

IAG247-08-2013

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

MELHORAR ASFALTO 60/70 EA MISTURA MDC-2 ASFALTO COM NANOTUBOS DE CARBONO DE METANO OBTIDA CATALITICAMENTE.

Alejandro Jiménez Téllez
Pontificia Universidad Javeriana
Bogotá, D.C. Colombia
jimenez-g@javeriana.edu.co

Fredy Reyes Liscano Pontificia
Universidad Javeriana Bogotá,
D.C. Colombia.
fredy.reyes@javeriana.edu.co

Carlos Daza Velásquez
Pontificia Universidad Javeriana
Bogotá, D.C. Colombia
carlos-daza@javeriana.edu.co

Luis Loría Salazar
Laboratorio Nacional de Materiales y modelos Estructurales
San Jose - Costa rica luis.loriasalazar@ucr.ac.cr

Resumen

Se realizó un diseño de experimentos para el proceso de descomposición de metano, en el que se evaluó la temperatura (600, 700 y 800 °C), el tipo de catalizador y el tiempo de reacción (1, a 5 h). La variable de selección fue el peso bruto de los NTC obtenidos. Se presenta la mayor actividad usando el catalizador de Ni-Cu-Al y metano, sin diluyente, bajo régimen isotérmico a 700 °C durante 3 h. Para estas condiciones, se generó la mayor producción de g NTC/g catalizador de 6,17 reportada en la literatura.

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

El asfalto 60/70 convencional y modificado se caracterizó reológica y físicamente. La clasificación PG para las diversas adiciones de NTC es PG 64-19, mientras que para el asfalto original es de PG 58-22. La dosificación con menores deformaciones plásticas fue la de 2% NTC a 153°C. Con esta dosificación se realizó la mezcla y se caracterizó dinámicamente, se realizaron ensayos de modulo dinámico fatiga y ahuellamiento.

La modificación con NTC aumenta la resistencia al ahuellamiento y a la fatiga, así como la

rigidez, associada al módulo dinámico, lo que contribuye a un incremento en la vida útil de la estructura, y por tanto un ahorro económico.

Resumo

Realizada uma concepção de experiências para o processo de decomposição do metano, em que foi avaliada a temperatura (600 , 700 e 800 ° C) , do tipo de catalisador e hora (1-5 h) de reacção. A seleção de variáveis foi o peso bruto do NTC obtidos . Tem a maior actividade catalítica, utilizando o Ni-Cu- Al e metano sem diluente em regime isotérmico a 700 ° C durante 3 h . Para estas condições , nós geramos um maior produção de NTC g / g de catalisador de 6,17 relatado na literatura.

Os nanotubos de carbono de parede múltipla (MWCNTs) foram caracterizados por análise térmica gravimétrica (TGA), microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) .

Asfalto 60/70 convencional e modificado reológico e caracterizado fisicamente. A classificação PG para as várias adições de NTC é PG 64-19 , enquanto para o asfalto original está PG 58-22 . Dosagem com deformação plástica era inferior a 2% a 153 ° C. NTC Com ensaios dinamicamente esta dosagem , e a mistura foi caracterizada foram realizadas cio módulo dinâmico e fadiga.

NTC modificação com o aumento da resistência à fadiga yala cio , e rigidez associada com o módulo dinâmico , o que contribui para um aumento da vida útil da estrutura, e , por conseguinte, uma economia económica.

INTRODUCCION

El asfalto al ser un derivado del petróleo, se ha constituido como el material más empleado en la construcción de vías en el mundo. En Europa, más del 95 % de la superficie de red vial está compuesta por asfalto (Molenaar, Mohajeri, and Van de Ven 2011). Para el caso de Colombia, más del 70% de las vías nacionales y un 35% de las vías capitalinas están constituidas por pavimentos asfálticos, registro del 2003 de l Instituto Nacional de Vías INVIAS. En la actualidad el incremento de las cargas, el volumen de tráfico y las condiciones climáticas, hacen que se reduzca la vida útil de los pavimentos, reflejándose en deformaciones y fisuras dentro de la carpeta asfáltica (Coyopotl 2006). En el año 2010, de acuerdo con los registros del INVIAS de los 8.313 km de la red colombiana pavimentada a su cargo, más del 52.4% se encuentra en mal estado.

Con base en lo anterior, se hace imprescindible realizar importantes mejoras en cuanto a durabilidad y seguridad. En Colombia, se han realizado múltiples estudios adicionando diferentes polímeros a la mezcla asfáltica, sin embargo, a pesar de que los trabajos hasta hoy conocidos han llegado a mejorar algunas de las características y/o desempeños del asfalto no se han logrado avances significativos que puedan ser aplicados a mayor escala (Rondon et al. 2007).

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

La modificación del asfalto con estructuras nanométricas como los NTC, pueden ser una opción prometedora ya que pudiese existir una alta afinidad química, debido al carácter hidrofóbico de los NTC, lo que generaría un m aterial híbrido mejorado. Sin embargo, la síntesis de estas estructuras es costosa y sus rendimientos de producción son bajos (Gallego et al. 2010).

La descomposición catalítica del metano surge como alternativa de síntesis de los NTC, dado su bajo costo de operatividad (Lukić et al. 2005) ya que requiere menor energía en la reacción, en comparación con otros procesos de síntesis como arco-descarga (Demony et al. 1998; Hutchison et al. 2001), ablación laser (Journet et al. 1997). La descomposición se ha convertido en la técnica más común para producir NTC (Nilsson et al. 2000; Su, Zheng, and Liu 2000; Delzeit et al. 2001), puesto que puede emplearse en procesos de producción a gran escala y en la mayoría de casos los residuos no son contaminantes (Zheng, Li, and Liu 2002; Baddour and Briens 2005; Sivakumar et al. 2010a), adicionalmente genera hidrógeno.

