

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**



**TESIS**

**REVOLUCIÓN DEL COMPORTAMIENTO REOLÓGICO  
DE EMULSIONES ASFÁLTICAS"**

**PRESENTA**

**SERGIO SERMENT MORENO**

**PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA  
INGENIERÍA MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES**

**SEPTIEMBRE, 2015**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA  
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



**TESIS**

**REVOLUCIÓN DEL COMPORTAMIENTO REOLÓGICO  
DE EMULSIONES ASFÁLTICAS"**

**PRESENTA**

**SERGIO SERMENT MORENO**

**PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA  
INGENIERÍA MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES**

**SEPTIEMBRE, 2015**



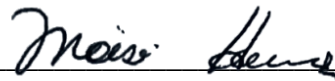
# UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

## FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

### SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

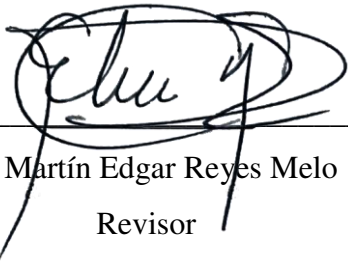
Los miembros del Comité de Tesis recomendamos que la tesis **“Evolución de las propiedades reológicas de emulsiones asfálticas”**, realizada por el alumno Sergio Serment Moreno con número de matrícula **1337326**, sea aceptada para su defensa como opción al grado de Maestro en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con Especialidad en Materiales.

El comité de tesis:



Dr. Moisés Hinojosa Rivera

Asesor



Dr. Martín Edgar Reyes Melo

Revisor



Dr. Pedro Leobardo Valdés Tamez

Revisor

Vo. Bo.



Dr. Simón Martínez Martínez

Subdirector de Estudios de Posgrado

San Nicolás de los Garza, Nuevo León, Septiembre 2015

**A mis amadas esposa e hija.**

# Índice general

<b>Agradecimientos</b>	<b>I</b>
<b>Resumen</b>	<b>II</b>
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
<b>2. Marco teórico</b>	<b>5</b>
2.1. Asfalto . . . . .	5
2.1.1. Historia: . . . . .	5
2.1.2. Definición: . . . . .	6
2.1.3. Composición química: . . . . .	7
2.1.4. Asfalto, un sistema coloidal: . . . . .	9
2.1.5. Mezclas asfálticas: . . . . .	11
2.1.6. Asfaltos modificados: . . . . .	13
2.2. Emulsiones . . . . .	15
2.2.1. Emulsión: . . . . .	15
2.2.2. Emulsionantes: . . . . .	16
2.2.3. Estabilidad de las emulsiones: . . . . .	18
2.2.4. Interacciones en una emulsión: . . . . .	20
2.2.5. Teoría DLVO: . . . . .	23
2.2.6. Ruptura de una emulsión: . . . . .	24
2.3. Emulsiones asfálticas . . . . .	28
2.3.1. Historia: . . . . .	28

2.3.2.	Componentes y formulación: . . . . .	30
2.3.3.	Clasificación y nomenclatura: . . . . .	31
2.3.4.	Ruptura y curado: . . . . .	32
2.4.	Reología . . . . .	34
2.4.1.	Introducción: . . . . .	34
2.4.2.	Elasticidad: . . . . .	34
2.4.3.	Viscosidad: . . . . .	38
2.4.4.	Viscoelasticidad: . . . . .	40
2.4.5.	Principio de superposición tiempo temperatura (TTPS): . . .	43
2.4.6.	Mediciones reológicas en emulsiones . . . . .	45
<b>3.</b>	<b>Estado del Arte</b>	<b>47</b>
<b>4.</b>	<b>Hipótesis y Objetivos</b>	<b>54</b>
4.1.	Hipótesis . . . . .	54
4.2.	Objetivos . . . . .	54
4.2.1.	Objetivo general: . . . . .	54
4.2.2.	Objetivos específicos: . . . . .	54
<b>5.</b>	<b>Desarrollo Experimental</b>	<b>56</b>
5.1.	Proyecto general . . . . .	56
5.2.	Materiales y métodos . . . . .	57
5.2.1.	Emulsiones . . . . .	57
5.2.2.	Control de calidad . . . . .	57
5.2.3.	Curado controlado . . . . .	60
5.2.4.	Reómetro de corte dinámico . . . . .	60
5.3.	Procedimiento . . . . .	61

<b>6. Resultados y discusión</b>	<b>63</b>
6.1. Pruebas de control de calidad . . . . .	63
6.2. Barridos de frecuencia . . . . .	64
6.2.1. Construcción de curvas maestras . . . . .	64
6.2.2. Temperatura de curado 30°C . . . . .	65
6.2.3. Temperatura de curado 40°C . . . . .	72
6.2.4. Temperatura de curado 50°C . . . . .	77
6.2.5. ECL60-90PL . . . . .	79
6.2.6. ECL60-90PS . . . . .	80
<b>7. Conclusiones y trabajo futuro</b>	<b>84</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>102</b>
<b>Índice de figuras</b>	<b>112</b>
<b>Índice de tablas</b>	<b>119</b>

# Agradecimientos

*Gracias a Dios por la oportunidad de cursar un posgrado y culminarlo con el presente trabajo.*

*A mi hija Emma y mi esposa Karla, son mi inspiración y mi motivo. A mi hermano, su esposa y mi sobrino por su fé y apoyo incondicional.*

*A la FIME y la UANL por permitir la realización del presente proyecto. Al CONACYT por brindarme las facilidades y el soporte para la obtención de este grado. Y a mis asesores el Dr. Moisés Hinojosa y el Dr. Edgar Reyes, quienes sin su directriz y acertados consejos esto no hubiera sido posible.*

*A los ingenieros Rosita Martínez y Luis Cruz de SEM Materials México por colaborar en la presente investigación. A los ingenieros Raymundo Benítez, César Álvarez y Raúl Güitrón y a todo el personal de QuimiKao por compartir su vasto conocimiento en el tema y permitirme visitar y aprender dentro de sus instalaciones.*

*A Proyectos Asesoría y Control de Calidad de Obras Civiles S.A. de C.V. y a la Secretaría de Comunicaciones y Transportes por permitir el desarrollo del presente proyecto en sus laboratorios.*

*A los ingenieros Pablo F. Anaya Gómez y Rubén López Lara, por su consejo y aliento.*

*Al Ing. Vinicio A. Serment, por inspirarme, alentarme, apoyarme y por compartir conmigo este apasionante mundo de las vías terrestres, gracias papá. Y a Rosa María Moreno por ser la piedra angular de mi desarrollo y formación personal y profesional, gracias mamá.*

# Resumen

Los sistemas de caminos son la base para el desarrollo de cualquier civilización. La red de carreteras de un país es probablemente su activo más importante, por lo que resulta primordial encontrar tecnologías sustentables para la conservación y el crecimiento de dicha red carretera. Las emulsiones asfálticas son una alternativa sustentable y poseen una amplia gama de aplicaciones en temas de construcción y conservación de vías terrestres. La ruptura de una emulsión asfáltica es un proceso complejo ya que involucra diferentes fenómenos que ocurren simultáneamente. Este trabajo estudia el proceso de ruptura de las emulsiones asfálticas mediante el análisis de mediciones experimentales de su comportamiento reológico. Se sometieron tres emulsiones distintas a un proceso de curado a temperatura controlada a tres temperaturas distintas (30, 40 y 50°C) durante diez días. Para cada emulsión estudiada, las mediciones experimentales se llevaron a cabo cada 24 horas, utilizando para tal efecto un reómetro de corte dinámico AR550 en un intervalo de frecuencias de 0.1 a 40Hz a 30, 40 y 50°C; con estos datos experimentales se procedió a construir una curva maestra para lo cual se asumió que el principio de superposición tiempo-temperatura se cumple. Se graficaron los valores de  $G'$  y  $G''$  vs frecuencia para observar la aparición del punto de gel. Se eligieron cuatro frecuencias distintas (0.03981, 0.3981, 3.696 y 39.96) y se graficaron los valores de  $\ln |G^*|$  con respecto al tiempo de curado para cada emulsión para cada temperatura de curado y se ajustaron las curvas a un modelo empírico. Finalmente se calcularon valores de  $\ln |G^*|$  utilizando el modelo obtenido y se compararon con los valores obtenidos experimentalmente. Los resultados obtenidos

sugieren que es posible el uso de este modelo predictivo para determinar el tiempo de curado necesario para la utilización de las emulsiones asfálticas.



# Capítulo 1

## Introducción

El presente trabajo surge dentro del marco de cooperación entre las empresas SemMaterials México<sup>TM</sup> y Proyectos Asesoría y Control de Calidad de Obras Civiles S.A. de C.V. y la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica y el Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología de la Universidad Autónoma de Nuevo León. Como lo dijo el expresidente de los EEUU John F. Kennedy: “No es nuestra riqueza la que construyó nuestros caminos, sino nuestros caminos los que construyeron nuestra riqueza”. Los sistemas de caminos son uno de los pilares para el desarrollo económico y social de la civilización moderna. Durante las últimas décadas el transporte por este medio ha experimentado un aumento en la tasa de vehículos y de las cargas por eje, además de haberse incrementado el nivel de demanda exigiendo mejores estándares de confort, seguridad, sustentabilidad y un menor impacto ambiental.

En México el transporte carretero es el medio más importante en el rubro de pasajeros y carga movilizados a lo largo del territorio nacional. La red carretera es considerada por expertos, como el Dr. Juan José Potti presidente de la Asociación Española de Fabricantes de Mezclas Asfálticas, como el activo más importante de un país. No tiene sentido dejar que los activos se devalúen por no tener en posición los sistemas apropiados para proteger y conservar los pavimentos de las carreteras. Por lo tanto se comprende la trascendencia estratégica que representa para la economía del

país la conservación de la infraestructura y la necesidad de incrementar su longitud.

Es común que hoy en día las personas se confundan y crean que los términos pavimentos, asfalto, mezcla asfáltica y concreto asfáltico significan lo mismo y resulta primordial para el presente trabajo esclarecer las diferencias.

**Asfalto:** Al inicio del capítulo dos del presente trabajo se presenta una definición y una descripción profunda acerca del asfalto. Sin embargo, de manera general se puede definir como un material derivado del petróleo comúnmente utilizado como ligante en la fabricación de mezclas asfálticas para pavimentación.

**Mezcla asfáltica:** Una mezcla asfáltica es un material compuesto, formado por agregados pétreos dispersos en una matriz de asfalto que actúa como ligante. Estos agregados pétreos son de origen mineral y poseen estructura cristalina; algunos ejemplos son la caliza, el granito y el basalto. Estos agregados forman el esqueleto de la mezcla y proveen la textura superficial deseada para el paso de los vehículos. Deben ser producto de trituración y poseer una forma lo más cúbica posible, con el objetivo de que se genera fricción interna al estar en contacto unos con otros. El asfalto es el responsable de mantener unidos los agregados pétreos y de brindar flexibilidad y recuperación elástica a la mezcla. Normalmente una mezcla asfáltica está formada aproximadamente de 95 %p/p de agregados pétreos y 5 %p/p de asfalto, sin embargo, el costo del asfalto normalmente representa más de la mitad del costo de la mezcla.

**Pavimento:** En general, se puede definir como una base horizontal colocada sobre suelo natural que funciona como superficie de circulación para personas y vehículos y puede estar constituido por diferentes capas de diferentes materiales. Por ejemplo: (1) material de préstamo, de bancos de explotación o de desasolve de río; (2) agregado pétreo producto de trituración, a menudo con adiciones de alrededor del 3 %p/p de cemento Portland o del 3 al 4 %p/p de asfalto para las capas intermedias y (3) concreto hidráulico o mezcla asfáltica con agregados resistentes al pulimento como el

granito, para las capas superficiales. Existen principalmente dos tipos de pavimentos: (a) *Rígidos*: Aquellos contruidos a partir de concreto hidráulico y (b) *Flexibles*: Aquellos contruidos a partir de mezcla asfáltica.

Existen tres tipos de mezclas asfálticas utilizadas para la construcción de pavimentos: mezclas calientes, tibias y frías. Hasta el día de hoy las mezclas calientes son las más utilizadas y estudiadas y se fabrican elevando la temperatura del asfalto para disminuir su viscosidad hasta el punto en que pueda ser mezclado con los agregados pétreos. Las mezclas tibias pueden fabricarse usando solventes que disminuyen la viscosidad del asfalto o por medio del uso de asfalto espumado. Por último las mezclas frías son fabricadas a partir de emulsiones asfálticas que permiten el mezclado con los agregados pétreos a temperatura ambiente.

Las mezclas frías presentan importantes ventajas en comparación con las mezclas calientes y tibias. De acuerdo al protocolo PA-EA 03/2011 [1] acerca de procedimientos de fabricación, aplicación y control de calidad de emulsiones asfálticas publicado por la AMAAC (Asociación Mexicana del Asfalto A.C.), se ha comprobado que es posible reducir el consumo energético y la emisión de gases de efecto invernadero en la construcción y mantenimiento de pavimentos. Las mezclas frías también representan una alternativa más segura para los trabajadores de la construcción. Además, las mezclas calientes envejecen el asfalto durante su producción, fragilizándolo y reduciendo su tiempo de vida útil, lo que no ocurre con las mezclas frías.

A pesar de sus ventajas, el uso de emulsiones asfálticas ha disminuido en nuestro país, debido principalmente a la falta de normativa y conocimiento sobre las mismas. Una de las desventajas del uso de emulsiones asfálticas es que requieren un tiempo finito de curado, generando retrasos en el proceso constructivo. Los métodos utilizados actualmente para clasificar y medir los tiempos de ruptura de las emulsiones no presentan correlación alguna con el proceso que ocurre en campo. Es por esto que

se presenta un estudio acerca del cambio de las propiedades reológicas de tres emulsiones de asfalto, producto del proceso de ruptura de las mismas, al ser sometidas a condiciones controladas de curado.

# Capítulo 2

## Marco teórico

### 2.1. Asfalto

#### 2.1.1. Historia:

El registro más antiguo encontrado hasta la fecha del asfalto data del año 180,000 AC en Siria, donde se utilizó asfalto natural para adherir herramientas de pedernal a su mango [2]. Así mismo el asfalto también fue utilizado en medicina como remedio a diferentes enfermedades (tracoma, lepra, asma, eczema, entre otras), como desinfectante y como insecticida. En el antiguo Egipto también fue usado en el proceso de embalsamamiento [3].

Con el establecimiento de las primeras civilizaciones, la humanidad se vio en la necesidad de establecer vías de comunicación para intercambiar entre regiones los productos necesarios para subsistir. Probablemente el primer invento en revolucionar el transporte fue la rueda, con la cual se facilitó el traslado en tamaño y volumen; pero a su vez estableció la necesidad de contar con caminos con menos obstáculos y una superficie más uniforme y firme para hacer más eficientes los traslados [4].

La primera mención del uso de asfalto en la construcción de caminos data del reinado de Nabopolassar en Babilonia (625-604A.C.). Se construyeron caminos a base de ladrillos y losas de piedra usando asfalto como mortero. Sin embargo el asfalto cayó en desuso en la construcción de los pavimentos hasta principios del siglo XIX.

La caída en el uso de asfalto natural comenzó en la década de 1910 con el advenimiento de las técnicas de destilación al vacío que permitieron la obtención de asfalto a partir del petróleo crudo. Hoy en día el asfalto usado en la pavimentación es exclusivamente obtenido como residuo de la destilación del petróleo [5].

A principios del siglo XX se aplicó por primera vez una mezcla asfáltica en el Zócalo de la ciudad de México y algunas calles del centro que fueron pavimentadas con bloques comprimidos de mezcla asfáltica importados de Europa. Posteriormente se realizaron trabajos utilizando diferentes técnicas de pavimentación. Fue hasta el año 1934 que se fundó el primer laboratorio para el estudio de pavimentos en México; su finalidad era estudiar y controlar los materiales utilizados en esa época, en especial, los materiales asfálticos. A partir de esta fecha comenzaron a crearse pequeñas plantas de mezcla asfáltica en México y para 1960 ya existían más de 40 plantas. Hoy en día, en busca de la rentabilidad, las empresas constructoras tienden a sacrificar la calidad de las mezclas asfálticas. Sin embargo, la demanda de nuevas técnicas, equipos y materiales para la construcción de vías terrestres modernas comienza a crecer [6]. Han transcurrido apenas 79 años desde que se fundó el primer laboratorio para el estudio de materiales para pavimentación en México, se han realizado grandes avances, pero a su vez se han divisado grandes retos en el estudio de los materiales asfálticos.

### **2.1.2. Definición:**

Se han propuesto diferentes definiciones para describir al asfalto, algunos opuestas y otras científicamente incorrectas [7–9]. Sin embargo de manera general y poco precisa, definiremos al asfalto como un material de comportamiento viscoelástico formado por un sistema coloidal de hidrocarburos, residuo de la destilación del petróleo y principalmente utilizado en la construcción de vías terrestres.

### 2.1.3. Composición química:

El asfalto se comporta como un material mecánicamente flexible, con una densidad de alrededor de  $1.025 \text{ g/cm}^3$  a temperatura ambiente, como un material frágil a temperaturas bajas (entre  $-30$  y  $-5^\circ\text{C}$  aproximadamente) y como un fluido viscoso a altas temperaturas (aproximadamente mayores a  $100^\circ\text{C}$ ) [10]. El comportamiento viscoelástico del asfalto está relacionado con su composición química, como sucede en todos los materiales.

La composición del asfalto puede ser abordada desde dos puntos de vista diferentes: (1) desde el punto de vista de las especies químicas que típicamente componen un asfalto vírgen y (2) de acuerdo a las fracciones que pueden ser separadas por técnicas cromatográficas. De esta manera podemos clasificar a las especies químicas presentes en el asfalto de acuerdo meramente a su naturaleza y de acuerdo a su peso molecular.

A nivel molecular, la mayor parte de la masa del asfalto es una mezcla de varios tipos de hidrocarburos de alto peso molecular, mayores a  $500 \text{ g/mol}$ . En esta mezcla podemos encontrar especies químicas alifáticas (Figura 2.1a), aromáticas (Figura 2.1b) y especies con una parte alifática y una parte aromática (Figura 2.1c)

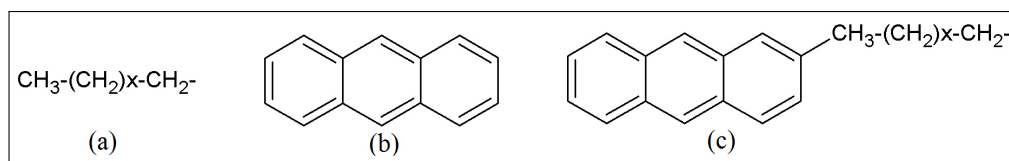


Figura 2.1: Ejemplos de especies (a) alifáticas, (b) aromáticas y (c) mezclas de alifáticas y aromáticas, presentes en el asfalto.

Adicionalmente podemos encontrar heteroátomos como el nitrógeno en forma de piridinas, (Figura 2.2a) el azufre en forma de benzotiofenos (Figura 2.2b) y el oxígeno (Figura 2.3) en forma de cetonas, ácidos carboxílicos, fenoles y anhídridos. También existen en menores cantidades algunos metales como vanadio, níquel y hierro, que normalmente se encuentran en compuestos organometálicos [11].

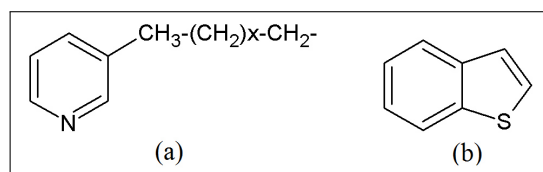


Figura 2.2: Ejemplos de heteroátomos presentes en el asfalto: (a) piridinas y (b) benzotiofenos.

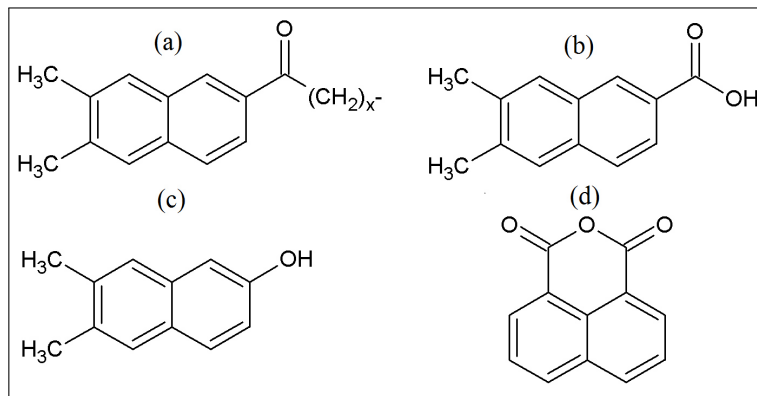


Figura 2.3: Ejemplos de especies que contienen oxígeno presentes en el asfalto: (a) cetonas, (b) ácidos carboxílicos, (c) fenoles y (d) anhídridos.

La primera separación del asfalto en sus componentes fue realizada por Bous-singault en 1836. Él obtuvo un 85% en peso de una fracción destilable, a la que llamó petroleno (hoy conocida como maltenos) y un 15% en peso de fracción sólida a la que llamó asfalteno. Con el avance de las técnicas cromatográficas, fue posible la separación de la fracción llamada maltenos en sus diferentes componentes. En función de este método, la composición del asfalto según las fracciones obtenidas hoy se conocen como SARA (saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos). En la Tabla 2.1 se muestran el nombre, el porcentaje en peso que representan en el asfalto, una breve descripción de su naturaleza química, la temperatura de transición vítrea y el peso molecular promedio (P.M.P.) de las fracciones que constituyen el asfalto [5]. En el caso de la  $T_g$  de las resinas, no se sabe aun si presenta una, mientras que los asfaltenos no muestran ninguna transición térmica en el intervalo de temperatura normalmente investigado que llega hasta  $200^\circ\text{C}$  [12].



Tabla 2.1: Fracciones que componen al asfalto (SARA)

Fracción	%p/p	Descripción	T <sub>g</sub> °C	P.M.P. (g/mol)
Saturados	5-15	Estructuras ramificadas y cadenas lineales largas de hidrocarburos. De carácter alifático. Pueden poseer algunas moléculas de <i>n</i> -alcanos capaces de cristalizar (0-15 %).	-70	600
Aromáticos	30-45	También conocidos como aromáticos naftenos. Son moléculas de carácter alifático con algunas fracciones aromáticas. Son, junto con las resinas, los constituyentes más abundantes del asfalto.	-20	800
Resinas	30-45	Fracción aromática polar que juega un papel crucial en la estabilidad del asfalto, ya que actúa como estabilizador de los asfaltenos. De composición similar a los asfaltenos pero con menor peso molecular.	N/A	1100
Asfaltenos	5-20	El contenido de asfaltenos afecta en gran medida a las propiedades del asfalto, cuanto mayor sea el contenido de asfaltenos, más rígido se comportará el asfalto. Son la fracción más estudiada debido a su influencia sobre el comportamiento mecánico del asfalto. Están formados básicamente de moléculas aromáticas.	N/A	800-3500

#### 2.1.4. Asfalto, un sistema coloidal:

Conocer la composición química del asfalto es de vital importancia, sin embargo, no es suficiente para entender su comportamiento, ya que son las interacciones entre las moléculas de las diferentes “fracciones” del asfalto las que definen su comportamiento mecánico.

Dado que los asfaltenos están formados por anillos aromáticos condensados, sus moléculas planares son capaces de formar un arreglo de tipo grafito de corto alcance [13]. Dichos anillos aromáticos forman agregados de entre 2 y 5nm de tamaño característico. Además de eso, el análisis tanto de dispersión de rayos X como de neutrones de ángulo bajo, confirman que los asfaltenos presentes en solventes orgánicos, petróleo crudo y asfalto tienden a formar micelas [14–16].

Como se mencionó anteriormente (Tabla 2.1), las resinas actúan como agentes surfactantes o emulsionantes naturales en el asfalto y logran estabilizar y dispersar los agregados de asfaltenos. Dicho mecanismo de estabilización, así como la estructura propia de las micelas, aun están siendo investigados. Entonces, podemos pensar en el asfalto como un sistema coloidal de agregados de asfaltenos estabilizados por resinas, dispersos en una matriz de saturados y aromáticos. Un coloide es un sistema de dos fases donde una de las fases esta dispersa en la otra y el tamaño de las partículas de la fase dispersa es de 1 a 1000nm [17, 18].

Algunos estudios relacionan la viscoelasticidad del asfalto con su estructura y sugieren que las micelas de asfaltenos presentan movimiento browniano al superar una temperatura suficientemente alta [5, 19]. El movimiento browniano es el movimiento aleatorio que presentan algunas partículas suspendidas en un fluido. Esta difusión browniana logra explicar el incremento en la conductividad eléctrica del asfalto al aumentar su temperatura [20].

El fenómeno denominado “transición” vítrea se puede entender como una restricción en el movimiento de las moléculas cuando la temperatura desciende, que se ve reflejado en el endurecimiento y la fragilización del material. Sin embargo, este fenómeno no se considera una transición termodinámica, ya que en realidad no se presenta un cambio de fase o estado de agregación. Estudios previos han revelado que el asfalto presenta una temperatura de transición vítrea muy similar a la de la fracción aromática que lo compone [21]. Al vitrificar la fracción aromática, se restringen los movimientos de las moléculas de saturados y de los agregados de asfaltenos estabilizados por resinas.

Debido a su estructura coloidal, el asfalto experimenta dos “transiciones” al variar su temperatura: (1) Al enfriarse desde temperaturas mayores a aproximadamente 135°C, el asfalto pasa gradualmente de comportarse como un fluido viscoso a compor-

tarse más como un material huloso. Esto se debe al cese del movimiento browniano de los agregados de asfaltenos. (2) Al seguir enfriándolo hasta temperaturas por debajo de los  $-20^{\circ}\text{C}$ , el asfalto pasa de comportarse como un material huloso a comportarse como un sólido elástico debido principalmente a la vitrificación de la fracción aromática.

Al calentar el asfalto por encima de la temperatura ambiente o al estar expuesto a la intemperie por un periodo prolongado de tiempo, los componentes más ligeros (principalmente saturados) se liberan al ambiente, lo que provoca una disminución de la movilidad molecular, incrementando la viscosidad del asfalto. Paralelo a la pérdida de saturados, ocurre la oxidación de algunas moléculas presentes en el asfalto, aumentando así la cantidad de moléculas polares. Al aumentar la cantidad de moléculas polares, aumentan las interacciones de atracción dipolo-dipolo, dipolo-dipolo inducido y de dispersión de London [11, 18]. Estas atracciones derivadas de la polaridad eléctrica de las moléculas también restringen la movilidad molecular y provocan que el asfalto pierda flexibilidad. A este proceso ocasionado por efectos de la temperatura y el medio ambiente, se le conoce como envejecimiento.

### **2.1.5. Mezclas asfálticas:**

Como ya se mencionó, la principal aplicación del asfalto es como ligante para la fabricación de mezclas para la construcción de pavimentos. Las mezclas asfálticas pueden usarse para la construcción de bases, sub-bases, carpetas, capas de rodadura y para aplicar tratamientos superficiales en los pavimentos. De acuerdo a la temperatura de aplicación, las mezclas asfálticas se clasifican como:

*Mezcla caliente (HMA):* El asfalto se calienta para disminuir su viscosidad y poder mezclarlo con los agregados pétreos, posteriormente se realiza el tendido y se

compacta. La temperatura de aplicación debe ser entre 135 y 180°C dependiendo del tipo de asfalto y de la cantidad de modificadores, etc. La mezcla se puede fabricar en campo o en una planta, sin embargo si se hace en planta se debe tomar en cuenta el enfriamiento que experimentará en el trayecto hasta el tramo de aplicación. Las mezclas en caliente son actualmente las más utilizadas en México, sin embargo presentan las desventajas de que se acelera el envejecimiento del asfalto al ser calentado, su producción consume aproximadamente 275MJ/t de energía, emanan 22kg de CO<sub>2</sub>/t y su manejo representa un riesgo para los trabajadores [22].

*Mezcla tibia (WMA):* Estas mezclas pueden producirse a temperaturas entre 20 y 50°C, temperaturas menores con respecto a las mezclas en caliente. Dicho decremento en la temperatura, normalmente se logra al añadir aditivos orgánicos, agentes que aportan agua o bien, por medio de procesos que incorporan asfalto espumado. Esta disminución reduce los costos de energía y las emisiones a la atmósfera. Las mezclas asfálticas a base de asfalto espumado se han aplicado en Europa desde el 2005 aproximadamente, ese mismo año se realizaron algunas aplicaciones en Argentina y desde el 2008 se usan en EEUU [23]. La fabricación de mezclas tibias consume alrededor de 243MJ/t y emana cerca de 20.5kg de CO<sub>2</sub>/t [22]. Recientemente se han realizados algunos trabajos con asfalto espumado en México en los estados de Nuevo León y San Luis Potosí.

*Mezcla fría (CMA):* Estas mezclas pueden elaborarse y aplicarse a temperatura ambiente. Se fabrican empleando emulsiones asfálticas o asfaltos rebajados y son las que presentan el menor gasto energético para su aplicación. Los asfaltos rebajados, también conocidos como *cutbacks* utilizan solventes para disminuir la viscosidad del asfalto virgen, sin embargo su uso ha ido decayendo por ser una tecnología altamente contaminante y hoy en día las mezclas en frío se hacen exclusivamente a partir de emulsiones. Las emulsiones asfálticas presentan ventajas en cuanto al costo y la faci-

lidad de fabricación y aplicación. Su producción consume 14MJ/t y emana solamente 1kg de CO<sub>2</sub>/t [22], sin embargo en México se menosprecia su uso debido a la falta de normas o manuales para diversas técnicas de pavimentación donde se describan los equipos de aplicación y procedimientos de trabajo [1].

### 2.1.6. Asfaltos modificados:

Se ha demostrado que la adición de algunos polímeros al asfalto logra mejorar su desempeño. Los principales polímeros utilizados en la modificación de asfalto incluyen:

*Caucho:* Las características de la mezcla asfalto-caucho dependen del tipo de caucho, la composición del asfalto, el tamaño de partícula del caucho y el tiempo y la temperatura de mezclado [24]. Normalmente el caucho utilizado es reciclado de llantas, lo cual representa una alternativa ecológica y más barata y ha dado resultados satisfactorios en algunos lugares como Arizona, EEUU [25]. La modificación con caucho natural resulta en una mejor resistencia a la deformación por rodadura y una mayor ductilidad, sin embargo es más sensible a la descomposición y a la absorción de oxígeno y, debido a su alto peso molecular, presenta baja compatibilidad con el asfalto [26].

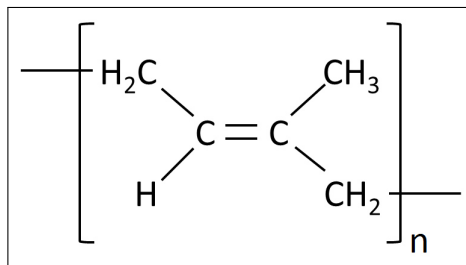


Figura 2.4: Estructura química del caucho.

*Estireno-butadieno-estireno (SBS) y estireno-butadieno (SB):* El SBS y el SB son co-polímeros en bloque que incrementan la elasticidad del asfalto. El SBS es considerado por algunos como el polímero más adecuado para la modificación del asfalto. A

pesar de que ambos incrementan la flexibilidad a bajas temperaturas, algunos autores reportan una disminución en la resistencia a la penetración en altas temperaturas. La gran desventaja de su uso es el alto costo económico que representa [24].

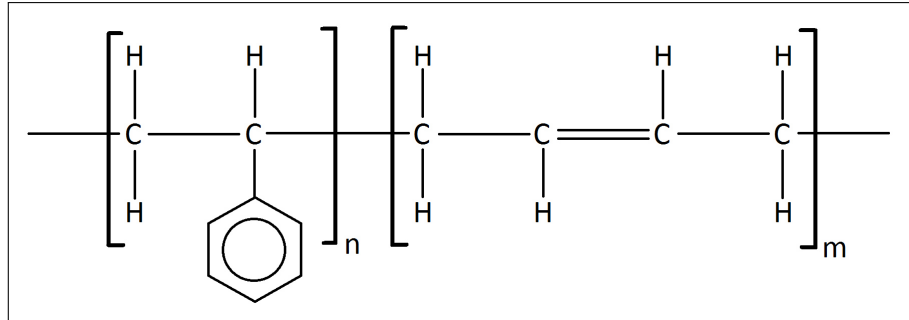


Figura 2.5: Estructura química del SBS.

*Estireno-butadieno-caucho (SBR)*: Este co-polímero ha sido ampliamente usado como modificador de ligantes asfálticos, aplicado usualmente en forma de látex. El SBR aumenta la ductilidad del ligante a bajas temperaturas, la viscosidad, la recuperación elástica y las propiedades adhesivas y cohesivas en el pavimento también presentan mejorías. La ventaja de la aplicación en forma de látex es que las partículas de caucho son más pequeñas y regulares, por lo que son dispersadas de manera más fácil y homogénea en el asfalto [24, 27].

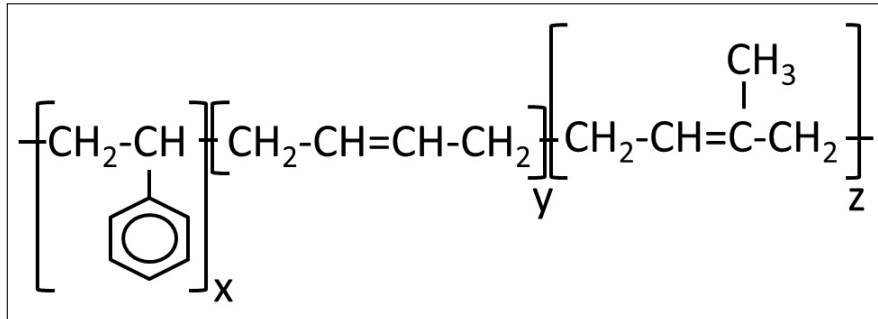


Figura 2.6: Estructura química del SBR.

*Elvaloy<sup>®</sup>*: El sitio electrónico de DuPont<sup>TM</sup> describe al Elvaloy<sup>®</sup> como un terpolímero de etilen glicidil-acrilato(EGA) capaz de reaccionar con el asfalto. Como resultado de dicha reacción se evitan problemas de separación del asfalto con el polímero

durante el almacenamiento y la transportación del ligante. Se han construido caminos utilizando Elvaloy<sup>®</sup> como modificador desde 1991 [6]. Sin embargo, en la práctica se ha observado que su uso dificulta el mezclado en la fabricación de mezclas asfálticas calientes.

*Otros:* Polietileno (PE), polipropileno (PP), etilen-vinil-acetato (EVA), etilen-metacrilato (EMA), también se han utilizado, presentando algunas ventajas como: compatibilidad con el asfalto (EMA-EVA), resistencia a temperaturas altas y al envejecimiento (PE), bajo incremento en la viscosidad y mayor facilidad de manejo (PP), entre otras. Sin embargo presentan grandes problemas de inestabilidad, separación durante el almacenamiento o la transportación y poca recuperación elástica.

## 2.2. Emulsiones

### 2.2.1. Emulsión:

Según el Estándar Francés NF EN ISO 862(NF T73-000), una emulsión se define como: *“Un sistema heterogéneo de dos o más líquidos consistiendo de una fase líquida continua y al menos una segunda fase líquida dispersa en la primera en forma de gotas finas”* [28]. La IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) y la Academia Francesa proporcionan ambas definiciones similares.

Las emulsiones pueden clasificarse de diferentes maneras:

*Según su origen:* Se clasifican en emulsiones naturales y artificiales. A pesar de que la gran mayoría de las emulsiones usadas son artificiales como pinturas, cosméticos, fármacos, agro-químicos, productos de mantenimiento, en la industria de la construcción y obra pública, entre otras; existen diversas emulsiones naturales como la leche, la mantequilla, la margarina y los látex naturales.

Según el tipo de fase: Ya que las emulsiones más usadas son aquellas basadas en una fase acuosa y una fase oleosa, aquellas con una fase acuosa continua y una fase oleosa dispersa, se conocen como **emulsiones directas**. Aquellas emulsiones donde la fase oleosa es continua y la fase acuosa es dispersa se conocen como **emulsiones inversas**. También, las emulsiones pueden adoptar morfologías complejas en las que la fase dispersa puede ser en sí una emulsión, tales sistemas se conocen como doble emulsión o emulsiones múltiples (Figura 2.7).

