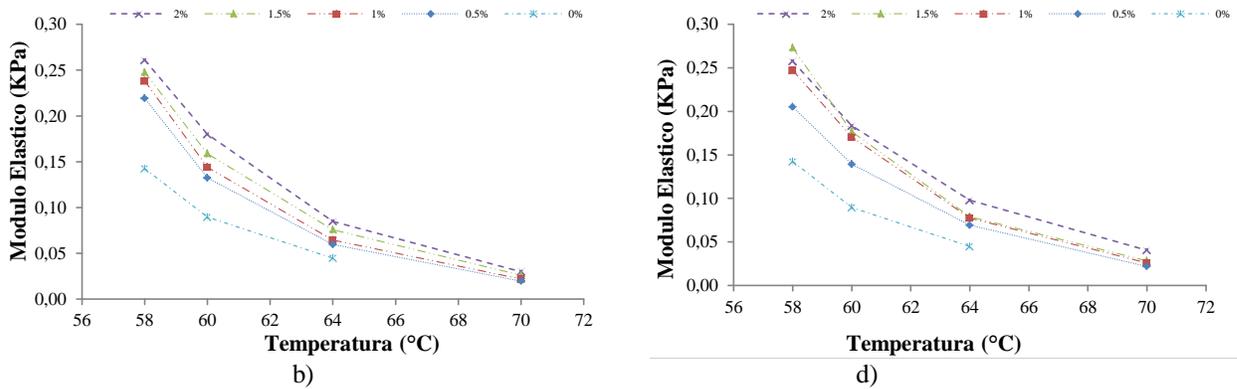


Figura 5-21 Asfalto sin envejecer con adición de NTC a) Modulo viscoso con temperatura de dosificación de 153 °C; b) Modulo elástico a 153°C; c) Modulo viscoso a 173 °C; d) Modulo elástico a 173°C

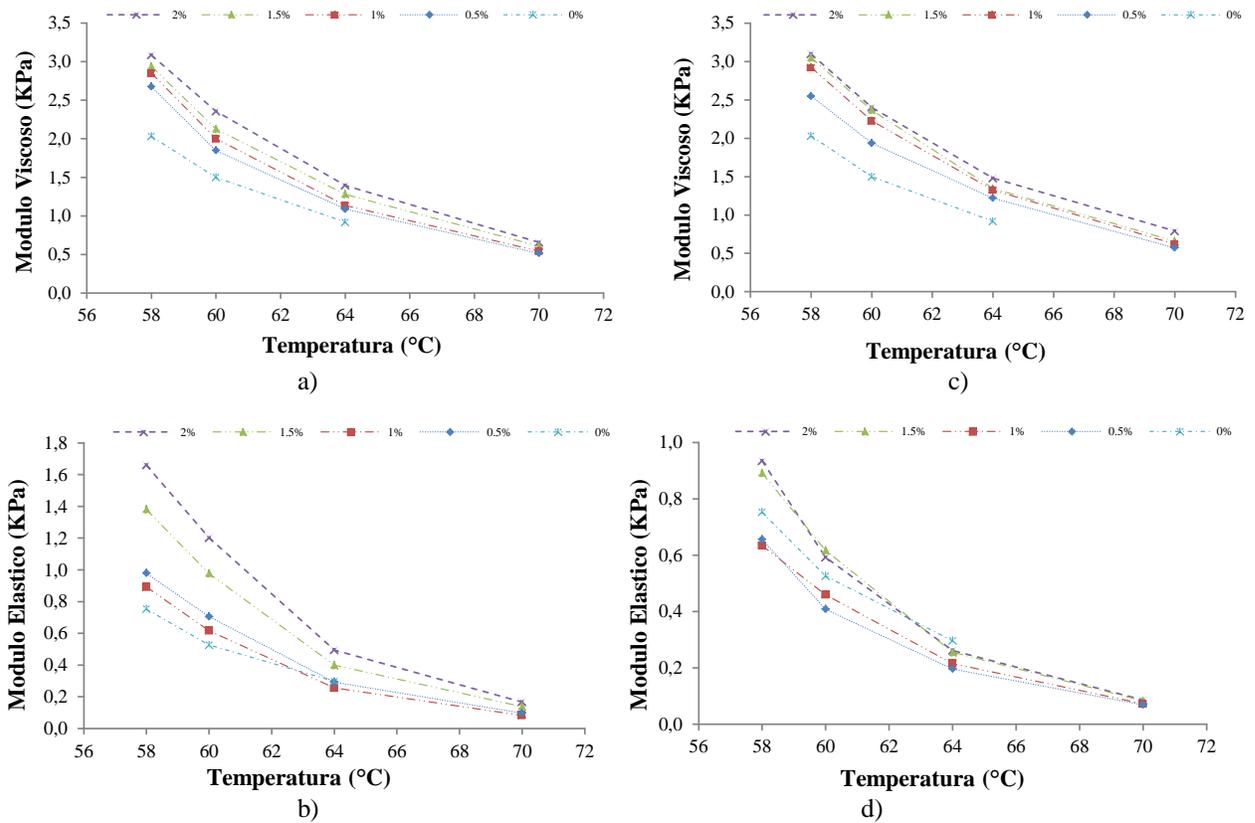


Figura 5-22 Residuo RTFOT con adición de NTC a) Modulo viscoso 153 °C; b) Modulo elástico 153°C; c) Modulo viscoso 173 °C; d) Modulo elástico 173°C.

La magnitud de los módulos elástico y viscoso se incrementa con el aumento de NTC, para todas las modificaciones, y cuando se envejece el asfalto en el RTFOT ya que al rigidizarse el asfalto por la oxidación, fenómeno de envejecimiento, se incrementa el modulo de corte,

quien es directamente proporcional al modulo elástico y viscoso, similar comportamiento se reporta por (Xiao, Amirkhanian, & Amirkhanian, 2010) y (Amirkhanian et al., 2011).

Para bajas temperaturas los NTC contribuyen a que el material presente menores módulos, haciendo que se incremente su resistencia a la fatiga, las diferencias entre las dosificaciones a 153°C y 173°C, son pocas, Figura 5-30.

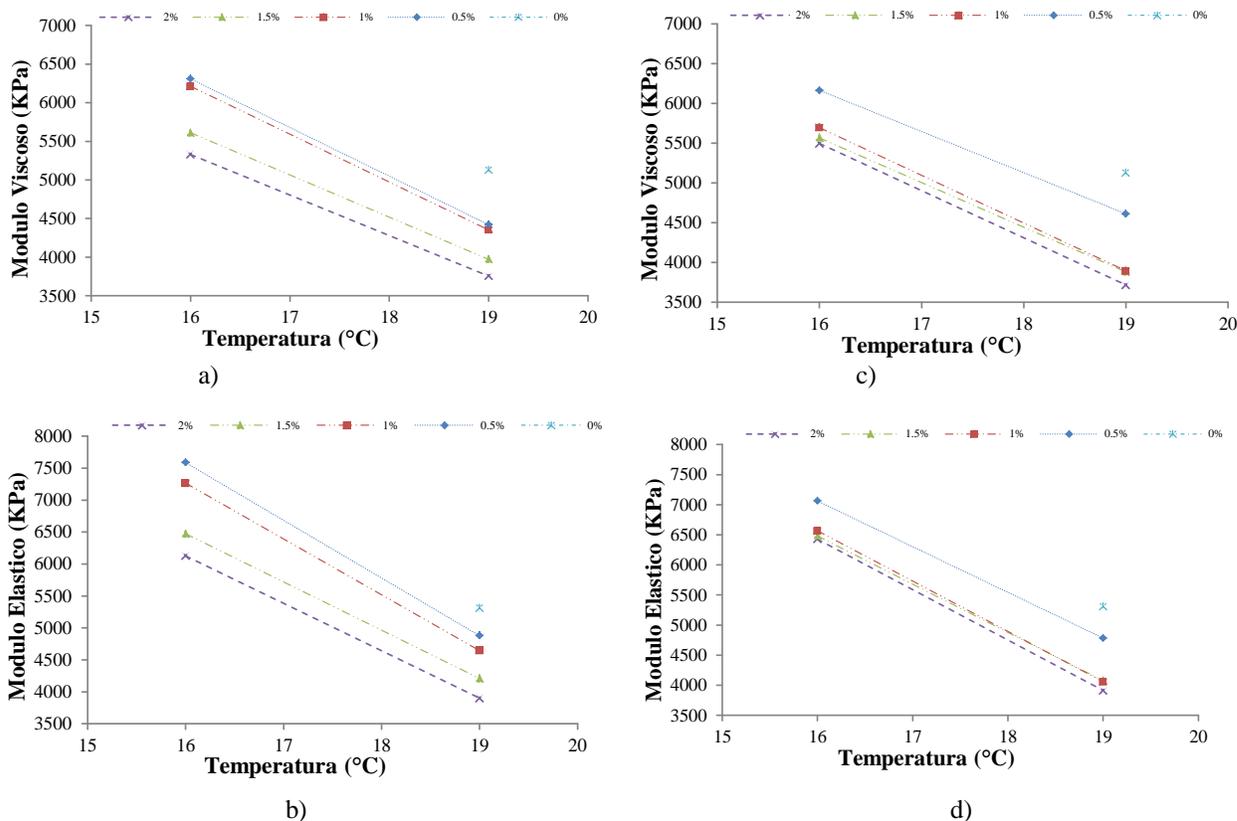


Figura 5-23. Residuo del PAV con adición de NTC a) Modulo viscoso 153 °C; b) Modulo elástico 153°C; c) Modulo viscoso 173 °C; d) Modulo elástico 173°C.

Para la elección de la modificación con mejor desempeño para ahuellamiento y fatiga se realizaron los siguientes ensayos.

MSCR

En las Tablas 5-5 y 5-6 se cuantifica la capacidad que tiene el material para recobrar su estado, después de un alivio de la misma, para esfuerzos de 0.1 KPa y 3.2 Kpa. Así como su capacidad ante un cambio los esfuerzos, R (%).

Tabla 5-5 Variables de MSCR, temperatura de dosificación 153°C

Porcentajes	R (%)	Jnr ₁₀₀	Jnr ₃₂₀₀
0%	25,81	0,33	0,37
0.5%	39%	1,41	1,76
1.5%	22%	1,30	1,58
2%	80%	0,84	1,04

A mayores adiciones de NTC se presentan menores deformaciones, el comportamiento viscoso del material disminuye, rigidizándose por la interacción entre los NTC y el asfalto, lo cual contribuye al aumento de la resistencia al ahuellamiento.