Actualmente se están buscando diferentes métodos para la obtención de este elemento, debido a que es uno de los candidatos más viables a sustituir los combustibles fósiles como fuente de energía, porque es un gas con alta densidad de energía, eficiente y prácticamente inagotable

(Gosselink 2002). Esto hace que la descomposición del metano sea una opción atractiva como proceso para la obtención de los NTC e hidrogeno (Li et al. 2000).

Nanotubos de carbono (NTC)

Los NTC son una forma alotrópica del carbono compuestos por hojas hexagonales de grafeno, laminadas de forma cilíndrica (Barros et al. 2006; Sivakumar et al. 2010b) en donde los átomos de carbono están unidos por enlaces con hibridación sp^2 , similares a los del grafito, los cuales confieren una extraordinaria estabilidad a la estructura (Wu 2007). Los NTC pueden ser obtenidos con diversos tamaños, diámetros y longitudes, estas características están en función del método de síntesis, para el caso de la descomposición de metano las variables son: temperatura de reacción, presión de los gases, flujo y concentración de la fuente de carbón, tipo, tamaño y cantidad del catalizador (Kumar and Ando 2010).

De acuerdo con su estructura los NTC se clasifican en: nanotubos de pared simple, de pared doble y múltiple pared. La formación de una o varias capas en los nanotubos está regida por el tamaño de la partícula del catalizador, si es pequeña se forman nanotubos de una sola pared, donde el diámetro está en el rango de 1 a 20 nm (Reich and Thomsen 2004; Zhang, Liu, and Wang 2004), mientras que para partículas más grandes (decenas o cientos de nm), la formación de NTC de pared múltiple es más común (Moisala, Nasibulin, and Kauppinen 2003), donde el espaciamiento entre cada uno de los cilindros puede llegar a ser de 0,34nm (Cantoro et al. 2006; Iijima 1991).

Los catalizadores más empleados son los metales de transición tales como Ni, Fe y Co. La actividad de estos metales radica en su elevado punto de fusión, junto con la alta solubilidad que tienen con el carbono a grandes temperaturas (Gac et al. 2009; Li, Li, and Wang 2011; Suelves et al. 2005).

EXPERIMENTACIÓN

Síntesis de los NTC

La síntesis de NTC se realizó mediante la descomposición catalítica de metano, la reacción se llevó a cabo en un reactor horizontal de lecho fijo de cuarzo, el cual se encuentra introducido en un horno de alta temperatura (Jiménez, Reyes, and Daza 2013)

En el reactor de cuarzo, se disponen 0,5 g del catalizador sin previa reducción, el metano se introduce en flujo continuo a razón de $\sim 20 \text{ cm}^3/\text{min}$ desde temperatura ambiente, donde se incrementa a razón de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta la temperatura de reacción y se mantiene constante durante un tiempo determinado (isoterma), una vez finalizado este periodo se disminuye a razón de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, posteriormente se retira el producto del reactor de cuarzo. Para retirar el catalizador el producto se lavó dos veces con HNO_3 concentrado.

Con el propósito de establecer las mejores condiciones para la síntesis de los NTC, se realizó un diseño de experimentos en el que se evaluó tres diferentes temperaturas (600, 700 y 800 $^\circ\text{C}$), diferentes tipos de catalizador (Ni Mg Al, Ni Cu Al y Ni Mg Al Cu) y pesos (0,5 -1 g) y el tiempo de reacción (1 a 5 h). La variable de selección fue el peso bruto de los NTC obtenidos.

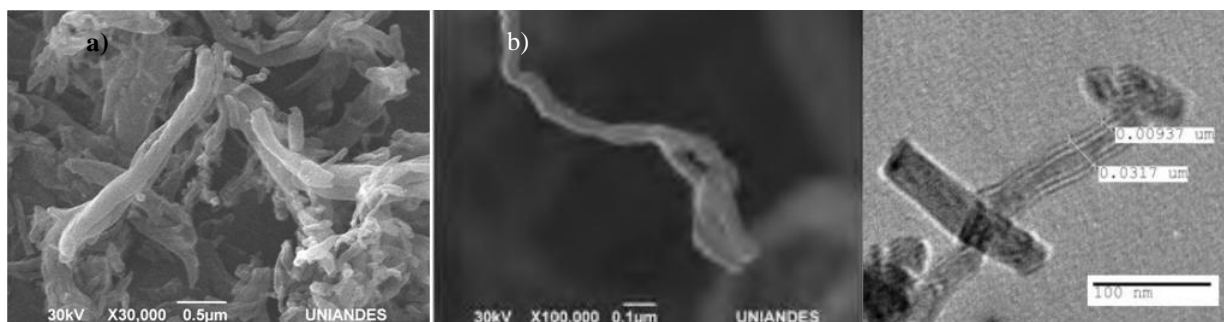
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Con los siguientes factores: isoterma de 700 °C durante 3h, con flujo de metano puro, 0.5g de Ni-Cu-Al se obtuvo una relación de 6,17 NTC/g catalizador, 28% más que la mayor magnitud reportada en (Gallego et al. 2008).

De acuerdo con los análisis Termogravimétrico (TGA), Microscopía electrónica de barrido (SEM), Microscopía electrónica de transmisión (TEM) y Espectroscopía RAMAN los NTC sintetizados en el presente trabajo son de múltiple capa, donde su orientación en escala micrométrica tiende a ser desorganizada y aleatoria (Jiménez, Reyes, and Daza 2013), similares resultados arrojaron el trabajo desarrollado por (Gallego et al. 2008). Así mismo se observaron NTC con diámetros inferiores a 3 nm los cuales pudieran ser de una sola pared (Iijima 1991).

