



EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA



"POR MI PATRIA Y POR MI BIEN"

TESIS

EVALUACIÓN DE LA ADICIÓN DE CÁSCARA DE SEMILLA EN
FORMULACIÓN DE MEZCLAS ASFÁLTICAS EN CALIENTE

**Que para obtener el Grado de
Maestro en Ciencias en Ingeniería Química**

Presenta

**Ing. Abraham Venegas Martínez
G13071465**

Director de Tesis

Dr. José Luis Rivera Armenta

Co-directora de Tesis

Dra. Beatriz Adriana Salazar Cruz

Cd. Madero, Tamaulipas

Junio 2021



Instituto Tecnológico de Ciudad Madero
Subdirección Académica
División de Estudios de Posgrado e Investigación

Cd. Madero, Tam. **09 de junio de 2021**

OFICIO No. : U.054/21
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE
IMPRESIÓN DE TESIS

C. ABRAHAM VENEGAS MARTÍNEZ
No. DE CONTROL G13071465
P R E S E N T E

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su Examen de Grado de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

“EVALUACIÓN DE LA ADICIÓN DE CÁSCARA DE SEMILLA EN FORMULACIÓN DE MEZCLAS ASFÁLTICAS EN CALIENTE”

El Jurado está integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTE:	DR. JOSÉ LUIS RIVERA ARMENTA
SECRETARIO:	DRA. BEATRIZ ADRIANA SALAZAR CRUZ
VOCAL:	DR. HUGO EDUARDO DE ALVA SALAZAR
SUPLENTE:	MTRA. MARÍA YOLANDA CHÁVEZ CINCO
DIRECTOR DE TESIS:	DR. JOSÉ LUIS RIVERA ARMENTA
CO-DIRECTOR:	DRA. BEATRIZ ADRIANA SALAZAR CRUZ

Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con usted el logro de esta meta. Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

A T E N T A M E N T E

Excelencia en Educación Tecnológica®
"Por mi patria y por mi bien"

MARCO ANTONIO CORONEL GARCÍA
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE
POSGRADO E INVESTIGACIÓN



c.c.p.- Archivo
MACG 'mdcoa'



Av. 1° de Mayo y Sor Juana I. de la Cruz S/N Col. Los Mangos,
C.P. 89440 Cd. Madero, Tam. Tel. 01 (833) 357 48 20, ext. 3110
e-mail: depi_cdmadero@tecnm.mx
tecnm.mx | cdmadero.tecnm.mx



Índice de contenido

RESUMEN.....	viii
ABSTRACT	x
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO I. MARCO TEÓRICO.....	4
1.1. Antecedentes	4
1.2. Generalidades del asfalto	9
1.2.1. Características del asfalto	9
1.2.2. Composición química del asfalto	12
1.2.3. Asfalto modificado.....	12
1.3. Generalidades de las cáscaras de semillas	16
1.3.1. Jatropha curcas	16
1.3.2. Cáscaras de semilla de Jatropha curcas	17
1.3.3. Pistacia vera.....	20
1.3.4. Cáscaras de Pistache.....	21
CAPÍTULO II. METODOLOGÍA	22
2.1. Materiales	22
2.1.1. Descripción del asfalto PG 64-22.....	22
2.1.2. Descripción de las cáscaras de semillas	24
2.2. Preparación de las mezclas de asfalto modificado	26
2.3. Caracterización de mezclas asfálticas	28
2.3.1. Viscosidad dinámica	28
2.3.2. Temperatura de reblandecimiento (Softening Point)	30
2.3.3. Separación de fases	31
2.3.4. Reología	32
2.3.5. Microscopía fluorescente	34
2.3.6. Análisis térmico.....	35
CAPÍTULO III. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	36
3.1. Viscosidad dinámica	36
3.2. Temperatura de reblandecimiento	40
3.3. Separación de fases	43

3.4. Reología	46
3.4.1. Determinación de la temperatura de falla.....	53
3.4.2. Construcción de curvas maestras	56
3.5. Microscopía fluorescente	63
3.6. Análisis térmico	67
CAPÍTULO IV. CONCLUSIONES	71
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	74

Índice de Figuras

Figura 1.1. Estructuras moleculares representativas de las fracciones del asfalto.	15
Figura 1.2. Diferentes componentes de la <i>Jatropha curcas</i> L.	19
Figura 2.1. Cáscara de <i>Jatropha curcas</i> molida.	25
Figura 2.2. Cáscara de Pistache molida	25
Figura 2.3. Agitador IKA WERKE RW16 basic.	27
Figura 2.4. Viscosímetro Fungilab EVO Expert	29
Figura 2.5. Esquematización de la prueba para la determinación de la temperatura de reblandecimiento.	31
Figura 2.6. Reómetro de corte dinámico Anton Paar MCR 301.....	33
Figura 2.7. Esquema básico de la iluminación en el microscopio de fluorescencia.....	34
Figura 2.8. Equipo de análisis térmico simultaneo TA Instruments SDT Q600.....	35
Figura 3.1. Viscosidad dinámica de mezclas asfálticas modificadas con cáscara de semilla de <i>Jatropha</i>	36
Figura 3.2. Viscosidad dinámica de mezclas asfálticas modificadas con cáscara de Pistache.	37
Figura 3.3. Gráfica isocrónica del módulo complejo vs temperatura de las muestras modificadas con cáscara de semilla de <i>Jatropha Curcas</i>	47
Figura 3.4. Gráfica isocrónica del módulo complejo vs temperatura de las muestras modificadas con cáscara de Pistache.	49
Figura 3.5. Gráfica isocrónica del módulo complejo vs temperatura de las muestras modificadas con 2% de cáscara de semilla de <i>Jatropha Curcas</i> , 4% de cáscara de Pistache y el asfalto base.	50
Figura 3.6. Gráfica isocrónica de $\tan \delta$ vs temperatura de las muestras modificadas con cáscara de semilla de <i>Jatropha Curcas</i>	51
Figura 3.7. Gráfica isocrónica de $\tan \delta$ vs temperatura de las muestras modificadas con cáscara de Pistache.	53
Figura 3.8. Gráfica del parámetro de ahuellamiento $G^*/\sin \delta$ vs temperatura para las mezclas modificadas con cáscara de semilla de <i>Jatropha Curcas</i>	54
Figura 3.9. Gráfica del parámetro de ahuellamiento $G^*/\sin \delta$ vs temperatura para las mezclas modificadas con cáscara de Pistache.	55
Figura 3.10. Gráfica del módulo complejo del asfalto base en función de la frecuencia, a diferentes temperaturas.....	59
Figura 3.11. Efecto de la multiplicación de la frecuencia por el factor de transposición de la curva del módulo complejo de la muestra de asfalto base a 58 °C.	60

Figura 3.12. Curvas maestras del módulo complejo correspondientes al asfalto base, mezcla modificada con 2% de cáscara de semilla de Jatropha y mezcla modificada con 4% de cáscara de Pistache.	61
Figura 3.13. Curvas maestras del ángulo de fase correspondientes al asfalto base, mezcla modificada con 2% de cáscara de semilla de Jatropha y mezcla modificada con 4% de cáscara de Pistache.	62
Figura 3.14. Micrografías de las muestras de asfalto modificado con cáscara de semilla de Jatropha Curcas al: a) 2%, b) 4%, c) 6% y d) 8%.	64
Figura 3.15. Micrografías de las muestras de asfalto modificado con cáscara de Pistache al: a) 2%, b) 4%, c) 6% y d) 8%.	65
Figura 3.16. Termogramas de asfalto, cáscara de semilla de Jatropha Curcas y mezclas asfálticas modificadas con cáscara de semilla de Jatropha Curcas.	67
Figura 3.17. Termogramas de asfalto, cáscara de Pistache y mezclas asfálticas modificadas con cáscara de Pistache.	69

Índice de Tablas

Tabla 2.1. Caracterización física del asfalto empleado en el proyecto.	23
Tabla 2.2. Composición química del asfalto empleado en el proyecto.	24
Tabla 3.1. Viscosidades de las mezclas asfálticas a diferentes temperaturas.....	38
Tabla 3.2. Índice de modificación de las viscosidades de las muestras de asfalto modificado.....	39
Tabla 3.3. Temperatura de reblandecimiento de las mezclas asfálticas	41
Tabla 3.4. Índice de modificación, temperatura de reblandecimiento	41
Tabla 3.5. Temperaturas de reblandecimiento de la prueba de separación de fases, parte superior e inferior del tubo colapsible.....	43
Tabla 3.6. Temperatura de falla de las mezclas asfálticas modificadas con cáscara de semilla de Jatropha Curcas y cáscara de Pistache.	56

RESUMEN

La mayor parte de la producción mundial de asfalto se destina para la construcción de caminos pavimentados. El cemento o pavimento asfáltico se compone principalmente de dos constituyentes: un agregado pétreo de partículas y un aglutinante asfáltico que une el agregado y lo protege de la acción de agentes externos nocivos. En los inicios de la construcción de caminos pavimentados, el uso del asfalto puro fue suficiente para cumplir con las necesidades de servicio de la época, pero conforme el tráfico vehicular incrementó y las condiciones ambientales empeoraron, los caminos pavimentados empleando asfalto puro como aglutinante fueron deteriorándose prematuramente. Debido a ello, se han realizado investigaciones con el propósito de encontrar agentes modificadores del comportamiento del asfalto que aumenten su durabilidad, mejoren su desempeño en más amplios intervalos de condiciones climáticas, otorguen una mayor resistencia mecánica y reduzcan su susceptibilidad térmica.

En el presente estudio se prepararon mezclas asfálticas modificadas con cáscara de semilla de *Jatropha Curcas* y mezclas asfálticas modificadas con cáscara de Pistache. La cantidad de modificador fue de 2, 4, 6 y 8% en masa para cada una de las cáscaras. La adición de estas cáscaras como modificadores mejoraron las propiedades físicas y reológicas de las mezclas resultantes, así como la estabilidad al almacenamiento de estas a altas temperaturas. La viscosidad y la temperatura de reblandecimiento se incrementaron lo cual sugiere una mejora en la resistencia del asfalto y de las propiedades de este a altas temperaturas. Las mezclas resultantes demostraron ser estables al almacenamiento a altas temperaturas, lo cual permite superar uno de los problemas principales existentes a la hora de modificar asfalto que es la separación de fases. Mediante la caracterización reológica de las muestras modificadas, las mezclas modificadas tienen mayores valores en el módulo complejo en comparación al asfalto sin modificar, lo cual indica que el asfalto modificado con este tipo de cáscaras tiene una naturaleza más elástica en comparación al asfalto puro. A su vez, se obtuvieron mayores temperaturas de falla en todas las mezclas asfálticas modificadas en comparación al aglutinante asfáltico puro, lo cual confirma que al modificar asfalto con

cáscara de semilla de *Jatropha* y cáscara de Pistache se obtendrán mezclas con un mejor comportamiento a altas temperaturas.

De manera global, con los resultados del presente proyecto se puede concluir que la propuesta de estos materiales como modificadores es efectiva y funcional, no solo con las mejoras obtenidas en las propiedades comparadas con el asfalto sin modificar, sino también porque al comparar estos resultados con los publicados en artículos científicos, se observa que las proporciones de los aumentos de las propiedades evaluadas se encuentran a un nivel similar o mayor de los resultados de investigaciones realizadas por otros científicos en el campo de estudio de los aglutinantes asfálticos modificados.

ABSTRACT

Most of the world's asphalt production is for the construction of paved roads. Asphalt cement or asphalt pavement is composed mainly of two constituents: a particulate stone aggregate and an asphalt binder that binds the aggregate and protects it from the action of harmful external agents. In the early days of paved road construction, the use of pure asphalt was sufficient to meet the service needs of the time, but as vehicular traffic increased and environmental conditions worsened, roads paved using pure asphalt as a binder deteriorated prematurely. As a result, research has been conducted to find asphalt behavior modifying agents that increase its durability, improve its performance over a wider range of climatic conditions, provide greater mechanical strength and reduce its thermal susceptibility.

In the present study, asphalt mixtures modified with *Jatropha Curcas* seed husk and asphalt mixtures modified with Pistache husk were prepared. The amount of modifier was 2, 4, 6 and 8% by mass for each of the shells. The addition of these shells as modifiers improved the physical and rheological properties of the resulting mixtures, as well as their storage stability at high temperatures. Viscosity and softening temperature increased, suggesting an improvement in asphalt strength and high temperature properties. The resulting mixtures proved to be stable to storage at high temperatures, which overcomes one of the main problems when modifying asphalt, namely phase separation. Through the rheological characterization of the modified samples, the modified mixes have higher values in the complex modulus compared to unmodified asphalt, which indicates that the asphalt modified with this type of shells has a more elastic nature compared to pure asphalt. At the same time, higher failure temperatures were obtained in all the modified asphalt mixtures compared to the pure asphalt binder, which confirms that by modifying asphalt with *Jatropha* seed husk and Pistachio husk, mixtures with better behavior at high temperatures will be obtained.

Globally, with the results of the present project it can be concluded that the proposal of these materials as modifiers is effective and functional, not only with the improvements obtained in the properties compared to unmodified asphalt, but also because when comparing these results with those published in scientific articles, it is observed that the proportions of

the increases in the properties evaluated are at a similar or higher level than the results of research carried out by other scientists in the field of study of modified asphalt binders.

INTRODUCCIÓN

La mayor parte del asfalto producido, aproximadamente 85% de este, se destina a la industria de construcción de pavimentos (Becker, 2001). El asfalto es un constituyente del petróleo, siendo la fracción más pesada del mismo. Es un material muy impermeable, adherente y cohesivo. Debido a estas características es destinado a múltiples aplicaciones, siendo la principal la pavimentación de carreteras y autopistas.

El concreto asfáltico consiste en dos principales componentes: el asfalto y un agregado de partículas minerales. La función del asfalto dentro de la constitución del pavimento es ser un agente que cohesione el agregado de partículas minerales con las que se prepara las carpetas asfálticas o el concreto asfáltico. Al ser cubierto el agregado mineral por el asfalto, las partículas de este se unen para generar una mezcla densa e impermeable al agua, características altamente deseables en los pavimentos. La calidad de servicio de esta mezcla se ve afectada directamente por las características de cada uno de sus componentes individuales presentes en el concreto asfáltico, así como sus interacciones entre sí.

En las primeras construcciones de caminos pavimentados, el asfalto puro convencional fue utilizado satisfactoriamente cubriendo la función de ligante en los sistemas de carreteras pavimentadas; pero con el paso del tiempo, las propiedades de los concretos asfálticos construidos de esta manera resultaron insuficientes debido a diversos factores como el incremento de carga vehicular y el cambio climático que provocó un incremento en la temperatura de la superficie de los pavimentos en comparación a épocas pasadas. Esto provocó un deterioro en las carreteras pavimentadas con mayor rapidez, por lo cual requerían mantenimiento en intervalos de tiempo más cortos.

Para solucionar los problemas mencionados anteriormente, se han llevado a cabo ciertas investigaciones con el objetivo de encontrar agentes modificadores del asfalto puro que mejoren el desempeño del concreto asfáltico, que provoquen un aumento del periodo de durabilidad, que ayuden a presentar un desempeño óptimo en intervalos de condiciones ambientales más amplios y que otorguen características adecuadas para cumplir la función a la cual se destina el asfalto.

Dicho esto, el problema de investigación que se abordó en el presente proyecto surge como una respuesta a la búsqueda de nuevos agentes modificadores que sean capaces de conferir sus características para mejorar las propiedades de una mezcla asfáltica, la cual pueda ser usada como aglutinante en el concreto asfáltico.

Tomando en cuenta el contexto en el que se han desarrollado modificaciones de asfalto, en un principio se realizó la modificación de asfalto mediante el uso de polímeros sintéticos. Las mezclas resultantes mostraron importantes mejoras en el desempeño comparadas con el aglutinante sin modificar, por ejemplo: mayor resistencia a deformaciones permanentes y a la fatiga, menor susceptibilidad térmica, mayor resistencia a su desintegración. Aunque este tipo de modificación fue considerada como una gran innovación tecnológica en la construcción de pavimentos, gracias a las mejoras en las propiedades finales del ligante modificado en comparación al asfalto sin modificar, existe una limitante importante a la hora de poner en práctica este proceso de modificación: la compatibilidad entre el polímero a emplear y el asfalto, minimizando el riesgo de separación de fases del sistema asfalto-polímero y mantener su estabilidad de almacenamiento a altas temperaturas.

Existen estudios recientes sobre la modificación de asfalto con residuos de origen natural, los cuales han mostrado mejoras considerables en las propiedades finales de los aglutinantes asfálticos, así como la solución de manejo de dichos desechos. Algunos de estos materiales han presentado una gran compatibilidad con el asfalto puro debido a su composición química con compuestos similares a las fracciones constituyentes del asfalto.

Aunque hay una gran cantidad de materiales que se han estudiado como agentes modificadores de asfalto, los cuales incluyen hules, resinas, polímeros, fibras y otros agentes químicos, en años recientes se ha mostrado interés por el uso de materiales que son considerados residuos y que no generan una contaminación ambiental que puedan ser un sustituto de los polímeros sintéticos.

Para el presente proyecto de investigación se obtuvieron mezclas de asfalto modificado con cáscara de semilla de *Jatropha Curcas*, así como mezclas de asfalto modificado con cáscara de Pistache. Estas semillas no tienen un uso específico, por lo cual fueron consideradas para el presente proyecto. Mezclas asfálticas con cáscara de semilla de *Jatropha*

y cáscara de Pistache no han sido reportadas en investigaciones. Por medio de este estudio se pretende evaluar la factibilidad de utilizar este tipo de cáscaras como agentes modificadores, buscando una mejora en las principales propiedades de interés en el análisis de aglutinantes asfálticos, como se discutirá en el capítulo III del presente trabajo.

La evaluación de la eficacia de las cáscaras planteadas como posibles modificadores como de las proporciones sugeridas se realizaron por medio de la determinación de las propiedades físicas convencionales del asfalto modificado, entre las cuales se encuentran viscosidad rotacional y temperatura de reblandecimiento; así como la caracterización reológica del aglutinante y la determinación de la estabilidad al almacenamiento a altas temperaturas mediante la prueba de separación de fases. El análisis e interpretación de esta información, junto con la información de otras pruebas de caracterización de apoyo, se puede consultar en el capítulo III y IV del presente escrito.

Se espera que las conclusiones resultantes de esta tesis sean útiles para todos aquellos que se dedican al estudio de la ciencia de los materiales en el campo de la tecnología de caminos.

CAPÍTULO I. MARCO TEÓRICO

1.1. Antecedentes

Debido al incremento en la carga vehicular y cambio climático, los asfaltos vírgenes ya no cumplen con los requerimientos deseados para su uso como ligantes en pavimentos. La modificación de asfalto con polímeros sintéticos ha sido ampliamente estudiada, dando como resultado una mejora en sus características permitiendo soportar mayor carga vehicular, mayores temperaturas de uso, mayor recuperación elástica, menor agrietamiento, entre otros factores.

La preocupación de la sociedad con el medio ambiente ha cobrado mayor importancia en los últimos años, por lo cual se busca reducir el uso de polímeros sintéticos en diversas áreas de nuestra vida diaria. Una alternativa para sustituir el uso de polímeros sintéticos como modificadores son muchos desechos de plantas, semillas y otro tipo de desechos naturales, lo cual ayudaría a la reducción de estos.

Se ha investigado el uso de la cáscara de coco como agregado grueso en concreto. Los resultados confirman que, aunque hay un aumento en el costo debido al requerimiento adicional de cemento, las ventajas son muchas, incluida la utilización eficiente de la cáscara de coco residual, la reducción del agotamiento de la fuente natural, etc. El uso de cáscara de coco en el concreto parece ser una opción factible (Kanojia y col., 2017).

Se han estudiado los efectos del polvo de concha de ostra sobre el rendimiento del betún como un nuevo bio relleno para aplicaciones de pavimento de asfalto de mezcla en caliente (HMA, por sus siglas en inglés). Los resultados mostraron que la adición del polvo de concha de ostra aumentó el contenido de resinas, así como la rigidez de las mezclas. En general, los depósitos de ostras de desecho podrían usarse como sustitutos de relleno, no solo para mejorar la calidad de los pavimentos de carreteras sino también para reducir el costo de su construcción y resolver los problemas de eliminación de desechos (Nciri y col., 2018).

La modificación del betún por nanomateriales es un método que puede mejorar el rendimiento de las mezclas de asfalto debido a la gran área de superficie y al pequeño tamaño (1–100 nm) de nanomateriales. La influencia del betún modificado con cenizas de cáscara de

coco con nanocarbón (NCA) ha sido examinada en las propiedades de ingeniería de las mezclas de asfalto. Los resultados mostraron que la estabilidad Marshall, resistencia a la tracción indirecta, el módulo resiliente y la fluencia dinámica de la mezcla de asfalto mejoraron significativamente con la adición de NCA al 6%. Los resultados de microscopía de fuerza atómica (AFM) mostraron que el 6% de NCA tiene la rugosidad superficial más baja que mejoró la adhesión de la mezcla de asfalto (Amiera y col., 2018).

Desechos líquidos que contienen lignina, un biopolímero de origen vegetal, se generan a partir de la producción de tableros duros de madera. Debido a que los polímeros mejoran el rendimiento de las mezclas de asfalto, se estudió la posibilidad de usar estos desechos industriales como un extensor de betún en la producción de mezclas de asfalto. Así, se produjeron mezclas de asfalto con residuos industriales que contienen lignina. Se analizó la adhesión del agregado de betún, la resistencia al daño por humedad, el módulo elástico, la resistencia a la deformación permanente y la susceptibilidad térmica de tales mezclas. A la temperatura de 5 ° C, el módulo elástico de la mezcla hecha con 20% de residuos industriales fue 19.08% más bajo que el de la mezcla de control. Además, a 30 ° C, el módulo elástico de la mezcla preparada con 20% de residuos industriales fue 10.48% más alto que el de la mezcla de control. Por lo tanto, se puede afirmar que es apropiado usar estos desechos industriales que contienen lignina como extensor de betún. Se puede utilizar en mezclas de asfalto para pavimento de carreteras, principalmente mediante la sustitución del 20% del betún por este desecho líquido. Reduce el consumo de betún y mejora el rendimiento de las mezclas de asfalto, lo que contribuye al propósito de la construcción sostenible. La reducción en el uso de betún en mezclas de asfalto al agregar estos desechos industriales contribuye a los objetivos del desarrollo sostenible y la producción más limpia de mezclas de asfalto. (Pérez y col., 2019)

Las fibras naturales de origen vegetal son de naturaleza lignocelulósica y, por lo tanto, están compuestas de celulosa, hemicelulosas, lignina, pectina y sustancias cerosas. La celulosa se considera el componente principal de la estructura de la fibra.

Las ventajas de las fibras lignocelulósicas naturales sobre los materiales de refuerzo tradicionales, tales como: fibras de vidrio, talco y mica son la resistencia específica aceptable

y otras propiedades mecánicas, bajo costo, baja densidad, no abrasividad, buenas propiedades térmicas, recuperación de energía mejorada y biodegradabilidad. (Abiola y col., 2014)

La fibra de yute contiene lignina y celulosa, incluida la hemicelulosa además de ceras, azúcar, minerales, etc. La ventaja del material de yute es su resistencia, excelente capacidad de absorción, compatibilidad medioambiental, biodegradabilidad y renovabilidad anual.