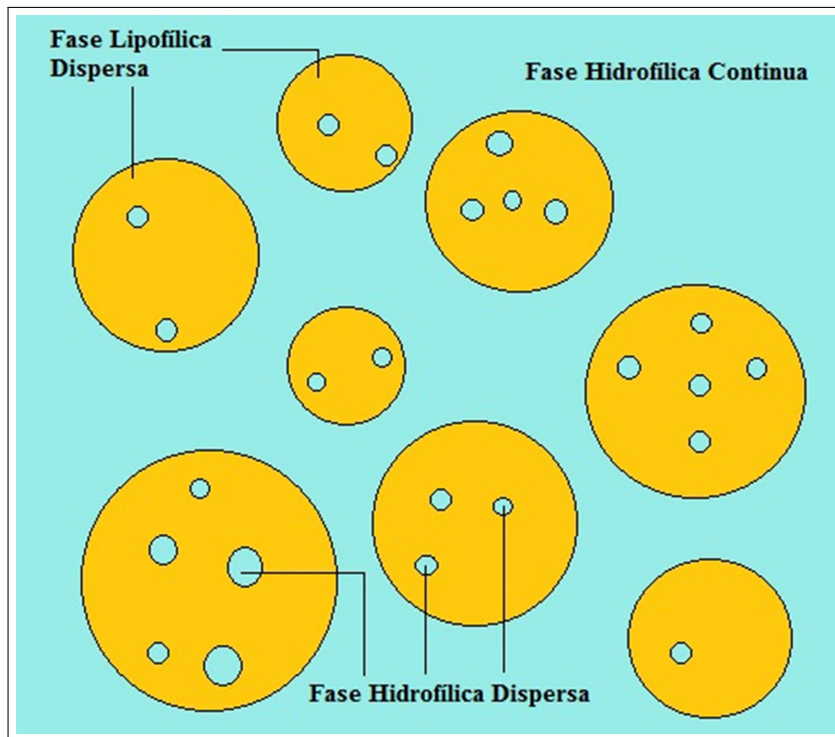


Figura 2.7: Emulsión múltiple compuesta de una fase hidrofílica dispersa en una fase lipofílica dispersa en una fase hidrofílica.

### 2.2.2. Emulsionantes:

Dos líquidos no miscibles por definición no tienen afinidad el uno con el otro, de manera que se repelen. El estado natural de una mezcla de dos líquidos inmiscibles es estar completamente disociados. Esto implica que se necesita de una acción externa para mantener los dos líquidos en forma de emulsión. Para formar una emulsión



primero se debe fragmentar en gotas finas el líquido que será disperso, esto se puede lograr por medio de la aplicación de energía mecánica, después hay que estabilizar las gotas formadas, para lo cual se utilizan uno o varios agentes tensoactivos, también conocidos como emulsionantes o surfactantes. Estos agentes retrasan la tendencia de las gotas de la fase dispersa a agruparse. El estándar francés NF EN ISO 862 define a un emulsificante como: *“Compuesto químico con actividad superficial que, cuando se disuelve en un líquido, especialmente en agua, disminuye su tensión superficial o interfacial por adsorción preferencial en la superficie de vapor/líquido u otras interfaces”* [28].

Las moléculas que corresponden a esta definición deben ser de naturaleza anfipática, esto quiere decir que presentan dos afinidades (Figura 2.8):

- Una parte polar con propiedades hidrofílicas, representada por la letra L.
- Una parte no polar con propiedades lipofílicas, representada por la letra H.

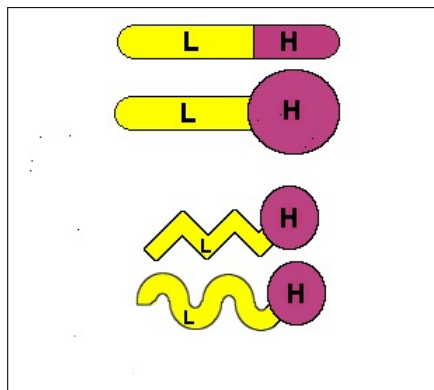


Figura 2.8: Representación típica de una molécula de emulsionante.

Entonces, durante la formación de una emulsión, una vez que las gotas del medio disperso entran en contacto con el medio continuo que contiene al emulsionante, se adsorben las moléculas de surfactante en la superficie de las gotas formando una estructura llamada micela (Figura 2.9) [29, 30].

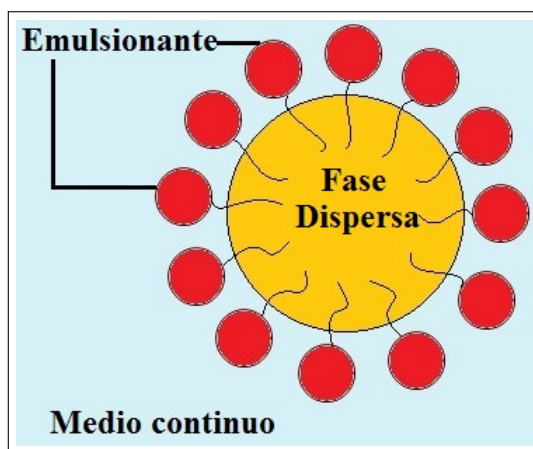


Figura 2.9: Representación típica de la estructura de una micela.

### 2.2.3. Estabilidad de las emulsiones:

Los líquidos tienden a adoptar formas con el fin de minimizar su área superficial, de manera que el mayor número posible de moléculas se encuentren contenidas en una sola masa y por lo tanto interactuando con moléculas vecinas. Por esta razón las gotas de líquido tienden a ser esféricas, ya que las esferas son la forma con la menor relación superficie-volumen. La interfaz entre dos fases distintas (por ejemplo dos líquidos inmiscibles) se observa normalmente como una línea divisoria entre ellas. Sin embargo esta interfaz no es una capa de una molécula de espesor, sino una región de espesor  $x$  con propiedades diferentes a las fases en contacto. En las emulsiones, las gotas de la fase dispersa son grandes (del orden de micrómetros). Debido a la gran superficie por gota que poseen, el exceso de energía libre de Gibbs por gota es grande y no puede ser compensado por contribuciones entrópicas, como ocurre en las microemulsiones. Consideremos el esquema que se muestra en la (Figura 2.10) [31]. En este esquema se representa un sistema que pasa de un estado I, en el que una fase oleosa X representada por una gota grande con superficie total  $A_1$  está inmersa en una fase acuosa Y; a un estado II, en el que la fase oleosa se ha dividido en un gran número de pequeñas gotas cuyas superficies suman  $A_2$  (de manera que  $A_2 \gg$

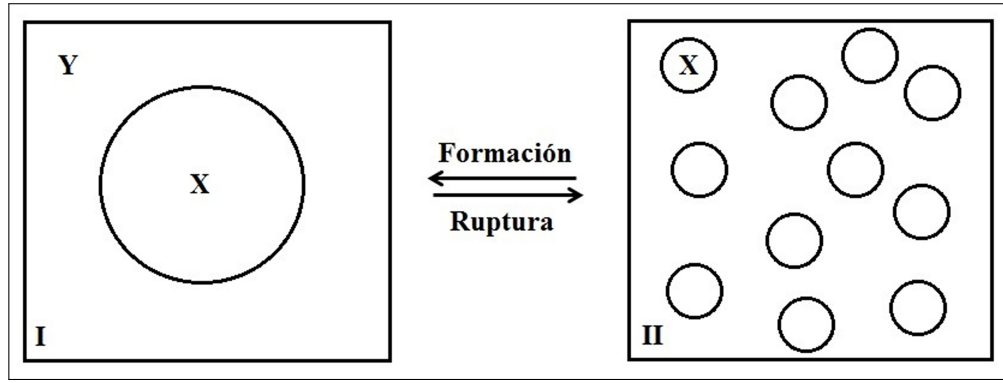


Figura 2.10: Representación esquemática de la formación y la ruptura de una emulsión.

$A_1$ ). El cambio en energía libre que ocurre al pasar del estado I al II se conforma de dos contribuciones: un término de energía superficial (con signo positivo) que es igual a  $\Delta A\gamma_{XY}$  (donde  $\Delta A = A_2 - A_1$  y  $\gamma_{XY}$  es la tensión superficial interfacial); y un término de entropía de dispersión  $T\Delta S^{conf}$  que también posee un signo positivo debido a que la producción de un gran número de gotas tiene como consecuencia un incremento en la entropía configuracional o conformacional. De acuerdo a la segunda ley de la termodinámica:

$$\Delta G^{form} = \Delta A\gamma_{XY} - T\Delta S^{conf} \quad (2.1)$$

En la mayoría de los casos,  $\Delta A\gamma_{XY} \gg -T\Delta S^{conf}$ , lo que significa que  $\Delta G^{form}$  es positivo, es por esto que el proceso de formación de una emulsión es un proceso no espontáneo y que las emulsiones son sistemas termodinámicamente inestables o metaestables [18, 31–34]. La teoría de la estabilidad de dispersiones liofóbicas (en la que prácticamente no existe atracción alguna entre la fase dispersa y la fase continua), mejor conocida como teoría DLVO, fue desarrollada por B. Derjaguin y L. Landau e independientemente por E. Verwey y J. T. G. Overbeek y se explicará más adelante [35].

## 2.2.4. Interacciones en una emulsión:

Generalmente se habla de que existen tres interacciones principales entre las gotas que conforman una emulsión:

*Van der Waals:* Existen tres tipos de fuerzas de atracción interatómicas o intermoleculares de van der Waals: (a) Dipolo-Dipolo (Keesom); (b) dipolo-dipolo inducido (Debye); y (c) dispersión (London). Las fuerzas de atracción de Keesom y Debye son consecuencia de la naturaleza polar de algunas moléculas. A pesar de que las atracciones dipolo-dipolo y dipolo-inducido son grandes, normalmente tienden a cancelarse debido a las diferentes orientaciones de los dipolos. Por lo tanto las interacciones de dispersión de London son las más importantes y son causadas por la fluctuación de cargas que generan dipolos inducidos temporales que a su vez inducen otros dipolos. La fuerza de atracción que existe entre dos átomos o moléculas iguales separadas por una distancia  $r$  en el vacío es de corto alcance y está dada por la siguiente ecuación:

$$G_a = \frac{\beta}{r^6} \quad (2.2)$$

en donde  $\beta$  es la constante de dispersión de London y está determinada por la polarizabilidad del átomo o la molécula. Hamaker [36] sugirió que las interacciones de dispersión de London entre átomos o moléculas contenidas en cuerpos macroscópicos (como las gotas de una emulsión) pueden ser sumadas, lo que resultaría en una fuerte interacción de tipo van der Waals entre las gotas a una distancia corta. Entonces, para dos gotas con un radio igual  $R$ , a una distancia de separación  $h$ , Hamaker propuso la siguiente ecuación para la atracción de van der Waals  $G_A$ :

$$G_A = -\frac{AR}{12h} \quad (2.3)$$

donde  $A$  es la constante de Hamaker efectiva y está dada por:

$$A = (A_{11}^{1/2} - A_{22}^{1/2})^2 \quad (2.4)$$

donde  $A_{11}$  y  $A_{22}$  son las constantes de Hamaker de la fase dispersa y la fase continua respectivamente. La constante de Hamaker de cualquier material depende del número de átomos o moléculas por unidad de volumen  $q$  y la constante de dispersión de London  $\beta$ .

$$A = \pi q^2 \beta \quad (2.5)$$

En ausencia de interacciones de repulsión, el proceso de ruptura de una emulsión ocurre a una rapidez imperceptible para el ojo humano. Para contrarrestar la atracción de van der Waals es necesario crear una fuerza repulsiva [18, 31, 37].

*Repulsión electrostática:* Es una de las mayores fuentes de estabilidad de las emulsiones. Se puede deber a la adsorción de surfactante iónico que genera una carga eléctrica en la superficie de las micelas, o a la ionización de los grupos superficiales, como ocurre en los óxidos. Por acción de esta carga eléctrica, los iones de carga contraria (a pesar de que están disociados en el medio) tienden a aglomerarse en las cercanías de las partículas, formando una atmósfera iónica. Entonces, se pueden distinguir dos regiones. Primero, una capa prácticamente inmóvil de iones (parte hidrofílica de las moléculas de emulsionante) adherida fuertemente a la superficie de la micela que puede incluir algunas moléculas de agua (si es el medio continuo). Después, se observa la atmósfera de iones móviles atraídos por la primera capa. Al conjunto de ambas secciones se le conoce como doble capa eléctrica. Cuando dos partículas coloidales con carga superficial se acercan al punto en que sus dobles capas comienzan a traslaparse, ocurrirá la repulsión. La interacción repulsiva  $G_{el}$  está dada por la siguiente expresión:

$$G_{el} = 2\pi R\epsilon_r\epsilon_0\psi_0^2 \ln[1 + \exp(-\kappa h)] \quad (2.6)$$

donde  $\epsilon_r$  es la permitividad relativa,  $\epsilon_0$  es la permitividad del vacío,  $\psi_0$  es el potencial eléctrico en la superficie de la gota,  $\kappa$  es el parámetro de Debye-Huckel y  $1/\kappa$  es el grosor de la doble capa y está dado por la siguiente expresión:

$$\frac{1}{\kappa} = \frac{\epsilon_r\epsilon_0 kT}{2n_0 Z_i^2 e^2} \quad (2.7)$$

donde  $k$  es la constante de Boltzmann,  $T$  es la temperatura absoluta,  $n_0$  es el número de iones por unidad de volumen de cada tipo presente en el medio continuo,  $Z_i$  es la valencia de los iones y  $e$  es la carga electrónica. Entonces, la extensión de la doble capa se incrementa con la concentración de electrolitos en el medio, lo que significa que la repulsión disminuye al incrementar la concentración de electrolitos [18,31,37].

*Repulsión estérica:* Esta repulsión es producida por surfactantes con cadenas poliméricas. Dado el tamaño de las cadenas en la superficie de la micela de las partículas, la única manera de que dos partículas se acerquen es por la interpenetración de la capa externa de cadenas poliméricas (Figura 2.11a). Si no se logra esta interpenetración, las cadenas de polímero impedirán que las micelas se acerquen (Figura 2.11b) [37].

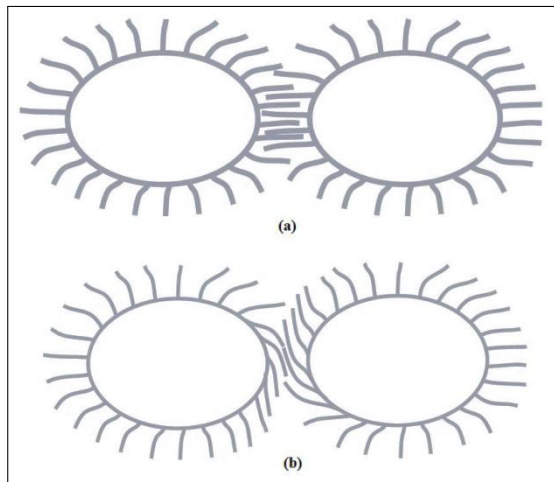


Figura 2.11: (a) Interpenetración estérica; (b) repulsión estérica.

La combinación de estas tres interacciones principales es la fuente de metaestabilidad de las emulsiones y serán las responsables del tiempo de vida del sistema [31, 37, 38].

### 2.2.5. Teoría DLVO:

Normalmente, para fines de estudio, se considera a las micelas como esferas sólidas, tomando en cuenta el radio desde el centro de la partícula hasta donde termina la primera capa (inmóvil) de la doble capa formada por las moléculas de emulsificante. La teoría DLVO supone que existe un equilibrio entre las interacciones de repulsión de las dobles capas de partículas vecinas ( $G_{el}$ ) y las interacciones de atracción de van der Waals ( $G_A$ ) entre las moléculas en las partículas. Entonces la energía total de las interacciones se puede definir como:

$$G_T = G_{el} + G_A \quad (2.8)$$

Cuando  $G_{el}$  supera a  $G_A$ , las gotas de la emulsión no pueden acercarse a una distancia tal en que se combinen, por lo tanto el sistema se considera estable o cinéticamente no lábil y la emulsión no rompe. Por el contrario, cuando  $G_A$  supera a  $G_{el}$ , las gotas tienden a entrar en contacto y combinarse en una sola gota más grande. La Figura 2.12 es una representación esquemática de la relación entre la fuerza de las interacciones y la distancia entre las gotas de emulsión de acuerdo a la teoría DLVO.

En este diagrama se puede observar que existe una barrera energética ( $G_R$ ) creada por las interacciones de repulsión que se debe superar para que dos gotas de la fase disepersa de una emulsión se unan. El atravesar o sobrepasar dicha barrera energética se puede lograr por diferentes medios, por ejemplo: (a) Las partículas de emulsión pueden presentar movimiento browniano y colisionar con una fuerza tal que la barrera energética sea superada. (b) Debido a un cambio en el pH o la composición de la

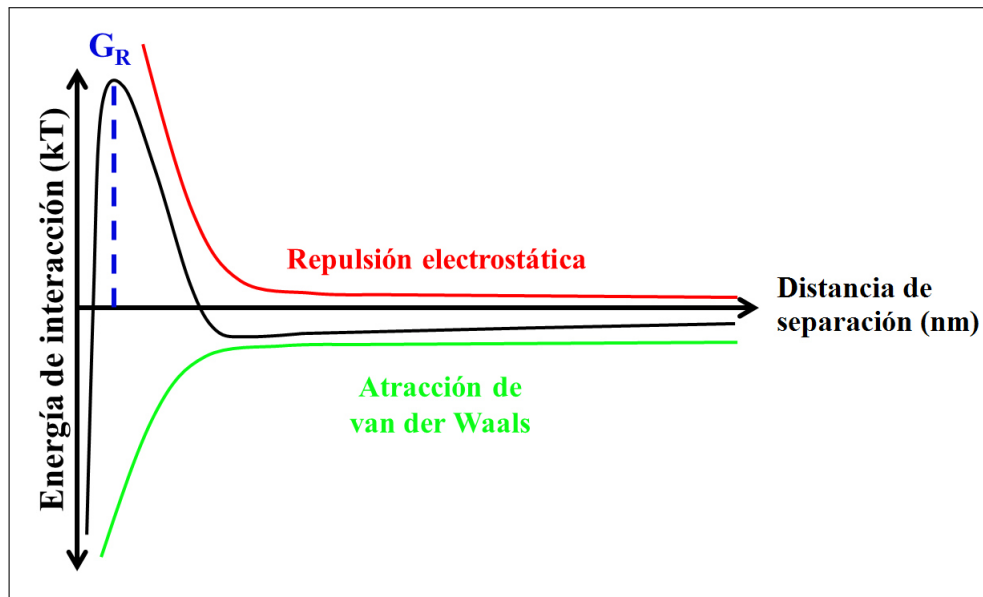


Figura 2.12: Representación de la variación de la energía total de interacción ( $G_T$ ) entre dos gotas de emulsión en función de su distancia de separación ( $h$ ) de acuerdo a la teoría DLVO.

solución, la carga superficial de las micelas puede disminuir, lo que disminuiría o incluso desaparecería las fuerzas de repulsión electrostática y en consecuencia, desaparecería también la barrera energética. (c) Al suministrar energía térmica, lo que incrementaría el número y la intensidad de las colisiones entre las partículas. (d) Al aumentar la concentración de la fase dispersa en la emulsión se disminuye la distancia de separación entre gotas y aumenta la probabilidad de colisiones. El hecho de que la teoría DLVO explica la estabilidad de las emulsiones ya ha sido demostrado, sin embargo una menor parte de la fuerza de las interacciones puede proceder de otras que no sean las de repulsión electrostática o atracciones de van der Waals [18, 31, 37–40].

### 2.2.6. Ruptura de una emulsión:

A pesar de su inestabilidad termodinámica, muchas emulsiones son cinéticamente no lábiles, esto es, no presentan cambios significativos por un periodo prolongado de tiempo (en algunos casos incluso por décadas) debido a que la barrera potencial que previene la formación de agregados de las partículas dispersas, es suficientemente



alta. Entonces el tiempo de vida de las emulsiones está en función de la cinética de los mecanismos por los que una emulsión rompe o se separa en sus fases iniciales [18,33]. Los diferentes mecanismos por los cuales rompe una emulsión se muestran en la Figura 2.13.

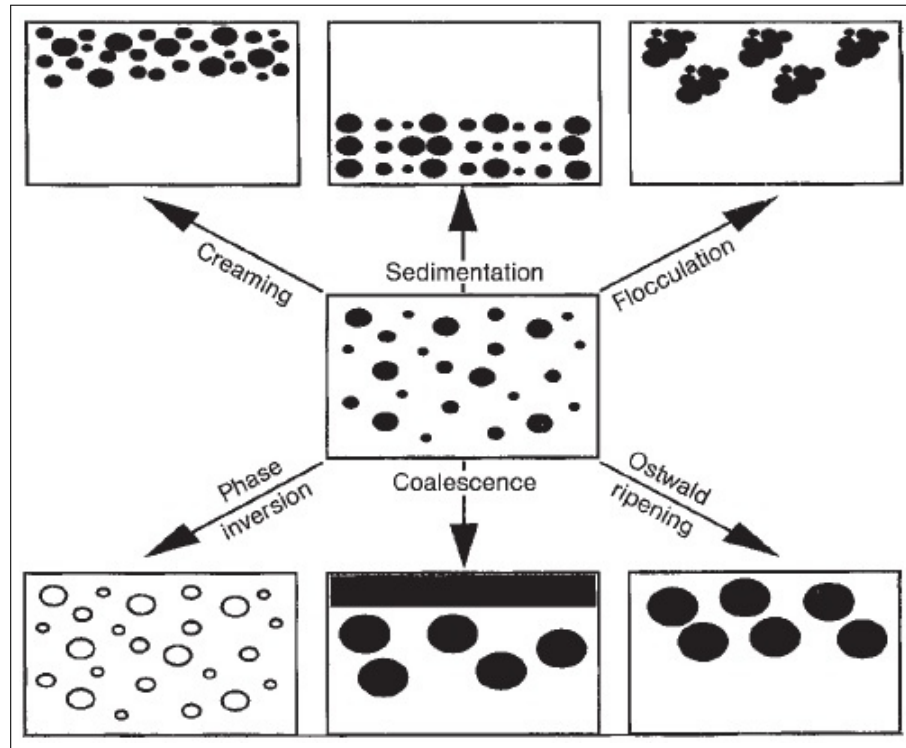


Figura 2.13: Representación esquemática de los diferentes mecanismos por los que una emulsión puede romper.

Los fenómenos físicos envueltos en cada mecanismo de ruptura no son nada simples y requieren un análisis de diversas fuerzas superficiales involucradas, que están fuera del objetivo del presente trabajo. Además de esto, es más probable que los procesos mostrados en la Figura 2.13 ocurran simultáneamente en lugar de consecutivamente, lo que complica aún más su análisis. A continuación se describirá de manera breve cada uno de dichos procesos:

*Cremado (Creaming) y sedimentación (sedimentation):* Este proceso es resultado de fuerzas externas que normalmente son de gravedad o centrifugación. Cuando dichas fuerzas superan el movimiento Browniano, aparece un gradiente de concentración

tal que las gotas de mayor tamaño se desplazan más rápidamente hacia la cima (cremado) o hacia el fondo (sedimentación) del contenedor. En algunos casos, las gotas de emulsión pueden formar un arreglo de empaquetamiento compacto en la parte superior o inferior del sistema, mientras la fase continua ocupa el volumen restante en el contenedor [31, 37].

*Floculación (Flocculation)*: Es resultado de las fuerzas de van der Waals y es la formación de agregados de las partículas en emulsión sin que éstas pierdan su identidad. La floculación se presenta cuando la repulsión no es suficiente para mantener las gotas apartadas. Cuando ocurre la floculación, el diagrama de energía en función de la distancia de separación (Figura 2.12) experimenta un mínimo energético previo al pico de la barrera generada por la repulsión electrostática al ir disminuyendo la separación entre las partículas. Una emulsión floculada a menudo puede ser re-dispersada mediante agitación mecánica ya que el mínimo energético que genera no es de gran magnitud [31, 37, 39].

*Coalescencia (Coalescence)*: Se refiere al proceso de adelgazamiento y ruptura de la película de líquido (fase continua) que existe entre las gotas. Esto resulta en la fusión de dos o más gotas en una de mayor tamaño. Cuando dos gotas de emulsión se acercan por efecto de floculación, cremado, sedimentación o movimiento Browniano, pueden ocurrir fluctuaciones en el grosor de la película de líquido que les separa formando una especie de ondas superficiales (Figura 2.14b). Las ondas superficiales pueden crecer en amplitud y los ápices pueden unirse debido a la fuerte interacción de tipo van der Waals que desembocará en la unión de las gotas (Figura 2.14c) en una de mayor tamaño (Figura 2.14d). Con el tiempo, sucesos consecutivos de coalescencia entre gotas conducirán a la formación de una película de fase dispersa y en la separación de la emulsión en sus fases iniciales [33, 39].

*Maduración de Ostwald (Ostwald ripening)*: Este mecanismo se presenta cuando

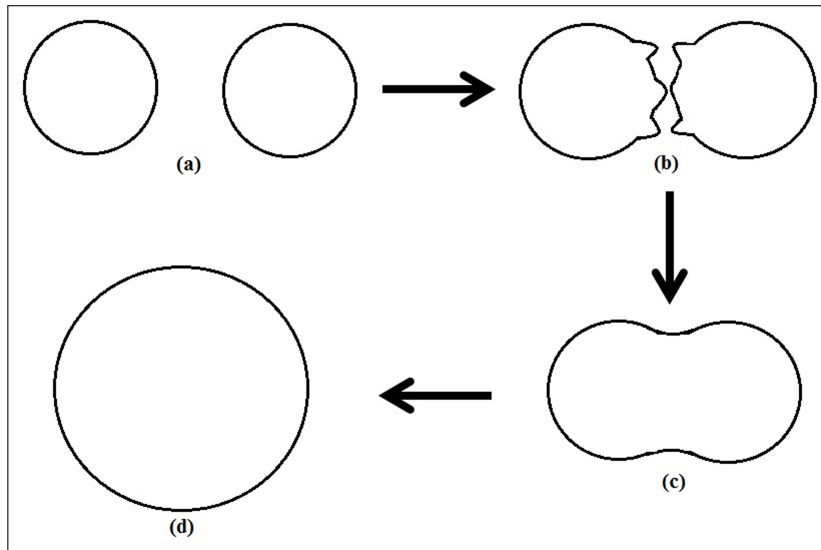


Figura 2.14: (a) Las gotas de emulsión comienzan a acercarse hasta (b) una distancia tal que las fuertes interacciones de van der Waals generan fluctuaciones en forma de ondas en la superficie de las gotas. (c) Los ápices de dichas fluctuaciones llegan a tocarse, lo que lleva a la ruptura de la película de líquido del medio continuo existente entre las gotas. (d) Finalmente se forma una gota de mayor tamaño a sus antecesoras.

existe una solubilidad finita entre la fase dispersa y la fase continua que no puede ser despreciada. Cuando una emulsión presenta una alta dispersidad en la distribución de tamaños de partícula, las gotas más pequeñas presentan una solubilidad mayor que las más grandes. Con el tiempo, las moléculas de la fase dispersa migran de las gotas pequeñas a las grandes, con lo cual la distribución de los tamaños de partícula cambia a valores más altos [31, 37].

*Inversión de fases (Phase inversion)*: Este proceso se refiere al proceso por el cual ocurre un cambio entre la fase dispersa y el medio. Para ejemplificar, una emulsión de aceite en agua pasaría a ser una emulsión de agua en aceite. Esto puede ser producto del paso del tiempo o de un cambio en las condiciones del sistema. En la mayoría de los casos, la inversión de fases pasa por un estado transitorio donde coexisten emulsiones múltiples [31].

## 2.3. Emulsiones asfálticas

### 2.3.1. Historia:

Las emulsiones asfálticas aparecieron en el mercado a principios del siglo pasado, en diferentes lugares y para diferentes usos. La primera vez que se usó una emulsión aniónica para la construcción de caminos, fue en Nueva York en 1905. Seguido a esto, en 1914 el estado de Indiana comenzó a realizar trabajos de reparación de caminos usando emulsiones. En ese mismo año en Hamburgo, Alemania se construyó una carpeta asfáltica con un tratamiento superficial de varios riegos, empleando como ligante una emulsión estabilizada con arcilla muy activa como emulsificante. El uso de emulsiones aniónicas en Europa comenzó en 1925, aprovechando los ácidos nafténicos del asfalto que actúan como emulsionantes bajo la adición de agua con sosa cáustica y agitación.

En México las emulsiones fueron usadas por primera vez por las compañías extranjeras que trabajaban en el país de 1930 a 1935. Se emplearon en las carreteras de San Martín Texmelucan a Tlaxcala (Camino Colonial), de la ciudad de México a Pachuca, en la carretera a Laredo y calles de la ciudad de México como el paseo de la Reforma, San Juan de Letrán (hoy eje Lázaro Cárdenas) y avenida Juárez. El gran inconveniente en el uso de emulsiones fue el prolongado tiempo de fraguado, el cual en época de lluvias causaba grandes retrasos y problemas en la construcción. Por esta razón al aparecer los asfaltos rebajados o *cutbacks*, las emulsiones cayeron prácticamente en desuso durante los próximos 50 años. En 1953 se fabricaron en Europa las primeras emulsiones catiónicas que fueron después usadas en 1958 en EEUU. En un inicio estas emulsiones se emplearon solo para tratamientos superficiales como riegos de liga y de sello. Al ser evidente la ventaja de las emulsiones catiónicas sobre las aniónicas y los *cutbacks* [41, 42], se inició la búsqueda de un emulsionante capaz de

retardar lo suficiente el tiempo de ruptura para lograr construir bases y carpetas.

Fue hasta 1960 que las emulsiones catiónicas llegaron a México. A partir de esa fecha, la tecnología mexicana ha progresado y continúa en la búsqueda por la innovación y el desarrollo de mejores productos y métodos para el uso de las emulsiones en la construcción de pavimentos [6, 30].

En el año 2009 en México se tuvo un consumo de 650 mil toneladas de emulsión asfáltica, esto representa el 27 % del consumo nacional de asfalto y, comparado con otros países fue el porcentaje más alto destinado para emulsiones. Además en el 2010, México ocupó el 3<sup>er</sup> lugar mundial en consumo de emulsiones asfálticas (Figura 2.15). Sin embargo, a pesar de las ventajas que presenta el uso de emulsiones, el consumo en México disminuyó a 440 mil toneladas en el 2010, lo que implica un decremento del 32 %; mientras que a nivel mundial el decremento fue de 1.6 % [1, 43]. Sin embargo, hay quienes prevén un incremento en el consumo mundial de las emulsiones asfálticas en los próximos años, especialmente relacionado con la conservación de pavimentos [44].

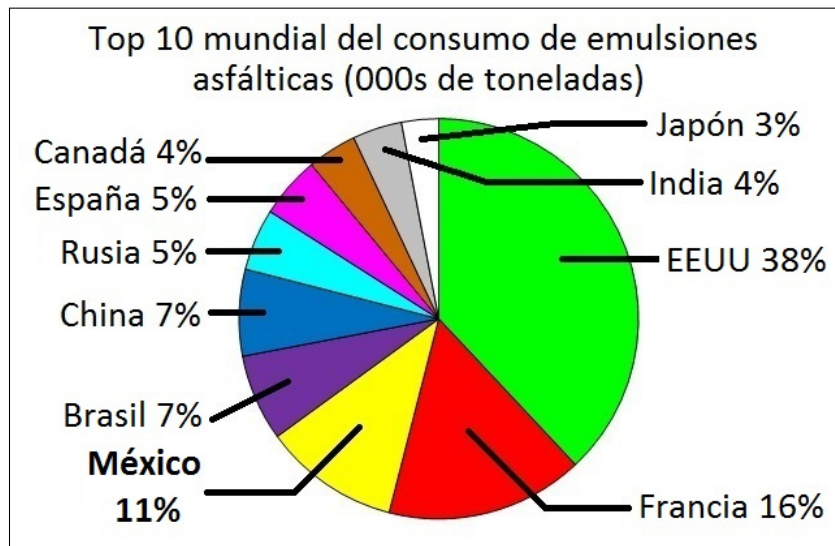


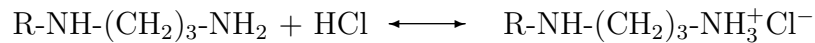
Figura 2.15: Consumo mundial de emulsiones asfálticas en el 2010.

### 2.3.2. Componentes y formulación:

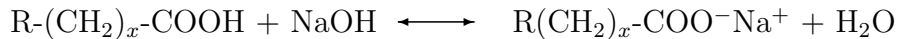
Las emulsiones asfálticas normalmente presentan la siguiente composición:

- Asfalto 40-70 %
- Agua 30-50 %
- Solvente 0-15 %
- Emulsionante 0.2-0.25 %
- Polímero 0-3 %

Los emulsionantes utilizados para la fabricación de emulsiones asfálticas pueden ser de carácter aniónico o catiónico. Para que los emulsionantes utilizados presenten actividad superficial en la emulsión, requieren ser activados. Los emulsionantes catiónicos más comunmente usados son aminas de diferentes tipos y requieren de un ácido para ser activados:



mientras que los emulsionantes aniónicos son normalmente ácidos carboxílicos y requieren de una base para su activación:



de esta manera las moléculas de emulsionante quedarán cargadas, lo que generará la carga superficial en las gotas de asfalto, responsable de la estabilidad de la emulsión por acción de la repulsión electrostática.

La fabricación de una emulsión asfáltica consiste básicamente en mezclar dos fluidos en un molino coloidal:

*Solución jabonosa:* Contiene el emulsionante y el activador básico o ácido del mismo, agua y puede o no contener aditivos y/o polímero en forma de látex. Se

mezcla a una temperatura de entre 30 y 40°C y a un pH que esta en función del emulsionante.

*Asfalto:* Puede o no ser modificado con polímero o algún otro aditivo. Se debe calentar previamente a una temperatura de entre 130 y 140°C para fluidificarlo y poder ser mezclado.

La emulsión resultante tendrá normalmente una temperatura de entre 75 y 80°C, sin embargo se aplicará a temperatura ambiente y tendrá un color café oscuro [1,29].

### **2.3.3. Clasificación y nomenclatura:**

Las emulsiones asfálticas se clasifican de acuerdo al tipo de emulsionante, como catiónicas y aniónicas, y de acuerdo a su reactividad como emulsiones de rompimiento rápido, medio y lento, superestables y de impregnación. En México para su nomenclatura primero se escribe la letra E que significa emulsión, después se escribe la letra A para las emulsiones aniónicas o C para las catiónicas, luego se escribe la letra R para emulsiones de rompimiento rápido, M para emulsiones de rompimiento medio, L para emulsiones de rompimiento lento, S para emulsiones superestables o I para emulsiones usadas para impregnación. Posteriormente se coloca un número que se refiere al contenido de asfalto mínimo especificado (excepto para la emulsión ECR-70 donde el residuo mínimo se considera 68 %). Finalmente se puede escribir el grado de penetración mínimo que debe poseer el residuo y si son emulsiones modificadas con polímero se le añade una letra P. De tal manera que una emulsión ECL60 es una emulsión catiónica de rompimiento lento con 60% mínimo de contenido asfáltico [1,45].

### 2.3.4. Ruptura y curado:

Contrario a la mayoría de las emulsiones comúnmente usadas, las emulsiones de asfalto están diseñadas para romper en un periodo de tiempo deseado y la ruptura prematura de la emulsión es un gran inconveniente al momento de su aplicación. La ruptura de una emulsión asfáltica se refiere al proceso irreversible que experimenta la emulsión y que tiene como resultado la formación de una fase macroscópica continua de asfalto. El curado involucra el desarrollo de las propiedades mecánicas del asfalto. Para que esto suceda, el agua debe ser eliminada completamente. Algunos factores que afectan la velocidad de ruptura y curado de una emulsión al ser aplicada son [46–49]:

- Porosidad, textura, contenido de humedad y superficie específica de los agregados.
- Condiciones climáticas.
- Fuerzas mecánicas (El uso de rodillo y hasta cierto punto el tráfico de baja velocidad ayudan a desalojar el agua de la mezcla y a lograr la cohesión, el curado y la estabilidad de la mezcla).
- Temperatura de la emulsión y de los agregados.
- Tipo y cantidad de emulsionante.

El mecanismo fisicoquímico de la ruptura de una emulsión es una pregunta que aún sigue sin respuesta. Responder a esta interrogante es una tarea complicada debido a los varios procesos simultáneos que operan durante la ruptura. Sin embargo, se han identificado dos tipos predominantes de ruptura en las emulsiones asfálticas (Figura 2.16) [39, 50–52]:

*Ruptura controlada por evaporación:* La pérdida de humedad en la emulsión genera que los glóbulos de asfalto se acerquen entre ellos comenzando así el proceso



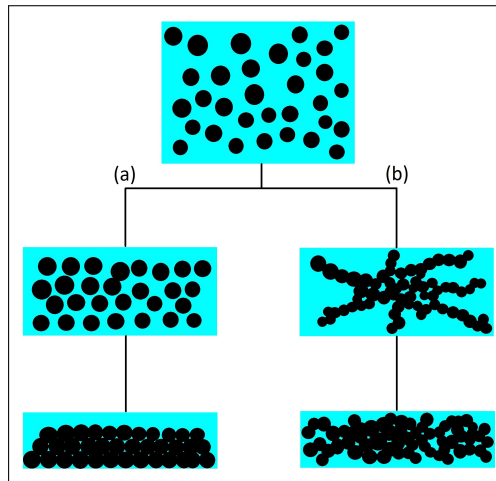


Figura 2.16: Representación esquemática de los mecanismos de ruptura de una emulsión: (a) Ruptura controlada por evaporación y (b) ruptura controlada por interacción emulsión-agregado.

de floculación. Al disminuir lo suficiente la distancia entre las micelas de asfalto, las fuerzas de van der Waals se vuelven más intensas y comienzan a generar fluctuaciones en la superficie de las micelas, hasta que las fuerzas de atracción superan a las de repulsión electrostática y se inicia el proceso de coalescencia. Una vez que se pierde por completo el agua queda una película continua de asfalto recubriendo a los agregados pétreos (Figura 2.16a). Este tipo de ruptura es la más común en emulsiones lentas y superestables [39, 52].