Los diámetros externos de los NTC analizados (muestra de 463 unidades) tienen una media y desviación estándar de 44,0 nm y 15,8 nm respectivamente. Las longitudes que se pudieron cuantificar representaron una muestra de 163 NTC, debido a que en diferentes micrografías se encontraban enrollados o entrelazados. La media y desviación estándar fueron de 237,1 n y 146,2 nm respectivamente. Los rangos de estas longitudes son similares a los reportadas por (Lukić et al. 2005).

Figura 1: a) y b) Micrografías SEM de los NTC+ catalizador sintetizados a 700°C; c) Micrografías TEM de NTC sintetizados a 700°C durante 3



Una vez caracterizados los NTC, se adicionaron al asfalto Colombiano 60/70 mediante mezcla mecánica, en proporciones de 0,5,1,1,5 y 2 % en peso de NTC respecto al asfalto, a dos temperaturas: 153 y 173 °C, asegurando la fluidez del asfalto para la adición (Xiao, Amirkhanian, and Amirkhanian 2010). La mezcla se llevó a cabo con un agitador de motor durante 30 min, a 900 rpm. La temperatura se monitoreó de manera constante con una termocupla móvil. Las muestras de asfaltos modificados con los NTC fueron caracterizadas mediante diferentes técnicas las cuales se presentan a continuación:

Caracterización Reológica

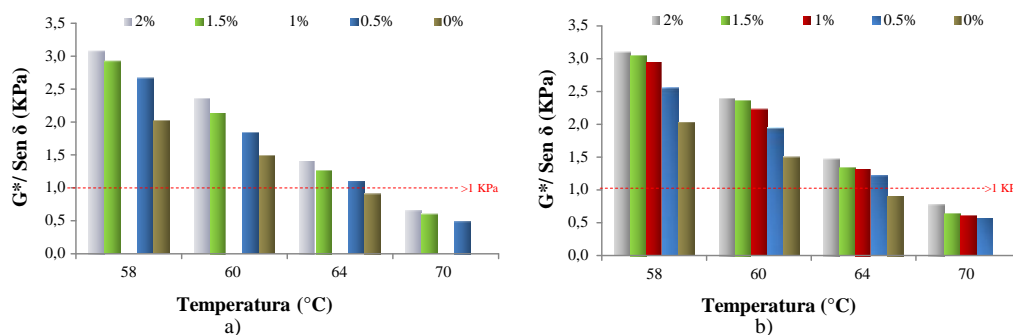
Clasificación PG

La caracterización reológica se llevó a cabo en el Reómetro Dinámico de Corte (DSR), AR 2000ex, de TA Instruments. A continuación se presentan los resultados de las diferentes condiciones de modificación (temperatura y % NTC), para el asfalto sin envejecer. Es importante

resaltar que este es más susceptible a sufrir fenómenos de ahuellamiento a medida que se incrementa la temperatura, por lo que el parámetro de $G^*/\text{sen } \delta$ tiende a reducirse ver Figura 3. Sin embargo, es notorio el incremento de este valor ante mayores cantidades de NTC (si bien se presenta el comportamiento a 60°C, Viscosidad absoluta, esta temperatura no hace parte del criterio PG, y se coloca solo con el fin de analizar la tendencia).

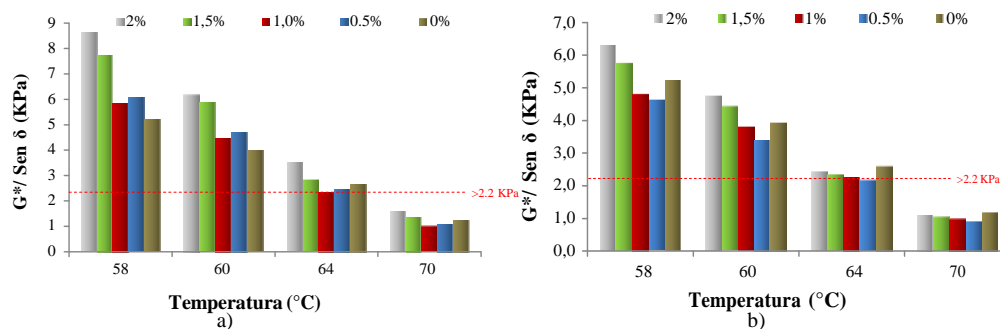
Se aprecia que a 70°C se reducen las diferencias entre las magnitudes de $G^*/\text{sen } \delta$, de las diferentes modificaciones de NTC, independiente de la temperatura de modificación ver Figura 3. De otra parte, las magnitudes son ligeramente superiores cuando se adicionan NTC al asfalto a 173°C que a 153°C, y su mayor diferencia ocurre para dosificaciones de 1% y 1.5% de NTC, oscilando en incrementos de 4-15%.