Kumar y col. (2004) realizaron una investigación sobre fibras de yute recubiertas como una alternativa a las fibras sintéticas que se usan convencionalmente en la construcción de asfalto de matriz de piedra (SMA, por sus siglas en inglés) en pavimentos bituminosos. Los resultados indicaron que la fibra de yute natural puede reemplazar las fibras sintéticas en la mezcla de SMA. Sin embargo, la deformación permanente es la misma para las fibras y la relación de resistencia a la tracción (97%) es mayor que los límites prescritos (70%). Esto indica que ambas mezclas tienen buena adhesión. Hubo una reducción del 18% en el costo de construcción por tonelada métrica de la mezcla de SMA con fibra natural que las mezclas preparadas con fibra sintética. (Kumar y col., 2004).

La fibra de coco es un producto que se extrae de la cáscara externa de la fruta de coco. Hay dos tipos de fibra de coco: fibra blanca y fibra marrón. La fibra de coco blanco proviene de cocos jóvenes, mientras que la fibra de coco marrón proviene de especímenes más maduros. En los cocos maduros, se deposita una capa de lignina en las paredes de celulosa de la fibra, lo que hace que se oscurezca en apariencia. Las fibras maduras de fibra de coco contienen más lignina, un complejo químico leñoso y menos celulosa que las fibras como el lino o el algodón. Esto hace que el coco sea más fuerte y menos flexible. La fibra de coco es relativamente resistente al agua y es la única fibra natural resistente al daño por agua salada. (Abiola y col., 2014)

Do Vale y col. (2014) investigaron el comportamiento de las fibras de coco en mezclas de SMA utilizando dos métodos diferentes (Marshall y Superpave). Las muestras se analizaron utilizando varios procedimientos de prueba de laboratorio comunes: prueba de drenaje, resistencia indirecta a la tracción, módulo de resiliencia, vida útil a la fatiga y susceptibilidad a la humedad. Los resultados de la prueba de drenaje sugirieron claramente que la fibra de coco se puede usar en mezclas SMA como reemplazo de la fibra cortada de

celulosa para evitar el drenaje durante la producción. Las mezclas de SMA con fibras de coco presentaron una vida de fatiga menor que otras mezclas de SMA. Aparentemente, la adición de fibra de coco no mejoró la resistencia al agrietamiento de las mezclas de SMA; de hecho, para la fibra de coco, el número de ciclos hasta la falla fue consistentemente menor que las mezclas de SMA con celulosa.

Los efectos de las cenizas de cascarilla de arroz como modificador de asfalto en el asfalto de mezcla caliente fueron investigados por Arabani y col. (2017). Las mezclas de bitumen se modificaron con 5%, 10%, 15% y 20% de modificador de ceniza de cascarilla de arroz. Se evaluaron las propiedades reológicas de los aglutinantes de asfalto, grado de penetración, ductilidad, punto de reblandecimiento, viscosidad rotacional. Además, se evaluaron las propiedades mecánicas de las mezclas de asfalto, incluida la estabilidad Marshall, el módulo de rigidez, la resistencia al enrutamiento y el comportamiento a la fatiga. Los resultados mostraron que las propiedades reológicas del bitumen se mejoraron al agregar cenizas de cascarilla de arroz. Además, la modificación tuvo impactos positivos en la estabilidad Marshall, el módulo de rigidez, la resistencia al enrutamiento y el rendimiento de fatiga de las mezclas de asfalto.

Caro y col. (2016) exploraron el impacto del uso de biomodificadores producidos a partir de tres desechos agroindustriales diferentes (bagazo de caña de azúcar, mazorcas de maíz y cáscara de arroz) obtenidos mediante solvolisis, en las propiedades químicas, reológicas y termodinámicas de un ligante asfáltico. Los aglutinantes se caracterizaron en condiciones no envejecidas y envejecidas. Los resultados mostraron que los biomateriales contienen varios grupos funcionales hidrofóbicos e hidrofílicos que modificaron las propiedades químicas del aglutinante de asfalto. Además, los biomateriales produjeron un efecto de endurecimiento sobre el aglutinante de asfalto y afectaron fuertemente la calidad de la unión adhesiva con los agregados.

El bioasfalto se puede obtener mezclando aceite pesado de biomasa y asfalto de petróleo. Yang y col. (2013) investigaron la adición de bioaceite generado a partir de residuos de madera. Los resultados mostraron que la adición de bio-aceite generado a base de residuos de madera puede aumentar el $|G^*| / \sin \delta$ y mejorar el rendimiento a altas temperaturas de los aglutinantes de asfalto.

Gao y col. (2018) estudiaron el efecto de bio-aceite producido a partir de aserrín en ligantes asfálticos. Los resultados indicaron que la incorporación de bio-aceite redujo el rendimiento anti-ahuellamiento del asfalto y el contenido de bioaceite tuvo un efecto significativo en la pérdida de masa del aglutinante de bioasfalto. Se reportó que el valor de penetración aumentó al aumentar la proporción de bioaceite producido a partir de aserrín en la mezcla.

Pan y col. (2016) investigaron el desempeño de ligantes asfálticos modificados con bioasfalto de fuente de aceite de ricino. Pan y col. establecieron que el punto de reblandecimiento del ligante asfáltico modificado disminuiría aproximadamente 1°C con cada adición de contenido de bioasfalto del 5%, lo que indicó que la adición de bioasfalto reducía la capacidad de resistir la deformación a altas temperaturas.

1.2. Generalidades del asfalto

1.2.1. Características del asfalto

El asfalto o bitumen es una mezcla compleja de diferentes hidrocarburos, obtenido como un producto derivado del petróleo o en depósitos naturales. El asfalto es de los materiales de ingeniería más antiguos utilizados por el hombre. Las aplicaciones en el sector de la construcción datan de fechas prehistóricas cercanas al año 5.000 AC. Aún en el presente, debido a sus buenas propiedades adhesivas e hidrofóbicas es ampliamente utilizado en diferentes aplicaciones, concentradas principalmente en la fabricación de vías. También es empleado en una menor proporción para funciones como: impermeabilización, adhesivos, control de erosión, en la industria automotriz y eléctrica. (Múnera y col., 2014)

Los asfaltos son ligantes que pueden ser producidos por el hombre a partir de la destilación del petróleo en una planta de refinación o ser encontrados de distintas maneras en la naturaleza. Se pueden encontrar en estado puro o con una matriz de agregados pétreos, tanto finos como gruesos. (Figuerola Infante y col., 2007)

El asfalto ha recibido su denominación por su apariencia física y por su consistencia. La palabra "asfalto" deriva del término acadio: "assphaltu" o "sphallo" que significa: resquebrajar, dividir, partir. Los griegos le asignan el significado de: firme, estable, seguro, por sus más antiguos usos; del griego pasó al latín, luego a Francia con el término "asphalte" y al inglés con el término "Asphalt", y para el habla española "asfalto".

El betún asfáltico, o sencillamente asfalto ha encontrado aplicación desde la antigüedad, las piezas más antiguas fabricadas en un material denominado "mastic de bitumen" se encuentran en el museo de Louvre proveniente de Suse – hoy Irán – y se estima datan de 2500 años AC.

El creciente uso de los betunes ya sea en la construcción de pavimentos, o en la preparación de rellenos para juntas de dilatación y en diversas estructuras de impermeabilización, a pesar de que los aproximadamente 1300 crudos conocidos no todos producen iguales betunes de igual calidad y apenas un 10% de ellos betunes para uso vial y

con un rendimiento de solamente un 3%, y el proceso de control de calidad hace uso de ensayos físicos.

Ha pasado poco más de un siglo desde el comienzo de los ensayos que hoy que recorren el mundo, empleando técnicas sencillas de determinación de propiedades del asfalto, el equipamiento utilizado fue sencillo y esto hizo posible disponer de los mismos en cualquier laboratorio de asfaltos, aun en obra para un adecuado control.

El asfalto es un material complejo que debe cumplir un doble rol en las mezclas que interviene, debe impartir a la mezcla propiedades viscoelásticas y unir en forma durable al resto de los componentes de la dosificación. Estas importantes propiedades aún en la actualidad pueden definirse con buena aproximación haciendo uso de las primeras técnicas y de las actuales. (Subiaga, 2011)

El asfalto se clasifica como material viscoelástico porque presenta características viscosas y elásticas simultáneamente, es decir, es un material de comportamiento intermedio entre el sólido de Hooke (elástico) y el líquido de Newton (viscoso).

A temperaturas elevadas (mayores a 100 °C), el asfalto se comporta como un fluido viscoso (muestra la consistencia de un lubricante utilizado como aceite para motores), mientras que a bajas temperaturas (menores a 0 °C) se comporta casi como un sólido elástico (como una banda de goma). Cuando se aplica una carga, el ligante se estira o comprime adoptando diferentes formas. Cuando se retira la carga, tiende a regresar a su forma original. A una temperatura intermedia, que es la condición prevista para el pavimento, el cemento asfáltico tiene características de fluido viscoso y sólido elástico (Asphalt Institute, 1995).

Se utiliza mezclado con arena o gravilla para pavimentar caminos y como revestimiento impermeabilizante de muros y tejados. En las mezclas asfálticas se usa como aglomerante para la construcción de carreteras, autovías y autopistas. Está presente en el petróleo crudo y compuesto casi por completo de bitumen. El asfalto es una sustancia que constituye la fracción más pesada del petróleo crudo.

El asfalto se encuentra en depósitos naturales, pero casi todo el que se utiliza hoy es artificial, derivado del petróleo. Para pavimentar se emplean asfaltos de destilación, hechos

con los hidrocarburos no volátiles que permanecen después de refinar el petróleo para obtener gasolina y otros productos. (Asphalt Institute, 1982).

Los asfaltos tienen propiedades ligantes y aglutinantes, compuestos en mayor proporción por hidrocarburos de consistencia semisólida a temperatura ambiente, pero pueden ser más fluidos en la medida en que se les incrementa la temperatura (Figueroa Infante y col., 2007).

Los asfaltos más utilizados en el mundo en la actualidad son los derivados del petróleo, los cuales se obtienen por medio de un proceso de destilación industrial del crudo. Representan más del 90% de la producción total de asfaltos. La mayoría de los petróleos crudos contienen algo de asfalto y a veces en su totalidad, sin embargo, existen algunos petróleos crudos, que no contienen asfalto. En base a la proporción de asfalto que poseen, los petróleos se clasifican en:

- Petróleos crudos de base asfáltica.
- Petróleos crudos de base parafínica.
- Petróleos crudos de base mixta (contiene parafina y asfalto).

El asfalto procedente de ciertos crudos ricos en parafina no es apto para fines viales, por cuanto precipita a temperaturas bajas, formando una segunda fase discontinua, lo que da como resultado propiedades indeseables, tal como la pérdida de ductilidad, con los crudos asfálticos esto no sucede, dada su composición.

El petróleo crudo extraído de los pozos es sometido a un proceso de destilación en el cual se separan las fracciones livianas como la nafta y keroseno de la base asfáltica mediante la vaporización, fraccionamiento y condensación de estas. En consecuencia, el asfalto es obtenido como un producto residual del proceso anterior. El asfalto es además un material bituminoso pues contiene betún, el cual es un hidrocarburo soluble en bisulfuro de carbono. El alquitrán obtenido de la destilación destructiva de un carbón graso también contiene betún, por lo tanto, también es un material bituminoso, pero no debe confundirse con el asfalto, ya que sus propiedades difieren considerablemente.

El asfalto de petróleo moderno tiene las mismas características de durabilidad que el asfalto natural, pero tiene la importante ventaja adicional de ser refinado hasta una condición uniforme, libre de materias orgánicas y minerales extraños (Rodríguez, 2008).

1.2.2. Composición química del asfalto

Al igual que el petróleo crudo, el asfalto, es una mezcla de numerosos hidrocarburos parafínicos, aromáticos y compuestos heterocíclicos que contienen azufre, nitrógeno y oxígeno; casi en su totalidad solubles en sulfuro de carbono.

Los hidrocarburos constituyentes del asfalto forman una solución coloidal en la que un grupo de moléculas de los hidrocarburos más pesados (asfáltenos) están rodeados por moléculas de hidrocarburos más ligeros (resinas), sin que exista una separación entre ellas, sino una transición, finalmente, ocupando el espacio restante los aceites.

Un concepto más amplio sobre la constitución es que el asfalto consta de tres componentes mayoritarios. El primero se describe como una mezcla de asfáltenos que son moléculas complejas de alto peso molecular, insoluble en hidrocarburos parafínicos y soluble en compuestos aromáticos como el benceno. El segundo componente descrito es una mezcla de resinas y el tercero aceite mineral.

Estos tres constituyen un sistema coloidal como el explicado anteriormente. Los asfáltenos cargan con la responsabilidad de las características estructurales y de dureza de los asfaltos, las resinas le proporcionan sus propiedades aglutinantes y los aceites la consistencia adecuada para hacerlos trabajables. Los asfaltos contienen fracciones bituminosas insolubles en parafinas. (EcuRed, 2019)

1.2.3. Asfalto modificado

El desempeño de los asfaltos en sus diferentes aplicaciones fue satisfactorio durante varias décadas. No obstante, día a día en los últimos años se han presentado múltiples factores que hacen que el asfalto por sí sólo no sea apto para ser utilizado. Razones que han sido atribuidas al incremento de los niveles de tráfico, la producción de vehículos cada vez más

grandes y pesados, el incremento en las presiones de los neumáticos, la innovación de nuevos productos asfálticos, y la permanente obtención de asfaltos provenientes de nuevas fuentes, que en algunos casos, por su naturaleza no poseen propiedades aptas para resistir por sí solos los requerimientos necesarios, por ejemplo: temperaturas ambientales extremas o cargas de trabajo excesivas.

Estas problemáticas originaron investigaciones sobre nuevas tecnologías que permitiesen el desarrollo de asfaltos con mejores características, en general que fueran más resistentes y duraderos que el asfalto por sí solo. Uno de los efectos de las investigaciones encaminadas a optimizar las propiedades del asfalto, fue que estimuló la búsqueda de materiales con características idóneas para su modificación en estado natural o crudo, creando un nuevo panorama donde sobresalieron los polímeros como una interesante opción. Desde sus comienzos en los años 70's, la práctica de adicionar polímeros al asfalto ha permitido modificar sus propiedades en general, logrado aumentar su rendimiento en servicio. (Múnera, 2014)

Los ligantes asfálticos modificados son productos concebidos para superar las propiedades del asfalto original (las cuales dependen de su contenido de asfáltenos, resinas y aceites), mejorando así el desempeño del pavimento a largo plazo. Si bien los modificadores pueden afectar muchas propiedades, la mayoría de ellos intenta reducir la dependencia de la temperatura, el endurecimiento por oxidación del cemento asfáltico y la susceptibilidad a la humedad de la mezcla asfáltica (Coinsky y col., 1994; Sheu y col., 1995).

Entre los principales problemas que presentan los pavimentos asfálticos en servicio se encuentran la resistencia a la fatiga y la deformación permanente, como consecuencia de una inadecuada dosificación ligante-agregado, el método y la temperatura de colocación, el mezclado y compactación de la mezcla asfáltica.

En las mezclas asfálticas, las propiedades deseables son: resistencia al desplazamiento, a la fatiga, al deslizamiento, a la deformación plástica, impermeabilidad, durabilidad y un grado adecuado de flexibilidad. El desempeño, durabilidad y resistencia de la mezcla asfáltica dependen directamente de las propiedades del ligante y el agregado, su interrelación, y de los procesos de elaboración, colocación y compactación (Cárdenas, 2009).

El uso de asfaltos modificados permite obtener mezclas asfálticas con un mejor comportamiento bajo las cargas de tránsito de la actualidad y una mayor durabilidad. Desde hace varios años se emplea la tecnología de asfaltos modificados en distintos países del mundo. Al utilizar modificadores, se pretende tener una mayor resistencia al envejecimiento, a los efectos del agua y en general a las condiciones climáticas; una mejor adherencia con los agregados pétreos, propiedades elásticas. En general con estas condiciones se obtienen mezclas con mayor resistencia a la deformación y a la fatiga (Figuerola Infante y col., 2007).

La adición de polímeros al asfalto ha demostrado que mejora el rendimiento. El pavimento con modificación de polímero exhibe mayor resistencia al ahuellamiento y al agrietamiento térmico, y disminución del daño por fatiga, pérdida de recubrimiento y susceptibilidad a la temperatura. Los aglutinantes modificados con polímeros han sido utilizados con éxito en lugares de alto estrés, como intersecciones de calles transitadas, aeropuertos, estaciones de pesaje de vehículos y pistas de carreras.

Algunos polímeros que han sido usados para modificar el asfalto incluyen el estireno-butadieno-estireno (SBS), caucho de estireno-butadieno (SBR), Elvaloy®, caucho, etileno acetato de vinilo (EVA), polietileno, y otros. Entre las características deseables de los aglutinantes modificados con polímero incluyen una mayor recuperación elástica, un mayor punto de reblandecimiento, mayor viscosidad, mayor fuerza cohesiva y mayor ductilidad (Yildirim, 2007).

Los modificadores aumentan la resistencia de las mezclas asfálticas a la deformación y a los esfuerzos de tensión repetidos, por lo tanto, a la fatiga; además, reducen el agrietamiento, así como la susceptibilidad de las capas asfálticas a las variaciones de temperatura. Estos modificadores, por lo general, se aplican directamente al material asfáltico antes de mezclarlos con el material pétreo (Heshmat, 1995).

Se considera un asfalto modificado con bajo contenido de polímero cuando la cantidad de polímero en el asfalto modificado es menor al 4 %. En este caso, el betún es la fase continua del sistema y la fase de polímero se dispersa a través de él. Debido a su contenido de aceite reducido, la fase de betún tiene una proporción de asfaltenos más alta. Como resultado, se mejoran tanto la cohesión como la elasticidad del asfalto. Además, la fase

polimérica se dispersa a través de la matriz de betún. A temperaturas de servicio altas (alrededor de 60 ° C), el módulo de rigidez de la fase polimérica es mayor que el de la matriz. Estas propiedades de refuerzo de la fase polimérica mejoran el rendimiento mecánico del aglutinante. A bajas temperaturas, el módulo de rigidez de la fase dispersa es más bajo que el de la matriz y reduce su fragilidad. La fase de polímero disperso mejora las propiedades del aglutinante tanto a bajas como a altas temperaturas de servicio. En otras palabras, el polímero extiende el rango de temperatura útil para el asfalto. En este caso, la elección del betún es un factor determinante. Estos materiales generalmente se emplean para pavimentar (Becker, 2001).

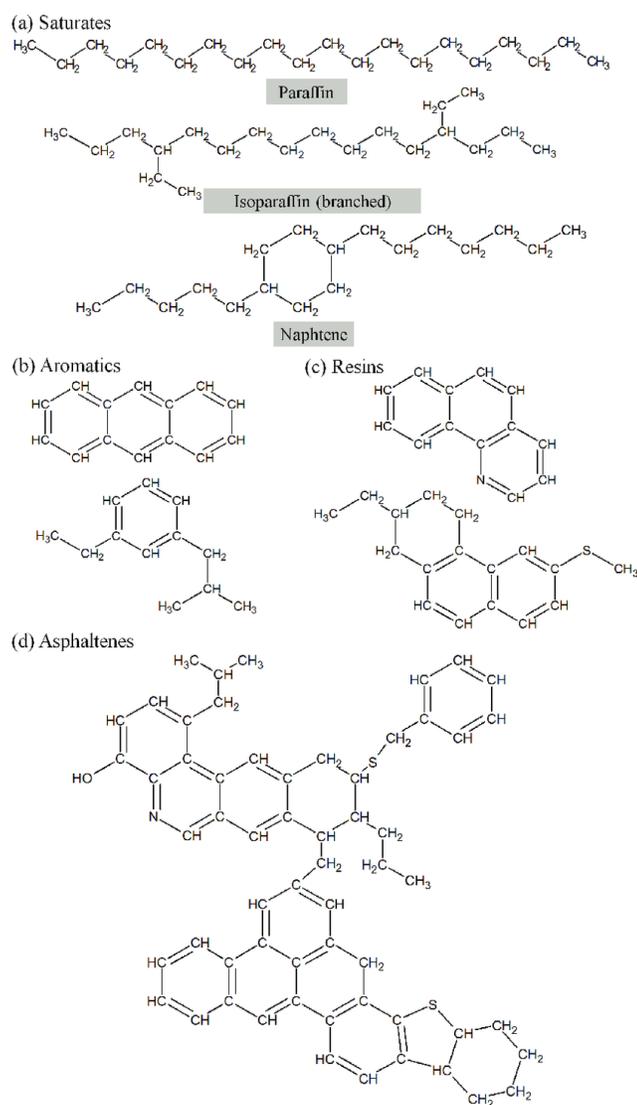


Figura 1.1. Estructuras moleculares representativas de las fracciones del asfalto.

1.3. Generalidades de las cáscaras de semillas

1.3.1. *Jatropha curcas*

Jatropha curcas L es un arbusto de gran tamaño o un árbol pequeño resistente a la sequía, perteneciente al género Euphorbiaceae, que produce semillas que contienen aceite. La especie tiene su área de distribución natural en el noreste de Sudamérica. Hasta ahora, no se ha encontrado ningún dato particular sobre los ecosistemas en los que naturalmente se produce.

La *Jatropha curcas* es originaria de América tropical, pero actualmente se encuentra abundantemente en muchas regiones tropicales y subtropicales de África y Asia. Desde el Caribe, donde la especie ya era utilizada por los mayas, *Jatropha curcas* fue probablemente distribuida por los barcos portugueses a través de las islas de Cabo Verde y Guinea Bissau a otros países de África y Asia.

Debido a la toxicidad de sus hojas, la *Jatropha curcas* no es ramoneada y, por tanto, se utiliza tradicionalmente para proteger los setos alrededor de las tierras de cultivo y las viviendas. También debido a su toxicidad, el aceite de *Jatropha curcas* no es comestible y se utiliza tradicionalmente para la fabricación de jabón y aplicaciones medicinales. Su aceite, además, sólo es apto para el procesamiento industrial o como fuente de energía.

Quemado directamente o tras su transformación en, por ejemplo, biodiésel, podría suponer una importante contribución al suministro energético de las economías emergentes en general y de las zonas rurales remotas en particular. Ambas se ven amenazadas en su desarrollo por la escasez y, por tanto, el aumento de los costes energéticos y podrían beneficiarse de la bioenergía producida localmente. Además, cuando se gestiona, manipula y procesa adecuadamente, la producción de bioenergía contribuye a disminuir la acumulación de gases de efecto invernadero en la atmósfera.

El potencial de la *Jatropha curcas* para producir energía a partir de tierras marginales sin grandes insumos ha suscitado recientemente un gran interés, lo que ha dado lugar a la planificación de enormes superficies de plantación en Asia, África y América. Sin embargo, las predicciones de productividad parecen ignorar los resultados de las plantaciones de los

años 90, la mayoría de las cuales se abandonan ahora por razones de menor productividad y/o mayores costes de mano de obra de los previstos.

