

Estudio físico-químico de adhesión asfalto-agregado

Morphological analysis of asphalt phases using AFM

José Pablo Aguiar-Moya¹, Fabricio Leiva-Villacorta¹, Jorge Salazar-Delgado¹,
Alejandra Baldi-Sevilla^{1,2}, Ernesto Villegas-Villegas¹, Luis Guillermo Loria-Salazar¹

¹ Laboratorio Nacional de Materiales y Modelos Estructurales LanammeUCR, Universidad de Costa Rica. San José, Costa Rica. jose.aguiar@ucr.ac.cr

² Centro de Electroquímica y Energía Química Celeg, Universidad de Costa Rica. San José, Costa Rica.

RESUMEN

La interacción entre el ligante asfáltico y el agregado es de vital importancia para asegurar el adecuado desempeño de la mezcla asfáltica, principalmente en la presencia de agua. Este trabajo de adhesión que es realizado por ambos materiales incide directamente en la resistencia de la mezcla asfáltica al daño por humedad pues define directamente con qué facilidad el agua puede desplazar al ligante asfáltico de la superficie del agregado. De esta forma, el efecto del agua y el estudio físico-químico del comportamiento de esta interacción depende de las características de cada material de partida y de las condiciones no solo en que se ligan si no también bajo las cuales se desempeñan.

El estudio busca caracterizar la fuerza de ligue entre el asfalto usado localmente y distintas fuentes de agregado utilizados en el país. Adicionalmente, el asfalto original se modificó con polímeros tipo SBR y con nano-materiales, en aras a evaluar una posible mejora en la adhesividad asfalto - agregado. Para caracterizar dicha fuerza de adhesión se usó el Ensayo de Adherencia del Bitumen (BBS). Los resultados se verificaron adicionalmente mediante goniometría que permite medir el ángulo de contacto entre el asfalto y la superficie del agregado, lo que corresponde con una medida de humectabilidad. Con el mismo equipo también fue posible medir la energía superficial del agregado y del ligante asfáltico, para poder determinar el trabajo de adhesión de estos materiales con y sin presencia de agua.

Los resultados del BBS muestran diferencias en la fuerza de ligue debido al efecto de la humedad, cuando se varía la fuente de agregado. Además, dependiendo del tipo de agregado, distintos tipos de falla se observan: cohesiva versus adhesiva. Adicionalmente, se observaron cambios significativos en adhesividad cuando se incorporó material modificante. Los resultados del BBS fueron consistentes con las pruebas de ángulo de contacto.

ABSTRACT

The interaction between the asphalt binder and aggregate is vital to ensure the proper performance of the asphalt mixture, especially in presence of water. This work of adhesion performed by both materials directly affects the strength of the asphalt mixture to moisture damage because it directly defines as how easily water can displace the asphalt binder from the aggregate surface. Thus, the effect of water and the physicochemical study of the behavior of this interaction depends on the characteristics of each starting material and the conditions in which not only bind but also under which they perform.

The study seeks to characterize the bond strength between asphalt used locally and aggregate sources used in the country. Additionally, the original asphalt was modified with SBR polymers and nano-materials, in order to evaluate a possible improvement in adhesiveness between asphalt and aggregate. To characterize the bond strength the Binder Bond Strength Test (BBS) was used. The results were further verified by measuring the contact angle between the asphalt and the aggregate surface, which corresponds to a measure of wettability. With the same device it was also possible to measure the surface energy of the aggregate and the asphalt binder in order to determine the work of adhesion of these materials with and without the presence of water.

BBS results show differences in strength due to the presence of moisture when the aggregate source is varied. Furthermore, depending on the type of aggregate, various types of failure were observed: cohesive vs. adhesive. Additionally, significant changes in adhesiveness were observed for different asphalt modifiers. BBS test results were consistent with the measured contact angles.

PALABRAS CLAVES: adhesividad, ángulo de contacto, BBR, goniómetro, energía superficial.

KEYWORDS: adhesion, contact angle, BBS, goniometer, surface energy.

INTRODUCCIÓN

Por la ubicación geográfica que presenta Costa Rica, el país está sujeto a uno de los más altos niveles de precipitación a nivel mundial. Por tanto, como es de esperarse, el daño por humedad es la modalidad de deterioro que afecta principalmente los pavimentos nacionales. Sin embargo, y a pesar de la gran importancia de este fenómeno, pocos estudios se han realizado para realmente verificar la afinidad de los agregados que se utilizan en la construcción de carreteras con el asfalto que se importa al país.

El daño por humedad está muy relacionado con el enlace por cohesión, que involucra la fuerza de cohesión del asfalto con el enlace por adhesión, que más bien tiene que ver con la fuerza de interacción entre el agregado y el asfalto (Cheng, 2002). No obstante, dentro de las metodologías de diseño de uso común, estas propiedades no son algo que se

consideren al nivel de detalle que realmente se requiere. Es por esta razón que a nivel mundial se está dando una fuerte tendencia por estudiar y entender todos los fenómenos que están involucrados en este tipo de interacción.

El proceso de daño por humedad está relacionado con varios procesos termodinámicos. Existen varios estudios que señalan distintos factores como las fuentes del fenómeno que se da entre el interface del mástico y la superficie del agregado (falla por adhesión) y en la estructura interna del mástico (falla por cohesión). En general, se tiene que el tipo de falla que puede ocurrir depende principalmente en las propiedades del mismo material. Sin embargo, hay varios factores adicionales al mástico que también afectan la susceptibilidad de la mezcla asfáltica como lo son la adición de un modificante al asfalto y el uso de antistripl líquido o cal hidratada (Howson et al., 2007). También se ha observado que un incremento en el pH del agua presente en la interface entre el asfalto y el agregado tiene un efecto importante en el debilitamiento del enlace por adhesión entre los dos materiales (Scott, 1982).

Una revisión bibliográfica por Tarrer y Wagh (1991) indicó que al menos 6 mecanismos de falla diferentes pueden ser asociados con el daño por humedad y los desprendimientos de agregado, los cuales pueden ocurrir individual o simultáneamente. Estos mecanismos son: separación, desplazamiento, emulsificación espontánea, presión de poro, socavación hidráulica y efectos ambientales. Adicionalmente, otros factores como el rompimiento de la película de asfalto e inestabilidad en el pH han sido indicados.

