



UNIVERSIDAD DE
COSTA RICA



LABORATORIO NACIONAL
DE MATERIALES Y MODELOS ESTRUCTURALES

Programa de Infraestructura del Transporte (PITRA)

Proyecto: LM-PI-UMP-059-R3

METODOS INSTRUMENTALES DE ENSAYO PARA LA DETERMINACIÓN DELAS PROPIEDADES MICROMECAÑICAS Y TERMICAS DE LIGANTES ASFÁLTICOS

INFORME DE AVANCE

Preparado por:

Unidad de Materiales y Pavimentos

San José, Costa Rica

Diciembre, 2017

Documento generado con base en el Art. 6, inciso g) de la Ley 8114 y lo señalado en el Cap. IV, Art. 47 Reglamento al Art. 6 de la precitada ley, publicado mediante decreto DE-37016-MOPT.

Preparado por: Unidad de Materiales y Pavimentos del PITRA-LanammeUCR Jorge.salazardelgado@ucr.ac.cr



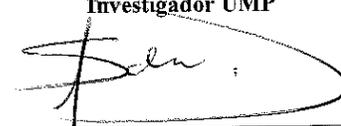
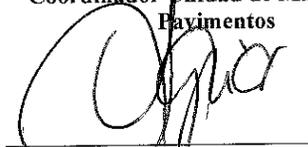
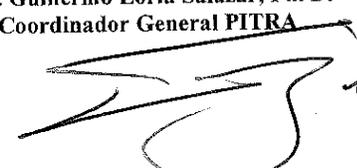
| | | |
|---|--|---|
| 1. Informe LM-PI-UMP-059-R2 | | 2. Copia No. 1 |
| 3. Título y subtítulo: Métodos instrumentales de ensayo para la determinación de las propiedades micro-mecánicas y térmicas de los ligantes asfálticos | | 4. Fecha del Informe Diciembre, 2017 |
| 7. Organización y dirección Laboratorio Nacional de Materiales y Modelos Estructurales Universidad de Costa Rica, Ciudad Universitaria Rodrigo Facio, San Pedro de Montes de Oca, Costa Rica Tel: (506) 2511-2500 / Fax: (506) 2511-4440 | | |
| 8. Notas complementarias | | |
| 9. Resumen Este estudio se centra en los métodos instrumentales para determinar las propiedades micro-mecánicas y térmicas de los ligantes asfálticos. Durante las últimas décadas la capacidad de analizar el ligante asfáltico utilizando diversos métodos instrumentales ha dado lugar a mejoras considerables en la comprensión de la microestructura y el comportamiento micromecánico del ligante. La composición del asfalto es una enciclopedia de química orgánica, por lo cual las teorías más recientes clasifican el asfalto como una matriz continua donde asociaciones de moléculas polares (asfaltenos y resinas) se dispersan en un fluido de moléculas de menor polaridad (aromático y saturado). Para comprender el comportamiento del asfalto y sus componentes (asfaltenos y maltenos) se analizaron los cambios morfológicos y las propiedades micro mecánicas en condiciones normales, de laboratorio a corto y largo plazo, y envejecido a largo plazo en campo, mediante el microscopio de fuerza atómica (AFM) en el modo de fuerza pulsada (PFM), el cual permite realizar mediciones nano-mecánicas al material. El análisis corresponde a una sola fuente de asfalto PG64-22, comúnmente utilizado en Costa Rica. En el análisis se observó que el equilibrio coloidal de las fracciones de asfalto se ve afectado por una pérdida significativa de componentes de bajo peso molecular, y a su vez el aire oxida el asfalto. Adicionalmente, se determinó para cada condición: la rigidez y la adhesión. Se observó que la mayor contribución en rigidez está asociada a los componentes polares, mientras que la adhesividad se asocia principalmente a componentes no polares. Sin embargo, los componentes polares también aportan a esta propiedad del asfalto. Seguidamente, para relacionar el proceso de envejecimiento con los cambios químicos, se realizó una caracterización de los componentes mediante espectroscopia infrarroja (FTIR) para cuantificar los grupos funcionales asociados a los procesos oxidativos. Desde la óptica de la termodinámica, se realizan pruebas de DSC y TGA para explicar algunos de los comportamientos micro-mecánicos de los ligantes asfálticos. Finalmente se consideró el aporte de los ensayos de ABS (Asphalt Bond Strength) y Goniometría en cuanto a pruebas de adhesión y el cálculo de la energía superficial libre. | | |
| 10. Palabras clave Morfología del asfalto, AFM, modo fuerza pulsada, FTIR, Goniometría, ABS, DSC. | 11. Nivel de seguridad: Ninguno | 12. Núm. de páginas 36 |
| 13. Preparado por: Quím. Jorge Salazar Delgado Investigador UMP  Fecha: 15 / 12 / 2017 | Asistentes UMP que apoyaron: Ing. Adriana García Asistente de Investigación UMP | |
| 14. Revisado por: Ing. José Pablo Aguiar Moya, Ph.D. Coordinador Unidad de Materiales y Pavimentos  Fecha: 15 / 12 / 2017 | | 15. Aprobado por: Ing. Guillermo Loria Salazar, Ph. D. Coordinador General PITRA  Fecha: 15 / 12 / 2017 |

TABLA DE CONTENIDO

| | |
|---|-----------|
| 1. MARCO CONCEPTUAL | 5 |
| 1.1 INTRODUCCIÓN | 5 |
| 1.2 OBJETIVOS..... | 7 |
| 1.2.1 OBJETIVO PRINCIPAL..... | 7 |
| 1.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 7 |
| 1.3 MARCO TEÓRICO..... | 7 |
| 1.3.1 TÉCNICA DE AFM..... | 8 |
| 1.3.2 TÉCNICA DE INDENTACIÓN..... | 9 |
| 1.4 HIPÓTESIS..... | 10 |
| 2. MÉTODOS Y RESULTADOS | 11 |
| 2.1 INSTRUMENTOS DE MEDICIÓN | 11 |
| 2.1.1 ANÁLISIS DE MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA..... | 11 |
| 2.1.2 ANÁLISIS DE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)..... | 16 |
| 2.1.3 ANÁLISIS DE FTIR..... | 19 |
| 2.1.4 ENSAYOS CONVENCIONALES..... | 20 |
| 2.1.5 CLASIFICACIÓN BÁSICA POR GRADO DE VISCOSIDAD. | 20 |
| 2.1.6 REOLOGÍA (CLASIFICACIÓN POR GRADO DE DESEMPEÑO)..... | 20 |
| 2.1.7 ENSAYOS NO CONVENCIONALES | 21 |
| 2.1.8 ENSAYO DE GONIOMETRÍA | 21 |
| 2.1.8.1 Análisis de adhesión del asfalto mediante Goniometría | 21 |
| 2.1.8.2 Cálculo de Energía Superficial Libre (ESL) mediante goniometría..... | 21 |
| 2.1.9 ENSAYO DE ABS PATTI..... | 24 |
| 2.1.9.1 Adhesión del asfalto (ABS PATTI)..... | 24 |
| 2.1.10 MICROSCOPIA DE BARRIDO ELECTRÓNICO CON DETECCIÓN DE FLORESCENCIA DE RAYOS X (SEM-XRF). | 25 |
| 2.1.10.1 Microscopia de barrido electrónico con detección mediante fluorescencia de rayos X (SEM XRF) | 26 |
| 3. DISCUSIÓN..... | 28 |
| 3.1 ESTUDIOS PROYECTADOS | 30 |
| 4. BIBLIOGRAFÍA..... | 31 |
| ANEXO A..... | 34 |



ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1. ESQUEMA BÁSICO DEL FUNCIONAMIENTO DEL MICROSCOPIO DE FUERZA ATÓMICA, AFM. 8

FIGURA 2.A) MICROSCOPIO DE FUERZA ATÓMICA (LANAMMEUCR, WITECALPHA 300), B) INTERACCIÓN PUNTA-MUESTRA. 9

FIGURA 3. A) ESQUEMA DE INDENTACIÓN INSTRUMENTADA, DONDE: H ES LA PROFUNDIDAD DEL INDENTADOR, H_C ES LA PROFUNDIDAD DE CONTACTO, $H_{MÁX}$ ES LA PROFUNDIDAD MÁXIMA, H_f ES LA PROFUNDIDAD RESIDUAL, P ES LA FUERZA APLICADA AL INDENTADOR Y B) CURVA TÍPICA DE CARGA VERSUS DESPLAZAMIENTO REQUERIDAS PARA DETERMINAR LA DUREZA Y EL MÓDULO DE ELASTICIDAD, DONDE: S ES LA TANGENTE A LA CURVA DE DESCARGA, W_E ES EL TRABAJO ELÁSTICO REALIZADO DURANTE LA INDENTACIÓN, W_p EL TRABAJO PLÁSTICO. 10

FIGURA 4.MODULACIÓN SINUSOIDAL PFM 12

FIGURA 5. RESPUESTA MICROMECAÁNICA DEL ASFALTO Y SUS COMPONENTES..... 12

FIGURA 6. RESPUESTA MICROMECAÁNICA DEL ASFALTO EN FUNCIÓN DEL ENVEJECIMIENTO, PARÁMETROS DE A) RIGIDEZ Y B) ADHESIÓN..... 13

FIGURA 7. CAMBIOS DE ADHESIÓN (IZQUIERDA) Y RIGIDEZ (DERECHA) EN LA MICROESTRUCTURA DEL ASFALTO A) ASFALTO ORIGINAL, B) ASFALTO ENVEJECIDO EN RTFO, C) ASFALTO ENVEJECIDO EN PAV Y D) ASFALTO A 6 MESES EN CAMPO. 14

FIGURA 8. ADHESIÓN/RIGIDEZ EN LA SECCIÓN TRANSVERSAL DE LA CATANA FASE OBTENIDA DEL ASFALTO ORIGINAL..... 15

FIGURA 9. ADHESIÓN (IZQUIERDA) Y RIGIDEZ (DERECHA) ASOCIADA A LOS COMPONENTES DEL ASFALTO ORIGINAL A) ASFÁLTENOS Y B) MALTENOS. 16

FIGURA 10. ANÁLISIS DSC PARA MUESTRAS DE ASFALTO ENVEJECIDAS EN LABORATORIO Y DE CAMPO. 17

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 1.PROPIEDADES TÉRMICAS DE LOS ASFALTOS ENVEJECIDOS 18

TABLA 2.ÁREAS DE CARBONILO Y SULFÓXIDO PARA LOS ASFALTOS ENVEJECIDOS 19



1. MARCO CONCEPTUAL

1.1 Introducción

Los estudios sobre el ligante asfáltico han recurrido a diferentes metodologías con el fin de establecer un diseño óptimo en laboratorio; que permita brindar un mayor desempeño de la carretera durante su vida de servicio. Como parte de estos estudios se dio la caracterización por grado de viscosidad, la cual comprende una serie de parámetros físicos de uso práctico que garantizan la trabajabilidad, pero poco predice sobre desempeño y nada sobre los problemas como: la susceptibilidad a la fatiga, la deformación permanente, el daño por humedad entre otros.

Por lo anterior, se destaca la metodología por grado de desempeño la cual ha permitido predecir de forma más real el comportamiento del ligante asfáltico con proyección a futuro, incluyendo información para relacionar algunos de los problemas anteriormente expuestos. No obstante, se ha hecho necesario estudiar el comportamiento del ligante asfáltico de forma multidisciplinaria, analizando el material desde un nivel micro a nano con el fin de comprender las propiedades micromecánicas, para esto es indispensable trabajar de la mano de la temperatura y analizar su comportamiento térmico.

El efecto del envejecimiento y oxidación de mezclas de asfalto es uno de los principales factores asociados a la disminución en el desempeño del pavimento (Zhang et al 2011). Sus consecuencias incluyen una reducción de las condiciones de confort y la seguridad, así como el impacto financiero asociado con frecuentes estrategias de mantenimiento y rehabilitación. El envejecimiento puede ocurrir desde la producción de mezcla de asfalto hasta la vida útil del campo, y puede aumentar en este último debido a la oxidación, donde la pérdida de componentes más ligeros en el asfalto y como una combinación de varios procesos (Masson, J., Leblond, V., y Margeson J. 2006). El proceso de envejecimiento tiende a ser dominante debido a la formación de grupos funcionales: compuestos químicos con alguna polaridad y un alto contenido de oxígeno dentro de las moléculas de asfalto, dando lugar a un incremento en la interacción molecular que a su vez resulta en un material más rígido que a su vez es más propenso a la fatiga (Pauli et al 2011).

En los últimos años, el envejecimiento se ha caracterizado ampliamente a escala de laboratorio mediante pruebas que intentan acelerar los mecanismos que en última instancia afectan el



rendimiento (Gamarra, E. A, 2014). Los mecanismos se han asociado a cambios en los tamaños moleculares, la polaridad y la aromaticidad que finalmente afectan el balance coloidal del asfalto (Siddiqui, M., & Ali, M. 1999). Entre los procedimientos de envejecimiento controlado más típicos se encuentran los métodos de Horno de película delgada rotacional, RTFO (ASTM D2872) y el Recipiente envejecimiento presurizado, PAV (ASTM D6521), que han sido ampliamente utilizados para simular el envejecimiento a corto y largo plazo, respectivamente, desde la introducción de la técnica para clasificar y predecir el desempeño de los ligantes asfaltos Superpave.