Por lo tanto, una de las principales limitaciones para el uso extendido de *Jatropha curcas* parece ser la falta de conocimiento sobre su rendimiento potencial en condiciones subóptimas y marginales. Esto dificulta la predicción de los rendimientos de las futuras plantaciones en condiciones de crecimiento subóptimas, las condiciones en las que se supone que *Jatropha curcas* demuestra especialmente su valor. Además, se necesitan predicciones fiables de la productividad para tomar decisiones responsables sobre las inversiones (Jongschaap y col., 2007).

1.3.2. Cáscaras de semilla de *Jatropha curcas*

La *Jatropha Curcas* en la actualidad se cultiva para la extracción del aceite de sus semillas y producción de biocombustible usado en motores diésel. Debido a que la cáscara de la semilla no es empleada para la producción de biocombustible, se considera un desecho el cual puede ser empleado para otras aplicaciones.

La caracterización de las cáscaras de semilla de *Jatropha Curcas* se investigó por Wever y col. (2012) mediante el análisis químico húmedo de componentes de madera. Los resultados del análisis químico húmedo de los componentes de madera ofrecieron un procedimiento claro para aislar los componentes principales en las cáscaras de *Jatropha Curcas*. Las fracciones obtenidas fueron: extracto polar, extracto no polar, lignina insoluble en ácido, holocelulosa, α -celulosa. El contenido total de lignina presente en los depósitos fue del 48,84%. La espectroscopía infrarroja (IR) y resonancia magnética nuclear (RMN) demostraron que el extracto no polar es lignina, que corresponde a la lignina extraíble (1.24%) en las cáscaras de *Jatropha Curcas* y la lignina insoluble en ácido fue 47.60%. El análisis elemental no mostró azufre presente en los materiales investigados. Además, tanto la RMN ^1H como la ^{13}C del extracto no polar mostraron la presencia de cadenas de hidrocarburos alifáticos. El contenido de α -celulosa (22.29%) y el contenido de hemicelulosas (23.84%) estuvieron en línea con el de los residuos agrícolas. El contenido de agua y el contenido de carbono fijo (+cenizas [2.8%]) equivalen a 5-6% y 35.6%,

respectivamente. La cromatografía de permeación en gel (GPC) mostró que la polidispersidad del extracto no polar se encuentra entre alcell lignina y kraft lignina. El extracto polar contiene una variedad de metales, especialmente una gran cantidad de metales alcalinos K y Na (Wever y col., 2012).

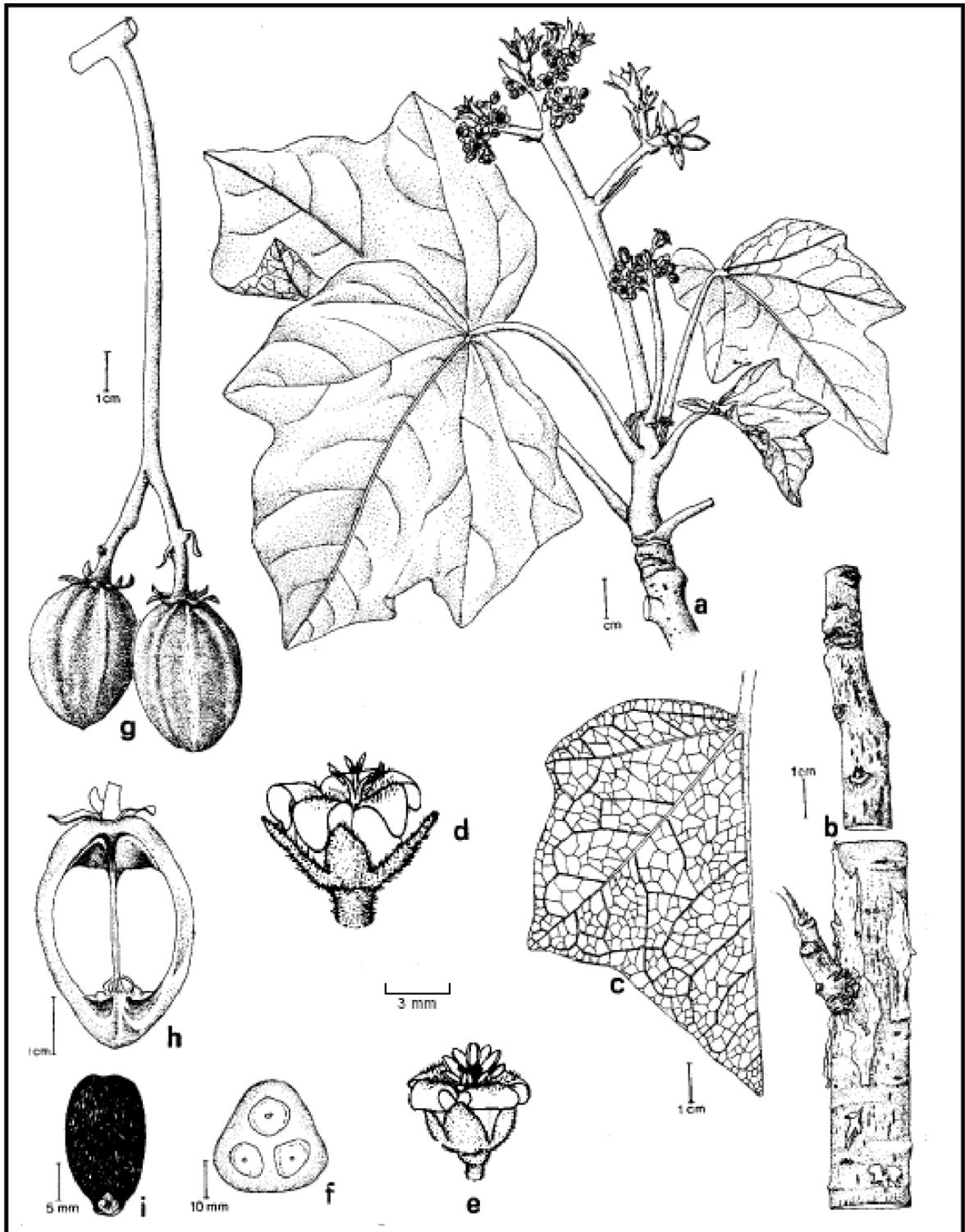


Figura 1.2. Diferentes componentes de la *Jatropha curcas* L.: a - rama floreciente, b - corteza, c - venas de las hojas, d - flor pistilada, e - flor estaminada, f - corte transversal de fruto no maduro, g - frutos, h - corte longitudinal de frutos

1.3.3. Pistacia vera

El cultivo de *Pistacia vera* está localizado, principalmente, en el Oriente Medio (Irán, Turquía, Siria), Mediterráneo (Grecia, Túnez, Sicilia) y California. En California, el pistachero ha tenido una importante expansión en las dos últimas décadas.

Previsiblemente, la producción mundial se incrementará en los próximos años debido, especialmente, al potencial productivo de las jóvenes plantaciones iraníes, turcas y californianas. Sin embargo, también la demanda tiene notables posibilidades de aumento: apertura de nuevos mercados, desarrollo de nuevos productos transformados, etc.

El pistachero, *Pistacia vera* L., pertenece a la familia de las Anacardiáceas. Es un árbol muy longevo, de tamaño medio, porte abierto, poco ramificado. Es una especie dioica, es decir con flores masculinas y femeninas en distintos pies. En abril, las yemas de flor, situadas sobre ramos crecidos el año anterior, dan lugar a panículas, que producen gran cantidad de flores (100-300) pequeñas y apétalas. Los frutos, agrupados en “racimos”, son drupas semisecas, con mesocarpio (pellejo) que se separa fácilmente del endocarpio (cáscara) en la madurez. El endocarpio, dehiscente o indehiscente, alberga la semilla.

La dehiscencia del fruto es un carácter generalmente deseable, ya que la mayor parte de la producción se comercializa en cáscara para consumo directo. El porcentaje de pistachos abiertos depende de las variedades y condiciones del cultivo. La dehiscencia ocasiona algunos problemas de cultivo (mayor sensibilidad a ataques de parásitos en los frutos abiertos que en los cerrados) y obliga a un esmerado manejo de la cosecha (despellejado rápido para evitar mermas en la calidad).

La formación de frutos vacíos es una característica muy típica del pistachero y puede ser debida al aborto de la semilla o al fenómeno de la partenocarpia (frutos sin semillas). La proporción de vacíos depende de la variedad, patrón, polinización, etc. (García y col., 1999).

1.3.4. Cáscaras de Pistache

Según la FAO, en México durante el año 2019, se produjeron 39 toneladas de pistaches. La nuez de pistache se usa generalmente en confitería, bocadillos, helados y pastelería. La cáscara del pistache no es comestible y considerando que la relación entre la cáscara y el pistache es de aproximadamente 45%, se obtiene una cantidad considerable de residuo que puede ser usado en otras áreas.

Varol y col. (2007) estudiaron la pirolisis lenta de la cascara de pistache. Para las cáscaras de pistache se efectuaron análisis aproximados con tamaño de partícula promedio de acuerdo con los procedimientos de ASTM y el contenido de humedad, cenizas y materia volátil fue de 7.39, 1.34 y 76.93% en peso, respectivamente. El resto se calculó como el porcentaje de carbono fijo igual a 14.34%. La celulosa, la hemicelulosa y la lignina son los componentes principales de todos los materiales de biomasa.

Los experimentos que se realizaron de acuerdo con los métodos de TSE (Instituto de Estándares de Turquía) y ASTM mostraron que las cáscaras de pistache contienen 60.62% de celulosa y 12.80% de lignina insoluble en ácido. Los solubles en hexano de la cáscara de pistache corresponden a un contenido de aceite de 2.44% en peso. El análisis elemental se realizó para determinar las fracciones en peso de carbono (49.98%), hidrógeno (6.16%) y nitrógeno (1.59%), y la fracción en peso de oxígeno (42.27%) calculado por la diferencia. Los resultados mostraron que el contenido de azufre en la cáscara de pistache es muy insignificante. (Varol y col.,2007)

CAPÍTULO II. METODOLOGÍA

2.1. Materiales

- Asfalto PG 64-22, donado por Ergon Asfaltos México
- Cáscara de semilla de *Jatropha curcas*
- Cáscara de pistacho, colecta doméstica
- Glicerina USP
- Solvente dieléctrico

2.1.1. Descripción del asfalto PG 64-22

Para el desarrollo del proyecto de investigación, se empleó un asfalto PG 64-22, el cuál recibe su nombre por las siglas en inglés que corresponden a “Performance Grading” (Grado de desempeño). Los primero dos números después de PG indican la temperatura máxima de diseño del asfalto y los siguientes dos números con el signo negativo indican la temperatura mínima de diseño, ambas temperaturas son en grados Celsius.

En la tabla 2.1. se muestra la caracterización del asfalto en estado virgen empleado, donado por Ergon Asfaltos México.

Tabla 2.1. Caracterización física del asfalto empleado en el proyecto.

Prueba al asfalto original	Especificación		Resultado	Clasificación
Penetración, 25 °C, 100 g, 5s, 10 ⁻¹ mm	Min. 50		66	AC-20
Viscosidad dinámica a 60 °C, Pa*s	200 +- 40		280	AC-30
Viscosidad dinámica a 135 °C, cP	Max. 3000		565	AC-20 / AC-30
Punto de reblandecimiento, °C	48-56		51.2	AC-20
Densidad, kg/L	N.A.	25 °C	1.045	
		100 °C	0.990	
		150 °C	0.959	
Punto de inflamación, 6°C/min, °C	Min. 230		286	PG 64
Punto de combustión, 6 °C/min, °C			331	
Módulo reológico de corte dinámico G*/sen δ, kPa	Min. 1.0	64 °C	1.82	PG 64
Temperatura de falla real			68.8	PG 68

La clasificación por su grado de desempeño tuvo origen en 1987 como resultado del Programa Estratégico de Investigación de Carreteras (SHRP, Strategic Highway Research Program) por parte de la Administración Federal de Carreteras de Estados Unidos (FHWA, Federal Highway Administration).

La selección de cemento asfáltico de acuerdo con el grado de desempeño (PG) se aplicó en Estados Unidos a partir de las pruebas realizadas por el SHRP. Uno de los objetivos principales de este programa fue medir las propiedades reológicas del cemento asfáltico que se encuentran en función de la temperatura de prueba. Después, se tomó en cuenta el esfuerzo al que estará sometido el pavimento de acuerdo con la intensidad de tránsito vehicular y la velocidad de operación, así como las condiciones ambientales que provocan el envejecimiento del cemento asfáltico.

En la tabla 2.2. se muestra la composición química del asfalto empleado, dada por Ergon Asfaltos México.

Tabla 2.2. Composición química del asfalto empleado en el proyecto.

Fracción	Porcentaje, %
Saturados	2.26
Aromáticos	64.42
Resinas	18.95
Asfaltenos	13.55

2.1.2. Descripción de las cáscaras de semillas

Las cáscaras de semillas empleadas para el desarrollo del proyecto son cáscaras de semilla de *Jatropha curcas* y cáscaras de pistacho. Las cáscaras de *Jatropha curcas* fueron donadas y las cáscaras de pistacho fueron de recolección doméstica.

El tratamiento para ambos tipos de cáscara fue el mismo: Se limpiaron removiendo desechos no deseados. Posteriormente, las cáscaras fueron molidas empleando una licuadora doméstica de manera separada. Después de la molienda, las cáscaras fueron tamizadas usando una malla #25 para obtener un tamaño de partícula homogéneo (0.707mm). Una vez tamizadas, fueron secadas a una temperatura constante de 60°C, durante 24 horas. El resultado del secado se muestra en las Figuras 2.1 y 2.2.



Figura 2.1. Cáscara de *Jatropha curcas* molida.

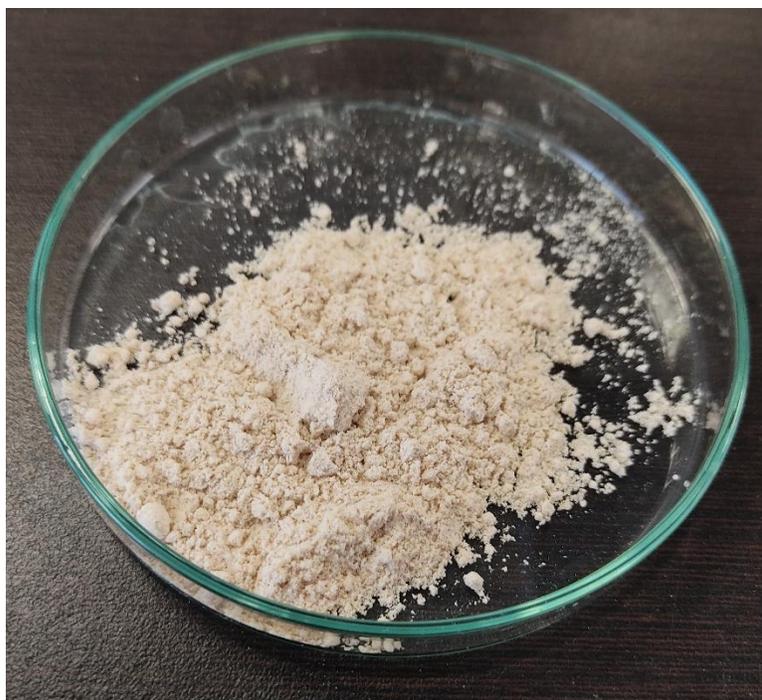


Figura 2.2. Cáscara de Pistache molida

2.2. Preparación de las mezclas de asfalto modificado

Se prepararon un total de 8 mezclas modificadas, las cuales se añadió modificador a un porcentaje del peso total del asfalto, las cuales fueron las siguientes:

- 2% de cáscara de semilla de Jatropha c. (J2)
- 4% de cáscara de semilla de Jatropha c. (J4)
- 6% de cáscara de semilla de Jatropha c. (J6)
- 8% de cáscara de semilla de Jatropha c. (J8)
- 2% de cáscara de Pistacho (P2)
- 4% de cáscara de Pistacho (P4)
- 6% de cáscara de Pistacho (P6)
- 8% de cáscara de Pistacho (P8)

Las mezclas de asfalto modificado se prepararon usando un dispositivo de calentamiento que consiste en un bloque de acero inoxidable de 16x16x14 cm con un pozo de 8.5 cm de diámetro y 6 cm de profundidad, en el cual la temperatura se regula mediante un controlador. Como medio de agitación se empleó un agitador IKA WERKE RW16 basic (Figura 2.3), el cual tiene una velocidad de agitación máxima de 1200 RPM. El asfalto base se vertió en latas de metal de metal de 500 ml, las cuales fueron previamente pesadas. Una vez vertido el asfalto, se volvieron a pesar y mediante diferencia de pesos de la lata con asfalto y la lata sin asfalto, se obtuvo el peso del asfalto contenido dentro de las latas.



Figura 2.3. Agitador IKA WERKE RW16 basic.

Para la preparación de las mezclas modificadas se calentó el bloque metálico hasta llegar a la temperatura deseada (180°C). Una vez establecida la temperatura, se introdujo una lata con asfalto en el pozo del bloque, dando un lapso de 30 minutos de calentamiento. Posteriormente, se introdujo el agitador dentro de la lata y se inició la agitación, llevando la perilla de control de velocidad al nivel 6 de 10. Cuando el asfalto estuviera lo suficientemente fluido, se agregaba el modificador con el cual se iba a preparar la mezcla (cáscara de semilla de *Jatropha c.* o cáscara de pistacho), lentamente, evitando la formación de burbujas en la capa superior del asfalto, lo cual puede provocar un derrame de este.

Después de agregar el modificador, se aumentó la velocidad de agitación al máximo (1200 RPM) la cuál permaneció constante durante un tiempo de 2 horas, con una temperatura controlada de 180°C . Se supervisaron las muestras visualmente cada 30 minutos para detectar alguna posible anomalía.

2.3. Caracterización de mezclas asfálticas

La caracterización de materiales hace referencia al proceso por el cual las propiedades y la estructura de un material son probadas y medidas. En los asfaltos existen diferentes técnicas que permiten conocer sus propiedades a altas y bajas temperaturas, las cuales ayudan a determinar su comportamiento y el rango de temperatura en el cuál será útil para las distintas aplicaciones a las cuales está destinado, como lo son pavimentos e impermeabilizantes.

Las caracterizaciones descritas en el presente proyecto fueron realizadas después del mezclado asfalto-modificador, dando un lapso de un día después de haberlo vertido en sus respectivos moldes para cada una de las pruebas.

2.3.1. Viscosidad dinámica

El análisis de viscosidad rotacional determina la viscosidad aparente de un fluido, la cual es determinada a una velocidad de corte y una temperatura constante. Esta medición permite calcular una medida de la fricción interna entre las moléculas del fluido, la cual refleja su resistencia al fluir. Esta fricción se manifiesta cuando se provoca el movimiento de una capa del fluido respecto al resto de las capas. Mientras mayor sea la fricción existente entre las capas, mayor fuerza se requerirá para producir el movimiento, lo cual se traduce a un mayor esfuerzo de corte aplicado.

Para la determinación de la viscosidad rotacional se utilizó un viscosímetro Fungilab EVO Expert, ver Figura 2.4, el cual consiste en dos cilindros coaxiales, el cilindro superior gira a una velocidad constante mientras que el cilindro inferior, que contiene la muestra de asfalto, permanece fijo, a una temperatura constante. El equipo calcula la viscosidad captando el torque necesario para hacer girar el husillo (cilindro superior) inmerso en la muestra a una velocidad constante, donde el torque es directamente proporcional a la resistencia que ejerce el fluido sobre el husillo, y, en consecuencia, a la viscosidad dinámica del fluido.



Figura 2.4. Viscosímetro Fungilab EVO Expert

Para operar el viscosímetro, se revisa que esté calibrado, de lo contrario, se debe calibrar. Posteriormente se enciende el equipo sin husillo y el controlador de temperatura, fijando la temperatura a la cual se desea realizar la medición. Se debe esperar a que la temperatura de la termocelda llegue al setpoint establecido.

Se tomó como referencia el método ASTM D4402, el cual menciona que se debe seleccionar una geometría de medición (spindle) que genere un torque en el aparato entre 10 y 98 %. En las mediciones realizadas en el presente proyecto se seleccionó un spindle TR9, el cual generó un torque dentro del rango deseado. El spindle TR9 de Fungilab tiene las mismas dimensiones y masa que el spindle #27 de los viscosímetros rotacionales Brookfield.

La cantidad de muestra para las mediciones fue de 10.5 g, la cual se calienta durante 30 minutos dentro de la termocelda, después se coloca el spindle dentro de la muestra y se deja ambientar por un tiempo de 10 minutos. Después de ese tiempo, se inicia la prueba, seleccionando una velocidad en la cual se genere el mayor porcentaje de torque dentro del rango deseado. Transcurridos 6 minutos de haber iniciado la prueba, se toma lectura de la viscosidad. Se repite la lectura de viscosidad en los minutos 7 y 8. Al tomar la última lectura, se para el motor. Con las 3 lecturas de viscosidad dinámica, se obtiene una media aritmética, la cuál es la viscosidad dinámica a esa temperatura. Las temperaturas a la cuales se realizó la prueba fueron 135, 160 y 190 °C.

2.3.2. Temperatura de reblandecimiento (Softening Point)

El análisis consiste en la determinación de la temperatura de reblandecimiento de un material, es decir, la temperatura a la cual pasa de un estado sólido a un estado semi líquido. Este análisis se realizó tomando como referencia el método ASTM D36, el cual señala el uso de los materiales siguientes:

- Un anillo de bronce de 5/8" de diámetro interior y 1/4" de altura.
- Una esfera de acero de 3/8" de diámetro y con peso entre 3.45 g y 3.55 g
- Un recipiente de vidrio que pueda ser calentado (Vaso de precipitado de 1 L)
- Un termómetro normalizado graduado (con un rango de 30 a 200 °C)
- Glicerina grado USP

La prueba se realizó por duplicado, llenando dos anillos de bronce con la muestra de asfalto colocados sobre una placa metálica cubierta con vaselina, para evitar que se pegue. Se deja reposar el asfalto hasta que se solidifique para después enrazar los anillos, removiendo el exceso de muestra de asfalto en los anillos. Posteriormente se colocan en la estructura, inmersos en glicerina. La temperatura de la glicerina debe ser de 30 °C y se debe permitir a la estructura y a las muestras que se atemperen a la temperatura de inicio durante 15 minutos. Después del lapso, se colocan las esferas de acero sobre las muestras y se somete a calentamiento el recipiente a una razón de 5 °C/min. Se registra la temperatura a la cual la

esfera desciende y hace contacto con la placa inferior del soporte, como se muestra en la Figura 2.5. Se reporta el promedio de las dos mediciones.