La separación es el desprendimiento de la película de asfalto de la superficie de agregado por una película delgada de agua, sin un rompimiento en la película asfáltica. El desplazamiento difiere del caso anterior en que el agua penetra a la superficie del agregado a causa de una discontinuidad en la película de asfalto que recubre el agregado, la cual puede ser el resultado de un recubrimiento inadecuado o de una ruptura en la película asfáltica. Por su parte, la ruptura de la película de asfalto, corresponde a un caso particular de desplazamiento (en algunos contextos no es considerada como un mecanismo ajeno al daño por humedad).

La emulsificación espontánea sucede cuando el agua y el asfalto se combinan para formar una emulsión, un fenómeno que se amplifica con la presencia de emulsificantes como arcillas minerales y algunos aditivos para asfalto (los factores previos afectan la tasa de emulsificación). La presión de poro también puede generar daño por humedad en mezclas asfálticas con altos contenidos de vacíos, como lo es el caso de mezclas abiertas en las que el agua puede circular entre los poros interconectados. Conforme se repiten las aplicaciones de carga, la presión de poro se incrementa y puede generar microgrietas en la película de asfalto. El problema es aún más complejo cuando existe agua atrapada en los poros no permeables. Por su parte, la socavación hidráulica ocurre únicamente en la superficie del pavimento y es resultado del efecto de las llantas de los vehículos en pavimentos mojados, sobre los cuales generan altas presiones delante de la llanta y succión detrás de la misma (Fromm, 1974; Scott, 1982).

Cambios en el pH, o inestabilidad del mismo tiene la capacidad de afectar los enlaces químicos presentes en los materiales y por tanto la adhesividad del asfalto al agregado (Scott, 1982). Lo anterior se verificó observando cambios en el ángulo de contacto y humectabilidad (habilidad de un líquido para mantener contacto con una superficie sólida) entre el interfaz agregado-asfalto. Por último, factores climáticos como humedad relativa, temperatura (aire y agua) y precipitación juegan un rol importante en el desempeño de los materiales (Terrel y Shute, 1991).

Todos los mecanismos anteriores últimamente son el resultado de que la energía superficial libre del agua es inferior a la del asfalto, lo que significa que el agua presenta mayor humectabilidad del agregado (Majidzadra et al., 1968). La energía superficial libre es una propiedad físico-química que corresponde a la energía necesaria para crear una nueva unidad de área superficial en un material, bajo condiciones de vacío. Esta es una propiedad fundamental de cada material y afecta las características superficiales y las interacciones entre fases con otros materiales como lo son la adsorción, humectabilidad, adhesión entre otras. Por tanto, cambios termodinámicos en la energía libre superficial de adhesión y cohesión están relacionados con la posible separación entre las fases de agregado y asfalto, o con grietas que pueden ocurrir en el mástico. De la misma forma, estos cambios están directamente relacionados con el "healing" de fracturas entre las superficies del asfalto y el agregado o dentro de la estructura del mástico (Cheng, 2002).

Ensayos para Medición del Daño por Humedad

A la fecha existe gran cantidad de métodos para caracterizar la susceptibilidad al daño por humedad en mezclas asfálticas. La mayoría de estos ensayos tienden a ser empíricos y buscan evaluar que tan resistente es una mezcla asfáltica a la humedad, sin realizar ninguna distinción entre los distintos mecanismos de falla que fueron anteriormente mencionados. Algunos ejemplos de ensayos que han sido implementados en las especificaciones a nivel mundial son: el ensayo de ebullición (ASTM D 3625), el ensayo de ebullición de Texas (Tex-530-C), ensayo estático de inmersión (AASHTO T 182), ensayo Lottman, Lottman modificado (AASHTO T283), ensayo de acondicionamiento de Tunnicliff y Root (Tunnicliff y Root, 1984), inmersión-compresión (AASHTO T 165), desnudamiento de película (California Test 302), método ultrasónico (Vuorinen et al., 1999), Rueda de Hamburgo (AASHTO T 324) y los ensayos de desempeño Superpave (creep estático, deformación permanente a carga repetida y módulo dinámico) con sistema de acondicionamiento ambiental.

Adicional a los ensayos empíricos o de desempeño anteriores, también existen ensayos basados en propiedades termodinámicas para cuantificar la afinidad del agregado al asfalto o viceversa. Este tipo de análisis evalúan las propiedades micro-mecánicas asociadas con fallas por adhesión o cohesión y requieren de mediciones de la energía superficial libre o algún otro indicador de la misma.

Energía Superficial Libre

La energía superficial libre (ESL) es una propiedad fisicoquímica inherente a todos los materiales. La teoría ácido-base (Van Oss et al., 1988) explica que la ESL total (γ^T) está definida por la contribución tanto del carácter no polar o dispersivo (γ^{LW}) del material, como del carácter polar (γ^{AB}) del mismo. Este último parámetro se divide a su vez en dos componentes, a saber, el componente ácido de Lewis (γ^+) y el componente básico de Lewis (γ^-).

$$\gamma^T = \gamma^{LW} + \gamma^{AB} = \gamma^{LW} + 2\sqrt{\gamma^+\gamma^-} \quad [1]$$

El conocimiento de la ESL, así como de sus componentes, es de gran importancia en la investigación de los materiales involucrados en la producción de mezclas asfálticas (Bhasin et al., 2006), dado que, a partir de tales valores, es posible estimar el trabajo de adhesión (W_{SL}) (Bhasin et al., 2007) entre el agregado (S) y el asfalto (L). Este, por definición, representa la energía necesaria para romper la interfase agregado-asfalto (SL) que se forma eventualmente. El trabajo de adhesión (W_{SL}) es calculado según:

$$W_{SL} = 2\sqrt{\gamma_S^{LW}\gamma_L^{LW}} + 2\sqrt{\gamma_S^+\gamma_L^-} + 2\sqrt{\gamma_S^-\gamma_L^+} \quad [2]$$

El trabajo de adhesión está relacionado con el cambio en la energía libre de adhesión de Gibbs (ΔG_{SL}) (Heferet al., 2006), que permite predecir termodinámicamente si la interacción entre el asfalto y el agregado es favorable o no y se estima según:

$$W_{SL} = -\Delta G_{SL} \quad [3]$$

Los valores negativos de ΔG_{SL} indican que el proceso de adhesión, en este caso, se da de manera espontánea: entre más negativo sea el ΔG_{SL} , más favorable será la adhesión entre el agregado y el asfalto.

