



**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO**



FACULTAD DE INGENIERÍA

PROGRAMA ÚNICO DE ESPECIALIZACIONES DE INGENIERÍA

CAMPO DE CONOCIMIENTO: INGENIERÍA CIVIL

ASFALTO MODIFICADO CON NANOSUSTANCIAS
ESTADO DEL ARTE.

T E S I N A

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

ESPECIALISTA EN VÍAS TERRESTRES

PRESENTA:

MARTÍN UBILFREDO DE LUNA GUTIÉRREZ

DIRECTOR DE TESINA: DRA. SILVIA RAQUEL GARCÍA BENÍTEZ

MÉXICO, D.F. 2017

Contenido

1.	Introducción	1
2.	Nanociencia y Nanotecnología.....	2
2.1	La escala nanométrica.....	2
2.2	¿Qué es un nanomaterial?	3
2.3	Historia de la Nanotecnología	5
2.4	Métodos de Caracterización	9
3.	Los nanomateriales	11
4.	Aplicaciones de la nanotecnología en Ingeniería Civil	17
4.1	Concreto.....	17
4.2	Composiciones Estructurales	19
4.3	Recubrimientos	19
4.4	Vidrio	20
4.5	Nanosensores.....	20
4.6	Celda Solar Plástica	21
4.7	Materiales inteligentes.....	21
5.	Nano-modificación de asfalto: casos de éxito	22
5.1	Preparación y propiedades de los asfaltos modificados con montmorillonita	22
5.1.1	Conclusiones.....	29
5.2	Nano-materiales en el desempeño del Asfalto	30
5.2.1	Conclusiones.....	37
5.3	El efecto de los nanomateriales en las mezclas de asfalto en caliente.....	37
5.3.1	Conclusiones.....	45
5.4	Evaluación del rendimiento del concreto asfaltico nano modificado.....	46
5.4.1	Conclusiones.....	51

5.5	Eficacia de micro y nanomateriales en mezclas asfálticas a través del módulo dinámico y pruebas de ahuellamiento	52
5.5.1	Conclusiones.....	52
5.6	Asfalto modificado con un nanocomposito de sbs/mmwcnt y el procedimiento para su obtención	53
5.6.1	Conclusiones	56
5.7	Comportamiento de mezclas asfálticas modificadas con SBR	56
5.8	Influencia de la utilización de nanomateriales para reducir la susceptibilidad a la humedad del asfalto de mezcla en caliente.....	57
5.9	Una revisión de los avances de la nanotecnología en mezclas de asfalto	58
5.10	Un estudio sobre las propiedades de estabilidad Marshall de asfalto de mezcla en caliente usando Zycotherm un aditivo químico.....	58
5.11	Modificación de la matriz de asfalto con Nano-SiO ₂	58
5.12	Efectos de la nanomodificación de la Nanoarcilla en la Reología de Betún y rendimiento de las mezclas de asfalto.....	59
6.	Conclusión	60
7.	Referencias.....	61



1. Introducción

Este trabajo de tesis se aborda la modificación de las propiedades de las mezclas asfálticas por medio de la adición, en diferentes porcentajes, de nano-sustancias. En el mercado actual, existen una gran variedad de productos para el tratamiento de mezclas enfocados a mejorar sus propiedades técnicas específicas. La naturaleza de estos productos varía desde los más tradicionales hasta productos de origen enzimático y polimérico, entre otros.

Los nuevos aditivos y metodologías vanguardistas se han desarrollado para conseguir una reducción en las temperaturas de fabricación y puesta en obra de las mezclas asfálticas, por ejemplo, consiguiendo consumos energéticos y emisiones de gases de efecto invernadero menores, sin embargo en algunos casos sacrificando significativamente las propiedades mecánicas y resistentes, lo que posteriormente se traducirá en una menor vida útil de las carreteras.

Es a este respecto que la nanotecnología ofrece soluciones íntegras a los problemas y retos que representa el diseño de mezclas. En este documento se presentan bases teóricas y conceptuales que ayuden al ingeniero a tomar decisiones sobre el uso de aditivos y empleo de modificaciones que trabajan en la escala *nano*. No es posible establecer todas las ventajas de los productos presentes en el mercado actual para el tratamiento de las mezclas, pero claramente cada uno de ellos cumple con las funciones para las cuales ha sido desarrollado. En este punto es importante tener en cuenta, que la tecnología estudiada, compilada y explicada en este trabajo de investigación no se basa en la ineficacia de los productos actuales, sino en la mejora de la tecnología existente. A partir de los hallazgos se busca llamar la atención de los practicantes para que exploten los nanomateriales de tal forma que se logre mejorar las mezclas bituminosas y, en el mejor de los casos, modificar los suelos marginales para que se consiga renovar la estructura civil completa, optimando los parámetros técnicos necesarios para incrementar la durabilidad de las carreteras, desarrollando verdaderos modelos sostenibles.

De acuerdo con esto, los beneficios indirectos asociados a nano-proyectos serían una mayor durabilidad (que conlleva una menor rehabilitación, conservación y mantenimiento de la vía), mayor calidad de los materiales a reciclar, ya que tienen un menor envejecimiento (esto repercute directamente en un menor consumo de ligantes en el momento del reciclado), y uso de suelos marginales en la construcción de explanadas, reduciendo la explotación de suelos naturales, minimizando el impacto económico y medioambiental. Considerando lo anterior, toda tecnología que implique un menor gasto en estas actuaciones de conservación y mantenimiento tendría una ventaja de mercado estratégica para su aplicación futura en las carreteras y bien vale la pena su estudio profundo por parte de la Academia y su verificación en campo.



2. Nanociencia y Nanotecnología

Nanociencia se define comúnmente como el estudio de fenómenos y manipulación de materiales a escala *nano* (prefijo para la formación de nombres y adjetivos que significa 'muy pequeño' - generalmente se refiere sólo a medidas-) donde las propiedades difieren significativamente de las que se manifiestan a mayor escala. Los materiales (los "grandes" fragmentos que vemos a nuestro alrededor) poseen propiedades físicas continuas (macroscópicas) que aplican a cuerpos de tamaño micrométrico (por ejemplo, un grano de arena). Pero cuando las partículas asumen dimensiones nanométricas los principios de la física clásica ya no son capaces de describir su comportamiento (movimiento, energía, etc.) y es en estas dimensiones que los principios de la mecánica cuántica comienzan a aplicar. Un mismo material a nanoescala puede tener propiedades (por ejemplo, ópticas, mecánicas y eléctricas) muy diferentes e incluso opuestas a las propiedades que tiene el mismo material en la macroescala.

Nanotecnología trata con el diseño, la caracterización, la producción y la aplicación de estructuras, dispositivos y sistemas que ejercen control de forma y de tamaño a escala nanométrica (Nouailhat, 2008). Con las nanotecnologías existe una determinación general de "hacerlo de manera diferente" en todos los niveles. Probablemente por primera vez en la historia de la innovación científica, los investigadores, las organizaciones no gubernamentales, las sociedades de consumidores, los sindicatos y la industria participan en la elaboración de directrices, planes de acción, protocolos, códigos de conducta, reglamentos, etc., para asegurarse de que las nanotecnologías materialicen sus potencialidades con criterios éticamente sólidos, protegiendo a los consumidores y al medio ambiente (en términos de contaminación e impacto en ciclos de vida) (Menéndez, 2011).

2.1 La escala nanométrica

La escala nanométrica está definida convencionalmente entre 1 y 100 nanómetros o ηm . Un nanómetro es una billonésima parte de un metro (1×10^{-9} m). El rango de tamaño se establece normalmente en un mínimo de 1 ηm para evitar que átomos individuales o grupos muy pequeños de átomos sean designados como nano-objetos. La nanociencia y las nanotecnologías tratan con grupos de átomos de 1 ηm en al menos una dimensión (Figura 1).

La escala nanoscópica, escala nanométrica, o simplemente nanoescala, hace referencia a las estructuras con longitud aplicable a la nanotecnología (1 a 100 nanómetros). La escala nanoscópica está casi en el límite inferior de la escala mesoscópica, utilizada en la mayor parte de los sólidos. Por razones técnicas, la escala nanoscópica es la dimensión donde las fluctuaciones esperadas de las propiedades medias, debido al movimiento y comportamiento de las partículas individuales, no pueden reducirse por debajo de un cierto límite deseable (por lo general un pequeño porcentaje) y debe estrictamente establecerse dentro del contexto de cualquier

problema particular (Díaz, 2012).

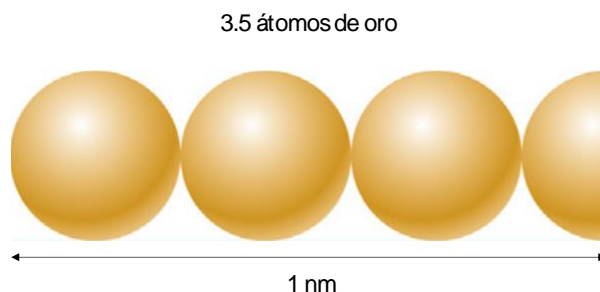


Figura 1. Tres átomos y medio de oro colocados en línea formando 1 nm (suponiendo un radio equivalente de 0.144 nm cada uno).

En algunas ocasiones la escala nanoscópica es marcada como el punto en donde cambian las propiedades de un material: por encima de este punto son causadas por efectos de la masa o del “volumen” (es decir por los átomos presentes, la forma en que están unidos y en qué proporciones) y por debajo de este punto (a pesar de que los átomos presentes y sus orientaciones relativas siguen siendo importantes) los efectos del área de superficie (también denominados como *efectos cuánticos*) se hacen más evidentes. Estos efectos dependen de la geometría del material (qué tan grueso es, qué tan amplio es, etc.) y comúnmente son drásticos.

La idea es sencilla: muchas de las propiedades de los materiales dependen de cómo se comportan los electrones que se mueven en su seno o de cómo están ordenados los átomos en la materia mientras que en un material nanométrico el movimiento de los electrones está muy limitado por las dimensiones del propio material. Además la proporción de átomos en la superficie con respecto al interior es con mucho, más alta que en materiales de tamaño más elevado. Por consiguiente, si se reducen las dimensiones de un material, se modifican sus propiedades y en consecuencia se pueden diseñar materiales con propiedades “a la carta” (Elices, 2012).

2.2 ¿Qué es un nanomaterial?

Un nanomaterial es un objeto que tiene al menos una dimensión en la escala nanométrica (aproximadamente de 1 a 100 nm). Los nanomateriales pueden clasificarse desde muy diversos puntos de vista. Basado en su tamaño, la tipificación es como la mostrada en la Tabla 1.

Los nanomateriales además, de acuerdo con su proceso de obtención, pueden ser de dos tipos:

- **Nanomateriales no elaborados intencionalmente:** se refieren a partículas o materiales de tamaño nanométrico que pertenecen *naturalmente* al medio ambiente (por ejemplo, proteínas, virus, nanopartículas producidas durante erupciones volcánicas, etc.) o



producidos sin intención por la actividad humana (por ejemplo nanopartículas producidas por combustión del diésel) y,

- Nanomateriales intencionalmente fabricados: se refieren a los nanomateriales producidos deliberadamente a través de un proceso de fabricación definido.

Tabla 1: Dimensiones de nanomateriales y su clasificación

Dimensión del nanomaterial	Ejemplo
Tres dimensiones < 100 nm	Nanopartículas, puntos cuánticos, nanocápsulas, nanoanillos, microcápsulas.
Dos dimensiones < 100 nm	Nanotubos, fibras, nanocables
Una dimensión < 100 nm	Películas delgadas, capas y revestimientos

La Agencia del Medio Ambiente (EPA; *Environmental Protection Agency*) de EUA ha clasificado a los nanomateriales en cuatro tipos (EPA, 2016):

Basados en carbono. Estos nanomateriales están compuestos mayoritariamente por carbono y suelen adoptar formas de esferas huecas, elipsoides o tubos. Los nanomateriales de carbono con forma elipsoidal o esférica se conocen como fullerenos, mientras que los cilíndricos reciben el nombre de nanotubos. Estas partículas tienen muchas aplicaciones posibles, incluido el desarrollo de recubrimientos y películas mejoradas, materiales más ligeros y resistentes y diversas aplicaciones en el campo de la electrónica.

Basados en metales. Estos nanomateriales incluyen puntos cuánticos, nanopartículas de oro y plata y óxidos metálicos como el dióxido de titanio.

Dendrímeros. Estos nanomateriales son polímeros de tamaño nanométrico contruidos a partir de unidades ramificadas. La superficie de un dendrímero tiene numerosos extremos de cadena, que se pueden adaptar para desempeñar funciones químicas específicas. Esta propiedad se podría utilizar también para catálisis. Además, debido a que los dendrímeros tridimensionales contienen cavidades interiores en las que se pueden introducir otras moléculas, pueden ser útiles para la administración de fármacos.

Compuestos. Los compuestos combinan nanopartículas con otras nanopartículas o con materiales de mayor tamaño. Las nanopartículas (como arcilla a nanoescala) ya se están añadiendo a numerosos productos para mejorar sus propiedades mecánicas, térmicas, protectoras, etc. (Filipponi et al, 2013).



2.3 Historia de la Nanotecnología

El concepto de nanotecnología se atribuye al ganador del Premio Nobel Richard Feynman quien en 1959 (publicado en 1960 por *Caltech Engineering and Science*) pronunció las famosas palabras visionarias: *There is plenty of room at the bottom (Hay mucho más espacio en el fondo)*, refiriéndose al ventajoso estudio de los objetos en una escala extraordinariamente pequeña. A pesar de que las ideas de Feynman fueron recibidas como ciencia ficción, hoy la humanidad cuenta con instrumentos que permiten precisamente lo que Feynman había predicho: crear estructuras moviendo átomos individualmente (Filipponi et al, 2013).

El desarrollo de las nanotecnologías ha sido posible gracias a la invención de dos herramientas analíticas que han revolucionado la imagen (y la manipulación, mover átomos individuales) de las superficies a nanoescala: el Microscopio de barrido de efecto túnel (*Scanning tunneling microscope* o STM) y el Microscopio de Fuerza Atómica (*Atomic Force Microscope* o AFM).

¿Qué ocurre en la nanoescala?

Las propiedades físicas macroscópicas de una sustancia (punto de fusión, punto de ebullición, conductividad, etc.) se determinan estudiando una muestra pura en cantidades suficientemente grandes como para ser medidas en condiciones normales de laboratorio. Sin embargo, el mismo material podría mostrar propiedades totalmente diferentes en la nanoescala, en la que no se sigue la física newtoniana sino más bien la mecánica cuántica (Figura 2).

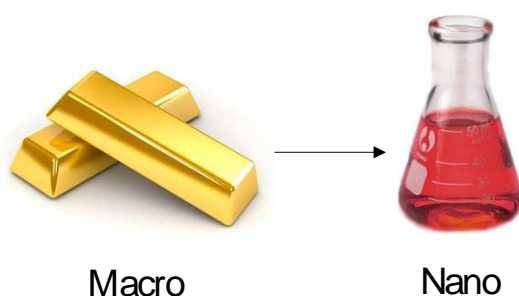


Figura 2. El color del oro depende de su tamaño(Elaboración propia)

Los nanomateriales tienen un tamaño intermedio entre átomos aislados y moléculas y materiales en macroescala. A esta escala, con propiedades excepcionales, se tienen dos interesantes



posibilidades para el uso de los nanomateriales (Molins, 2008):

- se pueden utilizar para mejorar los materiales actuales o crear nuevos que tengan mejores propiedades y
- como los nanomateriales tienen dimensiones en el rango de las moléculas más grandes encontradas en el mundo natural, es posible integrarlas e interactuar activamente con ellas en un mismo dispositivo.

Física en la nanoescala

Los nanomateriales tienen un tamaño más cercano a los átomos y moléculas individuales y para explicar su comportamiento es necesario utilizar la mecánica cuántica. La mecánica cuántica es un modelo científico que se desarrolló para describir el movimiento y la energía de los átomos y electrones. A continuación los más destacados efectos cuánticos en la nanoescala (Noguez, 2013):

- La masa de los nanomateriales es extremadamente pequeña y las fuerzas gravitatorias se vuelven insignificantes, en su lugar las fuerzas electromagnéticas son dominantes en el comportamiento de los átomos y las moléculas.
- La dualidad onda-corpúsculo, también llamada dualidad onda-partícula es un fenómeno cuántico (comprobado empíricamente) en el que las partículas pueden exhibir comportamientos típicos de ondas mientras aparecen como corpúsculos compactos y localizados. Así, las partículas exhiben comportamiento de onda y su posición se representa por una función de la onda (probabilidad).
- Se presenta el fenómeno llamado tunelaje. En términos simples el túnel de electrones (o cuántico) se logra cuando una partícula (un electrón) con menor energía cinética puede existir en el otro lado de una barrera de energía con mayor energía potencial, desafiando así una ley fundamental de la mecánica clásica. El tunelaje es la penetración de un electrón en una región de energía que está clásicamente prohibida.
- Aumento de la relación superficie/volumen: una de las propiedades distintivas de los nanomateriales es que tienen un área superficial aumentada.

Química en la nanoescala

Ya se ha dicho que un nanomaterial está formado por al menos un grupo de átomos, a menudo un grupo de moléculas. Se deduce que todos los tipos de unión que son importantes en la química también son importantes en la nanociencia. Generalmente estas uniones se clasifican como:

- enlace intramolecular (interacciones químicas): son enlaces que implican cambios en la estructura química de las moléculas e incluyen enlaces iónicos, covalentes y metálicos;
- enlace intermolecular (interacción física): son enlaces que no implican cambios en la estructura química de las moléculas e incluyen interacciones ion-ion e ion-dipolo,



interacciones de Van der Waals, enlaces de hidrógeno, interacciones hidrofóbicas, fuerzas repulsivas (repulsiones estéricas).

Los nanomateriales a menudo surgen de una serie de moléculas unidas o de moléculas grandes que asumen estructuras tridimensionales específicas a través de la unión intermolecular (macromoléculas). Por lo tanto, la nanociencia también se ocupa de la química supramolecular. En estas macromoléculas la unión intermolecular juega a menudo un papel crucial (Hutchison et al, 1996).

- Las uniones intermoleculares, como el enlace de hidrógeno y la unión de Van der Waals, son interacciones débiles, pero en gran número pueden tener una energía total que puede ser bastante significativa. Este punto adquiere especial relevancia en la nanociencia, donde los materiales pueden tener áreas superficiales muy grandes y, por consiguiente, se pueden aplicar pequeñas fuerzas a lo largo de áreas muy grandes.
- Las uniones intermoleculares a menudo sostienen macromoléculas (como proteínas) juntas en estructuras tridimensionales específicas con las cuales se asocian funciones biológicas precisas. La interrupción de estas interacciones en una proteína afecta irreversiblemente su estructura 3D (estructura cuaternaria) y conduce a una pérdida total de función (desnaturalización de proteínas).
- Un tipo de enlace intermolecular particularmente significativo en la nanociencia es el efecto hidrófobo. Este es un proceso básicamente impulsado por la entropía y que tiene un papel importante en los materiales biológicos. En términos simples, es la propiedad por la que las moléculas no polares (por ejemplo, aceite) tienden a formar agregados de moléculas similares (por ejemplo, aceite en agua).

Propiedades de la superficie

Independientemente de si consideramos un material en todo su volumen o un material a nanoescala, sus propiedades físicas y químicas dependen principalmente de sus propiedades superficiales. En este contexto a menudo se utiliza el término interfaz en lugar de “superficie” para enfatizar el hecho de que es una frontera entre dos fases: el material y el ambiente circundante (líquido, sólido o gas). Si un material a granel se subdivide en un conjunto de nanomateriales individuales, el volumen total permanece igual, pero la superficie colectiva se incrementa considerablemente, la consecuencia es que se incrementa la relación superficie/volumen del material en comparación con la del material total (Figura 3) (Pool, 2003).

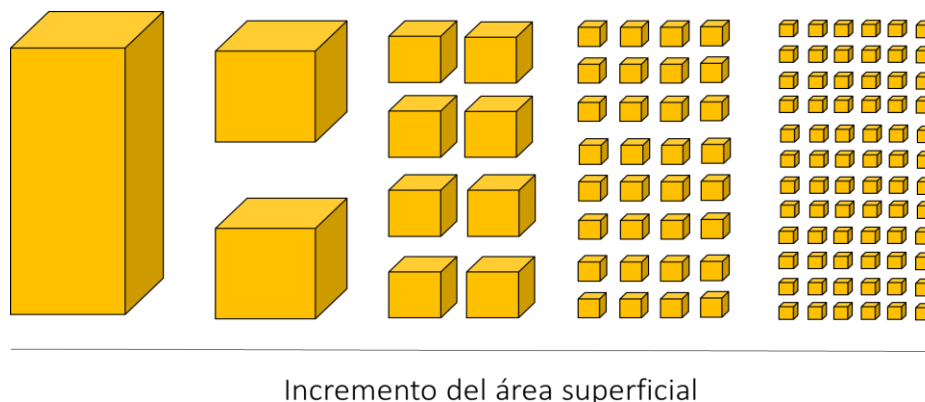


Figura 3. Dibujo esquemático que muestra cómo aumenta la superficie con respecto al volumen a medida que disminuye el tamaño (Pool 2003, imagen sin escala)

Energía de superficie

Los nanomateriales son inherentemente inestables por lo que hay varios métodos para minimizar su inherente alta energía superficial. Una de las maneras de reducir la energía superficial en nanopartículas es la aglomeración (Figura 4). Las nanopartículas tienen una fuerte tendencia intrínseca a aglomerarse. Para evitar esto, se pueden usar tensioactivos. Esto también explica por qué cuando las nanopartículas se utilizan en la investigación y la industria, a menudo se inmovilizan en un soporte sólido o mezcladas dentro de una matriz (Wolf, 2004).

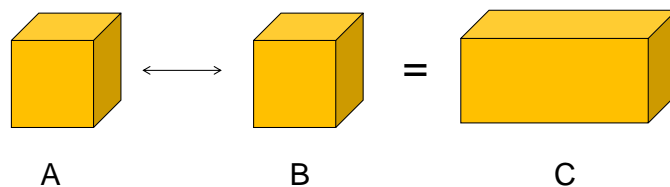


Figura 4. La energía superficial de dos cubos separados es mayor que la energía superficial de los dos cubos aglomerados. (Wolf, 2004)

Propiedades mecánicas

Los nanomateriales también se pueden utilizar para mejorar las propiedades mecánicas de materiales existentes formando nanocompuestos. Un ejemplo son los materiales nanocristalinos, que son policristalinos (es decir, hechos de muchos cristales que son idénticos pero conectados sin orientación) y definidos como materiales con tamaños de grano desde unos pocos nanómetros hasta 100 nm (Figura 5). Por el contrario, el tamaño de grano en materiales metálicos industriales es aproximadamente 10 000 nm o mayor. Estos materiales generalmente muestran propiedades mecánicas mejoradas (tenacidad, dureza, etc.).