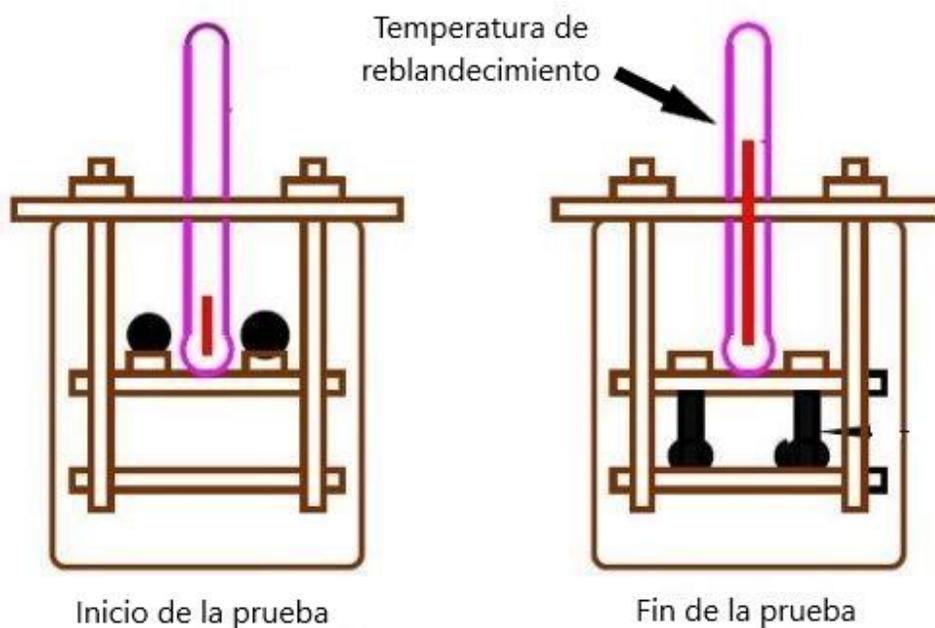


Figura 2.5. Esquematación de la prueba para la determinación de la temperatura de reblandecimiento.

2.3.3. Separación de fases

La prueba de separación de fases mide la estabilidad al almacenamiento a altas temperaturas del asfalto modificado, lo cual muestra la compatibilidad existente entre el asfalto y el modificador empleado. También sirve como un parámetro para evaluar la eficiencia de la modificación. La prueba se realiza vertiendo asfalto modificado dentro de un tubo de aluminio colapsible, el cual es sometido a condiciones extremas de temperatura para propiciar su envejecimiento. Posteriormente, se toma una muestra de la parte superior y una de la parte inferior del tubo y se mide una propiedad, las cuales pueden ser punto de reblandecimiento, viscosidad dinámica o algún parámetro reológico. Mientras más cercanos se encuentren los valores de la propiedad medida de la parte superior e inferior, eso significa que mejor será la estabilidad al almacenamiento de dicho asfalto.

La prueba se realizó siguiendo el método ASTM D5892, el cual indica que el asfalto modificado debe ser calentado hasta que se encuentre lo suficientemente fluido. Después se vierte 50 g dentro de un tubo de aluminio colapsible de 25 mm de diámetro y 144 mm de altura, que debe sellarse y mantenerse en forma vertical durante toda la prueba. Enseguida, se coloca el tubo de aluminio dentro de una estufa a una temperatura de $163 \pm 6^\circ\text{C}$ por un lapso de 48 horas. Pasado ese periodo, se remueve el tubo del horno y se coloca inmediatamente dentro de un congelador a una temperatura de $-7 \pm 6^\circ\text{C}$ por un mínimo de 6 horas. Después de remover del congelador el tubo, se coloca sobre una superficie plana y se secciona en 3 partes iguales. La parte superior e inferior obtenidas se colocan dentro de una estufa a $163 \pm 6^\circ\text{C}$ hasta que el asfalto fluya y se vierte dentro de los anillos usados para la prueba de temperatura de reblandecimiento. Se sigue la metodología de la prueba de temperatura de reblandecimiento y se reporta la temperatura de la parte superior e inferior de la muestra de asfalto. Si la diferencia de temperaturas es menor a 2.2°C , significa que la muestra presenta una buena estabilidad al almacenamiento a altas temperaturas, en caso contrario, significa que es inestable.

2.3.4. Reología

El módulo complejo (G^*) muestra el comportamiento viscoelástico de un material, dando una idea del nivel de resistencia que puede ofrecer en este caso el asfalto, cuando se somete a esfuerzos de corte. El ángulo de fase (δ) relaciona el módulo de almacenamiento, o elástico (G'), y el módulo de pérdida, o viscoso (G''), lo cual indica si el comportamiento de un material es más elástico o viscoso, dependiendo de la magnitud de dichos módulos. El parámetro $|G^*|/\sin \delta$ se empleó para determinar la temperatura de falla del asfalto de acuerdo con lo establecido por el SHRP (Strategic Highway Research Program), el cual está relacionado con la resistencia del asfalto al ahuellamiento en pavimentos. Dicha temperatura de falla es igual a los primeros dos números de la clasificación PG de los asfaltos.

Para la medición de las propiedades reológicas se usó un reómetro de corte dinámico (DSR) Anton Para MCR 301, ver Figura 2.6, el cual es capaz de medir dichas propiedades en función de la temperatura y la velocidad de corte. El tipo de geometría de medición empleada fue de platos paralelos de diámetro 25 mm.

Se tomó como referencia el método ASTM D7175-15 para la determinación de las propiedades reológicas de un ligante asfáltico. Se coloca la muestra de asfalto sobre el plato inferior, se lleva el plato superior hasta un gap de 1.050 mm. Posteriormente se enraza el exceso de muestra, cuidando que no quede muestra en el plato superior. Una vez enrazado, se lleva al gap de medición, el cual es de 1 mm. Para las mediciones, se llevó a cabo un barrido de frecuencia desde 0.1 rad/s hasta 100 rad/s, con una deformación constante del 12%. Dichas mediciones se realizaron a diferentes temperaturas, partiendo desde 52 °C hasta 82 °C, con saltos de 6°C entre cada medición. El modo de medición fue oscilatorio.



Figura 2.6. Reómetro de corte dinámico Antor Paar MCR 301

2.3.5. Microscopía fluorescente

Para el desarrollo de esta prueba se contó con el apoyo de Dynasol Elásticos, por medio de un microscopio de la marca Carl Zeiss modelo Axiotech n/s 180935, óptica: 20x.

Esta técnica está basada en el fenómeno de fluorescencia que permite identificar como están dispersas las partículas del modificador dentro de la matriz asfáltica. Esta propiedad depende en gran medida de la concentración de modificador en el asfalto. La radiación incidente, generalmente en el rango de luz UV, es absorbida por la estructura electrónica de la muestra y la radiación que emite la muestra es a una longitud mayor de onda (ver Figura 2.7.).

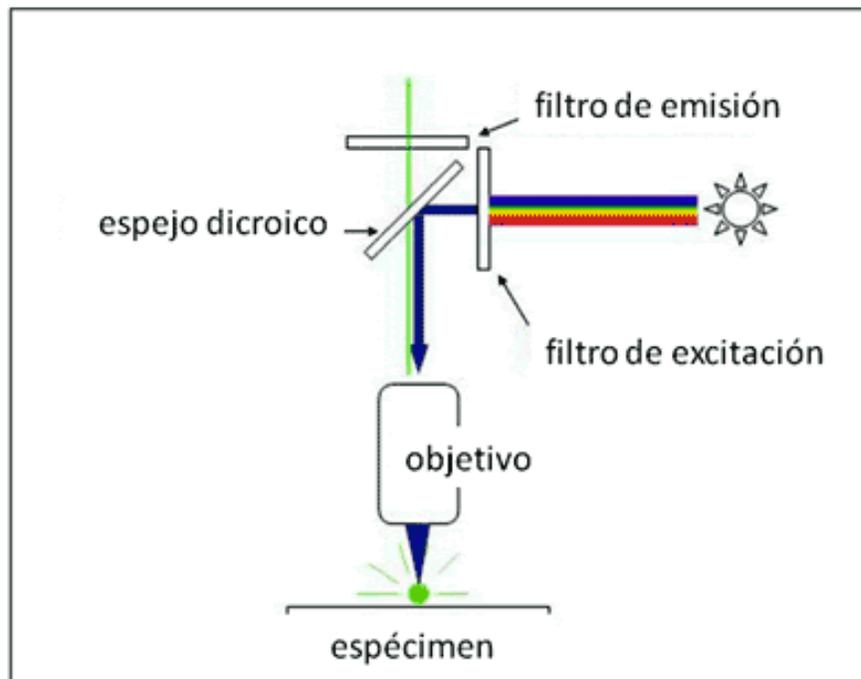


Figura 2.7. Esquema básico de la iluminación en el microscopio de fluorescencia. La luz blanca emitida por la fuente de luz es filtrada dejando pasar, por ejemplo, solo la luz azul. El espejo dicróico refleja la luz de cierta longitud de onda (en este caso azul) pero deja pasar otras. Filtra la luz azul que excita al fluorocromo, pero deja pasar la luz verde emitida.

2.3.6. Análisis térmico

Se realizaron mediciones de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)/Análisis Termogravimétrico (TGA) Simultáneos (SDT) para evaluar la estabilidad térmica de las mezclas asfálticas y verificar una posible interacción intermolecular entre las fracciones del asfalto y ciertos componentes de los modificadores empleados. Para esto, se usó un equipo TA Instruments, modelo SDT Q600 (Figura 2.8), para analizar muestras de 14 mg, a una razón de calentamiento de 10 °C/min, desde temperatura ambiente hasta 700 °C.

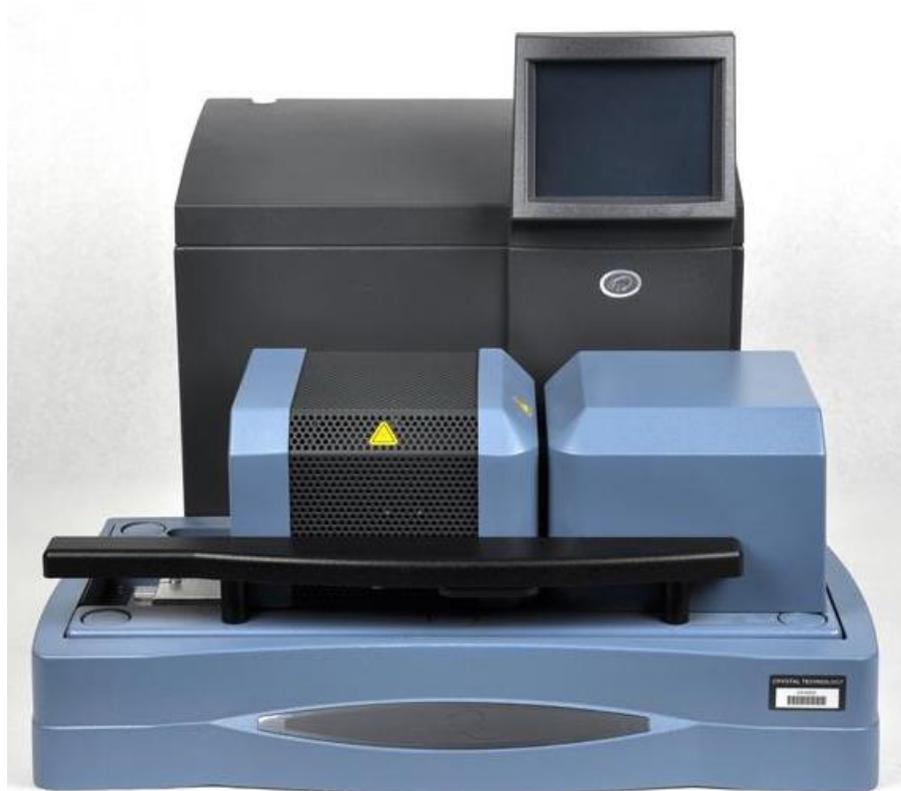


Figura 2.8. Equipo de análisis térmico simultáneo TA Instruments SDT Q600

CAPÍTULO III. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.1. Viscosidad dinámica

El análisis de viscosidad rotacional se realizó a tres temperaturas (135, 160 y 190 °C) a las cuales el asfalto tiene un comportamiento más como fluido que como sólido, siguiendo lo establecido en el método ASTM D4402M-15. En las Figuras 3.1 y 3.2 se comparan los valores de viscosidad dinámica en cP de cada mezcla contra la temperatura de medición. En la Tabla 3.1 se muestran los valores de viscosidad obtenidos para cada mezcla. El porcentaje mostrado indica la concentración de modificador utilizado para cada mezcla y la letra que tipo de cáscara de semilla se usó (J para Jatropha y P para Pistache).

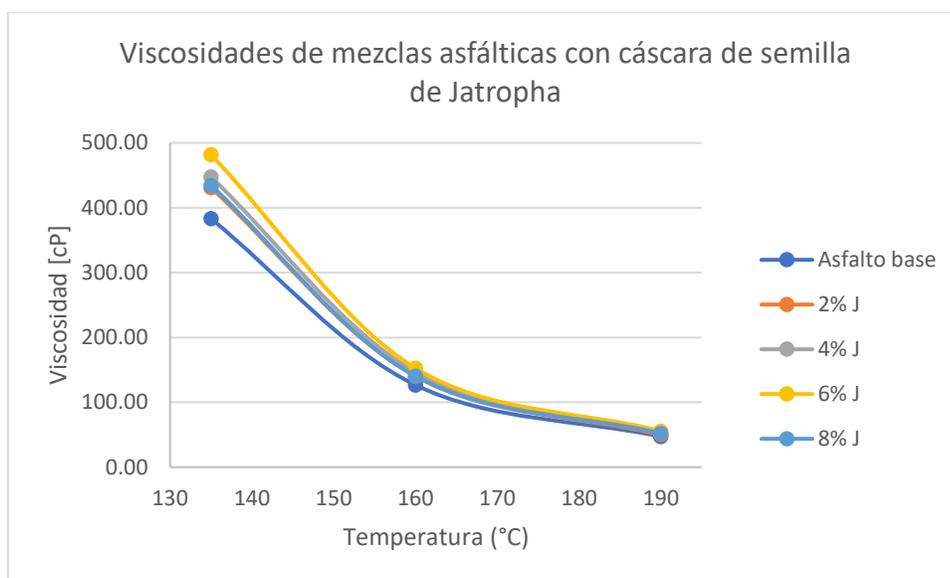


Figura 3.1. Viscosidad dinámica de mezclas asfálticas modificadas con cáscara de semilla de Jatropha.

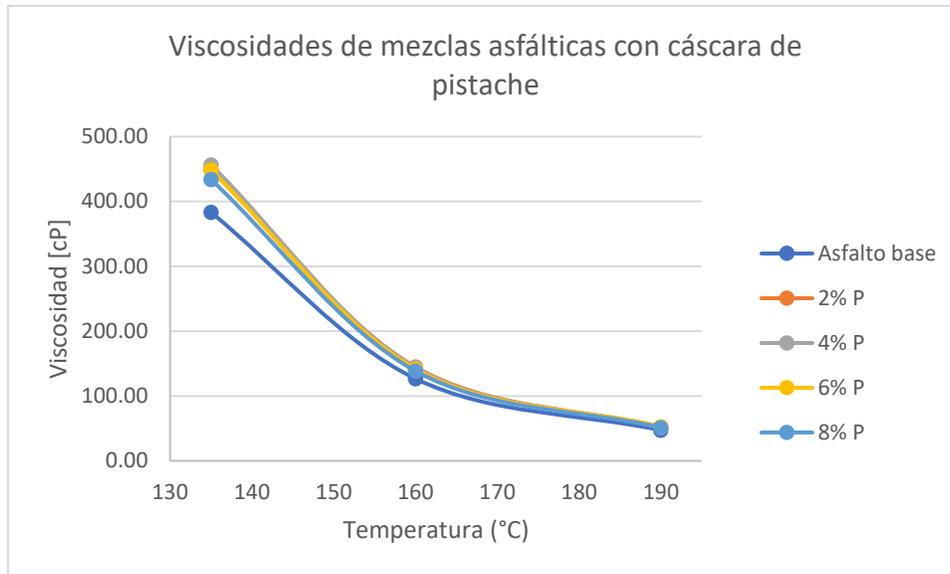


Figura 3.2. Viscosidad dinámica de mezclas asfálticas modificadas con cáscara de Pistache.

En la Figura 3.1. se observan los valores de viscosidad de las mezclas modificadas con cáscara de semilla de *Jatropha*. Se aprecia que todas las curvas de viscosidad de las mezclas se encuentran por encima de la curva del asfalto base, lo cual indica una modificación en esta propiedad. La curva que tiene los mayores valores de viscosidad en dicha figura es la correspondiente al 6% peso de cáscara de semilla de *Jatropha*, lo cual se traduce a una mayor resistencia mecánica a altas temperatura y a un incremento en la consistencia del asfalto.

También se observa que el incremento de la viscosidad rotacional en las mezclas con cáscara de semilla de *Jatropha* no supera el 30% en ninguna de las temperaturas de medición. Considerando que la viscosidad máxima permitida para la aplicación de asfaltos en pavimentos es de 3000 cP a 135°C, los valores obtenidos son pequeños, lo cual se podría considerar como algo positivo, ya que se requeriría menor energía para el transporte y manipulación de las mezclas asfálticas modificadas con este material. A su vez, podría ser posible una modificación posterior con otro tipo de material como los polímeros comerciales ampliamente usados en la actualidad para la producción de mezclas asfálticas, mejorando las propiedades que se obtienen al usar los polímeros como únicos modificadores.

En la Figura 3.2 se observan los valores de viscosidad de las mezclas asfálticas modificadas con cáscara de Pistache. La curva correspondiente a la mezcla al 4% es la que

se encuentra encima de las demás, indicando que es la concentración de este modificador con la cual se obtiene la mayor viscosidad. También se observa que todas las curvas de las mezclas se encuentran encima de la curva del asfalto base, indicando que existe una modificación de este al utilizar este tipo de cáscara.

Tabla 3.1. Viscosidades de las mezclas asfálticas a diferentes temperaturas

Mezcla asfáltica	Viscosidad [cP]		
	135 °C	160 °C	190 °C
Asfalto base	383.20	126.73	47.23
2% J	431.00	140.14	50.03
4% J	447.57	146.77	54.58
6% J	481.80	152.57	55.68
8% J	434.50	140.60	52.22
2% P	449.07	144.70	51.30
4% P	456.53	143.90	52.32
6% P	448.37	141.70	52.91
8% P	433.83	138.60	51.20

Para establecer una comparación entre el asfalto virgen y los valores obtenidos de viscosidad, se hace uso del índice de comparación, el cual proporciona una medida cuantitativa de la eficiencia de modificación y se calcula mediante la Ecuación 3.1.

$$\text{Índice de modificación} = \frac{\text{Propiedad del asfalto modificado}}{\text{Propiedad del asfalto virgen}} \times 100 \dots (3.1)$$

Dónde:

- Si $Im > 100\%$, la propiedad del asfalto modificado rebasa la del asfalto original
- Si $Im \leq 100\%$, la propiedad del asfalto modificado es menor que la propiedad del asfalto sin modificar

Empleando la ecuación anterior, se elaboró la Tabla 3.2, la cual muestra el índice de modificación para cada mezcla, tomando como base los valores de viscosidad de la Tabla 3.1.

Tabla 3.2. Índice de modificación de las viscosidades de las muestras de asfalto modificado.

Índice de modificación			
Mezcla asfáltica	Im [%]		
	135 °C	160 °C	190 °C
2% J	112.47	110.58	105.92
4% J	116.80	115.81	115.56
6% J	125.73	120.38	117.89
8% J	113.39	110.94	110.56
2% P	117.19	114.18	108.62
4% P	119.14	113.55	110.78
6% P	117.01	111.81	112.03
8% P	113.21	109.36	108.40

De manera parecida a lo visto con la modificación con cáscara de semilla de *Jatropha*, los valores de viscosidad de las mezclas con cáscara de Pistache que se encuentra en la Tabla 3.1 son muy cercanos al valor de la viscosidad del asfalto sin modificar, los cuales no son mayores a un 20%.

En la Tabla 3.2 se observa que la mezcla asfáltica con mayor índice de modificación de viscosidad es la de 6% de *Jatropha*, superando los valores obtenidos de viscosidad de las otras mezclas a las tres diferentes temperaturas de medición usadas. También se observa que, a altas concentraciones, la viscosidad se vuelve más baja en comparación a las mezclas con menor concentración de cáscara, tanto de *Jatropha* como de Pistache. Este comportamiento puede ser producido por los ácidos grasos que contienen las cáscaras, los cuales producen un asfalto más blando a altas concentraciones, lo cual indica la existencia de un punto límite de concentración de modificador para obtener los valores máximos de viscosidad.

Jeffrey y col. (2018) obtuvieron resultados similares en las mediciones de viscosidad a las temperaturas de 135 y 165 °C. Conforme se incrementaba la cantidad de modificador en las mezclas asfálticas, los valores de viscosidad aumentaban, teniendo valores muy similares entre sí, tal como sucede en el presente trabajo. A la temperatura de 165 °C se observa un menor aumento en la viscosidad de las mezclas, comparado con las mediciones de viscosidad a 135 °C. Los valores de viscosidad obtenidos por Jeffrey y col. no son muy altos en comparación al betún base empleado, lo cual se asemeja con los ligeros incrementos de

viscosidad obtenidos en las mezclas asfálticas modificadas con cáscara de semilla *Jatropha* y cáscara de Pistache.

Arabani y col. (2020) examinaron el efecto de la utilización de cenizas de cáscara de cacahuete como modificador de las propiedades en mezclas asfálticas en caliente. La viscosidad medida a 135 °C de las mezclas modificadas con ceniza de cáscara de cacahuete fue mayor a la viscosidad del asfalto sin modificar empleado en esa investigación. También se observa que mientras mayor sea el contenido de modificador en las mezclas asfálticas, mayor es la viscosidad. El incremento de viscosidad obtenido por Arabani y col. es mayor al incremento de viscosidad de las mezclas modificadas con cáscara de semilla de *Jatropha* y cáscara de Pistache, aunque no es un incremento muy significativo si se compara con la viscosidad que pueden presentar las mezclas asfálticas modificadas con polímeros sintéticos como SBS.

3.2. Temperatura de reblandecimiento

La temperatura de reblandecimiento del asfalto es la temperatura a la cual el asfalto pasa de un estado sólido a un estado semilíquido o que inicia a fluir. La adición de modificadores puede provocar un incremento considerable en esta propiedad física del asfalto.

El análisis de temperatura de reblandecimiento o softening point se realizó a cada una de las mezclas asfálticas por duplicado, reportando la media aritmética de cada una de las temperaturas de las mezclas en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3. Temperatura de reblandecimiento de las mezclas asfálticas

Mezcla asfáltica	T _{RB} [°C]
Asfalto base	48.25
2% J	52.75
4% J	50.75
6% J	51
8% J	53.5
2% P	52.25
4% P	50.5
6% P	53.5
8% P	51

Empleando la Ecuación 3.1 y los datos de la Tabla 3.3, se elaboró la Tabla 3.4, la cual muestra el índice de modificación para cada mezcla hecha.

Tabla 3.4. Índice de modificación, temperatura de reblandecimiento

Mezcla asfáltica	Im [%]
2% J	109.33
4% J	105.18
6% J	105.70
8% J	110.88
2% P	108.29
4% P	104.66
6% P	110.88
8% P	105.70

En la Tabla 3.3 se observa que todas las mezclas de asfalto modificadas tienen una temperatura de reblandecimiento mayor a la del asfalto sin modificar, lo cual representa que son menos susceptibles a presentar deformaciones permanentes.