El presente estudio utiliza la microscopia de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés) en modo en modo fuerza pulsada (PFM, por sus siglas en inglés) para analizar los cambios morfológicos y micro-mecánicos de una fuente de asfalto PG64-22 (AC-30), y sus componentes (asfáltenos y maltenos) cuando se somete a un envejecimiento acelerado en laboratorio. Además, el asfalto también se envejeció en condiciones de campo (exposición al clima) durante un período de 6 meses para comparar con los procedimientos de envejecimiento en laboratorio. Las técnicas como la espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés) y la calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés) fueron utilizadas para observar el comportamiento oxidativo en las muestras.

Otras técnicas como PATTI (Pneumatic Adhesion Tensile Testing Instrument) y la Goniometría son utilizadas para brindar información del comportamiento químico entre el ligante asfáltico y sustratos, como los agregados utilizados en la construcción de carreteras.

Algunos de estos métodos de ensayos se realizan a las fracciones cromatográficas del asfalto, las cuales se obtienen por separación cromatografía en una columna clásica, utilizando de fase estacionaria alúmina básica activada y de fase móvil solventes orgánicos de diferente polaridad. Estas fracciones es denominada SARA y permiten analizar la fracción cristalina del asfalto, por medio de su polaridad. Una técnica relativamente nueva en el estudio de materiales asfálticos es la nanoindentación, dicha técnica se ha utilizado para medir las propiedades nano-mecánicas de capas superficiales de materiales con películas delgadas.

La microscopía electrónica de barrido (SEM) acoplado a un detector de fluorescencia de rayos X (XRF, de sus siglas en ingles), permite tomar imágenes y realizar un análisis elemental con mucha



sensibilidad. Por lo tanto, el conjunto de todos los métodos instrumentales antes mencionados se podrá tener una caracterización completa de los materiales asfálticos, partiendo desde la óptica micromecánica tratando de explicar lo que ocurre con la química aplicada, la termodinámica y los métodos de microscopía moderna.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo Principal

El estudio busca determinar las propiedades micromecánicas del asfalto cuando se somete a diferentes condiciones de envejecimiento, según mediciones de topografía, adhesión y rigidez, utilizando el PFM.

1.2.2 Objetivos Específicos

Los objetivos específicos planteados para este proyecto se listan a continuación:

- Cuantificar la respuesta del asfalto a esta escala, se busca también determinar el comportamiento de los componentes principales del asfalto: asfáltenos y maltenos.
- Medir mediante la técnica de FTIR y evidenciar el efecto del envejecimiento medido en AFM y la probabilidad de centros activos susceptibles a la oxidación.
- Realizar mediciones de DSC como variables térmicas y analizar los resultados de cambios químicos debidos a la oxidación.

1.3 Marco Teórico

El asfalto es considerado una mezcla compleja de una gran variedad de moléculas que difieren en su forma, tamaño y composición química. Además, es un material de color marrón oscuro a negro sólido o semi-sólido según la temperatura ambiente. Este se produce de forma natural o se obtienen del procesamiento (refinación) del crudo de petróleo (ASTM, 2013).

La estructura del asfalto es generalmente considerada como un sistema coloidal donde componentes de alto peso molecular (asfáltenos) son disueltos en una matriz aceitosa de menor peso molecular (maltenos) (Aguiar et al, 2015). Los maltenos normalmente se subdividen en saturados, aromáticos y resinas con base en la composición y polaridad del material. Para estudiar estas fases del asfalto se utiliza el fraccionamiento cromatográfico SARA, una técnica cromatográfica donde se utilizan solventes específicos y como fase estacionaria óxido de aluminio



para separar la muestra por peso molecular, en las cuatro familias previamente citadas (Corbett, 1969).

1.3.1 Técnica de AFM

Con el fin de analizar la microestructura del asfalto y sus componentes se ha implementado el Microscopio de Fuerza Atómica (AFM), un equipo instrumental fiable y de fácil implementación que ha permitido a la tecnología moderna analizar materiales complejos como es el ligante asfáltico a escalas nanométricas, además permite generar imágenes mediante el barrido e interacción de una pequeña punta (Tip) sobre la superficie de la muestra, logrando así determinar las características topográficas y de fases del material (Loeberet al, 1996). Además de la información topográfica de alta resolución, las propiedades del material tales como la adhesión y la rigidez, así como otras propiedades pueden ser investigadas mediante la interacción punta-muestra (Aguiar et al, 2015). En la Figura 1, se puede observar el funcionamiento básico del equipo.

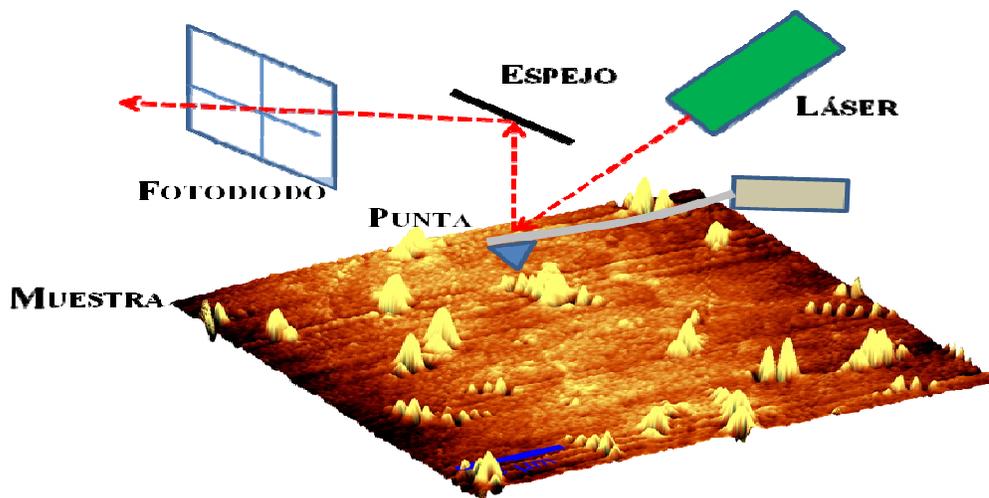


Figura 1. Esquema básico del funcionamiento del Microscopio de fuerza atómica, AFM.

Fuente: Elaboración propia de los autores.

El sistema del AFM permite desarrollar un perfil en tres dimensiones de la superficie tal como se ve en la Figura 1, lo que resulta en un ensayo de topografía. El microscopio de fuerza atómica se encuentra sujeto a una mesa anti-vibratoria y dentro de una cámara diseñada para reducir la interacción del entorno (Ver Figura 2). El equipo se complementa con una herramienta de



software específica (Witec control 1.60) para el almacenamiento de la medición completa y el post-procesamiento de datos.

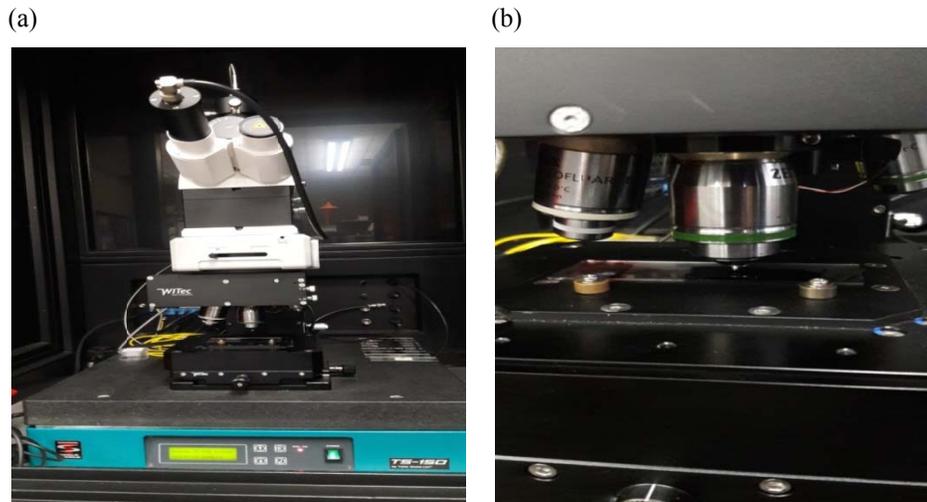


Figura 2.a) Microscopio de Fuerza Atómica (LanammeUCR, WitecAlpha 300), b) interacción punta-muestra.

1.3.2 Técnica de indentación

La nanociencia y la nanotecnología se presentan como un área nueva de investigación en el estudio de los materiales donde convergen diversas ramas del conocimiento que permiten estudiar fenómenos inéditos que ocurren a nivel atómico y molecular. La importancia de la nanotecnología radica en que los materiales pueden adquirir o realzar propiedades diferentes a las que tienen a escala macroscópica. A raíz de esto nace la nanoindentación como una técnica relativamente nueva que ha venido siendo utilizada para medir las propiedades nanométricas de la capa superficial de un material (Arias et al 2015).

Es a partir de los últimos años que estudios como el de Rafiqul et al (2010) han utilizado la microscopía de fuerza atómica (AFM) como una técnica novedosa para medir fuerzas extremadamente pequeñas y se ha convertido en una poderosa herramienta no sólo para estudiar la morfología de la superficie, sino también las propiedades nanomecánica de materiales. Por tanto, el AFM se puede utilizar como un nanoindentador capaz de proporcionar imágenes in situ de la indentación sin equipos de conmutación, mientras que la obtención de valores cuantitativos

de módulo de elasticidad (E), la adhesión, y propiedades viscoelásticas (Roa, Oncins, Díaz, Sanz y Segarra, 2010).

El ensayo de nanoindentación consiste en someter a deformación controlada un material cuyas propiedades mecánicas como el módulo de elasticidad y dureza no se conocen; para lo cual se utiliza un indentador del que se conocen las propiedades mecánicas. La nanoindentación es una prueba en la cual las escalas de deformación están en el orden de los nanómetros (10⁻⁹ m) (Arias et al, 2015). La alta sensibilidad del actuador y el sensor son usados simultáneamente para almacenar los datos experimentales de desplazamiento contra carga aplicada durante el recorrido de carga y descarga (Ver figura 3).

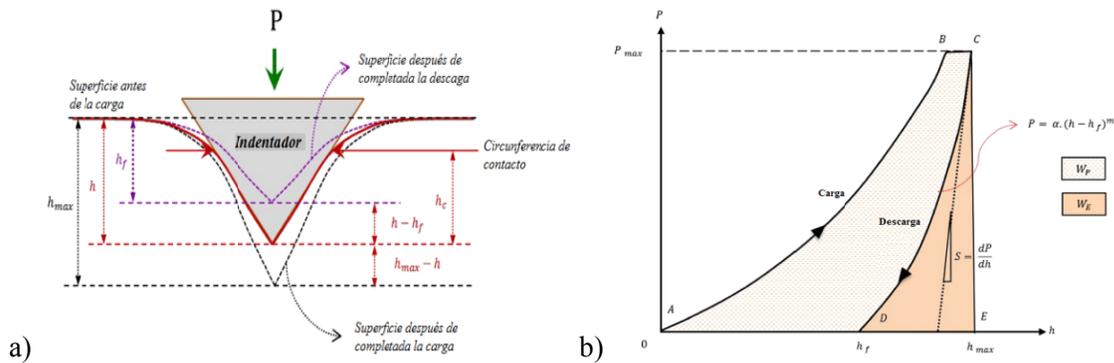


Figura 3. a) Esquema de indentación instrumentada, donde: h es la profundidad del indentador, h_c es la profundidad de contacto, $h_{m\acute{a}x}$ es la profundidad máxima, h_f es la profundidad residual, P es la fuerza aplicada al indentador y b) curva típica de carga versus desplazamiento requeridas para determinar la dureza y el módulo de elasticidad, donde: S es la tangente a la curva de descarga, W_e es el trabajo elástico realizado durante la indentación, W_p el trabajo plástico.

Fuente: Karki et al 2016.

1.4 Hipótesis

La técnica del AFM en PFM permite brindar propiedades nanomecánicas de los ligantes asfálticos, además obtener mediciones de módulo de elasticidad y dureza del material bajo diferentes estados de acondicionamiento. Esta información puede ser correlacionada con los resultados de variables obtenidas con otras técnicas de laboratorio.



2. MÉTODOS Y RESULTADOS

Tal como se mencionó anteriormente se cuenta con una sola fuente de asfalto obtenido de RECOPE, este es caracterizado para conocer sus propiedades físicas básicas. Por lo anterior, el asfalto original corresponde a un PG64-22, con un grado de viscosidad de AC-30 (documentado en el informe LM-PI-UMP-059-R1). El mismo es analizado por el método de cromatografía de columna, del cual se obtuvo que los componentes del asfalto corresponden a (15 ± 1) % de asfaltenos y (85 ± 2) % de maltenos. Adicionalmente, el asfalto se envejeció por medio de RTFO para simular envejecimiento a corto plazo y RTFO + PAV para simular el envejecimiento a largo plazo. Se prepararon y analizaron un mínimo de 10 muestras para cada condición. La preparación de la muestra consistió en aplicar una pequeña gota de asfalto sobre una lámina de vidrio (en adelante “porta objeto”) que posteriormente se colocó en un horno a 163°C durante 4 minutos para asegurar que el asfalto fuera lo suficientemente fluido para ser distribuido uniformemente en una película delgada. La muestra se colocó luego en el horno durante 2 minutos adicionales para asegurar que la película era uniforme. El enfriamiento de las muestras se realizó a temperatura ambiente durante un período de 24 h, asegurando al mismo tiempo que ningún contaminante entraría en contacto con la muestra.