Figura 2. Clasificación PG del asfalto sin envejecer, modificaciones con NTC 153 °C y 173°C



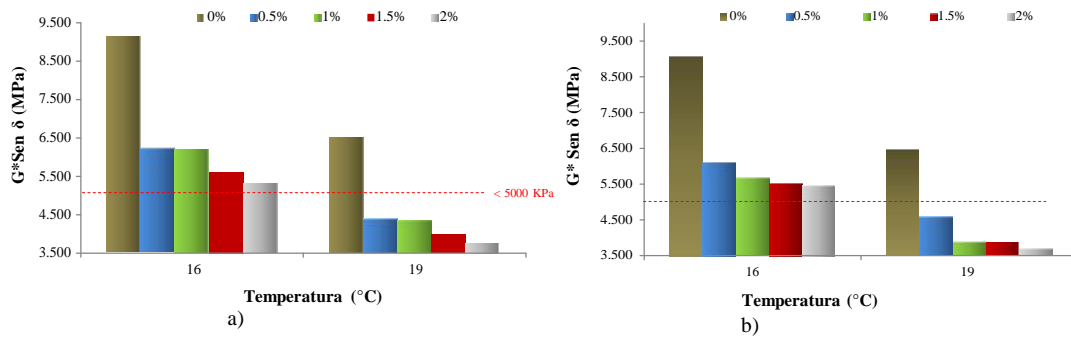
De acuerdo con la Figura 3 se aprecia una ligera susceptibilidad al envejecimiento a corto plazo para las diferentes modificaciones de 0.5% y 1% de NTC. Sin embargo, la magnitud de $G^*/\text{Sen } \delta$ aumenta conforme se incrementa el porcentaje de NTC. Nuevamente las adiciones de 2% poseen las mayores magnitudes de las modificaciones. Por otro lado, las modificaciones realizadas a 173°C presentan menor susceptibilidad al envejecimiento a corto plazo que las de 153°C.

Figura 3. Clasificación PG para el residuo del RTFOT, modificaciones con NTC a 153 °C y 173°C



Para completar la clasificación PG es necesario evaluar el residuo del asfalto envejecido en el PAV, el cual arroja la mínima temperatura a la cual el asfalto puede trabajar sin sufrir fisuras asociadas con el fenómeno de fatiga. Con base a la Figura 4 se aprecia que la adición de NTC genera menor susceptibilidad a la fatiga y que disminuye entre mayor cantidad de NTC se adicione.

Figura 4. Clasificación PG, Residuo de PAV, adición de NTC a 153 °C; b) 173°C



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

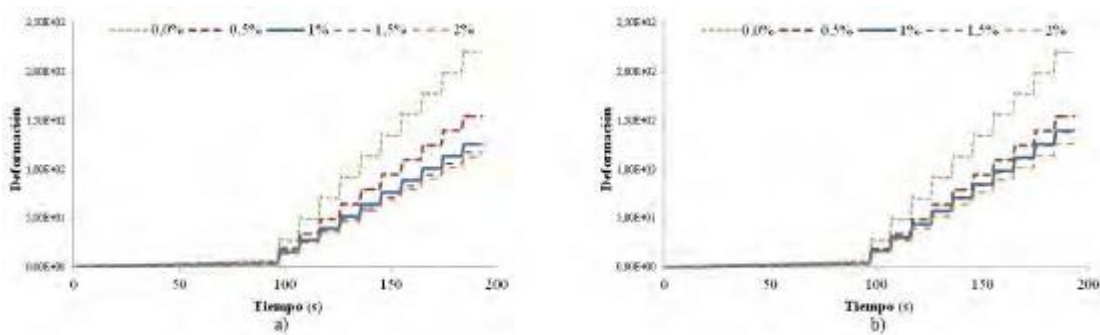
La clasificación PG del asfalto colombiano 60/70, en la presente investigación, es completamente diferente a la reportada por (Atencia and Reyes 2012) donde el PG es de 64-19, lo que demuestra la variabilidad del asfalto colombiano, y sustenta la necesidad de realizar en Colombia otro tipo de clasificación,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

Multiple Stress Creep Recovery MSCR

Aunque la clasificación PG se ha constituido en la herramienta primordial de análisis de asfaltos, el rango de aplicación para asfaltos modificados es muy limitado, ya que estos pueden tener el mismo grado de desempeño pero sus características y mejoras debido a su modificación no se puede cuantificar, por lo que el ensayo de MSCR brinda información necesaria para elegir el mejor desempeño del asfalto modificado (Loría 2012).

En la Figura 5 se aprecia que a mayores adiciones de NTC se presentan menores deformaciones, el comportamiento viscoso del material disminuye, rigidizándose por la interacción entre los NTC y el asfalto, lo cual contribuye al aumento de la resistencia a las deformaciones plásticas. Aunque el comportamiento a mayores adiciones de NTC se mantiene, las dosificaciones realizadas a 153°C presentan menor susceptibilidad al ahuellamiento que las de 173°C, por lo que su porcentaje de recuperación es más alto. La adición de 2% de NTC a 153°C generó mayor resistencia a deformaciones permanentes, y se convierte en la dosificación que se empleará para la mezcla asfáltica.

Figura 5. a) MSCR temperatura de dosificación de 153°C; b) 173 °C.



Viscosidad Brookfield

Para el asfalto convencional las temperaturas de mezcla y compactación se encuentran entre 155°C-150°C y 144°C -140°C mientras que para el asfalto modificado las temperaturas son de 164°C-152°C y 147°C-158°C respectivamente. Si bien la temperatura de mezcla del asfalto modificado tiene una alta magnitud no de rivaría en procesos de envejecimiento, asociado a pérdida de fracciones volátiles.

Caracterización Física.

Los resultados obtenidos para el asfalto 60/70 modificado con 2% NTC a 153°C y convencional cumplieron con todos los parámetros contemplados en la normativa colombiana ver Tabla 1.

Tabla 1 Rangos y resultados para los ensayos físicos al asfalto 60/70 y modificado, a 153°C con 2% NTC.