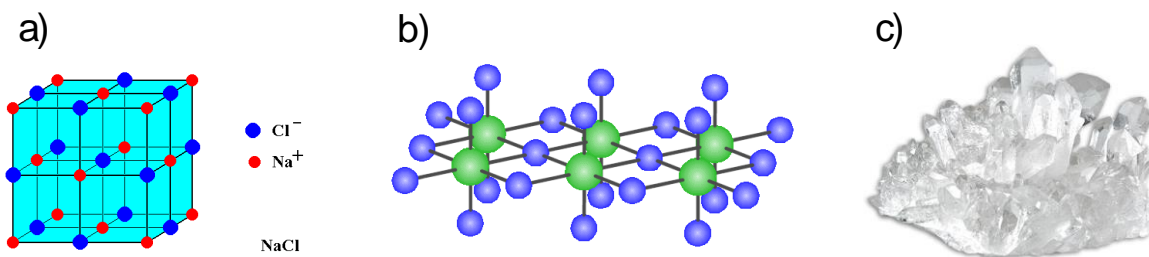


Figura 5. (a) Estructura de NaCl, donde la gran mayoría de átomos de sodio y cloro están organizados a una distancia fija entre sí y siempre alternativamente (ejemplo de un solo cristal); (b) estructura de un material policristalino como el hierro - grandes paquetes regulares se ven en un "mar" de átomos que no están ordenados (los átomos verdes se organizan en pequeños cristales individuales, mientras que el "mar" consiste en los átomos azules donde no hay red cristalina); (c) Cristal de SiO_2 (cuarzo) que tiene la superficie de fractura típica de cristales individuales (tomada de Filipponi, 2013).

2.4 Métodos de Caracterización

En general, existen dos tipos fundamentales de métodos de caracterización: imágenes por microscopía y análisis por espectroscopia (Vargas et al, 2013).

Microscopía

Los microscopios de electrones tienen mucho mayor poder de resolución que los microscopios de luz que utilizan radiación electromagnética y pueden obtener aumentos mucho más altos de hasta dos millones de veces, mientras que los mejores microscopios de luz se limitan a aumentos de 2 000 veces. Existen varios tipos de microscopios electrónicos, tales como el microscopio electrónico de barrido (*Scanning Electron Microscope SEM*) y el microscopio electrónico de transmisión (*Transmission Electron Microscopy TEM*). Conceptualmente, estos microscopios son similares a un microscopio óptico en el sentido de que utilizan radiación para visualizar una muestra: fotones en el caso de un microscopio óptico y electrones (es decir, partículas) en el caso de microscopios electrónicos.

El *Microscopio electrónico de barrido*, SEM (*Scanning Electron Microscopy*), utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen ampliada de la superficie de un objeto. Es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de sólidos inorgánicos y orgánicos. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. El microscopio electrónico de barrido está equipado con diversos detectores, entre los que se pueden mencionar: el detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución SEI (*Secondary Electron Image*), un detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BEI (*Backscattered Electron Image*), y un detector de energía dispersiva EDS (*Energy Dispersive Spectrometer*) permite coleccionar los Rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis semicuantitativo y de distribución de elementos en superficies. Las principales



utilidades del SEM son la alta resolución (~ 1 nm), la gran profundidad de campo que le da apariencia tridimensional a las imágenes y la sencilla preparación de las muestras (CIMAV, 2016).

El *Scanning tunneling microscope* STM es una herramienta fundamental en nanociencia y nanotecnologías. Se utiliza en investigaciones tanto industriales como básicas para obtener imágenes a escala atómica de superficies metálicas y semiconductoras. Proporciona un perfil tridimensional de la rugosidad superficial, permitiendo la observación de defectos superficiales y la determinación del tamaño y conformación de moléculas y agregados. Otra propiedad asombrosa del STM es que se puede utilizar para manipular (mover) átomos individuales, desencadenar reacciones químicas y realizar espectroscopía electrónica.

Microscopio de fuerza atómica

El Microscopio de Fuerza Atómica (*Atomic Force Microscope* AFM) fue desarrollado específicamente para superar las limitaciones intrínsecas del STM, que no es adecuado para la obtención de imágenes de superficies recubiertas con entidades biológicas como ADN o proteínas. El AFM funciona en aire y no bajo vacío. Algunas versiones del instrumento también permiten el funcionamiento en líquido, lo cual es muy ventajoso cuando se forman imágenes de muestras biológicas que a menudo necesitan que los tampones permanezcan biológicamente activos.

Métodos de Fabricación

Los métodos para la fabricación de nanomateriales pueden subdividirse en dos grupos: métodos de arriba hacia abajo y métodos de abajo hacia arriba (Filipponi et al, 2013).

- De arriba hacia abajo. - Una manera simple de ilustrar un método de arriba hacia abajo es pensar en tallar una estatua de un gran bloque de mármol. Los métodos de impresión también pertenecen a esta categoría.
- De abajo hacia arriba. - Los métodos ascendentes se pueden dividir en métodos en fase gaseosa y métodos en fase líquida. En ambos casos, el nanomaterial se fabrica a través de una ruta de fabricación controlada que parte del átomo o moléculas.



3. Los nanomateriales

La Comisión Europea adoptó en 2011 una definición de nanomaterial entendiéndose como: un material natural, accidental o fabricado que contenga partículas, sueltas o formando un agregado o aglomerado, en el que el 50% o más de las partículas en la granulometría numérica presente una o más de las dimensiones externas en el intervalo de tamaños comprendido entre un nanómetro y 100 nanómetros. En casos específicos y cuando se justifique por preocupaciones de medio ambiente, salud, seguridad o competitividad, el umbral de la granulometría numérica del 50% puede sustituirse por un umbral comprendido entre el 1% y el 50%. La recomendación de la Comisión Europea también indica que no obstante lo dispuesto en el párrafo anterior, los fullerenos, los copos de grafeno y los nanotubos de carbono de pared simple con una o más dimensiones externas inferiores a 1 nm deben ser considerados como nanomateriales.

Un material debe considerarse incluido en la definición europea cuando la superficie específica por unidad de volumen del material sea superior a $60 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ aunque si un material según su granulometría numérica es un nanomaterial debe considerarse de esta manera aún si su superficie específica es inferior a $60 \text{ m}^2/\text{cm}^3$. Los nanomateriales se pueden presentar de forma natural, por ejemplo las cenizas generadas por un volcán, o como subproducto no intencionado de un proceso industrial, por ejemplo los humos de soldadura o los productos de combustión, denominándose en estos casos nanomateriales incidentales o accidentales, tradicionalmente conocidos como partículas ultrafinas. El término nanomaterial también incluye los nanomateriales manufacturados diseñados intencionadamente. En la Figura 6 se muestra un esquema comparativo de diferentes tamaños de estructuras biológicas y agentes químicos que se presentan en forma de partículas.



Figura 6. Esquema comparativo en las distintas escalas de tamaños (modificada de INSH, Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo, 2015).



Los nanomateriales manufacturados (ISO/TS 80004-1, 2010) pueden presentarse en forma de nano-objetos, materiales que se caracterizan por tener una, dos o tres dimensiones externas en la nanoescala, o de material nanoestructurado que se caracteriza por tener la estructura interna o la estructura superficial en la nanoescala (véase la Figura 7). Los nano-objetos (UNE-CEN ISO/TS 27687, 2010) se denominan nanoplaca, nanofibra o nanopartícula dependiendo de si tienen una, dos o tres dimensiones externas, respectivamente, en la nanoescala. Normalmente, durante el proceso de producción de los nano-objetos, las partículas primarias, que son aquellas que se generan inicialmente en el proceso, tienden a unirse unas con otras para dar lugar a aglomerados o agregados en los que las dimensiones externas pueden alcanzar tamaños superiores a 100 nm.

En los aglomerados las partículas están débilmente unidas y la superficie externa resultante es próxima a la suma de las áreas superficiales de los componentes individuales. Por el contrario, en los agregados las partículas están fuertemente enlazadas o fusionadas y la superficie externa resultante puede ser significativamente menor que la suma de las áreas superficiales calculadas de los componentes individuales. Los materiales nanoestructurados se caracterizan por tener la estructura interna o la estructura superficial en la nanoescala. Estos materiales pueden presentar una distribución de tamaño de grano en la cual una fracción significativa del material está en la nanoescala, o tener espacios y poros en la nanoescala o precipitados en la nanoescala (normalmente nano-objetos incorporados en una matriz sólida). También se incluyen en este grupo las superficies que han sido intencionadamente modificadas para tener heterogeneidades morfológicas o químicas en la nanoescala. Los nanomateriales nanoestructurados (ISO/TS 80004-4, 2011) pueden presentarse en forma de polvo nanoestructurado, nanocompuesto, nanoespuma sólida, material nanoporoso y nanodispersión fluida.

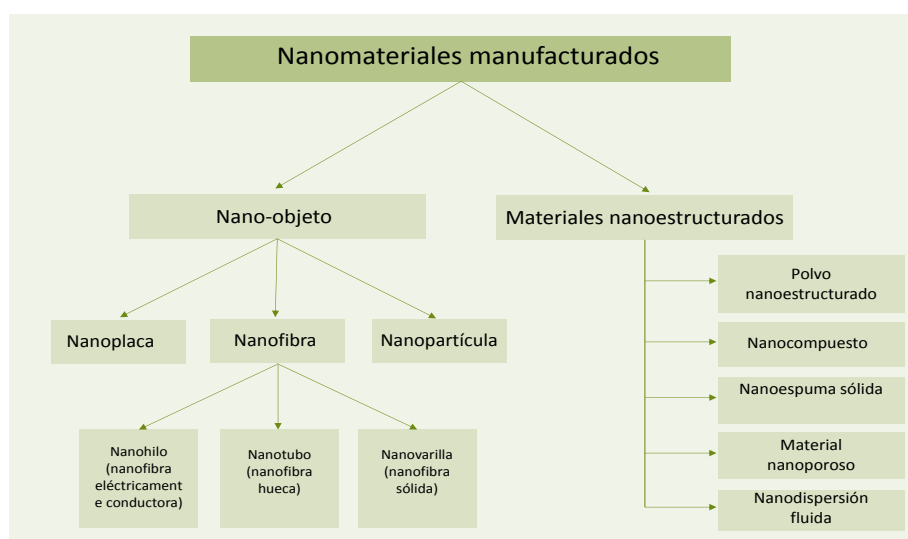


Figura 7. Esquema representativo de nanomateriales manufacturados según ISO (modificada de INSHT, 2015).

Sin pretender ser exhaustivos, a continuación se describen algunos de los tipos de nanomateriales



manufacturados más comunes, basándose en la clasificación propuesta en el documento de trabajo de la Comisión de la Unión Europea SWD (SWD, 2012).

Nanomateriales inorgánicos no metálicos

Este grupo incluye un amplio número de nanomateriales que principalmente son óxidos de elementos no metálicos. Los nanomateriales inorgánicos no metálicos de mayor producción son: la sílice amorfa sintética con propiedades antideslizantes y gran resistencia al rayado y a la abrasión; el óxido de aluminio que también presenta gran resistencia al rayado y a la abrasión; el dióxido de titanio utilizado por sus propiedades eléctricas, fotocatalíticas, de protección frente a radiación ultravioleta y por su actividad antimicrobiana; el óxido de cerio utilizado por sus propiedades ópticas; y el óxido de zinc utilizado por sus propiedades filtrantes de la luz ultravioleta y antimicrobiana.

Metales y aleaciones

La mayoría de los metales y sus aleaciones pueden producirse en dimensiones nanométricas (por ejemplo, nanohilos, nanopartículas), siendo las de oro, las de plata y las aleaciones de platino y paladio las de mayor producción. Todos ellos presentan una elevada actividad catalítica, propiedades antimicrobianas, fototérmicas, fotoeléctricas y ópticas.

Nanomateriales con base de carbono

Fullerenos. Los fullerenos están constituidos únicamente por átomos de carbono y tienen un número par variable de átomos de carbono, que puede oscilar desde 28 hasta más de 100 átomos, adoptando la forma de una esfera hueca. Tienen una estructura de anillos hexagonales de carbono similar al grafito, aunque también tienen anillos pentagonales y heptagonales que son los que permiten que se formen estructuras tridimensionales. La forma más conocida de los fullerenos es la que contiene 60 átomos de carbono, C₆₀, denominada fullereno Buckminster o Buckyball. Los fullerenos son materiales químicamente estables e insolubles en disoluciones acuosas.

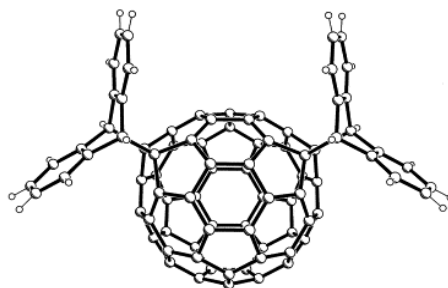


Figura 8. Ilustración del fullereno C₆₀ (Ruiz, 2001).



Grafeno. El grafeno es un material con estructura bidimensional que se presenta en forma de nanoplacas. Las nanoplacas son láminas constituidas por una red hexagonal de átomos de carbono dispuestos en un mismo plano, como en el grafito, cuyo espesor es del orden del nanómetro. Presenta elevada dureza (similar a la del diamante), elasticidad, flexibilidad y densidad, además de alta conductividad térmica y eléctrica. El grafeno es un material muy ligero y resistente a las radiaciones ionizantes.

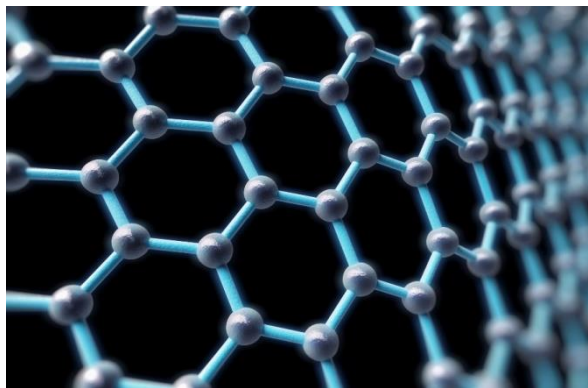


Figura 9. Ilustración esquemática del grafeno. (Idealista news, 2016)

Nanotubos de carbono CNT. Los nanotubos de carbono poseen estructura cilíndrica y están compuestos por una o más láminas tubulares similares al grafeno, denominándose nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT) o de pared múltiple (MWCNT), respectivamente. El diámetro puede variar entre aproximadamente 1 nm para los de pared simple hasta más de 100 nm para los de pared múltiple, mientras que la longitud puede sobrepasar algunos centenares de micrómetros. Los nanotubos son materiales química y térmicamente muy estables, que presentan una elevada elasticidad, conductividad eléctrica y térmica, alta relación resistencia-peso y baja densidad. Asimismo, presentan una gran resistencia a la deformación y al estiramiento.

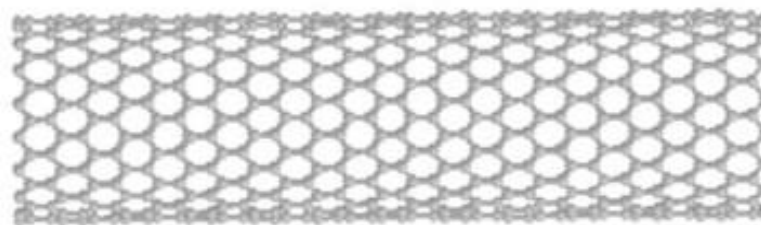


Figura 10. Ilustración esquemática de un nanotubo de carbono. (Aemer, 2015)

Nanofibras de carbono. Al igual que los nanotubos de carbono, las nanofibras de carbono están formadas por láminas de grafeno. Presentan una estructura en forma de copa por lo que algunas propiedades mecánicas y eléctricas serán diferentes a las de los nanotubos de carbono. Presentan



elevada conductividad eléctrica y resistencia al fuego.

Carbón negro. El carbón negro es prácticamente carbono puro elemental en forma de partículas que se producen por combustión incompleta o descomposición térmica de los hidrocarburos en condiciones controladas. Sus partículas primarias son de tamaño inferior a 100 nm, aunque tienden a agruparse dando lugar a aglomerados y agregados de tamaño superior a este valor. Como la mayor parte de los nanomateriales con base de carbono, presenta elevada conductividad y resistencia mecánica.

Nanopolímeros y Dendrimeros

Los nanopolímeros son materiales poliméricos que pueden presentar una o varias dimensiones en la escala nano. Estos materiales son conductores con alta superficie específica y presentan propiedades catalíticas al disponer de grupos periféricos funcionalizables. Las propiedades de algunos tipos de nanopolímeros pueden cambiar en función de las condiciones ambientales. Los dendrimeros son macromoléculas de tamaño nanométrico que se caracterizan por tener una estructura ramificada tridimensional compuesta por un núcleo, unas ramificaciones que forman la matriz dendrítica y la periferia constituida por un gran número de grupos funcionales. Al igual que los nanopolímeros, poseen una superficie específica alta (INSHT, 2015).

Puntos cuánticos

Los puntos cuánticos son nanocristales de materiales semiconductores con tamaños de 2 nm a 10 nm. Estos nanocristales son semiconductores con propiedades electrónicas, ópticas, magnéticas y catalíticas.

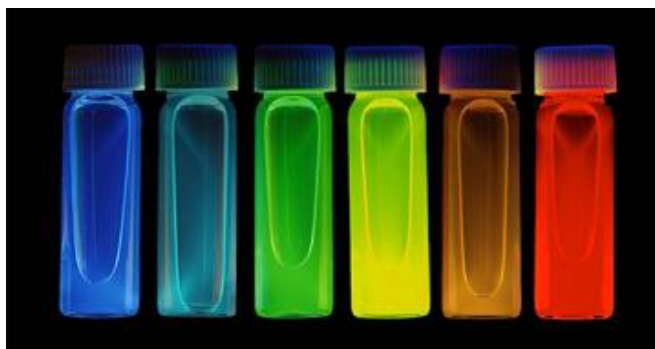


Figura 11. Puntos cuánticos (tomada de Petrosko, 2013).

Nanoarcillas

Las nanoarcillas son materiales cerámicos de silicatos minerales en forma de láminas. Pueden



existir de forma natural o ser sintetizadas para que tengan propiedades específicas. Presentan alta resistencia mecánica y efecto barrera frente a la humedad y el oxígeno.

Utilización profesional de productos que contienen nanomateriales

En general, es necesario considerar que el uso profesional de productos que contienen nanomateriales podría dar lugar a una liberación de partículas de tamaño nanométrico. La liberación de nanopartículas dependerá de cómo estén unidos los nanomateriales a la matriz del producto y de las operaciones realizadas.

Eliminación de residuos

Es recomendable que los productos que han llegado al final de su vida útil, los que van a ser desechados por cualquier otro motivo, los materiales contaminados durante el proceso (como los Equipos de Protección Individual (EPI) y los filtros de sistemas de extracción, el material de limpieza, etc.) se traten como residuos peligrosos, cumpliendo con los requisitos de la legislación aplicable de residuos. La exposición a partículas nanométricas puede producirse tanto durante las operaciones realizadas sobre el residuo en el propio centro de producción (envasado, etiquetado y almacenamiento), como en las etapas de gestión del residuo (reutilización, reciclado, otras operaciones de valorización o eliminación), especialmente en aquellas actividades que supongan generación de polvo procedente de estos residuos (INSHT, 2015).



4. Aplicaciones de la Nanotecnología en Ingeniería Civil

Las características únicas en la escala nano pueden solucionar significativamente los problemas actuales de obras civiles e incluso pueden cambiar los requisitos y la organización de los procesos constructivos (Ganesh, 2012). Algunas de sus aplicaciones más exitosas se examinan a continuación.

4.1 Concreto

El concreto es uno de los materiales de construcción más comunes y ampliamente utilizados en todo el mundo. Actualmente es un elemento ampliamente estudiado por los nanotecnólogos para modificar, principalmente, sus propiedades durante la reacción de hidratación, la reacción silicato-alcalino (ASR) y la reactividad de las cenizas volátiles (Balaguru, 2005).

Se ha reconocido que la adición de nano-sílice conduce a la densificación resultando en propiedades mecánicas mejoradas (particularmente en etapas en curado acelerado). Para el concreto que contiene cenizas volantes en gran volumen, la nano-sílice puede mejorar la distribución del tamaño del poro llenando los espacios entre cenizas volantes y partículas de cemento a escala nanométrica. La dispersión/suspensión de nano-SiO₂ amorfo se utiliza para mejorar la resistencia a la segregación del concreto autocompactante (Lau, 2002). La adición de una pequeña cantidad de nanotubos de carbono (1% en peso) se ha demostrado aumenta tanto la resistencia a la compresión como a la flexión (Mann, 2006).

El agrietamiento es una preocupación importante en la mayoría de las estructuras. Los trabajos pioneros de la Universidad de Illinois Urbana-Champaign se concentraron en el microencapsulado como agentes de curación (Shah, 1976). Cuando las microcápsulas se rompen por una grieta, el agente curativo se libera y entra en contacto con un catalizador. La polimerización ocurre y une las caras de la grieta. Por otro lado, la fibra de refuerzo en el concreto es bastante común para aumentar la resistencia de elementos estructurales de concreto ya construidos. Un avance en estos procedimientos implica el uso de una hoja de fibra (matriz) que contiene partículas de nano-sílice y endurecedores. Estas nanopartículas penetran y cierran pequeñas grietas en la superficie del concreto y se convierten en aplicaciones de refuerzo, las matrices forman una fuerte unión entre la superficie del concreto y el refuerzo de fibra. Es evidente, a partir de resultados como el mostrado en la Figura 12, que la columna SCCNFC (concreto autoconsolidado con nanofibra) resistió cargas más altas que las sostenidas por la columna SCRC (concreto con acero de refuerzo), observándose además que la columna SCCNFC tiene mejores propiedades para disipar energía.

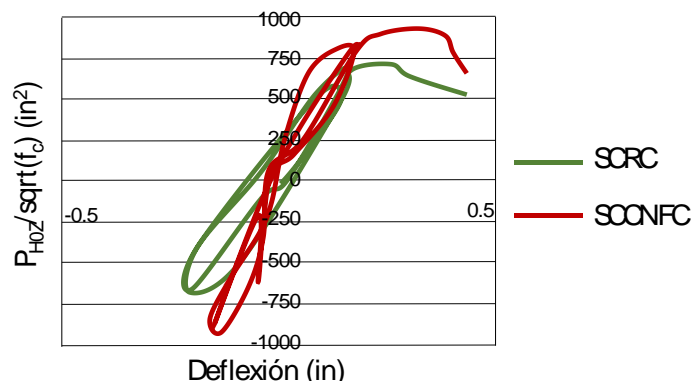


Figura 12. Fuerza horizontal P_{HOZ} vs. deflexión (elaboración propio con base en Ganesh, 2012).