La muestra de malteno se colocó directamente sobre un porta objeto. En tanto, la muestra de asfalteno se disolvió en tricloroetileno ACS antes de colocarse en el porta objeto. Posteriormente, se dejó evaporar el disolvente durante un período de 24 horas, en una cámara desecadora a temperatura ambiente. Seguidamente, se prepararon las muestras para el envejecimiento en el campo. Las muestras corresponden a una película de asfalto en 1 mm de espesor. Antes de exponer las muestras a condiciones de campo, el asfalto se envejeció mediante RTFO para simular el envejecimiento durante la producción y la colocación. Después de que las muestras fueron expuestas a condiciones de campo, un subconjunto de ellas se recogió cada mes durante un máximo de 6 meses para ser analizados. Finalmente, se somete la muestra a pruebas de AFM en su modo DPFM. Estos resultados son documentados en el presente informe.

2.1 Instrumentos de medición

2.1.1 Análisis de Microscopia de fuerza atómica

Las mediciones se realizaron utilizando el microscopio de fuerza atómica WitecAlpha 300, en el PFM. El PFM es un modo de contacto intermitente no resonante. La Figura 4 muestra el

| | | |
|--------------------------|----------------------------------|-----------------|
| Informe LM-PI-UMP-059-R3 | Fecha de emisión: Diciembre 2017 | Página 11 de 49 |
|--------------------------|----------------------------------|-----------------|

funcionamiento del AFM en el PFM, donde el voladizo oscila en frecuencias entre 0,01 kHz y 10 kHz, con amplitudes entre 50 nm y 500 nm. En la figura se presenta las mismas características de interacción punta-muestra que la curva de fuerza-distancia.

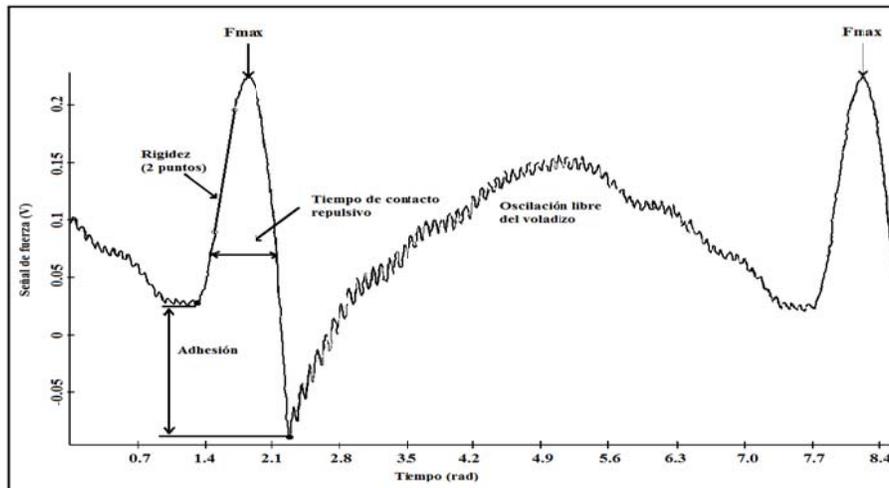


Figura 4. Modulación sinusoidal PFM

El comportamiento micromecánico del asfalto y sus componentes ante el envejecimiento se resume en la Figura 5. Puede comprobarse que a partir de los datos mostrados en esta figura que los asfaltenos, que corresponden a la fracción cristalina del asfalto, proporcionan la rigidez a la estructura global. Inversamente, los maltenos contribuyen relativamente menos rigidez, pero son responsables de la adhesividad del asfalto.

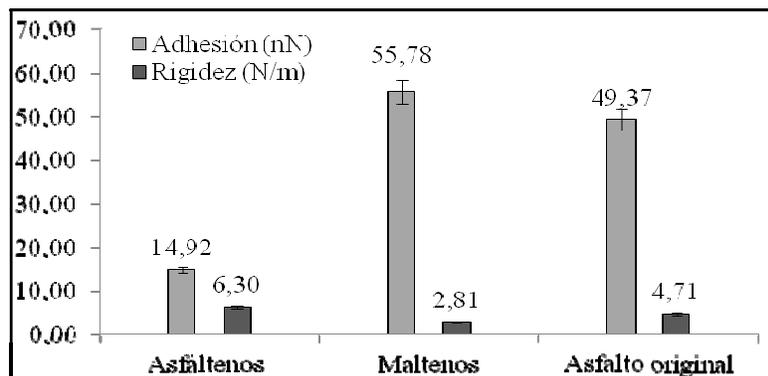


Figura 5. Respuesta micromecánica del asfalto y sus componentes



Los efectos del envejecimiento sobre la adhesión y la rigidez de los asfaltos envejecidos en el campo se muestran en la Figura 6. En general, el envejecimiento puede correlacionarse con incrementos en la rigidez y adhesividad del asfalto. Lo anterior se espera debido a cambios químicos que conducen a la formación de grupos carbonilo y sulfóxido, que afectan a los componentes del asfalto, la polaridad y el peso molecular. Además, se observó una tendencia similar con respecto a la rigidez del material: el endurecimiento de las muestras aumenta con el tiempo de exposición a las condiciones ambientales. Tal aumento de rigidez puede estar relacionado con la radiación UV, que se cree magnifica el endurecimiento del asfalto por medio de reacciones fotoquímicas.

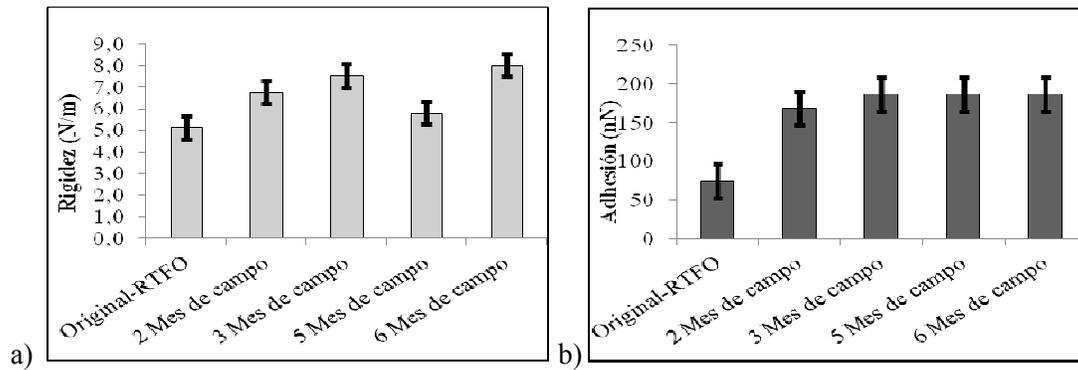


Figura 6. Respuesta micromecánica del asfalto en función del envejecimiento, parámetros de a) rigidez y b) adhesión.

La Figura 7 muestra los cambios en la microestructura del asfalto debido al envejecimiento en laboratorio y 6 meses de envejecimiento en el campo. Cada condición experimental se evaluó con un mínimo de 10 muestras para asegurar la repetibilidad de los resultados.

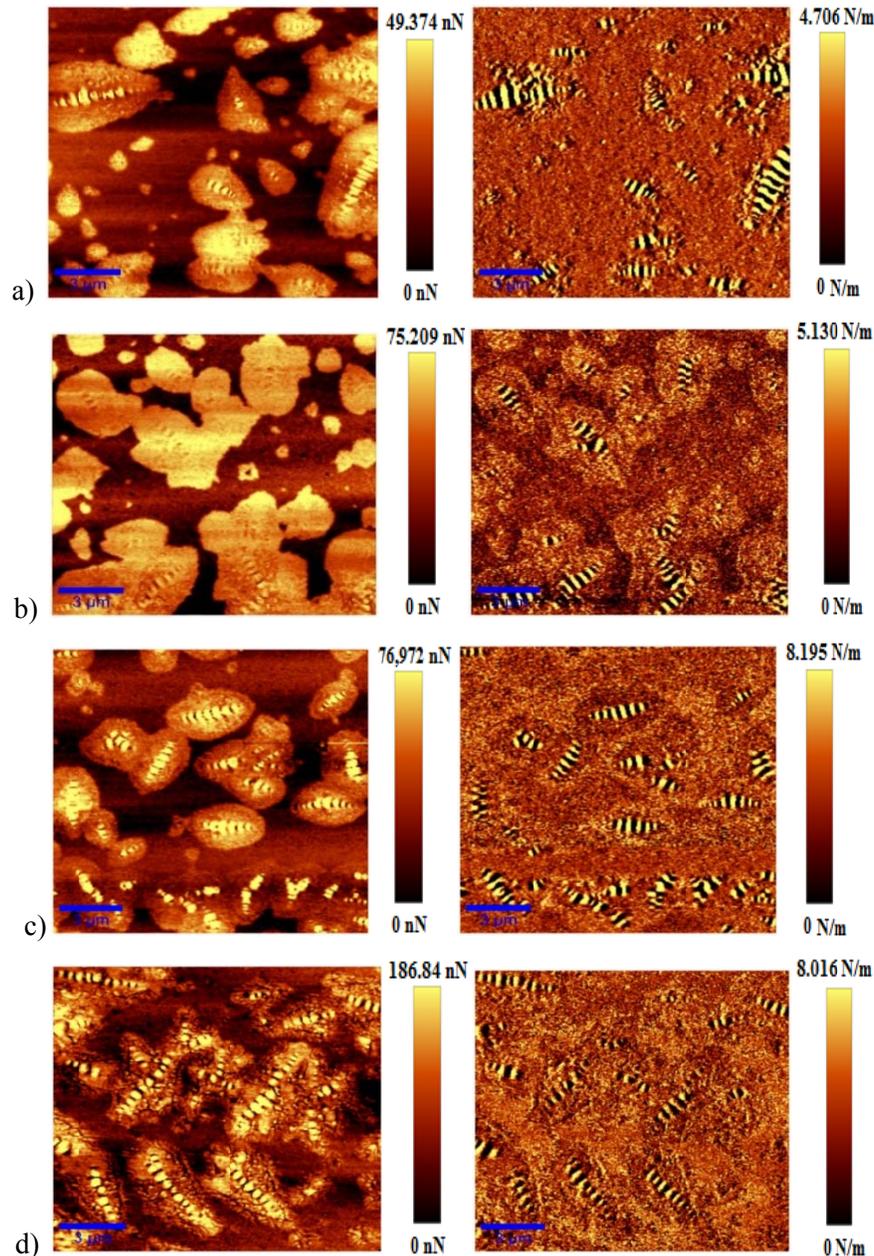


Figura 7. Cambios de adhesión (izquierda) y rigidez (derecha) en la microestructura del asfalto a) asfalto original, b) asfalto envejecido en RTFO, c) asfalto envejecido en PAV y d) asfalto a 6 meses en campo.

Las imágenes confirman que a medida que el material envejece, gana adhesividad y rigidez. El aumento de la rigidez puede estar relacionado con cambios en la microestructura del asfalto: una disminución de rigidez relativa entre la catana-fase ("estructura de abeja") y los dominios

restantes del ligante asfálticos; la para-fase sirve de medio dispersante a la catana-fase, la per-fase (área que rodea la catana-fase) y la sal-fase (fase dispersa). Del mismo modo, el aumento de la adhesión puede ser reflejado en una reducción en la per-fase y un cambio en el tamaño y la intensidad de la catana-fase: en el caso de las muestras envejecidas en campo, se observa un aumento en el alargamiento de la catana-fase.

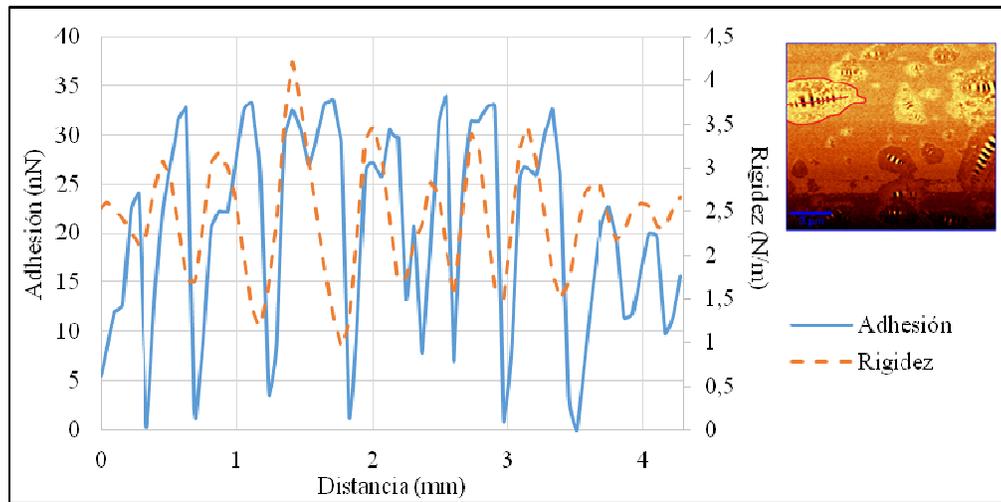


Figura 8. Adhesión/Rigidez en la sección transversal de la catana fase obtenida del asfalto original.

De la Figura 8, es importante notar que la parte del dominio de la catana-fase asociada a la rigidez está parcialmente relacionada a la adhesión: las estructuras más rígidas son también altamente adhesivas, sin embargo, no todos los subdominios adhesivos en la catana-fase son siempre rígidos. Lo anterior es más probable que resulte de la combinación del alto peso molecular y polaridad en los diferentes componentes del asfalto.