ENSAYO	NORMATIVA	Especificación para el asfalto 60/70		Asfalto 60/70	Asfalto modificado
		Mínimo	Máximo		
Penetración	I.N.V.E-706	60 mm-40 mm ¹	70 mm	67 mm	70 mm
Ductilidad	I.N.V.E-702 I.N.V.E-742 ¹	100 cm-30 cm ¹	-	>135cm	72 cm
Punto de ablandamiento	I.N.V.E 712	-	-	50,9	56,15
Índice de penetración	I.N.V.E-724	-1	+1	-0,26	1,1
Punto y llama de inflamación	I.N.V.E-709	230°C	-	282.2°C -304.4°C	326,66°C -348.88°C
Gravedad Especifica	I.N.V.E-707	-	-	1,018	1,026

¹: Asfalto modificado.

El asfalto modificado con NTC presenta una magnitud de penetración mayor que el asfalto sin modificar, por lo que la interacción entre los NTC contribuye a una disminución de la consistencia del asfalto. Según normativa colombiana de 15 cm a 30 cm es el rango mínimo de ductilidad para asfaltos modificados con polímeros, con el fin de garantizar cierta adherencia entre el asfalto con el agregado pétreo y el llenante mineral, si bien la magnitud para el asfalto modificado con NTC es menor de 100, no es lo suficientemente baja para generar problemas de adherencia. Los resultados del punto de ablandamiento corroboran la disminución de la susceptibilidad a la temperatura que tiene el asfalto modificado con NTC, con respecto al asfalto sin modificar, presentando una diferencia a fluir de 6°C.

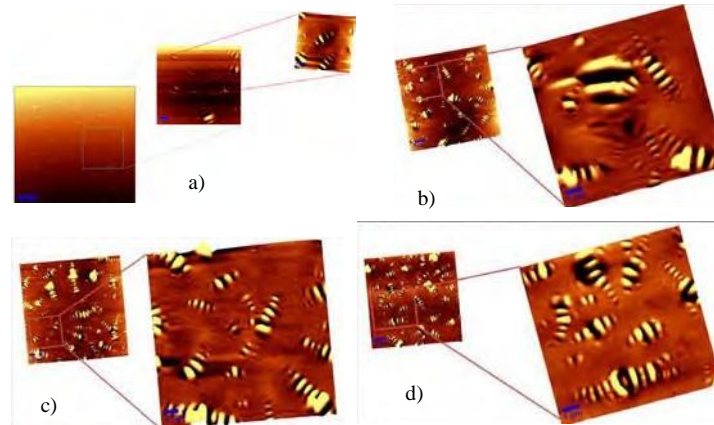
El cambio del índice de penetración sugiere una formación de esqueleto interno en el asfalto, el cual soporta los cambios que el asfalto pueda sufrir con el cambio de temperatura. El asfalto modificado posee un incremento en su peso específico de 0,82% con respecto al original, si bien se generaría un ahorro del asfalto cuando se emplee en la mezcla, dado su bajo cambio, tendría a ser despreciable. La temperatura a la cual se genera la llama en el asfalto modificado es superior un 15,8%, con respecto del asfalto original, así mismo, la temperatura de propagación, punto de ignición, presenta un aumento del 14,6%.

Análisis de Fuerza atómica (AFM)

Con el fin de complementar los análisis físicos, se realizó este análisis el cual me muestra la distribución espacial para diferentes adiciones de NTC en el asfalto. Con base en la Figura 9 se destaca que las acumulaciones, formas de abejas y /o cambios de topografía en el asfalto, se

encuentran lo suficientemente espaciadas por lo que se generaron resultados satisfactorios con los parámetros de la modificación: temperatura, velocidad y tiempo.

Figura 6. Acercamiento en AFM imagen en 3D a) asfalto modificado con 0.5% NTC a 153°C; b) 1% NTC a 153°C; a) 1,5% NTC a 173°C; b) 2% NTC a 173°C



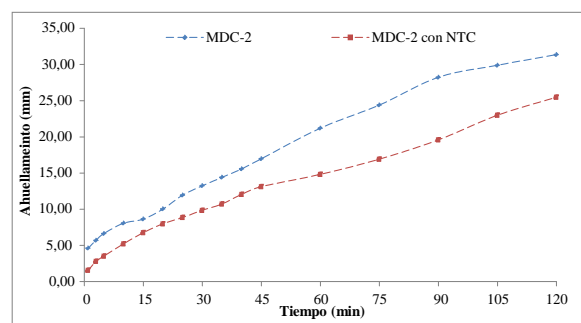
Caracterización dinámica

A continuación se presentan los diferentes resultados para la caracterización dinámica de la mezcla asfáltica MDC-2, convencional, y modificada con 2% de NTC a 153°C.

Ahuellamiento

Una vez calculado el promedio de deformaciones se aprecia que la mezcla modificada con NTC, presenta mayor resistencia, y que sus deformaciones verticales son menores que la mezcla convencional. Cuando el ensayo finaliza las deformaciones verticales en la mezcla modificada se reducen alrededor de un 19%. La adición de NTC mejora la resistencia al ahuellamiento, tanto en el tiempo como en la disminución de las deformaciones, y el promedio de reducciones es cercano al 31% ver Figura 7.