*Ruptura controlada por la interacción emulsión-agregado:* Cuando una emulsión entra en contacto con los agregados, las moléculas del emulsionante comienzan a interactuar con los agregados y migran hacia su superficie. Esto genera una disminución en la carga superficial de los glóbulos de asfalto y por lo tanto, una disminución de la intensidad de las interacciones de repulsión electrostática que estabilizan a la emulsión. Al caer la fuerza de las interacciones de repulsión, los glóbulos de asfalto comienzan a unirse formando una estructura tridimensional representada en el lado derecho de la Figura 2.16b. Este gel formado por los glóbulos de asfalto comienza a contraerse para reducir al mínimo el área de contacto entre ambas fases (agua y asfalto). Finalmente se forma una fase continua de asfalto que recubrirá a los agregados pétreos. Éste tipo

de ruptura es típico de las emulsiones de ruptura rápida y media [39, 52].

## 2.4. Reología

### 2.4.1. Introducción:

La reología es la ciencia que estudia la deformación y el flujo. Para este estudio resulta necesario medir dos variables: (a) la viscosidad, que se define como una medida relativa de las fuerzas que se oponen al flujo y (b) la elasticidad, que se define como la capacidad de un material para regresar a su estado original cuando se deja de aplicar una carga perturbadora.

### 2.4.2. Elasticidad:

En 1676, Robert Hooke descubrió con una serie de experimentos que el cambio en el largo ( $x$ ) de un resorte es proporcional a la carga aplicada ( $F$ ), de modo que:

$$F = -kx \tag{2.9}$$

También encontró que la constante de proporcionalidad  $k$  es dependiente del material del que esté hecho el resorte y del diámetro de dicho resorte, concluyendo entonces que dicha constante no es una propiedad de la materia. Para eliminar la variación de  $k$  debida al factor geométrico, fue necesario introducir el concepto de esfuerzo  $\sigma$  y deformación  $\epsilon$ . Para entender estos conceptos de esfuerzo y deformación, es necesario conocer qué es un tensor. Un tensor es un objeto geométrico utilizado para representar fenómenos físicos, los cuales, por necesidad son representados en un sistema de referencia. Los tensores son independientes de este sistema de referencia, sin embargo, las componentes de un tensor si dependen del él. De acuerdo al número de

componentes que tenga un tensor, se pueden clasificar como:

**Escalar (Tensor de orden 0):** Cantidad que posee magnitud, pero no dirección. *i.e.* densidad, temperatura.

**Vector (Tensor de orden 1):** Cantidad que posee magnitud y dirección. *i.e.* velocidad, aceleración.

**Tensor de segundo orden:** Cantidad que posee magnitud y dos direcciones. *i.e.* esfuerzo, deformación.

Existen tensores de órdenes superiores, sin embargo no es necesario definirlos para el presente trabajo [53–55]. El esfuerzo se puede entender como la respuesta de un material al ser sometido a la aplicación de una fuerza mecánica. El esfuerzo es un tensor de segundo orden ya que depende no solamente de la magnitud de la fuerza aplicada, depende también de la dirección de dicha fuerza y de la posición de la superficie sobre la que se aplica la fuerza. De manera que:

$$\sigma = \frac{\vec{F}}{\vec{A}} \quad (2.10)$$

El esfuerzo entonces posee dieciocho componentes, tres componentes en cada sentido de cada una de las tres dimensiones del sistema de referencia (Figura 2.17).

El resultado de la acción de fuerzas externas sobre un cuerpo puede ser que éste se mueva o cambie de forma. Cuando un cuerpo cambia de forma, cambia la distancia entre diferentes puntos dentro del material. A este fenómeno se le conoce como deformación. Podemos asumir que cada componente del tensor esfuerzo (Figura 2.17) genera una deformación, por lo tanto la deformación también será un tensor de segundo orden. De modo que utilizando los conceptos de esfuerzo y deformación se elimina el factor geométrico y se reescribe la ecuación de Hooke (Ecuación (2.11)) de forma tensorial:

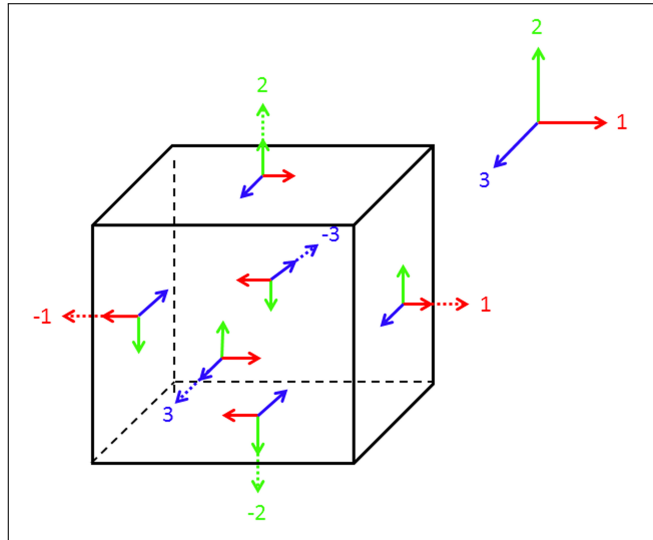


Figura 2.17: Representación gráfica de un tensor de segundo orden y sus componentes.

$$\sigma_{ij} = E_{ijkl}\epsilon_{kl} \quad (2.11)$$

Esta ecuación es la ecuación de Hooke para un sólido elástico ideal. Observamos que el esfuerzo y la deformación están relacionados linealmente por una constante  $E$  conocida como módulo elástico, el cual, si es una propiedad de la materia. Esta relación lineal es cierta para todos los sólidos, pero solo en un cierto rango de deformaciones. Lo que lleva a la necesidad de distinguir dos tipos de deformación:

**Elástica:** Es aquella deformación que desaparece al dejar de aplicar la carga perturbadora.

**Plástica:** Es aquella deformación que no desaparece al dejar de aplicar la carga perturbadora.

La Ecuación (2.11) es cierta siempre y cuando no se incurra en deformaciones plásticas [53, 56, 57].

La recuperación elástica de un material se puede considerar como un proceso termodinámicamente espontáneo, de manera que  $\Delta G \leq 0$  en la Ecuación (2.12).

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.12)$$

Cuando un material cristalino se deforma por acción de una carga perturbadora, los átomos en la superficie y sus vecinos se desplazan de su posición inicial (Figura 2.18). Mientras la carga no sea retirada ni posea una magnitud tal que genere deformaciones plásticas, el material almacenará la energía cinética (generada al desplazarse los átomos), en forma de energía potencial.

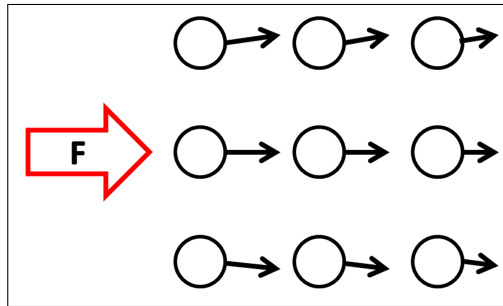


Figura 2.18: Representación esquemática de un sólido cristalino sometido a una carga mecánica.

Cuando se retira la carga perturbadora los átomos regresan a su posición inicial a una velocidad similar a la del sonido, liberando entonces la energía potencial almacenada en el sistema y llegando a un estado de menor energía. De manera que en la Ecuación (2.12) el término entrópico  $T\Delta S$  se vuelve despreciable y el proceso depende solamente de los cambios de energía. A este fenómeno se le conoce como elasticidad energética y se presenta en materiales que poseen una estructura cristalina.

Por otro lado, tenemos la elasticidad entrópica, presente en los materiales poliméricos. Al estirar y soltar una liga de hule, ésta regresa rápidamente a su forma original. Sin embargo, al contrario de lo que ocurre en un material cristalino, la recuperación elástica no tiene que ver con energía, si no con entropía. Al estirar un material polimérico, sus cadenas sufren un reacomodo y tienden a adquirir una orientación preferencial, esto quiere decir que comienzan a ordenarse. En la Figura 2.19 se

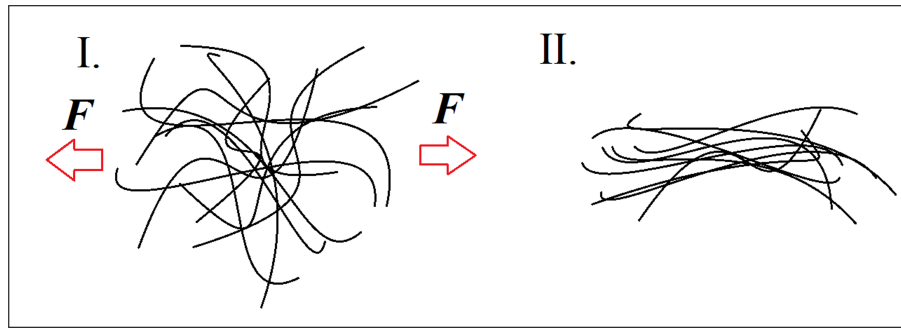


Figura 2.19: Representación esquemática de las cadenas de un polímero al ser estirado.

muestra una representación del cómo las moléculas de polímero pasan de una acomodo I completamente desordenado a un acomodo II, más ordenado.

Una vez que el material es liberado de su carga, las moléculas se reacomodan nuevamente de una manera aleatoria. La entropía se puede entender como una medida de la energía disipada durante o proceso, o como una medida del desorden. La elasticidad en los polímeros está regida por el término entrópico  $T\Delta S$  de la Ecuación (2.12), por lo tanto el cambio en la entropía del material debe ser mayor a cero ( $S_{final} > S_{inicial}$ ) [18, 58, 59].

### 2.4.3. Viscosidad:

En 1687 Sir Isaac Newton publicó su obra maestra Principia Mathematica donde estableció la definición de la resistencia a fluir de un fluido ideal, lo que conocemos como viscosidad. Él escribió:

“La resistencia derivada de la necesidad de lubricación de las partes de un fluido es, siendo las demás cosas iguales, proporcional a la velocidad con que las partes del fluido se separan unas de otras” [60]

Newton encontró entonces que el esfuerzo que se genera en un fluido ideal es proporcional a la velocidad con la que éste se deforma,  $\sigma \propto \dot{\gamma}$ . De aquí surge la ecuación constitutiva de la viscosidad:

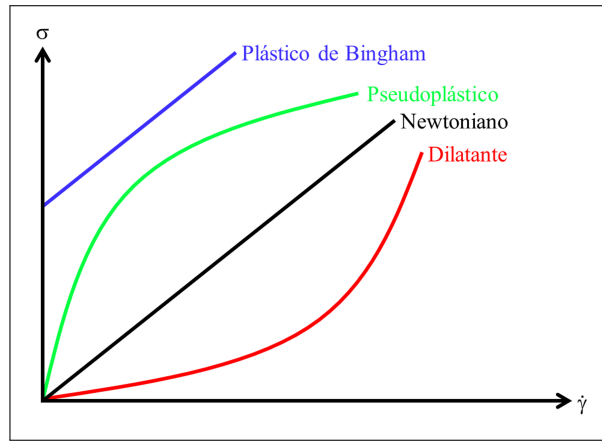


Figura 2.20: Comportamiento de fluidos newtonianos y no newtonianos.

$$\sigma = \eta \dot{\gamma} \quad (2.13)$$

donde  $\sigma$  es el esfuerzo;  $\eta$  es la viscosidad, que es una constante de proporcionalidad y  $\dot{\gamma}$  es la velocidad de deformación, siendo esta  $\frac{d\gamma}{dt}$  [56, 61].

Hay que aclarar que, de acuerdo a lo observado en toda la literatura consultada para el presente trabajo, existen dos letras griegas que se utilizan para referirse a la deformación:  $\epsilon$  que se utiliza para referirse a las deformaciones causadas por fuerzas axiales y  $\gamma$  para referirse a deformaciones causadas por fuerzas de corte. Así mismo se estila utilizar la letra E para nombrar a las componentes axiales (ensayos de tensión) del módulo elástico  $E_{ijkl}$  y la letra G para cuando se refiere las componentes tangenciales de  $E_{ijkl}$

De manera análoga a un sólido ideal que mantiene una relación lineal entre el esfuerzo y la deformación Ecuación (2.11). Un fluido newtoniano es aquel que mantiene una relación lineal entre el esfuerzo y la velocidad de corte o deformación  $\dot{\gamma}$ . Aquellos fluidos que no obedecen la Ecuación (2.13) son llamados no newtonianos y se conocen tres tipos: dilatantes, pseudoplásticos y plásticos de Bingham, de acuerdo a la variación del esfuerzo  $\sigma$  con respecto a la velocidad de corte  $\dot{\gamma}$ (Figura 2.20).

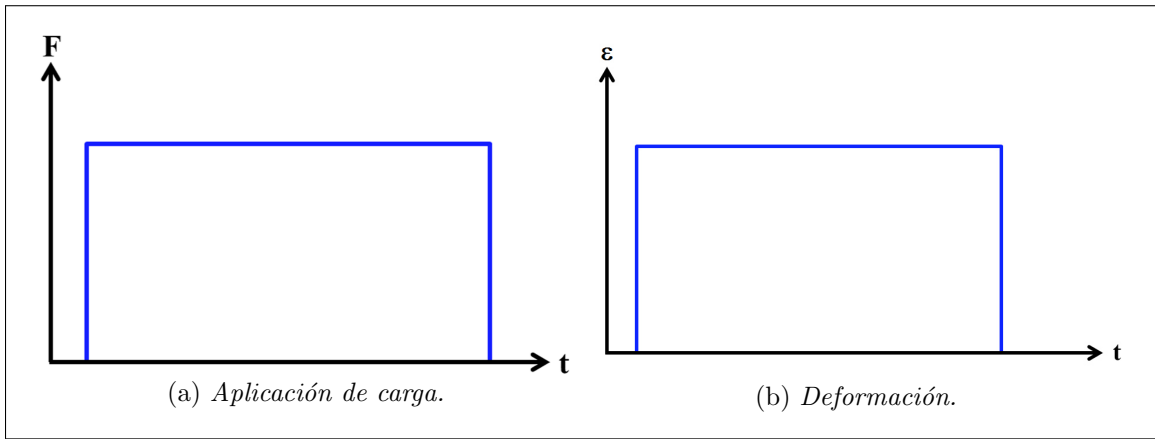


Figura 2.21: Deformación de un material elástico al aplicarse una carga  $F$  durante un tiempo  $t$ .

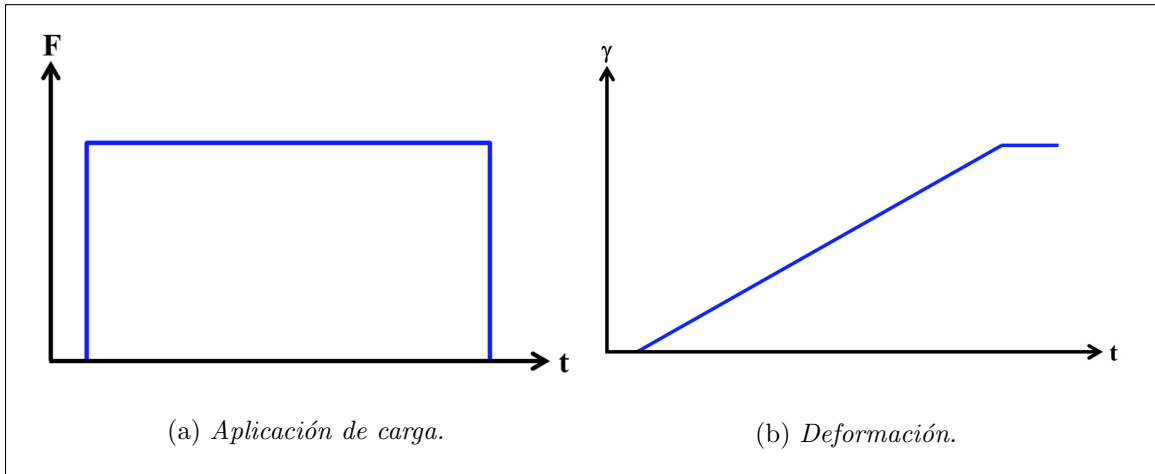


Figura 2.22: Deformación de un fluido viscoso al aplicarse una carga  $F$  durante un tiempo  $t$ .

#### 2.4.4. Viscoelasticidad:

Un material que sea 100 % elástico, obedecerá la ley de Hooke (Ecuación (2.11)), de modo que si se le aplica una carga mecánica instantánea, de magnitud tal que no lo deforme plásticamente, durante un tiempo finito Figura 2.22a, éste se deformará de manera casi inmediata (imperceptible para el observador) y regresará a su forma de la misma manera al retirar la carga perturbadora (Figura 2.21b).

Si esta misma carga (Figura 2.22a) se le aplicara a un fluido newtoniano, éste se deformaría de manera gradual durante el tiempo en que se aplicara la carga y conservaría esa deformación después de la carga sea retirada Figura 2.22.



El comportamiento viscoelástico de los materiales es el objeto de estudio más relevante para la Reología. La viscoelasticidad, se entiende como la combinación o superposición de las propiedades características de los líquidos y de los sólidos, esto quiere decir que la viscoelasticidad posee dos componentes, uno elástico y uno viscoso. En la realidad todos los materiales presentan un comportamiento viscoelástico bajo ciertas características, todo depende de la temperatura y la velocidad de deformación a la que se analice. Por ejemplo, para lograr observar los efectos viscoelásticos en los líquidos regulares (*i.e.* agua), es necesario analizarlos a una frecuencia alta, del orden de  $10^{-7}s$ . De manera similar, para poder observar la deformación de cilindros de concreto o plástico bajo presión se requieren años de observación, del orden de  $10^8$  años.

Si a un material viscoelástico se le aplica de manera inmediata una carga de magnitud  $F$  durante un tiempo  $t_0$  y se retira de la misma manera a tiempo  $t_f$  (Figura 2.23a). Al inicio (Figura 2.23), el material se deformará de una manera elástica, o sea de manera casi instantánea ( $\epsilon_e$ ), después el material comenzará a deformarse más lentamente de manera gradual, esto producto de los dos componentes, elástico y viscoso ( $\epsilon_e + \epsilon_p$ ). Una vez retirada la carga, el material experimentará una recuperación instantánea.º elástica ( $\epsilon_e$ ). Posteriormente el material comenzará una recuperación gradual producto de los dos componentes elástico y viscoso ( $\epsilon_e + \epsilon_p$ ) y finalmente el material guardará una deformación no recuperable producto de la parte viscosa ( $\epsilon_p$ ).

El asfalto, los polímeros y la gran mayoría de los sistemas coloidales, son ejemplos de materiales que a temperatura ambiente presentan un comportamiento viscoelástico. Debido a este comportamiento viscoelástico, resulta complicado e ineficiente analizarlos por medio de ensayos estáticos, como lo son aquellos ensayos realizados a materiales que presentan un comportamiento “hookeano”, tensión, compresión y flexión simples. Para el estudio del comportamiento viscoelástico es necesario analizar

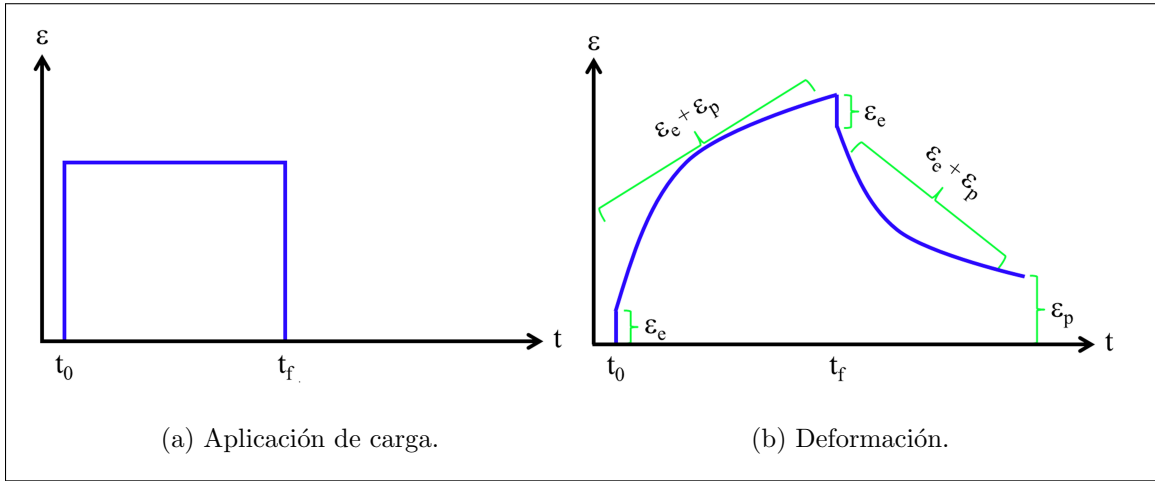


Figura 2.23: Deformación de un material viscoelástico al aplicarse una carga  $F$  en un intervalo de tiempo de  $t_0$  a  $t_f$ .

su respuesta al someterlos a un estímulo oscilatorio. Para esto los materiales son sometidos a ciclos de carga en forma sinusoidal (Figura 2.24).

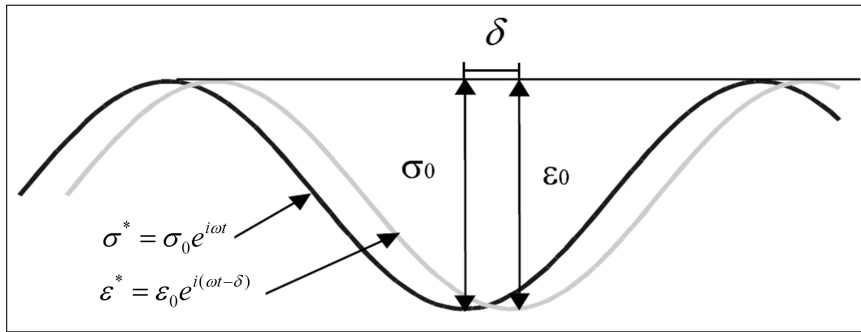


Figura 2.24: Estímulo sinusoidal.

Análogo al módulo elástico o módulo de Young, el módulo elástico complejo es la relación entre el esfuerzo y la deformación que experimenta un material viscoelástico al ser sometido a una carga sinusoidal. Este módulo se define como la razón entre la amplitud del esfuerzo sinusoidal,  $\sigma^* = \sigma_0 e^{i\omega t}$  (a cualquier tiempo  $t$  y frecuencia angular  $\omega$ ), y la amplitud de la deformación  $\epsilon^* = \epsilon_0 e^{i(\omega t - \delta)}$  al mismo tiempo y frecuencia. De este modo, el módulo complejo puede ser expresado matemáticamente de la siguiente manera:

$$E^* = \frac{\sigma^*}{\epsilon^*} = \frac{\sigma_0 e^{i\omega t}}{\epsilon_0 e^{i(\omega t - \delta)}} = \frac{\sigma_0}{\epsilon_0} (\cos \delta + i \sin \delta) \quad (2.14)$$

Donde  $\sigma_0$  =amplitud de esfuerzo,  $\epsilon$  =amplitud de deformación,  $\delta$  =ángulo de fase,  $\omega$  =velocidad angular y  $t$  =tiempo (segundos). El ángulo de fase  $\delta$  es la diferencia entre la aparición del esfuerzo y la deformación en un material viscoelástico sometido a oscilaciones sinusoidales. Por lo tanto, un fluido 100 % newtoniano presentará un ángulo de fase de  $90^\circ$ , mientras que un sólido 100 % elástico no presentará ángulo de fase ya que su respuesta ante la aplicación de una carga mecánica es inmediata. De esta manera es posible deconvolucionar el módulo elástico dinámico en los dos componentes del comportamiento viscoelástico. Un componente que representa la parte elástica y es proporcional a la energía almacenada en el material durante un cuarto del ciclo de carga, esto es cuando el periodo del ciclo es igual a  $1/2\pi$ :

$$E' = \frac{\sigma_0}{\epsilon_0} \cos \delta \quad (2.15)$$

Y un componente que representa la parte viscosa, comúnmente llamado módulo viscoso y es una medida relativa de la energía disipada por el material durante un cuarto del ciclo de carga:

$$E'' = \frac{\sigma_0}{\epsilon_0} \sin \delta \quad (2.16)$$

De modo que el módulo elástico dinámico se puede expresar como una suma de sus dos componentes. Un componente real que representa la parte elástica y un componente imaginario que representa la parte viscosa:

$$E^* = E' + iE'' \quad (2.17)$$

#### **2.4.5. Principio de superposición tiempo temperatura (TTPS):**

El comportamiento mecánico de un material viscoelástico es dependiente del tiempo (frecuencia) y la temperatura a la que se analice. Por ejemplo, cuando el asfalto

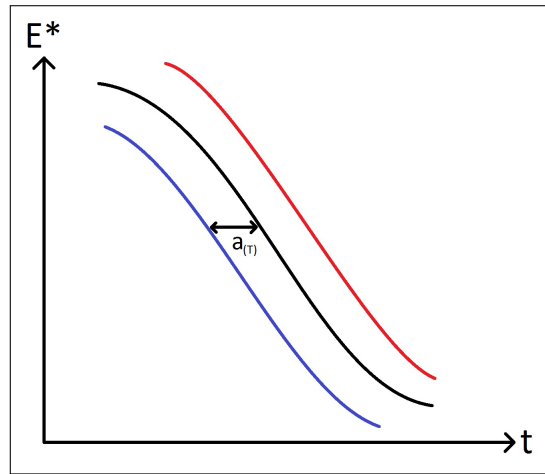


Figura 2.25: Factor de desplazamiento en base al principio de superposición tiempo temperatura.

es sometido a una carga constante, la deformación aumentará después de un cierto periodo de tiempo. Esto ocurre debido a que el material experimenta un reacomodo molecular que tiene como objetivo minimizar los esfuerzos localizados. El principio de superposición tiempo-temperatura (TTSP por sus siglas en inglés) se basa en que los procesos involucrados en la relajación o el reacomodo molecular en los materiales viscoelásticos ocurren a velocidades mayores a temperaturas altas y que existe una equivalencia directa entre el tiempo de carga (frecuencia) y la temperatura. Este principio establece entonces, que el efecto sobre las propiedades mecánicas de un material al aumentar el tiempo de carga (disminuir la frecuencia) es equivalente al efecto de aumentar la temperatura. Basados en este principio, es posible calcular un factor de desplazamiento  $a_{(T)}$  que puede ser usado para predecir las propiedades de un material viscoelástico a temperaturas o frecuencias a las cuales sería difícil o imposible ensayarlo. Si se grafican curvas de un parámetro medido del material (módulo dinámico por ejemplo) contra el tiempo de aplicación de carga en escala logarítmica a diferentes temperaturas, dichas curvas pueden superponerse usando el factor de desplazamiento (Figura 2.25). Este factor se calcula de la siguiente manera:

$$a_{(T)} = \frac{t}{t_R} \quad (2.18)$$

Donde  $t$  es el tiempo de carga y  $t_R$  es el tiempo de carga a una temperatura de referencia. Este principio solamente es válido para el caso de estudio de la reología de polímeros cuando se analizan a temperaturas cercanas a la de transición vítrea.

### 2.4.6. Mediciones reológicas en emulsiones

El comportamiento reológico de las emulsiones es altamente dependiente del grado de floculación y la concentración de las mismas. Existen diferentes métodos para estudiar las emulsiones con ayuda de un reómetro, *i.e.* barrido de deformación, barrido de temperatura, barrido de esfuerzo y barrido de frecuencia. En todos los ensayos se mide el torque necesario para deformar la muestra a una cierta velocidad o la deformación que sufre la muestra al ser aplicado un torque a una cierta velocidad. Usando estas mediciones el equipo se encarga de calcular las diferentes variables, como el módulo de almacenamiento ( $G'$ ), el módulo de pérdida ( $G''$ ), el ángulo de fase ( $\delta$ ), y el valor absoluto del módulo complejo ( $|G^*|$ ) [62]. El valor absoluto del módulo complejo se determina como:

$$|G^*| = \sqrt{(G')^2 + (G'')^2} \quad (2.19)$$

Esto se hace con el objetivo de eliminar el número imaginario  $i$  de la ecuación Ecuación (2.17).

El barrido de frecuencia es utilizado para estudiar la estabilidad de las emulsiones. Para el caso de una emulsión estable, al graficar los valores del módulo de almacenamiento y del módulo de pérdida contra la frecuencia, se observa que  $G' < G''$ , esto quiere decir que la emulsión se comporta como un fluido y que la parte viscosa es la que predomina. Si se realiza un barrido de frecuencia a una emulsión desestabilizada que ha comenzado a romper se observa que a frecuencias bajas, se mantiene la rela-

ción  $G' < G''$ , sin embargo, al incrementar la frecuencia se observa un punto en que  $G' = G''$ . A este punto se le conoce como punto de gel o punto de cruce (*crossover point*) y es a partir de este punto que se invierte la relación  $G' > G''$  y la parte elástica se vuelve predominante. Este punto de cruce es causado por los procesos de ruptura que experimente la emulsión [33, 37, 62, 63].

# Capítulo 3

## Estado del Arte

En la actualidad las emulsiones se clasifican en rápidas, lentas y medias de acuerdo a su velocidad de ruptura. Esta velocidad de ruptura es comúnmente evaluada por dos métodos distintos:

***Demulsibilidad:*** Es una prueba de control de calidad de las emulsiones asfálticas que permiten observar los cambios de concentraciones en los tensoactivos usados durante su producción y se considera una medida indirecta de la estabilidad de las emulsiones. Consiste en forzar la ruptura de una muestra de emulsión diluida mediante la adición de cloruro de calcio ( $CaCl_2$ ) si es una emulsión aniónica o dioctil sulfosuccinato de sodio si es una emulsión catiónica. Se agita la emulsión con la solución elegida y después se filtra. Finalmente se reporta un porcentaje de demulsibilidad que es la relación entre el peso del residuo obtenido en la prueba y el porcentaje de asfalto en la emulsión [64, 65].

***Índice de ruptura:*** Esta prueba estima la cantidad de material fino sílico, necesario para hacer romper 100g de emulsión asfáltica catiónica y es también considerada una medida indirecta de la estabilidad de las emulsiones. Se agrega dióxido de silicio ( $SiO_2$ ) a la emulsión asfáltica y se mezcla hasta que la ésta se torne plástica. Finalmente, el índice de ruptura se calcula como el porcentaje en peso de material sílico añadido con respecto a la masa de emulsión asfáltica [66, 67].

Sin embargo, no se ha encontrado una relación directa entre los resultados obte-

nidos mediante las dos pruebas mencionadas y la ruptura en campo de una emulsión asfáltica. El estudio de las propiedades reológicas y la estabilidad de las emulsiones, así como la caracterización del proceso de ruptura de las emulsiones asfálticas actualmente son de interés y se encuentran reportados en literatura reciente.

En el 2008 Valverde, *et al.* [52] publicaron un artículo donde presentaron avances sobre técnicas de imagen para la caracterización de asfaltos y emulsiones asfálticas. Colocaron gotas de emulsión sobre placas de politetrafluoroetileno (teflón) y determinaron los parámetros de la forma de la gota tomando imágenes del perfil de las mismas. Tomaron imágenes digitales propiamente magnificadas y enfocadas a diferentes tiempos mientras dejaban secar las gotas de emulsión a temperatura ambiente. También tomaron imágenes de la gota desde arriba y las procesaron para obtener histogramas de reflectancia. Visualmente, durante el proceso de ruptura, las emulsiones pasan de un color café oscuro al color negro típico del asfalto. Usando los histogramas de las imágenes, lograron monitorear el proceso de ruptura de las emulsiones mediante los cambios observados por estas técnicas ópticas. Estos métodos de procesamiento de imágenes permiten cuantificar singularidades geométricas encontradas durante el proceso de secado de las gotas de emulsión. Concluyeron que los métodos presentados son una alternativa factible para sustituir a los actualmente usados para describir la velocidad de ruptura de las emulsiones. Sin embargo, los métodos presentados no permiten evaluar las propiedades mecánicas del ligante asfáltico.

En el 2012 Thomas A. Doyle, *et al.* [68] publicaron un trabajo donde se presenta un resumen del estado del arte acerca de los métodos y las condiciones utilizadas para el curado en laboratorio de CMA y WMA fabricadas a base de emulsión y asfalto espumado. Entre los métodos reportados para el curado de mezclas a base de emulsión asfáltica se observan grandes inconsistencias. Para simular un año de curado *in situ*, Maccarrone [69] establece que las probetas de CMA deben someterse



a un curado de tres días a 60°C, mientras que Brown y Needham [70] reportaron que se requiere un curado de 100 días a 20°C más un día a 60°C y la National Roads Authority (NRA) en Dublín [71] menciona que se necesita un curado de 28 días a 40°C. Además de revisar el estado del arte, estudiaron el desarrollo de las propiedades mecánicas de CMA hechas con emulsión. Fabricaron mezclas con un contenido de 4 % de humedad y 3.3 % de emulsión con agregados de caliza. Utilizaron una emulsión catiónica con 64 % de contenido de asfalto y evaluaron las propiedades mecánicas de la mezcla usando pruebas de tensión indirecta a 20°C de acuerdo al estándar IS EN 12697-26 [72]. Usaron tres fases de acondicionamiento para investigar el desarrollo de la resistencia de los materiales. Primero sometieron unas probetas durante 12 meses a 40°C y otras durante 15 meses a 20°C. Posteriormente las muestras fueron acondicionadas a 18°C durante 6 meses y finalmente fueron sometidas a 1 día a 60°C. Ellos propusieron una función para poder predecir la evolución de la resistencia mecánica de mezclas frías y mencionaron que podría ser una manera práctica para caracterizar estos materiales. Sin embargo, en su estudio se utilizó solamente un tipo de emulsión y no se realizaron pruebas dinámicas, las cuales arrojan información más confiable acerca del comportamiento mecánico de los materiales en su vida útil a la obtenida con los ensayos de tensión indirecta.

En el 2012 Yunpeng Liu, *et al.* [73] realizaron un estudio sobre la estabilidad de emulsiones de asfalto caracterizada por la técnica de difracción de rayo láser. Su objetivo fue estudiar la estabilidad de las emulsiones asfálticas durante su almacenamiento, bajo agitación mecánica y en ciclos de hielo-deshielo. Fabricaron dos emulsiones asfálticas usando lignosulfonato de sodio como emulsionante aniónico y alquilfenol polioxietileno como emulsionante no iónico en distintas cantidades. Para determinar su estabilidad durante el almacenamiento, colocaron muestras a 5, 25 y 45°C y midieron el tamaño de las partículas de asfalto inicialmente y cada cinco días.

También colocaron muestras de emulsión por 30 minutos en un congelador a  $-5^{\circ}\text{C}$  y después en un baño de temperatura a  $25^{\circ}\text{C}$  y midieron el tamaño de las gotas cada dos ciclos. Además de esto sometieron muestras de emulsión a agitación constante a 70, 60, 50, 40 y  $30^{\circ}\text{C}$  y se midió el tamaño de las partículas de asfalto cada 30 minutos. Ellos encontraron que la técnica de difracción de rayo láser puede proveer un método rápido y continuo para predecir la estabilidad de las emulsiones. El incremento en la dosificación de alquilfenol polioxietileno mostró un aumento en la estabilidad durante el almacenamiento de las emulsiones.

En el 2012 Ambarish Banerjee, *et al.* [46] publicaron un trabajo acerca de la modelación del efecto de los factores ambientales en la pérdida de agua por evaporación de emulsiones asfálticas usadas en riegos de sello. De manera general, cuando se aplica un riego de sello, la emulsión se aplica a aproximadamente  $60^{\circ}\text{C}$  en forma de spray usando una petrolizadora y posteriormente se colocan los agregados pétreos sobre la emulsión. Normalmente se utilizan emulsiones de rotura rápida y el principal problema de estas aplicaciones es la pérdida de agregados causada por falta de adhesión. Si los agregados son colocados muy tarde la viscosidad de la emulsión habrá aumentado debido a una ruptura parcial generando un cubrimiento inadecuado de los agregados. El propósito de este estudio fue determinar el tiempo óptimo para colocar agregados en campo. Estudiaron cinco emulsiones de rompimiento rápido y dividieron la pérdida de agua en dos etapas: (1) *Pérdida de humedad durante el enfriamiento de la emulsión:* Para estudiar este proceso utilizaron la técnica de TGA y modelaron la velocidad de evaporación del agua para un rango de temperaturas entre  $50$  y  $80^{\circ}\text{C}$ . (2) *Pérdida de humedad después de que la emulsión llega a temperatura ambiente:* Para esta etapa colocaron muestras de emulsión en racks colocados a 1.2 m de altura expuestos a factores medioambientales y monitorearon la pérdida en peso de las emulsiones. Concluyeron que el modelo que encontraron puede ser usado particular-

mente para estimar en campo el tiempo que debe transcurrir entre la aplicación de la emulsión y los agregados.