Los cambios en la respuesta micromecánica están directamente asociados a la composición del asfalto. La Figura 9 muestra la morfología de los componentes del asfalto en condición original.

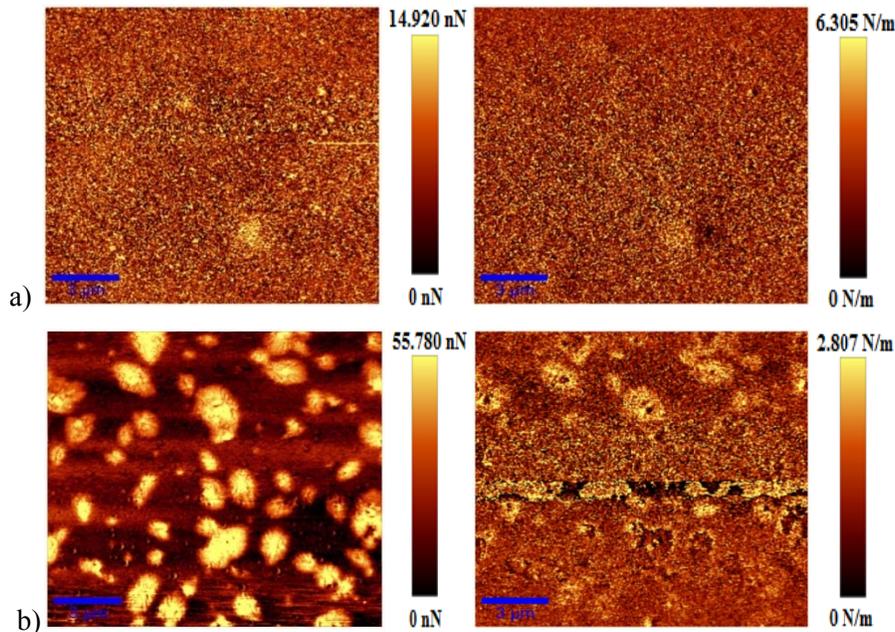


Figura 9. Adhesión (izquierda) y rigidez (derecha) asociada a los componentes del asfalto original a) asfáltenos y b) maltenos.

La detección topográfica y de fase por AFM permitió determinar las diferentes fases presentes en los diferentes componentes del asfalto. Se hizo énfasis en la observación de la posible fuente de las estructuras de tipo "abeja". Las mediciones obtenidas indican que, en el caso del tipo de asfalto evaluado, la "estructura de abeja" no está relacionada con asfáltenos, ya que no se identificaron tales estructuras en la imagen de asfáltenos en el PFM. Sin embargo, existe evidencia clara de que la temperatura de envejecimiento influye en la morfología del asfalto y, como tal, en cada una de las fases presentes en los diversos componentes SARA (Aguiar et al 2015a).

2.1.2 Análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC)

DSC es ampliamente utilizado para la estimación de transiciones térmicas, es decir, transiciones de primer orden, tales como la fusión y cristalización de especies cristalizables (Elseifi et al 2010). La transición vítrea, T_g , un fenómeno de segundo orden que tiene lugar en la región amorfa de la muestra que también se puede analizar con el DSC. T_g está relacionada con la energía requerida para romper y volver a formar enlaces covalentes en una red amorfa o aleatoria (Ojovan, 2008). Sin embargo, la T_g depende en gran medida de la naturaleza del material y de su contenido en fracciones cristalizables. Por debajo de la temperatura de transición vítrea, el asfalto



se comporta como un vidrio y se muestra quebradizo, afectando el desempeño de fatiga y los esfuerzos de tensión del aglutinante y la mezcla. Los termogramas de los asfaltos analizados se muestran en la Figura 10.

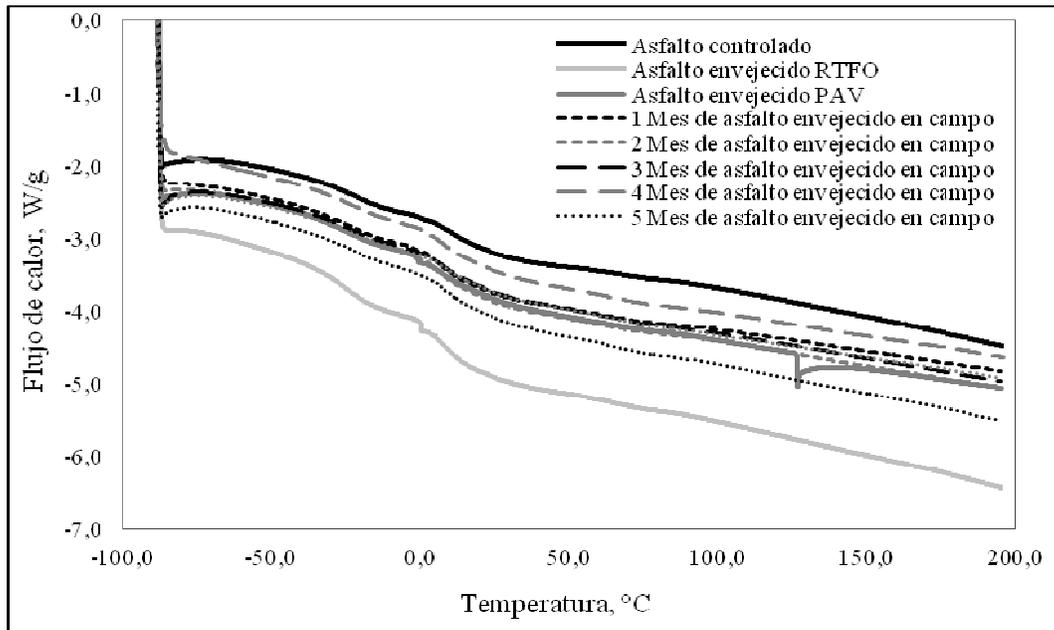


Figura 10. Análisis DSC para muestras de asfalto envejecidas en laboratorio y de campo.

La temperatura de inicio indica la temperatura a la que comienza la transición vítrea, cerca de -34 °C. El parámetro T_m representa la temperatura máxima de fusión, cerca de 31 °C. Según la Figura 10, el asfalto presenta claramente estas propiedades dentro del intervalo de -90 a 200°C (Leiva et al 2015).

El análisis DSC en este estudio se llevó a cabo utilizando un sistema TA Q2000. Aproximadamente 10 mg de asfalto se pesaron en el porta muestra y se colocaron en la celda DSC bajo una manta de nitrógeno. La muestra se calentó a 200 °C y luego se enfrió hasta alcanzar -90 °C a una velocidad de 20 °C/min, para eliminar todos los rastros de historial térmico. La muestra se calentó entonces a 10 °C/min a 200 °C para permitir que la cera y otras especies químicas se cristalizaran. Se estableció una línea base entre la temperatura al final de la transición vítrea y 90 °C (es decir, la línea por encima de la curva de flujo de calor). El área entre la línea base y la curva de flujo de calor podría entonces calcularse y compararse con la entalpía de fusión para obtener el contenido de la fracción cristalizada.



Tabla 1. Propiedades térmicas de los asfaltos envejecidos

| Asfaltos | Tg inicio, / °C | Tg, / °C | Tm, / °C | ΔH / Jg-1 |
|-----------------|-----------------|----------|----------|-------------------|
| Original | -33.85 | -23.34 | 30.68 | 6.988 |
| Envejecido-RTFO | -34.21 | -24.55 | 29.46 | 7.706 |
| Envejecido-PAV* | -35.34 | -26.39 | 33.04 | 8.090 |
| | - | - | 127.2 | 1.616 |
| 1 Mes de campo | -35.20 | -23.13 | 27.43 | 9.384 |
| 2 Mes de campo | -34.62 | -23.75 | 28.64 | 9.299 |
| 3 Mes de campo | -35.36 | -23.99 | 29.08 | 8.647 |
| 4 Mes de campo | -34.76 | -22.89 | 32.43 | 7.514 |
| 5 Mes de campo | -34.08 | -23.73 | 29.06 | 8.418 |
| 6 Mes de campo | -34.78 | -22.54 | 30.65 | 8.518 |

*Dos transiciones relacionadas con la cristalización

La Tabla 1 muestra los parámetros calculados para todas las condiciones de envejecimiento. La temperatura de inicio para el asfalto original fue de $-33,85^{\circ}\text{C}$. La temperatura de transición vítrea para las muestras envejecidas en el campo no mostró diferencias significativas con respecto al asfalto original. Sin embargo, se observó una disminución de la Tg en las muestras envejecidas por temperatura. La muestra envejecida en PAV exhibió dos transiciones relacionadas con la cristalización. Esto indica que la muestra oxidada con PAV tiene una fracción cristalina mayor que puede estar relacionada con el mayor valor de rigidez encontrado en AFM. En el caso de los 6 meses de asfalto envejecido en campo se observó un pequeño aumento en la Tg, que también puede estar relacionado con el aumento de la rigidez (en comparación con el asfalto original) observado en las mediciones de AFM. El pequeño incremento en el pico de fusión del asfalto envejecido en PAV, en comparación con el asfalto original, es también indicativo de que se requiere más energía para producir movimiento molecular, ya que el material es más rígido. No se observaron diferencias significativas en términos del pico de fusión entre el asfalto de campo al asfalto original.

La entalpía total de la transición de fusión de los asfaltos envejecidos aumentó en comparación con el asfalto original. Esto sugiere que tanto los procesos de oxidación como el envejecimiento térmico y de campo aumentan la cristalinidad del asfalto. Lo anterior está de acuerdo con el aumento de rigidez observado mediante AFM. En este caso, el mayor contenido de cristalización fraccionada se obtuvo de muestras envejecidas en el campo después de varios meses de exposición al medio ambiente. La temperatura de transición corresponde a la temperatura de ruptura de la asociación molecular que podría deberse a asociaciones polares entre moléculas.

| | | |
|--------------------------|----------------------------------|-----------------|
| Informe LM-PI-UMP-059-R3 | Fecha de emisión: Diciembre 2017 | Página 18 de 49 |
|--------------------------|----------------------------------|-----------------|



2.1.3 Análisis de FTIR

La técnica FTIR permite el estudio de la estructura molecular de una muestra basada en un espectro de transmitancia. Típicamente, los resultados obtenidos se comparan con una base de datos previamente desarrollada de materiales similares con el fin de determinar la naturaleza del material analizado y permitir la interpretación de las bandas del espectro (Aguiar et al 2015b). La oxidación química del ligante asfáltico produce grupos funcionales oxigenados, tales como carbonilo y sulfóxido (Liu et al 1998; Yanget al 2015). Estos grupos se pueden encontrar en un espectro infrarrojo del material oxidado, ya que aparecen alrededor de 1700 cm^{-1} y 1030 cm^{-1} , respectivamente. Midiendo el área del pico correspondiente, es posible cuantificar el nivel de oxidación en el asfalto (Le Guern et al 2010). Los resultados para los asfaltos analizados se muestran en la Tabla 2. Se midieron 64 réplicas del espectro FTIR por muestra utilizando un sistema ATR de ThermoNicolet iS50.

Tabla 2. Áreas de carbonilo y sulfóxido para los asfaltos envejecidos

| Asfaltos | Área de carbonilo | Área de Sulfóxido |
|----------------|-------------------|-------------------|
| Original | 0.009 | 0.107 |
| RTFO | 0.019 | 0.194 |
| RTFO+PAV | 0.129 | 0.672 |
| 1 Mes de campo | 0.054 | 0.498 |
| 2 Mes de campo | 0.049 | 0.516 |
| 3 Mes de campo | 0.084 | 0.670 |
| 4 Mes de campo | 0.080 | 0.645 |
| 5 Mes de campo | 0.087 | 0.684 |
| 6 Mes de campo | 0.106 | 0.738 |

Cuando el asfalto se envejece térmicamente de acuerdo con procedimientos de RTFO y PAV, las áreas de los picos de carbonilo y sulfóxido aumentan significativamente desde la condición original hasta la condición RTFO+PAV. Este comportamiento se espera, ya que el procedimiento de envejecimiento implica la exposición de las muestras a altos niveles de oxígeno y condiciones severas de temperatura y presión. En el caso de las muestras envejecidas en campo, los resultados muestran que el contenido de carbonilo y sulfóxido también aumenta significativamente. El aumento de los grupos funcionales carbonilo y sulfóxido se relaciona con un aumento de la viscosidad del asfalto debido a un aumento de la polaridad y a las interacciones moleculares dentro de la estructura de asfalto.



También puede observarse que tanto el procedimiento de envejecimiento de PAV como el envejecimiento en el campo dan como resultado una producción mayor de grupos carbonilo en lugar de grupos sulfóxido, ya que el incremento observado en las áreas de los picos del primer grupo son significativamente mayores. En el caso del envejecimiento con RTFO+PAV, el contenido de carbonilo aumenta en 579 % y el contenido de sulfóxido aumenta en 344%, con respecto al asfalto original. Para las muestras envejecidas en campo, el área de carbonilo aumenta en 458 % y el área de sulfóxido aumenta en 378 %, con respecto a las muestras envejecidas RTFO. Estos hallazgos están relacionados con un aumento en las interacciones moleculares debido a la oxidación. A su vez, estas interacciones aumentan la viscosidad y la rigidez de los asfaltos envejecidos, lo cual es consistente con los resultados obtenidos en las mediciones de AFM y DSC anteriormente discutidas.