OBJETIVO

Los objetivos principales del estudio son: 1) Cuantificar la adhesividad de una fuente de asfalto con distintos tipos de agregado mineral de uso común en Costa Rica y 2) caracterizar el efecto del uso de aditivos de diferente índole en la susceptibilidad al daño por humedad. El ensayo de Adherencia del Bitumen (BBS por sus siglas en inglés) fue utilizado para evaluar la adhesión del asfalto-agregado y la cohesión interna del asfalto. Mediciones del ángulo de contacto también se realizaron en las combinaciones de asfalto-agregado mediante el goniómetro. Adicionalmente, goniometría también fue requerida para estimar la energía superficial libre total de los asfaltos y las distintas fuentes de agregado para poder cuantificar el trabajo de adhesión entre el asfalto y el agregado.

MATERIALES UTILIZADOS

Los materiales utilizados en el estudio se resumen en la Tabla 1. Una fuente única de asfalto fue utilizada puesto que la Refinería Costarricense de Petróleo (RECOPE) distribuye únicamente este tipo de asfalto. El asfalto tiene un grado de desempeño PG64-22. El asfalto también fue modificado con 3 distintos aditivos para evaluar el impacto en la adherencia. El primer aditivo corresponde a un aditivo Estireno-Butadieno-Caucho (SBR). A nivel de Costa Rica, el asfalto modificado con SBR ha sido utilizado en proyectos recientes como un posible mejorador de adherencia.

Adicionalmente, se evaluaron dos aditivos modificantes para evaluar su efecto en la adhesividad del asfalto-agregado: nanotubos de carbono multicapa (NTC) y nano sílice (SiO_2). Con base en un diseño previo para ambos materiales se determinó que una cantidad óptima de NTCs correspondía al 3% y la cantidad óptima de nano sílica correspondía al 6%.

Todos los aditivos fueron incorporados mediante cortante de baja frecuencia a una temperatura de 175 °C por 3 horas. El análisis PG de los asfaltos también se presenta en la Tabla 1.

Tabla 1. Grado PG de asfaltos analizados

Muestra	PG Temperatura Alta	PG Temperatura Intermedia
Original	64	22
3% SBR	76	19
3% NTC	88	25
6% SiO_2 (nano)	82	25

Las fuentes de agregado seleccionadas corresponden a las de mayor uso en el país. Dos de los agregados corresponden a material calizo. Los demás tipos de agregado son gravas de río de mineralogía compleja de diferentes ubicaciones geográficas de Costa Rica. No obstante, todas pueden ser clasificadas como materiales silíceos de formaciones ígneas que han sido sometidas a procesos sedimentarios. El material del Caribe Central históricamente se ha desempeñado bien con respecto a la humedad. Los materiales de la Costa Pacífica han demostrado mayor problemática en cuando a problemas de desnudamiento.

Un resumen con la nomenclatura utilizada y todas las combinaciones evaluadas como parte del estudio se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2. Resumen de Materiales Utilizados

Factor	Niveles	Descripción
Asfalto	4	Original
		Original + 3% SBR
		Original + 3% CNT
		Original + 6% SiO ₂ (nano)
Fuente Agregado	4	Grava Río 1 - Pacífico Central (M-1153-12)
		Grava Río 2 - Caribe Central (M-1152-12)
		Caliza 1 - Valle Central (M-1136-12)
		Caliza 2 - Pacífico Norte (M-1212-12)

DESCRIPCIÓN DE MÉTODOS DE ENSAYO

Como parte de este estudio se caracterizó la adhesión del asfalto con el agregado mediante 3 metodologías distintas. El primer método utilizado para caracterizar la adhesividad entre el asfalto y el agregado fue el el Ensayo BBS. El ensayo fue realizado según la norma AASHTO TP-91 (2011) utilizando un el equipo PATTI (ASTM, 2011) que fue inicialmente concebido para la industria de pintura y sellado (Figura 1). Las muestras de agregado son cortadas de rocas quebradas o extraídas con extractor de núcleos. Posteriormente, las caras a ser evaluadas son pulidas utilizando una lija de agua grado 280 para asegurar una rugosidad uniforme y consistente entre muestras (se busca minimizar el entramamiento mecánico entre el agregado y el asfalto). Posteriormente las muestras son colocadas en un baño ultrasónico para remover cualquier residuo de la superficie. Una muestra de asfalto de (0.4g ± 0.05g) se coloca en tornillos metálicos de diámetro conocido (20 mm). Los tornillos con la muestra de asfalto son posteriormente presionados contra la superficie del agregado sin generar esfuerzos de torsión.



Figura 1. Equipo PATTI

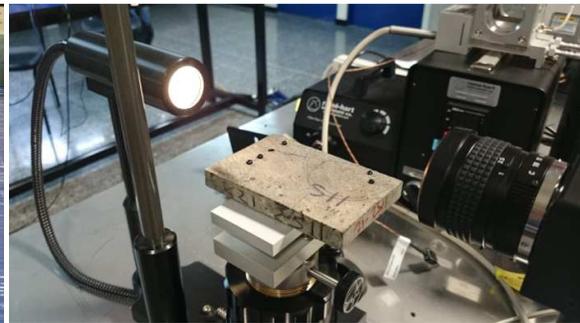


Figura 2. Goniómetro

Con el ensayo BBS se busca medir la capacidad a tracción por arranque (POTS) del sistema asfalto-agregado cuando es sometido a una tasa de carga de 100 psi/s y se analiza bajo dos condiciones de acondicionamiento 24 horas en condición seca a temperatura ambiente y 48 horas en condición saturada a 40 °C.