Algunos ejemplos de prototipos y exitosas aplicaciones se enlistan a continuación.

- Haruehansapong y colaboradores (Haruehansapong et al, 2014).
Esta investigación presenta las resistencias a la compresión de morteros de cemento que contienen nano-sílica (NS) de diferentes tamaños (12, 20 y 40 ηm) y se comparan con los resultados de un mortero de cemento con sílice (SF). Los resultados indican que la NS mejoró significativamente la resistencia a la compresión del mortero de cemento (dependiendo del tamaño de partícula de la NS). El mortero de cemento que contiene NS 40 ηm presentó mayor resistencia a la compresión en comparación con NS 12 y 20 ηm . Las partículas de NS presentaron una alta actividad puzolánica, llenaron poros y dieron lugar a microestructuras homogéneas, densas y compactas.
- Maghsoudi y sus colaboradores (Maghsoudi et al, 2009).
En este estudio se probaron mezclas de concreto auto-compactante (SCC): 1. SCC con nano-sílice, 2. SCC con micro-sílice, 3. SCC con micro-sílice y nano-sílice y 4. SCC puro - mezcla de control. Los resultados mostraron que las propiedades ingenieriles de las mezclas SCC no se podían mejorar añadiendo sólo nano-sílice o únicamente micro-sílice, siendo la adición de micro-sílice + nano-sílice la que derivó en las mejores propiedades en comparación con la mezcla de control.
- Yu y sus colaboradores (Yu et al, 2014).
Este artículo presenta el efecto de la nano-sílice en la hidratación y el desarrollo de microestructuras de concreto de alto rendimiento (UHPC) con una baja cantidad de aglutinante. Debido al efecto de nucleación de la nano-sílice, el efecto retardante del superplastificante puede compensarse significativamente. Además, con la adición de nano-sílice, la viscosidad de UHPC aumenta significativamente, lo que hace que más aire sea atrapado en las mezclas. Además la nucleación de la nano-sílice promueve la hidratación del cemento y se genera más gel C-S-H.
- Berra y sus colaboradores (Berra et al, 2012).
Se aborda el efecto de nanopartículas de sílice amorfo (nano-sílice) sobre el



comportamiento reológico y el desarrollo de la resistencia mecánica de mezclas cementosas. Se realizaron ensayos de mini-deformación y reometría en pastas de cemento con nano-sílice con diferentes relaciones agua/aglutinante. La trabajabilidad de la pasta de cemento resultó ser significativamente menor de lo esperado para las relaciones agua/aglutinante adoptadas, como consecuencia de las interacciones instantáneas entre la nano-sílice y la fase líquida de las pastas de cemento, lo que evidenció la formación de geles caracterizados por una significativa capacidad de retención de agua. No se observó una mejora apreciable en el desarrollo de la resistencia a la compresión de mezclas cementosas por adición de nano-sílice, en contraste con algunos resultados de la literatura. Esto confirma la experiencia conflictiva sobre el problema, pero algunos parámetros que afectan el desarrollo de la resistencia fueron identificados y discutidos.

4.2 Composiciones Estructurales

El acero es un importante material de construcción. La Administración Federal de Carreteras (Federal Highway Administration, FHWA) junto con el Instituto Americano del Fierro y el Acero y la Marina de los Estados Unidos desarrollaron un acero de alto rendimiento (HPS) de bajo carbono para puentes con mayor resistencia a la corrosión y mejores capacidades de soldadura mediante la incorporación de nanopartículas de cobre (ASCE, 2005). Hay propuestas en el mercado de acero nanomodificados con resistencias a la corrosión, deformabilidad y desgaste que incrementan notablemente los costos del ciclo de vida (Sobolev, 2005). Además se ha verificado que ciertos arreglos de nanotubos de carbono son más de 100 veces más fuertes que el acero y sólo tienen una sexta parte del peso, además de sus altas conductividades térmicas y eléctricas.

4.3 Recubrimientos

Los recubrimientos que incorporan nanopartículas o capas nano han sido desarrollados para diversos fines: recubrimientos protectores o anticorrosivos, auto-limpieza, control térmico, ahorro de energía, recubrimientos anti-reflexión (vidrios/ventanas), recubrimientos antibacterianos fáciles de limpiar (superficies de trabajo), pinturas más duraderas y revestimientos antigraffiti para edificios y estructuras.

Entre los ejemplos más sobresalientes están las ventanas que se auto-limpian (Pilkington, 2016). Este revestimiento funciona en dos etapas: i) por medio de un proceso "fotocatalítico" las partículas de TiO_2 nanométricas en el revestimiento reaccionan con los rayos ultravioleta de la luz natural para descomponer y desintegrar la suciedad orgánica y ii) el revestimiento superficial es hidrófilo, lo que permite que el agua de lluvia se extienda uniformemente sobre la superficie y "lamina" el vidrio para lavar la suciedad aflojada. Esto reduce los contaminantes atmosféricos cuando se aplica a superficies exteriores. En nuestro país se ha desarrollado con éxito un nuevo tipo de pintura anti-graffiti mediante la funcionalización de nanopartículas y polímeros para formar un repelente de recubrimiento de agua y aceite al mismo tiempo (Figura 13). La superficie

revestida es antiadherente o muy fácil de limpiar y capaz de soportar ataques repetidos de grafiti. Existen además revestimientos nanoestructurados para reflejar y transmitir de forma selectiva la luz en diferentes bandas de ondas (Goddard III, 2004). La investigación se centra en materiales inteligentes y sensibles capaces de detectar y adaptarse al entorno y cambiar su apariencia, como el cambio de color en función de la temperatura y el revestimiento que responde al calor ya la luz para minimizar el consumo de energía en los edificios.

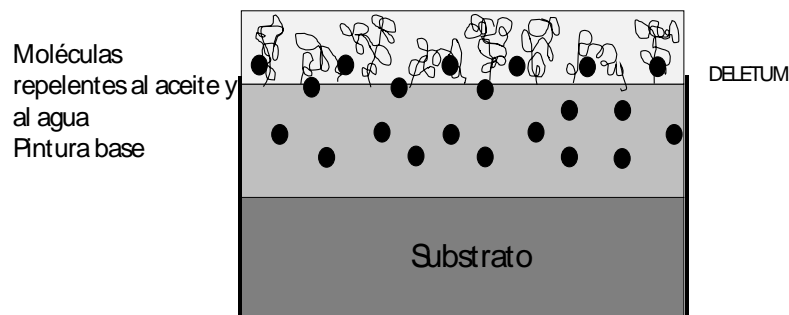


Figura 13. Estratigrafía del recubrimiento anti-grafiti Deletum (elaboración propia con base a Ganesh, 2012).

4.4 Vidrio

El vidrio de protección contra incendios es otra aplicación de la nanotecnología. Esto se consigue usando una capa transparente intercalada entre paneles de vidrio (una capa intermedia). La capa, formada por nanopartículas de sílice, se convierte en un escudo de fuego rígido y opaco cuando se calienta. Se están desarrollando recubrimientos electrocrómicos que reaccionan a los cambios en el voltaje usando una capa de óxido de tungsteno; haciéndose más opaca al tacto de un botón. Debido a las propiedades hidrófobas del TiO_2 , puede aplicarse en recubrimientos anti-vaho en ventanas que se autolimpian (Mann, 2006). Los recubrimientos de Nano- TiO_2 también se pueden aplicar a los exteriores del edificio para prevenir el pegado de contaminantes, y así reducir los costos de mantenimiento de una instalación (Beatty, 2006).

4.5 Nanosensores

Los sensores/dispositivos habilitados para la nanotecnología también ofrecen un gran potencial para el desarrollo de materiales inteligentes y estructuras con capacidades de "auto-detección" y de "auto-actuación". Se han desarrollado y utilizado en la construcción sistemas mecánico-eléctricos Nano y Micro (NEMS & MEMS) para monitorear y/o controlar las condiciones ambientales (por ejemplo, temperatura, humedad, humo, ruido, etc.), deformación, vibración, agrietamiento y corrosión durante la vida de la estructura. El sensor nano oscila entre los 10^{-9} m y los 10^{-5} m y pueden incrustarse en la estructura durante el proceso de construcción. Entre los más exitosos aparatos están los rastreadores electrónicos basados en una serie de diferentes polímerosensores de nanopelícula fina (PCI, 2003). El agregado inteligente, por ejemplo, es un dispositivo multifuncional de base piezocerámica de bajo costo que se ha aplicado para monitorear



propiedades del concreto de edades tempranas tales como la humedad, la temperatura, la humedad relativa y el desarrollo de la resistencia en los primeros días de trabajo (PCI, 2003) y lo más importante, ofrece indicaciones tempranas ante fallo estructural.

4.6 Celda Solar Plástica

La nano-aplicación más prometedora en las áreas de energía y medio ambiente, que conduce a la construcción sostenible, es el desarrollo de celdas de combustible y fotovoltaicas. En los últimos años se han realizado esfuerzos considerables para desarrollar celdas solares plásticas (Figura 14), sistemas mucho más simples y más baratos de producir que las celdas solares de semiconductor de silicio convencionales.

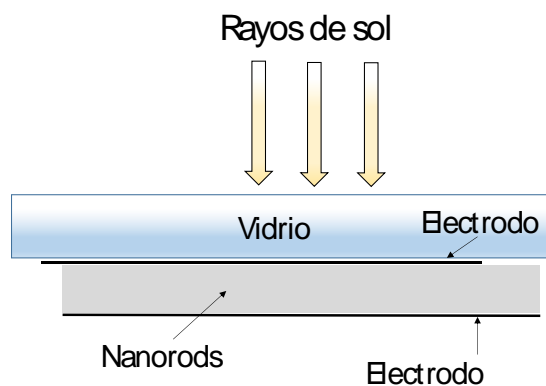


Figura 14. Diagrama esquemático de una celda solar "plástica" híbrida con una capa nanorod/polímero intercalada entre dos electrodos. La capa media, de apenas 200 nm de espesor, es una mezcla de nanorods incrustada en el polímero semiconductor (elaboración propia con base en Ganesh, 2012).

4.7 Materiales inteligentes

Los materiales inteligentes son materiales con propiedades diseñadas para cambiar de forma controlada bajo la influencia de estímulos externos como temperatura, fuerza, humedad, carga eléctrica, campos magnéticos y pH. Ejemplos de estos materiales son: piezoeléctricos, termorreactivos, aleaciones de memoria de forma (SMA), materiales policromáticos, cromógenos, etc. Al igual que los piezoeléctricos que alteran su forma bajo la influencia del campo eléctrico, SMA cambia de forma debido a campos magnéticos. La estructura inteligente de concreto reforzado (IRCS) se conceptualiza sobre ellos. El IRCS tiene múltiples funciones que incluyen la auto-rehabilitación, la amortiguación de la auto-vibración y la supervisión de salud auto-estructural



5. Nano-modificación de asfalto: casos de éxito.

5.1 Preparación y propiedades de los asfaltos modificados con montmorillonita (Jianying Yu et al, China 2006)

Este artículo presenta la preparación y propiedades de la montmorillonita, tomada como nanoarcilla, en asfaltos modificados. El principal objetivo de la investigación es estudiar las propiedades de los materiales modificados (estado fundido) con montmorillonita (MMT) y montmorillonita organomodificada (OMM).

Los asfaltos modificados se prepararon mezclando en estado fundido con diferentes contenidos de MMT y OMMT. Con la difracción de rayos X (XRD) los resultados muestran que la MMT como modificadora de asfalto puede tomar una forma estructura intercalada, mientras el OMMT en el asfalto modificado puede tomar una estructura exfoliada. La adición de MMT y OMMT a los asfaltos en ambos casos aumentó tanto el punto de reblandecimiento como la viscosidad del asfalto a altas temperaturas. Por otra parte los asfaltos modificados mostraron un mayor módulo complejo, y menor ángulo de fase.

Los asfaltos modificados con MMT y OMMT mejoraron notablemente sus propiedades viscoelásticas y la resistencia al ahuellamiento.

Experimento

Las propiedades físicas de los asfaltos utilizados para este experimento se enumeran en la Tabla 2:

Tabla 2: Propiedades físicas de la matriz de asfalto TZ-70 (Modificada de referencia)

Propiedades físicas	TZ-70 asfalto base
Penetración (25 °C, 0.1 mm)	68
Punto de reblandecimiento (°C)	48.9
Ductilidad (15 °C, cm)	92.8
ductilidad (5 °C, cm)	8.7
Viscosidad (135 °C, mPa s)	500

Preparación de la montmorillonita: Los asfaltos modificados fueron preparados usando un mezclador de alto esfuerzo cortante, el asfalto se calentó primero hasta convertirse en fluido alrededor de los 150 °C en el mezclador. Después de que MMT u OMMT fueron agregados en los asfaltos y las mezclas, se fusionaron a 3000 rpm de velocidad de rotación de 120 min para



asegurar la dispersión de MMT u OMMT.

Pruebas de las propiedades: las propiedades físicas de los asfaltos modificados y de los asfaltos sin modificar, incluyendo punto de reblandecimiento, penetración (25°C) y la ductilidad (5 y 15 °C), se ensayaron de acuerdo a ASTM D36, ASTM D5 y ASTM D113-86, respectivamente. El viscosímetro Brookfield (modelo DV-II+, Brookfield Engineering Inc., EE.UU.) se utilizó para medir la viscosidad de los asfaltos modificados de acuerdo a la norma ASTM D4402.

Prueba de rayos X: Las gráficas de difracción de rayos x fueron obtenidas usando un Rigaku D/max 2400 difractor con Cu K α de radiación ($\lambda = 0.154$ nm; 40 kV, 120 mA) a temperatura ambiente. Los difractogramas se escanearon desde 1.5° a 40° en el 2 θ rango en 0.02° pasos y la velocidad de escaneo fue de 88min⁻¹.

Caracterización reológica dinámica: Las mediciones reológicas dinámicas para todas las muestras (no modificados y asfaltos modificados) se llevaron a cabo en el modo placa-placa (2.5 cm de diámetro), en el reómetro de corte dinámico (Modelo AR2000, TA Co., EE.UU.) barridos de temperatura (30 a 80 °C) con 2 °C de incrementos se aplicaron a una frecuencia fija de 10 rad / s y tensión variable. Los parámetros reológicos se midieron para calcular los parámetros viscoelásticos tales como el módulo complejo (G^*), ángulo de fase (δ) y el factor de rutina ($G^*/\text{seno } \delta$).

Prueba de estabilidad en almacenamiento a alta temperatura: Ensayos de almacenamiento estáticos fueron utilizados para estimar la estabilidad de almacenamiento de asfaltos modificados a alta temperatura. El sistema experimental consistía en un tubo (32 mm de diámetro y 160 mm de altura), se colocó verticalmente en un horno, a 163 °C durante 48 horas y a continuación, se saca, seguido del enfriamiento hasta la temperatura ambiente y se corta en tres secciones iguales (Ouyang, S.F. Wang et al., 2006). Las muestras obtenidas de las secciones superior e inferior se utilizaron para evaluar la estabilidad de almacenamiento de los asfaltos modificados midiendo sus puntos de reblandecimiento. Si la diferencia entre los puntos de reblandecimiento de la parte superior y la sección inferior era muy pequeña, la muestra se considera que tienen buena estabilidad en almacenamiento a alta temperatura. De lo contrario, se designó inestable.

Resultado y discusión. La estructura de MMT y OMMT en los asfaltos modificados fueron similares a polímero / nanocompuestos de silicato en capas, las capas de silicato de asfalto modificado tienen dos tipos de estructuras es decir la estructura intercalada y la estructura exfoliada y la como se muestra en la Figura 15.

Los efectos del contenido de MMT en las propiedades físicas de los asfaltos modificados se muestran en la Tabla 3. El punto de ablandamiento de los asfaltos modificados con MMT aumenta gradualmente a medida que aumenta el contenido de MMT. Por el contrario, la ductilidad a 5 y 15 °C de los asfaltos modificados disminuye al aumentar el contenido de MMT, la Figura 16 muestra

que la viscosidad de los asfaltos modificados con MMT tienden a aumentar cuando aumenta el contenido de MMT. El incremento del punto de reblandecimiento y la viscosidad puede ser debido a la formación una estructura intercalada, porque el movimiento de las cadenas de moléculas de asfalto es obstruida por la estructura intercalada a alta temperatura. La disminución en la ductilidad puede ser por la misma razón.

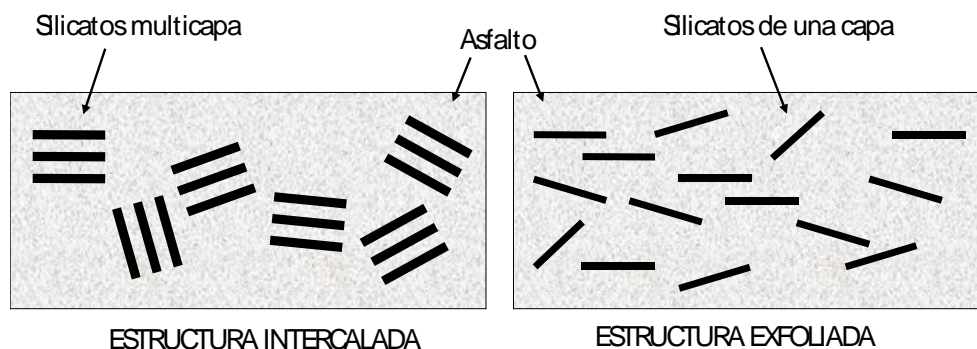


Figura 15.- Esquema de estructuras de asfaltos modificados con silicato estratificado. (Elaboración propia con base en Jianying Yu et al.2006)

Los efectos del contenido de MMT en las propiedades físicas de los asfaltos modificados se muestran en la Tabla 3. El punto de ablandamiento de los asfaltos modificados con MMT aumenta gradualmente a medida que aumenta el contenido de MMT. Por el contrario la ductilidad a 5 y 15 °C de los asfaltos modificados disminuye al aumentar el contenido de MMT, la Figura 16 muestra que la viscosidad de los asfaltos modificados con MMT tienden a aumentar cuando aumenta el contenido de MMT. El incremento del punto de reblandecimiento y la viscosidad puede ser debido a la formación una estructura intercalada , porque el movimiento de las cadenas de moléculas de asfalto es obstruida por la estructura intercalada a alta temperatura .La disminución en la ductilidad puede ser por la misma razón.

Tabla 3.- Propiedades físicas de la matriz de asfalto TZ-70

Propiedades físicas	Contenido de MMT (% en peso)					
	0	1	3	5	7	10
Punto de ablandamiento (°C)	48.9	50.6	51	51.5	52.1	55.4
Ductilidad (5 °C, cm)	8.7	5.5	4.6	4.5	4.6	3.4
Ductilidad (15 °C, cm)	92.8	68.2	55.8	48.8	43.3	38.5

Los efectos de los asfaltos modificados con OMMT sobre las propiedades físicas se muestran en la Tabla 4, se encontró que los asfaltos modificados con OMMT exhibieron una notable mejora en el punto de reblandecimiento. Este resultado se debe a la formación de la estructura exfoliada en el asfalto modificado con OMMT .Las capas individuales de silicato con alta relación de aspecto en la estructura exfoliada obstruyen en gran medida los movimientos de las cadenas de moléculas de asfalto. Similar a MMT, la ductilidad a 5 y 15°C del asfalto modificado disminuye con el incremento del contenido de OMMT.

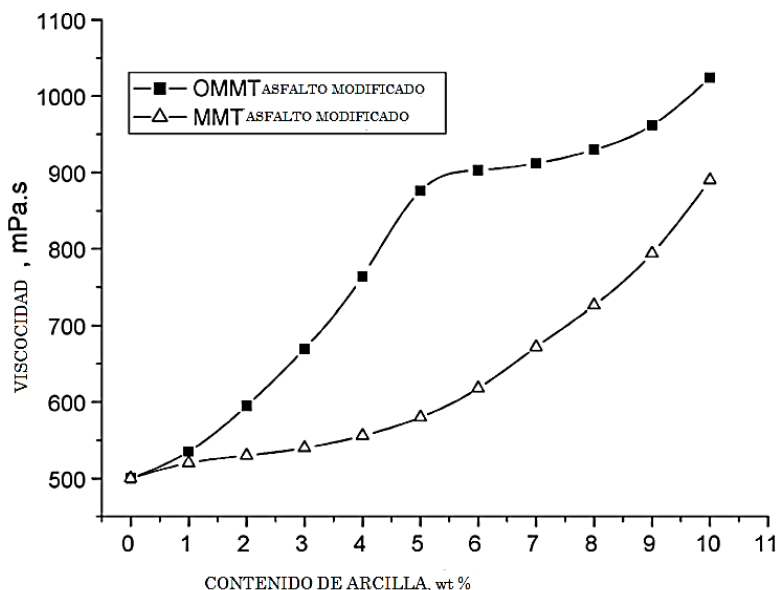


Figura 16.- Viscosidades de los asfaltos modificaciones con MMT y OMMT contra contenido de arcilla a 135° C (Elaboración propia con base en Jianying Yu et al.2006).

Tabla 4.- Propiedades físicas de la matriz de asfalto TZ-70 (Modificada de referencia)

Propiedades físicas	Contenido de OMMT (% en peso)					
	0	1	3	5	7	10
Punto de ablandamiento (°C)	48.9	51	51.8	52.2	54	58.1
Ductilidad (5 °C, cm)	8.7	6.7	5.2	5.1	4.9	4
Ductilidad (15 °C, cm)	92.8	73.1	70.6	56.9	54.8	47.7

En la Figura 16 la viscosidad aumenta rápidamente bajo el contenido de OMMT, y lentamente cuando el contenido de OMMT está debajo de 5wt%. Pero la viscosidad de los asfaltos modificados con MMT aumenta lentamente al principio, cuando el contenido de MMT es cada vez mayor, y cambia rápidamente cuando el contenido de MMT está por encima de 4wt%. Tales comportamientos se pueden explicar por las situaciones de dispersión en el asfalto. Para los asfaltos modificados con MMT, la estructura intercalada bajo contenido de MMT no es suficiente para que obstruya el movimiento de las cadenas de las moléculas de asfalto. Cuando el contenido es superior a 4wt%, la estructura intercalada domina, lo que resulta en el aumento rápido de la viscosidad.

Para asfaltos modificados con OMMT, la exfoliación de las capas de silicato con alta relación de aspecto en bajo contenido OMMT puede obstruir efectivamente el movimiento de las cadenas de moléculas de asfalto, lo que conduce a un rápido aumento de la viscosidad.

Sin embargo, un contenido de OMMT por encima del 5% en peso, la exfoliación completa de tales capas de silicato de alta relación de aspecto se obstruye cada vez más debido a limitaciones geométricas dentro del limitado espacio restante disponible en la matriz de asfalto y el aumento

de la viscosidad se hace lento.