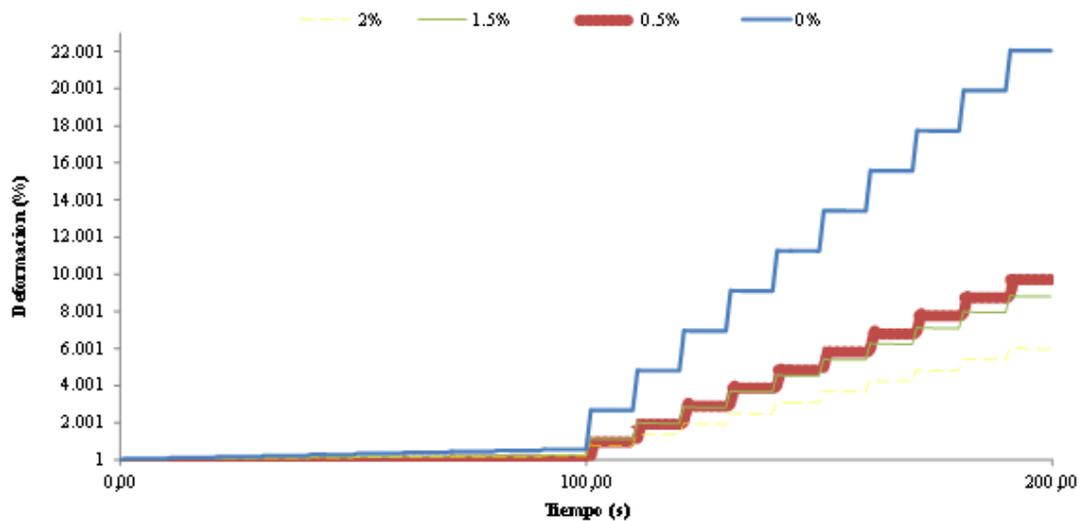


Figura 5-24 MSCR, temperatura de dosificación de 153 °C.

Tabla 5-6 Variables de MSCR, temperatura de dosificación 173°C

Porcentajes	R (%)	Jnr ₁₀₀	Jnr ₃₂₀₀
0%	25,81%	0,33	0,37
0.5%	60,37%	2,08	2,50
1%	60,60%	2,11	2,49
1.5%	74,98%	2,00	2,44
2%	65,86%	1,97	2,36

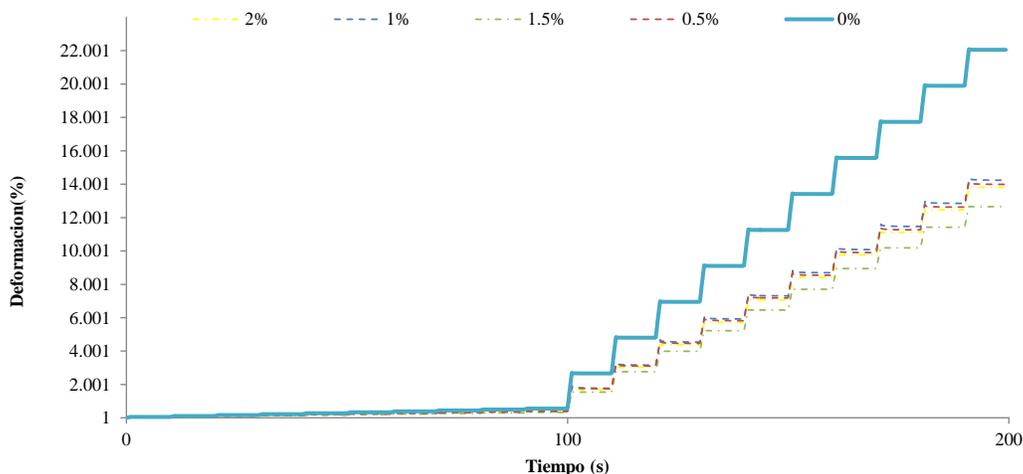


Figura 5-25 MSCR, temperatura de dosificación de 173 °C.

Aunque el comportamiento a mayores adiciones de NTC se mantiene, las dosificaciones realizadas a 153°C presentan menor susceptibilidad al ahuellamiento, que las de 173°C, por lo que su porcentaje de recuperación es más alto, la adición de 2% de NTC a 153°C generó mejor resistencia a deformaciones permanentes.

Linear Amplitude Sweep (LAS)

Para el cálculo de la vida a la fatiga del asfalto es necesario obtener los diversos parámetros que se abrevian la ecuación 7. De acuerdo con esto, con el ensayo de Frequency Sweep se calculó lo siguiente, Tabla 5-7 y 5-6:

Tabla 5-7 Valores de α y m para las modificaciones con NTC a 153°C.

Parametro	0%	0,5%	1,0%	1,5%	2,0%
α	2,994	2,958	3,068	2,995	2,994
m	0,502	0,511	0,483	0,501	0,502

Tabla 5-8 Valores de α y m para las modificaciones con NTC a 173°C.

Parametro	0%	0,5%	1,0%	1,5%	2,0%
α	2,975	2,975	2,913	3,037	3,055
m	0,506	0,506	0,523	0,491	0,487

De otra parte con los resultados del ensayo de Amplitude Sweep se obtuvieron los siguientes parámetros, Tablas 5-9 y 5-10:

Tabla 5-9 Valores de C_0 , C_1 y C_2 para las modificaciones con NTC a 153°C.

Parametro	0,0%	0,5%	1,0%	1,5%	2,0%
C_0	4,40	4,33	8,09	6,03	4,17
C_1	0,02	0,01	0,00	0,09	0,01
C_2	0,72	0,77	0,78	0,44	0,74

Tabla 5-10 Valores de C_0 , C_1 y C_2 para las modificaciones con NTC a 173°C.

Parametro	0,0%	0,5%	1,0%	1,5%	2,0%
C_0	4,400	4,658	4,709	3,568	4,828
C_1	0,016	0,006	0,021	0,004	0,012
C_2	0,724	0,734	0,589	0,764	0,647

Con base en los anteriores resultados se calculo la vida a la fatiga para las diferentes modificaciones, los valores de A, y el exponente B tienen las siguientes magnitudes:

Tabla 5-11 Constantes para el cálculo de la vida a la fatiga, de las modificaciones a 153°C.

Variable	0%	0,5%	1%	1,5%	2,0%
A	4,024E+07	5,712E+07	7,971E+08	1,102E+09	1,210E+10
B	-5,916E+00	-5,988E+00	-6,137E+00	-5,916E+00	-5,989E+00

Tabla 5-12 Constantes para el cálculo de la vida a la fatiga, de las modificaciones a 173°C.

Variable	0%	0,5%	1%	1,5%	2,0%
A	4,024E+07	7,299E+09	2,450E+09	6,579E+09	1,096E+10
B	-5,916E+00	-5,950E+00	-5,826E+00	-6,110E+00	-6,073E+00

De acuerdo con los valores presentes en las Tablas 5-11 y 5-12, se concluye que la adición de NTC a 173°C presenta valores más altos de vida a la fatiga a pequeñas deformaciones, ya que en este rango la constante A es el valor de mayor impacto. Sin embargo, cuando se incrementan la deformación, el valor del exponente B es quien controla el comportamiento.

En las Figuras 5-26 y 5-27 se aprecia que tienden a ser similares las pendientes para las diferentes adiciones, sin embargo para las modificaciones de 0,5 % 1% a 153°C y 1,5% y 2% a 173°C la pendientes tienden a ser mayores, debido a que el exponente B posee una magnitud negativa mayor, Tablas 5-9 y 5-10.

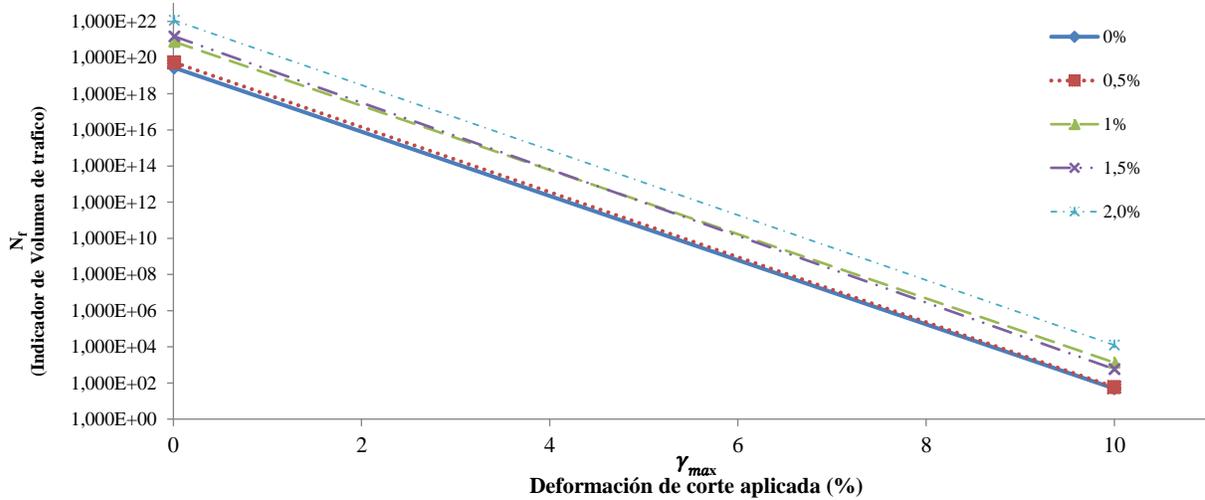


Figura 5-26. N_f vs γ_{max} , para modificaciones de asfalto a 153°C

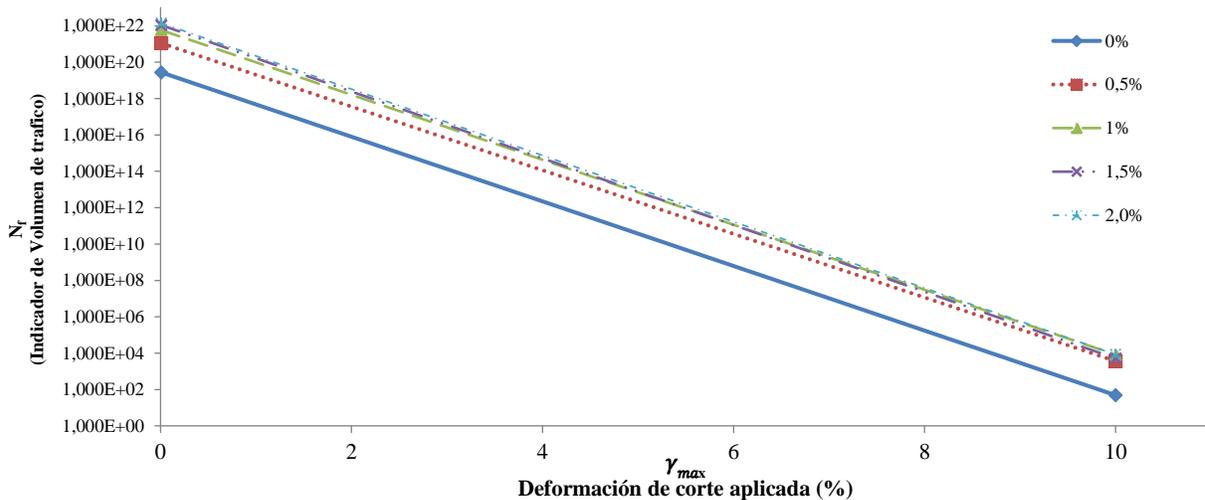


Figura 5-27. N_f vs γ_{max} , para modificaciones de asfalto a 173°C

Se eligió la modificación de 2% NTC a 153°C, ya que tiene la mayor magnitud de A de todas las modificaciones, Tablas 5-9 y 5-10, y la magnitud B es incluso mayor que la de 1% a 153°C y 1.5% a 173°C, lo genera una mayor resistencia a la fatiga sobre todo en grandes deformaciones.