Para complementar la caracterización empírica del ensayo BBS, se realizaron ensayos de medición del ángulo de contacto para caracterizar la humectabilidad de la superficie del agregado por parte del asfalto (propiedad fundamental del sistema). Los ensayos se realizaron con el propósito de cuantificar que tan fuerte es la interacción entre las moléculas del asfalto y el agregado, relativo a la interacción intermolecular de cada material. Las mediciones del ángulo de contacto se realizaron con un goniómetro a 25 °C. El goniómetro utilizado para este estudio se muestra en la Figura 2 (goniómetro Ramé-hart, modelo 250 y el programa Drop Image Advanced.).

El goniómetro consiste en un equipo óptico capaz de capturar el perfil de un líquido (asfalto) sobre un sustrato sólido (agregado), y se basa en el principio de la gota sésil (Kwok et al., 1997). El ángulo de contacto (θ_{SL}) es el que se forma entre el interfaz líquido/sólido y líquido/gas. El equipo usa una cámara de alta resolución y software de procesamiento de imágenes para capturar y analizar el ángulo de contacto. Las muestras se preparan de una manera muy similar a las del BBS pero difieren en que el asfalto es aplicado directamente a la superficie del agregado (Figura 3). Tres réplicas de cada combinación de materiales fueron medidas para estimar el θ_{SL} .

Las mediciones de energía superficial libre total (γ^T) de los agregados y los asfaltos en estudio, así como sus componentes (γ^{LW} , γ^+ y γ^-), fueron determinadas a partir de la medición de los ángulos de contacto formados entre la superficie del agregado o del asfalto, según sea el caso, y tres líquidos de prueba (Wei & Zhang, 2012; Hefer et al., 2006).



Figura 3. (a) Muestras para medición de θ_c y (b) imágenes de θ_c medidas

RESULTADOS Y ANÁLISIS

Ensayo de Adherencia del Bitumen (BBS)

El parámetro que es directamente medido por el BBS es la resistencia a la tracción por arranque (POTS). La Figura 4 muestra los resultados para los asfaltos originales y los asfaltos modificados con SBR, NTC y SiO₂, bajo dos distintos escenarios de acondicionamiento. Los resultados indican que para la condición seca, la combinación de asfalto modificado con 3% SBR y agregado calizo 1 requirieron de la menor fuerza para producir la falla. Adicionalmente, el uso de este aditivo resultó en POTS consistentemente inferiores a las del asfalto original y en la gran mayoría de los casos a los demás asfaltos modificados. Se puede observar que la variación en resultados se redujo con el proceso de acondicionamiento. No obstante, lo anterior también va ligado con una reducción en el POTS.

Algo interesante de observar es que a pesar que las fuerzas de adhesión de los distintos asfaltos parecen ser menores en los materiales calizos, el cambio cuando estos son sometidos a un proceso de acondicionamiento es poco en comparación con el cambio que presentan las gravas de río, principalmente la Grava de Río 1. Una posible razón por la cual la Grava de Río 1 presenta las mayores pérdidas, puede estar asociada a la mayor porosidad del agregado lo que puede generar filtraciones dentro de la piedra que eventualmente van a acelerar el proceso de desplazamiento del asfalto por agua.

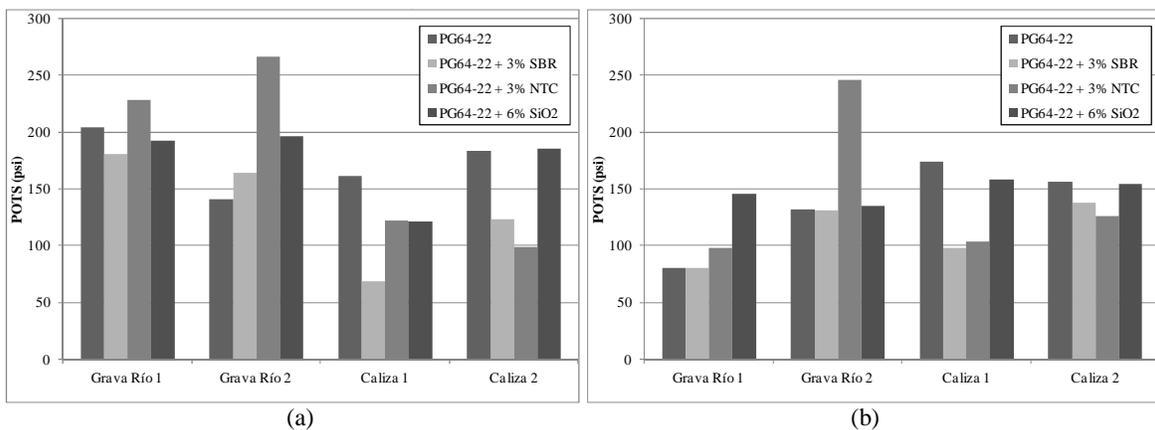


Figura 4. Resistencia a la Tensión, POTS, en (a) estado seco y (b) acondicionado por 48 h a 40 °C.

Es importante notar que el análisis confirma la superioridad de la Grava de Río 2, la cuál es el material que actualmente es preferido a nivel nacional, debido a la por su resistencia que presentan las mezclas asfálticas producidas con este material en lo referente al daño por humedad. Caso contrario es el de la Grava de Río 1, la cual presenta una menor resistencia al daño por humedad. Dos maneras de cuantificar esta resistencia retenida al daño por humedad es mediante la pérdida en fuerza de adhesión y la tasa de resistencia del POTS entre los estados seco y acondicionado en agua a 40 °C por 48 horas. La tasa de pérdida en adhesividad, medida según POTS, entre el estado seco y el estado acondicionado puede definirse de la siguiente manera:

$$\text{Pérdida Adhesión POTS} = \frac{(\text{POTS}_{\text{Seco}} - \text{POTS}_{\text{Acondicionado}})}{\text{POTS}_{\text{Seco}}} \quad [4]$$

La comparación entre el POTS en estado seco y en estado acondicionado según los dos criterios anteriores se muestra en la Figura 5. Al evaluar la pérdida en fuerza de adhesión entre el asfalto (y las distintas modificaciones analizadas)

con las 4 fuentes de agregado se puede observar que tanto las distintas combinaciones de asfalto con agregado calizo, así como el asfalto original y el asfalto modificado con 3% NTC con la Grava de Río 2 presentan muy bajas pérdidas en resistencia tras estar sujetas al contacto prolongado con el agua. El acondicionamiento anterior para verificar la susceptibilidad de la mezcla asfáltica al daño por humedad.