También, en el 2013 Ambarish Banerjee, *et al.* [47] propusieron un nuevo método para caracterizar la ruptura de emulsiones asfálticas por medio de mediciones eléctricas. Desarrollaron un método similar al utilizado para determinar la carga eléctrica de una emulsión [74, 75] en el que se sumergen dos electrodos a un contenedor con una cantidad conocida de emulsión y se aplica una diferencia de potencial. El método propuesto consiste en aplicar un potencial eléctrico a través de una muestra de emulsión que actúa como electrolito. La corriente que fluye desestabiliza la emulsión a causa de la migración y deposición de los glóbulos en el electrodo de carga contraria a la del emulsionante. Esto genera que la emulsión rompa parcialmente y que el potencial eléctrico disminuya. Este ensayo fue diseñado de manera que el proceso se detenga cuando la cantidad suficiente de asfalto se haya depositado en el electrodo para aislarlo. Realizaron ensayos con dos emulsiones de rompimiento lento con y sin modificación de polímero y concluyeron, entre otras cosas, que es un ensayo práctico, sensible al tipo de emulsión y reproducible. Mencionan que este método puede ser una herramienta útil, práctica y cuantitativa para caracterizar la estabilidad relativa de emulsiones asfálticas y complementar el ensayo de demulsibilidad de emulsiones asfálticas [64, 65]. Sin embargo, se requiere trabajo futuro para correlacionar los resultados obtenidos por la prueba con los datos de campo.

En el 2014 Ronald A. Mercado, *et al.* [76] realizaron un estudio con el objetivo de modelar el proceso de ruptura de las emulsiones asfálticas catiónicas. Prepararon una emulsión “modelo” de aceite parafínico en agua estabilizada con dodecilamina como surfactante y un pH de 2.5. Colocaron la solución en un reómetro equipado con una geometría helicoidal de múltiples paletas con lo cual monitorearon la viscosidad y mantuvieron bajo agitación constante el sistema. Agregaron gradualmente una

solución de hidróxido de sodio para incrementar el pH y desestabilizar la emulsión. Realizaron un barrido de velocidad de corte de 0.1 a  $100s^{-1}$  para valores de pH de 2.5, 3.0, 3.5, 4.0, 4.5, 5.0, 5.5 y 6.2. Simultáneamente tomaron muestras para analizar la distribución del tamaño de partícula por medio de difracción de rayo láser. Observaron un comportamiento dilatante en la emulsión analizada, sin embargo, este comportamiento desapareció al incrementar el pH debido a la disminución en la tensión superficial, originada por la neutralización de las cargas en la superficie de las micelas. Finalmente concluyeron que es posible extrapolar este comportamiento al de las emulsiones asfálticas, sin embargo, mencionan que pueden surgir dificultades debido a la gran diversidad de compuestos presentes en el asfalto.

En el 2014 Yaacob Haryati, *et al.* [77] realizaron una investigación para determinar el tiempo mínimo de curado necesario en Malasia para dos grupos de emulsiones, unas utilizadas para la fabricación de mezclas densas y de granulometría discontinua y otras para mezclas de textura abierta. Colocaron muestras con diferentes cantidades de las diferentes emulsiones sobre cartón recubierto con papel aluminio y las dejaron curando bajo tres condiciones distintas: en el interior, en el exterior y durante la noche. Para determinar el tiempo de ruptura de las emulsiones las muestras fueron pesadas durante el proceso hasta que se observó que alcanzaban un peso constante. Durante el proceso de curado también se monitorearon, la temperatura, la velocidad del viento, la humedad relativa y en el caso de las emulsiones sometidas a curado en el exterior, también se monitoreó la radiación solar. Concluyeron que resulta poco factible aplicar estas emulsiones durante la noche y que las emulsiones utilizadas para la fabricación de mezclas densas y discontinuas rompen a una velocidad mayor que aquellas emulsiones utilizadas para la fabricación de mezclas abiertas.

El proceso de ruptura de las emulsiones asfálticas es un fenómeno complejo y su entendimiento resulta de vital importancia para el diseño y la aplicación de las

emulsiones. En la literatura podemos encontrar diversos trabajos enfocados al estudio de la estabilidad y los procesos de ruptura de las emulsiones asfálticas. Actualmente aparece una creciente necesidad de sustituir los métodos utilizados para la determinación de la velocidad de ruptura de las emulsiones, como los de índice de rompimiento y demulsibilidad, por métodos que sean capaces de reflejar verazmente lo que ocurre en las aplicaciones de estos materiales. Sin embargo, hasta la fecha no se ha encontrado en la literatura consultada algún estudio que relacione el proceso de ruptura y curado con las propiedades reológicas de emulsiones de asfalto. Es por eso que en el presente trabajo se presentan los resultados de un estudio sobre la evolución del comportamiento reológico de emulsiones asfálticas al ser sometidas a una temperatura de curado controlada por un periodo de diez días.

# Capítulo 4

## Hipótesis y Objetivos

### 4.1. Hipótesis

Es posible monitorear y ajustar a un modelo matemático el cambio en el módulo elástico dinámico durante el proceso de ruptura de una emulsión asfáltica por medio de mediciones reológicas y así poder determinar el tiempo necesario para su ruptura.

### 4.2. Objetivos

#### 4.2.1. Objetivo general:

Estudiar y ajustar a un modelo el cambio en el comportamiento reológico de emulsiones asfálticas a través del tiempo al ser sometidas a un curado en condiciones de temperatura controlada y determinar el tiempo en que rompen.

#### 4.2.2. Objetivos específicos:

1. Comparar el comportamiento reológico de las diferentes emulsiones utilizadas a través del tiempo al ser sometidas a un curado a temperatura controlada.
2. Encontrar si el cambio en los valores de módulo elástico dinámico con respecto al tiempo a temperaturas controladas y a diferentes frecuencias pudiera ser ajustado a algún modelo matemático.

3. Comparar los resultados obtenidos en el laboratorio con los calculados con el modelo encontrado.

# Capítulo 5

## Desarrollo Experimental

### 5.1. Proyecto general

El proyecto general contempla la formulación de nuevos emulsificantes para fabricar emulsiones de rompimiento lento para ser utilizadas en la fabricación de mezclas frías para la construcción de bases asfálticas a partir de RAP. Estos nuevos emulsificantes fueron formulados por la empresa SemMaterials México<sup>MR</sup> con el objetivo de obtener una mezcla que alcance en un menor tiempo las propiedades mecánicas adecuadas y poder así reducir tiempo y costos en el proceso constructivo. Se eligió uno de los emulsificantes nuevos y se fabricaron diferentes emulsiones. Estas emulsiones fueron las utilizadas para el presente trabajo. También se obtuvo RAP por medio de la técnica de recuperación a profundidad total de la carretera Tuxtla Gutierrez-Cd. Cuauhtémoc del tramo del km 42+000 al km 52+000 y se realizó un diseño de mezcla para conocer el contenido óptimo de emulsión. Ya que se han caracterizado las emulsiones en el presente trabajo, se procederá a realizar pruebas de desempeño de mezclas asfálticas usando las emulsiones analizadas.



Tabla 5.1: Emulsiones utilizadas.

<b>Nombre</b>	<b>Tipo de modificación</b>
ECL60-90P	Ninguna
ECL60-90PL	En latex
ECL60-90PS	En el asfalto

## 5.2. Materiales y métodos

### 5.2.1. Emulsiones

Se analizaron tres emulsiones asfálticas fabricadas con asfalto tipo AC-20 obtenido de un mismo lote de la refinería de Salina Cruz, Oaxaca. Dos de las emulsiones fueron modificadas utilizando un copolímero estireno-butadieno (SB); una de ellas se fabricó con asfalto previamente modificado, y otra de ellas se fabricó agregando SB en forma de látex a la solución jabonosa previo a su mezclado en el molino coloidal. Las emulsiones fueron nombradas como se muestra en la Tabla 5.1.

### 5.2.2. Control de calidad

Para asegurar la calidad de las emulsiones utilizadas se realizaron las siguientes pruebas de acuerdo a los procedimientos establecidos por la Secretaría de Comunicaciones y Transportes (SCT) [78–81] y de acuerdo a lo recomendado por la Asociación Mexicana del Asfalto (AMAAC) [1]:

#### **Carga de partícula**

Esta prueba permite determinar la polaridad eléctrica de la carga superficial de los glóbulos de asfalto en emulsión para poder identificar la emulsión como aniónica o catiónica. Consiste en colocar dos electrodos rectangulares de acero inoxidable (100 mm de longitud, 25 mm de ancho y 3 mm de espesor aproximadamente) en un volumen

conocido de emulsión. Los electrodos se conectan a una fuente de poder y se hacen pasar 8 mA por el circuito. Después de 30 minutos de aplicación de corriente o una vez que la intensidad de la misma haya disminuido a 2mA se detiene la prueba y se observa a cual de los dos electrodos se adhirió una película de asfalto (Figura 5.1) [78].



Figura 5.1: *Carga de partícula.*

### **Viscosidad Saybolt-Furol a 25 y 50°C**

Esta prueba consiste en determinar el tiempo que tardan en pasar 60 cm<sup>3</sup> de emulsión a través de un orificio furol, instalado en un tubo de viscosidad Saybolt, bajo condiciones de carga y temperaturas preestablecidas (Figura 5.2) [79]. El tiempo que se determina en esta prueba es una medida relativa de la viscosidad.



Figura 5.2: *Viscosidad Saybolt-Furol.*

## Porcentaje de residuo de asfáltico obtenido por destilación

Este método consiste en efectuar una destilación de una muestra de emulsión a una temperatura máxima de 260°C para separarla en residuo asfáltico, agua y disolventes. Esto se utiliza para conocer el porcentaje de cemento asfáltico presente en la emulsión y para posteriormente realizar pruebas al residuo asfáltico y/o a los disolventes cuando sea necesario. (Figura 5.4) [80].



Figura 5.3: *Sistema de destilación.*

## Porcentaje de retenido en mallas #20 y #60

Este método permite cuantificar el asfalto de una emulsión que se retiene en las mallas N° 20 y N° 60, con el fin de estimar la uniformidad de la emulsión. Consiste en hacer pasar a través de ambas mallas mencionadas un volumen conocido de emulsión y calcular los porcentajes de asfalto que se retienen en ellas.

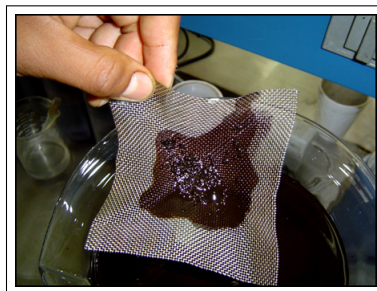


Figura 5.4: *Sistema de destilación.*

### 5.2.3. Curado controlado

Las tres emulsiones fueron sometidas a un curado a tres diferentes temperaturas (30, 40 y 50°C) por periodos de 10 días con el objetivo de hacer que las emulsiones rompieran. Para realizar este curado controlado se utilizó una incubadora Digitherm DT2-MP (Figura 5.5). También se fabricaron moldes de caucho silicona (Figura 5.6) donde fueron colocadas las muestras de emulsión con el fin de no deformar las muestras al momento de montarlas en el reómetro.



Figura 5.5: *Incubadora Digitherm DT2-MP.*

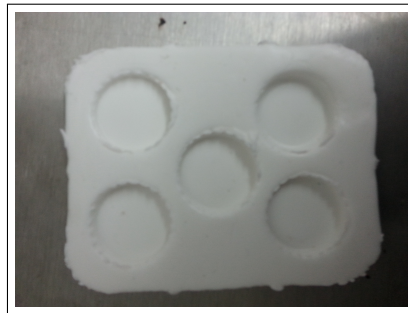


Figura 5.6: *Molde de caucho silicona.*

### 5.2.4. Reómetro de corte dinámico

Para caracterizar el comportamiento mecánico de las emulsiones durante los tratamientos térmicos aplicados. Se utilizó un reómetro de TA Instruments modelo AR550 (Figura 5.7) con geometría de platos paralelos de 25 mm y una altura de separación entre los platos de 1 mm. Utilizando este equipo se realizaron barridos

de frecuencia de 0.01 a 40 Hz a tres temperaturas diferentes (30, 40 y 50°C) sometiendo las muestras a una amplitud de deformación controlada de 0.01 %. Una vez obtenidas las curvas de los barridos de frecuencia, se construyeron curvas maestras para cada día de cada tratamiento térmico de cada emulsión. Finalmente se eligieron cuatro frecuencias a las cuales se graficó el logaritmo natural del valor absoluto del módulo complejo contra el tiempo de curado en días. En este equipo, las muestras fueron colocadas entre los dos platos de 25 mm de diámetro con una separación de 1mm. El plato de abajo se mantiene fijo mientras el plato de arriba comienza a oscilar sometiendo al material a un esfuerzo tangencial en forma sinusoidal. De esta manera el equipo mide la respuesta del material y calcula los valores de módulo dinámico, módulo de pérdida, módulo de almacenamiento y ángulo de fase, entre otros.



Figura 5.7: *Reómetro de corte dinámico TA Instruments AR550.*

### 5.3. Procedimiento

En la Figura 5.8 se muestra un esquema de los pasos realizados cada 24 horas durante los tres diferentes tratamientos térmicos a cada una de las tres emulsiones:

1. Primero se colocaron aproximadamente 2.3 g de emulsión en cada una de las cavidades de los moldes fabricados. Se utilizaron 10 moldes para cada emulsión

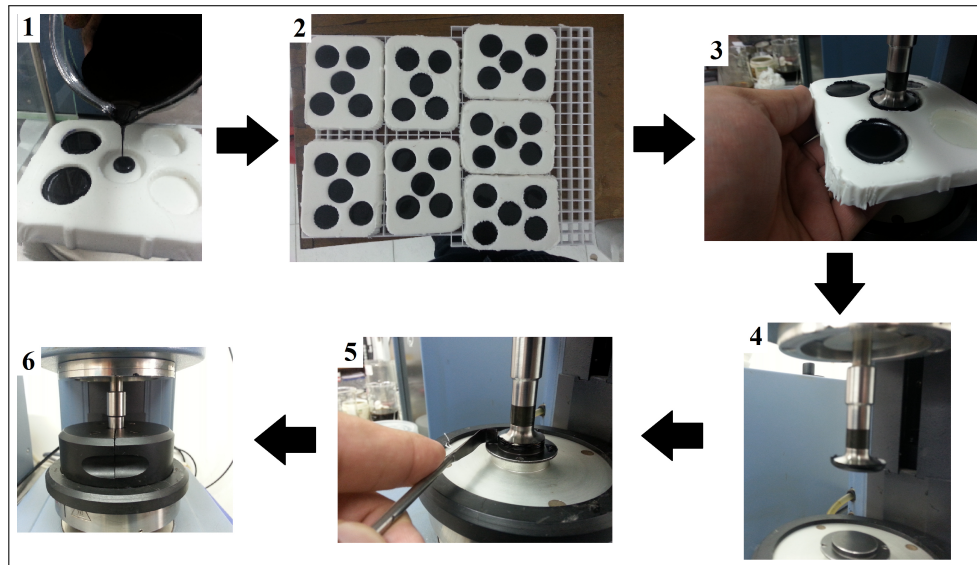


Figura 5.8: *Procedimiento seguido durante el desarrollo experimental.*

de manera que cada 24 horas se extrajo un molde de la incubadora para realizar las mediciones reológicas.

2. Los moldes fueron colocados en charolas dentro de la incubadora para someter las emulsiones a los tratamientos térmicos.
3. Se colocaron las muestras entre los dos platos paralelos del reómetro.
4. Se ajustó la altura del reómetro a  $1050 \mu\text{m}$ .
5. Se enrasó la muestra para que se ajustara a las dimensiones de la geometría utilizada.
6. Se ajustó la altura final del reómetro de  $1000 \mu\text{m}$  y se corrieron las pruebas.

# Capítulo 6

## Resultados y discusión

### 6.1. Pruebas de control de calidad

En la Tabla 6.1 se muestran los resultados de las pruebas de control de calidad que se realizaron a las emulsiones conforme a las normas y recomendación de la SCT y la AMAAC. Podemos observar que los resultados están dentro de los márgenes permitidos con lo cual aseguramos que las emulsiones fueron formuladas correctamente.

Tabla 6.1: Resultados de los ensayos de calidad de las emulsiones utilizadas.

<b>Ensaye</b>	<b>Emulsión</b>	<b>Resultado</b>	<b>Especificación</b>
Viscosidad Saybolt-Furol a 25°C [s]	ECL60-90P	38.97	Mín. 25
	ECL60-90PL	36.62	
	ECL60-90PS	31.47	
Viscosidad Saybolt-Furol a 50°C [s]	ECL60-90P	31.03	N/A
	ECL60-90PL	31.37	
	ECL60-90PS	28.57	
% de residuo asfáltico [%]	ECL60-90P	66.18	Mín. 60
	ECL60-90PL	65.69	
	ECL60-90PS	65.10	
Retenido en malla No. 20 [%]	ECL60-90P	0.02	Máx. 0.10
	ECL60-90PL	0.07	
	ECL60-90PS	0.04	
Retenido en malla No. 60 [%]	ECL60-90P	0.11	Máx. 0.25
	ECL60-90PL	0.19	
	ECL60-90PS	0.17	
Carga de la partícula	ECL60-90P	+	+
	ECL60-90PL	+	
	ECL60-90PS	+	

## 6.2. Barridos de frecuencia

### 6.2.1. Construcción de curvas maestras

En la Figura 6.1 se muestran las curvas obtenidas de  $|G^*|$  VS  $t$  (inverso de la frecuencia) para la emulsión ECL60-90PS después de haber sido sometida a un curado de 30°C durante tres días.

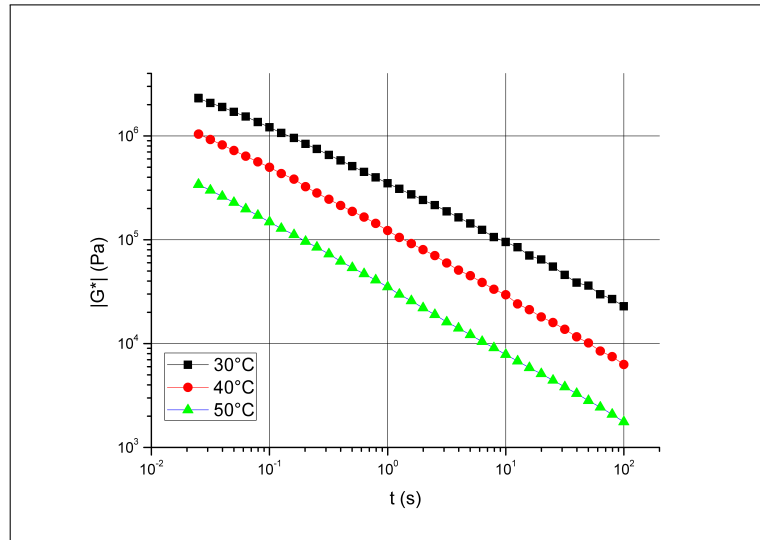


Figura 6.1: ECL60-90PS día 3  $T=30^\circ C$ .

Una vez obtenidas estas curvas se calculó el factor de desplazamiento  $a_{(T)}$  por medio de la ecuación  $a_{(T)} = \frac{t}{t_R}$  utilizando 30°C como temperatura de referencia. Para esto se tomaron los valores del módulo complejo  $|G^*|$  obtenidos a 30°C y por medio de interpolación se calcularon los valores de tiempo para las temperaturas de 40 y 50°C a los cuales los valores de  $|G^*|$  eran iguales a los de la temperatura de referencia. Una vez igualados los valores de  $|G^*|$  y utilizando los valores de  $t$  se calculó el  $a_{(T)}$  para cada valor de  $|G^*|$  y se obtuvo un promedio de los factores de desplazamiento encontrados. Finalmente y de acuerdo al principio de superposición tiempo-temperatura, con el factor de desplazamiento se superpusieron las curvas para construir una curva maestra como la que se muestra en la Figura 6.2.



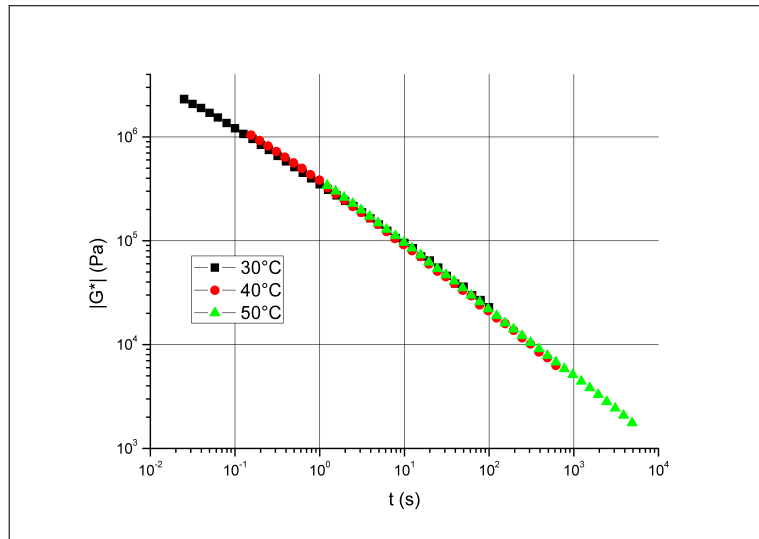


Figura 6.2: Curva maestra para ECL60-90PS día 3  $T=30^{\circ}C$ .

Este mismo procedimiento se utilizó para construir curvas maestras para cada día de medición de cada emulsión a cada temperatura.

También se graficaron los valores de los módulos de almacenamiento y pérdida ( $G'$  y  $G''$ ) contra la frecuencia con el objetivo de observar la aparición del punto de gel o cruce. Éstas gráficas se encuentran en el Anexo 1 del presente trabajo.

## 6.2.2. Temperatura de curado $30^{\circ}C$

### ECL60-90P

En la Figura 6.3 se muestran las curvas maestras obtenidas para cada uno de los 10 días durante los cuales la emulsión fue sometida al proceso de curado controlado. Se puede observar un aumento drástico en los valores del módulo complejo  $|G^*|$  durante los primeros tres días. Para los siguientes días se observa que las curvas casi se traslapan lo que indica que los valores de módulo complejo para estos días no mostraron variaciones significativas.

En la Figura 6.4 se muestran graficados los valores del logaritmo natural del módulo complejo  $|G^*|$  contra el tiempo de curado en días para cuatro diferentes

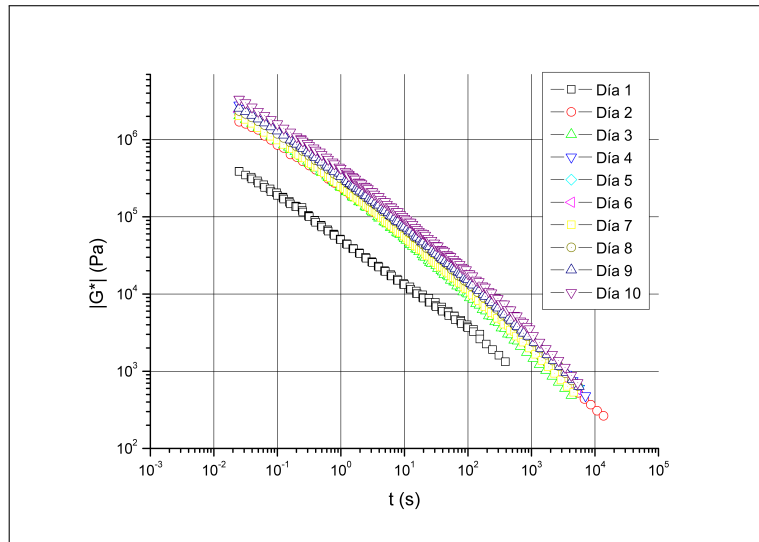


Figura 6.3: *Curvas maestras de la ECL60-90P T=30° C.*

frecuencias (0.03981, 0.3981, 3.969 y 39.69 Hz).

En las cuatro frecuencias analizadas, el cambio en los valores de  $\ln |G^*|$  con respecto al tiempo de curado se ajustó con una buena correlación a la siguiente función logarítmica con ayuda del solver OriginPro8<sup>®</sup>, la cual también se encuentra graficada:

$$y = a - b \ln(x + c) \quad (6.1)$$

Es apreciable un cambio en la tendencia de las gráficas alrededor del tercer día de curado. Este comportamiento se atribuye a que durante los primeros días de curado los glóbulos de asfalto comienzan a flocular, generando ese incremento abrupto en los valores de  $|G^*|$ , hasta que finalmente la emulsión se desestabiliza y rompe, fenómeno que ocurre alrededor del cuarto día. Durante los primeros días de curado no se observa el punto de gel donde  $G' = G''$  y se observa un comportamiento errático en las curvas de  $G'$  y  $G''$  VS  $f$  obtenidas el primer día. Es al cuarto día en la Figura 7.4 cuando se aprecia la primer aparición del punto de gel. A partir del cuarto día se observa la aparición del punto de gel para el resto de las gráficas obtenidas, confirmando así la ruptura de la emulsión.

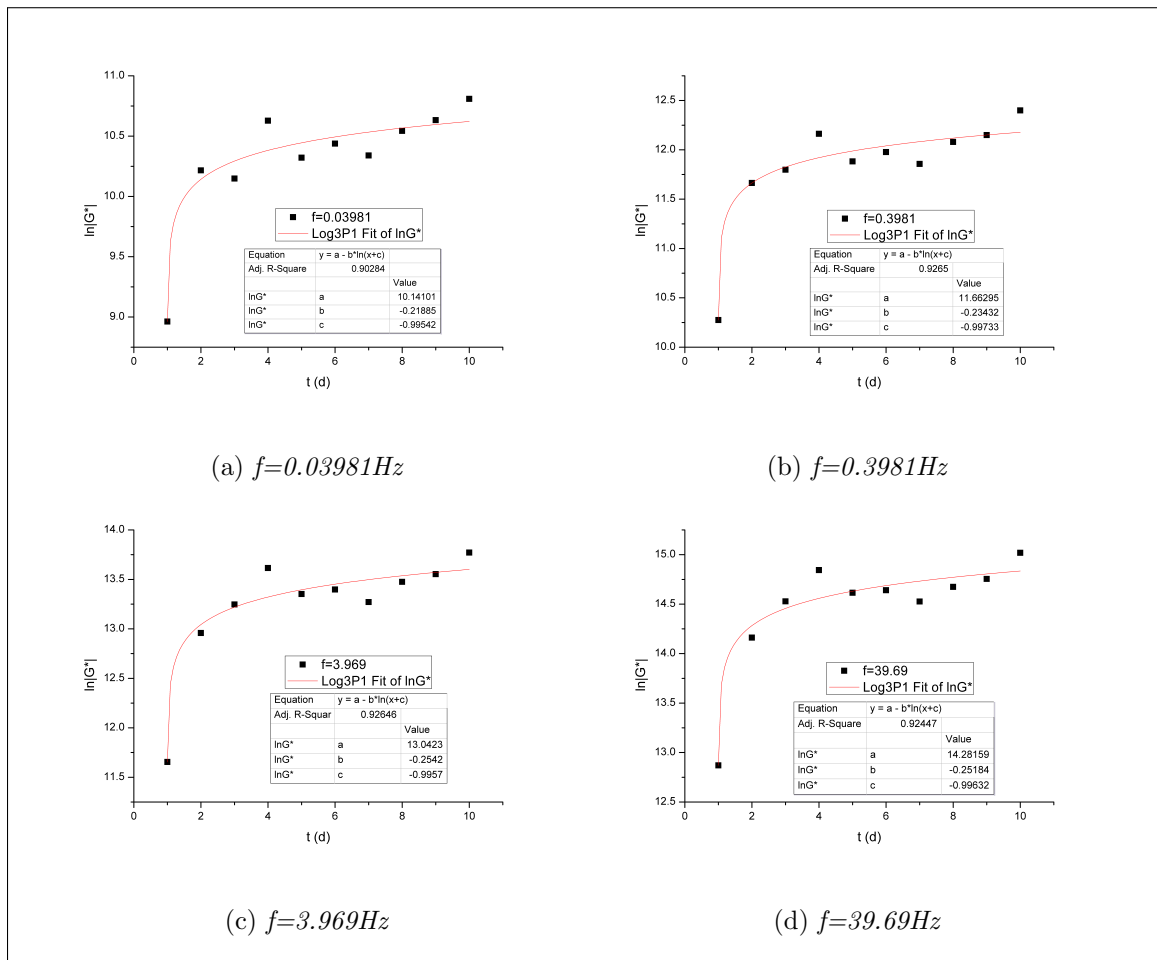


Figura 6.4: ECL60-90P  $\ln |G^*|$  VS  $t_{curado}$  a  $30^\circ\text{C}$ .

De acuerdo al modelo de crecimiento logarítmico (Ecuación (6.1)) utilizado para el ajuste de las curvas obtenidas encontramos la siguiente ecuación:

$$\ln |G^*| = \ln |G^*|_{final} - b \ln(t_{curado} + c) \quad (6.2)$$

La variable  $a$  de la Ecuación (6.1) representa el valor máximo que alcanza el logaritmo natural del módulo complejo y la variable  $x$  representa el tiempo de curado. Las variables  $b$  y  $c$  no presentan una diferencia significativa al variar la frecuencia a la que se analizaron las curvas. De modo que el cambio en el valor del módulo dinámico de la emulsión ECL60-90P sometida a una temperatura de curado de  $30^\circ\text{C}$  se ajusta a la siguiente ecuación:

$$\ln |G^*| = \ln |G^*|_{final} + 0,1889 \ln(t_{curado} - 0,9980) \quad (6.3)$$

## ECL60-90PL

En la Figura 6.5 se muestran las curvas maestras obtenidas para los 10 días de curado controlado de la ECL60-90PL. Similar a lo observado en las curvas maestras de la ECL60-90P, se presenta un incremento abrupto en los primeros días del proceso de curado en los valores de  $|G^*|$ , los cuales posteriormente tienden a permanecer constantes.

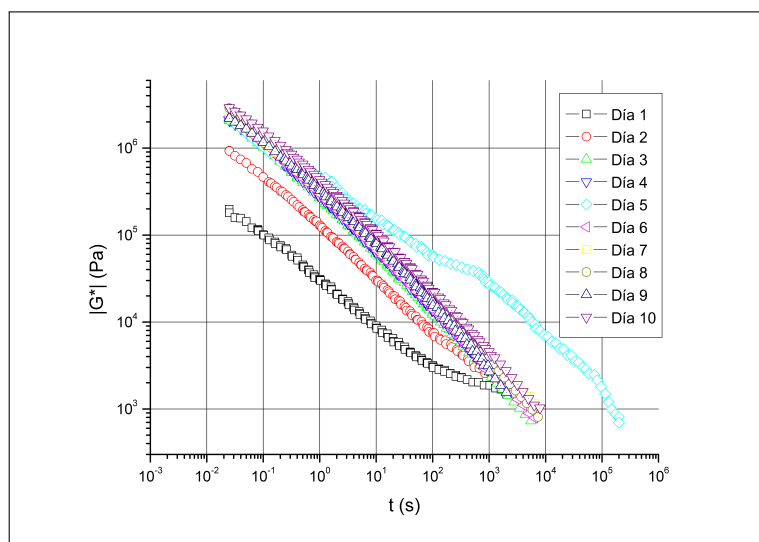


Figura 6.5: *Curvas maestras de la ECL60-90PL T=30°C.*

Similar al caso de la emulsión ECL60-90P, el cambio de  $\ln |G^*|$  con respecto al tiempo de curado se ajusta al modelo de crecimiento logarítmico de la Ecuación (6.1), tal como se muestra en la Figura 6.6. Estas curvas presentaron un comportamiento similar al observado en la ECL60-90P y también es posible ajustarlas a la ecuación Ecuación (6.2). En las curvas de las dos frecuencias más bajas (0.03981 y 0.3981 Hz) se presenta un pico en el valor de  $\ln |G^*|$  en el día 5. De igual manera en la Figura 6.5 se muestra que la curva maestra del obtenida el día 5 del proceso de curado

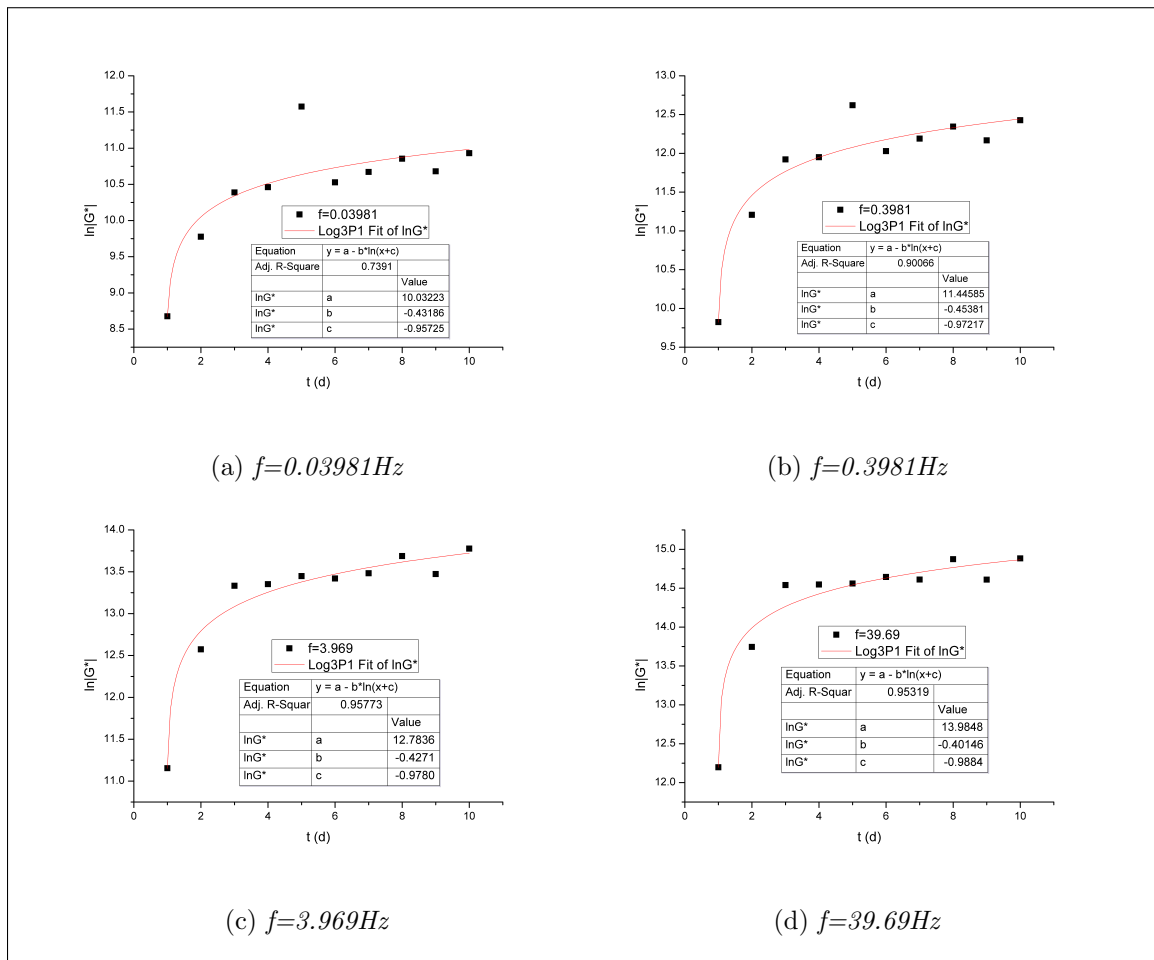


Figura 6.6: ECL60-90PL  $\ln |G^*|$  VS  $t_{curado}$  a  $30^\circ\text{C}$ .

experimenta un comportamiento distinto al de las demás curvas. Esta desviación del comportamiento se atribuye a un posible error experimental.

Para la emulsión ECL60-90PL el cambio de tendencia en la gráfica se observa alrededor del tercer día de curado y se confirma con la aparición del punto de gel en este día, tal como se observa en la Figura 7.13. A partir de este día el punto de gel continua apareciendo, excepto para el día 5 donde la relación  $G' < G''$  se mantiene en el intervalo de frecuencias analizado y no presentan tendencia a cruzarse. Es en este mismo día en que aparece una desviación del comportamiento de la curva maestra con respecto a las demás y un punto fuera de la tendencia en las Figuras 6.6a and 6.6b. Para el primer día de curado, las curvas de  $G'$  y  $G''$  VS  $f$  presentan un comportamiento

errático, similar a lo ocurrido con la emulsión ECL60-90P.

Al igual que en las curvas de la primera emulsión, no se observó una diferencia significativa con respecto a la frecuencia entre los valores calculados de las variables  $b$  y  $c$  de la Ecuación (6.2). Por lo que el comportamiento del cambio de  $\ln |G^*|$  con respecto a  $t_{curado}$  para la ECL60-90PL al ser sometida a 10 días de curado controlado a  $30^\circ\text{C}$  se ajusta a la siguiente ecuación:

$$\ln |G^*| = \ln |G^*|_{final} - 0,2374 \ln(t_{curado} - 0,9688) \quad (6.4)$$

### ECL60-90PS

En la Figura 6.7 se muestran las curvas obtenidas para la ECL60-90PS. Al igual que con las dos emulsiones anteriores, en los primeros días de curado se observa un incremento abrupto en los valores de  $|G^*|$  que después tienden a ser constantes con respecto al tiempo de curado.