Una vez se elegida la modificación de asfalto con NTC que presentó mayor resistencia a ahuellamiento y a fatiga, se procede a obtener las variables para su correspondiente mezcla, con los agregados pétreos y el llenante mineral, para lo cual se presentan los siguientes resultados:

Viscosidad Brookfield

Según diseño SUPERPAVE la temperatura de mezcla se obtiene para rangos de viscosidad entre 0.15 Pa·s–0.19 Pa·s, mientras que para valores entre 0.25 Pa·s -0.31Pa·s, se define la temperatura de compactación.

En la Tabla 5-13 se aprecia que en todas las temperaturas evaluadas el asfalto modificado con NTC es mas viscoso con respecto al convencional, puesto que se aumenta la rigidez ante la adición de NTC, lo que genera menor susceptibilidad al ahuellamiento, similar comportamiento se presenta en los estudios de (Xiao, Amirkhanian, & Amirkhanian, 2010) y (Amirkhanian et al., 2011).

Tabla 5-13. Porcentaje de aumento de la viscosidad para la mezcla modificada con respecto a la convencional.

T°C	Asfalto 60/70 Viscosidad (Pa*s)	Asfalto modificado con NTC Viscosidad (Pa*s)	Relación Asfalto modificado con NTC/(60/70)
100	3,25	-	
110	1,56	1,87	20%
120	0,84	0,90	6%
135	0,36	0,49	35%
150	0,19	0,22	14%
165	0,10	0,11	8%

A continuación se presenta la función que describe el cambio de viscosidad ante incrementos de temperatura, de los asfaltos 60/70 y modificado con 2% NTC a 153°C:

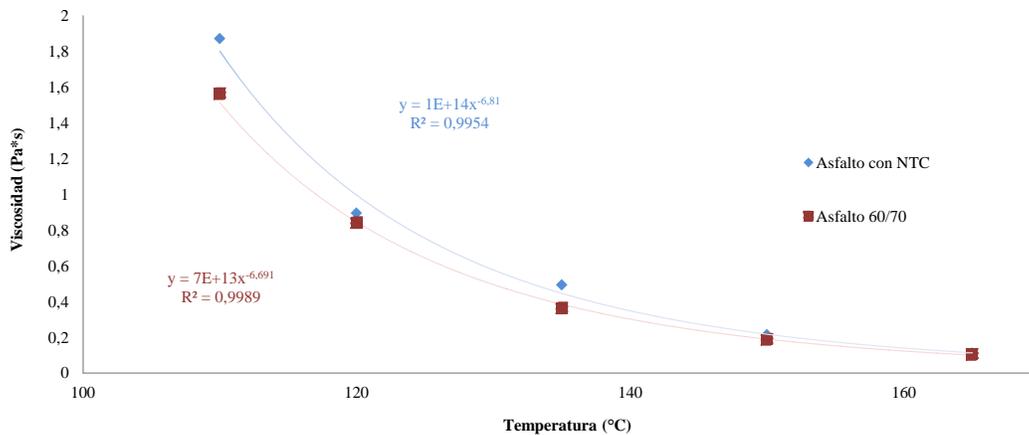


Figura 5-28. Curva Reológica del asfalto 60/70 con y sin modificar con NTC.

En la figura 5-28 se aprecia que el asfalto modificado posee magnitudes de viscosidad mayores que el convencional, sin embargo después de los 145°C se reducen, ya que la viscosidad tiende a un mismo valor.

Para simular el comportamiento de la función se realiza una regresión potencial, que es la que mejor ajuste tiene, y se calculan las temperaturas de mezcla y de compactación.

Para el asfalto convencional las temperaturas se encuentran entre 155°C-150°C y 144°C - 140°C, respectivamente. Mientras que la temperatura de mezcla para el asfalto modificado, es de 164°C-152°C y la de compactación de 147°C-158°C.

Si bien la temperatura de mezcla del asfalto modificado tiene una alta magnitud no derivaría en procesos de envejecimiento, asociado a pérdida de fracciones volátiles, además el rango de la temperatura de mezcla abarca incluso la temperatura del asfalto convencional, por lo que no se derivarían incrementos en los costos asociados a incrementos de temperatura.

5.2.3 Caracterización Física.

Los resultados obtenidos para el asfalto 60/70 modificado con NTC y convencional cumplieron con todos los parámetros contemplados en la normativa colombiana, ver Tabla 5-14.

Tabla 5-14 Rangos y resultados para los ensayos físicos al asfalto 60/70 y modificado, a 153°C con 2% NTC.

ENSAYO	NORMATIVA	Especificación para el asfalto 60/70		Asfalto 60/70	Asfalto modificado
		Mínimo	Máximo		
Penetración	I.N.V.E-706	60 mm 40 mm ¹	70 mm	67 mm	70 mm
Ductilidad	I.N.V.E-702 I.N.V.E-742 ¹	100 cm 30 cm ¹	-	>135cm	72 cm
Punto de ablandamiento	I.N.V.E 712	-	-	50,9	56,15
Índice de penetración	I.N.V.E-724	-1	+1	-0,26	1,10
Punto y llama de inflamación	I.N.V.E-709	230°C	-	282.2°C /304.4°C	326,66°C /348.88°C
Gravedad Especifica	I.N.V.E-707	-	-	1,018	1,026
Pérdida de masa por calentamiento en película delgada en movimiento	I.N.V.E-720	-	1%	0,72%	0,92%
Penetración del residuo luego de la pérdida por calentamiento en % de la penetración original.	I.N.V.E-712	52	-	53	55
Incremento en el punto de ablandamiento luego de la pérdida por calentamiento en película delgada en movimiento	I.N.V.E-706	-	5	3,1	2,35

¹:Asfalto modificado.

El asfalto modificado con NTC presenta una magnitud de penetración mayor que el asfalto sin modificar, por lo que la interacción entre los NTC contribuye a una disminución de la consistencia del asfalto.

Según normativa colombiana el menor valor de ductilidad para asfaltos modificados con polímeros, se encuentra de 15 cm o 30 cm, con el fin de garantizar cierta adherencia entre el asfalto y el agregado pétreo y el llenante mineral, si bien la magnitud para el asfalto modificado es menor, no es lo suficientemente baja para generar problemas de adherencia.

Los resultados del punto de ablandamiento corroboran la disminución de la susceptibilidad a la temperatura que tiene el asfalto modificado con NTC, con respecto al asfalto sin modificar, presentando una diferencia a fluir de 6°C.

El índice de penetración para el asfalto modificado representa el comportamiento de un material con poca susceptibilidad a la temperatura, que presenta cierta elasticidad y tixotropía, propiedad de algunos fluidos, que disminuyen su viscosidad cuando se les aplica esfuerzos de corte, y cuyo comportamiento se asemeja a de los asfaltos envejecidos (INVIAS, 2007). El cambio del índice de penetración sugiere una formación de esqueleto interno en el asfalto, el cual soporta los cambios que el asfalto pueda sufrir con el cambio de temperatura.

El asfalto modificado posee un incremento en su peso específico de 0,82% con respecto al original, si bien se generaría un ahorro del asfalto cuando se emplee en la mezcla, dado su bajo cambio, tendría a ser despreciable.

La temperatura a la cual se genera la llama en el asfalto modificado es superior un 15,8%, con respecto del asfalto original, así mismo, la temperatura de propagación, punto de ignición, presenta un aumento del 14,6%.

Con base en lo anterior, la adición de NTC aumenta la resistencia a la combustión, lo que contribuye en un incremento en la seguridad, en las zonas de almacenamiento de las plantas asfálticas tanto para las instalaciones como para el personal.

En el asfalto modificado con NTC es mayor la pérdida de partículas volátiles, cuando se envejece en el RTFOT, ya que como se aprecia en los análisis de fraccionamiento SARAs, con la adición de NTC se generan mayor cantidad de partículas de bajo peso molecular, las cuales son más propensas a volatilizarse.

Análisis de Fuerza atómica

Con el fin de complementar los análisis físicos, se realizó el análisis de microscopía de fuerza atómica (AFM), en donde se obtuvo la distribución espacial de los NTC en el asfalto, para diferentes adiciones, Figura 5-29.

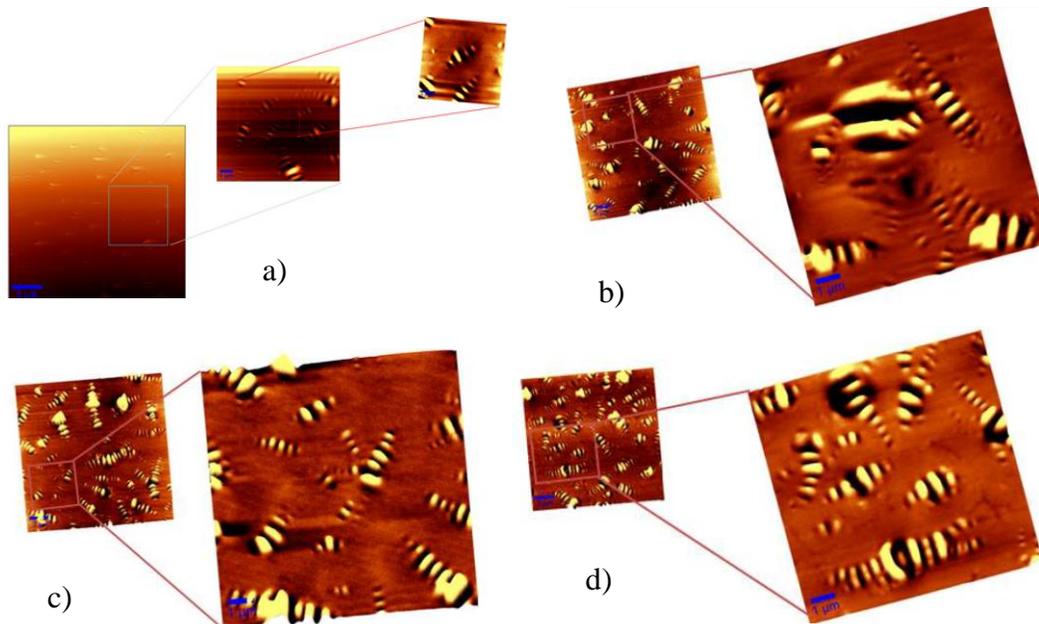


Figura 5-29. Acercamiento en AFM imagen en 3D a) asfalto modificado con 0.5% NTC a 153°C; b) 1% NTC a 153°C; a) 1,5% NTC a 173°C; b) 2% NTC a 753°C.