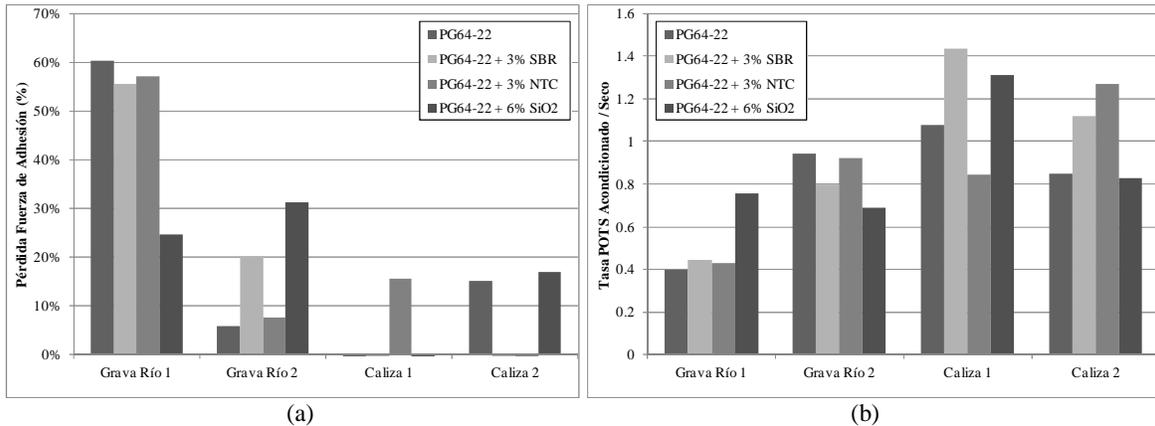


Figura 5. (a) Pérdida en fuerza de adhesión y (b) tasa entre resistencia POTS en estado seco y acondicionado.

Por último, es importante resaltar el tipo de falla que se presenta durante el ensayo BBS. En general, bajo condiciones secas, se observó falla cohesiva para todos los casos. Esto también fue la tendencia para los ensayos realizados en condición saturada, con la excepción de las Gravas de Río 2 y 3, las cuales mostraron falla por adhesión entre el asfalto y la superficie del agregado. La Figura 6 muestra ejemplos de los tipos de falla que se presentaron (si más del 50% del área del agregado está expuesta se considera falla por adhesión; de lo contrario se considera que la falla se debe a cohesión del asfalto).



Figura 6. Falla por (a) cohesión (Caliza 2) y por (b) adhesión (Caliza 1) con asfalto modificado con 6% SiO₂

Ángulo de Contacto

Las mediciones del ángulo de contacto se realizaron para medir la humectabilidad del asfalto sobre diferentes fuentes de agregado, y para ver cómo correlaciona dicho valor, de fácil y rápida medición, con los resultados de BBS (propiedad empírica), así como con el trabajo de adhesión (propiedad fundamental). El ángulo de contacto fue medido sobre una gota de asfalto colocada sobre la superficie del agregado, 15 minutos después de su colocación, a temperatura ambiente. Un mínimo de 3 gotas fueron medidas sobre cada superficie de agregado. Los resultados se muestran en la Figura 7. Es interesante notar que, con la excepción del asfalto modificado con 3% SBR, el ángulo de contacto entre el asfalto y cada fuente de agregado se incrementó cuando se utilizó asfalto modificado. Esto es consistente con lo observado en el ensayo BBS mediante las mediciones de POTS: los mayores ángulos de contacto (indicadores de menor humectabilidad) corresponden al asfalto modificado con 3% SBR, el cual consistentemente también presentó las menores resistencias POTS. De manera opuesta, ángulos de contacto menores que con el asfalto original fueron observados cuando este fue modificado con 3% NTC, lo cual correlaciona bien con las mayores resistencias observadas en el ensayo de BBS.

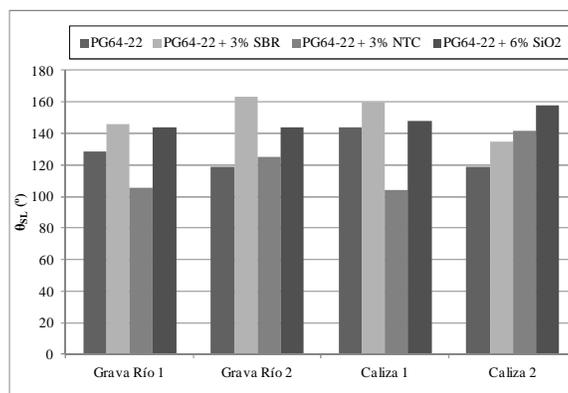


Figura 7. Resultados de θ_{SL}

Sin embargo, cabe destacar que el ensayo BBS y el parámetro POTS puede darse tanto por falla en la adhesión entre el sistema asfalto-agregado, o debido a una falla interna cohesiva en la matriz asfáltica. Por su parte, las mediciones de ángulo de contacto buscan atender únicamente las fuerzas de adhesión entre los dos o más componentes del sistema asfalto-agregado.

Es importante notar también que el uso del goniómetro como instrumento de medición del ángulo de contacto entre el asfalto y el agregado es nuevo. Por tanto, aún no existe especificación para estandarizar las condiciones en que la gota de asfalto es colocada en la superficie del agregado. En este estudio, el asfalto se calentó a 165 °C y se colocó sobre una superficie de agregado a temperatura ambiente, lo que resulta en un diferencial térmico considerable entre ambos sustratos. Para evaluar este efecto, previamente se verificó el análisis a varias temperaturas, lo que resultó en cambios en el ángulo de contacto. No obstante, las tendencias se mantuvieron (efecto del agregado y el asfalto) y por tanto lo importante es el orden de los factores y no necesariamente la magnitud de los mismos.