Finalmente, es importante señalar que el contenido de carbonilo y sulfóxido producido durante el envejecimiento en el campo en un corto período de tiempo (6 meses) es cercano al producido con el procedimiento de envejecimiento del PAV. Esto sugiere que el envejecimiento del PAV podría no estar simulando eficientemente la oxidación del asfalto. Lo anterior está probablemente asociado a la ausencia de radiación UV en el proceso: se ha encontrado que la luz UV afecta significativamente el comportamiento mecánico de las mezclas asfálticas debido a los cambios químicos asociados a la oxidación (Petersen, 2009; Xiao et al 2013; Xiao et al 2015).

2.1.4 Ensayos convencionales

La caracterización por grado de viscosidad y otros ensayos relacionados al grado de desempeño, se encuentran detallado en el informe LM-PI-UMP-059-R1.

2.1.5 Clasificación básica por grado de viscosidad.

Uno de los principales parámetros de control de calidad para clasificación del asfalto en Costa Rica es la metodología por grado de viscosidad, regido por el reglamento técnico vigente RTCA 75.01.22:047 para asfaltos y sus derivados, por tanto, que la información de viscosidad es la prueba más importante para verificar que sea el asfalto utilizado en Costa Rica y clasificado como AC-30.

2.1.6 Reología (Clasificación por grado de desempeño)

La clasificación por grado de desempeño se encuentra dentro de los ensayos de las especificaciones Superpave, desarrolladas por el Programa Estratégico de Investigación en



Carreteras (SHRP, por sus siglas en inglés) a partir de 1987. Estos ensayos buscan caracterizar el asfalto en las diferentes etapas del proyecto, desde la perspectiva del asfalto como materia prima hasta predecir su comportamiento durante el servicio de la carretera.

2.1.7 Ensayos no convencionales

Los ensayos no convencionales han venido siendo una herramienta fundamental en el estudio del comportamiento mecánico del ligante asfáltico, tanto desde la óptica química como de la física. Por tanto, estos permiten complementar la información básica que aportan los ensayos mencionados en el apartado anterior.

2.1.8 Ensayo de goniometría

En los últimos años se ha venido utilizando el ensayo de goniometría para ligantes asfálticos, donde básicamente se busca medir el ángulo de contacto entre el asfalto y la superficie del agregado, lo cual corresponde a una medida de adherencia entre ambos materiales. La descripción del ensayo tanto operacional como funcional del Goniómetro Rame-Hart propiedad del LanammeUCR, se encuentra documentado en el informe LM-PI-UMP-059-R2.

2.1.8.1 Análisis de adhesión del asfalto mediante Goniometría

El goniómetro permite obtener el ángulo de contacto que se forma entre una gota de un líquido y un sustrato sólido a una temperatura determinada. La forma de la gota se relaciona directamente con la mojabilidad del líquido en la superficie de un material determinado, y es función directa de la afinidad química entre ambos materiales (Clegg, 2013). En términos prácticos ángulos cercanos a 45° implican buena mojabilidad y ángulos mayores de 110° poca mojabilidad, durante el análisis hay que considerar la forma de la gota y el ángulo obtenido para comparar resultados a una temperatura determinada

2.1.8.2 Cálculo de Energía Superficial Libre (ESL) mediante goniometría

En la obtención de la ESL utilizando el ángulo de contacto entre un líquido y un sustrato se hace con líquidos de alta pureza cuya información de la energía superficial es conocida, además se utiliza la ecuación de Young-Dupré como base para describir las interacciones entre las fuerzas de cohesión, las fuerzas de adhesión y para medir energía superficial libre (Clegg, C 2013). Por



medio de la ecuación propuesta por (Van Oss, 1988), es posible relacionar las variables descritas anteriormente mediante la siguiente expresión matemática.

$$\gamma_L^{TOT}(1 + \cos\theta) = \left(2\sqrt{\gamma_L^{LW}}\right)x_1 + \left(2\sqrt{\gamma_L^-}\right)x_2 + \left(2\sqrt{\gamma_L^+}\right)x_3 \quad (1)$$

La energía superficial libre total (γ^{TOT}) es el resultado de la suma de la componente no polar o dispersiva (γ^{LW}) y la componente ácido-base (γ^{AB}) que representa las interacciones polares en los materiales. La ecuación (2) describe la energía superficial libre total en el sistema.

$$\gamma^{TOT} = \gamma^{LW} + \gamma^{AB} \quad (2)$$

Donde γ^{TOT} : energía superficial de un asfalto o un agregado (unidades: FL/L²)

γ^{LW} : componente Lifshitz-van der Waals de la energía superficial (unidades: FL/L²)

γ^{AB} : componente ácido-base de la energía superficial (unidades: FL/L²)

Según Cheng et al. (2002), las interacciones ácido-base se pueden calcular cuantitativamente mediante la siguiente ecuación.

$$\gamma^{AB} = 2\sqrt{\gamma^+\gamma^-} \quad (3)$$

Al sustituir la ecuación (2) en la (3) se obtiene la siguiente ecuación:

$$\gamma^{TOT} = \gamma^{LW} + 2\sqrt{\gamma^+\gamma^-} \quad (4)$$

Donde γ^+ : componente ácido de Lewis de la interacción superficial (acepta electrones).

γ^- : componente básico de Lewis de la interacción superficial (dona electrones).

De la ecuación (1), θ es el ángulo de contacto medido en radianes y el subíndice “L” se refiere al líquido de prueba respectivo, cuyas características de ESL son conocidos.

Para calcular la ESL los tres líquidos que se seleccionaron fueron agua calidad Milli Q, formamida grado ACS y glicerina grado ACS. A partir de la ecuación (1) se crea un sistema de



ecuaciones con el cual es posible encontrar los valores de ESL para los sustratos utilizados $\gamma_{L_S}^{-LW}, \gamma_{L_S}^{-+}, \gamma_{L_S}^{+-}$.

El trabajo o la energía libre de cohesión es la formación de una unión cohesiva entre dos partes de un mismo material y está descrito con la ecuación (5), (Cheng *et al.*, 2002).

$$W_{AA} = -\Delta G_a^c = 2\sqrt{\gamma^{TOT}} \quad (5)$$

El trabajo de adhesión en condición seca corresponde a la formación de la unión adhesiva entre dos superficies de diferentes materiales en contacto y se calcula con la ecuación (6). En esta ecuación los subíndices a y b se refieren a los componentes de agregado y asfalto respectivamente (Cheng *et al.*, 2002). Se espera que el trabajo de adhesión entre asfalto y agregado sea lo mayor posible. (Little et al, 2006).

$$W_{AB} = -\Delta G_{ab}^{as} = 2\sqrt{\gamma_a^{LW}\gamma_b^{LW}} + 2\sqrt{\gamma_a^+\gamma_b^-} + 2\sqrt{\gamma_a^-\gamma_b^+} \quad (6)$$

La pérdida de adherencia en la energía libre superficial del sistema se da cuando el agua desplaza al ligante asfáltico de la interfaz asfalto-agregado y es posible calcularlo mediante la ecuación (7), donde los subíndices a , b y w hacen referencia a agregado, ligante asfáltico y agua respectivamente (Little et al, 2006).(Little, Dallas, Bhasin 2006)

$$W_{ABW}^{wet} = \Delta G_{abw}^{abs\ wet} = \gamma_{aw} + \gamma_{bw} - \gamma_{ab} \quad (7)$$

Para resolver la ecuación (6) y encontrar la energía superficial libre entre dos materiales “i” y “j” se utiliza la ecuación (8) el super índice ABS indica energía libre absoluta.

$$\gamma_{ij} = \gamma_i + \gamma_j - 2\sqrt{\gamma_i^{LW}\gamma_j^{LW}} - 2\sqrt{\gamma_i^+\gamma_j^-} - 2\sqrt{\gamma_i^-\gamma_j^+} \quad (8)$$

Con los términos de las ecuaciones (5), (6) y (7) se definen dos parámetros de energía ER_1 y ER_2 , con los cuales es posible describir la resistencia de un asfalto al daño por humedad. Las combinaciones de asfaltos y agregados con mayores valores de ER_1 serán menos sensibles al daño por humedad.



La mojabilidad del ligante asfáltico con el agregado y la reducción en energía libre cuando el agua causa separación se combinan para formar el parámetro de energía ER_2 (Little et al, 2006).

$$ER_1 = \left| \frac{W_{AB}}{W_{ABW}^{wet}} \right| \quad (9)$$

$$ER_2 = \left| \frac{W_{AB} - W_{AA}}{W_{ABW}^{wet}} \right| \quad (10)$$

2.1.9 Ensayo de ABS PATTI

Al igual que el ensayo anterior, el ABS se ha venido utilizando como parte de la caracterización de propiedades mecánicas del asfalto, este busca evaluar la fuerza de adherencia entre el asfalto con el agregado. En cuanto a la descripción de la parte operacional y funcional del ensayo PATTI Gold se encuentra descrito en el informe LM-PI_UMP-R2.

2.1.9.1 Adhesión del asfalto (ABS PATTI).

Las pruebas de adhesión al ligante asfáltico se realizaron según la Norma en borrador AASHTO TP-XX-11 “Método de ensayo normalizado para la determinación de la fuerza de unión del aglutínate asfáltico mediante el equipo de Fuerza de unión del asfalto” (ABS, por sus siglas en ingles). Esta prueba se realiza en condiciones controladas a 25 °C, especímenes acondicionados en seco por un tiempo de 24 horas para permitir todas posibles interacciones entre los materiales a prueba y en húmedo donde los especímenes son inmersos en agua potable a 60 °C por 24 horas, para determinar la tasa de resistencia retenida en condiciones en seco y en húmedo. Detalles de la preparación de los especímenes, calibración del equipo y determinación de resultados se encuentra en el informe LM-PI-UMP-059-R2. En la Tabla 3 se muestran los materiales utilizados para las pruebas.



Tabla 3. Materiales utilizados para las pruebas de adhesión y su respectiva designación.

| N° muestra | Ubicación geográfica | Descripción | Procedencia |
|------------|------------------------------|-------------------|---------------------------------|
| M687-15 | Valle Central (Orosi) | Grava de Río 1 | Quebrador Orosi |
| M688-15 | Caribe Central (Guápiles) | Grava de Río 2 | Río Toro Amarillo y Río Blanco |
| M689-15 | Caribe Central (Guápiles) | Grava de Río 3 | Río Costa Rica, Corinto y Sucio |
| M786-15 | Pacífico Sur | Caliza 1 | Piedra del Río Térraba |
| M787-15 | Pacífico Sur (Pérez Zeledón) | Grava de Río 4 | Río General |
| Asfalto | RECOPE (plantel de Moin) | 0925-14 (PG64-22) | RECOPE |
| Asfalto | RECOPE (plantel de Moin) | 1468-13 (PG70-22) | RECOPE |

Una forma de medir esta resistencia retenida al daño por humedad es por medio del cociente entre la resistencia de POTS seco y el estado húmedo, a esto se refiere la ecuación (11) y (12).

$$\text{Tasa de resistencia retenida} = \frac{\text{POTS}_{\text{Húmedo}}}{\text{POTS}_{\text{Seco}}} \quad (11)$$

Otra manera de cuantificar la pérdida en adhesividad es mediante la ecuación 12.

$$\text{Razón de pérdida de adhesión} = \frac{(\text{POTS}_{\text{Seco}} - \text{POTS}_{\text{Húmedo}})}{\text{POTS}_{\text{Seco}}} \quad (12)$$

2.1.10 Microscopía de barrido electrónico con detección de fluorescencia de rayos X (SEM-XRF).

El microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) es un equipo muy versátil en el campo de la nanotecnología, en cual posee una resolución de 50 a 100nm. El funcionamiento del SEM se basa en un cañón de electrones dirigido a un sistema al vacío dirigido a lentes condensadora que reflejan el objetivo o material a analizar. La técnica de SEM, comprende una serie de aplicaciones que dependen de la estructura y micromorfología superficial de cada muestra. Dentro de las características del SEM se pueden mencionar: la creación de imágenes tridimensional, proporciona información morfológica y topográfica sobre la superficie de los sólidos, el haz electrónico móvil y puntual y no requiere que la muestra sea ultradelgadas (Renau, P y Faura, M 2010). Sin embargo, la principal limitación de esta técnica es que el metalizado en

| | | |
|--------------------------|----------------------------------|-----------------|
| Informe LM-PI-UMP-059-R3 | Fecha de emisión: Diciembre 2017 | Página 25 de 49 |
|--------------------------|----------------------------------|-----------------|



muestras poliméricas es indispensable, ya que además de hacer conductiva la superficie, permite eliminar la electricidad estática, minimizar el daño por radiación y aumentar la reflectividad electrónica, generalmente el metal utilizado es el oro (Sorrivas, Morales & Yañez. 2014). En el informe LM-PI-UMP-059-R2 se encuentra detallada la técnica.

2.1.10.1 Microscopia de barrido electrónico con detección mediante fluorescencia de rayos X (SEM XRF)

Esta técnica viene a complementar la información sobre del asfalto, este en su compleja composición tiene metales que se encuentran presentes en grupos orgánicos denominados porfirinas. Estos compuestos por su estructura se asocian bien con otros que tengan anillos aromáticos como los asfaltenos y las resinas, los metales en equilibrio de cargas dentro de las porfirinas son detectados por difracción de rayos X, lo que implica que inicialmente con el SEM se puede determinar una zona de lectura y posterior un análisis elemental con mucha sensibilidad.