Se destaca que las acumulaciones, formas de abejas y /o cambios de topografía en el asfalto, se encuentran lo suficientemente espaciadas, por lo que los parámetros de dosificación, temperatura velocidad y tiempo de la homogenización, generaron resultados satisfactorios.

5.3 TERCERA ETAPA

Esta etapa comprende la caracterización dinámica de la mezcla asfáltica MDC-2, convencional, y modificada con 2% de NTC, a 153°C, a continuación se presentan los diferentes resultados:

5.3.1 Ahuellamiento

En las Figuras 5-30 y 5-31 se presentan los resultados del ensayo de ahuellamiento, para la mezcla asfáltica MDC-2, con y sin adición de NTC.

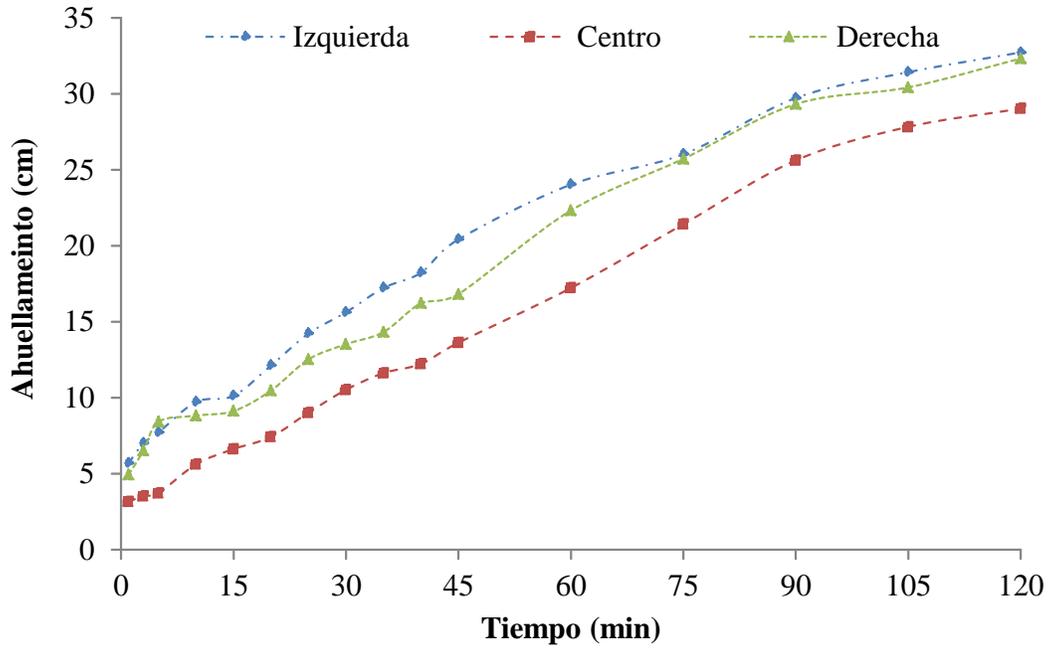


Figura 5-30. Curva de deformación para los distintos puntos de medición de la mezcla asfáltica MDC-2 modificada con NTC.

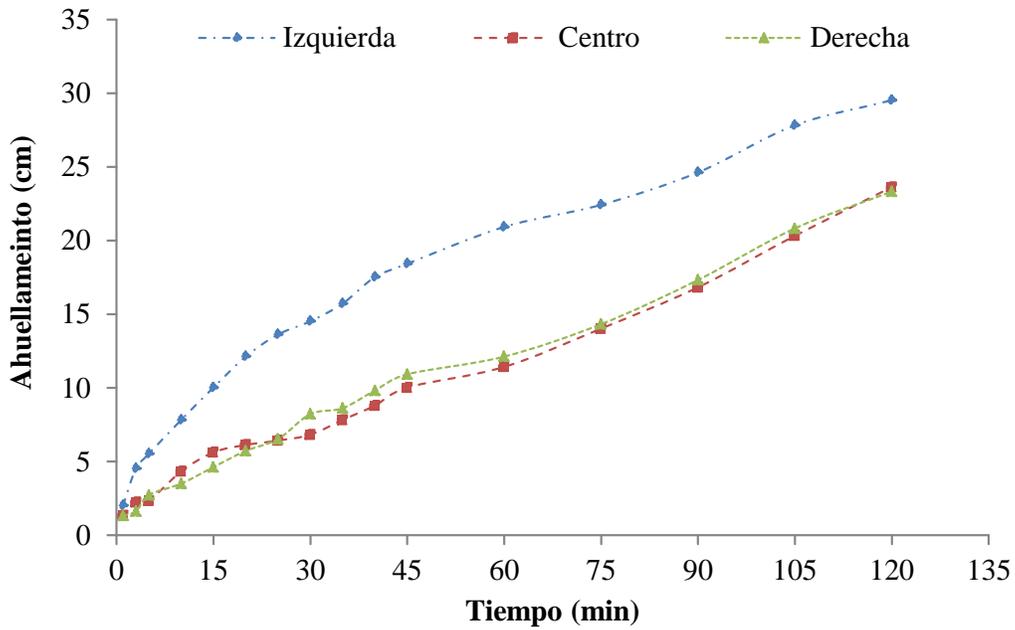


Figura 5-31. Curva de deformación para los distintos puntos de medición de la mezcla asfáltica MDC-2 modificada con NTC.

Con base a las anteriores graficas se aprecia que el extremo izquierdo de las panelas, es quien sufre mayor deformación vertical, mientras que la parte central presenta cierta resistencia, esto pudiera estar sustentado en que el equipo apoya más el eje sobre esta zona, derivando mayores deformaciones.

Una vez calculado el promedio de deformaciones se aprecia que la mezcla modificada con NTC, presenta mayor resistencia, y que sus deformaciones verticales son menores que la mezcla convencional, Figura 5-32.

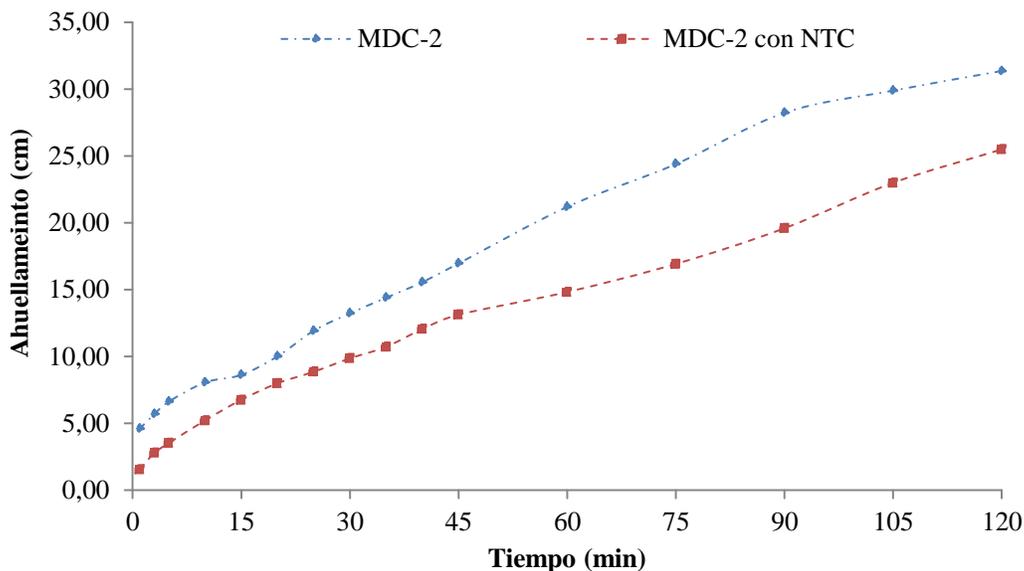


Figura 5-32. Curva los promedios de deformación a) Mezcla asfáltica convencional b) Mezcla asfáltica modificada.

En la Tabla 5-15 se presentan los porcentajes de reducción de ahuellamiento, para la mezcla asfáltica modificada, con relación a la convencional.

Tabla 5-15. Porcentaje de reducción de ahuellamiento para la mezcla modificada con respecto a la mezcla sin modificar.

Tiempo (min)	Mezcla MDC-2 Deformación (cm)	Mezcla con NTC Deformación (cm)	Relación Mezclas NTC/MDC-2
1	4,60	1,55	66%
3	5,69	2,79	51%
5	6,62	3,52	47%
10	8,05	5,21	35%
15	8,62	6,75	22%
20	10,00	7,99	20%
25	11,92	8,85	26%
30	13,22	9,85	25%
35	14,39	10,72	25%
40	15,55	12,05	23%
45	16,95	13,12	23%
60	21,19	14,82	30%
75	24,39	16,92	31%
90	28,22	19,59	31%
105	29,89	22,99	23%
120	31,35	25,49	19%

Cuando el ensayo finaliza las deformaciones verticales en la mezcla modificada se reducen alrededor de un 19%, adicionalmente la disminución del espesor es inferior a la mitad del espesor inicial, por lo que la mezcla modificada no alcanza la falla, mientras que la convencional entre los 75 y 90 min, ya se encuentra fallada, por lo que sus deformaciones tienden a estabilizarse.

La adición de NTC mejora la resistencia al ahuellamiento, tanto en el tiempo, como en la disminución de las deformaciones plásticas, y el promedio de reducciones es cercano al 31%.

De acuerdo con la norma I.N.V. E – 756 se comparan las velocidades de deformación, para los intervalos estipulados, ver Tabla 5-16.