Efectos de la montmorillonita en las propiedades reológicas dinámicas del asfalto: los ensayos de corte dinámico son ventajosos porque los datos pueden ser adquiridos dentro del intervalo lineal de la mezcla de asfalto en un modo de carga que es similar a la de carga de tráfico.

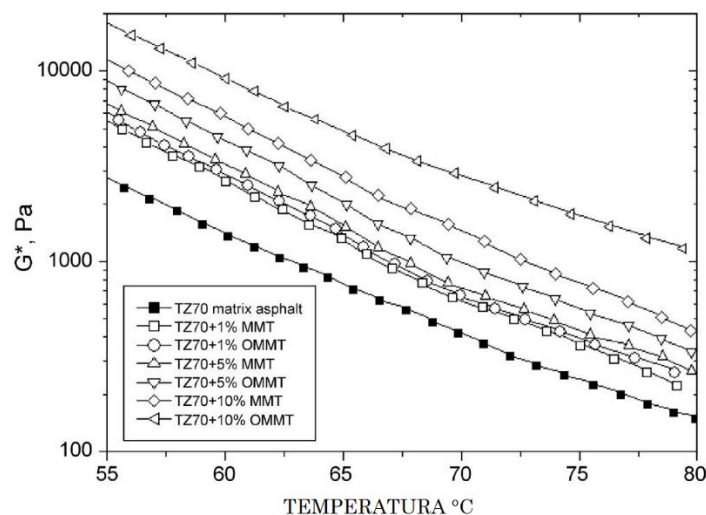


Figura 17. Curvas de G^* contra la temperatura de los asfaltos modificados con diferentes tipos y contenidos de montmorillonitas. (Elaboración propia con base en Jianying Yu et al.2006)

La Figura 17 muestra las curvas del módulo complejo (G^*) contra la temperatura para los asfaltos modificados MMT y OMMT. G^* es un módulo complejo de módulo de elasticidad y módulo de viscosidad. Si la parte elástica aumenta, como resultado, G^* también aumentará. De acuerdo a la Figura 17 el incremento drástico en el valor de G^* exhibe un comportamiento más viscoelástico de los asfaltos modificados que la de la matriz de asfalto a altas temperaturas.

Además, puede verse que con el aumento de contenido de montmorillonita el valor G^* de los asfaltos modificados aumenta significativamente. En comparación con los asfaltos modificados con MMT, los modificados con OMMT exhiben una mayor modulo complejo, que pueda ser causada por la exfoliación de las capas OMMT en el asfalto. Estos resultados sugieren que tanto MMT y OMMT pueden mejorar los comportamientos viscoelásticos de asfalto.

La Figura 18 muestra el resultado de los ángulos de fase (δ) frente a la temperatura. El ángulo de fase se define como la diferencia de fase entre la tensión y la tensión en una prueba oscilatoria y generalmente se mide para determinar el comportamiento viscoelástico de equilibrio de un material. La deducción en valor δ exhibe un comportamiento más elástico del asfalto. La medición de ángulo de fase se considera generalmente que es más sensible a la estructura química y física que el módulo complejo para la modificación de asfaltos (Ouyang, S.F. Wang et al., 2006). En comparación con la matriz de asfalto, los ángulos de fase de todos los asfaltos modificados se

redujeron a la misma temperatura. El grado decreciente del ángulo de fase se hace mayor cuando aumenta el contenido de montmorillonita. Esta tendencia revela el aumento en las propiedades elásticas del asfalto modificado con MMT.

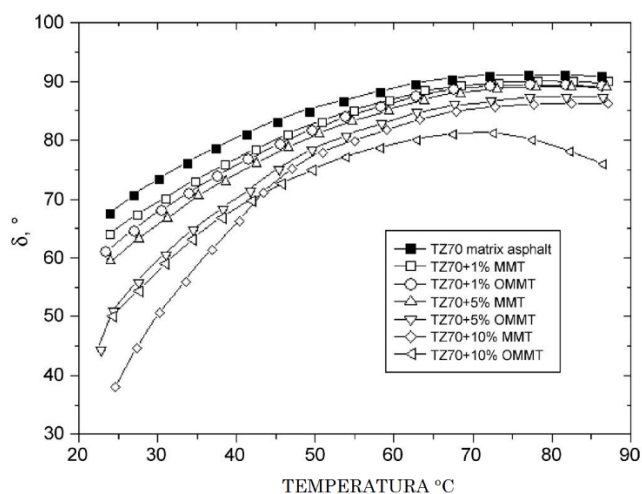


Figura 18.- Curvas de ángulo de fase δ contra temperatura para los asfaltos modificados con diferentes tipos y contenidos de montmorillonitas. (Elaboración propia con base en Jianying Yu et al.2006).

Además, los asfaltos modificados con OMMT exhiben ángulo de fase más baja que el MMT, esto puede ser causado por sus respectivas estructuras de dispersión en el asfalto. Cuando el contenido de OMMT supera el 5% en peso, los valores de δ son muy pequeños.

En el Programa Estratégico de Investigación de Carreteras (SHRP) en las especificaciones, el parámetro reológico, $G^*/\text{seno}\delta$, fue seleccionado para expresar la contribución del aglomerante asfáltico a la deformación permanente. Este valor refleja la resistencia total de un aglutinante a la deformación bajo carga repetida (G^*) y la cantidad relativa de la energía disipada en la deformación no recuperable ($\text{seno}\delta$) durante un ciclo de carga. El $G^*/\text{seno}\delta$ valor debe ser mayor que 1 kPa a 10 rad / s (1.6 Hz) para la carpeta de pavimento para un máximo diseño de temperatura.

Con un valor más alto de la tasa de parámetro, hay una mayor resistencia a la deformación permanente. La Figura 19 indica que, cuando la temperatura varía desde 55 a 80 °C, hay un gran incremento en los factores de rutina de los asfaltos modificados en comparación con la matriz de asfalto, que se puede atribuir al aumento en G^* y disminuir el ángulo de fase en cuando el contenido de MMT aumenta. Las curvas están cerca uno del otro cuando los contenidos de MMT son 1 y 5%.

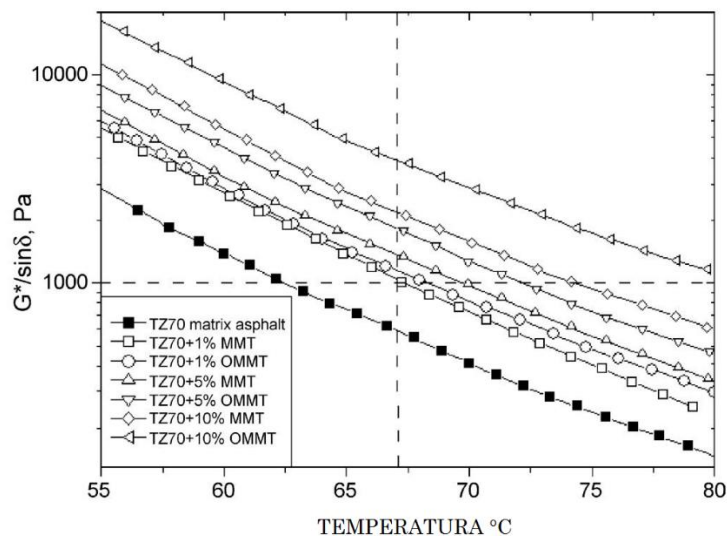


Figura 19 Curvas de $G^*/\text{seno } \delta$ contra la temperatura de los asfaltos modificados con diferentes contenido de montmorillonitas. (Jianying Yu et al.2006).

Efectos de la montmorillonita en estabildades de almacenamiento a alta temperatura

La estabilidad en almacenamiento de asfalto modificado ha sido identificada como un importante criterio de la producción y el uso de los asfaltos modificados.

Cuando los asfaltos modificados con montmorillonita se mantienen bajo condiciones de reposo a temperatura elevada, la montmorillonita puede gradualmente moverse y unirse entre sí y finalmente sedimentar, lo que puede causar cambios en propiedades de las muestras entre la parte superior y las secciones inferiores en el tubo. Las estabildades de almacenamiento de alta temperatura de los asfaltos modificados con el montmorillonita se miden y los resultados se muestran en Figura 20, las diferencias entre los puntos de ablandamiento de la parte superior y la parte inferior para los asfaltos modificados con MMT son 0.2 y 0.1°C para los asfaltos modificados con OMMT, cuando el contenido de MMT y OMMT son 3wt%. Esto indica que las estabildades de almacenamiento del asfalto modificado con MMT o OMMT son muy estables cuando el contenido de arcilla es inferior a 3wt%. Sin embargo, las diferencias en la parte superior y la parte inferior aumento con el incremento del contenido de montmorillonita. Esto puede ser una consecuencia de la precipitación de partículas excesivas partículas de montmorillonita que no fueron intercaladas o exfoliadas. Además, la estabilidad de almacenamiento de los asfaltos modificados con OMMT es mejor que la de los asfaltos modificados con MMT, lo que indica que OMMT tiene mejor compatibilidad y capacidad de dispersión con el asfalto convencional que MMT.

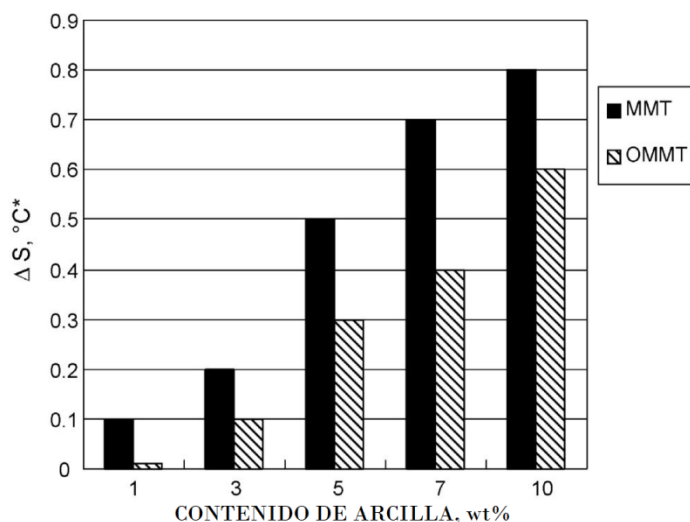


Figura 20.-Efecto del contenido de arcilla en la estabilidad de almacenamiento del asfalto modificado ΔS , punto de reblandecimiento inferior sustraído de la parte superior. (Elaboración propia con base en Jianying Yu et al.2006).

5.1.1 Conclusiones.

Los asfaltos modificados fueron preparados mezclando en estado fundido con diferentes cantidades de montmorillonita y montmorillonita organomodificada. Se utilizó el análisis XRD para evaluar el grado de exfoliación y dispersión de la montmorillonita en el asfalto. Los resultados de XRD muestran que los asfaltos modificados con MMT pueden formar una estructura intercalada, mientras que los asfaltos modificados con OMMT pueden formar una estructura exfoliada. La adición de MMT y OMMT al asfalto aumenta tanto el punto de reblandecimiento como la viscosidad. Sin embargo, una disminución se muestra en los valores de ductilidad debido a la adición de montmorillonita. Tanto MMT y OMMT pueden mejorar en gran medida las propiedades reológicas dinámicas del asfalto.

Los asfaltos modificados exhibieron un alto módulo complejo, un ángulo de fase menor y mayor resistencia ante la formación de surcos. Comparando con MMT, OMMT tiene mayores efectos en la mejora de punto de reblandecimiento y resistencia al ahuellamiento, lo que contribuye a la formación de una estructura exfoliada en asfaltos modificados con OMMT. La estabilidad en almacenamiento de los asfaltos modificados disminuye con el incremento del contenido de montmorillonita. Esto es una consecuencia de la precipitación de partículas excesivas de montmorillonita que no fueron intercaladas o exfoliadas. Sin embargo, la diferencia en la parte superior y la parte inferior de los asfaltos modificados con MMT y OMMT es no más de $0.2 \text{ } ^\circ\text{C}$ cuando el contenido de arcilla es 3wt%, lo que indica que las estabilidades de almacenamiento de los asfaltos modificados son muy estables cuando el contenido de arcilla es inferior a 3wt%.



5.2 Nano-materiales en el desempeño del Asfalto (Fabricio Leiva-Villacorta et al, Costa Rica)

En este artículo se evalúa el efecto de la incorporación de nano-materiales a la matriz del ligante asfáltico para elevar la calidad del mismo. Los nanomateriales evaluados corresponden a nano sílica y nano tubos de carbono de doble capa. El ligante asfalto evaluado corresponde a un PG64-22. Para poder cuantificar el efecto de la modificación se emplean técnicas de caracterización superficial, morfológicas, reológicas y de termoanálisis, tales como Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC), Análisis Termogravimétrico (TGA), además de análisis espectroscópicos como Infrarrojo FTIR, RAMAN y la técnica de Microscopía de Fuerza Atómica AFM. Dichos métodos de ensayo proporcionan información física y química que permite inferir sobre las condiciones del proceso de modificación, con base en parámetros cualitativamente evaluados. Todo lo anterior con la finalidad de asegurar un desempeño adecuado del asfalto.

El Laboratorio Nacional de Materiales y Modelos Estructurales (LanammeCR) de la Universidad de Costa Rica se desempeñan en el campo del desarrollo científico, tecnológico y académico a nivel nacional, realizando investigación y desarrollo en materiales y asfaltos que van desde la escala nanométrica, hasta pruebas que permiten caracterizar el desempeño de los materiales a escala natural. Lo anterior en aras de minimizar la incidencia de mecanismos como la deformación permanente, la fatiga, el agrietamiento térmico, la adhesividad y el daño por humedad. Además de estas propiedades es de sumo interés el estudio de la cinética de envejecimiento y oxidación de los ligantes asfálticos. Evaluaron el uso de nanotubos de carbono (NTC) y nanosílice en distintas concentraciones. Para el estudio se consideró el uso de dichos modificantes en una dosificación de 0.5%, 3.0% y 6.0% en masa total de asfalto para la nanosílice y 0.5% y 3.0% para los NTCs.

Análisis químico del modificante. El análisis químico es importante tanto como herramienta de control de calidad, se necesita hacer un control de calidad del mismo por sospechas en su falta de efectividad, o si es necesario verificar la afinidad química del material modificador con el asfalto. Del análisis de modificantes para asfalto, la espectrometría FTIR y/o Raman es ventajosa, pues permite obtener la composición química de materiales y diferentes compuestos sin tener que realizar tratamiento de la muestra, la cual puede estar en estado sólido, líquido o gaseoso (Dresselhaus, 2005)

Análisis Infrarrojo con Espectroscopía Raman. En la Figura 21 se muestran los espectros Raman para los NTCs y la nanosílice. Básicamente, en la figura se observa que el espectro Raman de los NTCs de multicapa presenta un pico a pico característico a 1200 cm^{-1} . Esta característica permite distinguir los NTCs multicapa, con los de pared simple o monocapa. En contraste, ambos presentan la denominada banda G a 1600 cm^{-1} , la cual está asociada al comportamiento como semiconductor del material.

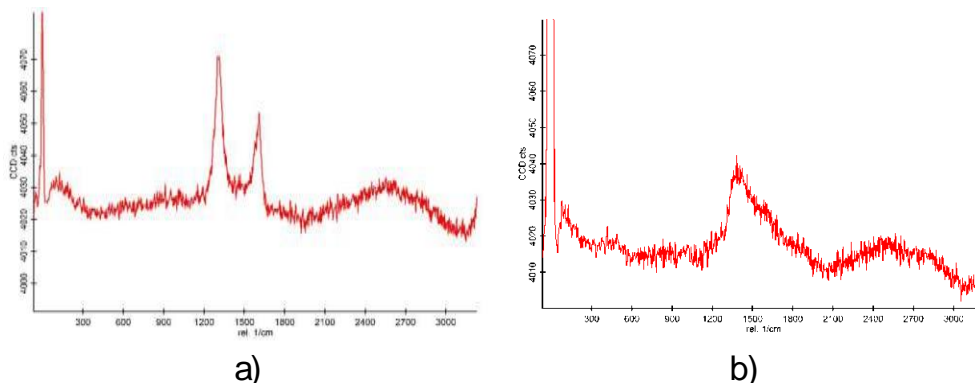


Figura 21.- Espectrometría Raman para (a) NTCs y (b) Nanosílice (Fabricio Leiva-Villacorta et al, Costa Rica)

Análisis Termogravimétrico (TGA)

En general, la técnica es utilizada para determinar el comportamiento de un material cuando es sometido a cambios térmicos controlando cambios en su masa, de esta forma se puede obtener información de la descomposición del material y para predecir su estabilidad térmica. En el caso de los modificantes es importante conocer si su temperatura de degradación es mayor que la temperatura de modificación y mezclado en planta. Adicionalmente, para los modificantes provenientes de desechos industriales pone en evidencia posible contaminación por volatilización con otros productos.

En la Figura 22, se observan los resultados de los termogramas de los NTCs y la nanosílice. Básicamente, el TGA de la nanosílice presenta fluctuaciones asociadas a la pérdida de agua y a transiciones morfológicas, presentando así pérdidas mínimas en cuanto al contenido de masa. En el caso de los NTC, presentan a una temperatura cercana a los 550°C la pérdida inicial de degradación, alcanzado la máxima velocidad de degradación térmica a unos 800°C. Es importante considerar que las temperaturas de modificación algunas hasta 190°C no afectarían la composición estructural del material.

En la Figura 23, se observan los resultados de los termogramas del asfalto original y modificado al 0.5% de nanosílice. El asfalto original muestra cambios graduales de pérdida de masa durante el incremento en la temperatura. Lo primero que pierde el material son sus volátiles, visualizándose como pérdidas sucesivas a diferentes tasas de velocidad y temperatura producto de la heterogénea composición del material. Después de los 800°C el asfalto se calcina en atmosfera inerte para obtener un contenido de cenizas o residuo de 0.67%. Por su parte, el asfalto modificado con nanosílice presenta una curva de descomposición térmica similar pues el mayor componente de la mezcla es asfalto. No obstante, si se observa un incremento en la temperatura de calcinación del material puesto que el silicio es térmicamente muy estable: a los 1000°C el residuo es del 7.1%. Para el resto de asfaltos modificados la diferencia radica en el contenido de residuos que incrementa hasta el 18.9% para 6% de nanosílice. En el caso de los NTCs el residuo

máximo obtenido fue de 10.3%.

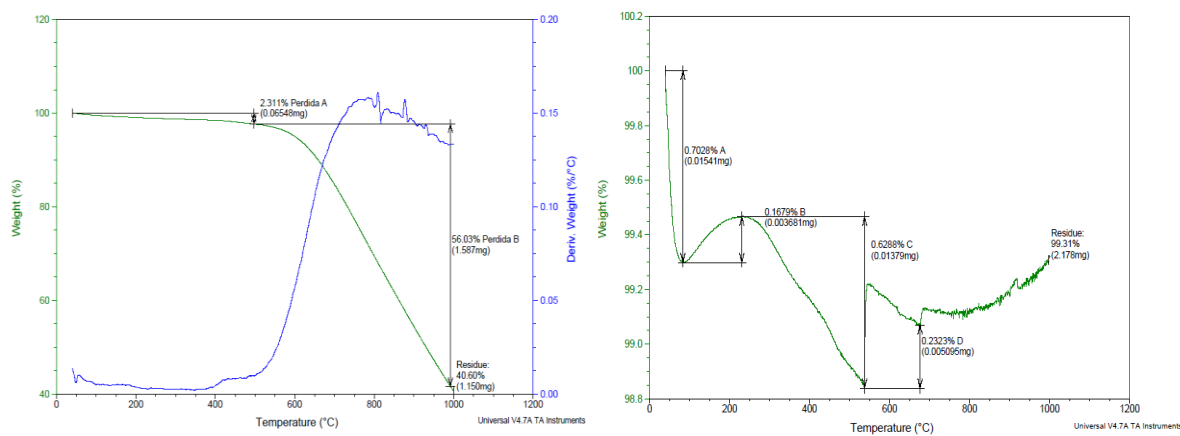
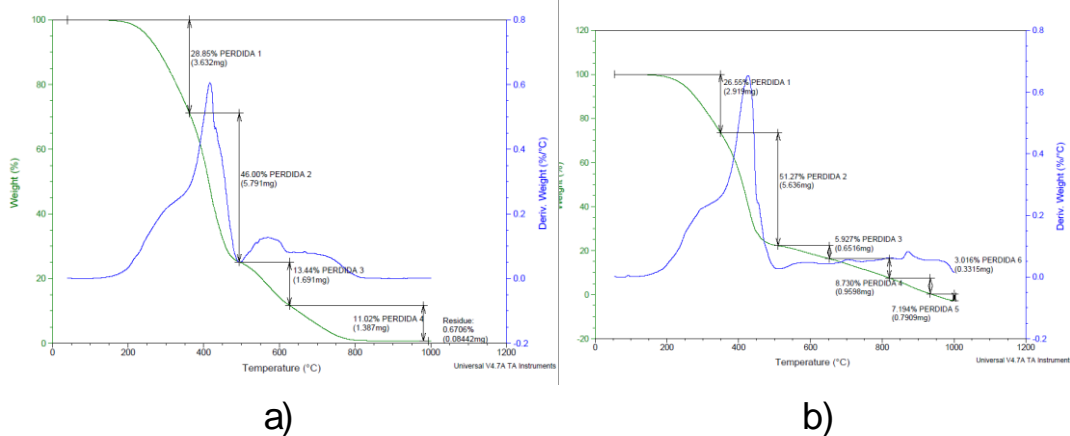


Figura 22. Análisis de TGA para (a) NTCs y (b) Nanosilice.



a)

b)

Figura 23.- Análisis de TGA para (a) asfalto original y (b) asfalto modificado con 0.5% de Nanosilice.