Los resultados fueron obtenidos entre 15 kV a 20 kV a un ángulo de medición cercano 35°, los espectros de análisis elemental evidencian los elementos metálicos, azufre presente y su concentración aparente en el asfalto y sus fracciones (Ver Figura 11 y 12).

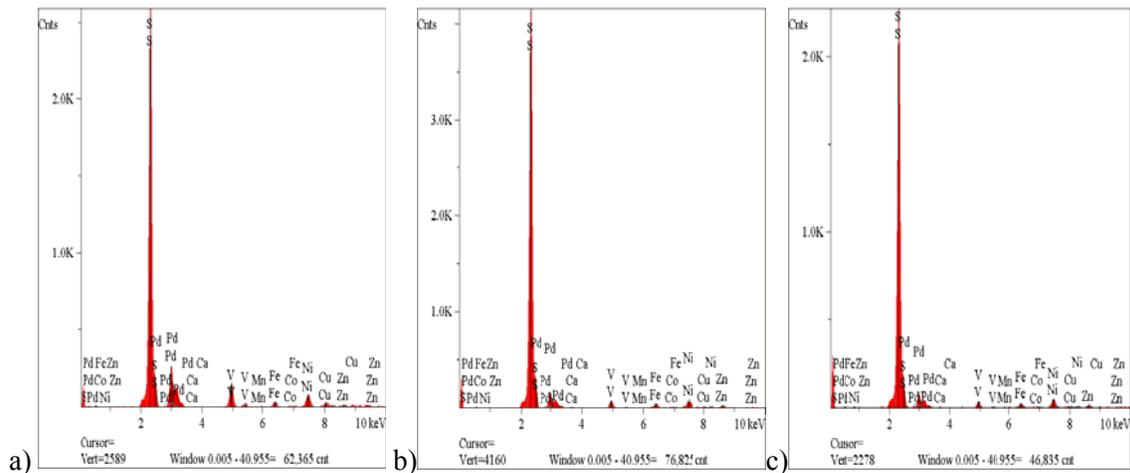


Figura 11. Espectros de análisis elemental por SEM-XRF a) PG-64-22 b) RTFO c) RTFO+PAV.

Estos espectros fueron de prueba con un equipo prestado por el proveedor, inicialmente indican que no hay cambios muy importantes en la composición elemental por esa razón los espectros se



ven muy similares, aunque la Figura 19 muestra el asfalto y sus respectivos acondicionamientos básicos de RTFO y RTFO + PAV, el resultado del cálculo de integración en las Tablas 4 y 5.

Tabla 4. Resultados de la integración relativa de los picos de interés de los espectros de análisis elemental PG-64-22, RTFO y RTFO+PAV.

| PG-64-22 | | | | | RTFO | | | RTFO + PAV | | |
|----------|------|-----------------|-------------|-------|-----------------|-------------|-------|-----------------|-------------|-------|
| Elt. | Line | Intensity (c/s) | Conc | Units | Intensity (c/s) | Conc | Units | Intensity (c/s) | Conc | Units |
| S | Ka | 173.12 | 427,323.219 | ppm | 155.51 | 640,484.688 | ppm | 87.21 | 629,106.875 | ppm |
| Ca | Ka | 1.21 | 4,463.439 | ppm | 0.45 | 3,003.826 | ppm | 0.19 | 2,204.455 | ppm |
| V | Ka | 6.74 | 38,366.027 | ppm | 3.40 | 34,946.902 | ppm | 1.78 | 31,919.881 | ppm |
| Mn | Ka | 4.02 | 31,693.668 | ppm | 0.22 | 3,075.199 | ppm | 0.18 | 4,336.905 | ppm |
| Fe | Ka | 6.74 | 62,633.566 | ppm | 2.25 | 37,761.590 | ppm | 1.42 | 41,534.367 | ppm |
| Co | Ka | 0.45 | 5,375.961 | ppm | 0.66 | 14,250.316 | ppm | 0.23 | 8,590.584 | ppm |
| Ni | Ka | 6.98 | 102,690.781 | ppm | 4.52 | 121,396.102 | ppm | 2.81 | 131,648.000 | ppm |
| Cu | Ka | 2.10 | 44,105.918 | ppm | 0.92 | 34,714.480 | ppm | 0.51 | 33,935.363 | ppm |
| Zn | Ka | 7.09 | 205,790.313 | ppm | 1.76 | 91,974.602 | ppm | 0.98 | 88,988.219 | ppm |
| Pd | La | 6.87 | 77,557.117 | ppm | 0.86 | 18,392.324 | ppm | 0.74 | 27,735.430 | ppm |
| | | | 100.000 | wt. % | | 100.000 | wt. % | | 100.000 | wt. % |

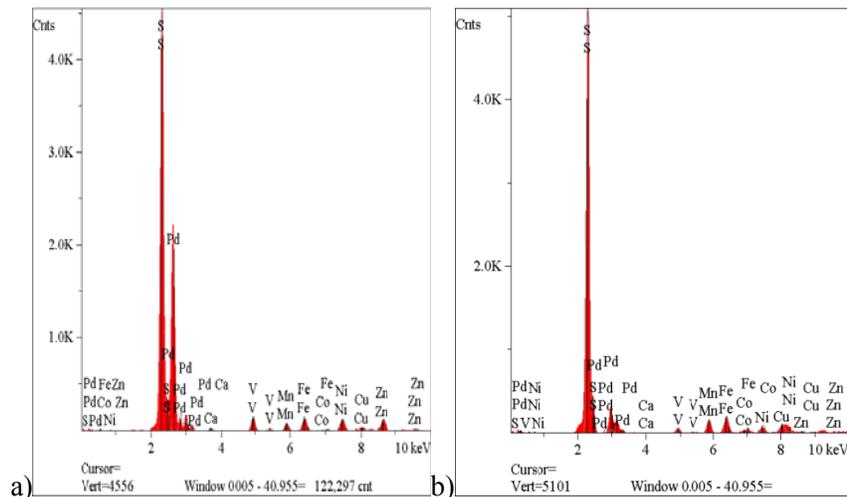


Figura 12. Espectros de análisis elemental a) PG-64-22 asfaltenos b) PG64-22 maltenos.

De la misma manera se evalúa la muestra del PG64-22 separados por cromatografía en asfaltenos y maltenos (Ver Figura 12 y Tabla 5).



Tabla 5. Resultados de la integración relativa de los picos de interés de los espectros de análisis elemental PG-64-22, RTFO y RTFO+PAV.

| PG64-22 Fracción de asfaltenos | | | | | PG64-22 Fracción de maltenos | | | | |
|--------------------------------|------|--------------------|-------------|-------|------------------------------|------|--------------------|-------------|-------|
| Elt. | Line | Intensity (c/s) | Conc | Units | Elt. | Line | Intensity (c/s) | Conc | Units |
| S | Ka | 173.12 | 427,323.219 | ppm | S | Ka | 194.18 | 505,698.000 | ppm |
| Ca | Ka | 1.21 | 4,463.439 | ppm | Ca | Ka | 0.29 | 1,143.448 | ppm |
| V | Ka | 6.74 | 38,366.027 | ppm | V | Ka | 2.73 | 16,633.219 | ppm |
| Mn | Ka | 4.02 | 31,693.668 | ppm | Mn | Ka | 7.93 | 67,919.250 | ppm |
| Fe | Ka | 6.74 | 62,633.566 | ppm | Fe | Ka | 9.61 | 97,899.688 | ppm |
| Co | Ka | 0.45 | 5,375.961 | ppm | Co | Ka | 1.92 | 25,127.518 | ppm |
| Ni | Ka | 6.98 | 102,690.781 | ppm | Ni | Ka | 4.77 | 79,079.109 | ppm |
| Cu | Ka | 2.10 | 44,105.918 | ppm | Cu | Ka | 5.90 | 136,642.781 | ppm |
| Zn | Ka | 7.09 | 205,790.313 | ppm | Zn | Ka | 1.41 | 44,930.793 | ppm |
| Pd | La | 6.87 | 77,557.117 | ppm | Pd | La | 2.00 | 24,926.043 | ppm |
| | | | 100.000 | wt. % | | | | 100.000 | wt. % |

Los resultados indican la presencia de porfirinas tanto en los asfaltenos como en los maltenos demostrando la tendencia esperada según la probabilidad de asociarse con los grupos de los asfaltenos y las resinas. Es muy importante considerar que estos resultados son relativos debido a que dependen de los picos de interés el software realiza un cálculo considerando ese total de área de integración como un 100 % de metales presentes en la muestra.

3. DISCUSIÓN

De acuerdo con la información expuesta anteriormente se destacan las principales conclusiones:

AFM, por medio de experimentos en PFM, permitió estimar la respuesta micromecánica asociada a la morfología del asfalto. Se identificó un aumento en la adhesión y la rigidez como resultado del proceso de envejecimiento. Sin embargo, los cambios en la adherencia y la rigidez también se relacionaron con la morfología del asfalto y sus componentes.

Los mayores valores de adhesión y rigidez encontrados para el PAV y los asfaltos envejecidos en el campo corresponden a transformaciones químicas, así como a la introducción de grupos



funcionales oxidados, detectados por medio de FITR. Se encontró que los asfaltos envejecidos a corto plazo muestran un aumento significativo del grupo sulfóxido más que del grupo carbonilo, mientras los asfaltos envejecidos a largo plazo, exhiben un aumento significativo en el contenido de los grupos carbonilos y sulfóxidos, en comparación con el asfalto original. Además, estos cambios podrían traducirse en una mayor presencia de interacciones químicas a lo largo de las moléculas, que influyen en el comportamiento térmico resultante del asfalto, como se observa en el análisis DSC. Las muestras envejecidas de PAV presentaron una entalpía de cristalización secundaria a 127,2 ° C, fenómeno que no está presente en muestras envejecidas en el campo, probablemente debido a un mayor contenido de fracciones de cristalización. En el caso de las muestras envejecidas en el campo, cuanto más tiempo el asfalto se somete a condiciones de envejecimiento en el campo; las curvas calorimétricas tienden a ser más endotérmicas, lo que significa que se requiere una mayor energía para activar los cambios estructurales asociados con la cristalización. En otras palabras, el asfalto se vuelve más rígido después del envejecimiento del campo.

En resumen, las diferencias observadas entre los asfaltos de laboratorio y de campo pueden estar relacionadas con las diferencias en los compuestos de oxidación producidos durante el envejecimiento: la aparición de enlaces dobles y la aromatización de moléculas también pueden determinar el comportamiento del asfalto envejecido. En general, la posibilidad de aumento del peso molecular, las interacciones moleculares y el consiguiente aumento de la rigidez del asfalto, pueden conducir a un estado de fragilidad que afecta el rendimiento a largo plazo de la mezcla de asfalto.

En cuanto a las pruebas de ABS en el equipo PATTI, permite determinar cuál es la mejor combinación agregado-asfalto en términos de adhesión, información muy importante para efectos de recubrimiento, y disminución de la susceptibilidad al daño por humedad, esta información se relaciona directamente con los resultados del Goniómetro respecto al ángulo de contacto y con la información de ESL quedando también evidencia fotográfica del tipo de falla para el ensayo de ABS e imágenes de la gota del Goniómetro como una base datos.

Con la información de ESL se obtiene el trabajo de adhesión entre mayor sea el valor obtenido mejor es el comportamiento químico entre el ligante y la superficie del sustrato, y se mas difícil de separarlos, también se puede trabajar la condición incluyendo la componente de agua la cual



debe ser baja para que exista buena interacción química entre el sustrato y el ligante, y poca sensibilidad al daño por humedad.

Finalmente mediante XRF es posible determinar que la composición elemental del asfalto se mantiene, lo que implica pocos cambios durante la vida útil del material, es importante considerar que estos metales en el asfalto se espera encontrarlos como un compuestos órgano metálicos de la familia de las porfirinas, las cuales por polaridad se asocian bien con los asfáltenos y las resinas los cuales se resalto es la fracción cristalina del asfalto lo que implica que participa en la rigidez del mismo.

Como resumen de las metodologías empleadas, se puede inferir que a lo largo de este estudio se realizaron muchas pruebas de laboratorio buscando información sobre las propiedades mecánicas del ligante asfáltico. El enfoque principal fue la interpretación del comportamiento de la adhesión y rigidez y explicar mediante información química el desempeño del ligante, este envejecido mediante procesos normalizados y finalmente se incluyen algunas pruebas donde se modifica el asfalto incorporando cal y nano-cal como material de relleno. El uso de los materiales de relleno genera un factor de recubrimiento que usualmente previene el ingreso de agua por lo tanto reduce la posibilidad de daño por humedad.

3.1 Estudios proyectados

Como parte del plan de trabajo se tiene programado para el resto del plazo del proyecto lo siguiente:

- 1) Realizar una metodología que permita determinar el módulo de elasticidad del asfalto mediante AFM implementando la técnica de indentación.
- 2) Incursionar más en el estudio del asfalto y sus componentes utilizando los siguientes métodos instrumentales: Goniometría, ABS, SEM-XRF, TGA y DSC.
- 3) Realizar mayores modificaciones con polímeros de tipo SBR y SBS bajo diferentes condiciones del asfalto utilizado comúnmente en Costa Rica y realizarle pruebas relacionadas con AFM, Goniometría y ABS.
- 4) Posterior a la evaluación total de resultados es conveniente hacer una evaluación o metodología abreviada y evaluar otros asfaltos para demostrar tendencias y verificar los hallazgos encontrados.