Energía Superficial y Trabajo de Adhesión

La energía superficial libre total (γ^T) de los agregados y los asfaltos en estudio, así como sus componentes (γ^{LW} , γ^+ y γ^-), fueron determinados a partir de la medición de los ángulos de contacto formados entre la superficie del agregado o del asfalto, según sea el caso, y tres líquidos de prueba (Wei & Zhang, 2012; Hefer, et al., 2006). Los resultados se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Valores obtenidos de ESL de agregados y asfaltos (mJ/cm²)

Agregado	γ^{TOTAL}	γ^{LW}	γ^{AB}	γ^+	γ^-
Grava Río 1 (M-1153-12)	44,10±0,91	40,31±0,29	3,77±0,94	0,07±0,04	50,2±1,1
Grava Río 2 (M-1152-12)	51,21±0,33	23,3±2,1	28,0±2,2	5,87±0,92	33,2±1,4
Caliza 1 (M-1136-12)	42,1±1,2	39,36±0,53	2,8±1,2	0,23±0,26	8,5±3,1
Caliza 2 (M-1212-12)	54,68±0,26	46,89±0,35	7,79±0,27	0,57±0,05	26,51±0,48
Asfalto	γ^{TOTAL}	γ^{LW}	γ^{AB}	γ^+	γ^-
Original	12,4±0,3	2,3±0,1	10,167±0,007	6,66±0,18	3,88±0,11
3% SBR	14,2±0,2	12,6±0,2	1,6875±0,0003	0,249±0,003	2,86±0,04
3% NTC	16,3±0,5	14,9±0,5	1,388±0,001	0,599±0,018	0,804±0,025
6% SiO ₂ (nano)	13,5±0,2	11,1±0,2	2,344±0,001	1,15±0,02	1,19±0,02

(*) Los valores indicados corresponden al promedio y la desviación asociada a cada combinación experimental.

En general, los asfaltos modificados presentan una ESL superior que el asfalto control. Se observa que para todos los casos, los aditivos generan un descenso en el carácter polar del asfalto control, reflejado en los valores de γ^{AB} ; así como un aumento significativo del carácter no polar, γ^{LW} . Lo anterior se debe a que la naturaleza química de las moléculas de los aditivos es su mayoría es no polar, por lo que resulta esperable tal comportamiento. La adición de 3% NTC genera el mayor aumento de ESL. Por otro lado, se observa que la adición de 6% SiO₂ es la que menores cambios produce en los distintos componentes de la ESL. Por último, el polímero SBR tiene un efecto intermedio en el cambio de la ESL del asfalto control.

A partir de los valores obtenidos de ESL se calculó el trabajo de adhesión para cada combinación agregado-asfalto. Los resultados se muestran en la Figura 8.

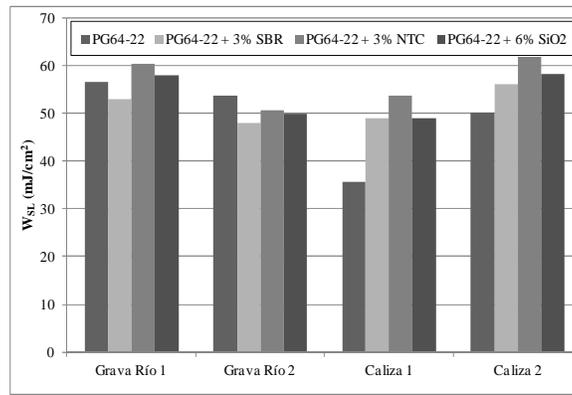


Figura 8. Resultados de W_{SL}

Los valores más altos de W_{SL} representan una interacción más fuerte entre el agregado y el asfalto, ya que resultaría más difícil separar la interfase formada. A su vez, se espera que esta observación esté relacionada con la obtención de ángulos de contacto más bajos, que indican una interacción más favorable entre los materiales. Por el contrario, valores bajos de W_{SL} , así como valores altos de ángulos de contacto, representan interacciones más débiles que eventualmente podrán estar relacionadas a tasas más altas en el desarrollo o evolución de daño por humedad. La relación entre estas dos propiedades se pudo observar claramente para los casos de W_{SL} alto (a excepción de la caliza 2) para los cuales se producen ángulos de contacto más bajos. Sin embargo, tal relación para los valores bajos de W_{SL} se obtuvo solamente para la grava de río 2 y no para los restantes. Las discrepancias en este sentido podrían deberse a que al colocar la gota de asfalto en la superficie de agregado, ésta se enfría rápidamente, solidificándose, por lo que la interacción no alcanza adecuadamente un estado de equilibrio, lo cual se refleja también en una variabilidad considerable asociada a las mediciones de θ_{SL} .

Como se observa en la Tabla 3, los agregados cuyo carácter no polar (γ^{LW}) es mayor que el polar (γ^{AB}) presentan una mejor interacción con aquel asfalto igualmente no polar, produciéndose valores de W_{SL} más altos. Por tanto, el mayor trabajo de adhesión se obtiene para las combinaciones entre los agregados y el asfalto modificado con nanotubos de carbono, a excepción la Grava de Río 2 la cual, al ser el agregado más polar (mayor valor de γ^{AB}) es el único que genera una interacción más favorable con el asfalto control, el cual presenta el mayor carácter polar de los asfaltos. Cabe destacar que, según la ecuación [3] el W_{SL} es el negativo del valor de ΔG_{SL} , el cual es un parámetro que respalda de forma termodinámica que la formación de la interfase agregado-asfalto se da de manera espontánea para los casos en los que W_{SL} es alto y lo contrario para valores de W_{SL} bajo.