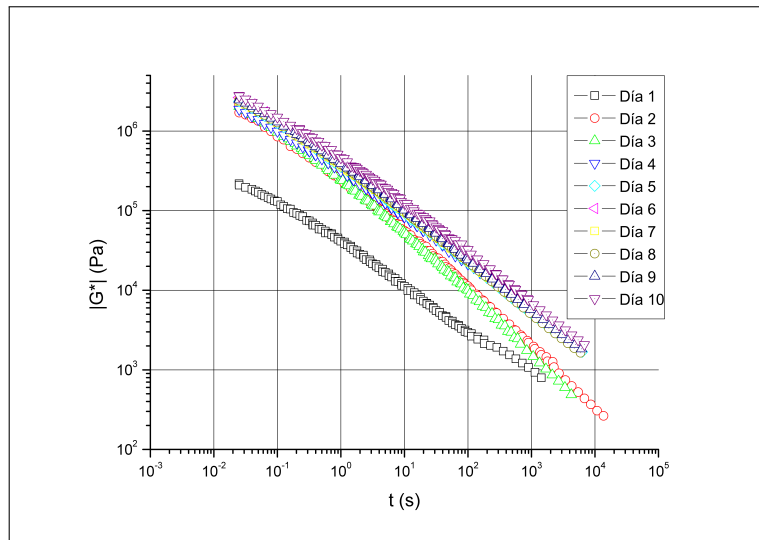


Figura 6.7: Curvas maestras de la ECL60-90PS  $T=30^\circ\text{C}$ .

Al analizar las curvas de  $\ln |G^*|$  VS  $t_{curado}$  (Figura 6.8) encontramos que también se ajustaron al modelo de crecimiento logarítmico. Se observa que el cambio de tendencia para la emulsión ECL60-90PS se da alrededor del tercer día de curado, similar

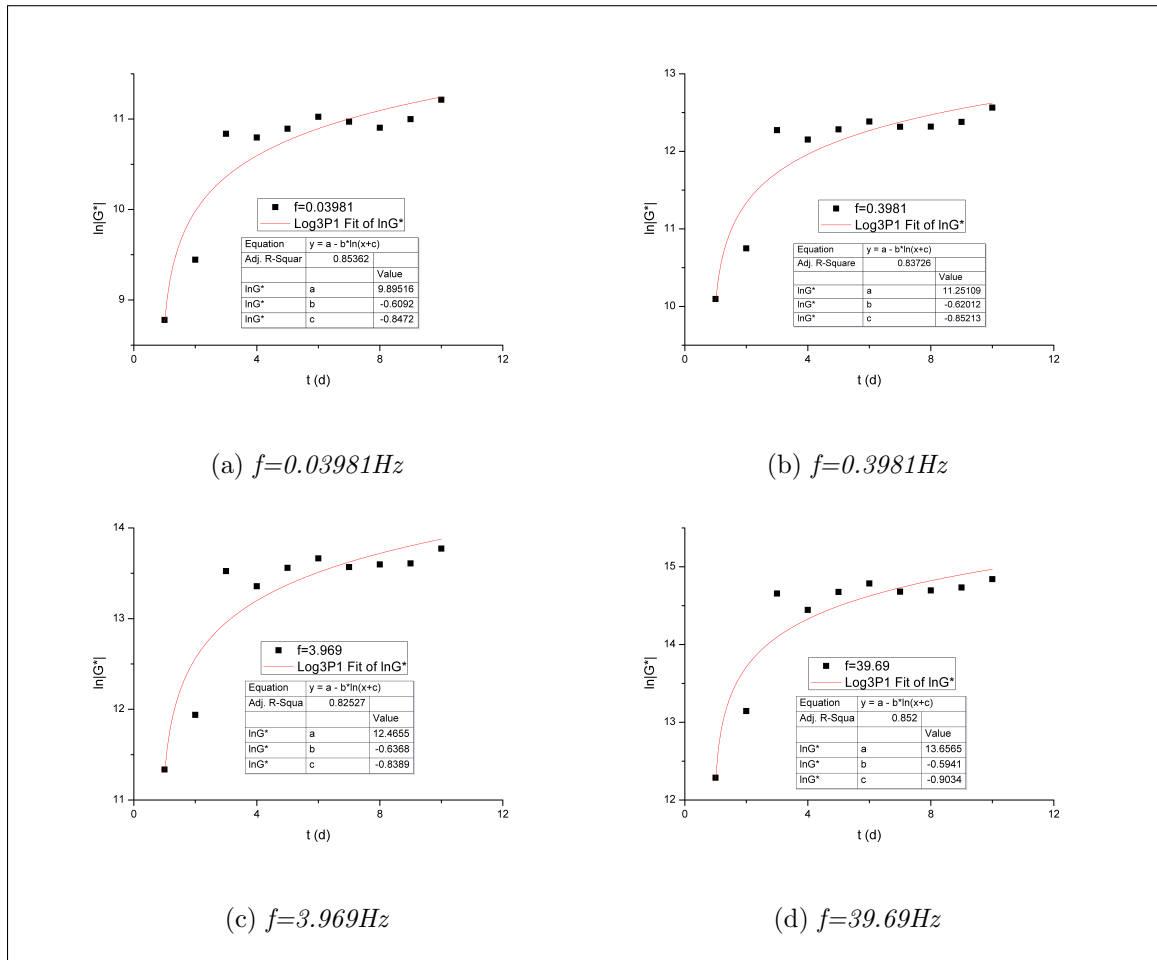


Figura 6.8: ECL60-90PS  $\ln|G^*|$  VS  $t_{curado}$  a  $30^\circ\text{C}$ .

a lo ocurrido en la emulsión ECL60-90PL. Así mismo, el punto de gel aparece en las curvas de  $G'$  y  $G''$  obtenidas el tercer día de curado Figura 7.23. Análogamente a lo ocurrido en las emulsiones ECL60-90P y ECL60-90PL, las curvas de  $G'$  y  $G''$  para el primer día de curado presentan un comportamiento errático y se observa que el punto de gel continúa apareciendo en el resto de los días después de su primera aparición.

Los valores de las variables  $b$  y  $c$  no presentan diferencias significativas con respecto a la frecuencia de análisis. Por lo tanto pudimos encontrar que el comportamiento de esta tercera emulsión se logra ajustar a la siguiente ecuación:

$$\ln |G^*| = \ln |G^*|_{final} - 0,6196 \ln(t_{curado} - 0,8539) \quad (6.5)$$

El cambio en los valores de  $\ln |G^*|$  con respecto al tiempo de curado de las tres emulsiones tuvo un comportamiento similar y pudo ser ajustado al mismo modelo para las cuatro frecuencias analizadas. El proceso de ruptura más común de este tipo de emulsiones es el que está regido por la pérdida de agua por evaporación del sistema (Figura 2.16a). En la primera etapa del proceso los glóbulos de asfalto tienden a sedimentarse, a flocular y a formar un empaquetamiento compacto mientras el agua empieza a perderse. Es entre esta etapa y en la que los glóbulos de asfalto comienzan a coalescer para formar una película continua de asfalto, que se presenta un desarrollo acelerado de las propiedades mecánicas del material y se observa en el incremento abrupto que presentan al inicio las curvas  $\ln |G^*|$  VS  $t_{curado}$ . Esto se confirma al analizar las curvas de  $G'$  y  $G''$  VS  $f$ , donde, durante los primeros días de curado se mantiene la relación  $G' < G''$  y a partir del tercer o cuarto día curado se observa la aparición del punto de gel, lo que indica que la parte elástica del sistema se vuelve predominante sobre la parte viscosa.

### **6.2.3. Temperatura de curado 40°C**

#### **ECL60-90P**

En la Figura 6.9 se muestran las curvas maestras obtenidas para cada uno de los 10 días durante los cuales la emulsión fue sometida al proceso de curado controlado. A diferencia de las gráficas obtenidas al someter las emulsiones al proceso de curado a 30°C, en estas gráficas no se observa una diferencia significativa entre las curvas maestras y prácticamente aparecen traslapadas.

Así mismo al graficar los valores de  $\ln |G^*|$  con respecto al tiempo de curado no aparecen cambios abruptos en los valores encontrados. Se observa una tendencia de crecimiento gradual con una pendiente poco pronunciada (Figura 6.10), similar al



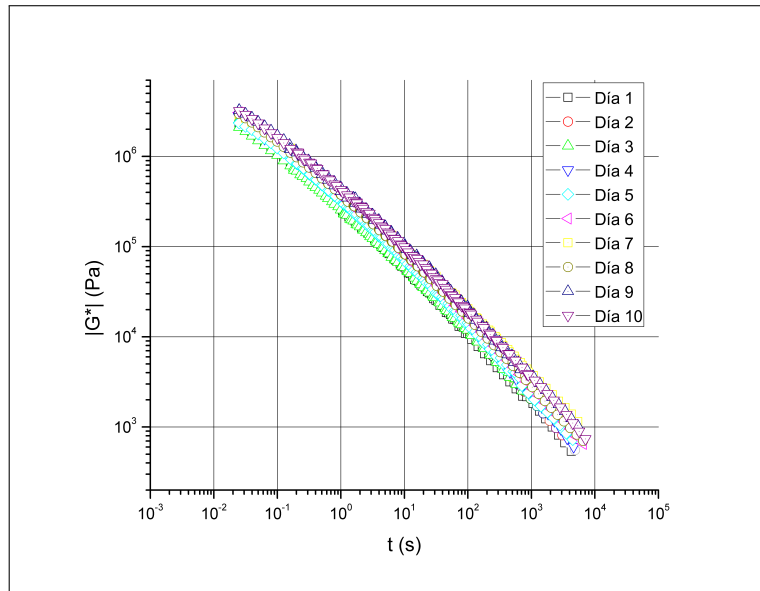


Figura 6.9: Curvas maestras de la ECL60-90P  $T=40^{\circ}C$ .

comportamiento observado en las gráficas obtenidas para esta misma emulsión, para la temperatura de curado  $T=30^{\circ}C$  (Figura 6.4), una vez que habían transcurrido los primeros 4 días de curado.

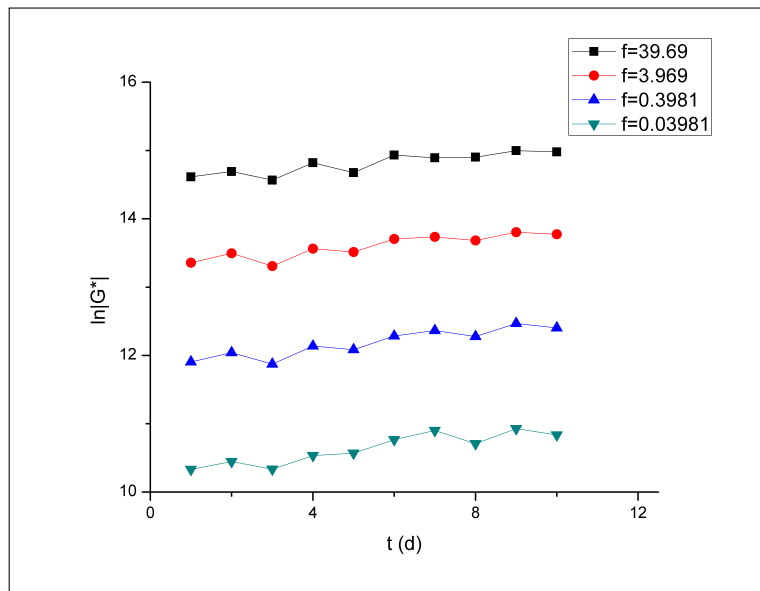


Figura 6.10: ECL60-90P  $\ln|G^*|$  VS  $t_{curado}$  a  $T=40^{\circ}C$  para las cuatro diferentes frecuencias.

Para las (Figuras 7.31 a 7.40) se observa que en el primer día no aparece el punto de gel en el intervalo de frecuencias analizado, sin embargo se observa la tendencia de las curvas de  $G'$  y  $G''$  a cruzarse si se analizaran a frecuencias mayores. A partir

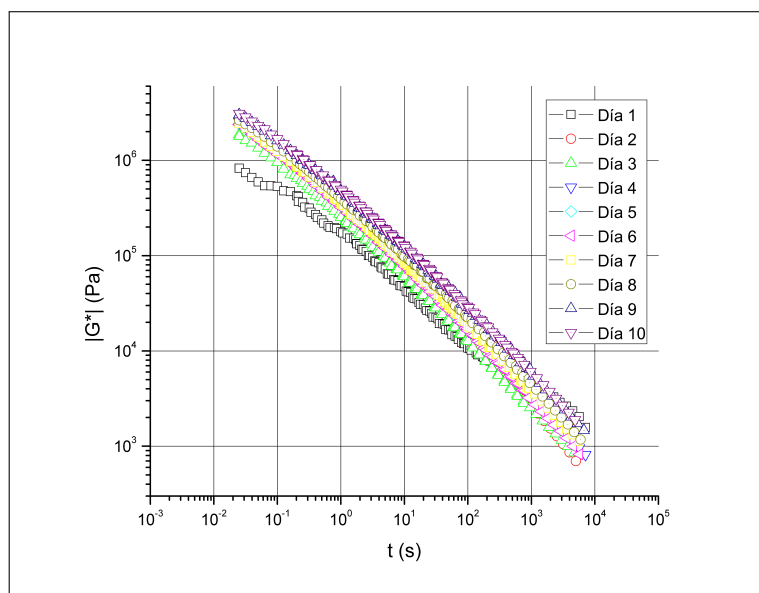


Figura 6.11: *Curvas maestras de la ECL60-90PL T=40° C.*

del segundo día y en adelante se aprecia el punto de gel en el intervalo de frecuencias analizado.

### **ECL60-90PL**

En la Figura 6.11 se muestran las curvas maestras obtenidas para cada uno de los 10 días durante los cuales la emulsión fue sometida al proceso de curado controlado. Se observa un cambio principalmente en los valores de  $|G^*|$  obtenidos entre el primer y el segundo día de curado.

En las Figura 6.12 se encuentra graficado el  $\ln |G^*|$  VS  $t_{curado}$  para las cuatro frecuencia de 0.03981Hz, 0.3981Hz, 3.969Hz y 39.69Hz. En estas gráficas se muestra el ajuste de estas curvas a la misma función logarítmica (Ecuación (6.1)) a la que se lograron ajustar los datos obtenidos para las tres emulsiones a la temperatura de curado de 30°C.

El cambio de tendencia en este caso se observa alrededor del segundo día de curado, lo que coincide con la aparición del punto gel en las curvas de  $G'$  y  $G''$  VS  $f$  (Figuras 7.41 a 7.50). El punto de gel continúa apareciendo para el resto de los días, sin

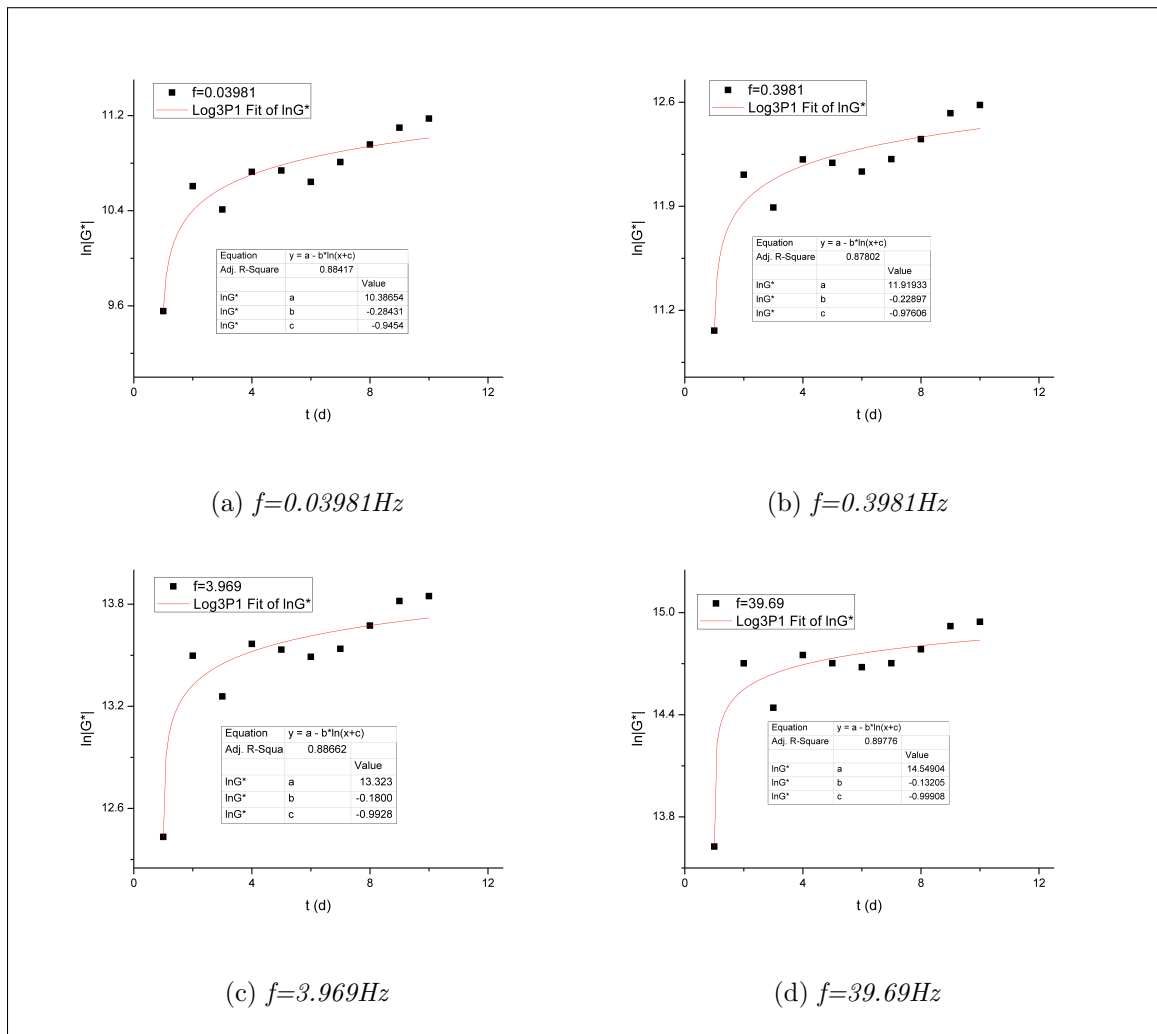


Figura 6.12: ECL60-90PL  $\ln|G^*|$  VS  $t_{curado}$  a  $40^\circ\text{C}$ .

embargo, también se observa que al transcurrir los días a los que sometió la emulsión al proceso de curado, la diferencia  $G' > G''$  se vuelve mayor.

Para la emulsión ECL60-90PL sometida a una temperatura de curado de  $40^\circ\text{C}$ , se obtuvo la siguiente ecuación para predecir los valores de  $\ln|G^*|$ :

$$\ln G^* = \ln G^*_{final} - 0,20633 \ln(t_{curado} - 0,4788) \quad (6.6)$$

## ECL60-90PS

En la Figura 6.13 se muestran las curvas maestras obtenidas para cada uno de los 10 días durante los cuales la emulsión fue sometida al proceso de curado contro-

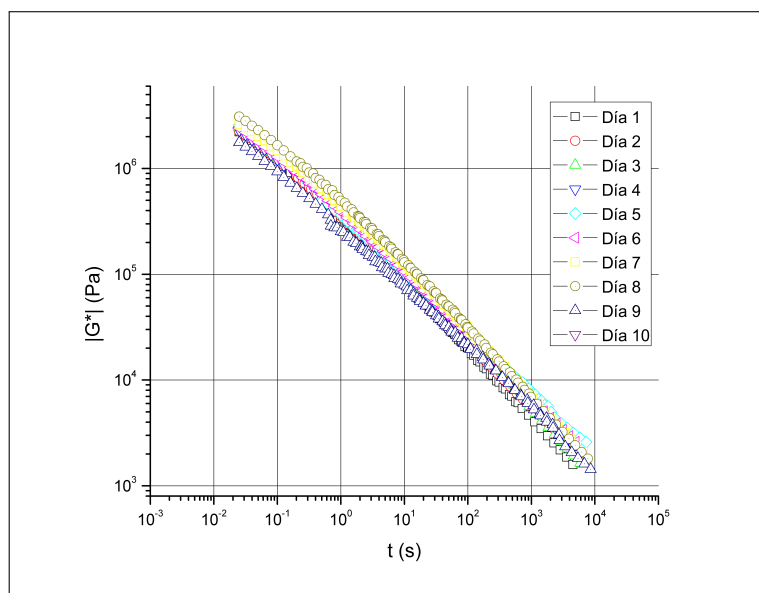


Figura 6.13: *Curvas maestras de la ECL60-90PS  $T=40^{\circ}C$ .*

lado. Similar a lo observado en la Figura 6.9 para la emulsión ECL60-90P, las curvas maestras graficadas prácticamente se traslapan.

En la Figura 6.14 podemos observar que el comportamiento del  $\ln |G^*|$  con respecto al  $t_{curado}$  de esta emulsión es similar al observado en la ECL60-90P para esta misma temperatura de curado. Se observa una caída en el valor de  $\ln |G^*|$  para el noveno día de tratamiento para las cuatro frecuencias analizadas. Esta desviación de la tendencia observada puede ser atribuída a un error experimental, probablemente a alguna anomalía en las muestras analizadas ese día.

En las Figuras 7.51 a 7.60 se observa la aparición del punto de gel desde el primer día de curado y se mantiene para los siguientes días. También se observa que la diferencia  $G' > G''$  aumenta con el transcurso de los días

Para la emulsión ECL60-90PL, en la Figura 6.12, se observa un incremento marcado entre el primer y segundo día y después un aumento moderado en los valores de  $\ln |G^*|$ , mientras que para la temperatura de curado de  $30^{\circ}C$ , para las tres emulsiones la variación moderada en los valores de  $\ln |G^*|$  se alcanzó a partir del tercer o cuarto día de tratamiento. Esto se debe a que al aumentar la temperatura, se acelera

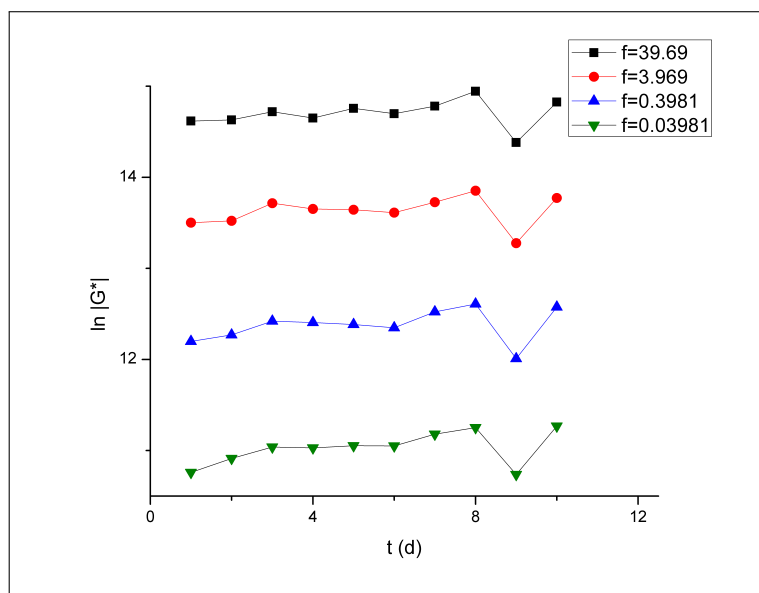


Figura 6.14: *ECL60-90PS*  $\ln |G^*|$  VS  $t_{curado}$  a  $T=40^\circ C$  para las cuatro diferentes frecuencias.

el proceso de ruptura de la emulsión, por lo tanto, los procesos involucrados, como lo son la pérdida de agua, la floculación y la coalescencia de los glóbulos de asfalto en emulsión, ocurren de manera más rápida y errática, generando una evolución más rápida de las propiedades mecánicas del sistema y una mayor dispersión entre los valores encontrados. Es por este mismo proceso acelerado que en el caso de las emulsiones ECL60-90P y ECL60-90PS no se logra observar el incremento escarpado del valor de  $\ln |G^*|$  al inicio del proceso de ruptura, ya que ocurre durante las primeras 24 horas de curado. Es por esto también que para el caso de las emulsiones ECL60-90P y ECL60-90PS se observa la aparición del punto de gel desde el primer día de curado.

## 6.2.4. Temperatura de curado $50^\circ C$

### ECL60-90P

En la Figura 6.15 se muestran las curvas maestras obtenidas para cada uno de los 10 días durante los cuales la emulsión fue sometida al proceso de curado controlado. Se observa que las curvas maestras prácticamente se traslapan entre ellas y no se

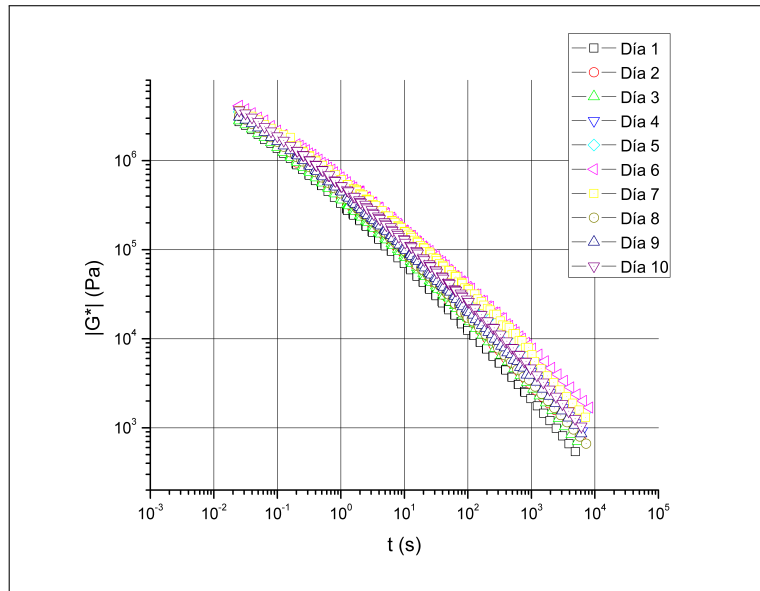


Figura 6.15: *Curvas maestras de la ECL60-90P T=50° C.*

aprecian variaciones significativas.

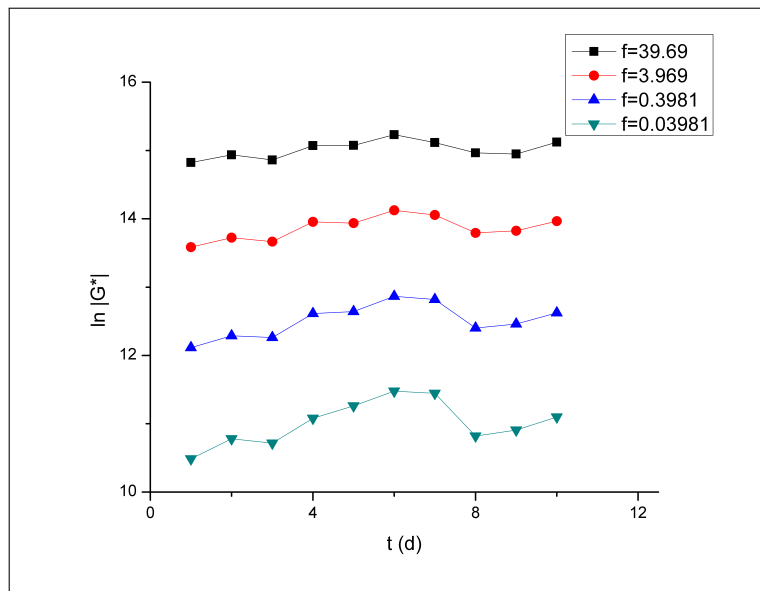


Figura 6.16: *ECL60-90P ln |G\*| VS  $t_{curado}$  a T=50° C para las cuatro diferentes frecuencias.*

En la Figura 6.16 aparecen graficados los valores de  $\ln |G^*|$  VS  $t_{curado}$ . Se observa un comportamiento homogéneo al que presentan las ECL60-90P y ECL60-90PS al ser sometidas a una temperatura de curado de 40°C. No se observa una tendencia de cambio en los valores de  $\ln |G^*|$  con respecto al  $t_{curado}$  y parecen permanecer constantes. En las gráficas de  $G'$  y  $G''$  se observa la aparición del punto de gel desde el

primer día de curado y se mantiene constante para el resto de los días.

### 6.2.5. ECL60-90PL

En la Figura 6.17 se muestran las curvas maestras obtenidas para cada uno de los 10 días durante los cuales la emulsión fue sometida al proceso de curado controlado. Las curvas aparecen traslapadas y no muestran diferencias significativas entre ellas, al igual que lo observado en la emulsión ECL60-90P.

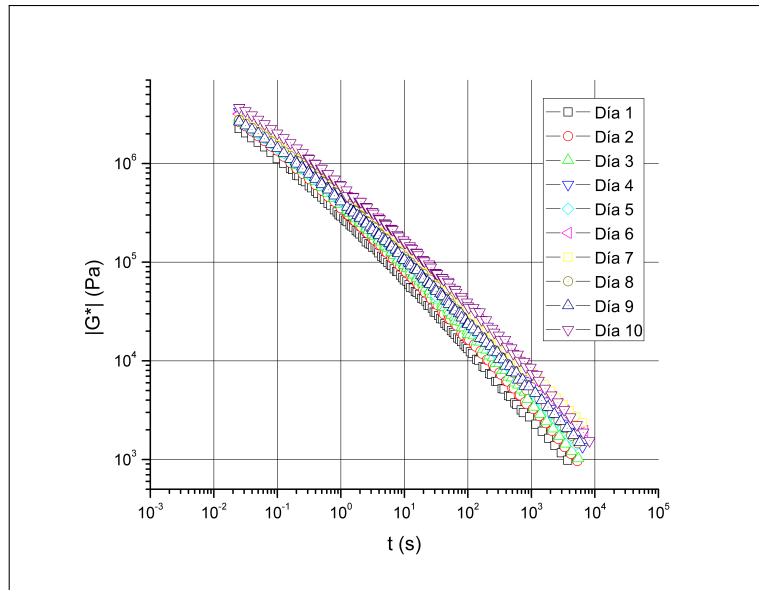


Figura 6.17: Curvas maestras de la ECL60-90PL  $T=50^\circ C$ .

En la Figura 6.18 aparecen graficados los valores de  $\ln |G^*|$  VS  $t_{curado}$ . Se aprecia el mismo comportamiento que el presentado por la emulsión ECL60-90P al ser sometido al curado a  $50^\circ C$ . Los valores de  $\ln |G^*|$  no presentan cambios significativos y permanecen constantes a lo largo del proceso de curado. En las Figuras 7.81 a 7.90 se muestran las curvas de  $G'$  y  $G''$  vs  $f$  obtenidas, se observa la aparición del punto de gel desde el primer día y se mantiene para el resto de los días.

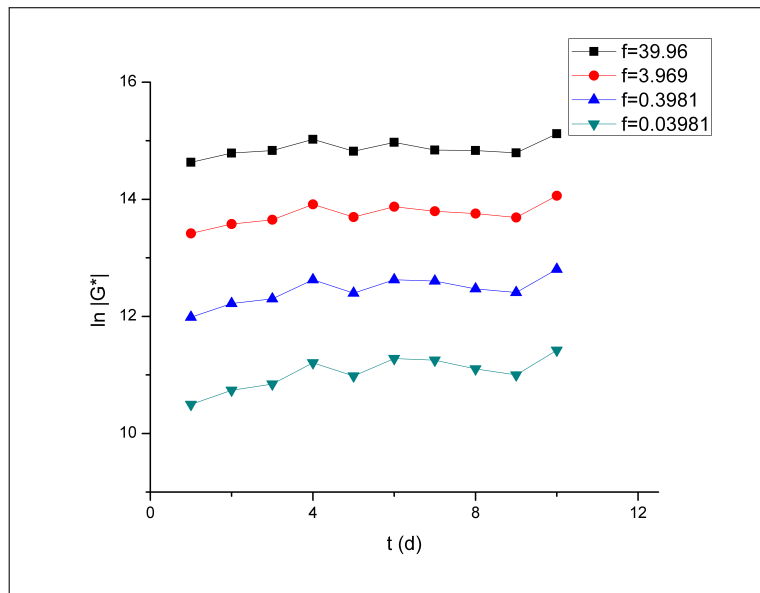


Figura 6.18: *ECL60-90PL*  $\ln |G^*|$  VS  $t_{curado}$  a  $T=50^\circ C$  para las cuatro diferentes frecuencias.

### 6.2.6. ECL60-90PS

En la Figura 6.17 se muestran las curvas maestras obtenidas para cada uno de los 10 días durante los cuales la emulsión fue sometida al proceso de curado controlado. Al igual que lo observado en las emulsiones *ECL60-90P* y *ECL60-90PL*, las curvas maestras obtenidas aparecen traslapadas y no se observan cambios entre ellas.

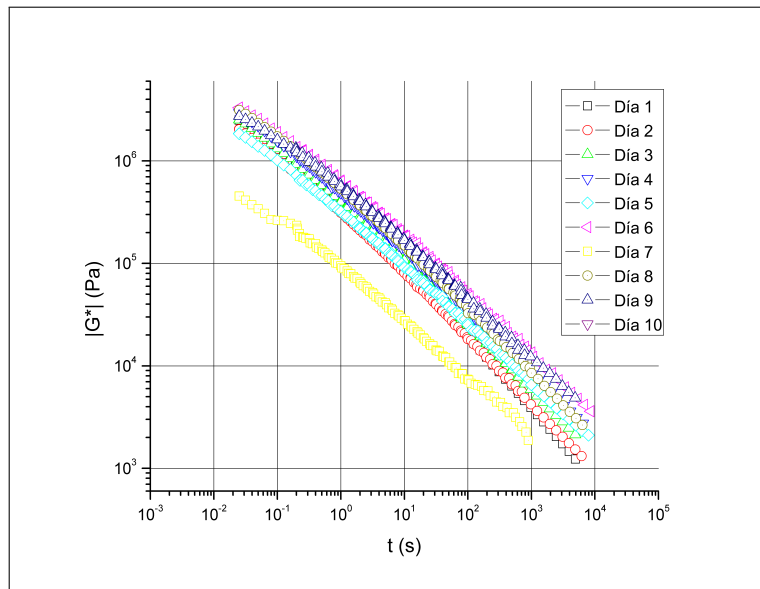


Figura 6.19: *Curvas maestras de la ECL60-90PS*  $T=50^\circ C$ .



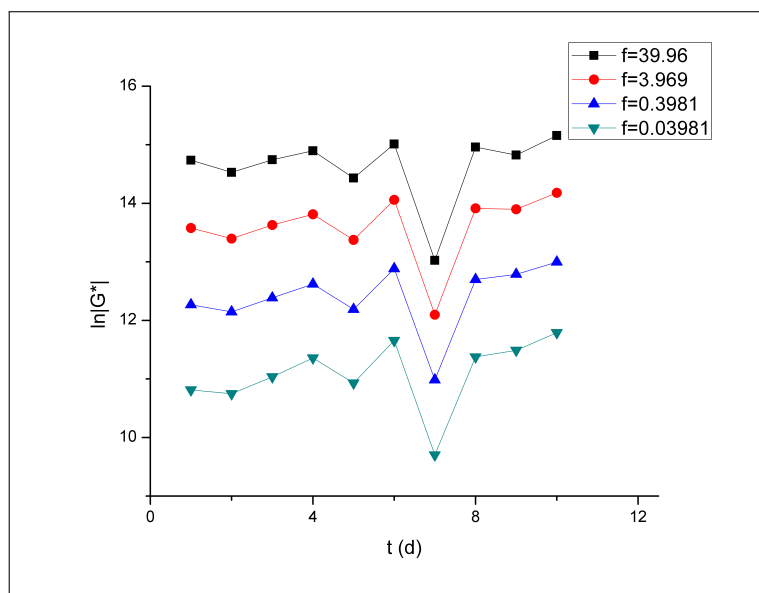


Figura 6.20: ECL60-90PS  $\ln|G^*|$  VS  $t_{curado}$  a  $T=50^\circ C$  para las cuatro diferentes frecuencias.

En la Figura 6.18 aparecen graficados los valores de  $\ln|G^*|$  VS  $t_{curado}$ . Se aprecia el mismo comportamiento a la ECL60-90P y la ECL60-90PL a  $50^\circ C$ . Los valores de  $\ln|G^*|$  no presentan cambios con respecto al  $t_{curado}$ . Sin embargo, se observa una desviación del comportamiento en los valores de  $|G^*|$  en el día siete, lo cual se atribuye a un error experimental, probablemente a una incorrecta preparación o manipulación de las muestras analizadas ese día. En las Figuras 7.81 a 7.90 se observa la aparición del punto de gel desde el primer día y se mantiene para los siguientes días del proceso curado. Sin embargo, también se observa una anomalía en el comportamiento de las curvas de  $G'$  y  $G''$  para el séptimo día del proceso de curado, lo cual concuerda con lo observado en los valores de  $\ln|G^*|$  en la Figura 6.20.

El hecho de que no se aprecien cambios significativos en los valores de  $\ln|G^*|$  con respecto al  $t_{curado}$  en las tres emulsiones al ser curadas a  $50^\circ C$  se debe a que el intervalo de tiempo en que se tomaron las muestras no permitió observar la evolución de las propiedades mecánicas de las emulsiones. Igual que lo ocurrido con ECL60-90P y ECL60-90PS a  $40^\circ C$ , el proceso de pérdida de agua, floculación y coagulación de los glóbulos de asfalto en emulsión ocurrieron de manera acelerada y no fue posible

Tabla 6.2: Tabla resumen de los valores obtenidos para la Ecuación (6.2).

Emulsión	$T_{\text{curado}} [^{\circ}\text{C}]$	b	c
ECL60-90P	30	-0,1889	-0,9979
ECL60-90PL	30	-0,2374	-0,9688
ECL60-90PL	40	-0,1816	-0,9773
ECL60-90PS	30	-0,6196	-0,8539

monitorear estos cambios con los intervalos de muestreo utilizados.