Barrido Calorimétrico por Escaneo Diferencial (DSC)

El análisis se usa comúnmente en la determinación de las transiciones térmicas de primer orden (fusión y cristalización) y de segundo orden (transición vítrea), las cuales son de especial interés en el caso de modificantes para asfaltos (Elseifi et al., 2010; Daly et al., 2010). Por tanto, la técnica ayuda a la identificación del material, permite definir con fundamentación adecuada la temperatura de incorporación del modificador en el asfalto y da información sobre la respuesta térmica del material. La Figura 24 muestra la curva calorimétrica del asfalto original. Se observa una transición secundaria entre 3.78°C y 22.13°C. Este mismo comportamiento (curva calorimétrica) fue obtenido para los asfaltos modificados. Lo más importante del análisis de la información del DSC en relación al comportamiento del ligante a temperaturas intermedias está dado por la temperatura máxima a la cual se comienza la transición. Dicho fenómeno se debe a un

arreglo molecular complejo por la heterogeneidad del material lo cual resulta en una rigidización de la muestra. La tendencia observada de este punto de inicio de la transición fue a incrementar al aumentar el contenido de nanomaterial (Figura 25). El aumento más alto observado es de 6.74°C para el asfalto modificado con 3.0% de nanotubos de carbono. Este aumento en las temperaturas de transición estaría afectando negativamente el desempeño del material a temperaturas intermedias como es el caso de la resistencia a fatiga del material ya que el material se estaría rigidizando a temperaturas más altas

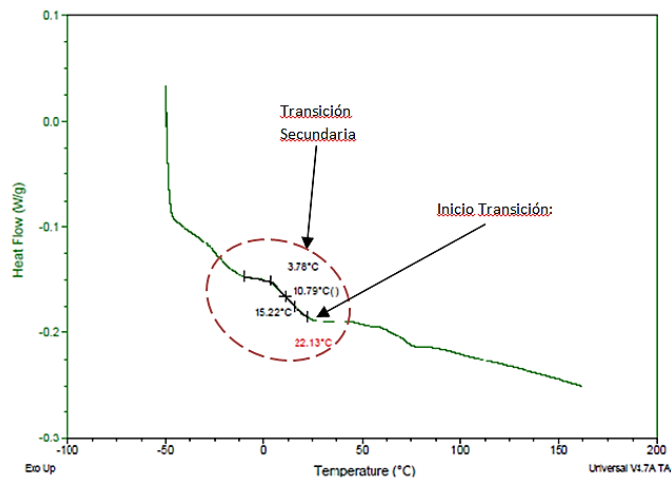


Figura 24.- Análisis de DSC para asfalto original. (Fabricio Leiva-Villacorta et al, Costa Rica)

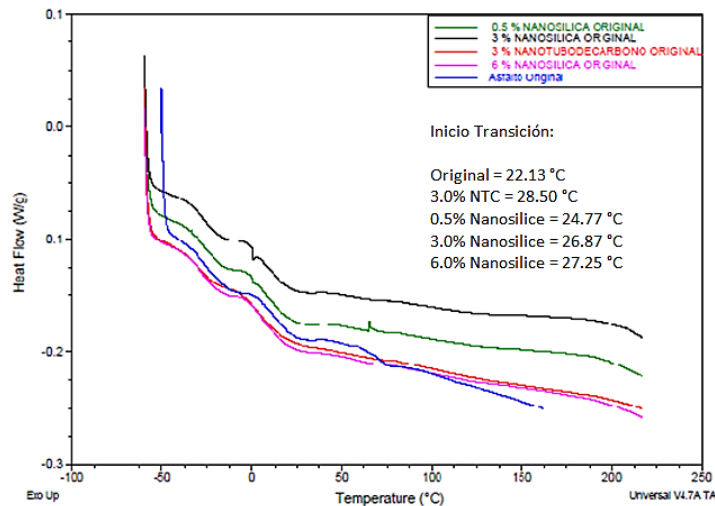


Figura 25.- Análisis de DSC para asfaltos originales y modificados (Fabricio Leiva-Villacorta et al, Costa Rica)

Este análisis permite determinar el espectro infrarrojo de un material, obteniendo información sobre la estructura molecular de la muestra. Típicamente, se compara la información obtenida con una base de datos de espectros de materiales similares para determinar la naturaleza de la muestra analizada, o preferiblemente, se realiza un análisis de bandas cuya interpretación

necesita de conocimiento del analista (Kuptsov, 1994).

La Figura 26 muestra los espectros infrarrojo del asfalto sin modificar en condición original y los asfaltos modificados con distintos materiales en la misma condición. El espectro del ligante asfáltico modificado con un 0.5% m/m de nano-sílice muestra un incremento en las bandas a 1050 cm^{-1} intensidad alta, 850 cm^{-1} intensidad baja y 450 cm^{-1} intensidad alta típicas de los movimientos vibracionales del SiO_2 . Estas bandas son intensificadas significativamente conforme se presentan los espectros del ligante asfáltico modificado con nanosílice al 3% m/m y al 6% m/m, esto se observa al incrementar la concentración de la nanosílice en la matriz asfáltica. El ligante asfáltico modificado con 0.5% m/m NTC y 3% m/m de NTC muestra evidencia de un espectro típico del material. Esto se genera por la absorción debido a la estructura de los NTC y es un factor que pudiese ser determinante de ligantes asfálticos modificados con este material para realizar determinaciones cualitativas y cuantitativas del mismo. Lo anterior debido porque un incremento en la concentración produce un incremento en la absorción de las bandas intensificándolas en mayor medida.

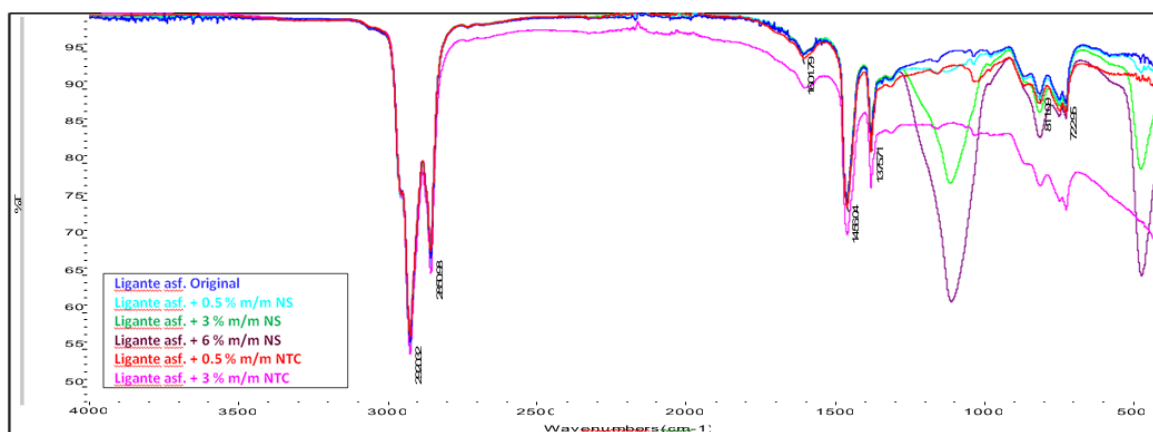


Figura 26.- Análisis FTIR para asfalto original y asfalto modificado. (Fabricio Leiva-Villacorta et al, Costa Rica)

Grado de Desempeño (PG) del Asfalto

Para simular las condiciones de envejecimiento en un pavimento real los asfaltos son envejecidos en laboratorio empleando el horno de película delgada rotacional (RTFO) que simula el envejecimiento que ocurre durante el proceso de mezclado en caliente y la colocación en carretera. El equipo de envejecimiento a presión (PAV) se utiliza en el laboratorio para simular el envejecimiento y oxidación que sufre el asfalto después de varios años de servicio en un pavimento. Este equipo solo se utiliza para condicionar, el aporte cuantitativo lo da las mediciones reológicas de $G^*/\text{sen}\delta$, mostrando la reacción del asfalto a la fractura ante temperaturas intermedias (Elseifi et al., 2010). La Tabla 4 muestra los grados de desempeño a las temperaturas alta e intermedia para el asfalto original y asfaltos modificados. En general la tendencia fue a incrementar el grado en ambas temperaturas: lo anterior puede considerarse como un beneficio en términos de resistencia a la deformación permanente, pero este incremento en temperaturas



también puede estar asociado a una pérdida en la capacidad del material para resistir a la fatiga.

Tabla 4. Grado de Desempeño (PG) del Asfalto (Fabricio Leiva-Villacorta et al, Costa Rica)

Material	PG Temperatura Alta	PG Temperatura Intermedia
Original	64	22
%0.5 NTC	70	22
3% NTC	88	25
0.5% Nanosilice	70	25
3% Nanosilice	76	25
6% Nanosilice	82	25

Creep Repetitivo y MSCR

La importancia de estos ensayos es que permiten realizar mediciones dinámicas del material, tratando de evidenciar el comportamiento del mismo en servicio bajo condiciones probables de desempeño en carretera. El creep acumulado mide la deformación al final de 300 ciclos de carga a 100Pa (mínimo 100 ciclos), por períodos de 1s y dejando que se recupere por 9s (según especificaciones NCHRP 459). A final de varios ciclos de carga, se mide la deformación permanente acumulada y se comparan las muestras. Los resultados del ensayo realizado al grado de desempeño requerido o de diseño de 64°C se muestran en la Figura 27. Se observa que la adición de nanomateriales, generan un aumento en la resistencia a la deformación permanente del asfalto. Entre los asfaltos modificados con nanomateriales evaluados en el estudio, el asfalto modificado con 3% de nanotubos de carbono presenta el mejor desempeño con una reducción en el porcentaje de deformación permanente obtenida del 95% con respecto al asfalto original.

Fatiga

El ensayo por fatiga permite conocer de forma dinámica el comportamiento del material a la ruptura a temperaturas intermedias, pudiendo ser entrepredados los resultados obtenidos por fatiga en un ciclo de carga o por energía disipada. El ensayo se realizó a 22°C usando una frecuencia angular de 10rad/s, bajo deformación controlada (10%), según las recomendaciones establecidas en NCHRP 459 (la temperatura seleccionada corresponde a un PG base para todos los asfaltos evaluados, en referencia a la temperatura de diseño o del asfalto original). El ensayo se llevó a cabo hasta obtener un daño cercano al 100% y los resultados del ensayo se indican en la Figura 28. Se observa que para todos los casos existe una zona primaria de daño por fatiga con tasa de pérdida de módulo de rigidez inicial (dentro del rango viscoelástico) y una zona secundaria de daño acelerado. Se comprobó que el punto de inflexión entre estas zonas se presenta cuando la pendiente de la curva "Ángulo de fase versus Tiempo" es igual a cero. Para cada una de las curvas de fatiga se determinó el tiempo al cual ocurre el punto de inflexión, el módulo de rigidez asociado a este punto y el tiempo para obtener un daño del 50%. Se observa que el asfalto modificado con 3.0% NTC presenta la mayor rigidez inicial y el menor punto de inflexión afectando negativamente la resistencia a fatiga. Por el contrario, la adición de 3% y 6% de nanosilice mejora significativamente esta resistencia. Finalmente, contenidos bajos de ambos nanomateriales



afectan levemente el desempeño a fatiga del material.

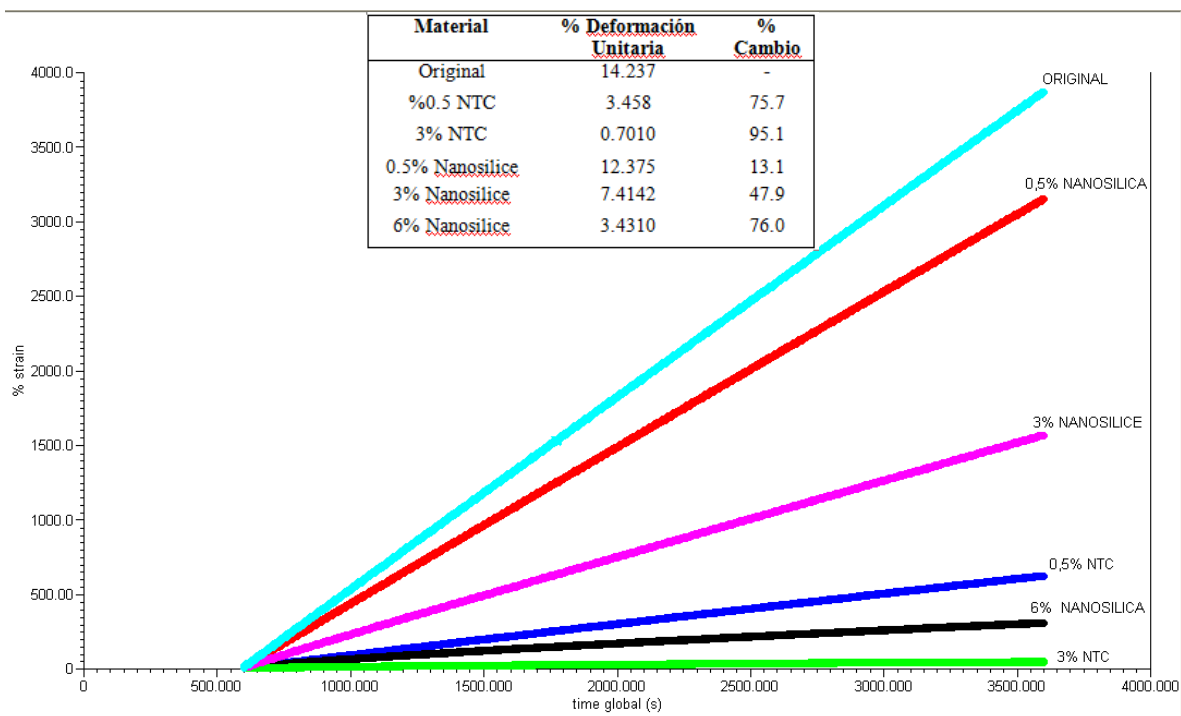


Figura 27.-Creep repetitivo asfalto original y asfalto modificado con nanomateriales. Fabricio Leiva-Villacorta et al, Costa Rica)

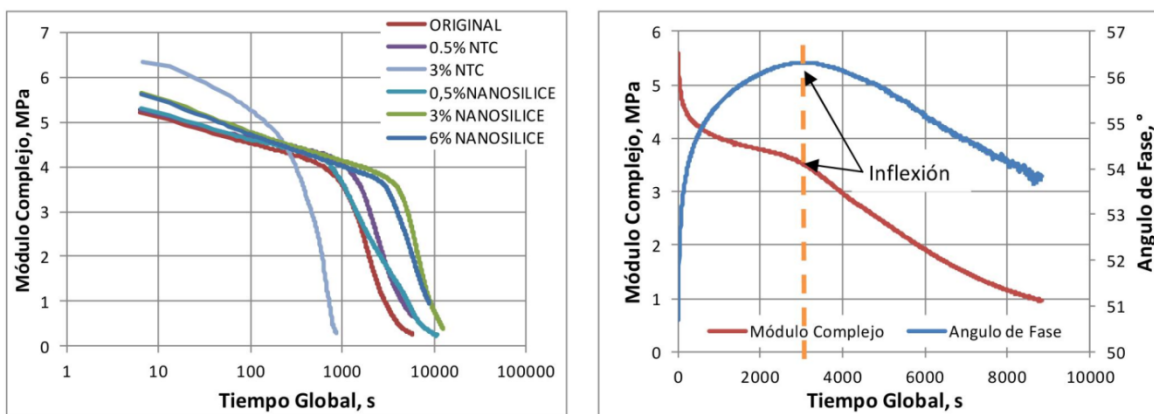


Figura 28. Medición de fatiga de asfalto original y modificado con nano materiales Fabricio Leiva-Villacorta et al, Costa Rica)

Tabla 5.-Análisis de Fatiga

Material	G* Inicial, MPa	Inflexión, s	G* @ Inflexión, MPa	Tiempo @ 50% G*, s
Original	5.19	1270	3.20	1628
%0.5 NTC	5.26	1315	3.82	2269



3% NTC	6.34	360	3.65	433
0.5% Nanosilice	5.29	780	3.97	1721
3% Nanosilice	5.64	3500	3.65	5424
6% Nanosilice	5.6	2850	3.59	4283

5.2.1 Conclusiones

Las nuevas técnicas instrumentales proveen una herramienta muy poderosa para la caracterización físico-química de los materiales, identificando las propiedades de los materiales de partida a toda escala de tamaños. De igual manera permiten evidenciar los cambios ocurridos en el asfalto modificado con nanomateriales, cuya interpretación ayuda a clarificar si existe una mejora significativa en las propiedades requeridas del material.

Tanto a nivel químico como mecánico se evidencia claramente un cambio en el comportamiento de los materiales modificados con nanomateriales. Los análisis térmicos (TGA y DSC) ayudan a comparar cuales son los modificantes que se pueden comportar mejor durante su incorporación al asfalto, los cambios en la propiedades térmicas del material y proveen información de cuál será su desempeño en servicio. Los ensayos reológicos permiten evaluar el desempeño de los materiales modificados y la posible selección del asfalto óptimo para determinadas condiciones de campo. Para los aditivos analizados, un aumento en la concentración de nanomaterial en el asfalto produce una mejora en la resistencia a la deformación permanente. Sin embargo, esto puede, en algunos casos, afectar negativamente la resistencia a fatiga del material como en el caso del asfalto modificado con nanotubos de carbono. En cuanto a la selección del asfalto con mejor desempeño, se determinó que la adición de 3.0% de nanosilice mejora tanto la resistencia a la deformación permanente como la resistencia a fatiga.

Todos estos estudios permiten realizar ingeniería de materiales en el asfalto puesto que teóricamente se puede llegar a modificar el mismo hasta alcanzar propiedades deseadas, mediante la funcionalización de nanomateriales que permitan alcanzar dichos objetivos. No obstante, para poder realizar dicha tarea, es fundamental conocer en detalle las características y el comportamiento del asfalto y sus modificantes para poder entonces producir los cambios en la estructura del modificante y poder cambiar las propiedades del asfalto según sean los requisitos de desempeño del proyecto.

5.3 El efecto de los nanomateriales en las mezclas de asfalto en caliente (Ilham Ibrahim , Hatice Nur Aras Mehan,2015)

Este estudio se realizó para determinar la cantidad óptima y la potencial mejora por adición del nanomaterial zycotherm en el asfalto y mezclas de concreto asfáltico con dos sistemas diferentes: aplicar directamente al asfalto y la dilución del agregado. El estudio se lleva a cabo de forma



experimental mediante la realización de pruebas sobre asfalto y mezclas bituminosas. Ensayo de resistencia a la tracción y pruebas de estabilidad se realizaron en mezcla bituminosa con el fin de medir la relación de resistencia a la tracción (TSR) y el Índice de estabilidad (RSI), que ambos son parámetros indexados para determinar la resistencia de la mezcla a la desintegración en presencia de agua. Penetración, punto de ablandamiento, RTFOT, PAV, BBR y pruebas DSR también se realizaron en el bitumen para determinar el efecto del nanomaterial zycotherm en el ahuellamiento, la fatiga y el agrietamiento de la mezcla por baja temperatura. Se ha encontrado que el uso de material zycotherm aumenta en gran medida la resistencia de las mezclas de asfalto a daños inducidos por la humedad y también aumenta su resistencia al ahuellamiento, la fatiga y el agrietamiento bajo de temperatura.

El objetivo del estudio es investigar los efectos del nanomaterial zycotherm en dos diferentes métodos de modificaciones con dos tipos de agregados (caliza y basalto) después producción de concreto asfáltico (mezclas asfálticas) con estos agregados. La eficacia del uso del nanomaterial zycotherm es:

- Propiedades volumétricas de mezcla de asfalto en caliente tal como la estabilidad Marshall, flujo, vacío de aire, vacío en el agregado mineral y vacíos llenos de mezcla de asfalto ;
- Resistencia de mezcla asfáltica compactada a daño inducido por la humedad;
- La mezcla de zycotherm con la carpeta de bitumen para investigar (DSR) parámetros de prueba del reómetro de corte dinámico y (BBR) parámetros de prueba del reómetro de haz de curvatura para estimar la vida ante la fatiga y el ahuellamiento.

Preparación de materiales.

Hay dos tipos de agregados (basalto y piedra caliza) se utilizan en este estudio para la producción de la mezcla asfáltica para investigar los efectos del nanomaterial zycotherm en su comportamiento y compararlos con respecto a su uso con este material. Los agregados fueron traídos desde dos fuentes diferentes en Turquía y sus propiedades físicas, tanto de basalto y piedra caliza se dan en Tabla 6.



Tabla 6.- Basalto y piedra caliza de prueba resultados.(Ilham Ibrahim , Hatice Nur Aras Mehan,2015)

Pruebas	Unidades	Métodos de prueba	Resultados de piedra caliza	Resultados de basalto	Especificación del desgaste tipo 1
Pérdida por abrasión máx.	%	TS EN1097-2	22	12	30
Abrasión max.	%	TS EN1097-6	0.61	1.53	2
El sulfato de magnesio congelación pérdida máx.	%	TS EN1367-2	4.2	6.61	16
índice de planitud	%	TS9582 EN933-3	14	20	20
Resistencia a la exfoliación min.	%	K2006TS ES	65-75	30-40	50
Mayor peso específico del agregado grueso	gm / cm2	TS EN1097-6	2.699	2.891	-
Peso específico aparente de agregado grueso	gm / cm2	TS EN1097-6	2.744	2.974	-
Mayor peso específico de agregado fino	gm / cm2	TS EN1097-6	2.65	2.812	-
Peso específico aparente de agregado fino	gm / cm2	TS EN1097-6	2.725	2.918	-
Peso específico aparente de la carga	gm / cm2	TS EN1097-7	2.779	2.94	-

La granulometría de los agregados utilizados para ambos tipos de agregado se muestra en la Tabla 7.

Tabla 7.-Gradación de agregados usados para ambos tipos de agregados.(Ilham Ibrahim , Hatice Nur Aras Mehan,2015)

Abertura del tamiz		Pasos %		Límite de diseño
Pulgada	mm	min	Max	Pases %
3/4 "	19.1	100	-	100
1/2 "	12.7	83	100	92
3/8 "	9.52	70	90	80
No. 4	4.76	40	55	48
No. 10	2	25	38	32
No. 40	0.425	10	20	15
No. 80	0.18	6	15	11
No. 200	0.075	4	10	8

Carpeta de bitumen: el bitumen utilizado para este estudio se obtuvo de Tupras-Izmit refinería. Un grado de bitumen se utiliza para fines de investigación y fue 50/70 bitumen de penetración. Las propiedades físicas tales como la penetración, punto de reblandecimiento, la gravedad específica y otras propiedades se dan a continuación en Tabla 8.



Procedimiento de diseño:

La modificación de bitumen y la mezcla bituminosa se realiza por los siguientes pasos:

1. El zycotherm se añade directamente al bitumen en peso de bitumen en tres 3 porcentajes diferentes (0.1%, 0.3% y 0.5%), mientras que el bitumen se calienta a 135° C.
2. El zycotherm se diluye en agua a una proporción (1: 400) y el agregado es marinado con esta dilución en peso del agregado en tres porcentajes diferentes (1%, 3% y 5%). Después el agregado se deja secar después del marinado y se calienta a 160°C - 170°C para la producción de la muestra HMA.

Después de la modificación, las muestras se prepararon para el ensayo con los dos sistemas de modificación.

Trabajo experimental

Una serie de pruebas se llevaron a cabo en muestras de bitumen que contienen zycotherm con 3 porcentajes diferentes para determinar las características de mezclas de asfalto en caliente producidas con ambos tipos de agregados con ambos sistemas de modificaciones. Las pruebas en el bitumen fueron (penetración, punto de reblandecimiento y pruebas Superpave como RTFOT, PAV, DSR y las pruebas de BBR). Las pruebas HMA fueron (ensayo Marshall, ensayo de resistencia a la tracción indirecta y prueba de estabilidad). También se llevó a cabo la determinación del valor de separación del agregado.