La aplicación de esta técnica en la producción de mezclas asfálticas, reside en que de manera previa a la realización de tal mezcla, sea posible predecir si cierta combinación agregado-asfalto presenta una interacción favorable, lo cual es deseado, ya que esta característica al estar relacionada con la fuerza de adhesión, representa una mayor resistencia de la mezcla al daño por humedad (Caro et al., 2008). Con base en los resultados de W_{SL} obtenidos con la teoría ácido-base, es de esperar que la combinación entre la Caliza 2 y asfalto modificado con 3% NTC, genere mezclas asfálticas con la mejor adhesión y, por tanto, de mayor durabilidad.

Correlación entre Factores de Análisis

Con la finalidad de analizar cuál es la correlación entre todos los parámetros que se han definido y cuantificado en el estudio, se desarrolló una matriz de correlación entre los distintos parámetros, por fuente de agregado. Esto puesto que las diferencias significativas asociadas a los distintos agregados no permiten discernir claramente la existencia de tendencias estadísticas.

Tabla 4. Matriz de correlación de parámetros de adhesividad para agregado (a) M-1153-12, (b) M-1152-13, (c) M-1136-12 y (d) M-1212-12

(a)	W_{SL}	θ_{SL}	POTS _{Seco}	POTS _{Condicionado}	POTS _{S/C}
W_{SL}	1.0000	-0.7611	0.8725	0.4341	0.1761
θ_{SL}	-	1.0000	-0.9792	0.2374	0.4895
POTS _{Seco}	-	-	1.0000	-0.0576	-0.3243
POTS _{Condicionado}	-	-	-	1.0000	0.9630
POTS _{S/C}	-	-	-	-	1.0000

(b)	W_{SL}	θ_{SL}	POTS _{Seco}	POTS _{Condicionado}	POTS _{S/C}
W_{SL}	1.0000	0.9781	-0.2618	-0.0044	-0.5843
θ_{SL}	-	1.0000	-0.2048	-0.4333	0.6373
POTS _{Seco}	-	-	1.0000	0.9170	-0.0616
POTS _{Condicionado}	-	-	-	1.0000	-0.4545
POTS _{S/C}	-	-	-	-	1.0000

(c)	W_{SL}	θ_{SL}	POTS _{Seco}	POTS _{Condicionado}	POTS _{S/C}
W_{SL}	1.0000	-0.4100	-0.6133	-0.7523	0.1809
θ_{SL}	-	1.0000	-0.3496	0.2596	-0.9672
POTS _{Seco}	-	-	1.0000	0.7826	0.4941
POTS _{Condicionado}	-	-	-	1.0000	-0.1442
POTS _{S/C}	-	-	-	-	1.0000

(d)	W_{SL}	θ_{SL}	POTS _{Seco}	POTS _{Condicionado}	POTS _{S/C}
W_{SL}	1.0000	0.7392	-0.6517	-0.7415	-0.6190
θ_{SL}	-	1.0000	-0.0179	-0.1189	0.0232
POTS _{Seco}	-	-	1.0000	0.9888	0.9991
POTS _{Condicionado}	-	-	-	1.0000	0.9827
POTS _{S/C}	-	-	-	-	1.0000

A pesar de las condiciones de medición indicadas para el ángulo de contacto (θ_{SL}), y considerando que la medición de dicho ángulo es función de la temperatura, se observa una correlación importante entre θ_{SL} y la fuerza de adhesión entre el sistema asfalto-agregado cuando esta es calculada con base en la ESL de los dos componentes. Esta relación es de esperarse pues ambos parámetros son propiedades intrínsecas de los materiales: humectabilidad y adhesividad.

Adicionalmente, se puede confirmar la fuerte correlación que tiene un ensayo empírico como el de BBS con los parámetros indicados anteriormente (θ_{SL} y W_{SL}). De la tabla anterior se puede observar como para la gran mayoría de las combinaciones asfalto-agregado, la correlación entre los resultados del BBS en estado seco o condicionado son en promedio superiores al 60%. Adicionalmente, esta correlación se incrementa cuando se consideran los dos estados de acondicionamiento (tasa POTS seco / acondicionado). Este hallazgo es importante pues permite considerar la posibilidad de implementar un equipo tan sencillo como el PATTI en procesos de verificación o control de calidad, así como requisito de diseño o estudios preliminares.

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos con el ensayo BBS confirman que el mismo es capaz de diferenciar entre distintas fuentes de agregado, tipos de asfalto y condiciones de humedad. Se observó adicionalmente que aún cuando la mineralogía y los procesos de formación del agregado sean similares, pueden existir diferencias considerables en la fuerza de adhesión entre el asfalto y el agregado. Adicionalmente, los ensayos del BBS correlacionaron adecuadamente con propiedades intrínsecas de material como lo son el ángulo de contacto o el trabajo de adhesión entre dos materiales.

En general se observó que la modificación con SBR resultó en una reducción de la fuerza necesaria para separar el asfalto de la superficie del agregado. La causa de la reducción en la fuerza de adhesión se puede deber a dos factores: 1) rigidización de asfalto durante el proceso de modificación y 2) propiedades intrínsecas del SBR. El estireno es muy rígido y el caucho no es un material adhesivo, pero en general el SBR tiene alta resistencia al rompimiento y a la humedad. No obstante, a pesar de la reducción observada, el efecto de la humedad en la fuerza de adhesión no es significativo. Esta tendencia también se confirmó con las mediciones de ángulo de contacto entre el asfalto (original y modificado) y las distintas fuentes de agregado.

Adicionalmente, debido a que existen diferencias significativas entre la fuerza de adhesión entre los distintos asfaltos evaluados con las distintas fuentes de agregado, la adhesión entre los dos materiales no siempre se puede considerar adecuada según requisitos establecidos en la literatura: la tasa entre el POTS_{Acondicionado} y POTS_{Seco} debe ser menor a 0.70 (Alavi et al., 2012). Este incumplimiento ocurre principalmente en el caso de la Grava de Río 1, por lo que se considera pertinente no utilizar esta fuente de agregado en casos donde existe un historial de problemas asociados al daño por humedad o en caso de requerirse, utilizar siempre cal o algún aditivo antidesnudante que mejore la compatibilidad entre el asfalto y el agregado.