### Comparación entre los datos experimentales y los modelos

Se tomaron 4 frecuencias distintas (0.3981, 3.981, 3.969 y 39.69) para observar el cambio en los valores  $|G^*|$  con respecto al tiempo de curado. Se graficó el  $\ln |G^*|$  con respecto al tiempo de curado y se logró ajustar estas curvas a la Ecuación (6.1) con ayuda del solver mencionado anteriormente. A partir de estos datos se obtuvo la Ecuación (6.2). En la Tabla 6.2 se muestra un resumen de los valores obtenidos de la Ecuación (6.2):

Se calcularon valores de  $\ln |G^*|$  utilizando la Ecuación (6.2), donde los valores de b y c aparentemente son dependientes del tipo de emulsión y de la temperatura de curado, para diferentes frecuencias para las tres emulsiones a 30°C. Posteriormente se graficaron todos los valores encontrados experimentalmente VS los calculado por medio del modelo de la Ecuación (6.2) obteniendo así la Figura 6.15. Se graficaron un total de 590 puntos diferentes esperando obtener una relación lineal y una ecuación de línea recta lo más cercana a  $y = x$  posible, donde la pendiente y el coeficiente de correlación  $R^2$  son iguales a 1 y la intersección se encuentra en el origen (0,0). Esto con el objetivo de confirmar la validez del modelo utilizado para el ajuste de las curvas de  $\ln |G^*|$  VS  $t_{\text{curado}}$ .

Se observó que el coeficiente de correlación ( $R^2$ ) y la pendiente son cercanos a 1, 0.97962 y 0.98066 y la intersección a 0 (0.21622). También se realizó un análisis

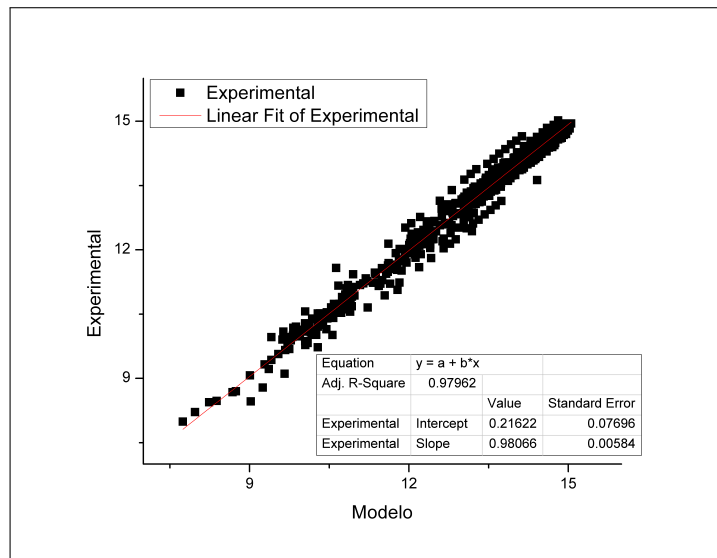


Figura 6.21: Valores encontrados experimentalmente VS valores calculados mediante el modelo.

visual de los residuales obtenidos mediante un solver (Figura 6.16). En esta imagen se observa una distribución aleatoria de los residuales, comprobando con esto que existe una correlación lineal entre los datos obtenidos experimentalmente y los calculados por el modelo obtenido.

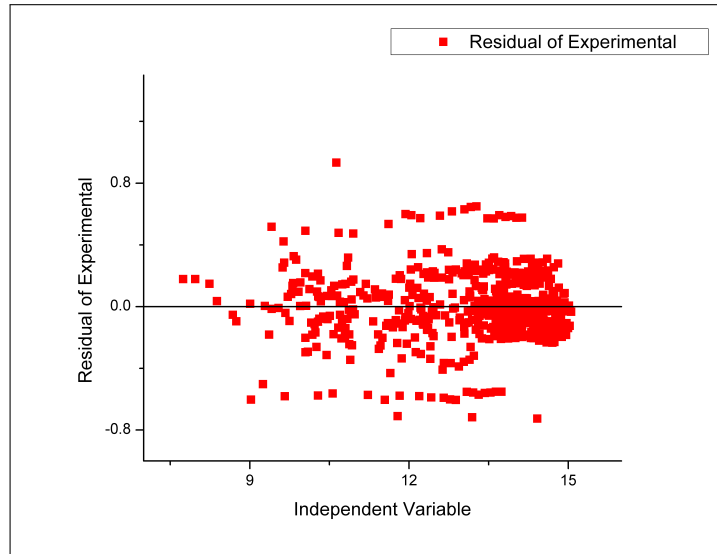


Figura 6.22: Residuales.

# Capítulo 7

## Conclusiones y trabajo futuro

De acuerdo a los resultados encontrados en los análisis reológicos, podemos aseverar que la hipótesis del presente trabajo se cumple. En efecto, es posible monitorear el proceso de ruptura de una emulsión asfáltica mediante mediciones reológicas y es posible ajustar estos valores a un modelo. A pesar de la alta complejidad que engloba la ruptura de una emulsión, ya que involucra diversos procesos simultáneos y/o consecutivos, el comportamiento reológico de las muestras analizadas presentó una tendencia similar entre las mismas.

Fue posible la construcción de curvas maestras a partir de los barridos de frecuencia (de 0.1 a 40Hz) que se realizaron a tres diferentes temperaturas (30, 40 y 50°C) a muestras diferentes de tres diferentes emulsiones asfálticas para cada día al que fueron sometidas a un curado a temperaturas controladas (30, 40 y 50°C).

Existe concordancia entre las gráficas obtenidas de  $\ln |G^*|$  con respecto al tiempo de curado para las tres temperaturas utilizadas y las curvas de  $G'$  y  $G''$  con respecto a la frecuencia de análisis. Se observó que, en los casos en los que fue posible utilizar el modelo para realizar el ajuste, el día en que se observa el cambio en la tendencia de la curva de  $\ln |G^*|$ , se observa también la aparición del punto de gel. Por lo tanto, es posible inferir que el cambio en la tendencia de la curva de  $\ln |G^*|$  es un indicativo del tiempo que tarda la emulsión analizada en desestabilizarse y romper.

Solamente se logró observar el cambio en los valores de  $\ln |G^*|$  con respecto al

$t_{curado}$  de la emulsión ECL60-90PL a una temperatura mayor a los 30°C. Esto se debe a que al aumentar la temperatura de curado, aumenta la velocidad con que una emulsión rompe y para observar los cambios de  $\ln|G^*|$  y ajustar estos valores a la Ecuación (6.1) hubiera sido necesario reducir el intervalo de muestreo utilizado. De acuerdo a esto, podemos concluir que la emulsión que presenta una mayor estabilidad es la ECL60-90PL. Esto puede atribuirse a que, al tratarse de una emulsión con dos tipos de fase dispersa (asfalto y polímero), una fase actúa como estabilizador de la otra y viceversa al aumentar la distancia que existe entre los glóbulos de una misma fase y reducir así las interacciones entre estos, alentando entonces los procesos involucrados en la ruptura de una emulsión.

Es apreciable en la Tabla 6.2 que los valores de la variable  $c$  de la Ecuación (6.2) son muy similares para las emulsiones ECL60-90P a la temperatura de curado de 30°C y ECL60-90PL para las temperaturas de curado de 30°C y 40°C, presentando un valor promedio de  $-0,9813$ . Esto parece indicar que la variable  $c$  es independiente de la temperatura de curado. Es posible inferir que el valor de  $c$  es dependiente del tipo de asfalto utilizado para la fabricación de la emulsión, ya que la ECL60-90PS fue la única que se preparó con asfalto previamente modificado con polímero y el asfalto base de las tres emulsiones (previa modificación) fue un AC-20 proveniente de un mismo lote de la refinería ubicada en Salina Cruz, Oaxaca. Sin embargo es necesario realizar un mayor número de pruebas en el futuro para poder aseverar estas conclusiones.

Los resultados encontrados en esta investigación sugieren que es posible el uso de este modelo predictivo para determinar el tiempo de curado necesario para la utilización de las emulsiones asfálticas. Será necesario continuar realizando mediciones para analizar las posibles variables que pudieran impactar en el modelo, como los son el tipo de emulsificante, el tipo de modificación, la adición de aditivos, otras

temperaturas de curado, entre otros factores, y de esta manera validar, descartar o modificar el modelo al que se ajustaron los valores. Así mismo será necesario continuar con esta línea de investigación para finalmente ser capaces de extrapolar los resultados obtenidos en el laboratorio y utilizarlos como una medida del comportamiento de las emulsiones en campo.

Finalmente, en el proyecto global, se pretende realizar diseños de mezclas con las emulsiones analizadas utilizando RAP. Se realizarán ensayos mecánicos para determinar cual de las emulsiones presenta un mejor comportamiento y se buscará la construcción de uno o más tramos de prueba para utilizar estas mezclas en la aplicación de bases asfálticas.

# Anexo 1

Temperatura de curado 30°C

ECL60-90P

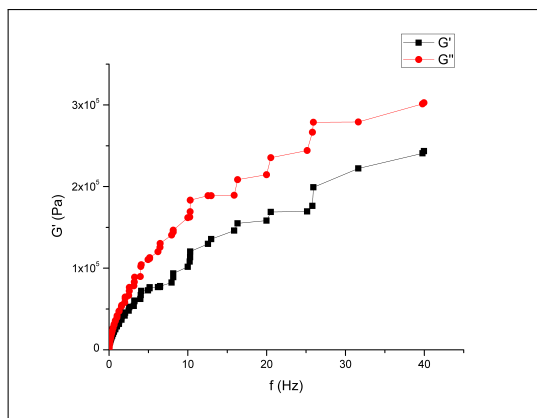


Figura 7.1: ECL60-90P día 1,  $T=30^\circ C$ .

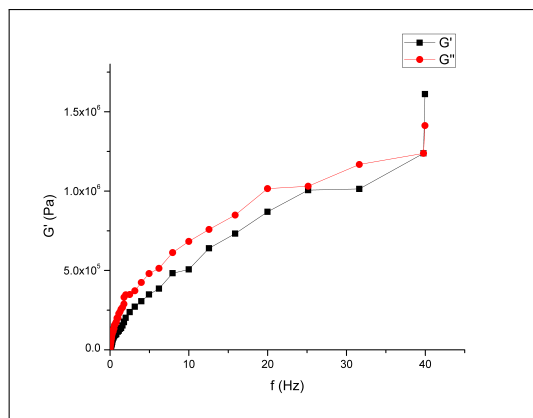


Figura 7.2: ECL60-90P día 02,  $T=30^\circ C$ .

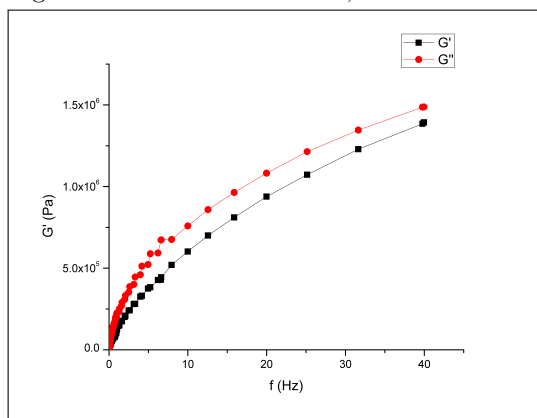


Figura 7.3: ECL60-90P día 3,  $T=30^\circ C$ .

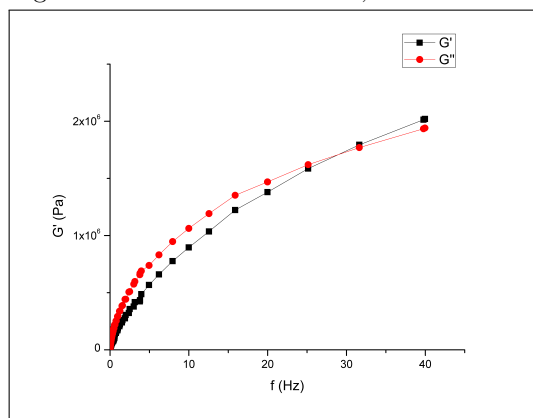


Figura 7.4: ECL60-90P día 04,  $T=30^\circ C$ .

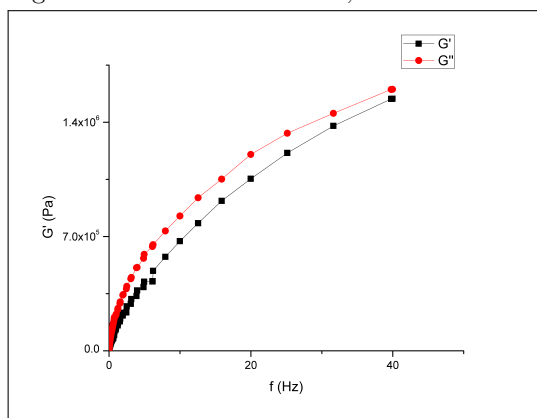


Figura 7.5: ECL60-90P día 5,  $T=30^\circ C$ .

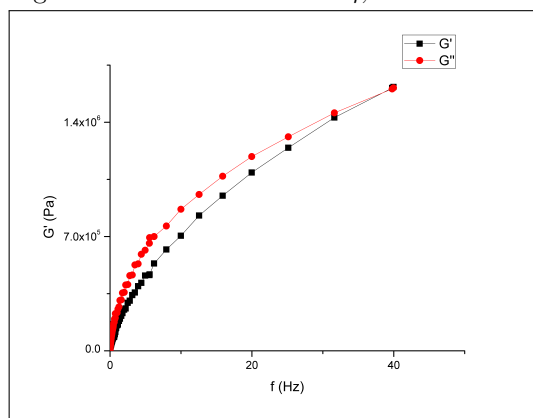


Figura 7.6: ECL60-90P día 06,  $T=30^\circ C$ .

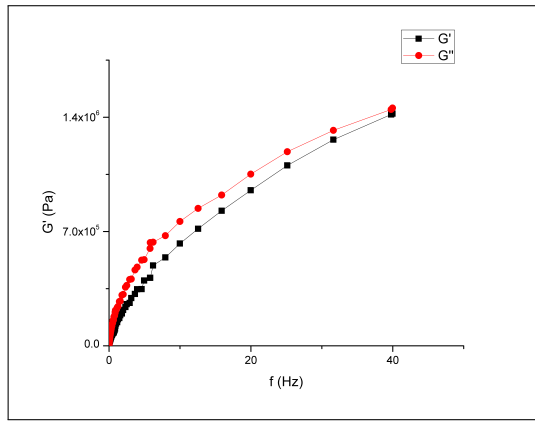


Figura 7.7: *ECL60-90P* día 7,  $T=30^{\circ}C$ .

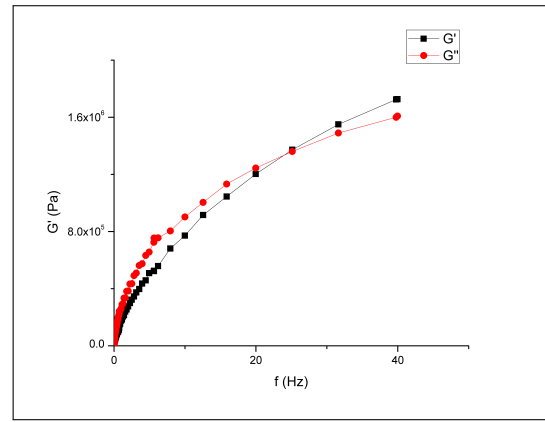


Figura 7.8: *ECL60-90P* día 08,  $T=30^{\circ}C$ .

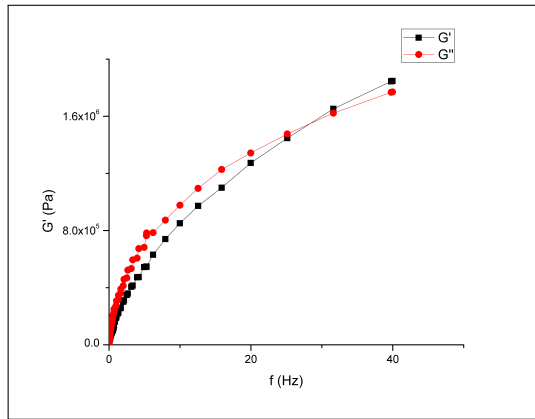


Figura 7.9: *ECL60-90P* día 9,  $T=30^{\circ}C$ .

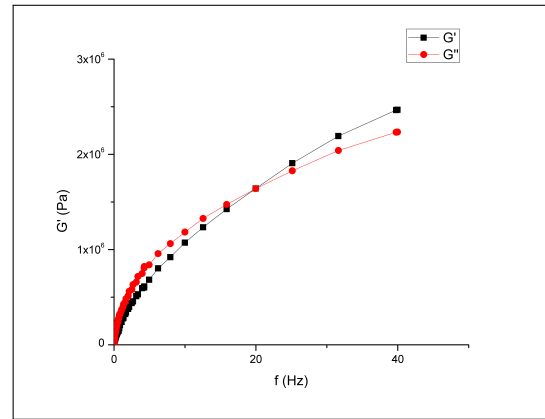


Figura 7.10: *ECL60-90P* día 10,  $T=30^{\circ}C$ .

## ECL60-90PL

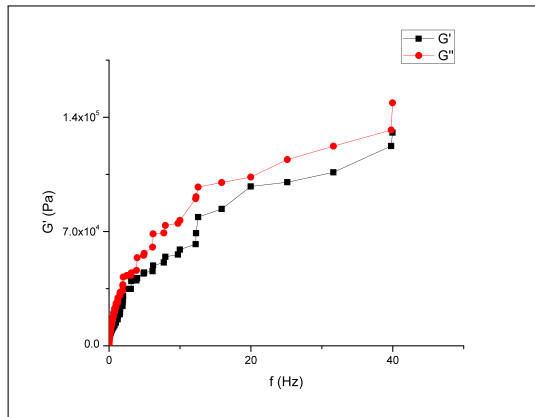


Figura 7.11: *ECL60-90PL* día 1,  $T=30^{\circ}C$ .

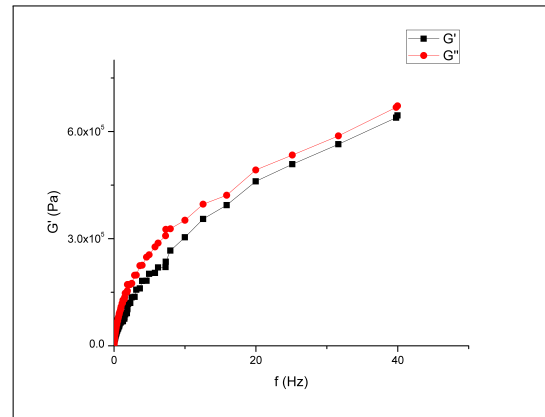


Figura 7.12: *ECL60-90PL* día 02,  $T=30^{\circ}C$ .



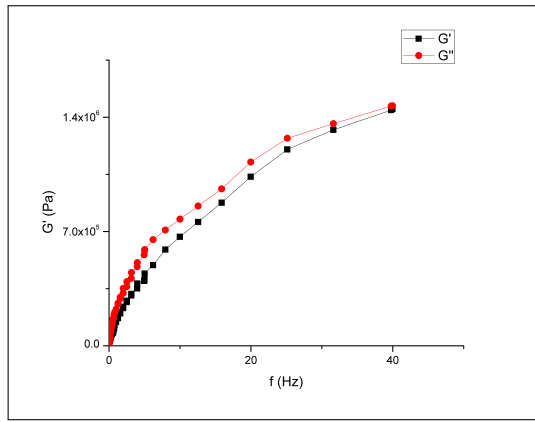


Figura 7.13: *ECL60-90PL* día 3,  $T=30^{\circ}C$ .

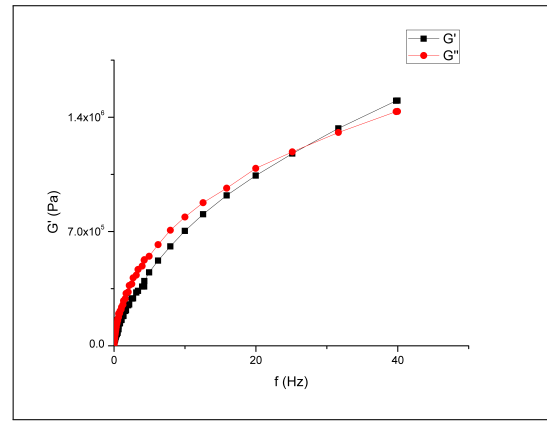


Figura 7.14: *ECL60-90PL* día 04,  $T=30^{\circ}C$ .

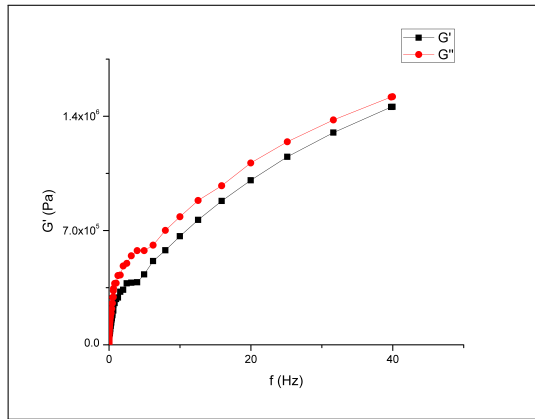


Figura 7.15: *ECL60-90PL* día 5,  $T=30^{\circ}C$ .

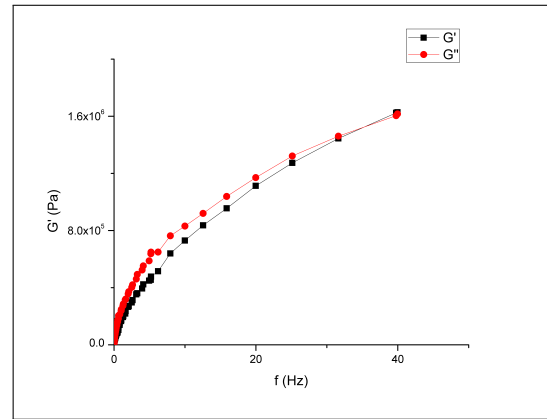


Figura 7.16: *ECL60-90PL* día 06,  $T=30^{\circ}C$ .

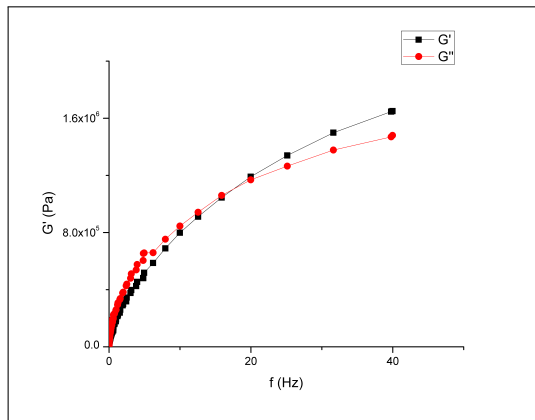


Figura 7.17: *ECL60-90PL* día 7,  $T=30^{\circ}C$ .

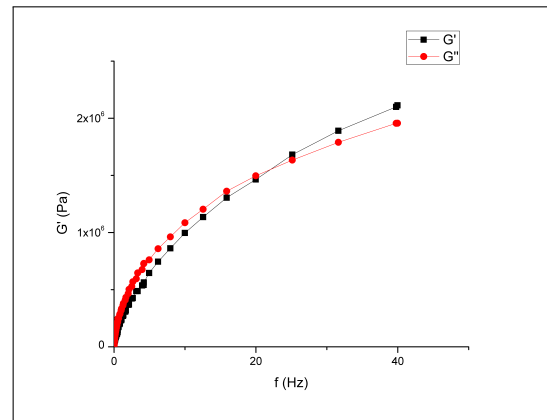


Figura 7.18: *ECL60-90PL* día 08,  $T=30^{\circ}C$ .

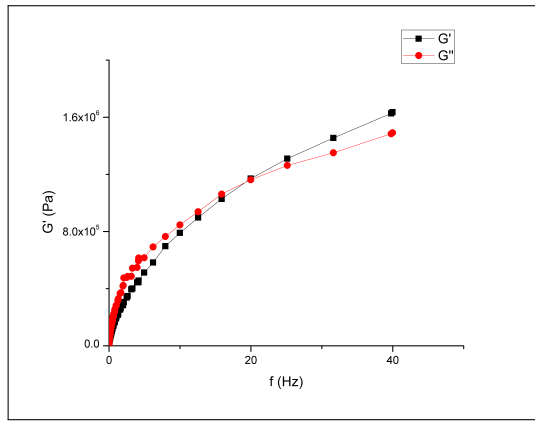


Figura 7.19: *ECL60-90PL* día 9,  $T=30^{\circ}C$ .

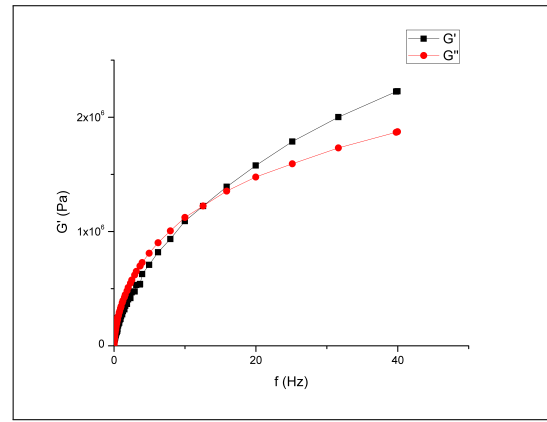


Figura 7.20: *ECL60-90PL* día 10,  $T=30^{\circ}C$ .

## ECL60-90PS

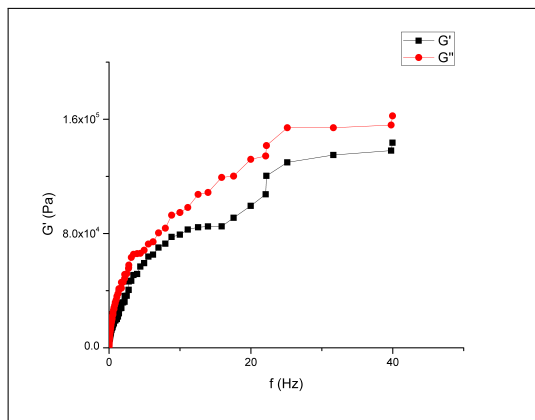


Figura 7.21: *ECL60-90PS* día 1,  $T=30^{\circ}C$ .

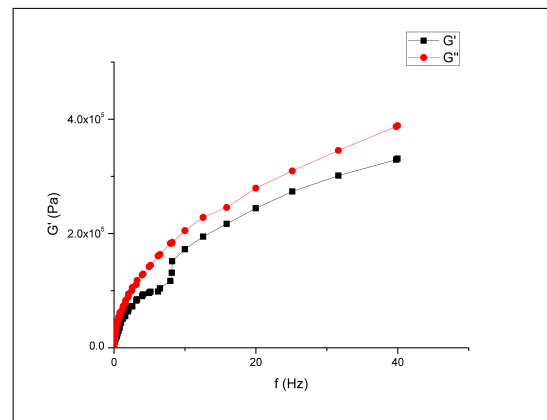


Figura 7.22: *ECL60-90PS* día 02,  $T=30^{\circ}C$ .

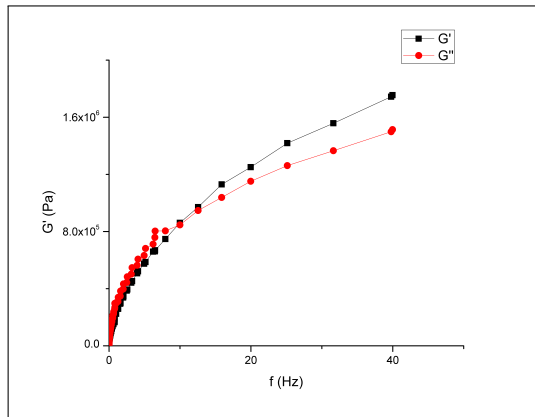


Figura 7.23: *ECL60-90PS* día 3,  $T=30^{\circ}C$ .

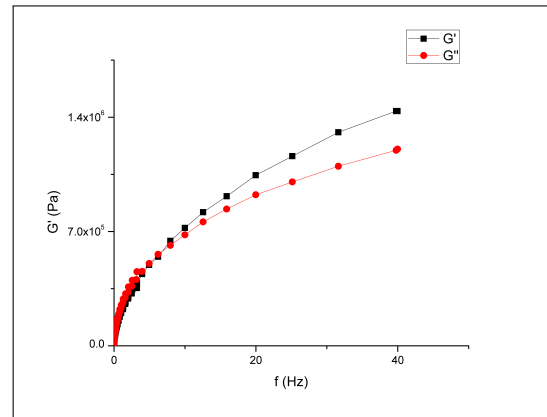


Figura 7.24: *ECL60-90PS* día 04,  $T=30^{\circ}C$ .

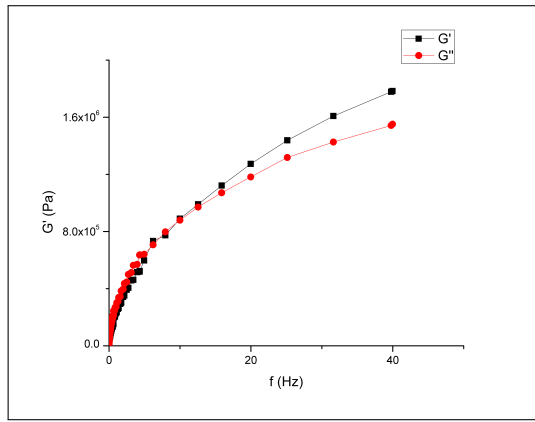


Figura 7.25: *ECL60-90PS* día 5,  $T=30^{\circ}C$ .

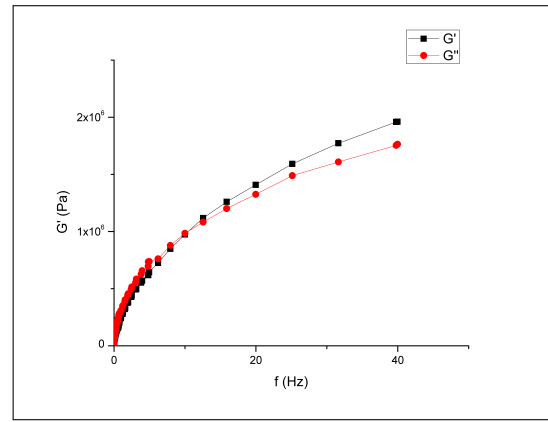


Figura 7.26: *ECL60-90PS* día 06,  $T=30^{\circ}C$ .

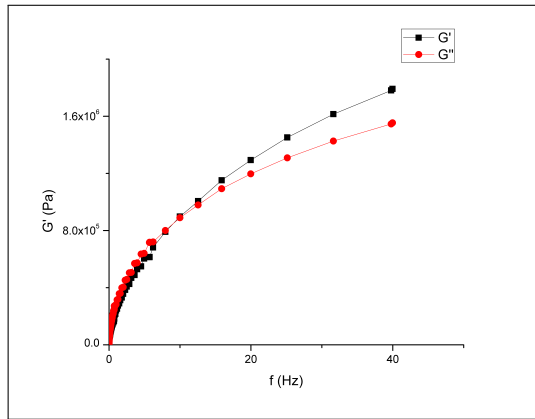


Figura 7.27: *ECL60-90PS* día 7,  $T=30^{\circ}C$ .

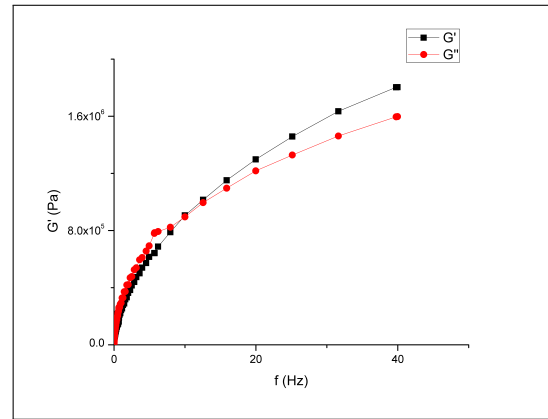


Figura 7.28: *ECL60-90PS* día 08,  $T=30^{\circ}C$ .

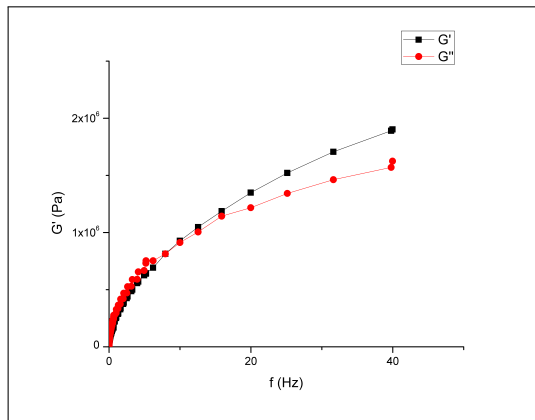


Figura 7.29: *ECL60-90PS* día 9,  $T=30^{\circ}C$ .

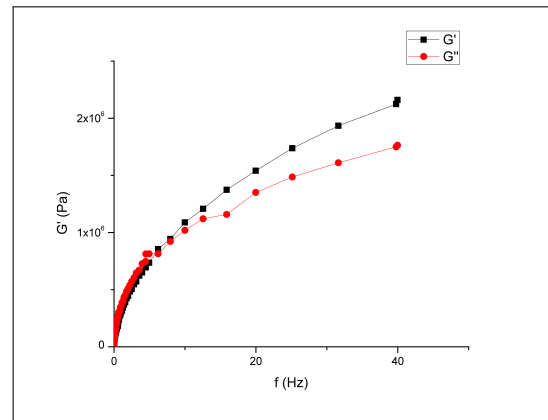


Figura 7.30: *ECL60-90PS* día 10,  $T=30^{\circ}C$ .

# Temperatura de curado 40°C

## ECL60-90P

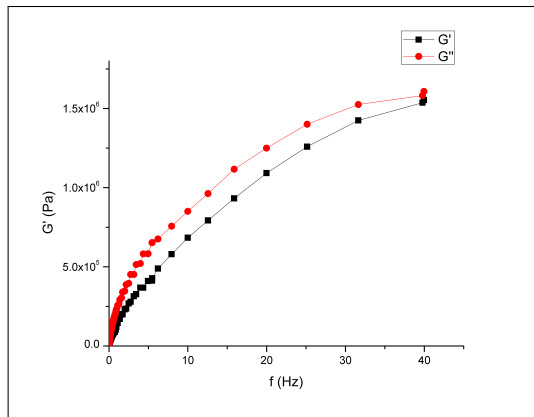


Figura 7.31: ECL60-90P día 1,  $T=40^\circ C$ .

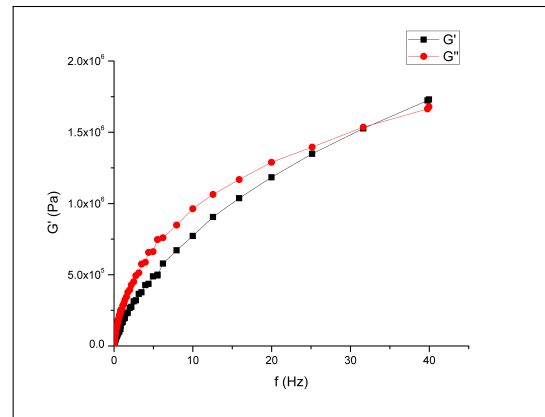


Figura 7.32: ECL60-90P día 02,  $T=40^\circ C$ .

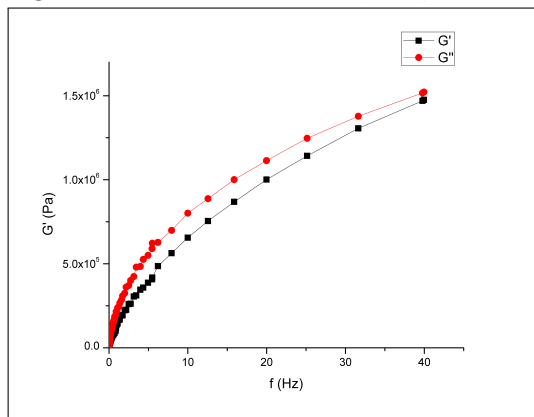


Figura 7.33: ECL60-90P día 3,  $T=40^\circ C$ .

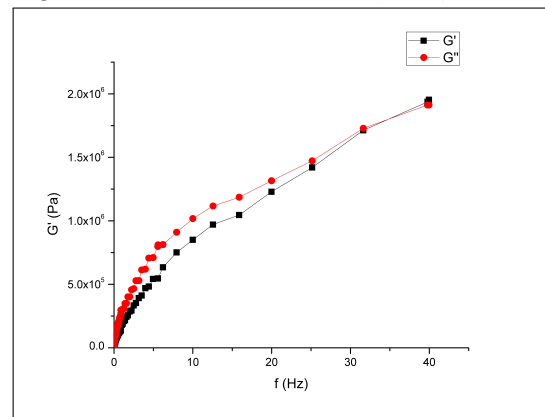


Figura 7.34: ECL60-90P día 04,  $T=40^\circ C$ .