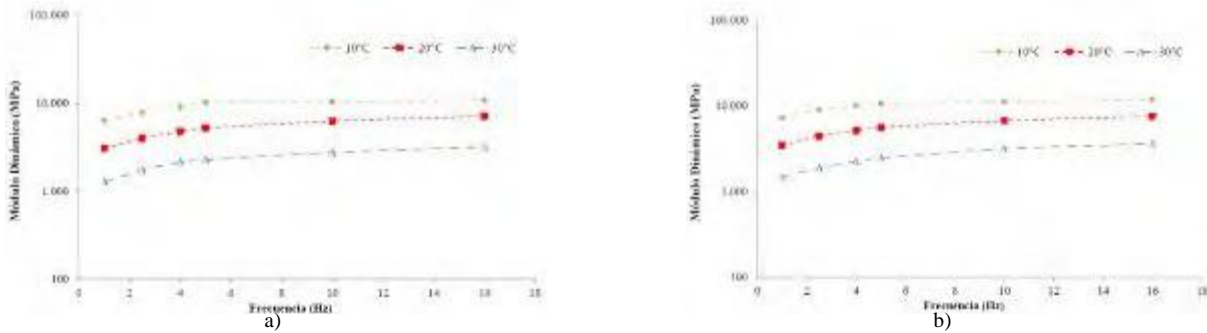
Figura 7. Curva los promedios de deformación Mezcla asfáltica convencional y modificada con NTC.



Modulo Dinámico

En la Figura 8 se muestran los módulos dinámicos realizados en el actuador dinámico MTS, obtenidos para cada combinación de frecuencia, aplicación de carga, y temperatura, de las mezclas asfálticas convencional y modificada con 2% NTC por peso de asfalto.

Figura 8. Módulo Dinámico de la mezcla asfáltica MDC-2 convencional y modificada con NTC.

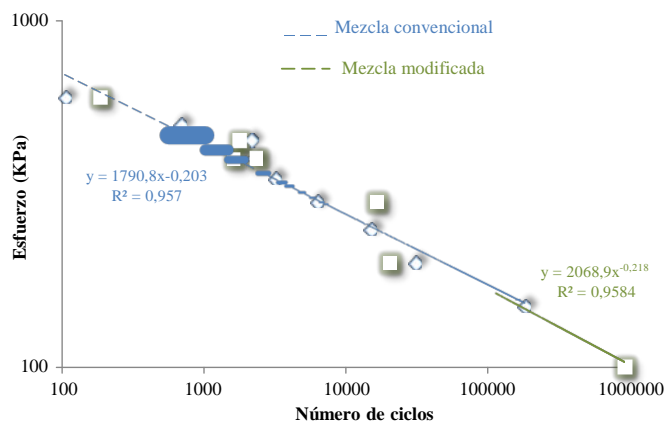


De acuerdo con los resultados anteriormente expuestos, la variación de la temperatura y la frecuencia generan cambios en las magnitudes del módulo, decreciendo a temperaturas y frecuencias altas, y aumentando a bajas temperaturas y tiempos cortos de aplicación. Una vez se comparadas las diferentes magnitudes del módulo, para las distintas condiciones de temperatura y frecuencia, se aprecia que la adición de NTC al asfalto mejora la rigidez de la mezcla asfáltica, aumentándola en un promedio de 10%, 9% y 11%, para temperaturas de 10°C, 20°C y 30°C respectivamente. El aumento de la rigidez es mayor incluso cuando existen condiciones más críticas, de temperatura y frecuencia, por lo que la adición de NTC disminuye la susceptibilidad a la temperatura de la mezcla asfáltica.

Fatiga

A continuación se presentan los diferentes niveles de esfuerzos aplicados a las muestras, junto con la cantidad de ciclos soportados hasta su falla, para las mezclas asfálticas convencional y modificada con NTC, falladas en el Nottingham Asphalt Tester (NAT). De la Figura 9 es importante analizar dos parámetros, quienes constituyen la vida a la fatiga de las mezclas asfálticas, el primero que se define como el valor de esfuerzo a un millón de ciclos (σ_6) y el segundo como la pendiente de la ley de fatiga “b”. De acuerdo con las regresiones consignadas en la Figura 9, la pendiente de la ley de fatiga para la mezcla convencional, tuvo un valor de -0,218, y el valor de esfuerzo para un millón de ciclos de carga (σ_6) fue de 101,79 MPa, mientras que para la mezcla asfáltica modificada, los valores obtenidos fueron -0,203 y 108,4, respectivamente.

Figura 9. Ley de fatiga en NAT para la mezcla asfáltica MDC-2 convencional y modificada con NTC.



CONCLUSIONES

En la obtención de los NTC mediante la descomposición de metano empleando catalizadores obtenidos por autocombustión, se presenta la mayor actividad usando el material de Ni-Cu-Al y metano sin diluyente bajo régimen isotérmico a 700 °C durante 3 h. Para estas condiciones, se generó una producción de g NTC/g catalizador de 6,17, incluyendo las pequeñas partículas de catalizador y de carbón amorfo que quedan después del proceso de síntesis.

De acuerdo con los análisis Termogravimétrico (TGA), Microscopía electrónica de barrido (SEM), Microscopía electrónica de transmisión (TEM) y Espectroscopía RAMAN los NTC sintetizados bajo el proceso de descomposición catalítica de Metano fueron de múltiple capa, donde su orientación en escala micrométrica tiende a ser desorganizada y aleatoria (Jiménez, Reyes, and Daza 2013).

La clasificación PG para las diversas adiciones de NTC es PG 64-19, mientras que para el asfalto original es de PG 58-22.

Si bien la temperatura de mezcla del asfalto modificado tiene una magnitud mayor que la del convencional, rango de 164°C-152°C, abarca en ciertos grados las del convencional 147°C-158°C, no derivaría en fenómenos de envejecimiento, así mismo los incrementos en los costos asociados al aumento de temperatura serían pequeños.