También se observa en la Tabla 3.3 que la temperatura máxima de reblandecimiento obtenida para las mezclas modificadas con cáscara de semilla de *Jatropha* es la correspondiente a la mezcla con 8% de concentración, la cual es 53.5 °C con un índice de modificación de 110.8%. Este incremento se puede relacionar a la existencia de fuerzas entre

las partículas de la cáscara de semilla de *Jatropha* y el asfalto, aumentando la unión entre las partículas (Jeffrey et al., 2018)

La temperatura máxima de reblandecimiento en las mezclas modificadas con cáscara de Pistache es la correspondiente a la mezcla con 6% de concentración, la cual es 53.5 °C con un índice de modificación de 110.8 %, dado en la Tabla 3.4. Estos valores son los mismo que se obtuvieron con la mezcla al 8% w de cáscara de semilla de *Jatropha*, existiendo una relación similar que explica este comportamiento: la existencia de fuerzas entre las partículas de las cáscaras y el asfalto, ayudando a incrementar su rigidez y disminuyendo la susceptibilidad a deformaciones permanentes.

Nciri y col. (2018) observaron un incremento en los valores de temperatura de reblandecimiento en las mezclas asfálticas con residuos de conchas de ostras como biorelleno para aplicaciones en pavimento. Los resultados mostraron que las partículas de concha de ostra endurecen el ligante asfáltico debido a tres mecanismos de refuerzo principales:

- Refuerzo de relleno volumétrico: el endurecimiento causado por la presencia de inclusiones rígidas en una matriz menos rígida (matriz asfáltica).
- Refuerzo fisicoquímico: el endurecimiento causado por los efectos interfaciales entre las partículas del modificador y el asfalto, incluyendo la adsorción, absorción y la sorción selectiva.
- Refuerzo por interacción de las partículas: este efecto aumenta con el incremento de la dosis de modificador, ya que la materia rígida acumula una forma de estructura esquelética.

Arabami y col. (2017) lograron un aumento en el punto de reblandecimiento en las mezclas asfálticas preparadas con ceniza de cáscara de arroz. Mencionan que el incremento del punto de reblandecimiento es deseable, ya que el ligante asfáltico con un alto punto de reblandecimiento es menos susceptible a las deformaciones permanentes, por lo tanto, las mezclas preparadas con este ligante asfáltico podrían tener un mejor rendimiento en cuanto a la formación de roderas.

Se obtiene un incremento en la temperatura de reblandecimiento relativamente mayor a bajas concentraciones tanto de cáscara de semilla de *Jatropha* como de cáscara de Pistache

en comparación con los resultados obtenidos por Nciri y col. y por Arami y col. . El incremento del punto de reblandecimiento a concentraciones mayores de estos modificadores es similar si se compara con los resultados de los autores previamente mencionados.

En la Tabla 3.4 se observa que los valores de índice de modificación de las mezclas al 4 y 6% de cáscara de semilla de *Jatropha* son muy cercanos entre sí, así como los valores de las mezclas al 4 y 8% de cáscara de Pistache. Con estas similitudes en los valores en el punto de reblandecimiento, el uso de cualquiera de las dos cáscaras da mejoras muy parecidas en este parámetro.

3.3. Separación de fases

En la Tabla 3.5 se muestran las temperaturas de reblandecimiento de la parte superior e inferior de cada una de las muestras analizadas, después de ser sometidas a las condiciones extremas de envejecimiento (163 °C durante 48 horas y -7 °C durante mínimo 6 horas).

Tabla 3.5. Temperaturas de reblandecimiento de la prueba de separación de fases, parte superior e inferior del tubo colapsible.

Mezcla asfáltica	T _{RB sup} [°C]	T _{RB inf} [°C]	Dif. [°C]
2% J	50.8	49	1.8
4% J	51	49.5	1.5
6% J	49	51	2
8% J	50	52.5	2.5
2% P	49.8	49.8	0
4% P	49.5	50	0.5
6% P	48.5	49.5	1
8% P	47.8	49.5	1.7

Mientras mayor sea la diferencia entre las temperaturas de reblandecimiento, menor es la compatibilidad entre el asfalto y el aditivo, siendo (Zhang et al., 2018):

- $\Delta T_{RB} \leq 2.5 \text{ } ^\circ\text{C} = \textit{estable}$
- $\Delta T_{RB} > 2.5 \text{ } ^\circ\text{C} = \textit{inestable}$

Como se observa en la Tabla 3.5, el valor de la diferencia entre las temperaturas de reblandecimiento de todas las mezclas es de 2.5 °C o menos, lo cual indica que son mezclas que presentan una buena estabilidad al ser almacenadas a altas temperaturas.

Buhari y col. (2016) obtuvieron resultados similares en la prueba de separación de fases al estudiar el efecto de polvo de cáscara de coco en ligantes asfálticos modificados. Realizaron la prueba del punto de reblandecimiento para averiguar si la interacción entre el ligante sin modificar y las partículas de la cáscara de coco era lo suficientemente fuerte como para resistir la separación durante la prueba de estabilidad de almacenamiento a alta temperatura. La diferencia de temperatura del ligante asfáltico modificado fue inferior a 2.5°C. En base a los resultados, se demostró que la diferencia de temperatura de las muestras era inferior a 2.5°C, por lo que se demuestra que la mezcla se mezcló homogéneamente y tiene una buena estabilidad de almacenamiento.

En su estudio de la evaluación del efecto de ceniza de cáscara de cacahuate en el desempeño de ligantes asfálticos, Arabani y col. (2018) observaron que a medida que el contenido de cenizas en el ligante asfáltico, aumentaba la diferencia entre el punto de reblandecimiento de las partes superior e inferior de las muestras. Los valores de esta diferencia en los puntos de reblandecimiento de las muestras modificadas con 5 y 10% fueron de 1.5 y 2.2°C, respectivamente, que estaban dentro del límite aceptable de 2.2°C. Estos resultados son similares a los obtenidos con la modificación de cáscara de semilla de *Jatropha* y cáscara de Pistache. Sin embargo, las muestras que contenían 15 y 20% de ceniza de cáscara de cacahuate tenían valores de superiores al límite estándar, lo que demuestra la posibilidad de separación de fases en el almacenamiento a alta temperatura.

De hecho, a altas temperaturas, las partículas de ceniza de cáscara de cacahuate se adhieren unas a otras y se asientan debido a las diferencias de solubilidad y densidad del ligante asfáltico y de los aditivos, al movimiento browniano de las partículas de aditivos y el efecto de la gravedad sobre las partículas de aditivo. Este efecto se acentuó al aumentar el contenido de modificador, lo que provocó una mayor diferencia en el punto de reblandecimiento de las partes inferior y superior de las muestras y, finalmente, se produjo la separación de fases tras alcanzar el 10% de contenido de ceniza de cáscara de cacahuate.

Tanto en las mezclas modificadas con cáscara de semilla de *Jatropha* como en las modificadas con cáscara de Pistache, se observa que conforme se incrementa la concentración del aditivo, aumenta la separación de fases, llegando a ser en el caso de la cáscara de semilla de *Jatropha* la concentración máxima de aditivo un 8%, la cual de un valor de 2.5 °C en la prueba de separación de fases, llegando al límite para ser considerada una mezcla estable. Este comportamiento sucede debido a la alta concentración de modificador, llegando a un punto en el cual ya no puede ser disperso a través de la matriz asfáltica.

Las mezclas asfálticas con cáscara de Pistache presentan mejor estabilidad en comparación con las que contienen cáscara de semilla de *Jatropha*. La mezcla con mejor estabilidad es la de 2% de cáscara de Pistache, presentando un valor de 0 °C en la prueba de separación de fases, lo cual indica una gran afinidad entre el asfalto y el modificador.

La gran afinidad existente entre el asfalto y ambas semillas puede estar relacionada con la lignina presente en estas, debido a los anillos aromáticos presentes a lo largo de la estructura química de la lignina, ya que las fracciones más pesadas del asfalto contienen también en su estructura química anillos aromáticos.

Pérez y col. (2019) analizaron la factibilidad de usar residuos que contienen lignina de la industria de tableros duros en ligantes asfálticos. Observaron valores bajos en la prueba de separación de fases, menores a 5°C, excepto en la mezcla con 40% de este residuo, la cual presentó un valor muy elevado en la prueba de separación de fases. Aseguran que no se esperaría problemas de estabilidad al almacenamiento a altas temperaturas en las mezclas con 20% o menos de contenido de este modificador. Relacionan estos resultados con la microestructura que observaron mediante microscopía: mientras mayor es la cantidad de modificador, las partículas de este tienen a juntarse, formando partículas grandes redondas que se decantan cuando el ligante es almacenado a altas temperaturas, lo cual resulta en una pérdida de estabilidad.

3.4. Reología

Una de las técnicas de caracterización más importantes cuando se realiza investigación relacionada con ligantes asfálticos es la determinación del comportamiento reológico de este material, ya que complementa las pruebas físicas convencionales del asfalto, así como permite correlacionarlas con el comportamiento viscoelástico del material estudiado. La reología permite pronosticar patrones de comportamiento del asfalto a diferentes condiciones, lo cual ayuda a conocer cómo se comportará en los primeros años de su uso, su comportamiento a altas y bajas temperaturas, conocer la carga vehicular que podría soportar, entre otras posibles características.

Para determinar los parámetros reológicos del asfalto, estos deben ser medidos dentro del rango viscoelástico lineal del mismo, que se asemeje a las condiciones de carga vehicular a las cuales será sometido. Se realizó un barrido de temperatura, a una frecuencia angular de 10 rad/s constante, ya que esta frecuencia se relaciona con una velocidad de tráfico igual a 100 km/h (Kennedy et al.,1994).

En la Figura 3.3 se observan las gráficas isocrónica del módulo complejo (G^*) con respecto a la temperatura a la frecuencia constante antes mencionada, correspondientes a las mezclas modificadas con cáscara de semilla de *Jatropha*. Se observa en que todas las mezclas modificadas con cáscara de semilla de *Jatropha* presentan valores mayores de módulo complejo que el asfalto base.

Al incrementarse el módulo complejo se espera una resistencia mayor a las deformaciones a altas temperaturas. Se observa que la mezcla con mayores valores en el módulo complejo es la correspondiente al 2% de cáscara de *Jatropha*, lo cual indica que sería la mezcla con mayor resistencia a dichas deformaciones. La segunda mezcla con mayores valores en el módulo complejo es la correspondiente al 6% de modificador. Las mezclas correspondientes al 4 y 8% de concentración de modificador son muy similares en su comportamiento reológico del módulo complejo, ya que las curvas de dichas mezclas se superponen una de la otra.

En el rango de temperatura de 52 a 82 °C, se observa que los valores del módulo complejo de las mezclas asfálticas modificadas se encuentran por encima de los valores del asfalto base, siendo ligeramente superior esta diferencia mientras mayor es la temperatura, lo cual

es deseable ya que se pretende aumentar el carácter elástico del asfalto a altas temperaturas, para que este sea capaz de recuperar su forma después de ser sometido a esfuerzos de corte.

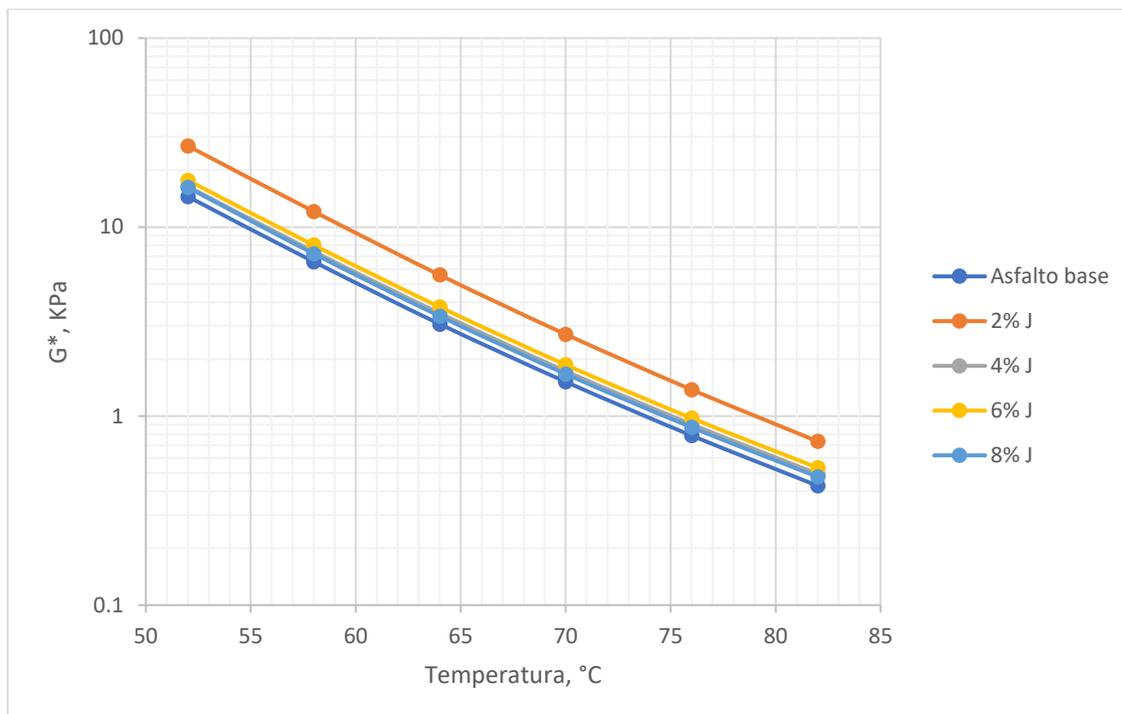


Figura 3.3. Gráfica isocrónica del módulo complejo vs temperatura de las muestras modificadas con cáscara de semilla de Jatropha Curcas.

En la Figura 3.4 se observan la gráfica isocrónica del módulo complejo (G^*) con respecto a la temperatura a la frecuencia constante de 10 rad/s, correspondientes a las mezclas modificadas con cáscara de Pistache. Se observa en que, al igual que las mezclas modificadas con cáscara de semilla de Jatropha, las mezclas modificadas con cáscara de Pistache presentan valores mayores de módulo complejo que el asfalto base.

Se observa que la mezcla con mayores valores en el módulo complejo es la correspondiente al 4% de cáscara de Pistache, lo cual indica que sería la mezcla con mayor resistencia a deformaciones permanentes. Con valores muy similares de módulo complejo, se encuentra la mezcla correspondiente al 8% de este modificador, siendo más similares los valores a altas temperaturas, lo cual podría deberse a que, al tener mayor cantidad de

modificador, existe mayor cantidad de moléculas de alto peso molecular que generan mayor resistencia a las deformaciones a altas temperaturas.

Arabani y col. (2020) obtuvieron resultados similares en cuanto al módulo complejo de las mezclas preparadas con ceniza de cáscara de cacahuete. Indican que la ceniza de cáscara de cacahuete mejoró el módulo complejo de los ligantes asfálticos modificados en comparación con el asfalto base, lo que indica una mejora a la resistencia de los ligantes modificados a la deformación cuando son sometidos a esfuerzos cortantes repetidamente. Además de esto, la ceniza de cáscara de cacahuete redujo el ángulo de fase, que es el desfase entre el esfuerzo cortante aplicado y la deformación cortante resultante. Las concentraciones de 5 y 10% de ceniza de cáscara de cacahuete proporcionan un comportamiento muy similar al observado a las mezclas correspondientes al 2% de cáscara de semilla de *Jatropha* y 4% de cáscara de Pistache.

La mezcla con 6% de cáscara de Pistache presenta valores de módulo complejos muy similares al asfalto base a bajas temperaturas y a altas temperaturas cercanos a la mezcla correspondiente al 2% de este modificador.

A diferencia de las mezclas modificadas con cáscara de semilla de *Jatropha*, en las mezclas asfálticas con cáscara de Pistache no se observa una gran diferencia en los valores del módulo complejo a altas temperaturas, si observa el comportamiento comparando las Figuras 3.3 y 3.4.

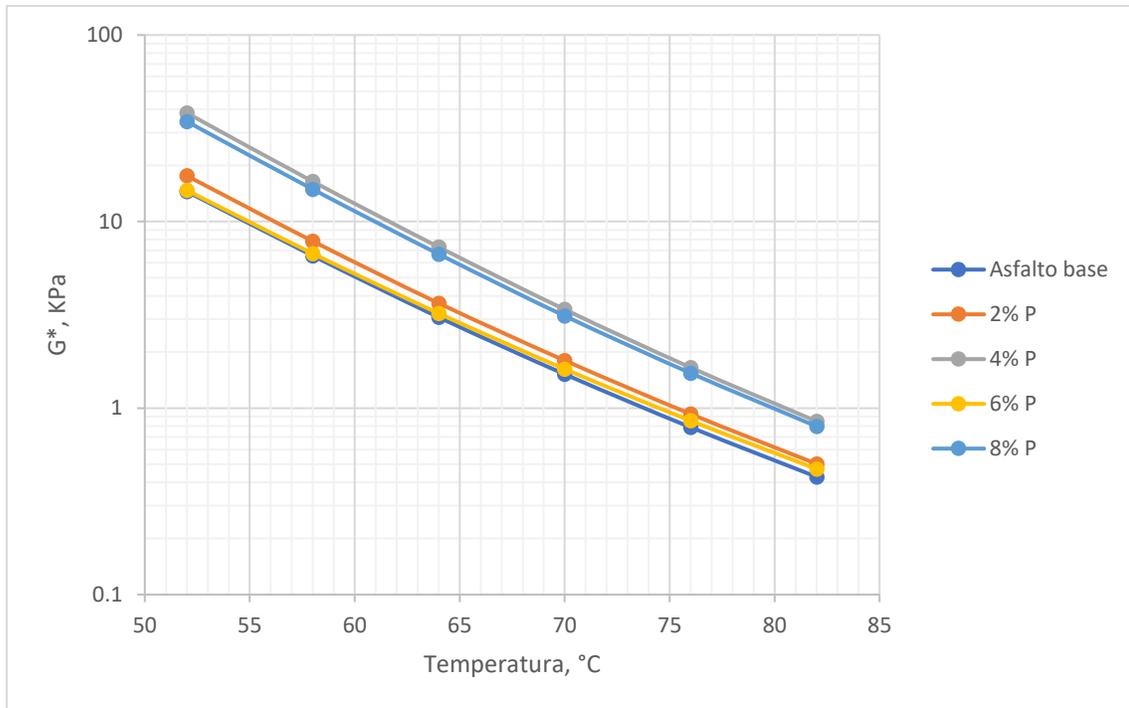


Figura 3.4. Gráfica isocrónica del módulo complejo vs temperatura de las muestras modificadas con cáscara de Pistache.

En la Figura 3.5 se observan las mezclas asfálticas con mayores valores de módulo complejo de cada tipo de modificador, las cuales corresponden a 2% de cáscara de semilla de Jatropha y 4% de cáscara de Pistache.

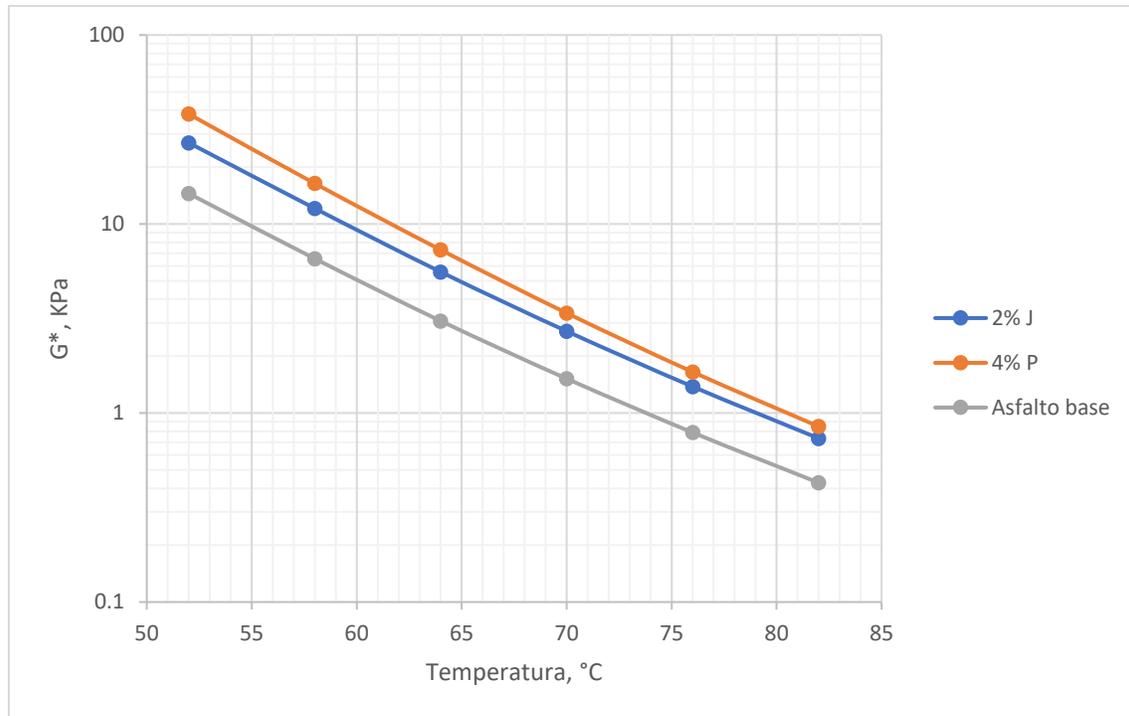


Figura 3.5. Gráfica isocrónica del módulo complejo vs temperatura de las muestras modificadas con 2% de cáscara de semilla de *Jatropha Curcas*, 4% de cáscara de Pistache y el asfalto base.

Como se observa en la Figura 3.5, la mezcla asfáltica con cáscara de Pistache presenta mayores valores del módulo complejo a lo largo de todo el rango de temperatura en el cual se realizó la prueba, en comparación con los valores de módulo complejo de la mezcla modificada con cáscara de semilla de *Jatropha*. Se presenta una diferencia mayor en el valor del módulo complejo a bajas temperaturas en comparación a la diferencia que existe a altas temperaturas, lo cual puede indicar que la mezcla modificada con cáscara de Pistache puede presentar mejor resistencia a las deformaciones o fallas a bajas temperaturas. De todas las mezclas, la que contiene 4% de cáscara de Pistache es la que presenta mejores valores en el módulo complejo, lo cual indica que es la mezcla con mayor resistencia de todas las elaboradas.

En la Figura 3.6 se muestra la gráfica isocrónica del parámetro $\tan \delta$ en función de la temperatura, a una frecuencia angular constante de 10 rad/s, de las mezclas asfálticas modificadas con cáscara de semilla de *Jatropha*. El parámetro $\tan \delta (= G''/G')$ es la relación entre la contribución viscosa y la contribución elástica del material analizado (Kang et al.,

2015). Mientras menor sea el valor de $\tan \delta$, mayor es la componente elástica del material, por lo tanto, al hablar de mezclas asfálticas, una mezcla con menores valores de $\tan \delta$ puede recuperar una buena parte de las deformaciones a las que sea sometida.