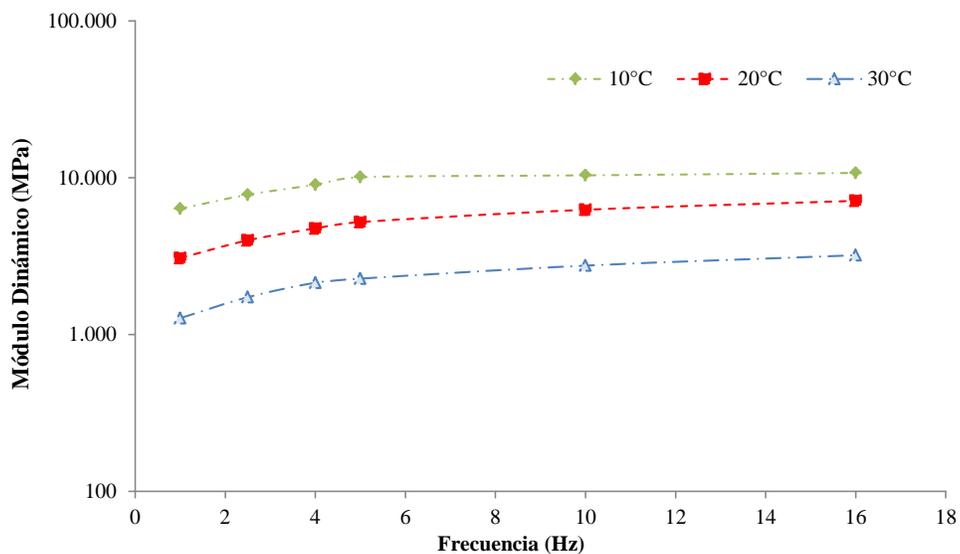
Tabla 5-16. Velocidades de deformación (mm/min) para las diferentes mezclas.

Velocidad	Mezcla MDC-2	Mezcla con NTC
V _{30/45} (mm/min)	0,25	0,22
V _{75/90} (mm/min)	0,26	0,18
V _{105/120} (mm/min)	0,10	0,17

Para la velocidad de V30/45 la mezcla convencional posee magnitudes mayores que la modificada, lo que sugiere mayores deformaciones, este comportamiento también ocurre para velocidades de V75/90, sin embargo, para el ultimo intervalo de velocidad, dado que la muestra de la mezcla convencional experimenta una deformación constante, su velocidad tiende a 0, mientras que la mezcla modificada se sigue deformando.

5.3.2 Modulo Dinámico

En las Figuras 5-33 y 5-34 se muestran los módulos dinámicos obtenidos de cada combinación de frecuencia, aplicación de carga, y temperatura, para las mezclas asfálticas convencional y la modificada, con 2% NTC, por peso de asfalto.

**Figura 5-33.** Módulos Dinámicos de la mezcla asfáltica MDC-2.

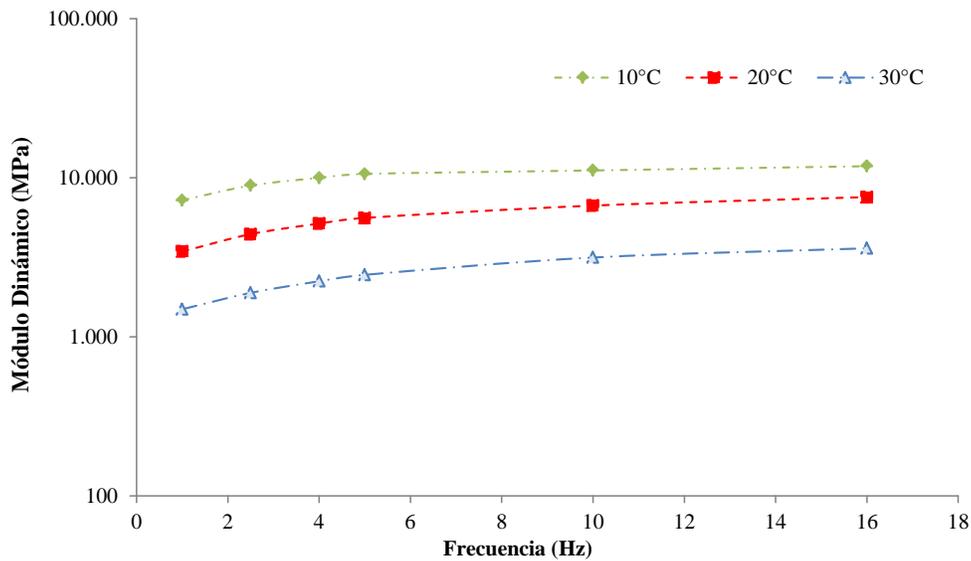


Figura 5-34. Módulos Dinámicos de la mezcla asfáltica MDC-2 modificada con NTC.

De acuerdo con los resultados anteriormente expuestos, la variación de la temperatura y la frecuencia generan cambios en las magnitudes del módulo, decreciendo a temperaturas y frecuencias altas, y aumentando a bajas temperaturas y tiempos cortos de aplicación.

Una vez se comparadas las diferentes magnitudes del módulo, para las distintas condiciones de temperatura y frecuencia, se aprecia que la adición de NTC al asfalto mejora la rigidez de la mezcla asfáltica, aumentándola en un promedio de 10%, 9% y 11%, para temperaturas de 10°C, 20°C y 30°C respectivamente, ver Tabla 5-17.

El aumento de la rigidez es mayor incluso cuando existen condiciones más críticas, de temperatura y frecuencia, por lo que la adición de NTC disminuye la susceptibilidad a la temperatura de la mezcla asfáltica.

Tabla 5-17. Comparación de los módulos dinámicos, de las mezclas convencionales y modificadas con NTC.

Temperatura (°C)	Frecuencia (Hz)	Mezcla MDC-2	Mezcla con NTC	Relación Mezclas NTC/MDC-2
10	1	6.346	7.224	14%
	2,5	7.790	8.931	15%
	4	9.025	9.989	11%
	5	10.078	10.570	5%
	10	10.358	11.120	7%
	16	10.732	11.823	10%
20	1	3.076	3.439	12%
	2,5	3.989	4.421	11%
	4	4.754	5.154	8%
	5	5.212	5.589	7%
	10	6.248	6.684	7%
	16	7.121	7.561	6%
30	1	1.272	1.491	17%
	2,5	1.730	1.891	9%
	4	2.139	2.235	4%
	5	2.273	2.453	8%
	10	2.752	3.153	15%
	16	3.205	3.602	12%

5.3.3 Fatiga

A continuación se presentan los diferentes niveles de esfuerzos aplicados a las muestras, junto con la cantidad de ciclos soportados hasta su falla, para las mezclas asfálticas convencional y modificada con NTC.

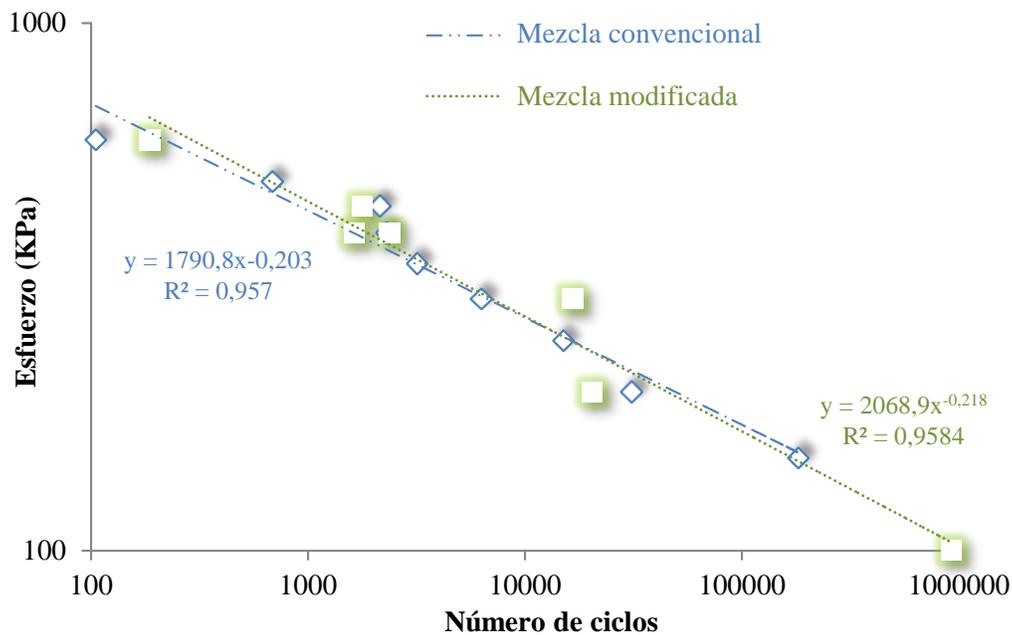


Figura 5-35. Ley de fatiga en NAT para la mezcla asfáltica MDC-2 convencional y modificada con NTC.

De la figura 5-35 es importante analizar dos parámetros, quienes constituyen la vida a la fatiga de las mezclas asfálticas, el primero, que se define como el valor de esfuerzo a un millón de ciclos (σ_6), y el segundo, como la pendiente de la ley de fatiga “b”.

De acuerdo con las regresiones consignadas en la Figura 5-35, la pendiente de la ley de fatiga para la mezcla convencional, tuvo un valor de -0,218, y el valor de esfuerzo para un millón de ciclos de carga (σ_6) fue de 101,79 MPa, mientras que para la mezcla asfáltica modificada, los valores obtenidos fueron -0,203 y 108,4, respectivamente.

Con el fin de comparar la resistencia a la fatiga de las mezclas asfálticas, modificada y convencional, se evaluaron los niveles de esfuerzo aplicados que tienen en común, Tabla 5-18.

Tabla 5-18. Comparaciónn de la vida a la fatiga mezcla modificada y convencional.

Esfuerzo (KPa)	Mezcla MDC-2 Numero de Ciclos	Mezcla con NTC Numero de Ciclos	Relación Mezclas NTC/MDC-2
200	31016	20436	151,8%
300	6306	16576	-38,0%
400	2296	1636	140,3%
450	2136	1776	120,3%
600	105	186	-56,5%

Los ciclos o repeticiones obtenidos a partir de la vida a la fatiga en el equipo NAT, bajo esfuerzo controlado, presentan un incremento promedio cercano al 63,6 % en la mezcla modificada con NTC.

6. CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos en el presente trabajo de grado y con base en los objetivos planteados, se concluye lo siguiente:

1. En la obtención de los NTC mediante la descomposición de metano empleando catalizadores obtenidos por autocombustión, se presenta la mayor actividad usando el material de Ni-Cu-Al y metano sin diluyente bajo régimen isotérmico a 700 °C durante 3 h. Para estas condiciones, se generó una producción de g NTC/g catalizador de 6,17, incluyendo las pequeñas partículas de catalizador y de carbón amorfo que quedan después del proceso de síntesis.
2. Las micrografías tomadas mediante SEM y TEM revelaron partículas de NiO embebidas en los NTC, incluso después de la purificación con HNO₃, adicional a esto, se aprecia que el crecimiento de los NTC es desde la base del sitio activo. La distribución y ordenamiento de los NTC es aleatoria, la media de los diámetros externos y de la longitud se encuentran del orden de 44 nm y 237,1 nm, y de acuerdo con la orientación de los átomos de carbonos, se genera una morfología de tipo bamboo.
3. A partir de los análisis RAMAN se determinó que los NTC son de pared múltiple con un alto grado de grafitización, así como de cierta porción de carbono amorfo.
4. La caracterización química de los asfaltos con y sin modificar (0,5; 1,5 y 2 % en peso con NTC) mediante FTIR, RMN y fraccionamiento SARA indicó que durante el proceso de homogenización y para los diferentes parámetros de temperatura y cantidad de NTC, no se generan procesos de envejecimiento por oxidación del asfalto.
5. La clasificación PG para las diversas adiciones de NTC es PG 64-19, mientras que para el asfalto original es de PG 58-22.

6. El ángulo de fase cuando se evalúa a altas temperaturas decrece con la adición de NTC, para todas las adiciones, así como cuando el asfalto se envejece en el RTFOT, debido a que su componente viscoso disminuye, generando menor susceptibilidad a deformaciones permanentes. A bajas temperaturas se presentan comportamientos diferentes, las adiciones de 0.5% y 1%, a 153°C, generan una disminución del ángulo de fase, sin embargo a 173°C, aumentan la magnitud del mismo, haciendo estas condiciones más desfavorables que las originales.
7. Con la adición de los NTC y el envejecimiento en el RTFOT, los módulos elástico y viscoso evaluados a altas temperaturas se incrementan, ya que se aumenta la rigidez, lo que origina un incremento en el módulo de corte. En el caso de bajas temperaturas, los NTC contribuyen a que se reduzcan las magnitudes de los módulos, lo que disminuye la susceptibilidad a la fatiga. Las diferencias son mínimas entre las dosificaciones realizadas a 153 y 173°C.
8. La caracterización física del asfalto sin modificar y modificado con NTC (2 % peso), mediante los ensayos de penetración, ductilidad, peso específico, viscosidad, punto de ablandamiento y punto de inflamación, se encuentran dentro del rango admisible según normativa colombiana, por lo que no se requerirá agentes externos, que mejoren dichas características.
9. La mezcla asfáltica modificada con NTC (2 % en peso) presenta una reducción en el ahuellamiento del 19 % para el tiempo final del análisis. El promedio de reducciones en las deformaciones es cercano al 31%, por lo que la adición de NTC incrementa la resistencia a las deformaciones permanentes y reduce la susceptibilidad a los deterioros asociados.
10. La adición de NTC (2 % en peso de asfalto), genera un aumento en todas las magnitudes de los módulos dinámicos, y su porcentaje promedio de incremento fue mayor a temperaturas más elevadas, lo que contribuye a la estabilidad de la mezcla

asfáltica, incluso en condiciones desfavorables, disminuyendo su susceptibilidad a la temperatura.

11. Para la mezcla asfáltica MDC-2 modificada con NTC la resistencia a la fatiga aumenta respecto a la mezcla convencional. Se aprecian mayores diferencias para niveles de esfuerzo bajos, 200 (KPa), donde se presentan aumentos en la resistencia de la mezcla modificada de 151,8%, los resultados en promedio son superiores para esta en un 63,6%. La pendiente de la ley de fatiga disminuyó un 6,88%, mientras que el esfuerzo para un millón de ciclos de carga (σ_6) aumentó un 6,49% con respecto a la mezcla convencional.

12. Los NTC se pueden emplear para mejorar las propiedades reológicas del asfalto, aumentar el grado de desempeño, disminuir la susceptibilidad a la fatiga. Adicionalmente, en mezclas asfálticas, la adición de NTC (2% en peso) aumenta la resistencia al ahuellamiento y a la fatiga, así como la rigidez, asociada al módulo dinámico, lo que contribuye a un incremento en la vida útil de la estructura, y por tanto un ahorro económico.

7. RECOMENDACIONES

Con base en la experiencia adquirida en el presente trabajo de grado, se realizan las siguientes recomendaciones para investigaciones futuras:

1. Realizar estudios de variaciones en el flujo del gas reactivo durante la descomposición de metano, con el fin de obtener mayores relaciones de g NTC/g catalizador, y que estén no tengan grandes diferencias entre ensayos.
2. Realizar la caracterización elemental del material presente después de la síntesis de los NTC, con el fin de evaluar la cantidad y el tipo de compuesto obtenido bajo este proceso, así como, la de los diferentes catalizadores para controlar las variables dentro del proceso de síntesis de NTC. Adicionalmente, se debe complementar el lavado con diferentes reactivos, con el fin de retirar totalmente el residuo de las partículas de catalizador que queden presentes después del proceso de síntesis.
3. Dado que el proceso de descomposición de metano contempla la producción de Hidrogeno es importante cuantificarlo para determinar la real potencialidad económica del proceso.
4. Realizar análisis de High Resolution TEM, con el fin de cuantificar el número de paredes que poseen los NTC sintetizados y observar detalladamente su estructura.
5. Aunque en el asfalto modificado se presentan mejoras en la fatiga, dichas mejoras no se extrapolan en la la mezcla asfáltica, donde su comportamiento es levemente superior a la mezcla convencional, por lo que se recomiendan mayores controles a los agregados, ya que tienen mucha heterogeneidad.
6. Evaluar la ley de la fatiga de la mezcla asfáltica modificada, en el banco de fatiga para probetas trapezoidales, con el fin de realizar correlaciones con los resultados obtenidos en el NAT.

8. BIBLOGRAFIA

- Abdel Salam, M., Gabal, M. A., & Obaid, A. Y. (2011). Preparation and characterization of magnetic multi-walled carbon nanotubes/ferrite nanocomposite and its application for the removal of aniline from aqueous solution. *Synthetic Metals*.
- Ajayan, P. M., Ebbesen, T. W., Ichihashi, T., Iijima, S., Tanigaki, K., & Hiura, H. (1993). Opening carbon nanotubes with oxygen and implications for filling.
- Amirkhanian, A. N., Xiao, F., & Amirkhanian, S. N. (2011). Evaluation of high temperature rheological characteristics of asphalt binder with carbon nano particles. *Journal of Testing and Evaluation*, 39(4), 1.
- Archilla, A. R. (2006). Use of superpave gyratory compaction data for rutting prediction. *Journal of transportation engineering*, 132, 734.
- Atencia, O., & Reyes, F. (2012). *Análisis de los Procesos de Oxidación de Asfaltos Colombianos en Inmersión Bajo Agua*. Pontifica Universidad Javeriana, Bogotá DC (Colombia).
- Baddour, C. E., & Briens, C. (2005). Carbon nanotube synthesis: a review. *International journal of chemical reactor engineering*, 3(1), 1-20.
- Bahia, H., Hanson, D., Zeng, M., Zhai, H., Khatri, M., & Anderson, R. (2001). *Characterization of modified asphalt binders in superpave mix design*.
- Baker, R. T. K., Barber, M. A., Harris, P. S., Feates, F. S., & Waite, R. J. (1972a). Nucleation and growth of carbon deposits from the nickel catalyzed decomposition of acetylene. *Journal of catalysis*, 26(1), 51-62.
- Baker, R. T. K., Barber, M. A., Harris, P. S., Feates, F. S., & Waite, R. J. (1972b). Nucleation and growth of carbon deposits from the nickel catalyzed decomposition

- of acetylene. *Journal of catalysis*, 26(1), 51-62.
- Barros, E. B., Jorio, A., Samsonidze, G. G., Capaz, R. B., Souza Filho, A. G., Mendes Filho, J., ... Dresselhaus, M. S. (2006). Review on the symmetry-related properties of carbon nanotubes. *Physics Reports*, 431(6), 261-302.
- Belin, T., & Epron, F. (2005). Characterization methods of carbon nanotubes: a review. *Materials Science and Engineering: B*, 119(2), 105-118.
- Bonaquist, R. F., Christensen, D. W., & Stump, W. (2003). *Simple performance tester for Superpave mix design: first-article development and evaluation*. Transportation Research Board National Research.
- Buzea, C., Pacheco, I. I., & Robbie, K. (2007). Nanomaterials and nanoparticles: sources and toxicity. AVS.
- Cantoro, M., Hofmann, S., Pisana, S., Scardaci, V., Parvez, A., Ducati, C., ... Robertson, J. (2006). Catalytic chemical vapor deposition of single-wall carbon nanotubes at low temperatures. *Nano letters*, 6(6), 1107-1112.
- Cheng, H. M., Yang, Q. H., & Liu, C. (2001). Hydrogen storage in carbon nanotubes. *Carbon*, 39(10), 1447-1454.
- Chick, L. A., Pederson, L. R., Maupin, G. D., Bates, J. L., Thomas, L. E., & Exarhos, G. J. (1990). Glycine-nitrate combustion synthesis of oxide ceramic powders. *Materials Letters*, 10(1), 6-12.
- Collins, P. G., & Avouris, P. (2000). Nanotubes for electronics. *Scientific American*, 283(6), 62-69.
- Coyopatl, R. M. (2006). Ventajas y Desventajas del Uso de Polimeros en el Asfalto.
- Dai, H. (2002). Carbon nanotubes: opportunities and challenges. *Surface Science*, 500(1), 218-241.