REFERENCIAS

AASHTO Standard Specifications for Transportation Materials and Methods of Sampling and Testing. "Standard Method of Test for Resistance of Compacted Hot Mix Asphalt (HMA) to Moisture-Induced Damage." Designación AASHTO: T283-07. Washington, D.C., 31st edition, 2011a.

- AASHTO Standard Specifications for Transportation Materials and Methods of Sampling and Testing. "Standard Method of Test for Hamburg Wheel-Track Testing of Compacted Hot Mix Asphalt (HMA)." Designación AASHTO: T324-11. AASHTO, Washington, D.C., 31st edition, 2011b.
- AASHTO Standard Specifications for Transportation Materials and Methods of Sampling and Testing. "Standard Method of Test for Determining Asphalt Binder Bond Strength by Means of the Asphalt Bond Strength (ABS) Test." Designación AASHTO: TP91-11. AASHTO, Washington, D.C., 31st edition, 2011.
- AI. Cause and Prevention of Stripping in Asphalt Pavements, Educational Series No. 10, Asphalt Institute, College Park, MD, 1981.
- Alavi, M. Z., Hajj, E. Y., Hanz, A., Bahia, H. U. Evaluating Adhesion Properties and Moisture Damage Susceptibility of Warm Mix Asphalts Using Bitumen Bond Strength (BBS) and Dynamic Modulus Ratio (ESR) Tests. Transportation Research Board Annual Meeting 2012 Paper #12-4331. Washington, D.C., 2012.
- ASTM International Standards. "Standard Test Method for Pull-Off Strength of Coatings Using Portable Adhesion Testers." Designación ASTM: D4541-09E01. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2011.
- Bhasin, A., Massad, E., Little, D., Lytton, R. Limits on adhesive bond energy for improved resistance of hot-mix asphalt to moisture damage. *J. Transp. Res. Board.* 1970, 3-13, 2006.
- Bhasin, A., Little, D., Vasconcelos, K., Massad, E. Surface free energy to identify moisture sensitivity of materials for asphalt mixes. *J. Transp. Res. Board.* 2001, 37-45, 2007.
- Caro, S., Masad, E., Bhasin, A., Little, D.N. Moisture susceptibility of asphalt mixtures, Part I: mechanisms. *Inter. J. Pavement Eng.*, 9(2), 81-98, 2008.
- Cheng, D. Surface Free Energy of Asphalt-Aggregate System and Performance Analysis of Asphalt Concrete Based on Surface Free Energy. Ph.D. Dissertation. 2002.
- Fromm, H.J. The Mechanisms of Asphalt Stripping from Aggregate Surfaces, Proceedings of the Association of Asphalt Paving Technologists, Vol. 43, 1974, pp. 191-223.
- Hansen, F. K. The Measurement of surface energy of polymer by means of contact angles of liquids on solid surfaces. A short overview of frequently used methods. University of Oslo, Oslo, 2004.
- Hefer, A., Bhasin, A., Little, D. Bitumen surface energy characterization using a contact angle approach. *J. Mater. Civ. Eng.* 18, 759-767, 2006.
- Howson, J., Masad, E. A., Bhasin, A., Castelo, V., Arambula, E., Lytton, R., Little, D. System for the Evaluation of Moisture Damage Using Fundamental Material Properties. Reporte FHWA/TX-07/0-4524-1. Texas, 2007.
- Hunter, E. R., Ksaibati, K. Evaluating Moisture Susceptibility of Asphalt Mixes. Reporte MPC02-138. Wyoming, 2001.
- Kanitpong, K., H. U. Bahia. Roles of Adhesion and Thin Film Tackiness of Asphalt Binders in Moisture Damage of HMA. Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists, Vol. 72, 2003.
- Kwok, D. Y., Gietzelt, T., Grundke, K., Jacobasch, H. J., Neumann, A. W. Contact Angle Measurements and Contact Angle Interpretation. I. Contact Angle Measurements by Axisymmetric Drop Shape Analysis and a Goniometer Sessile Drop Technique. *ACS Langmuir*, Vol. 13 (10), 1997, pp. 2880-2894.
- Majidzadra, K., Brovold, F.N. State of the Art: Effect of Water on Bitumen-Aggregate Mixtures. Highway Research Board Special Rept. 98. Washington, D.C., 1968.
- MOPT Manual de Especificaciones Generales para la Construcción de Carreteras, Caminos y Puentes. "División 400. Pavimentos Asfálticos y Tratamientos Superficiales." Designación MOPT: CR-2010. San José, Costa Rica, 2010.
- Moraes, R., Velasquez, R., Bahia, H. U. Measuring the Effect of Moisture on Asphalt-Aggregate Bond with the Bitumen Bond Strength Test. Transportation Research Record: Journal of Transportation Research Board, No. 2209, Transportation Research Board of the National Academies, Washington, D.C., 2011.
- Scott, J. A. N. Adhesion and Disbonding Mechanisms of Asphalt Used in Highway Construction and Maintenance. Proceedings of the Association of Asphalt Paving Technologists, Vol. 47, pp 19-24 Minnesota, 1982.
- Solaimanian, M., Bonaquist, R. F., Tandon, V. Improved Conditioning and Testing Procedures for HMA Moisture Susceptibility. Reporte NCHRP 589. Washington, D.C., 2007.
- Tarrer, A. R., Wagh, V. The Effect of the Physical and Chemical Characteristics of the Aggregate on Bonding. Reporte SHRP-A/UIR-91-507. Washington, D.C., 1991.
- Terrel, R.L., Shute, J.W. Summary Report on Water Sensitivity. Strategic Highway Research Program Report SHRP-A/IR-89-003, Washington, D.C., 1991.
- Tunnicliff, D., Root, R. Use of Antistripping Additives in Asphaltic Concrete Mixtures. NCHRP Report No. 274. Washington, D.C., 1984.
- Van Oss, C.J., Chaudhury, M.K., Good, R. J. Interfacial Lifshitz-van der Waals and polar interactions in macroscopic systems. *Chem. Rev.* 88, 927-941, 1988.
- Wei, J., Zhang, Y. Application of sessile drop method to determine surface free energy of asphalt and aggregate. *J. Test. Eval.* 40(5), 1-7, 2012.