La penetración y punto de ablandamiento son dos pruebas por medio de AASHTO T49, ASTM D5 para la penetración y AASHTO T53, D36 de ASTM para el ensayo del punto de ablandamiento. Estos se llevaron a cabo con 3 porcentajes de adición de zycotherm (0.1%, 0.3% y 0.5% con muestras de control) para determinar la influencia de la modificación en la penetración y también en el carácter de reblandecimiento del bitumen.

Los ensayos Superpave en carpetas se establecieron para hacer frente a la contribución de carpetas de asfalto ante el ahuellamiento, agrietamiento a bajas temperaturas bay agrietamiento por fatiga (AASHTO M320). Las muestras modificadas se prepararon con zycotherm a 3 diferentes proporciones (0.1%, 0.3% y 0.5%) y se probaron con ensayos a carpetas superpave tal como RTFOT, PAVT, DSRT, y BBRT como sigue:

Ensayo Marshall: Se llevó a cabo para determinar el contenido óptimo de bitumen para ambos tipos de agregado y también para determinar la resistencia y el flujo de cambio de parámetro con la adición de zycotherm en ambos sistemas de adición. El contenido óptimo de bitumen se determina con la preparación de 3 series de muestras de HMA preparadas al 3.5%, 4%, 4.5%, 5% y



5.5% de bitumen y muestras de compactación con 75 golpes con el martillo estándar. El contenido óptimo se determinó al 4% de vacíos de aire. Para la piedra caliza, el contenido óptimo se encuentra que es 4,67% y para basalto es el 5.03%.

Tabla 8. Propiedades físicas del bitumen originales utilizados.(Ilham Ibrahim , Hatice Nur Aras Mehan,2015)

Pruebas	Unidades	Métodos de prueba	Resultados de piedra caliza	Resultados de basalto	Especificación del desgaste tipo 1
Pérdida por abrasión máx.	%	TS EN1097-2	22	12	30
Abrasión max.	%	TS EN1097-6	0.61	1.53	2
El sulfato de magnesio congelación pérdida máx.	%	TS EN1367-2	4.2	6.61	16
índice de planitud	%	TS9582 EN933-3	14	20	20
Resistencia a la exfoliación min.	%	K2006TS ES	65-75	30-40	50
Mayor peso específico del agregado grueso	gm / cm2	TS EN1097-6	2.699	2.891	-
Peso específico aparente de agregado grueso	gm / cm2	TS EN1097-6	2.744	2.974	-
Mayor peso específico de agregado fino	gm / cm2	TS EN1097-6	2.65	2.812	-
Peso específico aparente de agregado fino	gm / cm2	TS EN1097-6	2.725	2.918	-
Peso específico aparente de la carga	gm / cm2	TS EN1097-7	2.779	2.94	-

Prueba indirecta de resistencia a la tracción: Se utilizó para determinar las propiedades estructurales de una mezcla bituminosa. También está dirigido a evaluar la susceptibilidad a la humedad de las mezclas bituminosas, y esto se puede demostrar con la reducción en la pérdida de resistencia a la tracción después de las muestras de acondicionamiento en agua a 60°C. La prueba se realiza mediante la preparación de las muestras Marshall mm de diámetro 100 y una altura de 63,5 mm, el contenido óptimo de asfalto y compactación de cada lado de la muestra con (50 golpes de piedra caliza y 60 golpes para basalto) para obtener un contenido de aire del 7% ± 1%.

Índice de Estabilidad: Se lleva a cabo mediante la preparación de las muestras estándar Marshall (de 100 mm de diámetro y una altura de 63,5 mm) con un contenido de bitumen óptima aplicando 75 golpes en cada lado de ambos agregados piedra caliza y basalto. Dos especímenes son seleccionados como control y la prueba sin acondicionamiento a la humedad y dos más son seleccionadas para ser condicionadas para mantenerlos en baño de agua a 60°C durante 24 horas. La estabilidad Marshall y el flujo de especímenes compactados se determinan después de acondicionar las muestras en la máquina de ensayo estándar Marshall. La estabilidad retenida se expresa como la estabilidad después de acondicionar las muestras en agua mantenida a 60°C



durante 24 horas dividida por la estabilidad en condiciones estándar multiplicada por 100.

Resultados y Discusión

Las pruebas de penetración y la prueba de ebullición se realizaron sobre muestras originales de carpetas de bitumen (muestras sin zycotherm) y las muestras contienen (0.1%, 0.3% y 0.5%) de zycotherm. Los resultados para penetración puntos de reblandecimiento se presentan en esta sección.

Resultados de la prueba de penetración.

- 0% = 61,0 mm
- 0,1% = 55,2 mm
- 0,3% = 54.35 mm
- 0,5% = 53,2 mm

Resultados de prueba de Punto de ablandamiento.

- 0% = 47.8°C
- 0,1% = 48C
- 0,3% = 51.6°C
- 0,5% = 52.3°C

Como se puede observar a partir de los resultados anteriores de la penetración y punto de ablandamiento que no hay grandes cambios entre la carpeta original y la modificada con zycotherm en diferentes porcentajes.

Para los resultados de otras pruebas DSR y BBR, se observa que $G^* / \sin \delta$, $G^* \sin \delta$, rigidez y m -valor son aumentados para todos las carpetas de bitumen modificadas con zycotherm y en el 0,5% de adición zycotherm todos estos valores dan los valores más altos, como se muestra a continuación en Tabla 9 y Tabla 10.

Puede verse por los resultados que hay un acuerdo sobre el aumento de la relación resistencia a la tracción (TSR) después de la modificación de mezclas producidas con ambos tipos de agregado y con los dos sistemas de modificación (ya sea directamente aplicar el agregado o la adición de bitumen). Además, se pudo observar que el comportamiento de los diferentes agregados es diferente con ambos sistemas.



Tabla 9. Detalle de (RTFOT, DSR, PAV y BBR) de la carpeta de asfalto original. (Ilham Ibrahim , Hatice Nur Aras Mehan,2015)

Pruebas en las carpetas de asfalto				
Ejemplo de identificación	IZMIT B50/70			
Método de prueba			Resultados de la prueba	Especificación
Carpeta de rodadura de asfalto delgada Carpeta de asfalto envejecido de película delgada (RTFOT), TS EN 12607-1				
	Cambio de masas%		-0.08	≤1.00%
(DSR) de corte dinámico REÓMETRO TS EN 14770, AASHTO T 315				
Temperatura de la prueba °C	G *, kPa	ángulo de fase	G * seno &, en kPa	
64	2.3197	86.83	2.3232	≥2.2 kpa
70	1.021	87.82	1.0218	
VASO DE ENVEJECIMIENTO DE PRESIÓN(PAV) Y CARPETA DE ASFALTO ENVEJECIDO(RTFOT), TS EN 14769, AASHTO R28				
(DSR) RHEÓMETRO DE CORTE DINAMICO TS EN 14770, AASHTO T 315				
Temperatura de la prueba °C	G *, kPa	angulo de fase	G * seno &, en kPa	
28	5.5	54.22	4462.3	≤5000 kPa
25	8.63	50.74	6685.2	
BBR) PRUEBA DEL RHEÓMETRO DE VIGA A FLEXIÓN, TS EN 14771, ASTM D6648, AASHTO T313				
Temperatura de la prueba °C				
-6	Rigidez, MPA	105	≤300 MPA	
	Valor-M	0.396	≥0.300	
-12	Rigidez, MPA	243	≤300 MPA	
	Valor-M	0.318	≥0.300	
-18	Rigidez, MPA	442	≤300 MPA	
	Valor-M	0.256	≥0.300	

Puede verse por los resultados que hay un acuerdo sobre el aumento de la relación resistencia a la tracción (TSR) después de la modificación de mezclas producidas con ambos tipos de agregado y con los dos sistemas de modificación (ya sea directamente aplicar el agregado o la adición de bitumen). Además, se pudo observar que el comportamiento de los diferentes agregados es diferente con ambos sistemas. Relación de resistencia a la tracción (TSR) para las mezclas hechas con agregados de piedra caliza con la adición de (0.1%, 0.3%, 0.5%, 1%,3% y 5%) de zycotherm y dilución de zycotherm es de (84.32%, 79.29%, 86.46%, 70.65%, 84.41% y 83.27%) respectivamente. El (TSR) para las mezclas hechas con agregado de basalto con la adición de (0.1%, 0.3%, 0.5%, 1%, 3% y 5%) de zycotherm y dilución de zycotherm es (99.52%, 100.85%, 91.26%, 87.48%, 90.43% y 88.9%), respectivamente. Índice de estabilidad de retenido: con el fin de determinar las propiedades Marshall e Índice de estabilidad retenido de muestras producidas con zycotherm y dilución de zycotherm, se prepararon cuatro muestras de cada porcentaje de zycotherm con muestras de control para ambos tipos de agregados. Desde que el zycotherm cambia químicamente las propiedades de la superficie del agregado, para lo cual cambiará químicamente la superficie del agregado que ama el agua (propiedad hidrófila) a un repelente al agua (propiedad hidrofóbica).



Tabla 10. Detalle de (RTFOT, DSR, PAV y BBR) de carpetade asfalto original + 0,3% de zycotherm(Ilham Ibrahim , Hatice Nur Aras Mehan,2015)

Pruebas en las carpetas de asfalto				
Ejemplo de identificación	IZMIT B5/70 +0.3% ZYCOTHERM			
Método de prueba			resultados de la prueba	Especificación
Carpeta de rodadura de asfalto delgada Carpeta de asfalto envejecido de película delgada (RTFOT), TS EN 12607-1				
	Cambio de masas%		0.13	≤1.00%
(DSR) de corte dinámico REÓMETRO TS EN 14770, AASHTO T 315				
temperatura de la prueba °C	G *, kPa	ángulo de fase	G * seno &, en kPa	
64	2.573	86.41	2.5779	≥2.2 kpa
70	1.11	87.48	1.1208	
VASO DE ENVEJECIMIENTO DE PRESIÓN(PAV) Y CARPETA DE ASFALTO ENVEJECIDO(RTFOT), TS EN 14769, AASHTO R28				
(DSR) RHEÓMETRO DE CORTE DINAMICO TS EN 14770, AASHTO T 315				
Temperatura de la prueba°C	G *, kPa	ángulo de fase	G * seno &, en kPa	
28	5.09	54.22	4145.3	≤5000 kPa
25	7.95	51.15	6194.4	
BBR) PRUEBA DEL RHEÓMETRO DE VIGA A FLEXIÓN, TS EN 14771, ASTM D6648, AASHTO T313				
Temperatura de la prueba°C				
-6	Rigidez, MPA	92.3	≤300 MPA	
	Valor-M	0.402	≥0.300	
-12	Rigidez, MPA	193	≤300 MPA	
	Valor-M	0.333	≥0.300	
-18	Rigidez, MPA	443	≤300 MPA	
	Valor-M	0.264	≥0.300	

Por lo tanto, a partir de la comprobación de la relación de estabilidad acondicionado a la estabilidad incondicionado (índice de estabilidad retenido) de las muestras, se puede inferir que para todas las muestras que contienen zycotherm con ambos sistemas tanto para la caliza como para el basalto en comparación con las muestras de control se incrementa.

Se ve que el índice de estabilidad retenido para las muestras de piedra caliza para las muestras de control fue de (65.62%), con la adición de 0.1% de zycotherm incremento a 77.84%. A continuación, un aumento adicional de zycotherm a 0.3% se aumentaría a 81,48%, y un aumento adicional de 0,5% la estabilidad retenida incremento a 95,38%. Eso significa que con la adición de



0,5% de zycotherm, la estabilidad retenida (que es una medida de resistencia a la humedad de la mezcla), se incrementó en aproximadamente 35%. Sin embargo, cuando el sistema de modificación se cambia y el agregado de piedra caliza es marinada con dilución de zycotherm, la estabilidad retenida incrementa con la dilución del 1% de zycotherm y se convierte a 83.61% y para 3% aumenta aún más convirtiéndose en 96.31%. Sin embargo, aumentando aún más hasta el 5%, la estabilidad retenido disminuyó a 90.79%. De los resultados, se observa que para el agregado de piedra caliza existe un acuerdo sobre el aumento en el índice de estabilidad retenido con ambos sistemas de modificación. Eso significa que se aumenta la resistencia a la humedad de las mezclas asfálticas producidas con el agregado de piedra caliza modificado con zycotherm con ambos sistemas.

Para las muestras hechas con el agregado de basalto, el índice de estabilidad retenido para las muestras de control era (67.57%), con la adición de 0.1% de zycotherm se incrementó a 70.67%, el aumento adicional de zycotherm a 0.3%, aumentaría el índice de estabilidad a 89.72%, y un aumento a 0.5%, la estabilidad retenido se reduce a 82.07%. Sin embargo, cuando el sistema de modificación se cambia y el agregado de basalto se marina con dilución de zycotherm, el aumento de la estabilidad retenida cambia para el 1% de dilución de zycotherm se convertiría en 97.41% y para 3% aumentaría convirtiéndose en 99.75%. Sin embargo, aumentando hasta el 5%, la estabilidad retenido disminuye hasta 89.93%. Se observa a partir de los resultados que para el agregado de basalto un acuerdo sobre el aumento del índice de estabilidad retenido existe con ambos sistemas de modificación. Eso significa que se aumenta la resistencia a la humedad de las mezclas asfálticas producidas con agregado de basalto modificado con zycotherm con ambos sistemas.

5.3.1 Conclusiones

Este estudio se realizó para determinar la cantidad óptima y el potencial aplicable de zycotherm en asfalto y mezclas de concreto asfáltico con dos sistemas diferentes: aplicando directamente el asfalto, diluyendo y aplicando el agregado con el fin de abordar los problemas de fallo de los pavimentos flexibles.

El estudio se lleva a cabo mediante la realización de ensayos experimentales sobre bitumen y mezclas bituminosas. A partir de los resultados de la prueba, se encontró que el efecto del zycotherm en diferentes tipos de agregado y con diferentes sistemas de modificación es diferente: piedra caliza modificada con zycotherm es agregada al bitumen en (0%, 0.1%, 0.3% y 0.5%) en peso de bitumen y TSR y el RSI están determinadas. Para ambas pruebas con 0.5% de adición de zycotherm se obtiene el mejor desempeño. TSR se aumentó de 71.73% a 86.46% y el RSI se incrementó de 65,62% a 95.38. Sin embargo, cuando el sistema de modificación se cambia y la piedra caliza se modifica con dilución de zycotherm, que se aplica al agregado al (0%, 1%, 3% y 5%) en peso de agregado, TSR y RSI se determinan también. Se observa que la adición del 3% de zycotherm dio el valor más alto. TSR se aumentó de 71.73% a 84.41% y el RSI se incrementó de 65.62% a 96.31%. Cuando el agregado de basalto se modifica con zycotherm y se añade el bitumen



al (0%,0.1%, 0.3% y 0.5%) en peso de bitumen, la relación de resistencia a la tracción y el índice de estabilidad retenido se determinan. Para ambas pruebas, la adición de zycotherm al 0.3% dio el valor más alto. TSR se incrementó de 85.67% a 100.85% y el RSI se incrementó de 67.57% a 89.72%. Sin embargo, cuando el sistema de modificación se cambia y el basalto se modifica con dilución de zycotherm, que se aplica al agregado al (0%, 1%, 3% y 5%) en peso de agregado, la relación de resistencia a la tracción y el índice de estabilidad retenido están determinadas. Se infiere que la adición del 3% de zycotherm dio el valor más alto. TSR incremento de 85.67% a 90.43% y el RSI se incrementó de 67.57% a 99.75%. A partir de los resultados de las pruebas anteriores se deduce que el zycotherm es mucho más eficaz en el agregado de basalto que en la piedra caliza, ya que cambia químicamente la propiedad de la superficie de basalto y se produce una nanocapa hidrófobo. Todos los resultados anteriores confirman que el uso de zycotherm en gran medida disminuye la susceptibilidad a la humedad e incrementa la vida útil de la carpeta de asfalto en caliente.

Las pruebas de rendimiento de la carpeta de asfalto realizadas en muestras que contienen zycotherm (0%, 0,1%, 0,3% y 0,5%) en peso de bitumen. Los resultados de la prueba muestran que no hay efecto significativo en las propiedades de la carpeta de asfalto producido para cambiar el grado del asfalto. Sin embargo, los resultados de las pruebas de DSR y BBR muestran que las mejoras en ($G^* / \text{seno } \delta$, $G^* \text{ seno } \delta$, la rigidez y el valor m), especialmente después de la adición de 0.5% de zycotherm, aumentan en gran medida la resistencia al ahueamiento y la resistencia a la fatiga, y se obtiene una resistencia al craqueo a baja temperatura.

5.4 Evaluación del rendimiento del concreto asfáltico nano modificado (Sebnem Sargin Karahancer, 2014)

Este grupo de ingenieros civiles, químicos y físicos de la Universidad Suleyman Demirel University de Turquía utilizaron el método de modificación de plasma para aumentar el rendimiento del asfalto de mezcla en caliente. La superficie de minerales se modificó utilizando tres componentes diferentes: metilmetacrilato (MMA), Hexametildisiloxano (HMDSO) y tetracloruro de silicio (SiCl_4).

Los asfaltos de mezcla en caliente modificados se evaluaron comparativamente mediante pruebas de resistencia a la estabilidad (MS) y de resistencia a la tracción indirecta (IDT). De acuerdo con los resultados, las muestras modificadas con plasma mostraron mayor estabilidad y mejores propiedades. Especialmente, la resistencia a la tracción de la muestra modificada con plasma de MMA muestra un aumento del 30%. La técnica de modificación del plasma es ecológica y proporcionó un tratamiento homogéneo, de un solo paso y rápido para la modificación de los materiales de asfalto.

El nanorecubrimiento de plasma es un solvente libre (seco), no tóxico, es un proceso de un solo paso que proporciona un control de decenas de angstrom a micrómetros (Uygun A et al., 2011). Todos los tipos de superficie pueden recubrirse homogéneamente mediante métodos de plasma con productos químicos líquidos y / o gaseosos sin dañar las estructuras. Generalmente, en



el procedimiento de plasma el vapor de un material es expuesto a un campo eléctrico para que la ionización y la excitación se generen.

En este estudio, el relleno mineral fue modificado por los recubrimientos de plasma con MMA, HMDSO y SiCl₄, y examinados comparativamente, rendimiento, estabilidad, valores de flujo y parámetros de gravedad específica de mezclas asfálticas modificadas mediante el método plasma fueron evaluados con Marshall Stability (MS) y Indirect Tensile (IDT) Pruebas de resistencia. Además, las características estructurales y químicas de los materiales se aclararon mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR).

Objetivo y alcance: El objetivo del estudio fue obtener material de construcción para carreteras con el mayor rendimiento mediante el uso de modificación de plasma en mezclas de asfalto. Se utilizaron dos tipos de técnicas de plasma como nuevo enfoque para recubrir homogéneamente la superficie de la piedra caliza.

Materiales y métodos. El tamaño máximo nominal del agregado de los agregados utilizados en el estudio fue de 9,5 mm, se utilizó el método de diseño del curso de desgaste para las mezclas. Métodos de prueba estándar para la absorción total de agua, gravedad superficial saturada y gravedad específica utilizados para determinar la absorción de agua de las muestras de agregados. Además, Método estándar de ensayo para la prueba de pérdida de abrasión agregada (Los Ángeles) se examinó para evaluar la resistencia a la abrasión de las muestras de agregados. Propiedades agregadas se presentan en la Tabla 11.

Tabla 11. Propiedades del agregado de caliza utilizado en las pruebas. (Sebnem Sargin Karahancer, 2014)

Diámetro del matiz	Propiedades	Estándar	Agregado de piedra caliza
4.75–0.075 mm	Gravedad específica(g/cm ³)	ASTM C 127-88	2.66
	Gravedad específica saturada		2.652
	Absorción de agua (%)		0.13
25–4.75 mm	Gravedad específica (g / cm ³)	ASTM C 128-88	2.329
	Gravedad específica saturada		2.428
	Absorción de agua (%)		2.8
	Pérdida de abrasión (%) (Los Ángeles)	ASTM C 131	20.38

Bitumen: Se examinaron diversas pruebas estándar para determinar las propiedades de bitumen. Por ejemplo, ASTM D5 (ASTM D5,1992) método de prueba estándar para la penetración de materiales bitumen, ASTM D70 (ASTM D70 ,1992) método de prueba estándar para la densidad de materiales bituminosos semi-flexibles (método del picnómetro) , ASTM D36 (ASTM D36 ,1992)



" Método de prueba estándar para el punto de reblandecimiento del bitumen (aparato de anillo y bola) ", ASTM D92 (ASTM D92 ,1992) " Estándar Método de ensayo para la combustión y el punto de inflamación con el aparato de ensayo de taza abierta Cleveland ",ASTM D113 (ASTM D113 ,1992) "Método de prueba estándar para la ductilidad de materiales bituminosos "Fueron utilizados y evaluados respectivamente. Los resultados de la prueba se resumieron en la Tabla 12.

Tabla 12.-Características del bitumen(Sebnem Sargin Karahancer, 2014)

Prueba	Valores promedio	Estándar
Penetración (25°C)	60-70	ASTM D5 (41)
Punto de inflamación	180°C	ASTM D92 (44)
Punto de combustión	230°C	ASTM D92 (44)
Punto de reblandecimiento	45.5°C	ASTM D36 (43)
Ductilidad (5 cm / min)	> 100 cm	ASTMD113 (45)
Gravedad específica	1.03	ASTM D70 (42)

Modificación plasmática de la carga mineral.

La modificación superficial de cargas minerales de piedra caliza se realizó en un vidrio de Pyrex con generadores RF y MW figura 38. Durante la modificación el tubo vidrio de Pyrex se evacuó hasta una presión de 2,6 Pa. Tres agentes de modificación fueron utilizados por separado (MMA, HMDSO y SiCl₄) y sus vapores fueron volados en el tubo sin un precursor o cualquier otro auxiliar. FTIR (sistema Perkin Elmer BX, Beaconsfield, Buckinghamshire, HP91QA, Inglaterra) y análisis SEM (Philips XL-30S FEG), fueron examinados con el fin de investigar el efecto del proceso del plasma en las mezclas de asfalto. El inicio del estudio, el plasma RF de HMDSO se utilizó para la piedra caliza y resultó en un valor bajo de acuerdo con la prueba de MS. Por lo tanto, MW plasma fue preferido para todas las modificaciones debido a su densa fase de plasma. La duración del proceso de modificación plasmática aumentó de 30 a 60 min para investigar el tiempo sobre las muestras modificadas.