Los resultados de la caracterización física del asfalto sin modificar y modificado con NTC (2 % peso) se encuentran dentro del rango admisible según normativa colombiana, por lo que no se requerirá agentes externos, que mejoren dichas características. Como aspecto a recalcar a adición de NTC aumenta considerablemente la resistencia a la combustión, lo que contribuye en un incremento en la seguridad, en las zonas de almacenamiento de las plantas asfálticas tanto para las instalaciones como para el personal.

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

RECOMENDACIONES

Dado que el proceso de descomposición de metano contempla la producción de Hidrogeno es importante cuantificarlo para determinar la real potencialidad económica del proceso.

Aunque en el asfalto modificado se presentan mejoras en la fatiga, dichas mejoras no se extrapolan en la mezcla asfáltica, donde su comportamiento es levemente superior a la mezcla convencional, por lo que se recomiendan mayores controles a los agregados, ya que tienen mucha heterogeneidad.

Evaluar la ley de la fatiga de la mezcla asfáltica modificada, en el banco de fatiga para probetas trapezoidales, con el fin de realizar correlaciones con los resultados obtenidos en el NAT.

Agradecimientos

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

REFERENCIAS

- Atencia, O., and F. Reyes. 2012. "Análisis De Los Procesos De Oxidación De Asfaltos Colombianos En Inmersión Bajo Agua". Bogotá DC (Colombia): Pontifica Universidad Javeriana.
- Baddour, C. E., and C. Briens. 2005. "Carbon Nanotube Synthesis: a Review." *International Journal of Chemical Reactor Engineering* 3 (1): 1–20.
- Barros, E. B, A. Jorio, G. G Samsonidze, R. B Capaz, A. G Souza Filho, J. Mendes Filho, G. Dresselhaus, and M. S Dresselhaus. 2006. "Review on the Symmetry-related Properties of Carbon Nanotubes." *Physics Reports* 431 (6): 261–302.
- Cantoro, M., S. Hofmann, S. Pisana, V. Scardaci, A. Parvez, C. Ducati, A. C. Ferrari, A. Blackburn, K. Wang, and J. Robertson. 2006. "Catalytic Chemical Vapor Deposition of Single-wall Carbon Nanotubes at Low Temperatures." *Nano Letters* 6 (6): 1107–1112.
- Collins, P. G., and P. Avouris. 2000. "Nanotubes for Electronics." *Scientific American* 283 (6): 62–69.
- Coyopotl, R. M. 2006. "Ventajas y Desventajas Del Uso De Polimeros En El Asfalto."
- Delzeit, L., B. Chen, A. Cassell, R. Stevens, C. Nguyen, and M. Meyyappan. 2001. "Multilayered Metal Catalysts for Controlling the Density of Single-walled Carbon Nanotube Growth." *Chemical Physics Letters* 348 (5): 368–374.
- Demoncy, N., O. Stephan, N. Brun, C. Colliex, A. Loiseau, and H. Pascard. 1998. "Filling Carbon Nanotubes with Metals by the Arc-discharge Method: The Key Role of Sulfur." *The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems* 4 (2): 147–157.
- Gac, W., A. Denis, T. Borowiecki, and L. Kępiński. 2009. "Methane Decomposition over Ni-MgO-Al₂O₃ Catalysts." *Applied Catalysis A: General* 357 (2): 236–243.
- Gallego, J., J. Barrault, C. Batiot-Dupeyrat, and F. Mondragón. 2010. "Production of Hydrogen and MWCNTs by Methane Decomposition over Catalysts Originated from LaNiO_{3-δ} Perovskite." *Catalysis Today* 149 (3): 365–371.
- Gallego, J., C. Batiot-Dupeyrat, J. Barrault, and F. Mondragón. 2008. "Hydrogen and Carbon Nanotubes Production by Methane Decomposition over Ni⁰/La₂O₃ Obtained from LaNiO_{3-δ} Perovskite." *Revista Facultad De Ingeniería Universidad De Antioquia* (44): 07–19.
- Gosselink, J. W. 2002. "Pathways to a More Sustainable Production of Energy: Sustainable Hydrogen--a Research Objective for Shell." *International Journal of Hydrogen Energy* 27 (11-12): 1125–1129.
- Hutchison, J. L., N. A. Kiselev, E. P. Krinichnaya, A. V. Krestinin, R. O. Loutfy, A. P. Morawsky, V. E. Muradyan, E. D. Obraztsova, J. Sloan, and S. V. Terekhov. 2001. "Double-walled Carbon Nanotubes Fabricated by a Hydrogen Arc Discharge Method." *Carbon* 39 (5): 761–770.
- Iijima, S. 1991. "Helical Microtubules of Graphitic Carbon." *Nature* 354 (6348): 56–58.
- Jiménez, Alejandro, Fredy Reyes, and C. Daza. 2013. "MEJORAMIENTO DEL ASFALTO 60/70 Y LA MEZCLA ASFÁLTICA MDC-2 CON NANOTUBOS DE CARBONO OBTENIDOS A PARTIR DE METANO VÍA CATALÍTICA." Pontifica Universidad Javeriana.
- Journet, C., W. K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. Lamy de La Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee, and J. E. Fischer. 1997. "Large-scale Production of Single-walled Carbon Nanotubes by the Electric-arc Technique." *Nature* 388 (6644): 756–757.
- Kang, I., Y. Y. Heung, J. H. Kim, J. W. Lee, R. Gollapudi, S. Subramaniam, S. Narasimhadevara, D. Hurd, G. R. Kirikera, and V. Shanov. 2006. "Introduction to Carbon Nanotube and Nanofiber Smart Materials." *Composites Part B: Engineering* 37 (6): 382–394.
- Kumar, M., and Y. Ando. 2010. "Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes: a Review on Growth Mechanism and Mass Production." *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 10 (6): 3739–3758.
- Li, Y., J. Chen, Y. Qin, and L. Chang. 2000. "Simultaneous Production of Hydrogen and Nanocarbon from Decomposition of Methane on a Nickel-based Catalyst." *Energy & Fuels* 14 (6): 1188–1194.