- Daza, C., Moreno, S., & Molina, R. (2010). Ce-incorporation in mixed oxides obtained by the self-combustion method for the preparation of high performance catalysts for the CO₂ reforming of methane. *Catalysis Communications*, 12(3), 173-179.
- Delzeit, L., Chen, B., Cassell, A., Stevens, R., Nguyen, C., & Meyyappan, M. (2001). Multilayered metal catalysts for controlling the density of single-walled carbon nanotube growth. *Chemical Physics Letters*, 348(5), 368-374.
- Demony, N., Stephan, O., Brun, N., Colliex, C., Loiseau, A., & Pascard, H. (1998). Filling carbon nanotubes with metals by the arc-discharge method: the key role of sulfur. *The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems*, 4(2), 147-157.
- Ding, F., Larsson, P., Larsson, J. A., Ahuja, R., Duan, H., Rosén, A., & Bolton, K. (2008). The importance of strong carbon-metal adhesion for catalytic nucleation of single-walled carbon nanotubes. *Nano letters*, 8(2), 463-468.
- Djaidja, A., Libs, S., Kiennemann, A., & Barama, A. (2006). Characterization and activity in dry reforming of methane on NiMg/Al and Ni/MgO catalysts. *Catalysis today*, 113(3), 194-200.
- Donato, M. G., Galvagno, S., Messina, G., Milone, C., Pistone, A., & Santangelo, S. (2007). Optimisation of gas mixture composition for the preparation of high quality MWCNT by catalytically assisted CVD. *Diamond and related materials*, 16(4), 1095-1100.
- Eckert, A. (2001). The application of Iatroscan-technique for analysis of bitumen. *Petrol Coal*, 43, 51-53.
- Figuerola, A., Reyes, R., Barrera, D., Jiménez, C., & Bohórquez, N. (2007). Análisis de un

- asfalto modificado con icopor y su incidencia en una mezcla asfáltica densa en caliente. *Ingeniería e Investigación*, (3), 5-15.
- Furer, J. (2006). *Growth of single-wall carbon nanotubes by chemical vapor deposition for electrical devices*. University of Basel.
- Fwa, T. F., Tan, S. A., & Zhu, L. Y. (2004). Rutting Prediction of Asphalt Pavement Layer Using C- ϕ Model. *Journal of transportation engineering*, 130, 675.
- Gac, W., Denis, A., Borowiecki, T., & Kępiński, L. (2009). Methane decomposition over Ni-MgO-Al₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 357(2), 236-243.
- Gallego, J., Barrault, J., Batiot-Dupeyrat, C., & Mondragón, F. (2010). Production of hydrogen and MWCNTs by methane decomposition over catalysts originated from LaNiO₃ perovskite. *Catalysis Today*, 149(3), 365-371.
- Gallego, J., Batiot-Dupeyrat, C., Barrault, J., & Mondragón, F. (2008). Hydrogen and carbon nanotubes production by methane decomposition over Ni^o/La₂O₃ obtained from LaNiO_{3- δ} perovskite. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, (44), 07-19.
- Gallego, J., Sierra, G., Mondragon, F., Barrault, J., & Batiot-Dupeyrat, C. (2011). Synthesis of MWCNTs and hydrogen from ethanol catalytic decomposition over a Ni/La₂O₃ catalyst produced by the reduction of LaNiO₃. *Applied Catalysis A: General*, 397(1-2), 73-81. doi:10.1016/j.apcata.2011.02.017
- García, F., Angel, M., & Giuliani, F. (2007). Nuevas especificaciones europeas para la caracterización de betunes asfálticos frente a las deformaciones plásticas. *Carreteras: Revista técnica de la Asociación Española de la Carretera*, (152), 62-74.

- Gosselink, J. W. (2002). Pathways to a more sustainable production of energy: sustainable hydrogen--a research objective for Shell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 27(11-12), 1125-1129.
- Guo, T., Nikolaev, P., Thess, A., Colbert, D., & Smalley, R. (1995). Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization. *Chemical Physics Letters*, 243(1), 49-54.
- Hari Prasad, D., Kim, H., Son, J., Kim, B., Lee, H., & Lee, J. (2009). Superior compositional homogeneity and long-term catalytic stability of Ni-Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ cermets prepared via glycine nitrate process. *Catalysis Communications*, 10(9), 1334-1338.
- Hernadi, K., Fonseca, A., Nagy, J. B., Bernaerts, D., & Lucas, A. A. (1996). Fe-catalyzed carbon nanotube formation. *Carbon*, 34(10), 1249-1257.
- Higuera, C. H., Naranjo, G. M., & Cetina, J. F. (2011). Determinación del módulo dinámico de una mezcla asfáltica por correlaciones. *Facultad de Ingeniería*, 20(30), 41-54.
- Hsu, T. W., & Tseng, K. H. (1996). Effect of rest periods on fatigue response of asphalt concrete mixtures. *Journal of transportation engineering*, 122, 316.
- Hutchison, J. L., Kiselev, N. A., Krinichnaya, E. P., Krestinin, A. V., Loutfy, R. O., Morawsky, A. P., ... Terekhov, S. V. (2001). Double-walled carbon nanotubes fabricated by a hydrogen arc discharge method. *Carbon*, 39(5), 761-770.
- Iijima, S. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. *nature*, 354(6348), 56-58.
- Jennings, P., Pribanic, J., Desando, M., Raub, M., Moats, R., Smith, J., ... VanderHart, D. (1993). *Binder characterization and evaluation by nuclear magnetic resonance spectroscopy*.

- Johnson, C. M. (2010). *Estimating asphalt binder fatigue resistance using an accelerated test method*. UNIVERSITY OF WISCONSIN.
- Jorio, A., Dresselhaus, G., & Dresselhaus, M. S. (2008). *Carbon nanotubes: advanced topics in the synthesis, structure, properties and applications* (Vol. 111). Springer Verlag.
- Journet, C., Maser, W. K., Bernier, P., Loiseau, A., Lamy de La Chapelle, M., Lefrant, S., ... Fischer, J. E. (1997). Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique. *Nature*, 388(6644), 756-757.
- Kang, I., Heung, Y. Y., Kim, J. H., Lee, J. W., Gollapudi, R., Subramaniam, S., ... Shanov, V. (2006). Introduction to carbon nanotube and nanofiber smart materials. *Composites Part B: Engineering*, 37(6), 382-394.
- Kathyayini, H., Nagaraju, N., Fonseca, A., & Nagy, J. B. (2004). Catalytic activity of Fe, Co and Fe/Co supported on Ca and Mg oxides, hydroxides and carbonates in the synthesis of carbon nanotubes. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 223(1), 129-136.
- Khedr, S. A. (1986). Deformation mechanism in asphaltic concrete. *Journal of transportation engineering*, 112(1).
- Kikuchi, E. (2000). Membrane reactor application to hydrogen production. *Catalysis Today*, 56(1), 97-101.
- Kong, J., Cassell, A., & Dai, H. (1998). Chemical vapor deposition of methane for single-walled carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*, 292(4), 567-574.
- Kukovitskii, E., Chernozatonskii, L., L'vov, S., & Mel'nik, N. (1997). Carbon nanotubes of polyethylene. *Chemical physics letters*, 266(3), 323-328.
- Kumar, M., & Ando, Y. (2010a). Chemical vapor deposition of carbon nanotubes: a review

- on growth mechanism and mass production. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 10(6), 3739-3758.
- Kumar, M., & Ando, Y. (2010b). Chemical vapor deposition of carbon nanotubes: a review on growth mechanism and mass production. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 10(6), 3739-3758.
- Lesueur, D. (2009). The colloidal structure of bitumen: Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification. *Advances in colloid and Interface Science*, 145(1-2), 42-82.
- Li, W. Z., Xie, S. S., Qian, L. X., Chang, B. H., Zou, B. S., Zhou, W. Y., ... Wang, G. (1996). Large-scale synthesis of aligned carbon nanotubes. *Science*, 274(5293), 1701-1703.
- Li, Y., Chen, J., Qin, Y., & Chang, L. (2000). Simultaneous production of hydrogen and nanocarbon from decomposition of methane on a nickel-based catalyst. *Energy & Fuels*, 14(6), 1188-1194.
- Li, Y., Li, D., & Wang, G. (2011). Methane decomposition to CO_x-free hydrogen and nano-carbon material on group 8–10 base metal catalysts: A review. *Catalysis today*, 162(1), 1-48.
- Lin, C. H., Stein, E., & Hothan, J. (2004). Development of a mechanistic-empirical model to characterize rutting in flexible pavements. *Journal of transportation engineering*, 130, 519.
- Lin, J., Lian, H., Sadeghi, K., & Yen, T. (1991). Asphalt colloidal types differentiated by Korcak distribution. *Fuel*, 70(12), 1439-1444.
- Liu, D., Yao, H., & Bao, S. (2007). Performance of nano-calcium carbonate and SBS compound modified asphalt. *Journal of Central South University (Science and*

- Technology*), 3, 036.
- Liu, H., Cheng, G., Zheng, R., Zhao, Y., & Liang, C. (2006). Influence of synthesis process on preparation and properties of Ni/CNT catalyst. *Diamond and related materials*, 15(1), 15-21.
- Loría, G. (2012). Evaluación de asfaltos modificados en laboratorio con distintos polímeros. *Infraestructura Vial*, 9(17).
- Lu, X., & Isacson, U. (2002). Effect of ageing on bitumen chemistry and rheology. *Construction and Building Materials*, 16(1), 15-22.
- Lukić, B., Seo, J. W., Couteau, E., Lee, K., Gradečak, S., Berkecz, R., ... Beguin, F. (2005). Elastic modulus of multi-walled carbon nanotubes produced by catalytic chemical vapour deposition. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 80(4), 695-700.
- Luo, G., Li, Z., Wei, F., Xiang, L., Deng, X., & Jin, Y. (2002). Catalysts effect on morphology of carbon nanotubes prepared by catalytic chemical vapor deposition in a nano-agglomerate bed. *Physica B: Condensed Matter*, 323(1), 314-317.
- Mantilla, L. (2003). *Caracterización dinámica de una mezcla asfáltica drenante con adición de desechos plásticos mediante técnicas de banco de fatiga*. Tesis de Pregrado, Universidad Javeriana., Bogotá DC (Colombia).
- Martono, W., Bahia, H. U., & D'Angelo, J. (2007). Effect of testing geometry on measuring fatigue of asphalt binders and mastics. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 19, 746.
- Masad, E., Branco, V. T. F. C., Little, D. N., & Lytton, R. (2008). A unified method for the analysis of controlled-strain and controlled-stress fatigue testing. *International Journal of Pavement Engineering*, 9(4), 233-246.