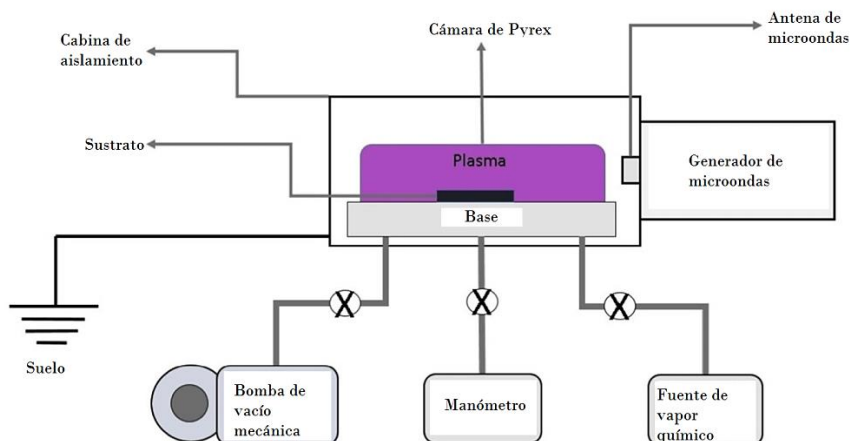


Figura 29.- Establecimiento de procesamiento de plasma. (Elaboración propia con base en Sebnem Sargin Karahancer, 2014)

Prueba de estabilidad Marshall: en el estudio, 2%, 2.5%, 3%, 3.5%, 4%, 4.5%, 5% (en peso de 1245 g) de carpeta asfáltica se examinaron muestras de mezcla de asfalto (en total veintiuna muestras) para determinar el contenido óptimo de bitumen y el contenido óptimo fue de 5wt%. En primer lugar, las muestras modificadas con plasma durante 30 min (MMA-MW, HMDSO-MW y HMDSO-RF) y la muestra no modificada. Entonces, cada tres fracciones de ellos (doce muestras en total). Después de la evaluación de la primera parte, las muestras modificadas con plasma MW durante 1 h fueron usadas para investigar el efecto del plasma durante el tiempo. En este tiempo, las especies de HMDSO fueron eliminadas debido a su baja estabilidad. Las pruebas MS se examinaron con cada una de las tres fracciones MA-MW, SiCl₄-MW y una muestra no modificada (nueve muestras) como una segunda parte del estudio.

Ensayo de resistencia a la tracción indirecta (IDT): un parámetro de uso común para evaluar las mezclas de asfalto es la resistencia a la tracción que puede usarse para cuantificar los efectos de la humedad y para determinar la resistencia a la fractura de una mezcla de asfalto. Típicamente, la resistencia a la tracción se puede determinada a partir de una prueba de resistencia IDT realizada de acuerdo con AASHTO TP9-02.

En este estudio previo a la prueba, las placas se midieron de acuerdo con el procedimiento y se colocaron en el baño de agua durante un periodo de acondicionamiento de 30-40 minutos a una temperatura de 45°C. La temperatura de ensayo fue de 45 ° C se seleccionó ya que representaba la resistencia del asfalto en el rango de altas temperaturas, pero por debajo del nivel del punto de ablandamiento del bitumen estándar. Así el trabajo de la carpeta con el agregado a la estructura se estaba probando, en lugar de sólo la propia estructura agregada como para la prueba MS a 60 ° C.

Resultados.

El espectro FTIR se tomó con el fin de aclarar de las calizas modificadas con MMA- MW cuál es la muestra con el mejor resultado (Fig.30). Hay varias especies que aparecen durante el proceso de plasma tales como fragmentos, radicales e iones debido a la alta densidad de energía del electrón. Por lo tanto, se producen aleatoriamente estructuras reticuladas en torno a partículas de piedra caliza sin ninguna degradación. No hubo cambios significativos en los picos característicos de caliza después de la modificación. La presencia de picos de absorción FTIR a diferentes frecuencias como 874 cm^{-1} , 1434 cm^{-1} , 2518 cm^{-1} y 2874 cm^{-1} que son identificados como muestras de min.

Resultados de las pruebas de estabilidad Marshall

La gravedad específica práctica media (Dp), la gravedad media teórica específica (Dt), porcentajes de huecos (Vf), valores de volumen de vacios (Vh), huecos en agregado mineral (VMA), valores de estabilidad y caudal se obtuvieron a partir de los resultados de la prueba. Gráfico de resultados Dp y Dt se ilustran en la Fig. 31. De acuerdo con el gráfico, diferentes modificaciones de plasma no afectaron significativamente los resultados de Dp y Dt. Se obtuvo el valor de Vh como 7.1%, 3.36%, 6.61% y 2.67% para caliza no modificada, HMDSO-MW, HMDSO-RF y MMA-MW, respectivamente. Además, el valor Vf se obtuvo como 59,86%, 74,22%, 58.75%, 74.34% para la piedra caliza, HMDSO-MW, HMDSO-RF y MMA-MW, respectivamente. Como resultado, el valor MS se obtuvo como 1242 kg, 1112 kg, 1000 kg, 1222 kg para caliza, HMDSO-MW, HMDSO-RF, MMA-MW, respectivamente. El MMA-MW resultó en el valor más alto comparando a las otras muestras modificadas con plasma. El valor MS se obtuvo como 886 kg, 1050 kg, 1030 kg y 853 kg para caliza, MMA-MW, SiCl₄-MW 1 h y SiCl₄ - MW 30 min, respectivamente. Está claro que MMA-MW muestra la mejor estabilidad.

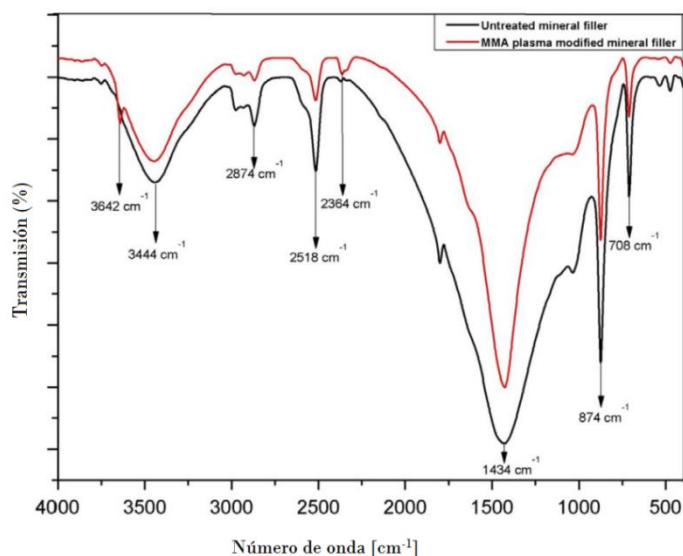


Figura 30. FTIR espectros de plasma modificado MMA-MW y caliza. (Sebnem Sargin Karahancer, 2014)

Ensayo de resistencia a la tracción indirecta (IDT)

Se llevó a cabo un ensayo de resistencia IDT para evaluar la muestra MMA-MW de Plasma-modificado para mostrar que muestra tiene el mejor resultado. En vista de resistencia IDT, las mezclas de asfalto modificadas con plasma MMA-MW fueron superiores al 30% de las muestras de piedra caliza no modificadas. La susceptibilidad a la humedad de las mezclas de asfalto se reduce mediante la modificación del mineral a causa del incremento de huecos de aire. Además, la resistencia de las mezclas de asfalto plasma-modificados puede mejorar. La Figura 32 muestra la resistencia IDT vs. Vacíos de aire (%) para muestras modificadas con plasma en comparación con piedra caliza no modificada. Se observa que la distribución de vacíos no uniforme de la mezcla de asfalto desempeñó un papel importante en la producción alrededor de la Fuerza de Tensión Indirecta en los especímenes preparados con 5% de contenido de bitumen.

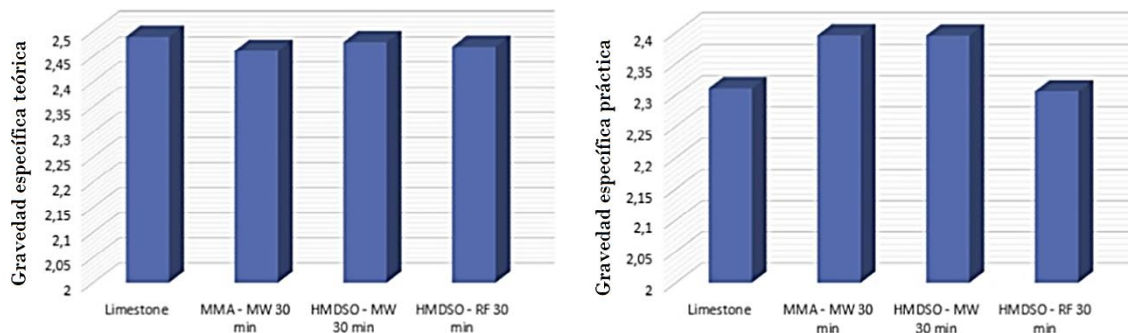


Figura 31.- Cambio en D_p y D_t para diferentes mezclas asfálticas modificadas con plasma. (Elaboración propia con base en Sebnem Sargin Karahancer, 2014)

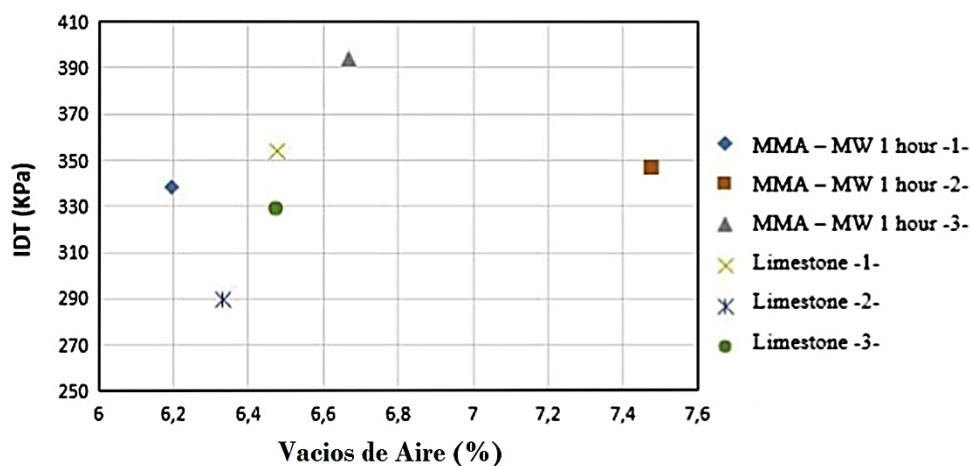


Figura 32.- Intensidad de IDT vs Vacíos de aire para muestras de calcio y MMA-MW modificadas con plasma. (Elaboración propia con base en Sebnem Sargin Karahancer, 2014)



5.4.1 Conclusiones

El relleno mineral de piedra caliza fue modificado por MW (2,45 GHz) y descargas de plasma RF (13,56 MHz) sin usar disolvente extra Y agentes precursores. Procesamiento de plasma suministrado homogeneidad, modificación fácil, rápida y controlable para el estudio. Los impactos de MMA, HMDSO y SiCl₄ en la modificación plasma para la caliza fueron evaluados comparativamente en las mezclas HMA. Las pruebas de laboratorio (resistencia IDT y MS) examinado se obtuvieron las siguientes conclusiones:

1. La modificación del plasma es una técnica útil y ecológica para obtener mezclas asfálticas mejoradas.
2. El área de superficie de la piedra caliza ha aumentado después de modificación plasma.
3. La susceptibilidad a la humedad de las mezclas de asfalto se reduce por el incremento de vacíos de aire.
4. Las pruebas de resistencia IDT y MS los resultados mostraron que las mezclas asfálticas plasma modificada MMA-MW son mayor que la del 30% de la mezcla no modificada y otras mezclas asfálticas modificadas con plasma.
5. El trabajo futuro se centrará en pruebas adicionales de las mezclas asfálticas modificadas con plasma y estudios adicionales en relación con los materiales de construcción de carretera modificados con plasma.

5.5 Eficacia de Micro y Nanomateriales en mezclas de asfalto a través del módulo dinámico y pruebas de ahuellamiento (Hui Yao y Zhanping You,2015)

Estos académicos del departamento de Ingeniería Civil y Ambiental de Universidad Tecnológica de Michigan, 1400 Houghton, Estados Unidos realizaron una investigación, sus objetivos fueron utilizar micro y nanomateriales para modificar la mezcla de asfalto y evaluar el rendimiento de estas mezclas asfálticas modificadas.

Estos micro y nanomateriales, incluyendo microfibras de carbono, material Nanomer, nanosilica, Nanoarcilla no modificada y nanoarcilla modificada con polímero, los seleccionaron para mezclar con el asfalto con el fin de mejorar el rendimiento de los ligantes y mezclas de asfalto modificados. Las microestructuras de materiales originales y las carpetas de asfalto fueron observados por el microscopio electrónico de exploración de campo (FE-SEM). Las pruebas de rendimiento de la mezcla se emplearon para evaluar, la resistencia ante el ahuellamiento y la deformación permanente de las mezclas asfálticas modificadas. Los resultados de las pruebas indican que el módulo dinámico de mezclas asfálticas micro y nanomodificadas mejoró significativamente; la susceptibilidad al ahuellamiento en el asfalto modificado se redujo significativamente en comparación con la mezcla de asfalto de convencional; las microestructuras de las carpetas de asfalto modificado fueron diferentes del asfalto convencional, y las estructuras determinan la mejora en el desempeño de las mezclas asfálticas modificadas.



Los resultados de su investigación indica que la adición de micro y nanomateriales mejoró el rendimiento de las mezclas de asfalto. Además, el análisis de varianza (ANOVA) se utilizó para analizar los efectos modificadores de micro y nanomateriales sobre el rendimiento.

5.5.1 Conclusiones

En este estudio, cinco tipos de micro y nanomateriales fueron seleccionado para modificar la mezcla de asfalto, las propiedades del asfalto micro y nanomodificado de las mezclas se evaluaron utilizando la especificación de pruebas Superpave. Estas pruebas de rendimiento incluían el módulo dinámico, se aplicaron a analizar la confiabilidad y tendencias de los datos, respectivamente. Residencia en la prueba de rendimiento y los resultados del análisis de los datos.

Las conclusiones pueden resumirse:

1. La adición de micro y nanomateriales (NMN, Materiales de PMN, Nanomer, MCF y NS) en el Mezcla de asfalto hace que se produzcan mejoras El factor $E^* / \text{seno } \delta$ y el módulo dinámico de las mezclas asfálticas modificadas. Este fenómeno implica que las propiedades mecánicas de las mezclas de asfalto modificado son mejoradas y la resistencia al agrietamiento es mejorada en contraste con el control de la mezcla. El aumento del rendimiento en mezclas de asfalto se debe a diferentes estructuras de asfalto micro y nanomodificado. Dispersiones físicas y reacciones químicas de los modificadores ocurrieron con el asfalto para características especiales de las mezclas de asfalto micro y namodificadas, además a partir del análisis de ANOVA, el material de NMN tiene un efecto significativo en la mejora del módulo dinámico.
2. Los resultados de los micro y nanomateriales en la mezcla de asfalto muestran una disminución de la profundidad del ahuellamiento de las mezclas modificadas de acuerdo con la prueba APA, lo cual es consistente con el factor $E^* / \text{seno } \delta$ y y los resultados del módulo dinámico. Las dimensiones de la En reducción de la profundidad en las pruebas de APA de lasmezclas son diferentes. Mientras tanto, el análisis de ANOVA los resultados indican que los micro y nanomateriales utilizados en este estudio tienen beneficios notables, resistencia al ahuellamiento en las mezclas asfálticas. El material NMN en las mezclas de asfalto puede mejorar la resistencia al ahuellamiento en comparación con los otros cuatro tipos de modificadores (micro y nanomateriales).

5.6 Asfalto modificado con un nanocomposito de sbs/mmwcnt y el procedimiento para su obtención (Rangel Luz et al., 2014).

En este artículo se tratan el tema de asfalto modificado con un nanocomposito de sbs/mmwcnt y el procedimiento para su obtención.



Esta invención está relacionada con el proceso para la modificación de un ligante asfáltico usando como aditivo un nanocomposito de: nanotubos de carbono de paredes múltiples funcionalizados dispersos en una matriz de polímero estireno-butadieno- estireno (SBS / MMWCNT). El asfalto modificado con el nanocomposito SBS/MMWCNT mejora sustancialmente su resistencia mecánica a las deformaciones y a cargas a alta temperatura; de manera que esto aumente la vida del pavimento flexible. Las mezclas asfálticas producidas con este nuevo ligante asfáltico modificado presentan una reducción importante en su ahuellamiento, se clasifican como mezclas asfálticas de alto módulo cuando se producen a partir de asfalto de dureza media (60/70) o superior y no son susceptibles a la humedad. De acuerdo a la invención, el asfalto a modificar se trata de un asfalto base. Para su modificación se obtiene inicialmente el polímero nanocompuesto (SBS/MMWCNTs) para luego ser mezclado con el asfalto base así:

1. En una realización de la invención el polímero nanocompuesto se obtiene de un polímero SBS en forma de pellets o migas (crumbs), nanotubos de carbono de paredes múltiples funcionalizados (MMWCNTs) y uno o más disolventes.
2. Los nanotubos de carbono de paredes múltiples deben tener un diámetro que oscila entre los 5-50nm y una longitud entre 1-30 μm . El solvente empleado puede ser xilenos, tolueno, acetona, tetrahidrofurano, cloroformo, ciclohexano, etanol, metanol, propanol, dimetilformamida, o una combinación de ellos. Los nanotubos de carbono de pared múltiple empleados en la preparación del nanocompuesto (MMWCNT) pueden ser funcionalizados con grupos hidroxilo, MWCNT-OH, con grupos de ácido carboxílico, MWCNT-COOH, con grupos amino, MWCNT-Amina, con fenol, MWCNT-Fenol, o con grupos alquilo.
3. La preparación del aditivo nanocompuesto SBS/MMWCNT se realiza empleando ultrasonido y agitación mecánica (proceso de "solution casting"). Los MMWCNT se dispersan inicialmente en un solvente mediante ultrasonido y/o agitación mecánica, mientras tanto, los pellets/migas de SBS se disuelven en un disolvente empleando agitación mecánica. 4. Las soluciones preparadas de SBS y MMWCNT según el paso 3; se deben mezclar mediante ultrasonido y agitación mecánica. La solución homogenizada se somete a evaporación del solvente, mediante un rotoevaporador, un secador, un evaporador, un sistema de destilación al vacío o algún otro medio que permita la evaporación del solvente hasta que la solución se torne viscosa. 5. La solución viscosa homogénea de SBS/MMWCNT del paso 4, se sirve sobre platos, bandejas metálicas o bandas transportadoras, de vidrio u algún material que sea químicamente estable con el solvente utilizado; los cuales se deben introducir en un horno de vacío u horno de convección a una temperatura entre 30°C y 100°C, hasta obtener la evaporación del solvente remanente y las láminas del polímero nanocompuesto secas. Posteriormente, las láminas de polímero se cortan para obtener piezas con una dimensión máxima entre 0,2cm y 4cm. 6. La preparación del aditivo SBS convencional se realiza a partir de pellets/migas del polímero y se disuelve en un disolvente para obtener una mezcla homogénea, la cual se introduce en un rotoevaporador, evaporador, secador, sistema de destilación al vacío u algún otro medio que permita la evaporación del solvente hasta que la solución se torne viscosa; así mismo, se crean películas del polímero SBS puro según el procedimiento indicado en los pasos 4 y 5. Después de preparadas las láminas del aditivo



SBS/MMWCNT, se procede a modificar el asfalto. Las muestras de asfalto modificado con SBS se preparan por medio de agitación mecánica.

Para iniciar el proceso de modificación; el asfalto base se calienta hasta condición fluida ($150 \pm 50^\circ\text{C}$), para luego añadir las piezas de polímero nanocompuesto al bitumen base, durante el proceso se mantuvo agitación mecánica y temperatura durante un periodo comprendido entre 0,5 a 7 horas, hasta que se logra la homogeneidad del ligante asfáltico. El mismo proceso se aplica para modificar el asfalto base con el polímero SBS convencional. Las concentraciones de polímero en el asfalto base se encuentran entre 3, 5 y 7% en peso.

Ejemplos de realización

La Tabla 13 muestra los resultados de los ensayos de deformación acumulada en mezclas asfálticas preparadas con asfalto 60/70, asfalto 60/70 modificado con SBS y asfalto 60/70 modificado con SBS nanocompuesto SBS/MWCNT-OH. La deformación acumulada para la mezcla asfáltica preparada con el ligante nanocompuesto es inferior en más de un 30% a la sufrida por la mezcla asfáltica preparada con el ligante modificado con SBS e inferior en más de un 60% a la sufrida por la mezcla asfáltica fabricada con el asfalto 60/70.

La Tabla 14 muestra los resultados de los ensayos de módulos dinámicos en mezclas asfálticas preparadas con asfalto 60/70, asfalto 60/70 modificado con SBS y asfalto 60/70 modificado con SBS nanocompuesto SBS/MWCNT-OH. El módulo dinámico promedio para la mezcla asfáltica preparada con el ligante nanocompuesto permite que ésta sea clasificada como una Mezcla de Alto Módulo ($>10\text{MPa}$), éste es superior en más de un 20% al presentado por la mezcla asfáltica preparada con el ligante modificado con SBS y superior en más de un 50% al presentado por la mezcla asfáltica fabricada con el asfalto 60/70.

La Tabla 15 muestra los resultados de los ensayos de susceptibilidad a la humedad en mezclas asfálticas preparadas con asfalto 60/70, asfalto 60/70 modificado con SBS y asfalto 60/70 modificado con SBS nanocompuesto SBS/MWCNT-OH. El resultado indica que la mezcla asfáltica preparada con el ligante nanocompuesto no es susceptible al deterioro por humedad, al igual que la mezcla asfáltica preparada con el ligante modificado con SBS, por lo tanto, los nano materiales presentes en el asfalto nanocompuesto no ejercen un efecto negativo en la interfase asfalto - agregado pétreo.