- Li, Y., D. Li, and G. Wang. 2011. "Methane Decomposition to CO_x-free Hydrogen and Nano-carbon Material on Group 8–10 Base Metal Catalysts: A Review." *Catalysis Today* 162 (1): 1–48.
- Loría, G. 2012. "Evaluación De Asfaltos Modificados En Laboratorio Con Distintos Polímeros." *Infraestructura Vial* 9 (17).
- Lukić, B., J. W. Seo, E. Couteau, K. Lee, S. Gradečak, R. Berkecz, K. Hernadi, S. Delpeux, T. Cacciaguerra, and F. Beguin. 2005. "Elastic Modulus of Multi-walled Carbon Nanotubes Produced by Catalytic Chemical Vapour Deposition." *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 80 (4): 695–700.
- Moisala, A., A. G. Nasibulin, and E. I. Kauppinen. 2003. "The Role of Metal Nanoparticles in the Catalytic Production of Single-walled Carbon Nanotubes—a Review." *Journal of Physics: Condensed Matter* 15: S3011.
- Molenaar, A. A. A., M. Mohajeri, and M. F. C. Van de Ven. 2011. "Design of Recycled Asphalt Mixtures." In *AAPA International Flexible Pavements Conference, 14th, 2011, Sydney, New South Wales, Australia*.
- Nilsson, L., O. Groening, C. Emmenegger, O. Kuettel, E. Schaller, L. Schlapbach, H. Kind, J. M. Bonard, and K. Kern. 2000. "Scanning Field Emission from Patterned Carbon Nanotube Films." *Applied Physics Letters* 76: 2071.
- Reich, S., and C. Thomsen. 2004. "Raman Spectroscopy of Graphite." *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 362 (1824): 2271–2288.
- Rondon, H., F. Reyes, S. Figueroa, E. Rincon, C. Real, and T. Montealegre. 2007. "Estado Del Conocimiento Del Estudio Sobre Mezclas Asfálticas Modificadas En Colombia." *Infraestructura Vial* 10 (19).
- Roque, R., B. Birgisson, C. Drakos, and B. Dietrich. 2004. "Development and Field Evaluation of Energy-based Criteria for Top-down Cracking Performance of Hot Mix Asphalt (with Discussion)." *Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists* 73.
- Roque, R., B. Birgisson, C. Drakos, and G. Sholar. 2005. *Guidelines for Use of Modified Binders*.
- Salvetat-Delmotte, J. P., and A. Rubio. 2002. "Mechanical Properties of Carbon Nanotubes: a Fiber Digest for Beginners." *Carbon* 40 (10): 1729–1734.
- Sibal, A., A. Das, and B. B. Pandey. 2000. "Flexural Fatigue Characteristics of Asphalt Concrete with Crumb Rubber." *International Journal of Pavement Engineering* 1 (2): 119–132.
- Sivakumar, V. M., A. R. Mohamed, A. Z. Abdullah, and S. P. Chai. 2010a. "Role of Reaction and Factors of Carbon Nanotubes Growth in Chemical Vapour Decomposition Process Using Methane: a Highlight." *Journal of Nanomaterials* 2010: 11.
- 2010b. "Role of Reaction and Factors of Carbon Nanotubes Growth in Chemical Vapour Decomposition Process Using Methane: a Highlight." *Journal of Nanomaterials* 2010: 11.
- Su, M., B. Zheng, and J. Liu. 2000. "A Scalable CVD Method for the Synthesis of Single-walled Carbon Nanotubes with High Catalyst Productivity." *Chemical Physics Letters* 322 (5): 321–326.
- Suelves, I., M. J. Lázaro, R. Moliner, B. M. Corbella, and J. M. Palacios. 2005. "Hydrogen Production by Thermo Catalytic Decomposition of Methane on Ni-based Catalysts: Influence of Operating Conditions on Catalyst Deactivation and Carbon Characteristics." *International Journal of Hydrogen Energy* 30 (15): 1555–1567.
- Treacy, M. M. J., T. W. Ebbesen, and J. M. Gibson. 1996. "Exceptionally High Young's Modulus Observed for Individual Carbon Nanotubes."
- Wu, C. H. 2007. "Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanostructures and Carbon Nanotubes-reinforced Composites". University of Rochester.
- Xiao, F., A. N. Amirkhanian, and S. N. Amirkhanian. 2010. "Influence of Carbon Nanoparticles on the Rheological Characteristics of Short-Term Aged Asphalt Binders." *Journal of Materials in Civil Engineering* 23 (4): 423–431.
- Yu, M. F., B. S. Files, S. Arepalli, and R. S. Ruoff. 2000. "Tensile Loading of Ropes of Single Wall Carbon Nanotubes and Their Mechanical Properties." *Physical Review Letters* 84 (24): 5552–5555.
- Zhang, Y. Q., G. R. Liu, and J. S. Wang. 2004. "Small-scale Effects on Buckling of Multiwalled Carbon Nanotubes Under Axial Compression." *Physical Review B* 70 (20): 205430.
- Zheng, B., Y. Li, and J. Liu. 2002. "CVD Synthesis and Purification of Single-walled Carbon Nanotubes on Aerogel-supported Catalyst." *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 74 (3): 345–348.