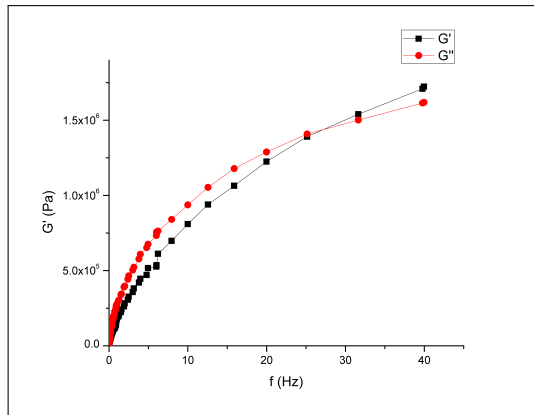


Figura 7.35: ECL60-90P día 5,  $T=40^\circ C$ .

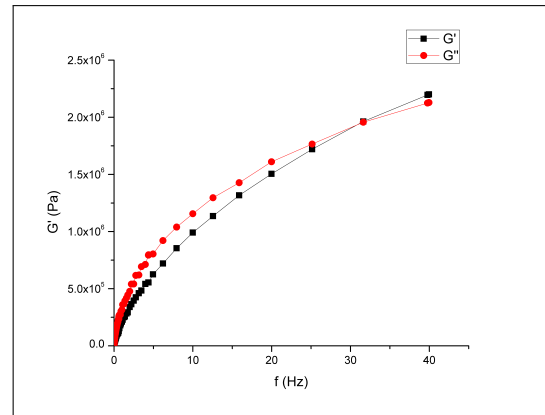


Figura 7.36: ECL60-90P día 06,  $T=40^\circ C$ .

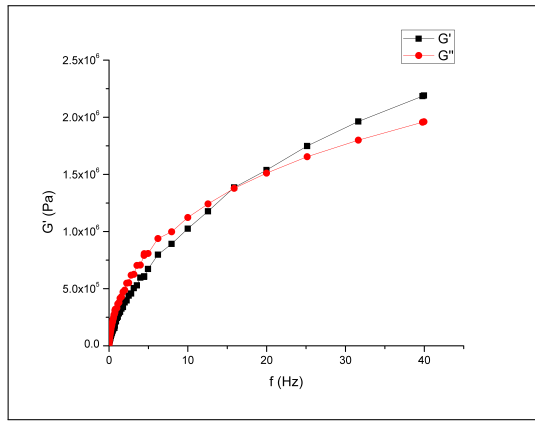


Figura 7.37: *ECL60-90P* día 7,  $T=40^{\circ}C$ .

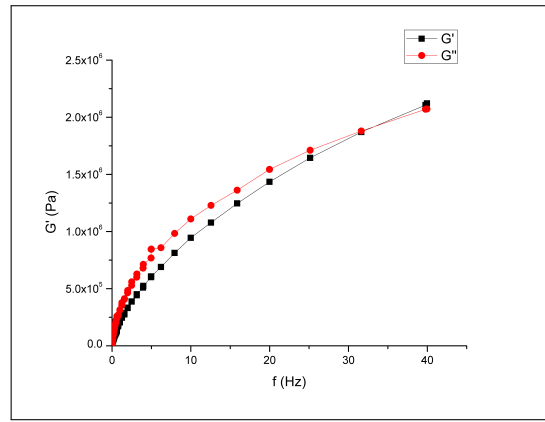


Figura 7.38: *ECL60-90P* día 08,  $T=40^{\circ}C$ .

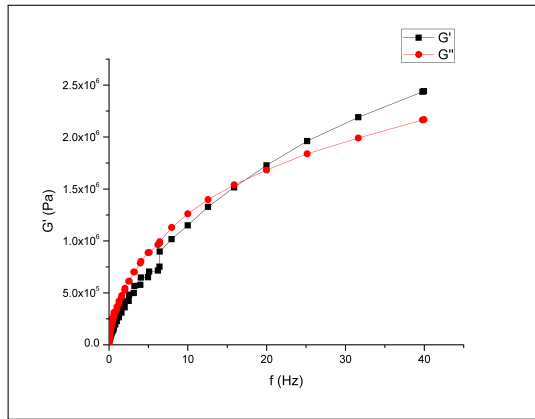


Figura 7.39: *ECL60-90P* día 9,  $T=40^{\circ}C$ .

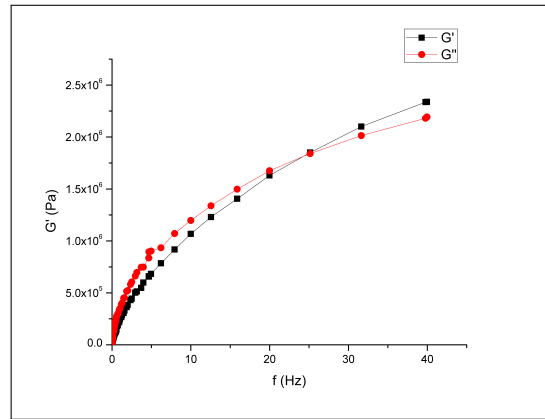


Figura 7.40: *ECL60-90P* día 10,  $T=40^{\circ}C$ .

## ECL60-90PL

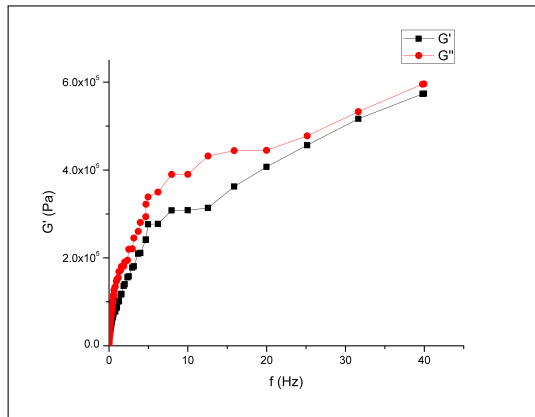


Figura 7.41: *ECL60-90PL* día 1,  $T=40^{\circ}C$ .

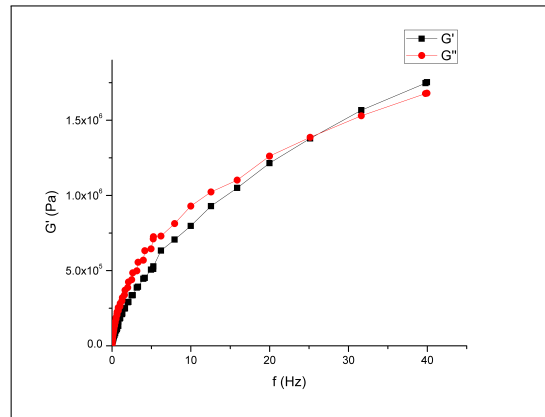


Figura 7.42: *ECL60-90PL* día 02,  $T=40^{\circ}C$ .

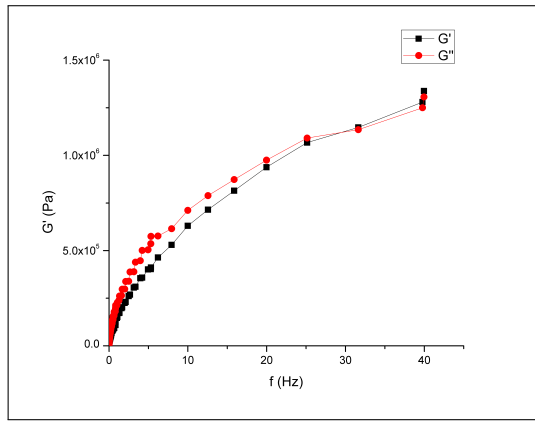


Figura 7.43: *ECL60-90PL* día 3,  $T=40^{\circ}C$ .

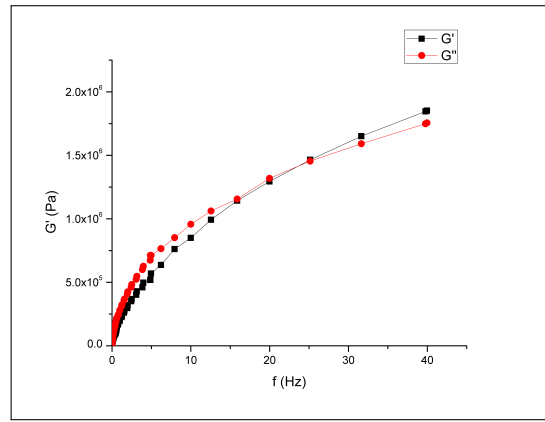


Figura 7.44: *ECL60-90PL* día 04,  $T=40^{\circ}C$ .

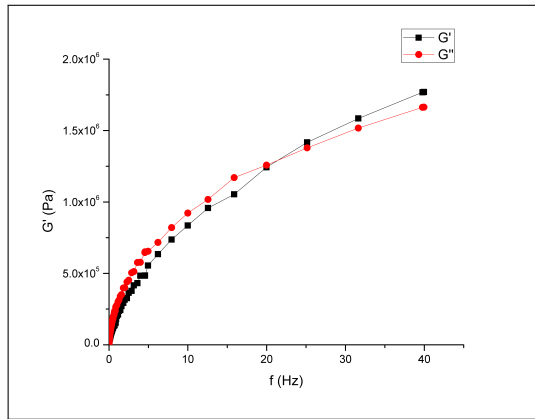


Figura 7.45: *ECL60-90PL* día 5,  $T=40^{\circ}C$ .

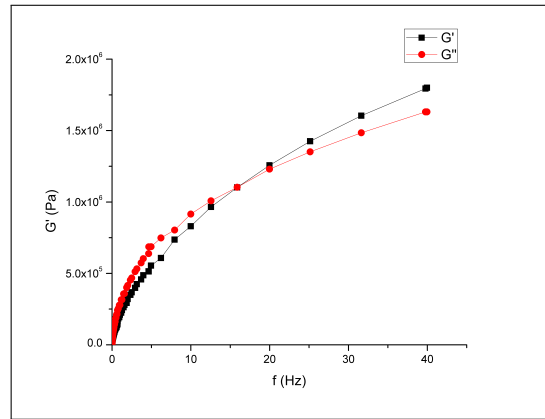


Figura 7.46: *ECL60-90PL* día 06,  $T=40^{\circ}C$ .

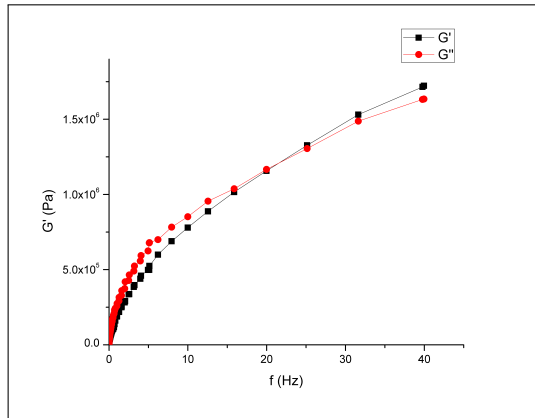


Figura 7.47: *ECL60-90PL* día 7,  $T=40^{\circ}C$ .

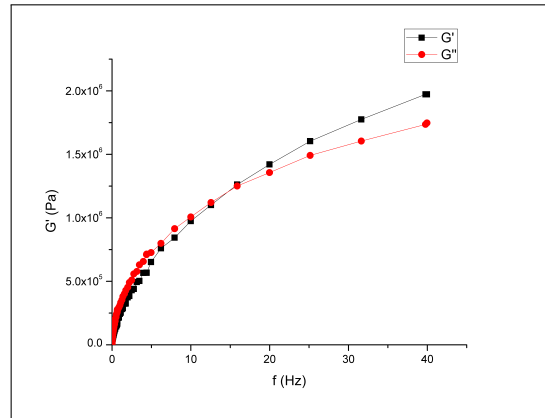


Figura 7.48: *ECL60-90PL* día 08,  $T=40^{\circ}C$ .

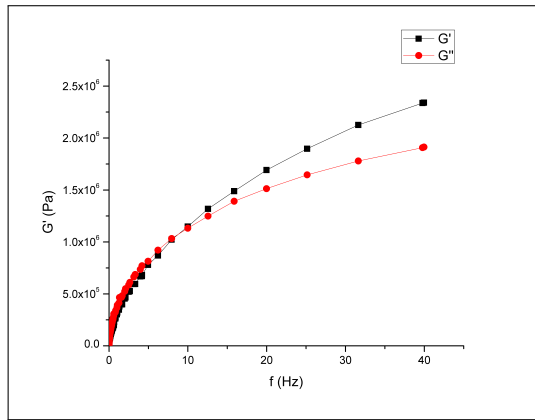


Figura 7.49: *ECL60-90PL* día 9,  $T=40^{\circ}C$ .

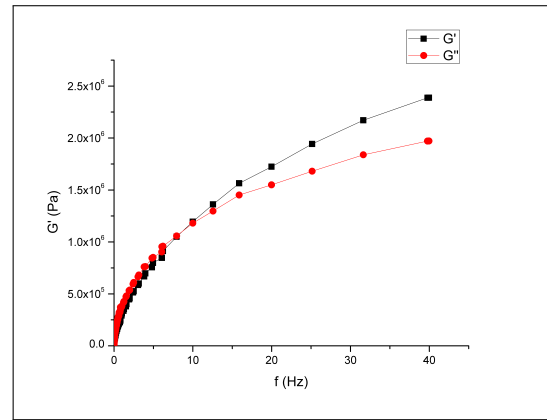


Figura 7.50: *ECL60-90PL* día 10,  $T=40^{\circ}C$ .

## ECL60-90PS

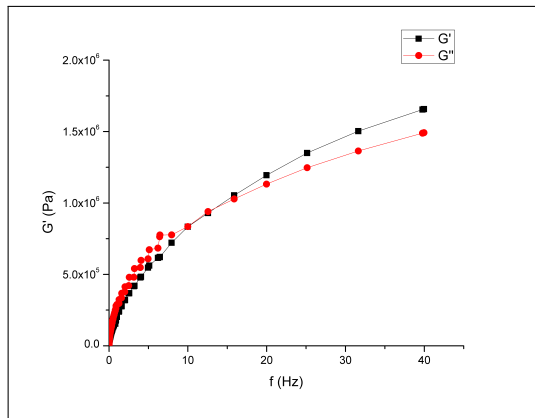


Figura 7.51: *ECL60-90PS* día 1,  $T=40^{\circ}C$ .

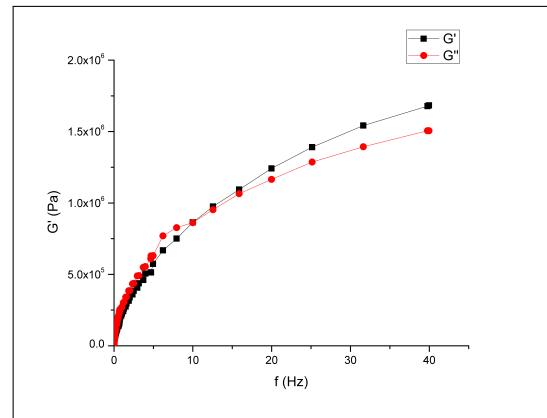


Figura 7.52: *ECL60-90PS* día 02,  $T=40^{\circ}C$ .

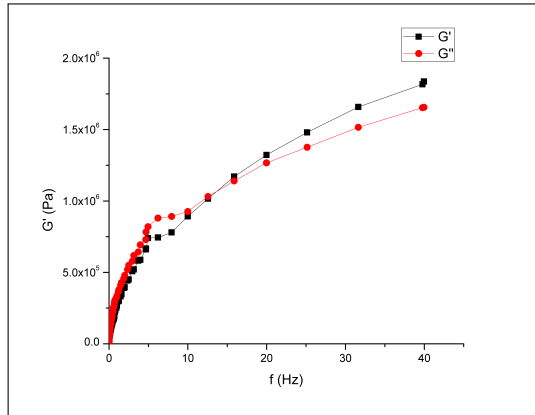


Figura 7.53: *ECL60-90PS* día 3,  $T=40^{\circ}C$ .

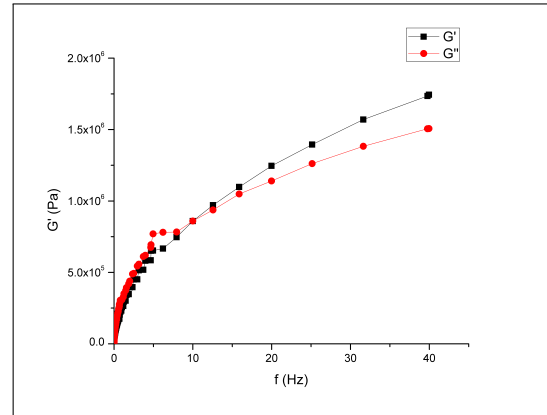


Figura 7.54: *ECL60-90PS* día 04,  $T=40^{\circ}C$ .

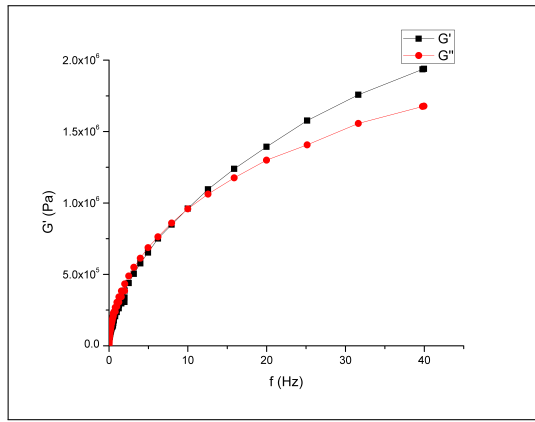


Figura 7.55: *ECL60-90PS* día 5,  $T=40^{\circ}C$ .

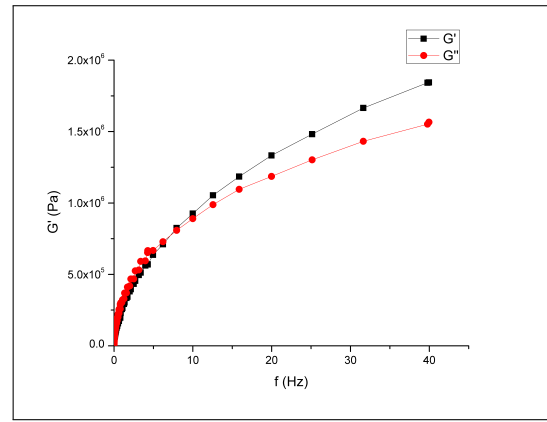


Figura 7.56: *ECL60-90PS* día 06,  $T=40^{\circ}C$ .

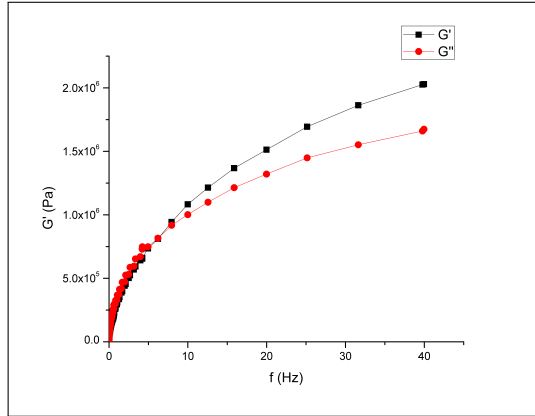


Figura 7.57: *ECL60-90PS* día 7,  $T=40^{\circ}C$ .

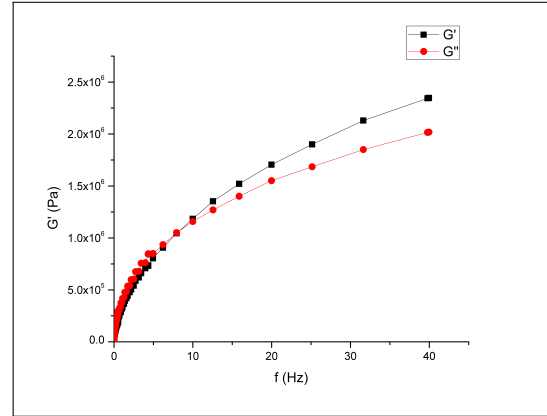


Figura 7.58: *ECL60-90PS* día 08,  $T=40^{\circ}C$ .

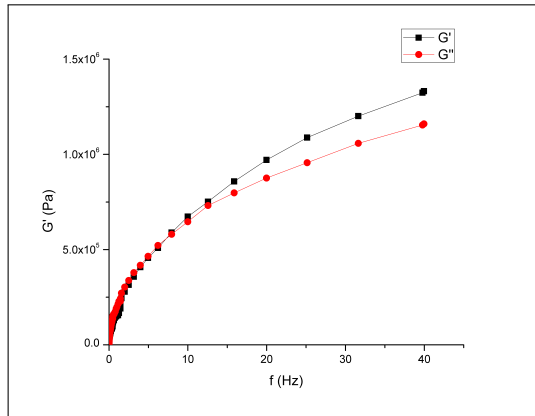


Figura 7.59: *ECL60-90PS* día 9,  $T=40^{\circ}C$ .

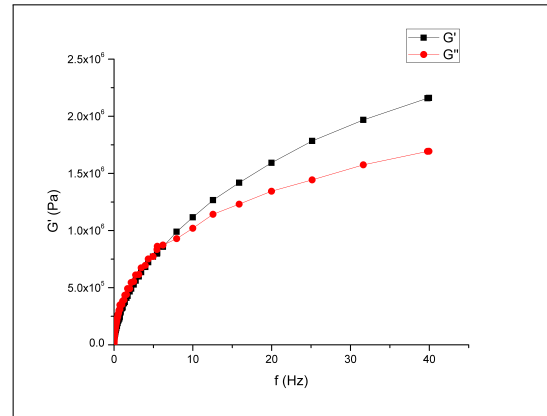


Figura 7.60: *ECL60-90PS* día 10,  $T=40^{\circ}C$ .



# Temperatura de curado 50°C

## ECL60-90P

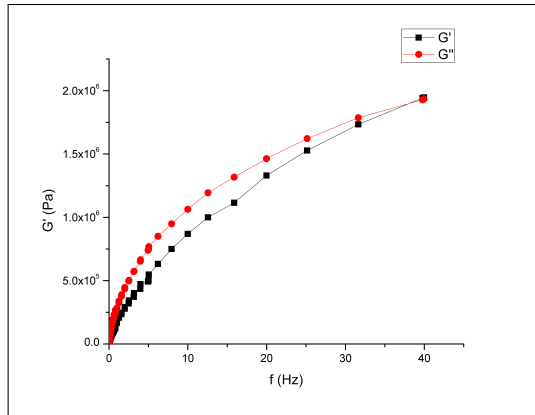


Figura 7.61: ECL60-90P día 1,  $T=50^\circ C$ .

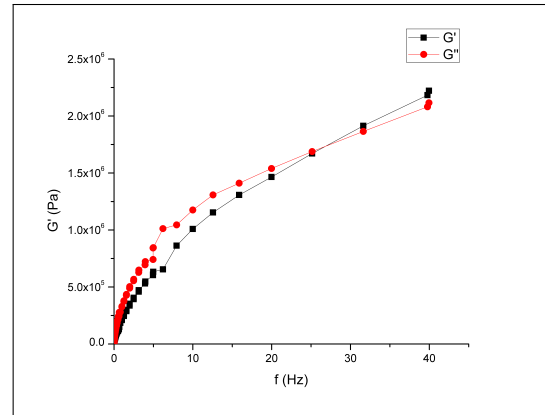


Figura 7.62: ECL60-90P día 02,  $T=50^\circ C$ .

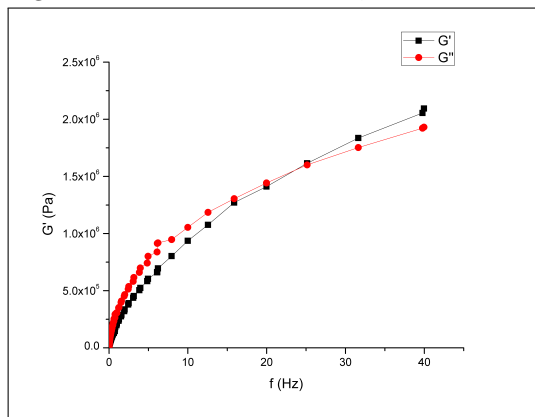


Figura 7.63: ECL60-90P día 3,  $T=50^\circ C$ .

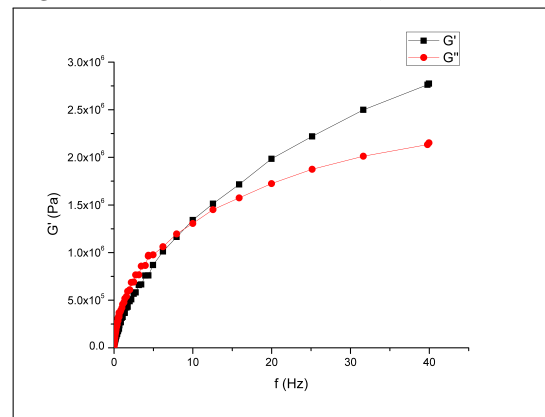


Figura 7.64: ECL60-90P día 04,  $T=50^\circ C$ .

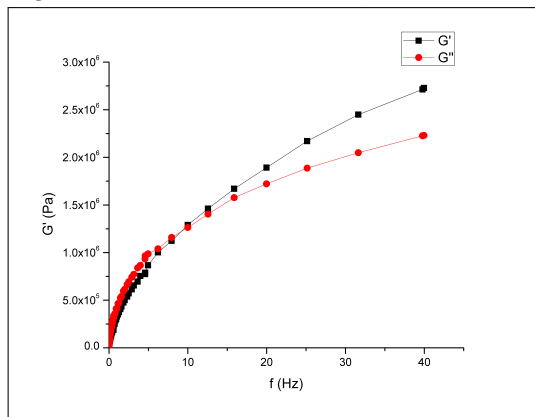


Figura 7.65: ECL60-90P día 5,  $T=50^\circ C$ .

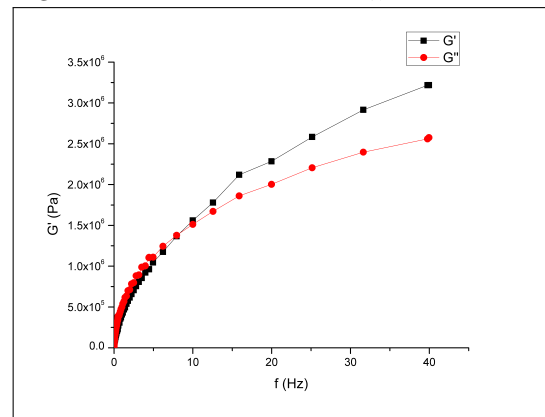


Figura 7.66: ECL60-90P día 06,  $T=50^\circ C$ .

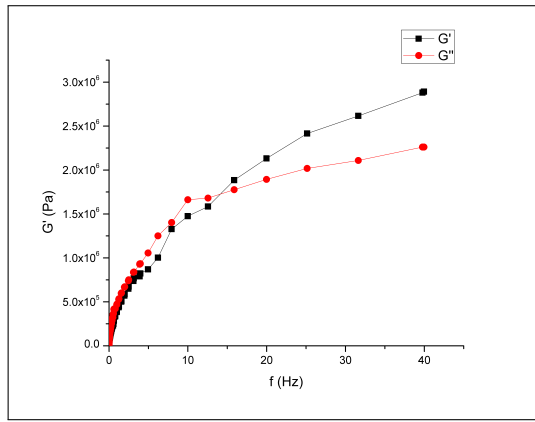


Figura 7.67: *ECL60-90P* día 7,  $T=50^{\circ}C$ .

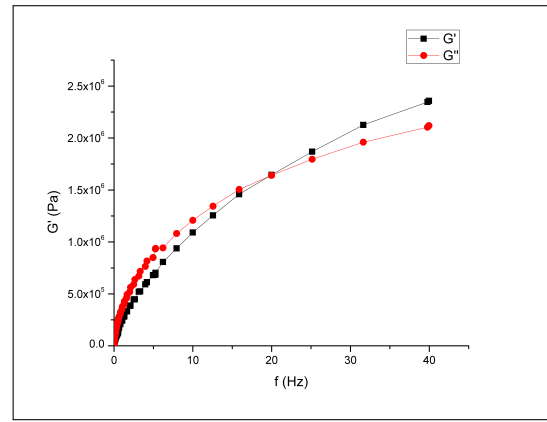


Figura 7.68: *ECL60-90P* día 08,  $T=50^{\circ}C$ .

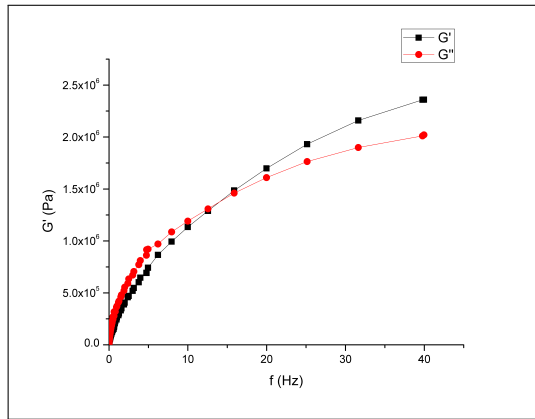


Figura 7.69: *ECL60-90P* día 9,  $T=50^{\circ}C$ .

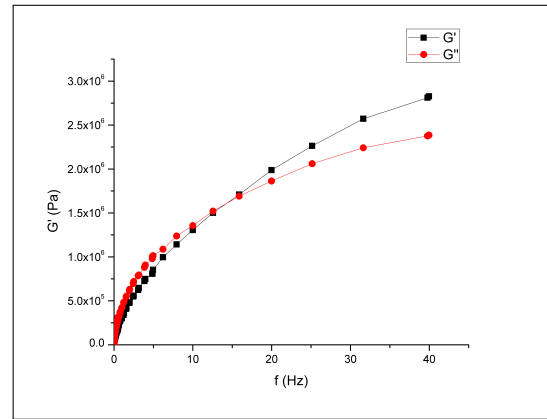


Figura 7.70: *ECL60-90P* día 10,  $T=50^{\circ}C$ .

## ECL60-90PL

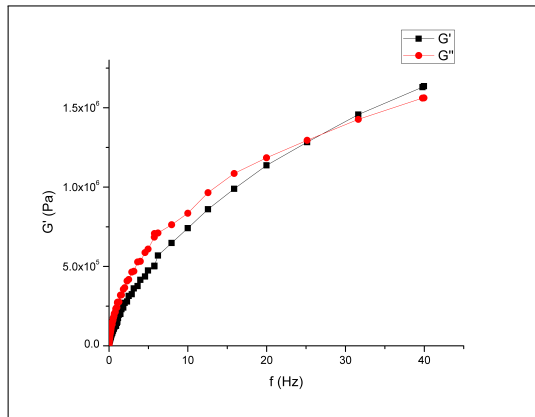


Figura 7.71: *ECL60-90PL* día 1,  $T=50^{\circ}C$ .

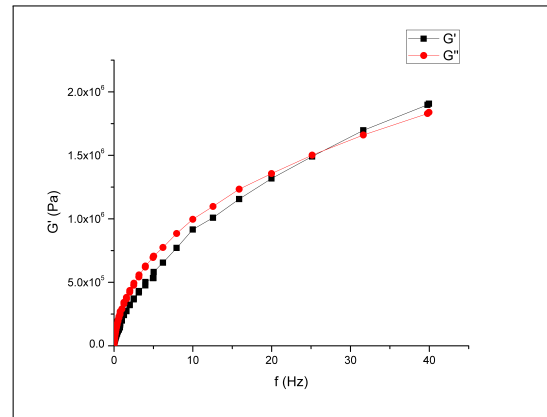


Figura 7.72: *ECL60-90PL* día 02,  $T=50^{\circ}C$ .

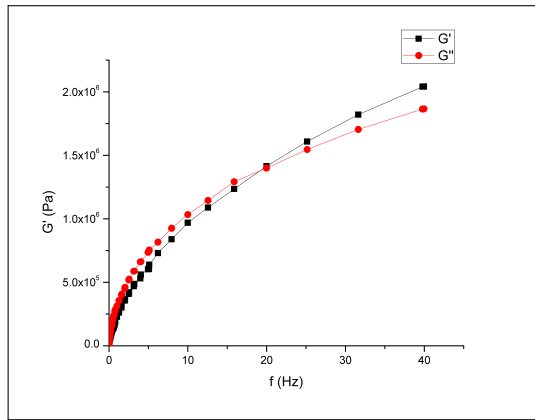


Figura 7.73: ECL60-90PL día 3,  $T=50^{\circ}C$ .

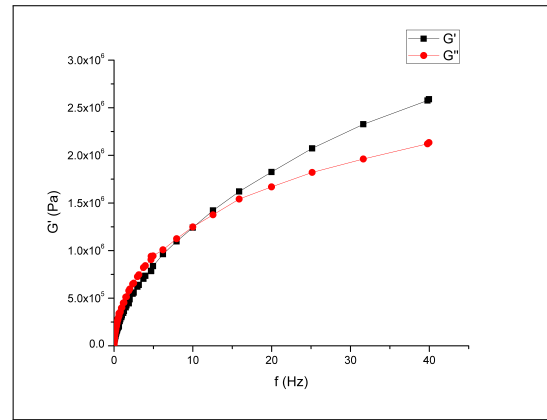


Figura 7.74: ECL60-90PL día 04,  $T=50^{\circ}C$ .

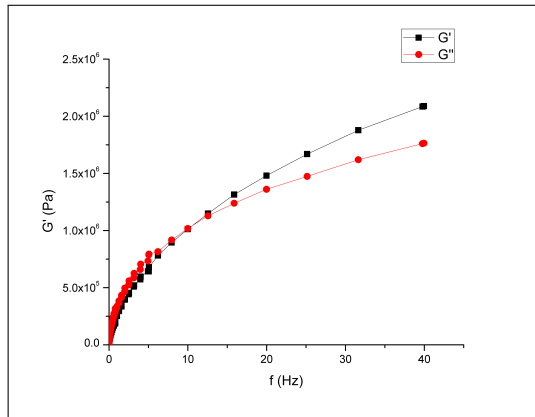


Figura 7.75: ECL60-90PL día 5,  $T=50^{\circ}C$ .

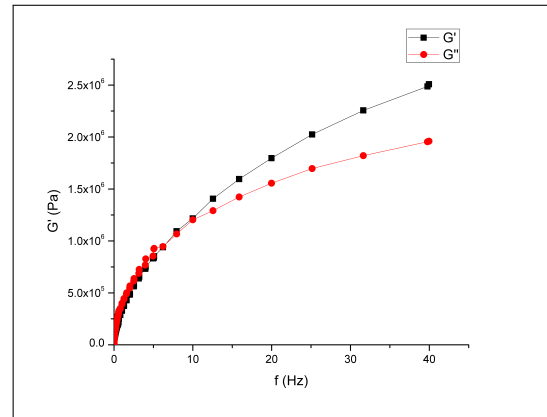


Figura 7.76: ECL60-90PL día 06,  $T=50^{\circ}C$ .

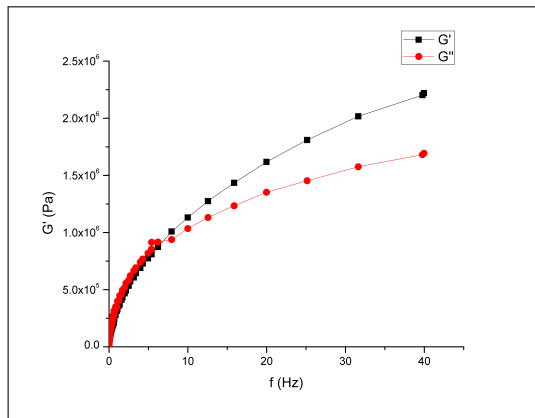


Figura 7.77: ECL60-90PL día 7,  $T=50^{\circ}C$ .

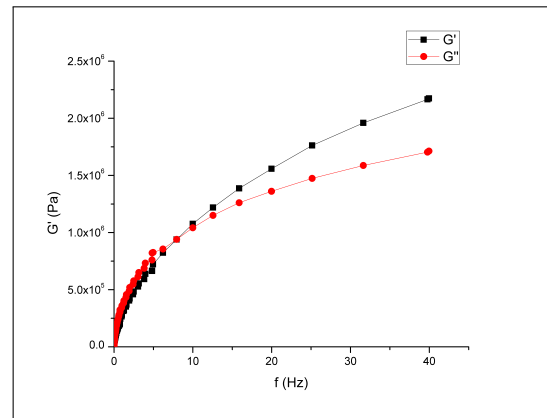


Figura 7.78: ECL60-90PL día 08,  $T=50^{\circ}C$ .

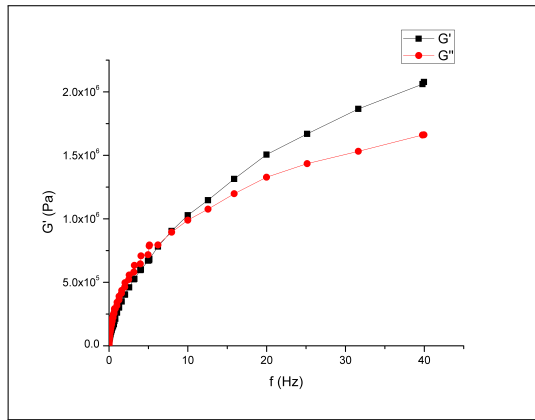


Figura 7.79: *ECL60-90PL* día 9,  $T=50^{\circ}C$ .