Tabla 13.- Deformación acumulada de las mezclas asfálticas evaluadas, condiciones del ensayo: esfuerzo aplicado 100 KPa, 3600 ciclos de carga y 40°C (Elaboración propia con base en Rangel Luz et al., 2014)

LIGANTE	% DEFORMACIÓN
Asfalto 60/70	0.7314
Asfalto 60/70 modificados con SBS	0.4143



Asfalto 60/70 modificado con SBS nanocompuesto	0.2831
---	--------

Tabla14.- Módulos dinámicos de las mezclas asfálticas evaluadas: temperatura del ensayo 20°C (Elaboración propia con base en Rangel Luz et al., 2014)

LIGANTE	MODULO DINÁMICO, Mpa
Asfalto 60/70	6784
Asfalto 60/70 modificado con SBS	8488
Asfalto 60/70 modificado con SBS nanocompuesto	10467

Tabla 15.-Susceptibilidad a la humedad de las mezclas asfálticas evaluadas. (Elaboración propia con base en Rangel Luz et al., 2014)

LIGANTE	MODULO DINÁMICO, Mpa
Asfalto 60/70	63
Asfalto 60/70 modificado con SBS	98
Asfalto 60/70 modificado con SBS nanocompuesto	97

5.6.1 Conclusiones

La modificación de asfalto con polímeros, tiene por objeto retardar el envejecimiento, la deformabilidad y susceptibilidad térmica, así como también para mejorar la resistencia mecánica a las solicitudes del tráfico, la calidad del servicio y la vida útil de un pavimento flexible. La susceptibilidad térmica es un fenómeno característico del asfalto, que depende de los cambios de temperatura. A temperatura ambiente, su consistencia es semisólida, se comporta como un material termoplástico; a bajas temperaturas y bajo cargas rápidas se vuelve frágil alcanzan una consistencia de sólido quebradizo, ocasionando grietas transversales y agrietamiento térmico; mientras que, a altas temperaturas y bajo cargas sostenidas, se comporta como un líquido viscoso, lo cual provoca ahuellamiento en las mezclas asfálticas del pavimento

El uso de polímeros, para la modificación de asfaltos como se ha comprobado mejora las propiedades viscoelásticas del bitumen como: la elasticidad, la flexibilidad, la consistencia y la durabilidad, para evitar las deformaciones o fisuraciones en el pavimento; también mitigan las deficiencias que presenta el asfalto en sus propiedades mecánicas. La selección del polímero depende de las propiedades que se deseen mejorar y del comportamiento que se espera para el asfalto.



5.7 Comportamiento de mezclas asfálticas modificadas con SBR (Paul Garnica Anguas et al., 2004)

El Dr. Paul Garnica Anguas y sus colaboradores en esta publicación técnica hablan del comportamiento de las mezclas asfálticas modificadas con la adición de diferentes porcentajes de asfalto ahulado (con SBR caucho estireno-butadieno), utilizando las metodologías de diseño Marshall y Superpave; donde ilustran el efecto del SBR en los parámetros volumétricos más importantes en el diseño, como son el volumen de vacíos (Va); vacíos en el agregado mineral (VAM); y vacíos llenos de asfalto (VFA). Al igual se valora la variación en el desempeño de la mezcla asfáltica compactada por la modificación con el SBR, mediante pruebas mecánicas que evalúan parámetros como el esfuerzo y deformación máxima a la falla, desgaste, susceptibilidad a la humedad y deformación permanente.

En los últimos años, uno de los modificadores más utilizados ha sido el asfalto ahulado mediante el empleo de diferentes tipos de residuos de hule, como pueden ser llantas de desecho, SBR, hule natural, polibutadieno y hule reciclado.

Mencionan en su publicación que entre las mejoras se pueden mencionar:

- Disminuir la susceptibilidad térmica
- Aumentar la cohesión interna
- Mejorar la elasticidad y flexibilidad a bajas temperaturas
- Mejorar el comportamiento a la fatiga
- Aumentar la resistencia al envejecimiento
- Reducir la deformación permanente

Los asfaltos modificados con hule se han empleado con frecuencia en tratamientos superficiales de riego con gravilla aplicados a pavimentos fisurados y tratamientos antirreflexión de fisuras entre capas. Asimismo, han tenido una notable difusión como material sellado de fisuras y juntas de pavimentos, como tratamiento de impermeabilización de materiales susceptibles al agua y por último como ligante en mezclas asfálticas de distintos tipos fabricadas en caliente.

En tratamientos superficiales se ha obtenido un buen comportamiento, siempre que las fisuras que presentaba el pavimento tenían poco movimiento. Pero presentan comportamiento deficiente cuando estas fisuras son reflejadas desde capas inferiores y con movimientos relativos importantes entre sus bordes o fisuras reflejadas en capas asfálticas que han cubierto antiguos pavimentos de concreto.

En cuanto al asfalto modificado con hule como material de sellado de fisuras, tiene cualidades como una buena adherencia con los bordes de las fisuras, elasticidad y poca susceptibilidad térmica. Se han observado y obtenido excelentes resultados en pavimentos asfálticos con fisuras



poco activas, pero no así como sellador de juntas entre losas de concreto, en las que aunque más económico que otros materiales, se ha demostrado una menor eficiencia.

5.8 Influencia de la utilización de nanomateriales para reducir la susceptibilidad a la humedad del asfalto de mezcla en caliente (Moghadas, 2012).

Realizó una prueba para investigar la característica de rendimiento de la mezcla de asfalto mediante el uso de zycosoil como un agente anti-levantamiento con piedra caliza y agregado de granito. Se observó que la vida de fatiga aumenta debido a la formación de una nanocapa hidrófobo en el agregado, y la cobertura del agregado con zycosoil incremento la cantidad de carga y disminuyo el contenido de vacíos en la mezcla de asfalto. También se observa que la superficie de agregado modificada causó una mejor compactación de mezcla de asfalto (Moghadas Nejad et al., 2012)

5.9 Una revisión de los avances de la nanotecnología en mezclas de asfalto. (Rohith, 2013).

Investigado la estabilidad y las propiedades Marshall de especímenes de asfalto de mezcla en caliente producidos a 155°C, 115°C y 130°C y se compararon con muestras de asfalto de mezcla caliente que contienen nanomaterial zycotherm producido a 130°C y 115°C. Se concluyó que la estabilidad y las propiedades Marshall fueron mejoradas con la adición de 0.1% de zycotherm nanomaterial.

5.10 Un estudio sobre las propiedades de estabilidad Marshall de asfalto de mezcla en caliente usando Zycotherm un aditivo químico (Yao et al., 2013).

Realizó un estudio en asfalto y mezclas asfálticas modificadas mediante el uso de nanosílice en el 4% y 6% en peso de bitumen estimado las características de la carpeta asfáltica nanomodificado y la mezcla. Diferentes pruebas (tales como Viscosidad de rotación RV, Reómetro de corte dinámico DSR, Reómetro de haz curva BBR, Espectroscopio infrarroja de Transformada de Fourier FTIR, microscopía electrónica de barrido SEM, Analizador de Pavimento Asfálticos APA, Módulo Dinámico DM y flujo de número FN) se realizaron para analizar el cambio en el enlace químico y las propiedades reológicas de las carpetas de asfalto modificado y también a las características de mezclas de asfalto después de la modificación. Se demostró que las propiedades de anti-envejecimiento, el ahuellamiento y agrietamiento por fatiga, el rendimiento de las carpetas de asfalto modificado con nanosílice son mejorados y la adición de nanosílice en la mezcla de asfalto convencional mejora significativamente el módulo dinámico y resistencia ante la formación de surcos de las mezclas de asfalto.



5.11 Modificación de la matriz de asfalto con Nano-SiO₂, J. (Ghasemi et al., 2012).

Se desarrolló una investigación sobre la modificación de ligantes a partir de SBS/nano-sílice, la cual evaluó las propiedades de los ligantes modificados mediante métodos convencionales y los efectos de SBS/nano-sílice sobre las propiedades de mezclas asfálticas modificadas. En dicho estudio se ensayaron muestras de asfalto modificado a altas temperaturas para la determinación de la estabilidad, a través de la medición de sus puntos de ablandamiento.

La investigación mostró un aumento del punto de ablandamiento y disminuye la penetración al aumentar el porcentaje de nano-sílice en los ligantes modificados, lo que demuestra una mayor dureza y rigidez. Además implica la mejora de la estabilidad durante el almacenamiento.

5.12 Efectos de la modificación de la Nanoarcilla en la reología de Betún y rendimiento de las Mezclas de Asfalto (Daniel Beyene, 2006).

Se realizó un programa de ensayos en la Universidad Tecnológica de Delft sobre ligantes y mezclas de asfalto, utilizando dos tipos de nanoarcillas: nanofill y cloisita. La experimentación con la modificación de nanoarcilla influyó en propiedades como rigidez, resistencia a la fatiga, resistencia al envejecimiento y estabilidad térmica. Los ensayos realizados sobre aglomerantes y mezclas de asfalto denso demostraron que las modificaciones con nano-arcilla de cloisita ayudaron a aumentar la rigidez, a mejorar la resistencia del aglutinante estándar 40/60. Esto es especialmente cierto si se utiliza la modificación de cloisita al 6%. En adición, los valores de resistencia a la tracción indirecta y energía de fractura se incrementan debido al 6% de la modificación de cloisita. La modificación de nanofill (6%) ayuda a mejorar la resistencia al envejecimiento de la carpeta 70/100 a corto y largo plazo también. Sin embargo, cuando se trata de rendimiento de la resistencia a la fatiga, los aglutinantes estándar / mezclas tuvieron un mejor desempeño que los asfaltos modificados con nanoarcilla especialmente ensayados a bajas temperaturas. Del resultado general de análisis y comparaciones, en general las modificaciones observadas debido a las nano-arcillas no existe escenario para justificar la aplicación a gran escala.



6. Conclusión

En el sector de construcción de vías, un problema económico, social y ambiental es el deterioro de los pavimentos, causado principalmente por el envejecimiento, la frecuencia de carga, el volumen del tráfico y por fenómenos ambientales como los cambios bruscos de temperatura. Ante la problemática, los avances científicos han propuesto la modificación de asfaltos.

Como se muestra en los casos exitosos de nanomodificación en los asfaltos, los nanomateriales contribuyen a la mejora de las propiedades de estos para que tengan un mejor desempeño, que sean menos susceptibles a deterioros en general y con esto generando una menor rehabilitación, conservación y mantenimiento que a largo plazo genera una reducción en los costos de mantenimiento, y de igual manera genera menos gastos para el usuario de las vías.

Sin duda los nanomateriales han tomado un auge científico-industrial debido a sus propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas, entre otras. Adicionalmente, la producción masiva por parte de la industria de nano-materiales, ha generado que los precios de los mismos tiendan a la baja y a su vez, ha incidido en el auge de la modificación de asfaltos con nanos para tratar de mejorar el material.

Las potenciales aplicaciones de los nanomateriales y los impactos económicos que generan en la modificación de asfalto ,no solo abren la posibilidad de fabricar una generación de asfalto sino la realidad para un diseño en especial, desarrollar la ingeniería de un producto que se apegue a los requerimientos y no solo satisfaga una necesidad.

También se puede apreciar que debido a la composición química del nano-material y por ende sus propiedades físicas inherentes, hacen que cada nano-material tenga un efecto propio sobre el asfalto y formas de incorporación variables de acuerdo a la naturaleza de ambos y que dependerá del ingeniero optar por el nanomaterial que pueda ofrecer una solución integra al problema y/o reto que tenga que resolver.

Actualmente no podemos ver todas las ventajas que estos productos del mercado ofrecen, pero sin duda demuestran que pueden llegar a ser factibles para la modificación del asfalto y en general para la rama de la construcción.

Un punto importante es que la normatividad vigente en pruebas de caracterización, comportamiento de las mezclas y emulsiones no debe pasarse por alto sino ser incluso más enfáticos por tratarse de nuevos materiales, incluso abrir la puerta a nuevas pruebas y maneras de calificar los desempeños, para las propiedades físicas de los asfaltos modificados con nanomateriales se debe incluir la prueba de separación, diferencia de anillo y esfera; que está incluida en la normativa SCT, esto con la finalidad de detectar si existe separación del nanomaterial del asfalto , a temperaturas altas, que se manejan en las plantas de concreto



asfáltico debido a que este fenómeno ocurre usualmente en los asfaltos modificados con polímeros.

Se considera también necesario la implementación pruebas de corte Superpave y el ensayo de tracción Indirecta Superpave, para poder estimar el verdadero desempeño de las mezclas asfálticas modificadas con nanomateriales, debido a que la prueba Marshall es de tipo empírico por lo tanto no evalúa de forma adecuada la resistencia al corte y la del módulo dinámico que es de utilidad para poder tener un buen diseño estructural del pavimento y no para medir el desempeño real de dichas mezclas.

7. Referencias

Capítulo 2. Nanociencia y Nanotecnologías

Centro de Investigaciones en Materiales Avanzados, CIMAV, 2016, “Microscopía Electrónica de Barrido”, disponible en: <http://mty.cimav.edu.mx/sem/>.

Díaz Felipe, 2012, “Introducción a los nanomateriales”, LECTURAS DE INGENIERÍA 20, pp. 82.

Elices Calafat Manuel , 2012, “Nanomateriales: el tamaño de los materiales tiene importancia”, 4.- Departamento de Ciencia de Materiales de la UPM , Universidad Politécnica de Madrid; Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales.

EPA, US Environmental Protection Agency, disponible en: <https://www.epa.gov/chemical-research/research-nanomaterials>.

Filipponi Luisa and Sutherland Duncan, 2013, “NANOTECHNOLOGIES: Principles, Applications, Implications and Hands-on Activities”, European Commission, pp. 416.

Hutchison J. C., R. Bissessur, and D.F. Shriver, “Conductivity Anisotropy of Polyphosphazene–Montmorillonite Composite Electrolytes”, Department of Chemistry and Materials Research Center, Northwestern University Evanston, Illinois, 1996, 8 (8), pp 1597–1599.

Menéndez Amador, 2011, “Una revolución en miniatura: Nanotecnología al servicio de la humanidad”, Sin Fronteras, Universidad de Valencia, pp. 176.

Molins Ricardo, 2008, “Oportunidades y Amenazas de la Nanotecnología Para la Salud, los Alimentos, la Agricultura y el Ambiente”, Innovación y Tecnología, ICA, pp. 52.

Montmorillonite Composite Electrolytes”, *Chemistry of Materials*, Vol.8, No.8, 1996, pp. 1597

Noguez Cecilia, 2013, “Fronteras de la Física en el Siglo XXI”, Instituto de Física, UNAM, México, p.



442.

Nouailhat Alain, 2008, "An Introduction to Nanoscience and Nanotechnology", ISTE Ltd and John Wiley & Sons, Inc., pp.229.

Oficina Internacional del Trabajo, 2009, "Normas de la OIT sobre seguridad y salud en el trabajo", Informe/Conferencia Internacional del Trabajo, International Labour Organization, pp. 176.

Pool Jr Charles P. and Frank J. Owens, 2003, "Introduction to Nanotechnology. John Wiley and Sons Inc. Publications.

Vargas Yolanda, Obaya Valdivia Adolfo Eduardo, Vargas Rodríguez Guadalupe Iveth, Gómez-Vidales Virginia, Chávez Carvayar José Alvaro, García Bórquez Arturo , 2013, "Introducción a la caracterización de materiales, nanomateriales y catalizadores", Revista Digital Universitaria Vol 14 (5).

Wolf Edward L, 2004, "Nanophysics and Nanotechnology. An Introduction to Modern concepts in Nanoscience". WILEY-VCH, Verlag GH & Co.

Capítulo 4. Aplicaciones

Akhras Georges (2000), "Smart Materials and Smart Systems for the Future", Canadian Military Journal, pp. 32.

Applications and Advances in Electronic-Nose Technologies, Alphus D. Wilson and Manuela Baietto Accepted 2009 Jun 25, Southern Research Station, USDA Forest Service, P.O. Box 227, Stoneville, Mississippi, 38776, USA.

ASCE. (2005). "Report card for America's infrastructure. American society of civil engineers" "<http://www.asce.org>" (Mar. 8, 2008).

Balaguru, P. N., "Nanotechnology and Concrete: Background, Opportunities and Challenges." Proceedings of the International Conference – Application of Technology in Concrete Design, Scotland, UK, p.113-122, 2005.BASF, <http://www.basf.de>.

Baughman, R. H., Zakhidov, A. A., and de Heer W. (2002). "Carbon nanotubes— the route toward applications." Science, 297(5582), 787–792.

Beatty, C. (2006). "Nanomodification of asphalt to lower construction temperatures." NSF Workshop on Nanotechnology, Material Science and Engineering, National Science Foundation, Washington, DC.

Berra M., F. Carassiti, T. Mangialardi, A.E. Paolini, M. Sebastiani, 2012, "Effects of nanosilica addition on workability and compressive strength of Portland cement pastes", pp.10.

Castano, V.M. and Rodriguez, R, 'A nanotechnology approach to high performance anti-graffiti



coatings'. London, Oct. 2003

Goddard III, W.A., Brenner, D.W., Lyshevski, S.E. and Iafrate, G.J. "Properties of High-Volume Fly Ash Concrete Incorporating Nano-SiO₂." *Cement and Concrete Research*, vol.34, p.1043-1049, 2004.

Kin-Tak Lau, and David Hui. "The revolutionary creation of new advanced materials—carbon nanotube composites." *Composites: Part B* 33, no. 4 (2002): 263-277.

Maghsoudi A.A. and F. Arabpour Dahoei, 2009, "Application of Nanotechnology in Selfcompacting Concrete Design", pp.16.

Mann, S. (2006). "Nanotechnology and Construction," *Nanoforum Report*. www.nanoforum.org, May 30, 2008

PCI, TR-6-03. *Interim Guidelines for the Use of Self-Consolidating Concrete in Precast/* Chicago: Concrete Institute, 2003. [Pilkington](http://www.activglass.com/), <http://www.activglass.com/>.

R. Yu, P. Spiesz, H.J.H. Brouwers, 2014, "Effect of nano-silica on the hydration and microstructure development of Ultra-High Performance Concrete (UHPC) with a low binder amount", pp.11.

Sattawat Haruehansapong, Tawich Pulngern , Somchai Chucheepsakul, 2013, "Effect of the particle size of nanosilica on the compressive strength and the optimum replacement content of cement mortar containing nano-SiO₂", pp. 7.

Shah, S. P., and A. E. Naaman. "Mechanical Properties of Glass and Steel Fiber Reinforced Mortar." *ACI Journal* 73, no. 1 (Jan 1976): 50-53.

Sobolev, K. and Gutierrez, M. F. (2005). "How Nanotechnology can Change the Concrete World," *American Ceramic Society Bulletin*, vol. 84, no. 10, p. 14-16.

V Kartik Ganesh (2012), "Nanotechnology in Civil Engineering", *European Scientific Journal (ESJ)*, pp. 10.

Capítulo 5. Nano-modificación de asfalto: casos de éxito.

C.F. Ouyang, S.F. Wang, Y. Zhang, *Eur. Polym. J.* 42 (2006) 446–457.

Preparation and properties of montmorillonite modified asphalts, Jianying Yu, Xuan Zeng, Shaopeng Wu, Lin Wang, Gang Liu.

Dresselhaus, M.S.; Dresselhaus, G.; Saito, R.; Jorio, R. *Raman spectroscopy of carbon nanotubes*. Elsevier Physics Reports, 2005.

Jahromi, SG y Khodaii, A. (2009) Efectos de la nanoarcilla en las propiedades reológicas de bitumen



aglutinante. *Construcción y Materiales de Construcción*, 23,2894-2904.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2009.02.027>

Moghadas Nejad, F., Azarhoosh, A.R., Hamedi, Gh.H. and Azarhoosh, M.J. (2012) Influence of Using Nonmaterial to Reduce the Moisture Susceptibility of Hotmix Asphalt. *Construction and Building Materials*, 31, 384-388.

Yang, J. and Tigheb, S. (2013) A Review of Advances of Nanotechnology in Asphalt Mixtures. *Procedia-Social and Behavioral Sciences*, 96, 1269-1276.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.01.004>

Rohith, N. and Ranjitha, J. (2013) A Study on Marshall Stability Properties of Warm Mix Asphalt Using Zycotherm a Chemical Additive. *International Journal of Engineering Research & Technology (IJERT)*, 2, 808-813.

Yao, H., You, Z., Li, L., Lee, C., Wingard, D., Yap, Y., Shi, X. and Goh, S. (2013) Rheological Properties and Chemical Bonding of Asphalt Modified with Nano Silica. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 25, 1619-1630

The Effect of Nano-Materials on Hot Mixture “Asphalt-Concrete”, Ilham Ibrahim¹, Hatice Nur Aras Mehan, published 17 December 2015

Uygun A, Kiristi M, Oksuz L, Manolache S, Ulusoy S. RF hydrazine plasma modification of chitosan for antibacterial activity and nanofiber application. *Carbohydr Res* 2011;346:259–65.

ASTM C 127-88. Test method for specific gravity and adsorption of coarse aggregate. USA: Annual Book of ASTM Standards; 1992.

ASTM C 128-88. Test method for specific gravity and adsorption of fine aggregate. USA: Annual Book of ASTM Standards; 1992.

ASTM C 131-96. Standard test method for resistance to abrasion of small size coarse aggregate by use of the Los Angeles machine. Annual Book of ASTM Standards; 1996.

ASTM D5, Standard Test Method for Penetration of Bituminous Materials, Annual Book of ASTM Standards USA; 1992.

ASTM D70 Standard Test Method for Density of Semi-Solid Bituminous Materials (Pycnometer Method), Annual Book of ASTM Standards USA; 1992.

ASTM D36, Standard Test Method for Softening Point of Bitumen (Ring-and- Ball Apparatus),



Annual Book of ASTM Standards USA; 1992.

ASTM D92, Standard Test Method for Flash and Fire Points by Cleveland Open Cup Tester, Annual Book of ASTM Standards USA; 1992.

ASTM D113, Standard Test Method for Ductility of Bituminous Materials, Annual Book of ASTM Standards USA; 1992.

Performance evaluation of nano-modified asphalt concrete, Sebnem Sargin Karahancer, Melek Kiristi, Serdal Terzi, Mehmet Saltan.

Effectiveness of Micro- and Nanomaterials in Asphalt Mixtures through Dynamic Modulus and Rutting Tests, Hui Yao and Zhanping You.

Asfalto modificado con un nanocomposito de sbs/mmwcnt y el procedimiento para su obtención, RANGEL Luz Stella QUINTERO, GRAJALES Luis Enrique SANABRIA.

COMPORTAMIENTO DE MEZCLAS ASFÁLTICAS MODIFICADAS CON SBR ,SCT. Paul Garnica Anguas , Horacio Delgado Alamilla ,José Antonio Gómez López ,Álvaro González Madrigal ,2004.

Nano-materiales en el desempeño del Asfalto, Fabricio Leiva-Villacorta, Laboratorio Nacional de Materiales y Modelos Estructurales LanammeUCR, Universidad de Costa Rica. San José, Costa Rica.

Ghasemia M., Marandi S.M., Tahmooresi M., Kamali R.J., Taherzade R. (2012). Modification of Stone Matrix Asphalt with Nano-SiO₂, J. Basic. Appl. Sci. Res., 2(2), 1338-1344.

Effects of Nanoclay Modification on Rheology of Bitumen and on Performance of Asphalt Mixtures Daniel Beyene, June 2006.