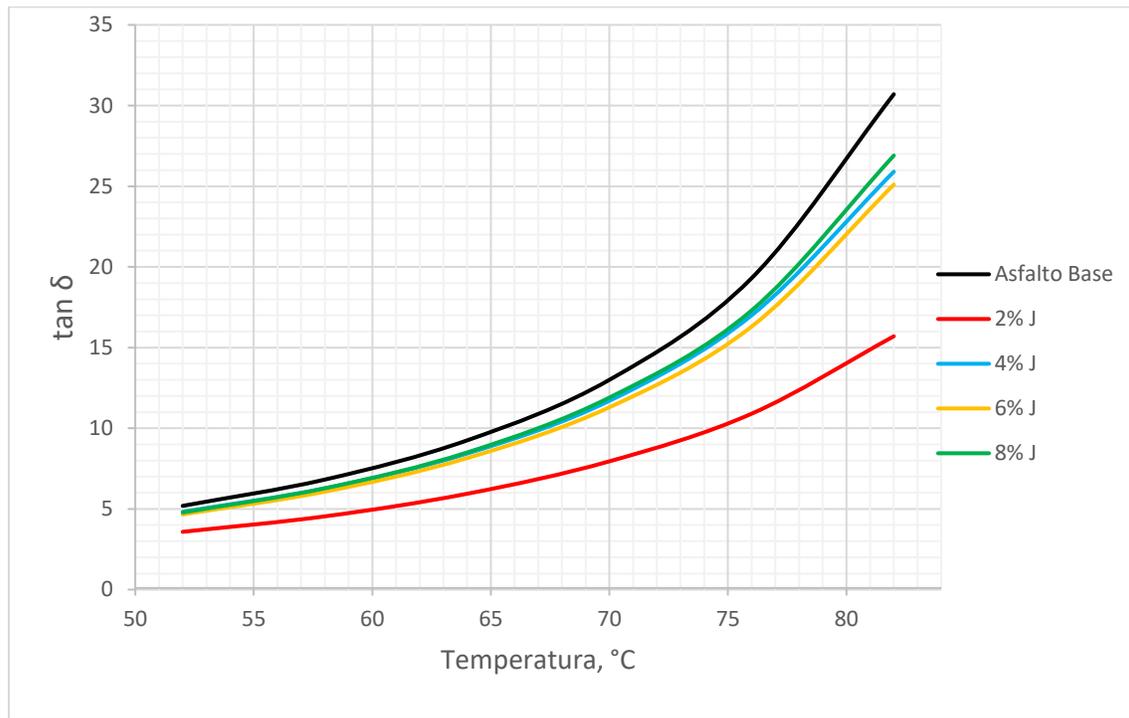


Figura 3.6. Gráfica isocrónica de $\tan \delta$ vs temperatura de las muestras modificadas con cáscara de semilla de *Jatropha Curcas*.

Como se observa en la Figura 3.6, se mejora la respuesta elástica de todas las mezclas asfálticas modificadas con cáscara de semilla de *Jatropha* con respecto al asfalto base, siendo la modificada con 2% de cáscara de semilla de *Jatropha* la que presenta mejor respuesta elástica.

Dado que la $\tan \delta$ se define como el cociente del módulo viscoso o de pérdida entre el módulo elástico o de almacenamiento, mientras mayor sea el módulo elástico del material, menor es el valor de $\tan \delta$, es decir, que el ángulo de fase δ será más cercano a cero, $\delta = 0^\circ$ para sólido elástico ideal y $\delta = 90^\circ$ para fluido ideal), lo cual confirma que a medida que $\tan \delta$ disminuye, el comportamiento elástico del material incrementa.

También se observa que los valores de $\tan \delta$ a bajas temperaturas son menores, esto se debe a que el asfalto tiene una consistencia más sólida a dichas temperaturas, se comporta casi como un sólido elástico, en cambio a temperaturas mayores, el asfalto se comporta como un líquido, por eso sus valores de $\tan \delta$ son mayores a dichas temperaturas.

En la figura 3.6 se aprecia que la razón de incremento de $\tan \delta$ de las mezclas al 4, 6 y 8% de cáscara de semilla de *Jatropha* es similar entre sí y ligeramente menor a la razón de incremento del asfalto puro. En la mezcla asfáltica con 2% de modificador se observa una razón de incremento de $\tan \delta$ significativamente menor en comparación a las demás mezclas, lo cual indica que es la mezcla menos susceptible para cambiar su comportamiento de mayormente elástico a mayormente viscoso.

Se observa en la Figura 3.7 la gráfica isocrónica del parámetro $\tan \delta$ en función de la temperatura, a una frecuencia angular de 10 rad/s constante, de las mezclas de asfalto modificadas con cáscara de Pistache. Como se muestra en la figura, se mejora la respuesta elástica de todas las mezclas asfálticas modificadas con cáscara de Pistache en comparación con el asfalto virgen, siendo la modificada con 4% de cáscara de Pistache la que presenta mejor respuesta elástica.

En la figura 3.7 se aprecia que la razón de incremento de $\tan \delta$ de las mezclas modificadas con cáscara de Pistache es menor a comparación con la razón del asfalto sin modificar, cuando las concentraciones de modificador son 2, 4 y 8% peso. La mezcla con 6% de cáscara de Pistache tiene una razón de incremento de $\tan \delta$ similar a la del asfalto base.

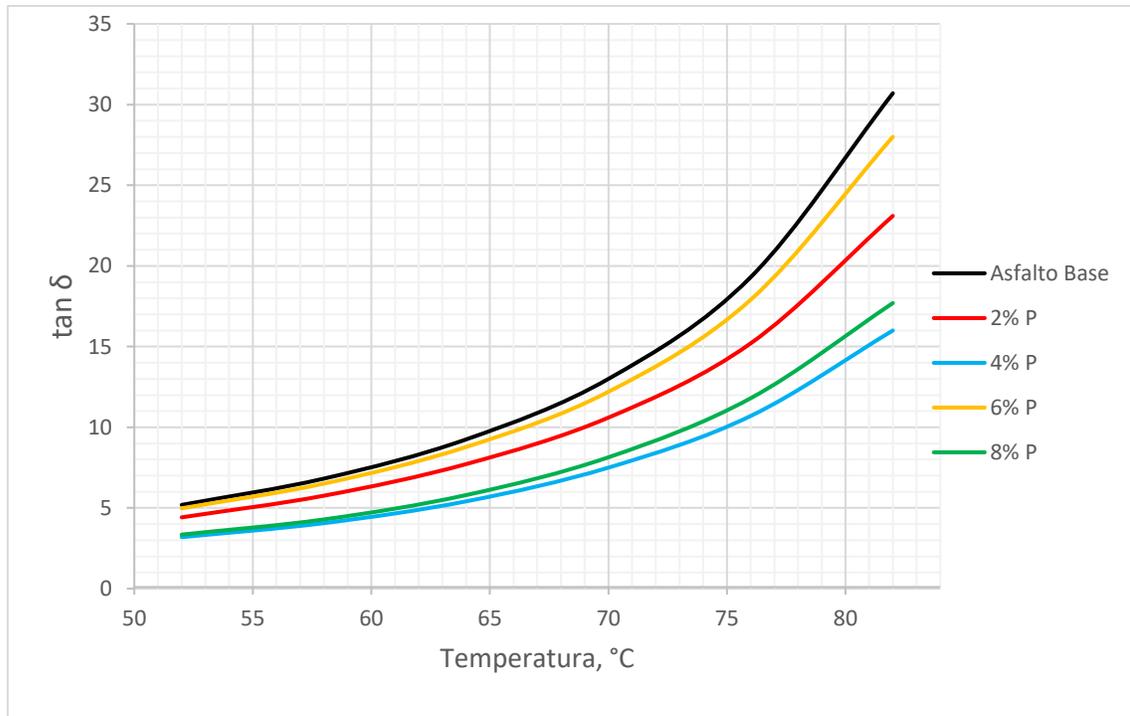


Figura 3.7. Gráfica isocrónica de $\tan \delta$ vs temperatura de las muestras modificadas con cáscara de Pistache.

La adición de ambas cáscaras da como resultado una mejora en el comportamiento elástico del asfalto, lo cual es deseable ya que esto permite que exista una recuperación a las deformaciones que sufre a altas temperaturas.

3.4.1. Determinación de la temperatura de falla

La temperatura de falla se determina mediante la relación $G^*/\sin \delta$, la está dada por las especificaciones SHRP respecto a la resistencia del asfalto a altas temperaturas, en estado no envejecido. Para calcular esta temperatura de falla o T_{SHRP} , se requiere conocer la temperatura a la cual el parámetro $G^*/\sin \delta$ es igual a 1KPa.

La temperatura de falla es uno de los requerimientos que más se emplean para caracterizar las propiedades de los asfaltos a temperaturas elevadas. Mientras mayor sea la temperatura de falla de un asfalto, mejor serán sus propiedades a altas temperaturas.

En la Figura 3.8 se muestra el comportamiento del parámetro $G^*/\text{sen } \delta$ en función de la temperatura de las mezclas asfálticas modificadas con cáscara de semilla de *Jatropha Curcas*. Se observa que los valores del parámetro $G^*/\text{sen } \delta$ de las mezclas de asfalto modificadas se encuentran por encima de los valores del asfalto base. La mezcla con mayores valores es la correspondiente a un contenido de 2% de cáscara de semilla de *Jatropha*. Conforme se incrementa la cantidad de modificador presente en las mezclas, los valores del parámetro $G^*/\text{sen } \delta$ se acercan a los valores del asfalto sin modificar.

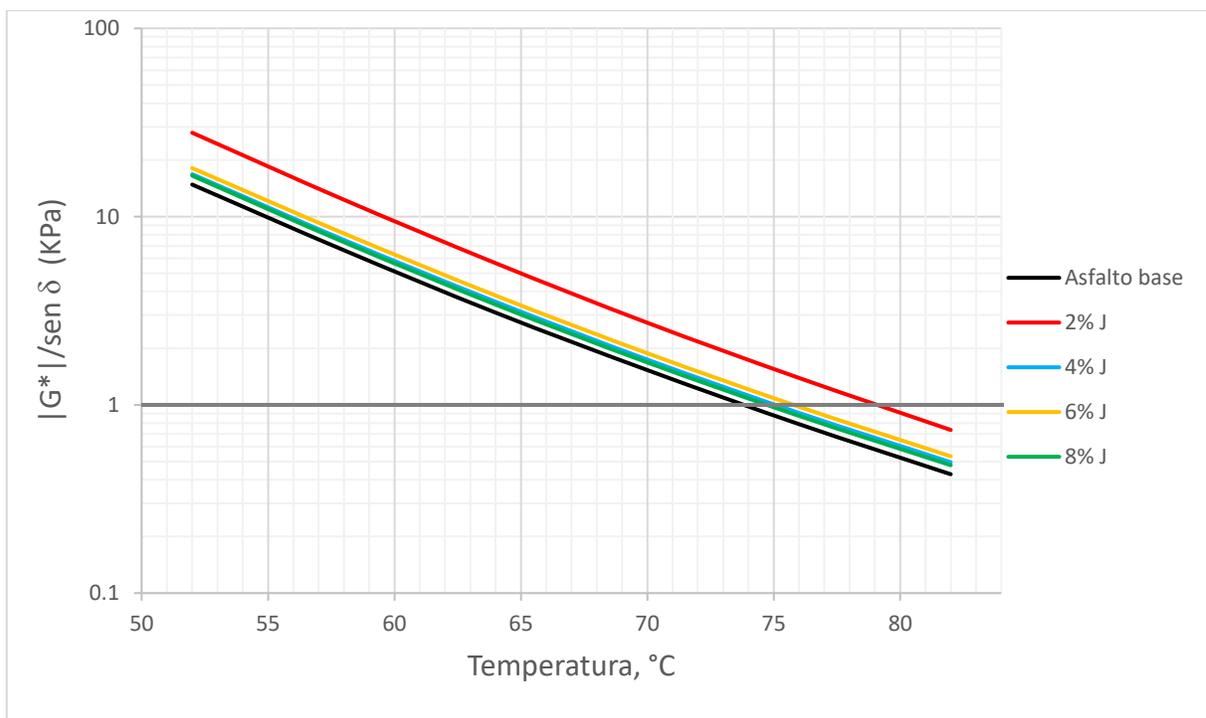


Figura 3.8. Gráfica del parámetro de ahuellamiento $G^*/\text{sen } \delta$ vs temperatura para las mezclas modificadas con cáscara de semilla de *Jatropha Curcas*.

La línea horizontal color gris en la Figura 3.8 indica el valor de $G^*/\text{sen } \delta = 1\text{KPa}$. De la intersección de esta línea y la curva de cada muestra, se obtiene el valor de temperatura de falla correspondiente de cada una de las mezclas asfálticas. Los valores de las temperaturas de falla de las mezclas asfálticas se reportan en la Tabla 3.6.

En la Figura 3.9 se observa el comportamiento del parámetro $G^*/\text{sen } \delta$ en función de la temperatura de las mezclas de asfalto modificadas con cáscara de Pistache. Se aprecia que los valores del parámetro $G^*/\text{sen } \delta$ de las mezclas de asfalto modificadas son mayores que los valores del asfalto sin modificar. La mezcla con mayores valores de temperatura de falla es la que contiene 4% de cáscara de Pistache. La mezcla asfáltica con 6% de modificador presenta un comportamiento muy similar en el parámetro $G^*/\text{sen } \delta$ comparado con el asfalto base, teniendo temperaturas de fallas muy cercanas entre sí.

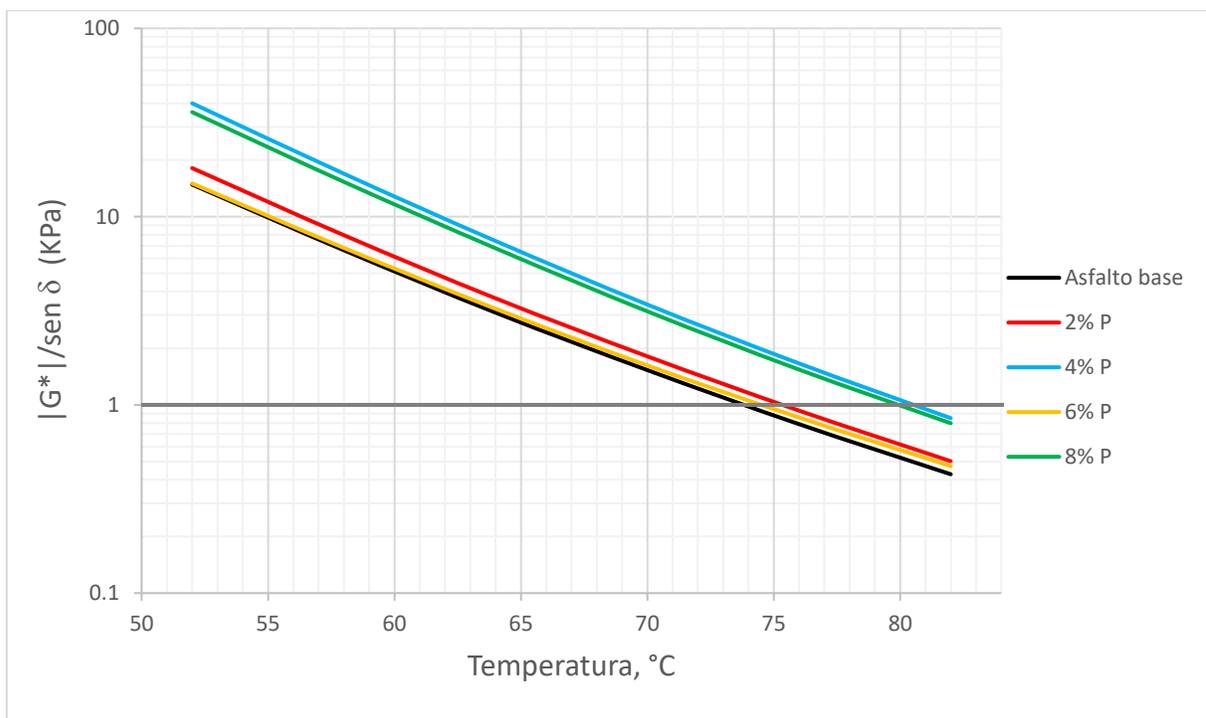


Figura 3.9. Gráfica del parámetro de ahuellamiento $G^*/\text{sen } \delta$ vs temperatura para las mezclas modificadas con cáscara de Pistache.

Con la adición de modificadores, se espera que las mezclas asfálticas resultantes mejoren sus propiedades físicas y reológicas, a lo largo de todo el rango de temperatura al cual se destinará su uso. En la Tabla 3.6 se presentan los valores de la temperatura de falla de cada una de las mezclas asfálticas elaboradas.

Tabla 3.6. Temperatura de falla de las mezclas asfálticas modificadas con cáscara de semilla de *Jatropha Curcas* y cáscara de Pistache.

Mezcla asfáltica	T falla (°C)
Asfalto base	74.3
2% J	79.58
4% J	75.32
6% J	75.85
8% J	75.06
2% P	75.53
4% P	80.89
6% P	74.87
8% P	80.44

Como se observa en la Tabla 3.6, la mayor temperatura de falla corresponde a la mezcla con 4% de cáscara de Pistache, cual es 1.3 °C mayor a la mejor temperatura de falla de las mezclas con cáscara de semilla de *Jatropha*. Este comportamiento se puede explicar debido a que las cáscaras de semilla de *Jatropha* presentan un mayor contenido de lignina, por lo cual requiere menor cantidad de modificador para mejorar sus propiedades en comparación a la modificación con cáscara de Pistache. El valor de temperatura de falla de la mezcla al 4% de cáscara de Pistache se puede deber a la rigidez de la cáscara por naturaleza, debido a que contiene una mayor cantidad de celulosa comparada con la cantidad de celulosa presente en las cáscaras de semilla de *Jatropha*.

3.4.2. Construcción de curvas maestras

El asfalto es un material con una alta susceptibilidad térmica, como consecuencia de ello, a cierta temperatura comienza a seguir las características de flujo de los fluidos newtonianos. Las curvas maestras de las funciones dinámicas del material se basan en la posibilidad de estimar el comienzo de comportamiento. Asumiendo que el material es termo-reológicamente simple en la región viscoelástica lineal, se pueden construir curvas maestras para las funciones dinámicas del material, con apoyo del principio de superposición de tiempo-temperatura.

Para la construcción de curvas maestras se involucra la obtención de un factor de desplazamiento del eje horizontal de las gráficas de los parámetros reológicos, conocido como factor de transposición (a_T), el cual es frecuentemente descrito por la expresión de Williams-Landel-Ferry (WLF) que se indica en la ecuación 3.2.

$$\log(a_T) = \frac{-C_1(T - T_r)}{C_2 + (T - T_r)} \dots \dots \dots (3.2)$$

Donde:

a_T : Factor de transposición

C_1, C_2 : Constantes empíricas para ajustarse a los valores del factor de transposición

T : Temperatura

T_r : Temperatura de referencia

El principio de superposición de tiempo-temperatura se utiliza para determinar las propiedades mecánicas dependientes de la temperatura de materiales viscoelásticos lineales a partir de propiedades conocidas a una temperatura de referencia. Este principio fundamenta la posibilidad de crear curvas maestras, el cual está relacionado con el concepto de “tiempo de relajación”, el cual se define como el periodo de tiempo necesario para que una sustancia sea capaz de reorganizar su estructura y alcance un nuevo estado de equilibrio.

Sustancias complejas como el asfalto presentan mayores tiempos de relajación en comparación a sustancias simples como el agua. Sin embargo, al aumentar la temperatura del material, los tiempos de relajación se reducen debido a que las moléculas poseen una movilidad mayor y requieren menor tiempo para reorganizarse. Dicho esto, cualquier sustancia podría alcanzar el mismo estado de relajación empleando periodos cortos a temperaturas altas o periodos largo a temperaturas altas.

Las curvas de las propiedades reológicas en función del tiempo no cambian de forma al variar la temperatura, si no que solo parecen desplazarse a la izquierda o a la derecha. El enunciado más básico del postulado de superposición establece que un cambio en la temperatura produce la misma modificación en toda la distribución de tiempos de relajación,

de tal manera que todos los tiempos correspondientes a una distribución obtenida a cualquier temperatura, están relacionados con los tiempos de relajación correspondientes a los de otra distribución a una diferente temperatura, mediante el factor de transposición, que es la constante que representa el defase entre ambas distribuciones.

Las mediciones reológicas se realizaron mediante un barrido de frecuencia, desde 0.1 rad/s hasta 100 rad/s con una deformación constante del 12%, variando la temperatura de medición desde 52 °C hasta 82 °C.

Para la construcción de las curvas maestras del presente trabajo, se seleccionó la temperatura de 52 °C como referencia. El procedimiento plantea proponer un valor número para el factor de transposición (a_T) de manera que al multiplicarlo por la frecuencia ($\omega * a_T$) la gráfica de la propiedad seleccionada suba al mismo nivel de la gráfica de la propiedad a la temperatura de referencia y se observe una sola línea traslapada.

Este mismo procedimiento se aplica para las demás gráficas de las temperaturas restantes, hasta lograr que todas las curvas se superpongan unas con otras de tal manera que al final del procedimiento, se obtenga una sola curva, la cual cubre un mayor dominio en el eje horizontal.

Para ejemplificar este procedimiento, se seleccionó la gráfica del módulo complejo del asfalto base a la temperatura de 52 °C. En la Figura 3.10 se observan las gráficas del módulo complejo del asfalto base en función de la frecuencia a diferentes temperaturas.

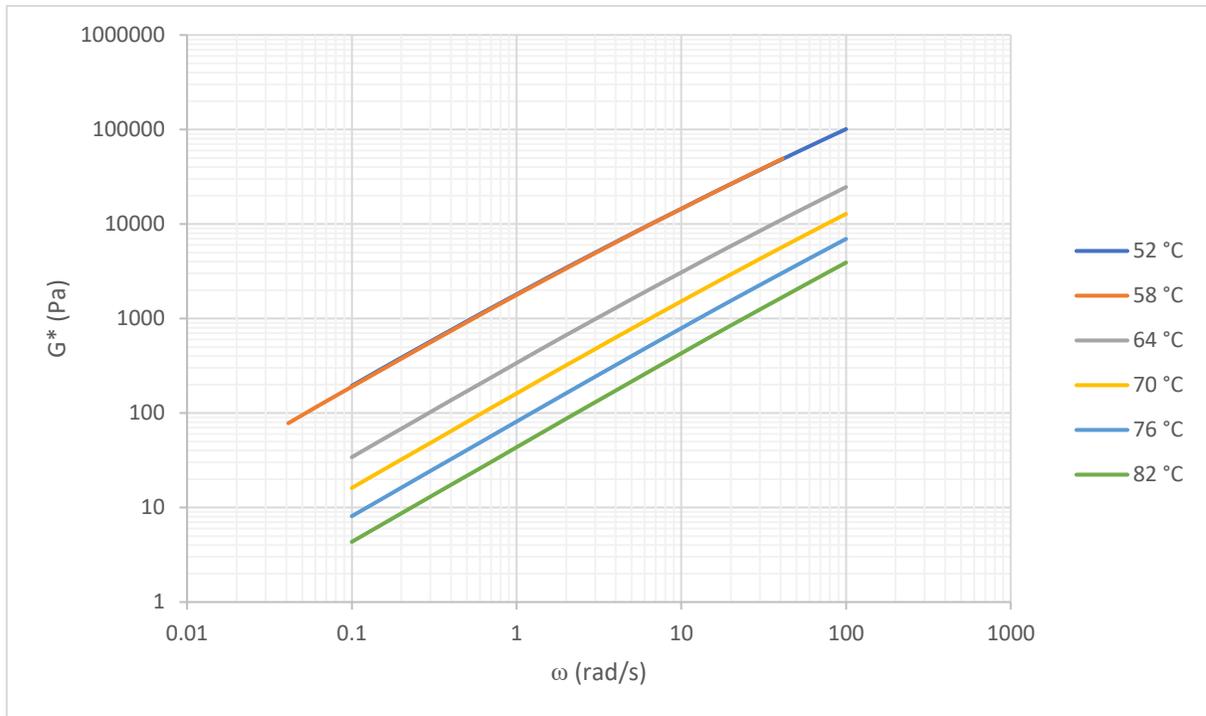


Figura 3.10. Gráfica del módulo complejo del asfalto base en función de la frecuencia, a diferentes temperaturas.