4. BIBLIOGRAFÍA

Aguiar, J. P., Baldi, A., Salazar, J., Pacheco, J., Loria, L., Reyes, F., & Cely, N. «Adhesive Properties of Asphalt and Aggregates in Tropical Climates.» *Transportation Research Board (TRB)*, 2016: pp. 3-13.

Aguiar, J.P., Salazar, J., Bonilla, V., Rodríguez, E., Leiva, F., Loria, L. «Morphological analysis of asphalt phases using AFM.» *Road Materials and Pavement Design*, Vol. 16, , 2015: pp. 138-152.

Asphalt Institute. *Superpave*. Lexington, Kentucky, 1998.

—. *The Asphalt Handbook No. 4 (MS 4)*. 7. Kentucky: Lexington, Ky.: Asphalt Institute, 7th ed, 2007.

ASTM,. *ASTM D8 Standard Terminology Relating to Materials for Roads and Pavements*. USA: ASTM Internacional, West Conshohocken, PA, 2013.

Austrroads. *Guide to pavement technology*. Vol. Parte 4B. Sidney: Austrroads Incorporated, 2007.

Bogomólov, A. I., Gaile, A.A. et al. *Química del Petróleo y del Gas*. Mir Moscú, 1984.

Carrión, V., Valbuena, J y Gomez, H. «Dispositivo interfase digital para la integración del modo de imagen en espectroscopio de fuerza monomolecular.» *Consejo Superior de Investigaciones Científicas*, 2010.

Cheng, D., Little, D., Lytton, R., & Holste, J. *Surface Energy Measurement of Asphalt and Its Application to predicting Fatigue and Healing in Asphalt Mixtures*. USA: Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board, 2002.

Clegg, C. *Contact Angle Made Easy*. Primera. New Jersey, 2013.

Conesa, F. J. «Curso básico de análisis térmico.» Editado por Universidad de Alicante. 05 de 10 de 2000. www.editorial-club-universitario.es/pdf/174.pdf (último acceso: 20 de 05 de 2012).



UNIVERSIDAD DE
COSTA RICA



LABORATORIO NACIONAL
DE MATERIALES Y MODELOS ESTRUCTURALES

Corbett, L. W. «Composition of Asphalt Based on Generic Fractionation Using Solvent Deasphalting, Elution-Absorption Chromatography and Densimetric Characterization.» *Analytical Chemistry*, Vol. 41, 1969: 576-579.

Erij, V.N., Rásina M.G. y Rudin, M.G. *Química y tecnología del petróleo y del gas*. Mir Moscú, 1985.

Jimenez.M.J. "Análisis del efecto de nanopartículas de cal hidratada en el desempeño del ligante asfáltico. Tesis de grado en Licenciatura en Ingeniería civil, Costa Rica: UCR, 2015.

Kumar, D., Jelaging, D., Birgisson, B and Kringos, N. «Atomic Force Microscopy to Characterize the Healing Potential of Asphaltic Materials.» Editado por Dr.Víctor Bellitto. 23 de 03 de 2012. Recuperado de: <http://www.intechopen.com/books/atomic-force-microscopy-imaging-measuring-and-manipulating-surfaces-at-the-atomic-scale/atomic-force-microscopy-to-characterize-the-healing-potential-of-asphaltic-materials> (último acceso: 12 de 03 de 2014).

Leiva, F., Villegas, E., Aguiar, J.P., Salazar, J., Loria, L. «Effect of aging on Rheological, Chemical and Thermodynamic Properties of Asphalt Components.» *Submitted to the 93th Annual Meeting of the Transportation Research Board*, 2013.

Little, Dallas, Bhasin. *Using Surface Energy Measurements to Select Materials for Asphalt Pavement*. NCHRP Project 9-37, Texas Transportation Institute, College Station, Tex., 2006.

Loeber, L., Sutton, O., Morel, J., Valleton, J.M., Muller, G. «new Direct Observations of Asphalt and asphalt Binders By Scanning Electron Microscopy and Atomic Force Microscopy.» *Journal Of Microscopy*, Vol. 182, 1996: 32-39.

López, M. O. *Departamento de Química-Física, Universidad de Granada*. 26 de 01 de 2010. www.ugr.es/~olopez/estruct_macromol/IR/FTIR.pdf (último acceso: 16 de 05 de 2014).



UNIVERSIDAD DE
COSTA RICA



LABORATORIO NACIONAL
DE MATERIALES Y MODELOS ESTRUCTURALES

Montejo, F. A. *Ingeniería de Pavimentos*. 3 ra. Vol. Tomo I. Bogotá, D.C., Bogotá: Universidad Católica de Colombia, 2006.

Moraes, R., Velasquez, R y Bahia, H. «Measuring the Effect of Moisture on asphalt-Aggregate Bond with the Bitumen Bond Strength Test.» *Transportation Research Board of the National Academies, Washington, D.C.*, 2011.

NCHRP. *Reporte 459: Characterization of Modified Asphalt Binders in Superpave Mix Design*. Washington, D.C.: National Academy Press, 2001.

Recuperado de: http://www.espectrometria.com/espectrometra_infrarroja.

Renau, J., Faura, M. *Principios Basicos del Microscopio de Barrido Electrónica, Técnicas de Microscopia, Micromanipulación y Análisis de Imagen*. España: ISBN:84-88301-88-X, 1994.

Renau, P y Faura, M. *Principio básicos del microscopio electrónico de barrido*. Centro de Investigación. Hospital "La Fe". , 2010.

Rodríguez, C. G. «Microscopía de Fuerza Atómica.» *Ciclo de conoce ICTP*. 2013. 38.

Rodríguez, E y Villegas, E. «Caracterización de polímeros aplicando el método.» *Métodos y materiales* 2, nº 1 (Noviembre 2012): pp. 25-32.

Salazar, D. J. «Métodos de ensayo para la determinación cualitativa y cuantitativa.» *Métodos y materiales* (LanammeUCr) 3, nº 1 (Diciembre 2013): 21-28.

Sánchez, G. L. *Universidad de Córdoba*. 06 de 06 de 2005. Recuperado de: www.uco.es/~iq2sagr/TranspTema9.pdf (último acceso: 15 de 03 de 2014).

Serrano, M. J. «Universidad Politécnica de Cartagena.» 09 de 10 de 2007. Recuperado de: www.upct.es/~minaees/espectroscopia_infrarroja.pdf (último acceso: 14 de 03 de 15).

Shell Bitumen. *Shell Bitumen Handbook*. Primera edición. Chertsey, Surrey: Shell Bitumen UK, 1990.



UNIVERSIDAD DE
COSTA RICA



LABORATORIO NACIONAL
DE MATERIALES Y MODELOS ESTRUCTURALES

Sorrivas, Morales & Yañez. *Principios y practica de la microscopia electrónica*. 1er edición, 2014.

Van, O. J., Chaudhury, M. K y Good, R. J. «Interfacial Lifshitz-Van del Walls and polar Interactions in Macroscopic Systems.» (A.C. Society, Ed) *Chem Rev*, 1988: 927-941.

Whitten, K., Gailey K. y Davis, R. *Química General*. McGraw Hill, 1994.

Wulf, R. F. *Análisis de pavimento asfáltico modificado con polímero*. Tesis de grado, Facultad de ciencias de la ingeniería, Universidad Austral de Chile, Valdivia: Universidad Austral de Chile, 2008.

ANEXO A
UNIVERSIDAD DE COSTA RICA
VICERRECTORÍA DE INVESTIGACIÓN
Unidad de Gestión de Proyectos
INFORME PARCIAL

1. Información básica:

| | | | |
|--|---|-----------------|----|
| Código: | B5A59 | | |
| Nombre del proyecto, actividad o programa: | Métodos Instrumentales de Ensayo para la determinación de las propiedades micromecánicas y térmicas de los ligantes asfálticos. | | |
| Programa de adscripción: | Ley 8114 Impuesto a combustibles | | |
| Unidad base | LanammeUCR | Unidad de apoyo | NA |
| Período vigencia: | 02 de febrero de 2015 al 31 de diciembre de 2018 | | |
| Fecha de presentación: | Diciembre 2017 | | |

| | | |
|--------------------------|----------------------------------|-----------------|
| Informe LM-PI-UMP-059-R3 | Fecha de emisión: Diciembre 2017 | Página 34 de 49 |
|--------------------------|----------------------------------|-----------------|



2. Descripción general:

Este estudio se centra en los métodos instrumentales para determinar las propiedades micro-mecánicas y térmicas de los ligantes asfálticos. Durante las últimas décadas la capacidad de analizar el ligante asfáltico utilizando diversos métodos instrumentales ha dado lugar a mejoras considerables en la comprensión de la microestructura y el comportamiento micromecánico del ligante. La composición del asfalto es una enciclopedia de química orgánica, por lo cual las teorías más recientes clasifican el asfalto como una matriz continua donde asociaciones de moléculas polares (asfaltenos y resinas) se dispersan en un fluido de moléculas de menor polaridad (aromático y saturado). Para comprender el comportamiento del asfalto y sus componentes (asfaltenos y maltenos) se analizaron los cambios morfológicos y las propiedades micro mecánicas en condiciones normales, de laboratorio a corto y largo plazo, y envejecido a largo plazo en campo, mediante el microscopio de fuerza atómica (AFM) en el modo de fuerza pulsada (PFM), el cual permite realizar mediciones nano-mecánicas al material. El análisis corresponde a una sola fuente de asfalto PG64-22, comúnmente utilizado en Costa Rica. En el análisis se observó que el equilibrio coloidal de las fracciones de asfalto se ve afectado por una pérdida significativa de componentes de bajo peso molecular, y a su vez el aire oxida el asfalto.

Adicionalmente, se determinó para cada condición: la rigidez y la adhesión. Se observó que la mayor contribución en rigidez está asociada a los componentes polares, mientras que la adhesividad se asocia principalmente a componentes no polares. Sin embargo, los componentes polares también aportan a esta propiedad del asfalto. Seguidamente, para relacionar el proceso de envejecimiento con los cambios químicos, se realizó una caracterización de los componentes mediante espectroscopia infrarroja (FTIR) para cuantificar los grupos funcionales asociados a los procesos oxidativos. Desde la óptica de la termodinámica, se realizan pruebas de DSC y TGA para explicar algunos de los comportamientos micro-mecánicos de los ligantes asfálticos. Finalmente se consideró el aporte de los ensayos de ABS (Asphalt Bond Strength) y Goniometría en cuanto a pruebas de adhesión y el cálculo de la energía superficial libre.

3. Desarrollo y ejecución (qué se hizo y cómo):

| Objetivos específicos y metas | % de logro | Actividades desarrolladas | Dificultades y formas de resolverlas |
|---|------------|--|--------------------------------------|
| <p>OBJETIVO ESPECÍFICO: 01</p> <ul style="list-style-type: none"> Cuantificar la respuesta del asfalto a esta escala, se busca también determinar el comportamiento de los componentes principales del asfalto: asfaltenos y maltenos y comparar el envejecimiento en el laboratorio y a la intemperie. <p>METAS:</p> <p>1) Analizar los cambios en la química y física de asfaltos oxidados a la intemperie.</p> <p>Indicador: Cambios en la oxidación y la respuesta a rigidez del material al comparar el envejecimiento en el</p> | 50 | Se cuantificó el avance de la oxidación en el tiempo con el FTIR, y DSC. Se compararon resultados de muestras oxidadas en el laboratorio y oxidadas a la intemperie. | NA |



| Objetivos específicos y metas | % de logro | Actividades desarrolladas | Dificultades y formas de resolverlas |
|--|------------|--|--------------------------------------|
| laboratorio y a la intemperie. | | | |
| <p>OBJETIVO ESPECÍFICO: 02</p> <ul style="list-style-type: none"> • Evaluar las muestras por microscopia de fuerza atómica mediante la técnica de PFM, para obtener información de rigidez y adhesión de las muestras y comparar el envejecimiento en el laboratorio y a la intemperie. <p>METAS:</p> <p>1) Obtener las muestras a la intemperie de los primeros 6 meses. Colocar muestras de asfalto a la intemperie por un período de cinco años y analizarlas por períodos.</p> <p>Indicador: Cambios en la oxidación y la respuesta a fatiga del material al comparar el envejecimiento en el laboratorio y a la intemperie.</p> | 50 | Se recolectaron las muestras de asfalto oxidadas a la intemperie desde 0 hasta 6 meses. Se realizó análisis de composición con FTIR DSC y AFM-PFM. | NA |

*Agregar las celdas que sean necesarias

4. Resultados globales (utilice la cantidad de palabras necesarias):

| |
|--|
| <p>Resultados principales: Los resultados principales de esta investigación son determinar que las herramientas utilizadas son muy útiles para determinar el comportamiento micro mecánico de los materiales bituminosos evidenciando las implicaciones de que el material de oxide de forma controlada y en condiciones de campo (intemperie), de esta forma el material es mejor caracterizado para predecir mejor su desempeño en mezcla.</p> |
| <p>Impacto del proyecto en los ámbitos que corresponda: Se espera que el impacto del proyecto corresponda a una contribución al estado de conocimiento existente en oxidación de asfalto. Con esto, podrían generarse soluciones a la problemática causada por este proceso. Y prevenir mediante algún tratamiento químico su deterioro paulatino.</p> |
| <p>Beneficios para la unidad académica y la Universidad de Costa Rica: Los beneficios son: Transferencia de tecnología y aporte al estado de conocimiento.</p> |
| <p>Interrogantes y nuevas investigaciones: Continuar con el análisis de la oxidación a la intemperie de materiales asfálticos, incluyendo nuevas muestras, climas variados, diferentes condiciones extremas y asfaltos modificados.</p> |

| | | |
|--------------------------|----------------------------------|-----------------|
| Informe LM-PI-UMP-059-R3 | Fecha de emisión: Diciembre 2017 | Página 36 de 49 |
|--------------------------|----------------------------------|-----------------|



Actividades pendientes:

Continuar la evaluación con otros tipos de asfaltos en condición original y modificados además de oxidados

5. Producción académica (adjuntar anexos):

Referencias de los artículos u otros productos que se proyectan:

Títulos de las ponencias y participación en eventos, lugar y fechas:

Los siguientes títulos fueron presentados en el Congreso Ibero-Latinoamericano del Asfalto, CILA, celebrado en Colombia en Noviembre del 2017:

1. Efecto del envejecimiento sobre las propiedades micromecánicas del asfalto mediante microscopía de fuerza atómica.
2. Evaluación de la oxidación de asfaltos mediante ensayos acelerados y condiciones reales de campo.