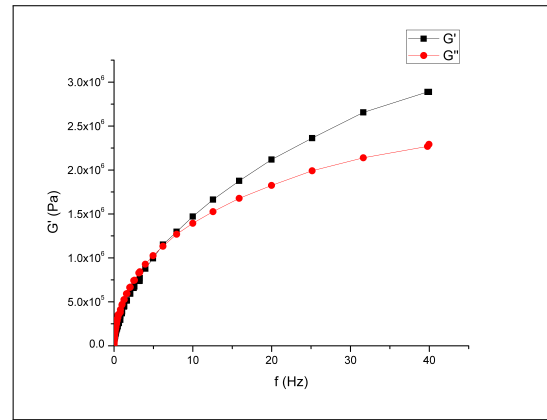


Figura 7.80: *ECL60-90PL* día 10,  $T=50^{\circ}C$ .

## ECL60-90PS

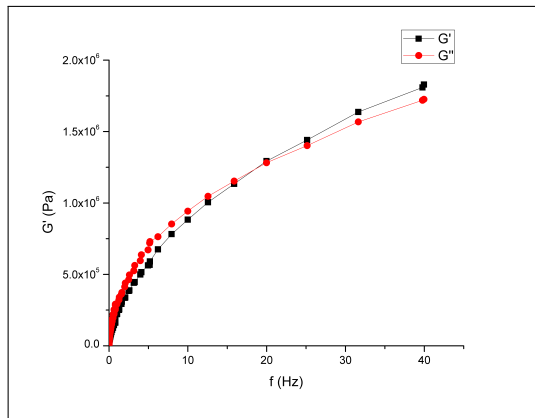


Figura 7.81: *ECL60-90PS* día 1,  $T=50^{\circ}C$ .

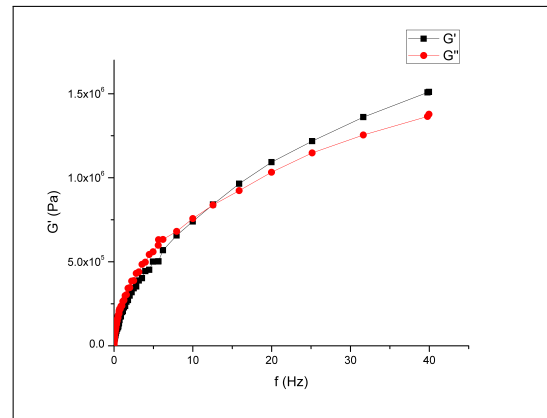


Figura 7.82: *ECL60-90PS* día 02,  $T=50^{\circ}C$ .

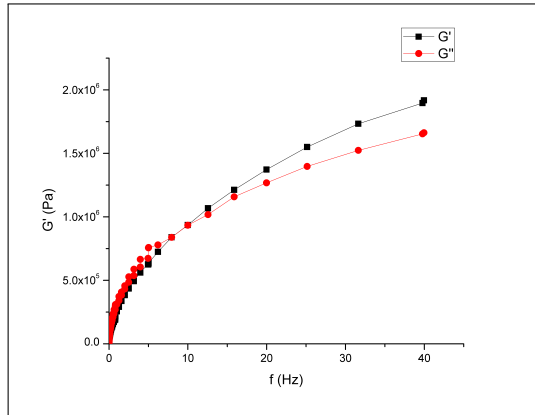


Figura 7.83: *ECL60-90PS* día 3,  $T=50^{\circ}C$ .

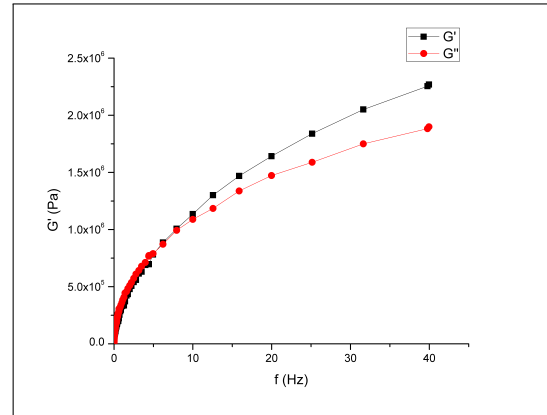


Figura 7.84: *ECL60-90PS* día 04,  $T=50^{\circ}C$ .

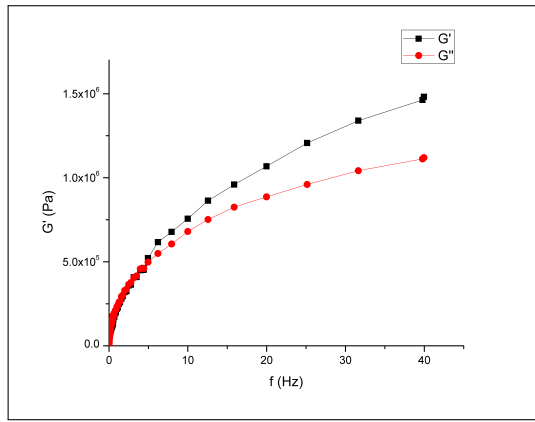


Figura 7.85: *ECL60-90PS* día 5,  $T=50^{\circ}C$ .

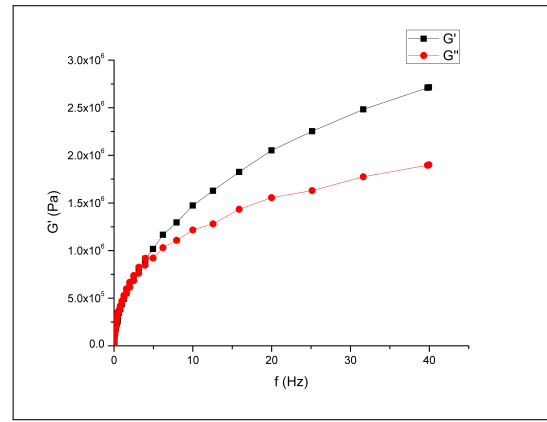


Figura 7.86: *ECL60-90PS* día 06,  $T=50^{\circ}C$ .

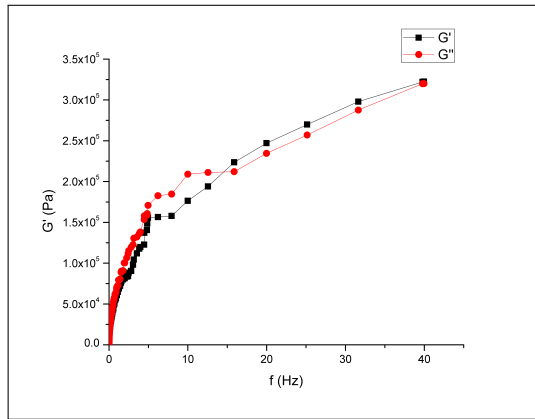


Figura 7.87: *ECL60-90PS* día 7,  $T=50^{\circ}C$ .

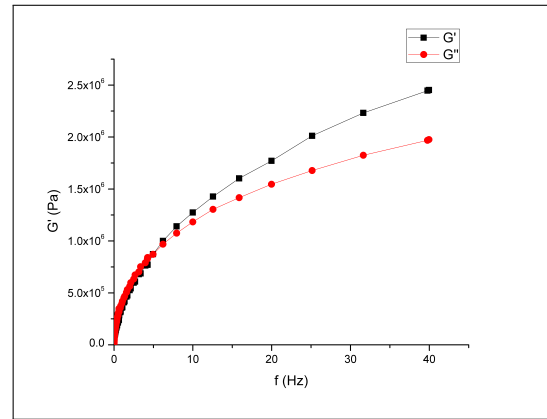


Figura 7.88: *ECL60-90PS* día 08,  $T=50^{\circ}C$ .

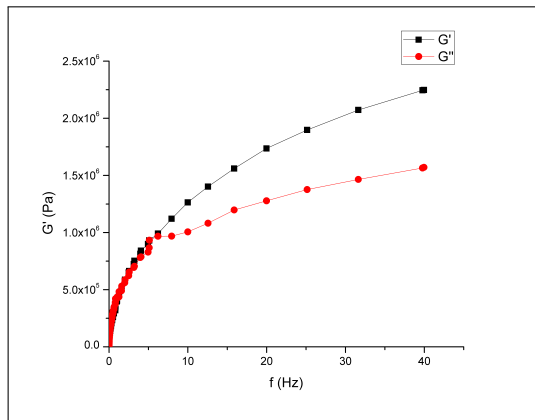


Figura 7.89: *ECL60-90PS* día 9,  $T=50^{\circ}C$ .

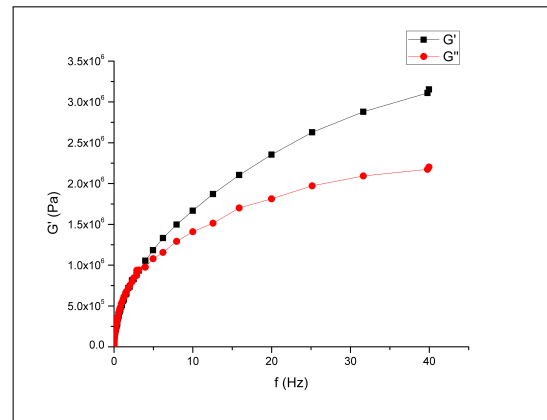


Figura 7.90: *ECL60-90PS* día 10,  $T=50^{\circ}C$ .

# Bibliografía

- [1] A. C. Asociación Mexicana del Asfalto. *Protocolo AMAAC PA-EA 03/2011: Procedimiento de fabricación, aplicación y control de calidad de las emulsiones asfálticas*. Asociación Mexicana del Asfalto, A. C., México, D. F., 2011.
- [2] J. Connan. Use and trade of bitumen in antiquity and prehistory: molecular archaeology reveals secrets of past civilizations. *Philos Trans R Soc Lond B Biol Sci*, 354(1379):33–50, 1999. Connan, J. Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences *Philos Trans R Soc Lond B Biol Sci*. 1999 Jan 29;354(1379):33-50.
- [3] J Murali Krishnan and K R Rajagopal. Review of the uses and modeling of bitumen from ancient to modern times. *Applied Mechanics Reviews*, 56(2):149–214, 2003.
- [4] Vinicio Andrés Serment Guerrero. Pavimentos rígidos y flexibles, ventajas y desventajas. en: Reunión nacional de ingeniería de vías terrestres, 2012.
- [5] Didier Lesueur. The colloidal structure of bitumen: Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification. *Advances in Colloid and Interface Science*, 145(12):42–82, 2009. doi: 10.1016/j.cis.2008.08.011.
- [6] Manuel Tinoco. *Historia y evolución de las mezclas asfálticas en las carreteras de México*. México, 1 edition, 2011.

- [7] Herbert Abraham. *Terminology and Classification of Bituminous Substances*, chapter 2, pages 51–64. D. Van Nostrand Company, Inc., New York, USA, 4th edition, 1938.
- [8] Johan Philip Pfeiffer. *Introduction. Definitions, nomenclature and conception*, chapter 1, pages 1–12. Elsevier, Amsterdam, 1950.
- [9] Real Academia Española. Diccionario de la lengua española.
- [10] O. González, M. E. Muñoz, A. Santamaría, M. García-Morales, F. J. Navarro, and P. Partal. Rheology and stability of bitumen/eva blends. *European Polymer Journal*, 40(10):2365–2372, 2004. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2004.06.001.
- [11] Raymond E. Robertson. Chemical properties of asphalts and their relationship to pavement performance, 1991.
- [12] P Claudy, J M Letoffe, G N King, and J P Planche. Characterization of asphalt cements by thermomicroscopy and differential scanning calorimetry: correlation to classic. in: American chemical society symposium on chemistry and characterization of asphalts. *Fuel Science & Technology International*, 10(4), 1992.
- [13] R. di Primio, B. Horsfield, and M. A. Guzman-Vega. Determining the temperature of petroleum formation from the kinetic properties of petroleum asphaltenes. *Nature*, 406(6792):173–6, 2000. Nature di Primio R Horsfield Guzman-Vega ENGLAND Nature. 2000 Jul 13;406(6792):173-6.
- [14] G. M. Makhonin and A. A. Petrov. Investigation of asphaltene structure by x-ray diffraction. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 11(12):942–946, 1975.
- [15] C. W. Dwiggin. A small angle x-ray scattering study of the colloidal nature of petroleum. *The Journal of Physical Chemistry*, 69(10):3500–3506, 1965.

- [16] Jean-Nol Roux, Daniel Broseta, and Bruno Demé. Sans study of asphaltene aggregation: concentration and solvent quality effects. *Langmuir*, 17(16):5085–5092, 2001. Langmuir doi: 10.1021/la0101651 0743-7463.
- [17] Raymond Chang and Williams College. *Química*. McGraw-Hill, México, DF, 7 edition.
- [18] P. W. Atkins and Julio De Paula. *Physical chemistry*. W.H. Freeman, New York, 9th edition, 2010.
- [19] Didier Lesueur, Jean-Francois Gerard, Pierre Claudy, Jean-Marie Letoffe, Jean-Pascal Planche, and Didier Martin. A structure-related model to describe asphalt linear viscoelasticity. *Journal of Rheology*, 40(5):813–836, 1996.
- [20] Didier Lesueur. Letter to the editor: On the thermorheological complexity and relaxation modes of asphalt cements. *Journal of Rheology*, 43(6):1701–1704, 1999.
- [21] T. F. Turner and J. F. Branthaver. *DSC studies of asphalts and asphalts components*, pages 59–101. CRC Press, New York, 1st edition, 1997.
- [22] Jim Chehvtovis and Galehouse Larry. Energy usage and greenhouse gas emissions of pavement preservation processes for asphalt concrete pavements; in: Compendium of papers from the first international conference on pavement preservation, June 3, 2010 2010.
- [23] Ayman W. Ali, Ala R. Abbas, Munir Nazzal, and David Powers. Laboratory evaluation of foamed warm mix asphalt. *International Journal of Pavement Research & Technology*, 5(2):93–101, 2012.
- [24] Yetkin Yildirim. Polymer modified asphalt binders. *Construction and Building Materials*, 21(1):66–72, 2007. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2005.07.007.



- [25] E. Charania, J. O. Cano, and R. H. Schnormeier. Twenty-year study of asphalt rubber pavements in phoenix, arizona. *Transportation Research Record*, (1307):29–38, 1992.
- [26] Y. Becker, M.P. Méndez, and Y. Rodríguez. Polymer modified asphalt [asfaltos modificados con polímero]. *Visión Tecnológica*, 9(1):39–50, 2001.
- [27] Paul Garnica, Horacio Delgado, José Gómez, and Álvaro González. Comportamiento de mezclas asfálticas modificadas con sbr. Technical report, Instituto Mexicano del Transporte, 2004.
- [28] International Organization for Standardization. Surface active agents-vocabulary, 1984.
- [29] Marie-Francoise Ossols. *Emulsiones Asfálticas*. Asociación Mexicana de Asfaltos, A.C., México, 2010.
- [30] Gustavo Rivera E. *Emulsiones asfálticas*. Alfaomega, México, 4 edition, 1998.
- [31] Tharwat F. Tadros. *Emulsion Science and Technology: A General Introduction*, pages 1–56. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009.
- [32] Paul Becher. *Emulsions : theory and practice*. American Chemical Society ; Oxford University Press, Washington, D.C. Oxford, 3rd edition, 2001. 99043770 GBA1-63149 Paul Becher. ill. ; 25 cm. Includes bibliographical references and index.
- [33] *Emulsions and emulsion stability*. Surfcattant Science Series. CRC Press, Florida, 2nd edition, 2006.
- [34] Brian Vincent. Early (pre-dlvo) studies of particle aggregation. *Advances in Colloid and Interface Science*, 170(12):56–67, 2012.

- [35] B. W. Ninham. On progress in forces since the dlvo theory. *Advances in Colloid and Interface Science*, 83(13):1–17, 1999.
- [36] H. C. Hamaker. The londonvan der waals attraction between spherical particles. *Physica*, 4(10):1058–1072, 1937.
- [37] Tharwat F. Tadros. *Rheology of Dispersions*. Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 1st edition, 2010.
- [38] Fernando Leal-Calderon, Véronique Schmitt, and Jérôme Bibette. *Emulsion Science Basic Principles*. Springer Science+Business Media, LLC, New York, USA, 2nd edition, 2007.
- [39] Didier Lesueur and Juan José Potti. Cold mix design: A rational approach based on the current understanding of the breaking of bituminous emulsions. *Road Materials and Pavement Design*, 5(sup1):65–87, 2004.
- [40] M. Salou, B. Siffert, and A. Jada. Study of the stability of bitumen emulsions by application of dlvo theory. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 142(1):9–16, 1998.
- [41] A. Jada, C. Florentin, and S. Mariotti. Study of the electrical properties of cationic bitumen emulsions by microelectrophoresis. *Advances in Colloid and Interface Science*, 108109(0):127–132, 2004.
- [42] Qianqian Yang, Dan Ke, Mingling Yang, Jinxiang Hong, Qianping Ran, and Xiaoyong Wang. Effect of salt concentration on the phase separation of bitumen emulsions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 425(0):1–5, 2013.

- [43] John Keayes. Worldwide bitumen emulsion production statistics, October 2010 2010.
- [44] Jean-Claude Roffé. Tiempos interesantes para las emulsiones asfálticas. *Asfáltica: Revista Técnica*, (25):46–47, 2011.
- [45] Secretaría de Comunicaciones y Transportes. Calidad de materiales asfálticos, 2006.
- [46] Ambarish Banerjee, Andre de Fortier Smit, and Jorge A. Prozzi. Modeling the effect of environmental factors on evaporative water loss in asphalt emulsions for chip seal applications. *Construction and Building Materials*, 27(1):158–164, 2012.
- [47] A. Banerjee, A. Bhasin, and J. Prozzi. Characterizing stability of asphalt emulsions using electrokinetic techniques. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 25(1):78–85, 2013.
- [48] Asphalt Emulsion Manufacturers Association Asphalt Institute. *Basic asphalt emulsion manual*. Asphalt Institute ; Asphalt Emulsion Manufacturers Association, Lexington, Ky.; Annapolis, Md., 2008.
- [49] Sanjaya Senadheera, Jorge A. Prozzi, Andre Smit, Ambarish Banerjee, Andrew Tubb, and Lei Niu. Laboratory evaluation of constructibility issues with surface treatment binder. Technical Report FHWA/TX-12/0-5893-1, Texas Tech University, 2012.
- [50] J. A. N. Scott. *10 - A General Description of the Breaking Process of Cationic Bitumen Emulsions in Contact with Mineral Aggregate*, pages 179–200. Academic Press, 1976.

- [51] R. J. M. Tausk, J. A. N. Scott, W. J. M. Stassen, and W. C. Vonk. Colloid chemical studies on bitumen-in-water emulsions part iv. on the setting mechanisms of cationic emulsions in contact with mineral aggregate. *Colloids and Surfaces*, 3(1):13–36, 1981.
- [52] M. A. Rodríguez-Valverde, P. Ramón-Torregrosa, A. Páez-Dueñas, M. A. Cabrerizo-Vílchez, and R. Hidalgo-Álvarez. Imaging techniques applied to characterize bitumen and bituminous emulsions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 136(12):93–108, 2008.
- [53] G.T. Mase, R.E. Smelser, and G.E. Mase. *Continuum Mechanics for Engineers, Third Edition*. CRC Press, 3 edition, 2009.
- [54] E.W.V. Chaves. *Mecánica del medio continuo: conceptos básicos*, pages 11–12. Centro Internacional de Métodos Numéricos en Ingeniería (CIMNE), 2 edition, 2007.
- [55] Murray R. Spiegel, Seymour Lipschutz, and Dennis Spellman. *Análisis Vectorial*. McGraw Hill, Mexico, DF, 2 edition, 1998.
- [56] Alexander Malkin. *Rheology Fundamentals*. ChemTec Publishing, Toronto, Canada, 1994.
- [57] Christopher W. Macosko. *Rheology-Principles, Measurements and Applications*. Wiley-VCH, Inc., New York, USA, 1994.
- [58] Wenbing Hu. *Conformation Statistics and Entropic Elasticity*, chapter 3, pages 33–41. Springer Vienna, 2013.
- [59] P. J. Flory. Thermodynamic relations for high elastic materials. *Transactions of the Faraday Society*, 57(0):829–838, 1961.

- [60] Isaac Newton Motte translated by Andrew. *Newton's Principia: the mathematical principles of natural philosophy*. Daniel Adee, New York, USA, 1846.
- [61] M. Edgar Reyes Melo. *Reología de polímeros*. Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica U.A.N.L., Agosto 28 2012.
- [62] Rüdiger Brummer. *Rheology Essentials of Cosmetic and Food Emulsions*. Springer Berlin Heidelberg.
- [63] Abhijit Deshpande, J. Murali Krishnan, and P. B. Humar. *Rheology of Complex Fluids*. Springer-Verlang New York, New York, USA, 1 edition, 2010.
- [64] American Society for Testing Materials International. Standard test method for determining demulsibility of emulsified asphalt, 2009.
- [65] Secretaría de Comunicaciones y Transportes. Demulsibilidad de emulsiones asfálticas, 2007.
- [66] Secretaría de Comunicaciones y Transportes. índice de ruptura de emulsiones asfálticas catiónicas, 2002.
- [67] Asociación Española de Normalización. Determinación del tiempo de mezclado con finos de las emulsiones bituminosas catiónicas, 2009.
- [68] Thomas A. Doyle, Ciaran McNally, Amanda Gibney, and Amir Tabakovi. Developing maturity methods for the assessment of cold-mix bituminous materials. *Construction and Building Materials*, 38(0):524–529, 2013.
- [69] Sam Maccarrone. Cold asphalt systems as an alternative to hot mix, 1994.
- [70] S. F. Brown and D. Needham. A study of cement modified bitumen emulsion mixtures. In *Annual Meeting of the Association of Asphalt Paving Technologists*. AAPT.

- [71] National Standards Authority of Ireland. Test methods for hot mix asphalt-stiffness, 2004.
- [72] National Standards Authority of Ireland. Test methods for hot mix asphalt-stiffness, 2004.
- [73] Fazhou Wang, Yunpeng Liu, Yunhua Zhang, and Shuguang Hu. Experimental study on the stability of asphalt emulsion for ca mortar by laser diffraction technique. *Construction and Building Materials*, 28(1):117–121, 2012.
- [74] Secretaría de Comunicaciones y Transportes. Carga eléctrica de las partículas de emulsiones asfálticas, 2000.
- [75] American Society for Testing Materials International. Standard practice for identifying cationic emulsified asphalt, 2009.
- [76] Ronald A. Mercado, Jean L. Salager, Véronique Sadtler, Philippe Marchal, and Lionel Choplin. Breaking of a cationic amine oil-in-water emulsion by ph increasing: Rheological monitoring to modelize asphalt emulsion rupture. *Colloids & Surfaces A: Phys. Eng. Asp.*, 458:63–68, 2014.
- [77] H. Yaacob, F. Chang, M. Rosli Hainin, and R. Jaya. Curing of asphalt emulsified tack coat subjected to malaysian weather conditions. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 27(4):04014147, 2014.
- [78] Secretaría de Comunicaciones y Transportes. Carga eléctrica de las partículas de emulsiones asfálticas, 2000.
- [79] Secretaría de Comunicaciones y Transportes. Viscosidad saybolt-furol en materiales asfálticos, 2000.

- [80] Secretaría de Comunicaciones y Transportes. Destilación de emulsiones asfálticas, 2000.
- [81] Secretaría de Comunicaciones y Transportes. Retenidos en las mallas n20 y n60 en emulsiones asfálticas, 2002.

# Índice de figuras

2.1. Ejemplos de especies (a) alifáticas, (b) aromáticas y (c) mezclas de alifáticas y aromáticas, presentes en el asfalto. . . . .	7
2.2. Ejemplos de heteroátomos presentes en el asfalto: (a) piridinas y (b) benzotiofenos. . . . .	8
2.3. Ejemplos de especies que contienen oxígeno presentes en el asfalto: (a) cetonas, (b) ácidos carboxílicos, (c) fenoles y (d) anhídridos. . . . .	8
2.4. Estructura química del caucho. . . . .	13
2.5. Estructura química del SBS. . . . .	14
2.6. Estructura química del SBR. . . . .	14
2.7. Emulsión múltiple compuesta de una fase hidrofílica dispersa en una fase lipofílica dispersa en una fase hidrofílica. . . . .	16
2.8. Representación típica de una molécula de emulsionante. . . . .	17
2.9. Representación típica de la estructura de una micela. . . . .	18
2.10. Representación esquemática de la formación y la ruptura de una emulsión. . . . .	19
2.11. (a) Interpenetración estérica; (b) repulsión estérica. . . . .	22
2.12. Representación de la variación de la energía total de interacción ( $G_T$ ) entre dos gotas de emulsión en función de su distancia de separación (h) de acuerdo a la teoría DLVO. . . . .	24
2.13. Representación esquemática de los diferentes mecanismos por los que una emulsión puede romper. . . . .	25



2.14. (a) Las gotas de emulsión comienzan a acercarse hasta (b) una distancia tal que las fuertes interacciones de van der Waals generan fluctuaciones en forma de ondas en la superficie de las gotas. (c) Los ápices de dichas fluctuaciones llegan a tocarse, lo que lleva a la ruptura de la película de líquido del medio continuo existente entre las gotas. (d) Finalmente se forma una gota de mayor tamaño a sus antecesoras. . . . .	27
2.15. Consumo mundial de emulsiones asfálticas en el 2010. . . . .	29
2.16. Representación esquemática de los mecanismos de ruptura de una emulsión: (a) Ruptura controlada por evaporación y (b) ruptura controlada por interacción emulsión-agregado. . . . .	33
2.17. Representación gráfica de un tensor de segundo orden y sus componentes.	36
2.18. Representación esquemática de un sólido cristalino sometido a una carga mecánica. . . . .	37
2.19. Representación esquemática de las cadenas de un polímero al ser estirado.	38
2.20. Comportamiento de fluidos newtonianos y no newtonianos. . . . .	39
2.21. Deformación de un material elástica al aplicarse una carga $F$ durante un tiempo $t$ . . . . .	40
2.22. Deformación de un fluido viscoso al aplicarse una carga $F$ durante un tiempo $t$ . . . . .	40
2.23. Deformación de un material viscoelástico al aplicarse una carga $F$ en un intervalo de tiempo de $t_0$ a $t_f$ . . . . .	42
2.24. Estímulo sinusoidal. . . . .	42
2.25. Factor de desplazamiento en base al principio de superposición tiempo temperatura. . . . .	44
5.1. Carga de partícula. . . . .	58

5.2.	<i>Viscosidad Saybolt-Furol.</i>	58
5.3.	<i>Sistema de destilación.</i>	59
5.4.	<i>Sistema de destilación.</i>	59
5.5.	<i>Incubadora Digitherm DT2-MP.</i>	60
5.6.	<i>Molde de caucho silicón.</i>	60
5.7.	<i>Reómetro de corte dinámico TA Instruments AR550.</i>	61
5.8.	<i>Procedimiento seguido durante el desarrollo experimental.</i>	62
6.1.	<i>ECL60-90PS día 3 <math>T=30^{\circ}C</math>.</i>	64
6.2.	<i>Curva maestra para ECL60-90PS día 3 <math>T=30^{\circ}C</math>.</i>	65
6.3.	<i>Curvas maestras de la ECL60-90P <math>T=30^{\circ}C</math>.</i>	66
6.4.	<i>ECL60-90P <math>\ln G^* </math> VS <math>t_{curado}</math> a <math>30^{\circ}C</math>.</i>	67
6.5.	<i>Curvas maestras de la ECL60-90PL <math>T=30^{\circ}C</math>.</i>	68
6.6.	<i>ECL60-90PL <math>\ln G^* </math> VS <math>t_{curado}</math> a <math>30^{\circ}C</math>.</i>	69
6.7.	<i>Curvas maestras de la ECL60-90PS <math>T=30^{\circ}C</math>.</i>	70
6.8.	<i>ECL60-90PS <math>\ln G^* </math> VS <math>t_{curado}</math> a <math>30^{\circ}C</math>.</i>	71
6.9.	<i>Curvas maestras de la ECL60-90P <math>T=40^{\circ}C</math>.</i>	73
6.10.	<i>ECL60-90P <math>\ln G^* </math> VS <math>t_{curado}</math> a <math>T=40^{\circ}C</math> para las cuatro diferentes frecuencias.</i>	73
6.11.	<i>Curvas maestras de la ECL60-90PL <math>T=40^{\circ}C</math>.</i>	74
6.12.	<i>ECL60-90PL <math>\ln G^* </math> VS <math>t_{curado}</math> a <math>40^{\circ}C</math>.</i>	75
6.13.	<i>Curvas maestras de la ECL60-90PS <math>T=40^{\circ}C</math>.</i>	76
6.14.	<i>ECL60-90PS <math>\ln G^* </math> VS <math>t_{curado}</math> a <math>T=40^{\circ}C</math> para las cuatro diferentes frecuencias.</i>	77
6.15.	<i>Curvas maestras de la ECL60-90P <math>T=50^{\circ}C</math>.</i>	78

6.16. <i>ECL60-90P</i> $\ln  G^* $ VS $t_{curado}$ a $T=50^\circ C$ para las cuatro diferentes frecuencias. . . . .	78
6.17. <i>Curvas maestras de la ECL60-90PL</i> $T=50^\circ C$ . . . . .	79
6.18. <i>ECL60-90PL</i> $\ln  G^* $ VS $t_{curado}$ a $T=50^\circ C$ para las cuatro diferentes frecuencias. . . . .	80
6.19. <i>Curvas maestras de la ECL60-90PS</i> $T=50^\circ C$ . . . . .	80
6.20. <i>ECL60-90PS</i> $\ln  G^* $ VS $t_{curado}$ a $T=50^\circ C$ para las cuatro diferentes frecuencias. . . . .	81
6.21. <i>Valores encontrados experimentalmente VS valores calculados mediante el modelo.</i> . . . . .	83
6.22. <i>Residuales.</i> . . . . .	83
7.1. <i>ECL60-90P</i> día 1, $T=30^\circ C$ . . . . .	87
7.2. <i>ECL60-90P</i> día 02, $T=30^\circ C$ . . . . .	87
7.3. <i>ECL60-90P</i> día 3, $T=30^\circ C$ . . . . .	87
7.4. <i>ECL60-90P</i> día 04, $T=30^\circ C$ . . . . .	87
7.5. <i>ECL60-90P</i> día 5, $T=30^\circ C$ . . . . .	87
7.6. <i>ECL60-90P</i> día 06, $T=30^\circ C$ . . . . .	87
7.7. <i>ECL60-90P</i> día 7, $T=30^\circ C$ . . . . .	88
7.8. <i>ECL60-90P</i> día 08, $T=30^\circ C$ . . . . .	88
7.9. <i>ECL60-90P</i> día 9, $T=30^\circ C$ . . . . .	88
7.10. <i>ECL60-90P</i> día 10, $T=30^\circ C$ . . . . .	88
7.11. <i>ECL60-90PL</i> día 1, $T=30^\circ C$ . . . . .	88
7.12. <i>ECL60-90PL</i> día 02, $T=30^\circ C$ . . . . .	88
7.13. <i>ECL60-90PL</i> día 3, $T=30^\circ C$ . . . . .	89
7.14. <i>ECL60-90PL</i> día 04, $T=30^\circ C$ . . . . .	89

7.15. ECL60-90PL día 5, $T=30^{\circ}C$ .	89
7.16. ECL60-90PL día 06, $T=30^{\circ}C$ .	89
7.17. ECL60-90PL día 7, $T=30^{\circ}C$ .	89
7.18. ECL60-90PL día 08, $T=30^{\circ}C$ .	89
7.19. ECL60-90PL día 9, $T=30^{\circ}C$ .	90
7.20. ECL60-90PL día 10, $T=30^{\circ}C$ .	90
7.21. ECL60-90PS día 1, $T=30^{\circ}C$ .	90
7.22. ECL60-90PS día 02, $T=30^{\circ}C$ .	90
7.23. ECL60-90PS día 3, $T=30^{\circ}C$ .	90
7.24. ECL60-90PS día 04, $T=30^{\circ}C$ .	90
7.25. ECL60-90PS día 5, $T=30^{\circ}C$ .	91
7.26. ECL60-90PS día 06, $T=30^{\circ}C$ .	91
7.27. ECL60-90PS día 7, $T=30^{\circ}C$ .	91
7.28. ECL60-90PS día 08, $T=30^{\circ}C$ .	91
7.29. ECL60-90PS día 9, $T=30^{\circ}C$ .	91
7.30. ECL60-90PS día 10, $T=30^{\circ}C$ .	91
7.31. ECL60-90P día 1, $T=40^{\circ}C$ .	92
7.32. ECL60-90P día 02, $T=40^{\circ}C$ .	92
7.33. ECL60-90P día 3, $T=40^{\circ}C$ .	92
7.34. ECL60-90P día 04, $T=40^{\circ}C$ .	92
7.35. ECL60-90P día 5, $T=40^{\circ}C$ .	92
7.36. ECL60-90P día 06, $T=40^{\circ}C$ .	92
7.37. ECL60-90P día 7, $T=40^{\circ}C$ .	93
7.38. ECL60-90P día 08, $T=40^{\circ}C$ .	93
7.39. ECL60-90P día 9, $T=40^{\circ}C$ .	93
7.40. ECL60-90P día 10, $T=40^{\circ}C$ .	93

7.41. ECL60-90PL día 1, $T=40^{\circ}C$ .	93
7.42. ECL60-90PL día 02, $T=40^{\circ}C$ .	93
7.43. ECL60-90PL día 3, $T=40^{\circ}C$ .	94
7.44. ECL60-90PL día 04, $T=40^{\circ}C$ .	94
7.45. ECL60-90PL día 5, $T=40^{\circ}C$ .	94
7.46. ECL60-90PL día 06, $T=40^{\circ}C$ .	94
7.47. ECL60-90PL día 7, $T=40^{\circ}C$ .	94
7.48. ECL60-90PL día 08, $T=40^{\circ}C$ .	94
7.49. ECL60-90PL día 9, $T=40^{\circ}C$ .	95
7.50. ECL60-90PL día 10, $T=40^{\circ}C$ .	95
7.51. ECL60-90PS día 1, $T=40^{\circ}C$ .	95
7.52. ECL60-90PS día 02, $T=40^{\circ}C$ .	95
7.53. ECL60-90PS día 3, $T=40^{\circ}C$ .	95
7.54. ECL60-90PS día 04, $T=40^{\circ}C$ .	95
7.55. ECL60-90PS día 5, $T=40^{\circ}C$ .	96
7.56. ECL60-90PS día 06, $T=40^{\circ}C$ .	96
7.57. ECL60-90PS día 7, $T=40^{\circ}C$ .	96
7.58. ECL60-90PS día 08, $T=40^{\circ}C$ .	96
7.59. ECL60-90PS día 9, $T=40^{\circ}C$ .	96
7.60. ECL60-90PS día 10, $T=40^{\circ}C$ .	96
7.61. ECL60-90P día 1, $T=50^{\circ}C$ .	97
7.62. ECL60-90P día 02, $T=50^{\circ}C$ .	97
7.63. ECL60-90P día 3, $T=50^{\circ}C$ .	97
7.64. ECL60-90P día 04, $T=50^{\circ}C$ .	97
7.65. ECL60-90P día 5, $T=50^{\circ}C$ .	97
7.66. ECL60-90P día 06, $T=50^{\circ}C$ .	97

7.67. ECL60-90P día 7, T=50° C. . . . .	98
7.68. ECL60-90P día 08, T=50° C. . . . .	98
7.69. ECL60-90P día 9, T=50° C. . . . .	98
7.70. ECL60-90P día 10, T=50° C. . . . .	98
7.71. ECL60-90PL día 1, T=50° C. . . . .	98
7.72. ECL60-90PL día 02, T=50° C. . . . .	98
7.73. ECL60-90PL día 3, T=50° C. . . . .	99
7.74. ECL60-90PL día 04, T=50° C. . . . .	99
7.75. ECL60-90PL día 5, T=50° C. . . . .	99
7.76. ECL60-90PL día 06, T=50° C. . . . .	99
7.77. ECL60-90PL día 7, T=50° C. . . . .	99
7.78. ECL60-90PL día 08, T=50° C. . . . .	99
7.79. ECL60-90PL día 9, T=50° C. . . . .	100
7.80. ECL60-90PL día 10, T=50° C. . . . .	100
7.81. ECL60-90PS día 1, T=50° C. . . . .	100
7.82. ECL60-90PS día 02, T=50° C. . . . .	100
7.83. ECL60-90PS día 3, T=50° C. . . . .	100
7.84. ECL60-90PS día 04, T=50° C. . . . .	100
7.85. ECL60-90PS día 5, T=50° C. . . . .	101
7.86. ECL60-90PS día 06, T=50° C. . . . .	101
7.87. ECL60-90PS día 7, T=50° C. . . . .	101
7.88. ECL60-90PS día 08, T=50° C. . . . .	101
7.89. ECL60-90PS día 9, T=50° C. . . . .	101
7.90. ECL60-90PS día 10, T=50° C. . . . .	101

# Índice de tablas

2.1. Fracciones que componen al asfalto (SARA) . . . . .	9
5.1. Emulsiones utilizadas. . . . .	57
6.1. Resultados de los ensayos de calidad de las emulsiones utilizadas. . . .	63
6.2. Tabla resumen de los valores obtenidos para la Ecuación (6.2). . . . .	82