Proponiendo un valor numérico para el factor de transposición para la curva correspondiente a la temperatura de 58 °C de tal manera que se traslape con la curva correspondiente a 52 °C, se obtiene lo que se observa en la Figura 3.11.

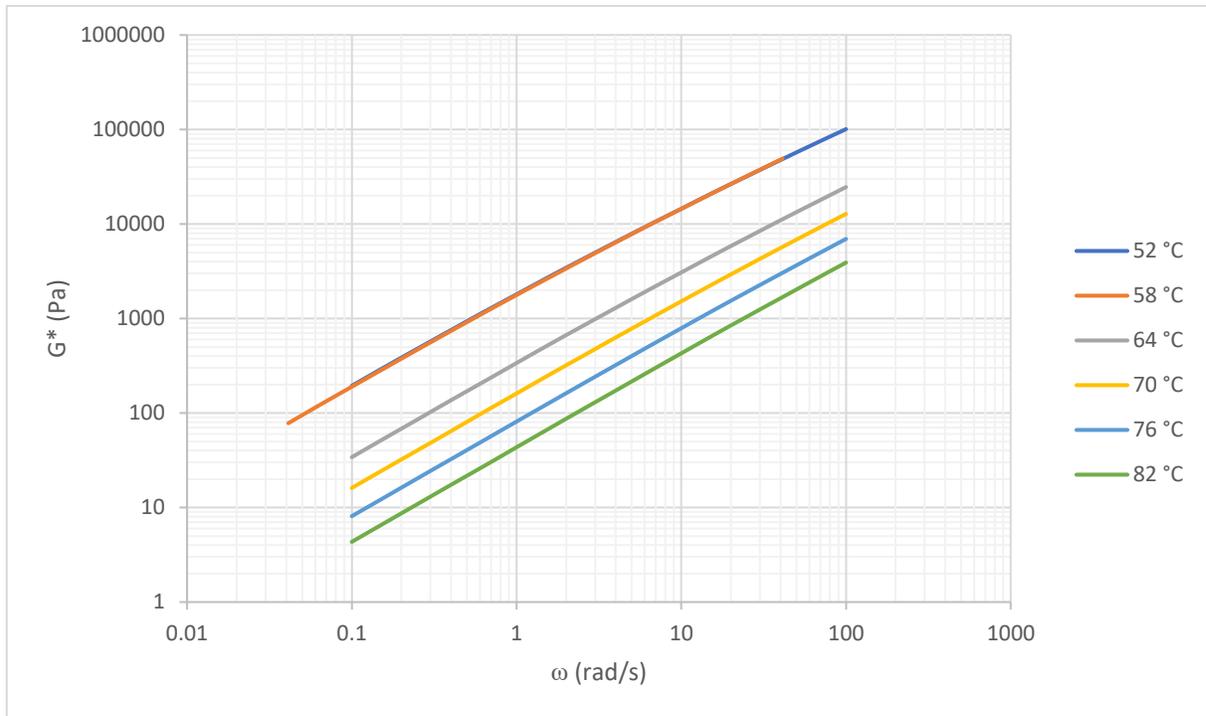


Figura 3.11. Efecto de la multiplicación de la frecuencia por el factor de transposición de la curva del módulo complejo de la muestra de asfalto base a 58 °C.

Se continua con este procedimiento con las curvas correspondientes a las temperaturas restantes para obtener la curva maestra del asfalto base en este caso.

Se elaboraron las curvas maestras del asfalto base empleado en el presente trabajo, de la mezcla modificada con 2% de cáscara de semilla de Jatropha y de la mezcla modificada con 4% de cáscara de Pistache, ya que estas mezclas fueron las que presentaron mayores mejoras en su comportamiento reológico.

En la figura 3.12 se observan las curvas maestras del módulo complejo correspondientes al asfalto base, la mezcla con 2% de cáscara de semilla de Jatropha y la mezcla con 4% de cáscara de Pistache.

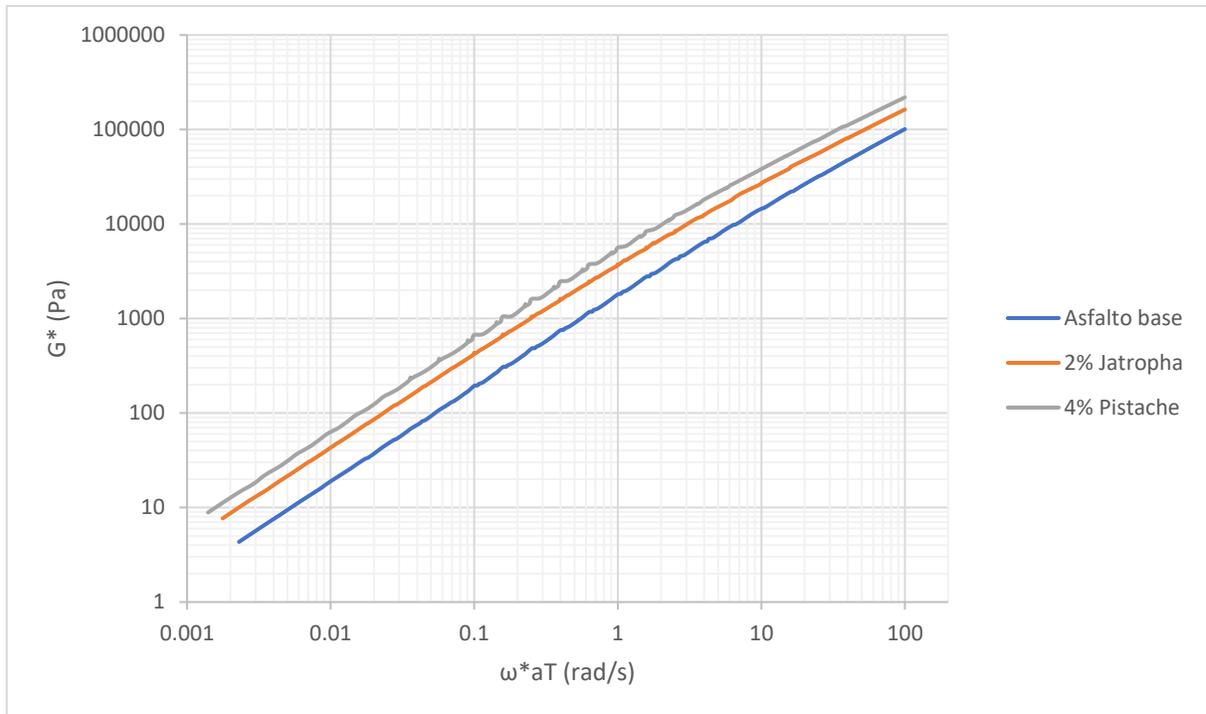


Figura 3.12. Curvas maestras del módulo complejo correspondientes al asfalto base, mezcla modificada con 2% de cáscara de semilla de Jatropha y mezcla modificada con 4% de cáscara de Pistache.

Se observa que el rango de frecuencia resultante de las curvas maestras se incrementó considerablemente, ya que el barrido de frecuencia para la construcción de estas curvas fue de 0.1 a 100 rad/s. En la Figura 3.12 se observa que las curvas correspondientes a las mezclas modificadas se encuentran por encima de la curva del asfalto base, lo cual significa que presentan mayores valores del módulo complejo a lo largo de todo el rango de frecuencia estudiado, siendo la mezcla con mayores valores del módulo complejo la correspondiente a 4% de cáscara de Pistache.

Como se ha mencionado, el módulo complejo brinda una medida de la resistencia a las deformaciones en el asfalto cuando es sometido a esfuerzos, por lo tanto, los asfaltos modificados que se han estudiado presentan una mejor resistencia al ahuellamiento. Este comportamiento se observa a lo largo del todo rango de frecuencias.

En la Figura 3.13 se presentan las curvas maestras para el ángulo de fase, correspondientes al asfalto base, la mezcla modificada con 2% de cáscara de semilla de

Jatropha y la mezcla modificada con 2% de cáscara de Pistache. El ángulo de fase correlaciona las proporciones entre el módulo elástico y el módulo viscoso.

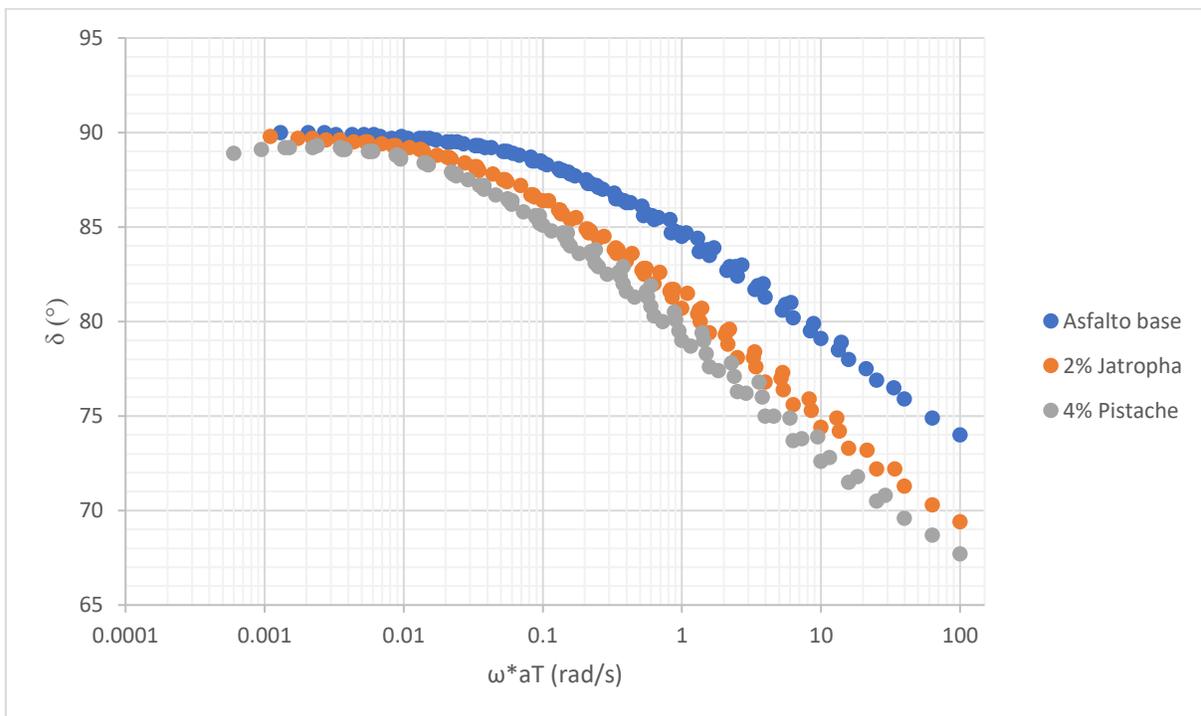


Figura 3.13. Curvas maestras del ángulo de fase correspondientes al asfalto base, mezcla modificada con 2% de cáscara de semilla de Jatropha y mezcla modificada con 4% de cáscara de Pistache.

Se observa en la Figura 3.13 que la adición de cáscara de semilla de Jatropha y de cáscara de Pistache causan un decremento en el ángulo de fase, el cual es más notorio a frecuencias mayores de 0.1 rad/s. Dicha reducción del ángulo de fase representa una mejora en la respuesta elástica del material en comparación con el asfalto sin modificar.

La reducción del ángulo de fase es más notoria en la mezcla modificada con cáscara de Pistache, lo cual lleva a concluir que es la mezcla asfáltica con mayor mejora en su respuesta elástica, en comparación con el asfalto base.

Se observa también en la Figura 3.13 que el asfalto sin modificar alcanza valores del ángulo de fase muy próximos a 90°, lo cual indica que el asfalto ha sufrido una transición de un estado viscoelástico a un estado donde predomina mayormente el comportamiento viscoso o líquido. La mezcla que presenta menores valores del ángulo de fase a bajas frecuencias es

la correspondiente a 4% de cáscara de Pistache, seguida de la mezcla correspondiente a 2% de cáscara de semilla de Jatropha. Este comportamiento indica que se requiere mayor temperatura para lograr la transición del estado viscoelástico de las mezclas modificadas a un estado puramente viscoso o líquido, lo cual se traduce en un rango mayor de temperatura de aplicación del asfalto, en comparación del asfalto puro.

Lo que destaca del análisis de las curvas maestras del módulo complejo y del ángulo de fase es que los resultados indican que el asfalto presenta buenas propiedades elásticas que mejoran su resistencia, en todo el rango de frecuencias evaluado, con lo cual se mejora significativamente la calidad de servicio del asfalto a temperaturas altas.

3.5. Microscopía fluorescente

En las Figuras 3.14 (a-d) y 3.15 (a-d) se presentan las micrografías obtenidas por microscopía de fluorescencia de las mezclas asfálticas modificadas con 2, 4, 6 y 8% de cáscara de semilla de Jatropha Curcas y cáscara de Pistache, respectivamente.

En las micrografías de las figuras, el fondo oscuro representa la matriz asfáltica, mientras que los destellos verdosos están asociados al modificador añadido a la matriz asfáltica.

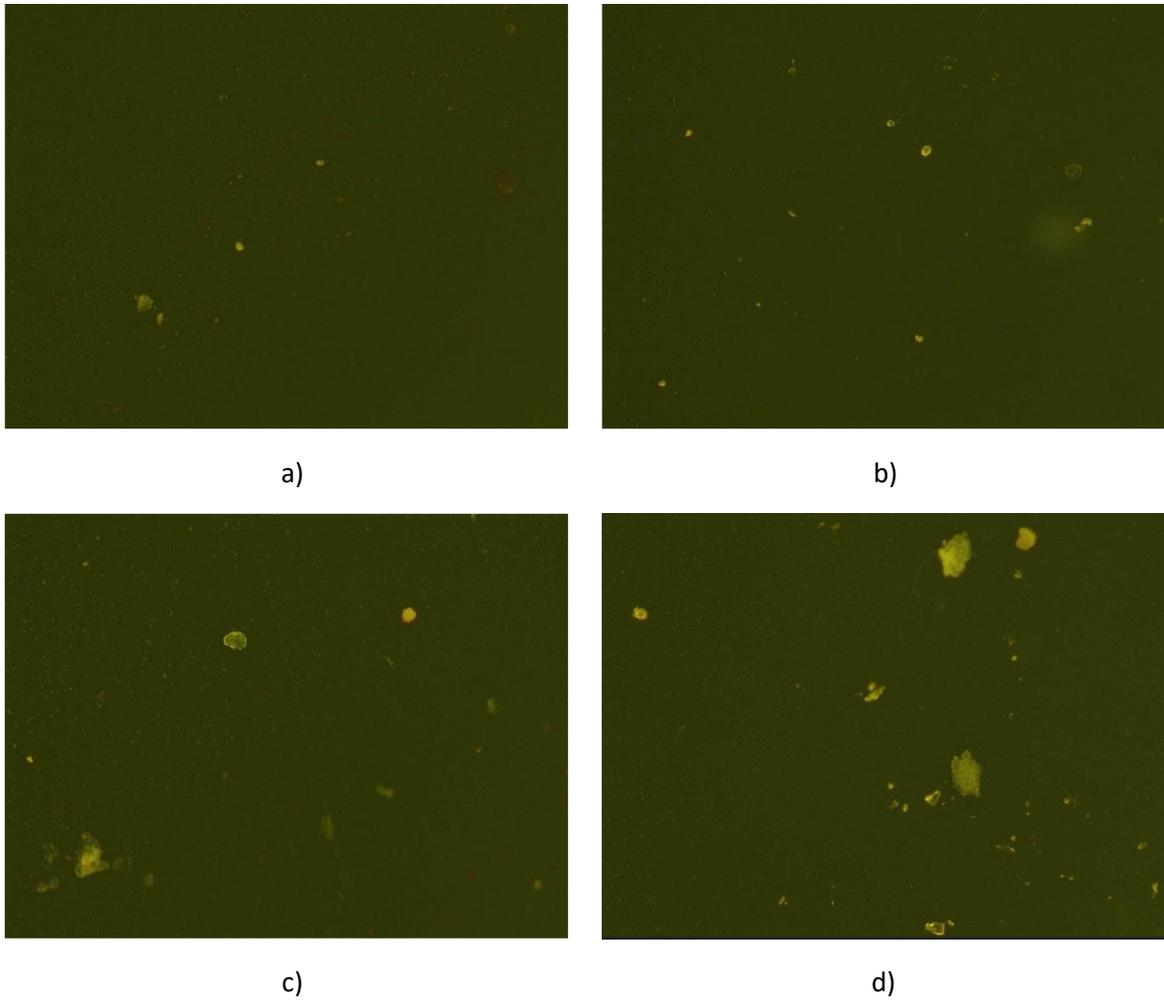


Figura 3.14. Micrografías de las muestras de asfalto modificado con cáscara de semilla de *Jatropha Curcas* al: a) 2%, b) 4%, c) 6% y d) 8%.

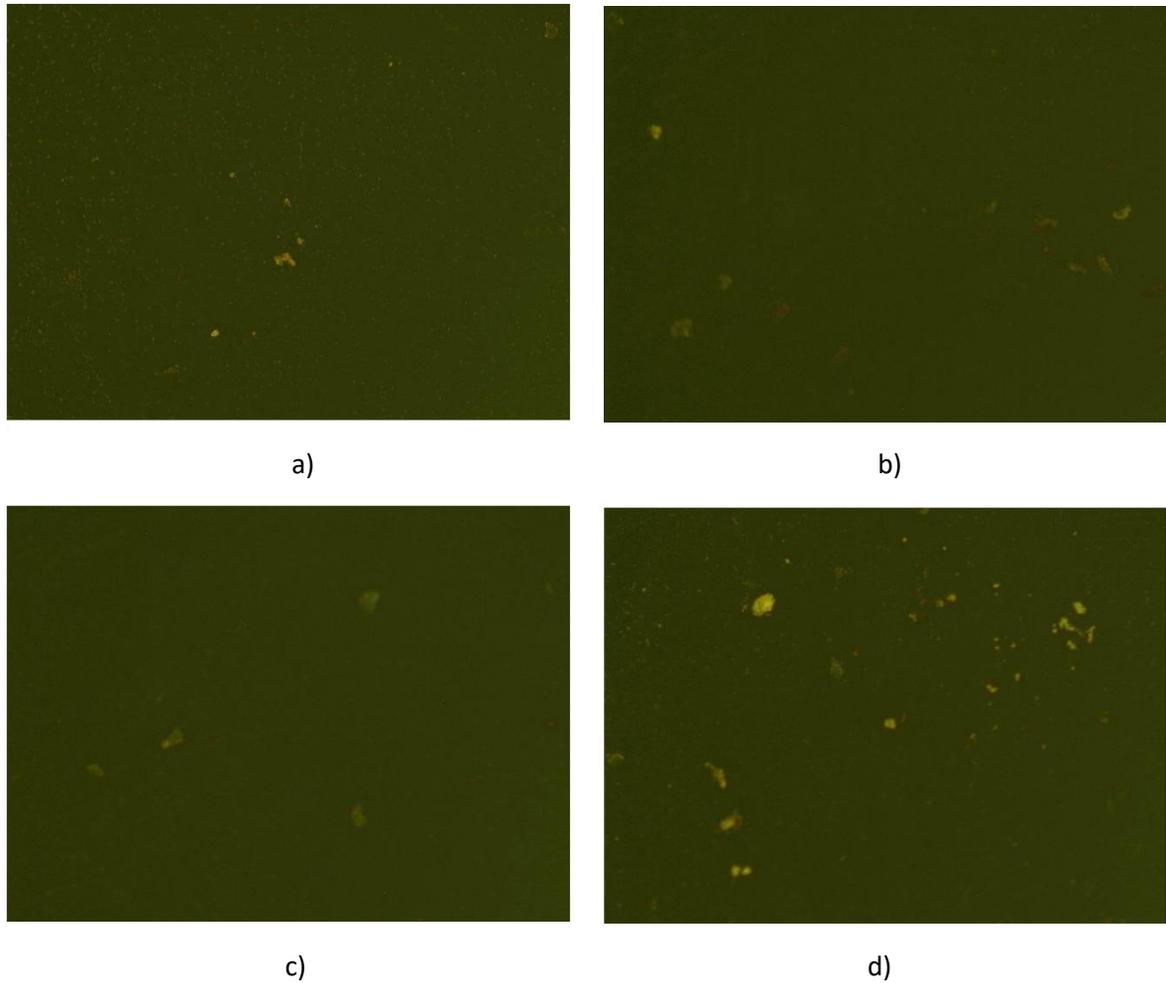


Figura 3.15. Micrografías de las muestras de asfalto modificado con cáscara de Pistache al: a) 2%, b) 4%, c) 6% y d) 8%.

Como se observa en la Figura 3.14, las micrografías a) y b), correspondientes a las mezclas con 2 y 4% de cáscara de semilla de *Jatropha*, muestran menor efecto de fluorescencia, lo cual se relaciona con una dispersión homogénea del modificador en la matriz asfáltica. Estos resultados confirman la compatibilidad existente entre la cáscara de semilla de *Jatropha* con el asfalto discutida en la prueba de separación de fases.

También se observa en la Figura 3.14 que mientras se incrementa la cantidad de modificador en las mezclas, las partículas de la cáscara de semilla de *Jatropha* tienden a unirse y formar agregados de mayor tamaño, lo cuales no se logran dispersar bien a través de la matriz asfáltica.

Esta formación de agregados de mayor tamaño se relaciona con los valores mayores obtenidos en la prueba de separación de fases, correspondientes a las mezclas asfálticas modificadas con 6 y 8% de cáscara de semilla de *Jatropha*.

La buena dispersión de las partículas de modificador puede ser debido al alto contenido de lignina presente en la cáscara de semilla de *Jatropha*, ya que este compuesto es compatible con los compuestos polares presentes en el asfalto.

En la Figura 3.15, la micrografía a), correspondiente a la mezcla modificada con 2% de cáscara de Pistache, presenta menor efecto de fluorescencia, lo cual muestra que es la mezcla con mejor dispersión de modificador a través de la matriz asfáltica. Un efecto similar se observa en la micrografía b), correspondiente a la mezcla asfáltica con 4% de cáscara de Pistache. Esta buena dispersión confirma los valores menores obtenidos en la prueba de separación de fases discutidos previamente en el presente trabajo.