- Masson, J., Price, T., & Collins, P. (2001). Dynamics of bitumen fractions by thin-layer chromatography/flame ionization detection. *Energy & fuels*, 15(4), 955-960.
- Maultzsch, J., Reich, S., & Thomsen, C. (2002). Raman scattering in carbon nanotubes revisited. *Physical Review B*, 65(23), 233402.
- Mayorga, I., & Reyes, F. (2008). *Evaluación de la variación de las propiedades mecánicas de estabilidad, flujo, ahuellamiento y módulos dinámicos en mezclas asfálticas de rodadura 0/10 cerrada adicionando viruta de ganchos para ropa hechos de polipropileno*. Pontifica Universidad Javeriana.
- Merdrignac, I., & Espinat, D. (2007). Physicochemical characterization of petroleum fractions: the state of the art. *Oil & Gas Science and Technology-Revue de l'IFP*, 62(1), 7-32.
- Misra, A., Tyagi, P. K., Singh, M. K., & Misra, D. S. (2006). FTIR studies of nitrogen doped carbon nanotubes. *Diamond and related materials*, 15(2), 385-388.
- Moisala, A., Nasibulin, A. G., & Kauppinen, E. I. (2003). The role of metal nanoparticles in the catalytic production of single-walled carbon nanotubes—a review. *Journal of Physics: condensed matter*, 15, S3011.
- Molenaar, A. A. A., Mohajeri, M., & Van de Ven, M. F. C. (2011). Design of Recycled Asphalt Mixtures. En *AAPA International Flexible Pavements Conference, 14th, 2011, Sydney, New South Wales, Australia*.
- Morjan, R. E., Nerushev, O. A., Sveningsson, M., Rohmund, F., Falk, L. K. L., & Campbell, E. E. B. (2004). Growth of carbon nanotubes from C 60. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 78(3), 253-261.
- Nandini, A., Pant, K. K., & Dhingra, S. C. (2005a). K-, CeO₂-, and Mn-promoted Ni/Al₂O₃ catalysts for stable CO

- 2O reforming of methane. *Applied Catalysis A: General*, 290(1), 166-174.
- Nandini, A., Pant, K. K., & Dhingra, S. C. (2005b). K-, CeO₂-, and Mn-promoted Ni/Al₂O₃ catalysts for stable CO₂ reforming of methane. *Applied Catalysis A: General*, 290(1), 166-174.
- Nerushev, O. A., Dittmar, S., Morjan, R. E., Rohmund, F., & Campbell, E. E. B. (2003). Particle size dependence and model for iron-catalyzed growth of carbon nanotubes by thermal chemical vapor deposition. *Journal of applied physics*, 93, 4185.
- Nikolaev, P., Bronikowski, M. J., Bradley, R. K., Rohmund, F., Colbert, D. T., Smith, K. A., & Smalley, R. E. (1999). Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide. *Chemical physics letters*, 313(1), 91-97.
- Nilsson, L., Groening, O., Emmenegger, C., Kuettel, O., Schaller, E., Schlapbach, L., ... Kern, K. (2000). Scanning field emission from patterned carbon nanotube films. *Applied Physics Letters*, 76, 2071.
- Ortiz, O., & Camacho, J. (2008). Influencia de la granulometría en la resistencia al ahuellamiento de mezclas asfálticas. *Ingeniería & Desarrollo*, (23), 26-42.
- Perez-Lopez, O. W., Senger, A., Marcilio, N. R., & Lansarin, M. A. (2006). Effect of composition and thermal pretreatment on properties of Ni-Mg-Al catalysts for CO₂ reforming of methane. *Applied Catalysis A: General*, 303(2), 234-244.
- Pola, J., & Valenzuela, M. (2006). *Descomposición del metano mediante catalizadores bimetalicos de Niquel -Cobre*. Instituto Politecnico Nacional, Mexico.
- Prasad, D., Park, S., Oh, E., Ji, H., Kim, H., Yoon, K., ... Lee, J. (2012). Synthesis of nanocrystalline La_{1-x}Sr_xCoO_{3-δ} perovskite oxides by EDTA-citrate complexing process and its catalytic activity for soot

- oxidation. *Applied Catalysis A: General*.
- Reich, S., & Thomsen, C. (2004). Raman spectroscopy of graphite. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 362(1824), 2271-2288.
- Reyes, F., Madrid, F., & Callejas, X. (2007). Mezclas asfálticas modificadas con un elastómero (caucho) y un plastómero (tiras de bolsas de leche con asfalto 80-100). *Infraestructura Vial*, 9(17).
- Romero, C., & Gómez, A. (2002). PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DE ASFALTOS COLOMBIANOS TIPO BARRANCABERMEJA Y DE SUS RESPECTIVAS FRACCIONES DE ASFÁLTENOS. *Revista de la Academia colombiana de ciencias exactas, físicas y naturales*, 26(98-101), 127.
- Rondon, H., Reyes, F., Figueroa, S., Rincon, E., Real, C., & Montealegre, T. (2007). Estado del conocimiento del estudio sobre mezclas asfálticas modificadas en Colombia. *Infraestructura Vial*, 10(19).
- Roque, R., Birgisson, B., Drakos, C., & Dietrich, B. (2004). Development and field evaluation of energy-based criteria for top-down cracking performance of hot mix asphalt (with discussion). *Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists*, 73.
- Roque, R., Birgisson, B., Drakos, C., & Sholar, G. (2005). *Guidelines for use of modified binders*.
- Salvetat-Delmotte, J. P., & Rubio, A. (2002). Mechanical properties of carbon nanotubes: a fiber digest for beginners. *Carbon*, 40(10), 1729-1734.
- Sen, R., Govindaraj, A., & Rao, C. (1997). Carbon nanotubes by the metallocene route. *Chemical Physics Letters*, 267(3), 276-280.

- Sibal, A., Das, A., & Pandey, B. B. (2000). Flexural fatigue characteristics of asphalt concrete with crumb rubber. *International Journal of Pavement Engineering*, 1(2), 119-132.
- Siddiqui, M. N. (2009). NMR Finger Printing of Chemical Changes in Asphalt Fractions on Oxidation. *Petroleum Science and Technology*, 27(17), 2033-2045.
- Sivakumar, V. M., Abdullah, A. Z., Mohamed, A. R., & Chai, S. P. (2011). OPTIMIZED PARAMETERS FOR CARBON NANOTUBES SYNTHESIS OVER Fe AND Ni CATALYSTS VIA METHANE CVD. *Rev. Adv. Mater. Sci*, 27, 25-30.
- Sivakumar, V. M., Mohamed, A. R., Abdullah, A. Z., & Chai, S. P. (2010a). Role of reaction and factors of carbon nanotubes growth in chemical Vapour decomposition process using methane: a highlight. *Journal of Nanomaterials*, 2010, 11.
- Sivakumar, V. M., Mohamed, A. R., Abdullah, A. Z., & Chai, S. P. (2010b). Role of reaction and factors of carbon nanotubes growth in chemical Vapour decomposition process using methane: a highlight. *Journal of Nanomaterials*, 2010, 11.
- Smith, W. (2004). *Ciencia e Ingeniería de Materiales* (3a ed.). Madrid: Mc Graw Hill.
- Song, J., Wang, L., Feng, S., Zhao, J., & Zhu, Z. (2009). Growth of carbon nanotubes by the catalytic decomposition of methane over Fe-Mo/A^oj catalyst: effect of temperature on tube structure, 24(No 4).
- Specification, P. G. A. B. (1997). Testing. *Superpave series*, 1.
- Su, M., Zheng, B., & Liu, J. (2000). A scalable CVD method for the synthesis of single-walled carbon nanotubes with high catalyst productivity. *Chemical Physics Letters*, 322(5), 321-326.
- Suelves, I., Lázaro, M. J., Moliner, R., Corbella, B. M., & Palacios, J. M. (2005). Hydrogen production by thermo catalytic decomposition of methane on Ni-based catalysts:

- influence of operating conditions on catalyst deactivation and carbon characteristics. *International journal of hydrogen energy*, 30(15), 1555-1567.
- Tan, P., Zhang, S. L., Yue, K. T., Huang, F., Shi, Z., Zhou, X., & Gu, Z. (1997). Comparative Raman study of carbon nanotubes prepared by DC arc discharge and catalytic methods. *Journal of Raman spectroscopy*, 28(5), 369-372.
- Tarefder, R. A., Kias, E., & Zaman, A. (2008). Cracking in Asphalt Concrete under Wet and Dry Conditions. ASCE.
- Tarefder, R. A., Kias, E., & Zaman, A. (2009). Cracking in Asphalt Concrete under Wet and Dry Conditions. En *Proceedings of the Symposium on Pavement Mechanics and Materials at the Inaugural International Conference of the Engineering Mechanics Institute*.
- Thornton, M. (2005). *Catalytic carbon deposition on 3-dimensional carbon fibre supports*. University of Nottingham.
- Treacy, M. M. J., Ebbesen, T. W., & Gibson, J. M. (1996). Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes.
- Vaccari, A. (1998). Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays. *Catalysis Today*, 41(1), 53-71.
- Vander Wal, R. L., Ticich, T. M., & Curtis, V. E. (2001). Substrate-support interactions in metal-catalyzed carbon nanofiber growth. *Carbon*, 39(15), 2277-2289.
- Vera, J., & Ocampo, M. (2012). *Caracterización de Mezclas Asfálticas por su Resistencia a Fatiga por Reflexión*. Pontificia Universidad Javeriana.
- Wu, C. H. (2007). *Chemical vapor deposition of carbon nanostructures and carbon nanotubes-reinforced composites*. University of Rochester.
- Xiao, F., Amirkhani, A. N., & Amirkhani, S. N. (2010). Influence of Carbon

- Nanoparticles on the Rheological Characteristics of Short-Term Aged Asphalt Binders. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 23(4), 423-431.
- Yang, Y., Hu, Z., Lü, Y. N., & Chen, Y. (2003). Growth of carbon nanotubes with metal-loading mesoporous molecular sieves catalysts. *Materials chemistry and physics*, 82(2), 440-443.
- You, Z., Mills-Beale, J., Foley, J. M., Roy, S., Odegard, G. M., Dai, Q., & Goh, S. W. (2011). Nanoclay-modified asphalt materials: Preparation and characterization. *Construction and Building Materials*, 25(2), 1072-1078.
- Yu, M. F., Files, B. S., Arepalli, S., & Ruoff, R. S. (2000). Tensile loading of ropes of single wall carbon nanotubes and their mechanical properties. *Physical Review Letters*, 84(24), 5552-5555.
- Yuan, Y., Liu, C., Zhang, Y., & Shan, X. (2008). Sol-gel auto-combustion synthesis of hydroxyapatite nanotubes array in porous alumina template. *Materials Chemistry and Physics*, 112(1), 275-280.
- Zhang, Y. Q., Liu, G. R., & Wang, J. S. (2004). Small-scale effects on buckling of multiwalled carbon nanotubes under axial compression. *Physical review B*, 70(20), 205430.
- Zhao, N., He, C., Ding, J., Zou, T., Qiao, Z., Shi, C., ... Li, Y. (2007). Bamboo-shaped carbon nanotubes produced by catalytic decomposition of methane over nickel nanoparticles supported on aluminum. *Journal of alloys and compounds*, 428(1), 79-83.
- Zheng, B., Li, Y., & Liu, J. (2002). CVD synthesis and purification of single-walled carbon nanotubes on aerogel-supported catalyst. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 74(3), 345-348.