Se observa también en la Figura 3.15 que conforme aumenta la concentración de cáscara de Pistache, las partículas del modificador tienden a unirse y formar agregados de mayor tamaño, tal como en las mezclas con cáscara de semilla de *Jatropha*.

Comparando las Figuras 3.14 y 3.15, se observa que los agregados formados en las mezclas con cáscara de semilla de *Jatropha* son de mayor tamaño a los agregados presentes en las mezclas con cáscara de Pistache. Dado que el contenido de lignina es mayor en la cáscara de semilla de *Jatropha* que en la cáscara de Pistache, el exceso de lignina presente en las mezclas asfálticas puede ser el causante de la formación de agregados de mayor tamaño, lo cual se relaciona con una mayor separación de fases.

3.6. Análisis térmico

En la Figura 3.16 se muestran los termogramas del asfalto, de las partículas de cáscara de semilla de *Jatropha Curcas* y de las mezclas asfálticas modificadas con este tipo de modificador.

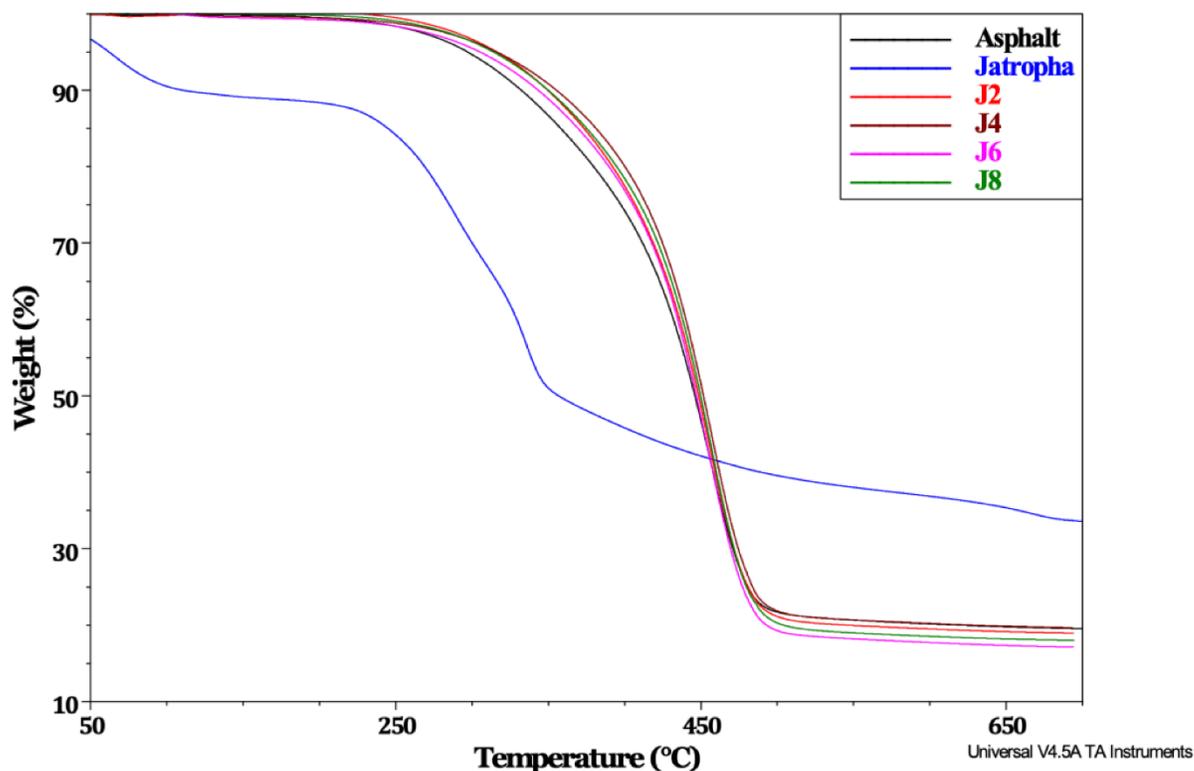


Figura 3.16. Termogramas de asfalto, cáscara de semilla de *Jatropha Curcas* y mezclas asfálticas modificadas con cáscara de semilla de *Jatropha Curcas*.

La cáscara de semilla de *Jatropha* presenta dos etapas principales de descomposición: la primera, alrededor de los 290 °C, la cual corresponde a hemicelulosa y celulosa, y la segunda a 335 °C, la cual corresponde a compuestos de lignina (Sricharoenchaikul et al., 2009).

En la figura 3.16 se observa que las mezclas asfálticas con cáscara de semilla de *Jatropha* presentan una etapa de pérdida de peso de 250 a 500 °C con un residuo cercano a 20% peso. Se ha reportado previamente la descomposición térmica de resinas, aromáticos y algunos asfaltenos en esta región (Bonati et al., 2012).

Se observa que la adición de cáscara de semilla de *Jatropha* en las mezclas asfálticas disminuye la susceptibilidad a la descomposición, siendo la mezcla con 4% de modificador la que presenta menor susceptibilidad. Las mezclas de asfalto modificadas con concentración de 2%, 6% y 8% de cáscara de semilla de *Jatropha* tienen un comportamiento muy similar, siendo la concentración de 4% de modificador el valor crítico para obtener la mejor estabilidad térmica.

El desplazamiento a temperaturas más altas que se observa en los termogramas de las mezclas modificadas en comparación con el termograma del asfalto puro de la Figura 3.16 se puede deber a la interacción de las fracciones polares del asfalto con los compuestos polares de la cáscara de semilla de *Jatropha*, la cual establece fuerzas que previenen la ruptura térmica de los enlaces a temperaturas relativamente menores.

En la Figura 3.17 se observan los termogramas del asfalto, de las partículas de cáscara de Pistache y de las mezclas asfálticas modificadas con cáscara de Pistache.

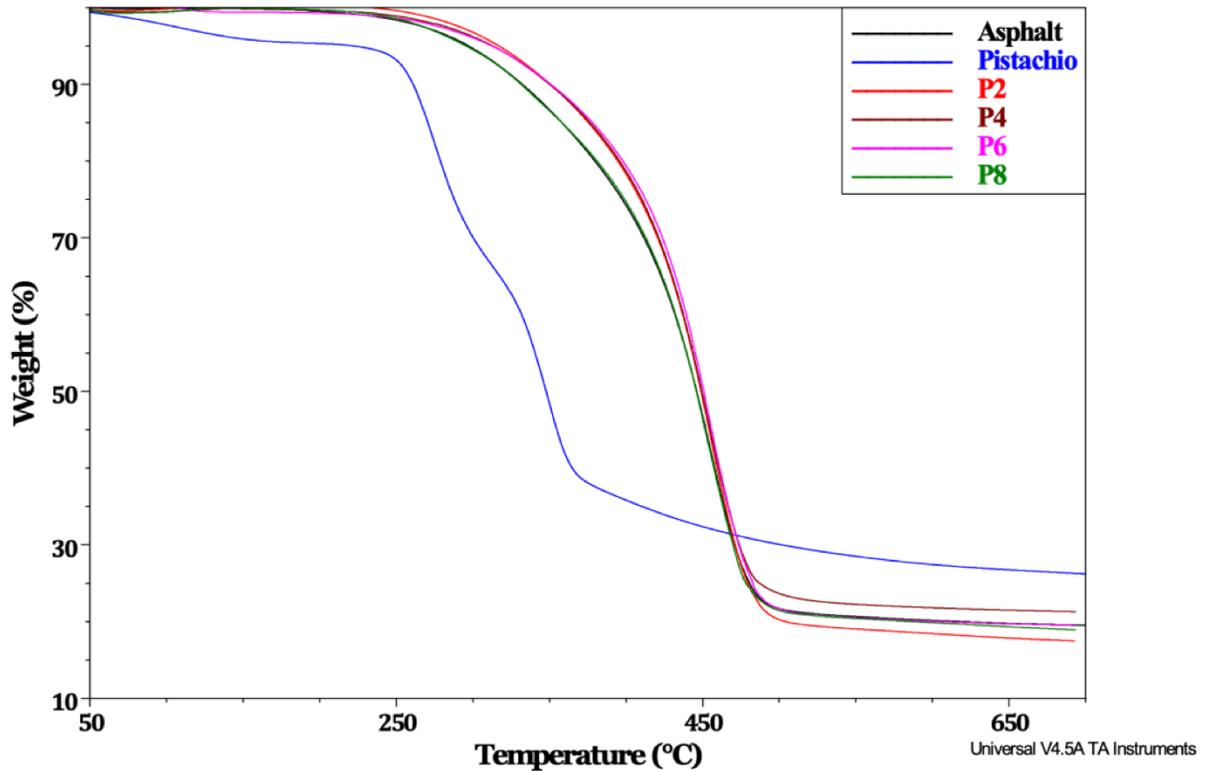


Figura 3.17. Termogramas de asfalto, cáscara de Pistache y mezclas asfálticas modificadas con cáscara de Pistache.

La cáscara de Pistache presenta dos pasos de descomposición principales al igual que la cáscara de semilla de *Jatropha*: el primero a una temperatura alrededor de 270 °C y el segundo a una temperatura cerna a 350 °C. El primer paso es atribuido a la hemicelulosa y celulosa mientras que el segundo es atribuido a la lignina (Açıklan, 2012).

Las mezclas modificadas con 2, 4 y 6% de cáscara de Pistache presentan un comportamiento muy similar entre sí, así como una menor susceptibilidad a la descomposición en comparación al asfalto base. El termograma de la mezcla con concentración de 8% de cáscara de Pistache se sobrepone al del asfalto sin modificar, esto puede ser debido a que la cáscara de Pistache aporte componentes ligeros, que a mayores concentraciones haga más susceptible a la descomposición a la mezcla de asfalto modificado.

En el caso de las mezclas con cáscara de semilla de *Jatropha* no ocurre el efecto antes mencionado, ya que tiene una mayor concentración de lignina en su composición, la cual es

un polímero con un peso molecular elevado y una temperatura de descomposición elevada (Manals-Cutiño et al., 2011).

La estabilidad térmica de las mezclas asfálticas modificadas con cáscara de semilla de *Jatropha* mejora significativamente más que las mezclas correspondientes con cáscara de Pistache. Con los termogramas obtenidos en la Figura 3.17 se puede concluir que la concentración máxima de cáscara de pistache que se puede usar para disminuir la susceptibilidad a la descomposición es de 6%.

CAPÍTULO IV. CONCLUSIONES

Los materiales propuestos como modificadores: cáscara de semilla de *Jatropha curcas* y cáscara de Pistache, demostraron una gran afinidad con el asfalto. La lignina presente en ambas cáscaras ayuda a la interacción de las cáscaras con los componentes aromáticos y polares del asfalto.

Se demostró que la cantidad de modificador empleado para la preparación de mezclas asfálticas en caliente tiene impacto en las propiedades medidas. El tipo de cáscara empleada también tiene un impacto significativo, ya que a pesar de ser tanto la cáscara de semilla de *Jatropha* como la cáscara de Pistache de origen natural y vegetal, su composición química difiere significativamente entre sí, dando características diferentes a las mezclas modificadas con cada uno de estos dos tipos de aditivo.

Las mejoras obtenidas a través de la modificación con ambas cáscaras abren la posibilidad a investigaciones futuras, como la incorporación de algún tipo de polímero sintético durante la preparación de las mezclas asfálticas o la elaboración de compósitos con cáscara de semilla de *Jatropha curcas* y/o cáscara de Pistache.

La gran mayoría de las pruebas evaluadas en las muestras de asfalto modificadas con cáscara de semilla de *Jatropha* y cáscara de Pistache presentaron cambios positivos con respecto a las propiedades del asfalto virgen. Las mejoras de las propiedades condujeron a las siguientes conclusiones:

- **Incremento de la viscosidad rotacional:** La adición de modificador provoca que exista una mayor cantidad de partículas por unidad de volumen. Las partículas en la mezcla asfáltica interactúan entre sí, aumentando la fricción entre las capas subyacentes del fluido. Este fenómeno provoca el aumento de la viscosidad.
- **Incremento de la temperatura de reblandecimiento:** Debido a la adición de las cáscaras como modificadores, compuestos pertenecientes a estas como lo es la lignina dificulta que se produzcan deformaciones viscoelásticas considerables, ya que se requiere suministrar gran cantidad de energía térmica o mecánica par

generar volumen libre y que estas macromoléculas puedan desenmarañarse. Por lo tanto, se percibe una mayor dificultad para que el material se reblandezca o pase a un estado semilíquido.

- **Reducción de la separación de fases:** La compatibilidad entre la cáscara de semilla de *Jatropha* y el asfalto base se observó con los resultados obtenidos en la prueba de separación de fases de la mayoría de las mezclas modificadas. Una mayor compatibilidad se observó con la adición de cáscara de Pistache en todas las mezclas asfálticas preparadas con este modificador, siendo posible obtener una mezcla con un valor en la prueba de separación de fases igual a cero, lo cual se traduce como una gran estabilidad al almacenamiento a altas temperaturas. La proporción de los componentes principales de ambas cáscaras parece ser responsable de la diferencia en los resultados si se comparan los valores obtenidos de las mezclas elaboradas con diferente modificador. El componente que más difiere en proporción es la lignina, estando presente en la cáscara de semilla de *Jatropha* en una cantidad mayor en comparación con el contenido presente en la cáscara de Pistache.
- **Aumento del módulo complejo y disminución de la $\tan \delta$:** Con la caracterización reológica de las mezclas modificadas de asfalto se determinó que la incorporación de la cáscara de semilla de *Jatropha* y la cáscara de Pistache ayudan al aumento del módulo complejo del material, mientras que el valor de la tangente del ángulo de fase disminuyó en todas las mezclas asfálticas preparadas, lo cual indica un mayor comportamiento elástico en comparación con el asfalto sin modificar. De esta manera, adquiere una mayor capacidad de almacenar energía y restringe su tendencia a disiparla. Se concluyó que se requiere menor cantidad de cáscara de semilla de *Jatropha* para obtener resultados similares a los que se obtienen con mayor cantidad de cáscara de Pistache.
- **Buena dispersión del modificador en la matriz asfáltica:** Las micrografías de fluorescencia de las mezclas modificadas permitieron observar una buena dispersión de las partículas de cáscara de semilla de *Jatropha* y cáscara de Pistache

a través de asfalto base en la mayoría de las concentraciones de modificador estudiadas. Las modificaciones al 8% wt de ambas cáscaras mostraron tendencia a formar aglomeraciones entre las partículas, concluyendo que la concentración máxima de este tipo de modificadores es de 6% wt para lograr una buena dispersión a través de toda la matriz asfáltica.

Los resultados obtenidos en el presente trabajo en términos de aplicación práctica del asfalto se traducen en

- Una mayor resistencia del asfalto modificado tanto a las deformaciones permanentes producidas a altas temperaturas, como al agrietamiento a bajas temperaturas.
- Un intervalo mayor de temperatura en el cual el asfalto modificado puede ser empleado como ligante para su uso en pavimentos.
- Un aumento en la tendencia del asfalto a recuperar sus propiedades iniciales cuando es sometido a cargas y esfuerzos, inclusive cuando son de gran magnitud.
- Menores costos de producción de asfaltos modificado, ya que las materias empleadas como modificador son consideradas desechos sin un uso específico dado. Además de reducir costos, se soluciona la problemática de manejo de estos desechos de las semillas, dándoles un posible uso.

Se concluye que los materiales y métodos propuestos para preparar mezclas asfálticas modificadas son funcionales y ofrecen resultados satisfactorios, ya que dan mejoras significativas en las principales propiedades que se desean en los ligantes asfálticos, además de una gran compatibilidad entre las partículas de los modificadores y la matriz asfáltica.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abiola O.S.; Kupolati W.K.; Sadiku E.R.; Ndambuki J.M., (2014), “Utilisation of natural fibre as modifier in bituminous mixes: A review”. *Construction and Building Materials*, volumen 54, pp. 305-312.
- Açıklı, K. (2012). Pyrolytic characteristics and kinetics of pistachio shell by thermogravimetric analysis. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 109(1), 227-235.
- Amiera S.N.; Jaya R.P.; Hassan N.A.; Yaacob H.; Mohd M.K., (2018), “Mechanical performance of asphalt mixture containing nano-charcoal coconut shell ash”, *Construction and Building Materials*, volume 173, pp. 40-48.
- Arabani M.; Tahami S.A., (2017), “Assessment of mechanical properties of rice husk ash modified asphalt mixture”. *Construction and Building Material*, volumen 149, pp. 350-358.
- Arabani, M., & Esmaeli, N. (2020). Laboratory evaluation on effect of groundnut shell ash on performance parameters of asphalt binder and mixes. *Road Materials and Pavement Design*, 21(6), 1565-1587.
- Asphalt Institute, (1982), “Manual del Asfalto”, URMO, España.
- Asphalt Institute, (1995), “Superpave performance, graded asphalt binder specification and testing”. Series No 1 (SP-1) Lexington, Kentucky USA, pp. 6-10, 20-35.
- Becker Y.; Méndez M.P.; Rodríguez Y., (2001), “Polymer Modified Asphalt”. *Visión Tecnológica*, volumen 9, pp. 39-50.
- Bonati, A., Merusi, F., Polacco, G., Filippi, S., & Giuliani, F. (2012). Ignitability and thermal stability of asphalt binders and mastics for flexible pavements in highway tunnels. *Construction and Building Materials*, 37, 660-668.
- Buhari, R., Zabidi, N. F., Abdullah, M. E., Bakar, S. K. A., & Kamarudin, N. H. M. (2016). Rheological behaviour of coconut shell powder modified asphalt binder. *Jurnal Teknologi*, 78(7-3).

- Cárdenas J., Fonseca E., “Modelación del comportamiento reológico de asfalto convencional y modificado con polímero reciclado, estudiada desde la relación viscosidad-temperatura”, *Revista EIA* 12 (2009) 125-137.
- Caro S.; Vega N.; Husserl J.; Alvarez A.E., (2016), “Studying the impact of biomodifiers produced from agroindustrial wastes on asphalt binders”. *Construction and Building Material*, volume 126, pp. 369-380.
- Do Vale A.C.; Casagrande M.D.; Barbosa J., (2014), “Behaviour of natural fibre in stone matrix asphalt using two design methods”. *Journal of Materials in Civil Engineering*, volumen 26, pp. 457-465.
- Figueroa Infante A.S., Reyes Lizcano F.A., “Análisis de un asfalto modificado con icopor y su incidencia en una mezcla asfáltica densa en caliente”, *Revista Ingeniería e Investigación* 27 (2007) 5-15.
- Gao J.; Wang H.; You Z.; Mohd M.R.; Lei Y.; Irfan M., (2018), “Rheological Behavior and Sensitivity of Wood-Derived Bio-Oil Modified Asphalt Binders”. *Applied Sciences*, volumen 8, p. 919.
- García, F. J. V., Romero, M. A. R., & Caravaca, I. B. (1999). “Aspectos básicos del cultivo del pistachero: situación, problemática y perspectivas”.
- Heshmat, A., (1995), “Polymer modifiers for improved performance of asphalt mixture”, Texas Transportation Institute, Texas.
- <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC/>
- Jeffry, S. N. A., Jaya, R. P., Hassan, N. A., Yaacob, H., Mirza, J., & Drahman, S. H. (2018). Effects of nanocharcoal coconut-shell ash on the physical and rheological properties of bitumen. *Construction and Building Materials*, 158, 1-10.
- Jongschaap, R. E. E., Corré, W. J., Bindraban, P. S., & Brandenburg, W. A. (2007). “Claims and facts on *Jatropha curcas* L”.

- Kang, Y., Song, M., Pu, L., & Liu, T. (2015). Rheological behaviors of epoxy asphalt binder in comparison of base asphalt binder and SBS modified asphalt binder. *Construction and Building Materials*, 76, 343-350.
- Kanojia A.; Jain S.K, (2017), “Performance of coconut shell as coarse aggregate in concrete”. *Construction and Building Materials*, volumen 140, pp. 150-156.
- Kennedy, T. W., Huber, G. A., Harrigan, E. T., Cominsky, R. J., Hughes, C. S., Von Quintus, H., & Moulthrop, J. S. (1994). Superior performing asphalt pavements (Superpave): The product of the SHRP asphalt research program.
- Kumar P.; Sikdar P.K.; Bose S.; Chandra S., (2004), “Use of jute fibre in stone matrix asphalt”. *Road Material and Pavement Design*, volumen 5, pp. 239-249.
- Manals-Cutiño E.; Penedo-Medina M.; Giralt-Ortega G., (2011) *Thermogravimetric and Thermal Analysis Differential Different Vegetable Biomasses*. Universidad de Oriente, pp. 180-190
- Múnera, J. C., & Ossa, E. A. (2014). “Estudio de mezclas binarias Asfalto-Polímero”. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, (70), 18-33.
- Nciri N.; Shin T.; Lee H.; Cho N, (2018), “Potential of Waste Oyster Shells as a Novel Biofiller for Hot-Mix Asphalt”, *Applied Sciences*, volumen 8, p. 415.
- Pan H.; Zeng M.; Tian Z. Zhu Y., (2016), “Aging Effects on Performance of Asphalt Binder Modified with Bioasphalt”. *Highway Engineering*, volumen 41, pp. 28-32.
- Pérez I.; Rodríguez A.M.; Carvalho J.; Alves P.A., (2019), “Use of lignin biopolymer from industrial waste as bitumen extender for asphalt mixture”. *Journal of Cleaner Production*, volumen 220, pp.87-98.
- Pérez, I., Pasandín, A. R., Pais, J. C., & Pereira, P. A. (2019). Feasibility of using a lignin-containing waste in asphalt binders. *Waste and Biomass Valorization*, 1-14.
- Rodríguez, F. A. W. “Análisis de pavimento asfáltico modificado con polímero”. Valdivia-Chile: Universidad Austral de Chile, 16 (2008).

- Sricharoenchaikul, V., & Atong, D. (2009). Thermal decomposition study on *Jatropha curcas* L. waste using TGA and fixed bed reactor. *Journal of analytical and applied Pyrolysis*, 85(1-2), 155-162.
- Subiaga, A. “El estado del arte de medidas de consistencia de los asfaltos para pavimentación”. Argentina. Recuperado de: http://lemac.frlp.utn.edu.ar/wpcontent/uploads/2011/12/2005_Medidas-de-Consistencia-de-Asfaltos_XIV-C-Argentino-Vialidad-y-Transito_noPW.pdf. (2011).
- Yang X.; You Z.; Dai Q., (2013), “Performance Evaluation of Asphalt Binder Modified by Bio-oil Generated from Waste Wood Resource”. *International Journal of Pavement Research and Technology*, volume 6, pp. 431-439.
- Yildirim Y., (2007), “Polymer modified asphalt binders”. *Construction and Building Materials*, volumen 21, pp. 66-72.
- Zhang, R., Wang, H., Jiang, X., You, Z., Yang, X., & Ye, M. (2018). Thermal storage stability of bio-oil modified asphalt. *J. Mater. Civ. Eng*, 30(4), 04018054.