El siguiente título fue aceptado para presentación oral y sesiones de pósters de la reunión anual de Transportation Research Board (TRB) a celebrarse en 2018 en Washington, DC:

- Analysis of Asphalt Oxidation by Means of Accelerated Testing and Field Conditions

Impacto en procesos de enseñanza aprendizaje:

NA

Otros productos:

NA

6. Trabajos de graduación y participación estudiantil:

| Asistentes | Labores ejecutadas |
|---------------------|--|
| Juan Pacheco Fallas | Medición de espectros de infrarrojo, DSC de asfaltos Envejecimiento de asfalto Análisis de datos |
| Jeremy Guzman | |

*Agregar las celdas que sean necesarias

| Título de las tesis involucradas en el proyecto | Nombre de los/las estudiantes | Grado |
|--|-------------------------------|--------------------|
| Implementación de Metodología para estimación del Módulo de Young mediante AFM | Adriana Garcia | Máster en Ciencias |

| | | |
|--------------------------|----------------------------------|-----------------|
| Informe LM-PI-UMP-059-R3 | Fecha de emisión: Diciembre 2017 | Página 37 de 49 |
|--------------------------|----------------------------------|-----------------|



| | | |
|---|---------------|----------------------------------|
| Evaluación del efecto del uso de antioxidantes sobre la fotooxidación de la matriz asfáltica fina | Yordy Morales | Licenciatura en Ingeniería Civil |
| | | |

*Agregar las celdas que sean necesarias

7. Comentarios generales:

Ninguno

8. Informe financiero (adjuntar informe respectivo):

NA

9. Aspectos éticos (adjuntar la “Aplicación para revisión continua o para cerrar el estudio” del CEC):

Comentarios:
Ninguno

10. Autorización para incorporar el informe final ejecutivo en los repositorios de la UCR.

(x) SI () NO Autorizo a la Vicerrectoría de Investigación para incluir en los repositorios institucionales el anterior informe.

(x) SI () NO Autorizo a la Vicerrectoría de Investigación para incluir en los repositorios institucionales los productos académicos adjuntos al informe.



**UNIVERSIDAD DE
COSTA RICA**



**LABORATORIO NACIONAL
DE MATERIALES Y MODELOS ESTRUCTURALES**

20 de Diciembre de 2017

Jorge Salazar Delgado

Fecha

Firma

Investigador(a) principal

Versión 20-11-2017.

ANEXO B



UNIVERSIDAD DE COSTA RICA

VICERRECTORÍA DE INVESTIGACIÓN

COMITÉ ÉTICO CIENTIFICO

LanammeUCR

Teléfonos:(506) 2511-5006 Telefax: (506) 224-9367

Informe LM-PI-UMP-059-R3

Fecha de emisión: Diciembre 2017

Página 39 de 49



UNIVERSIDAD DE
COSTA RICA



LABORATORIO NACIONAL
DE MATERIALES Y MODELOS ESTRUCTURALES

Aplicación para revisión continua o para cerrar el estudio*

Por favor complete TODAS las secciones ya sea en el caso de revisión continua o cierre del estudio

Proyecto #: B5A39

Fecha de expiración de la vigencia de la revisión inicial otorgada por el CEC: 01 de diciembre de 2018

Investigador(a) principal: Jorge Alberto Salazar Delgado

Título de la investigación: Métodos Instrumentales de Ensayo para la determinación de las propiedades micromecánicas y térmicas de los ligantes asfálticos.

1. ESTADO DE LA INVESTIGACIÓN

Marque la opción que describe mejor el estado actual de esta investigación:

- A la fecha no se ha enrolado ningún participante.
- Continúa el reclutamiento de participantes nuevos / revisión de registros / recolección de muestras.
- Se acabó el reclutamiento, pero los participantes permanecen recibiendo intervenciones relacionadas con la investigación.
- Ya no se recluta más y los participantes completaron las intervenciones relacionadas con la investigación. El estudio permanece activo solamente para darles seguimiento a largo plazo.
- El reclutamiento se ha cerrado permanentemente, los participantes han completado todas las intervenciones relacionadas con el estudio y se ha completado el seguimiento a largo plazo. Las actividades de investigación remanentes se limitan a análisis de datos que puede



requerir contacto con información sobre la que usted normalmente no tiene acceso, tal como registros médicos, académicos, especímenes de laboratorio, patología, etc.

Estudio cerrado. El reclutamiento y el seguimiento se han completado y no se anticipa un contacto futuro con los participantes / registros / especímenes, para obtener información a la que usted normalmente no tiene acceso.

2. CANTIDAD DE PARTICIPANTES

Complete con la información correspondiente:

- A. Máximo número de participantes, a quienes se les va a solicitar consentimiento para participar y que el CEC aprobó previamente, por toda la vigencia de este estudio:
Jorge Salazar Delgado, investigador principal, sin carga académica
Alejandra Baldi Sevilla, investigador asociado, sin carga académica
Adriana Garcia, Asistente de investigación, sin carga académica
Ellen Rodríguez Castro, investigador asociado, sin carga académica
Rafael Ernesto Villegas, investigador asociado, sin carga académica
José Pablo Aguiar Moya, investigador asociado, sin carga académica
Luis Guillermo Loría Salazar, investigador asociado, sin carga académica
- B. Número total de participantes que han consentido a la fecha:
7
- C. Número total de participantes que luego de firmar el consentimiento, se han retirado por cuenta propia o han sido retirados por no satisfacer criterios de inclusión, a la fecha:
0
- D. Total que ha consentido desde la última revisión continua:
7
- E. Total que ha consentido pero se ha retirado por cuenta propia o han sido retirados por no satisfacer criterios de inclusión, desde la última revisión continua:
Ninguna

3. RESUMEN DEL AVANCE DENTRO DEL ÚLTIMO PERIODO DE APROBACIÓN DEL CEC

Conteste todas las preguntas, para las que no aplican a su estudio indique NO.

| | | |
|--------------------------|----------------------------------|-----------------|
| Informe LM-PI-UMP-059-R3 | Fecha de emisión: Diciembre 2017 | Página 41 de 49 |
|--------------------------|----------------------------------|-----------------|



- A. SI NO ¿El estudio está en la fase de reclutamiento de participantes?
- B. SI NO ¿El estudio ha estado reclutando participantes? *Si la respuesta es NO, pero la de A. fue SI, incluya un resumen describiendo las razones por las cuales no se ha producido.*
- C. SI NO ¿Alguno de los participantes se ha retirado del estudio, ha sido sacado o se ha perdido? *Si la respuesta es SI, incluya un resumen narrativo describiendo las razones para esto.*
- El Ing. Fabricio Leiva presentó su renuncia a la institución.
- D. SI NO ¿Algún participante se ha quejado de la investigación? *Si la respuesta es SI, incluya un resumen narrativo de las quejas recibidas.*
- E. SI NO ¿Se ha publicado literatura científica relevante para esta investigación, durante este periodo, que pueda alterar las apreciaciones iniciales de riesgos o de beneficios asociados a este estudio? *Si la respuesta es SI, adjunte copias de esta publicación y un resumen narrativo.*
- F. SI NO ¿Ha habido hallazgos preliminares, incluyendo informes interinos, manuscritos, resúmenes, publicaciones y hallazgos clínicos, que puedan tener impacto sobre el estudio? *Si la respuesta es SI, adjunte copias de estos informes y un resumen narrativo. Anote cualquier evento o descubrimiento que pueda alterar la razón riesgo/beneficio del estudio, incluyendo informes favorables.*
- G. SI NO ¿Se han realizado informes de avance del estudio como los que se envían a la Vicerrectoría de Investigación, a las agencias financiadoras y otros? *En caso afirmativo, adjunte las copias y un resumen narrativo.*
- H. SI NO ¿Se han realizado informes de avance del estudio por parte de otros investigadores participantes, fuera de la UCR, para enviar a sus respectivas instituciones (estudios multicéntricos y otros)? *En caso afirmativo, adjunte las copias y un resumen narrativo.*



- I. SI NO ¿Se ha descubierto alguna otra información relevante a este estudio, sobre todo relacionada con los posibles riesgos y beneficios asociados al mismo? *En caso afirmativo, adjunte copias de esta información y un resumen narrativo.*
- J. SI NO ¿Se ha detectado algún problema no anticipado, relacionado con riesgos para los participantes u otras personas, en la UCR o algún otro sitio donde se desarrolle el estudio? *En caso afirmativo, enumere y describa estos problemas en un resumen narrativo.*
- K. SI NO ¿Se han reportado al CEC todos los problemas no anticipados que conllevan riesgo para los participantes u otras personas, que requieren ser informados con prontitud? *Si la respuesta es negativa, envíe al CEC la información requerida antes de que transcurran 5 días hábiles. Indique si estos eventos o problemas cambiaron la razón riesgo/beneficio o requirieron cambios en el documento de consentimiento informado.*
- L. SI NO ¿El perfil de reacciones adversas experimentado por los participantes difiere del esperado? (reacción adversa/evento adverso significa cualquier acontecimiento desfavorable e indeseado, tanto serio como no serio, esperado o inesperado, relacionado o no con el estudio). *Si la respuesta es afirmativa, adjunte un resumen narrativo describiendo las diferencias entre el perfil de reacciones adversas esperado y el encontrado.*
- M. SI NO ¿Se ha asignado a un Comité Independiente de Monitorización de Datos la revisión periódica de los riesgos para los participantes? *Si la respuesta es afirmativa indique la frecuencia con que se realiza esta tarea y un resumen narrativo de sus informes.*
- N. SI NO ¿Los participantes han experimentado algún beneficio derivado del estudio? *En caso afirmativo, adjunte un resumen narrativo describiendo estos beneficios.*

4. INFORMACIÓN SOBRE EL DOCUMENTO DE CONSENTIMIENTO INFORMADO

- SI NO ¿El CEC requiere el uso de un documento escrito de consentimiento informado para la ejecución de este estudio?

| | | |
|--------------------------|----------------------------------|-----------------|
| Informe LM-PI-UMP-059-R3 | Fecha de emisión: Diciembre 2017 | Página 43 de 49 |
|--------------------------|----------------------------------|-----------------|



En caso afirmativo, adjunte una copia del documento aprobado y sellado que ha estado en uso Y otra copia idéntica y limpia para volver a sellar una vez aprobada la revisión continua, para ser usado durante el siguiente periodo de aprobación (excepto si ya concluyó el reclutamiento).

5. INFORMACIÓN SOBRE CONTACTOS

Investigador principal:

| | | | |
|---------------|-----------|-----------|--------------------------------|
| Nombre: | Apellido: | Cédula # | Unidad académica: |
| Jorge Alberto | Salazar | Delgado | LanammeUCR |
| Teléfono: | Celular: | Fax: | Email: |
| 2511-2593 | 8831-2104 | 2511-4440 | jorge.salazardelgado@ucr.ac.cr |

Profesor(a) tutor(a) (complete si el investigador principal es estudiante):

| | | | |
|------------|-----------|-----------|-------------------------|
| Nombre: | Apellido: | Cédula # | Unidad académica: |
| Jose Pablo | Aguiar | Moya | LanammeUCR |
| Teléfono: | Celular: | Fax: | Email: |
| 2511-2529 | NA | 2511-4440 | [jose.aguiar@ucr.ac.cr] |

Persona encargada del contacto con el estudio (complete si el contacto primario no es alguno de los anteriores):

| | | | |
|-----------|-----------|----------|-------------------|
| Nombre: | Apellido: | Cédula # | Unidad académica: |
| | | | |
| Teléfono: | Celular: | Fax: | Email: |
| | | | |

6. DECLARACIÓN SOBRE CONFLICTOS DE INTERESES DEL INVESTIGADOR(A)

SI NO ¿Se ha desarrollado algún nuevo conflicto de intereses para el investigador(a) principal o para el personal clave del estudio? *En caso afirmativo adjunte una narración*

| | | |
|--------------------------|----------------------------------|-----------------|
| Informe LM-PI-UMP-059-R3 | Fecha de emisión: Diciembre 2017 | Página 44 de 49 |
|--------------------------|----------------------------------|-----------------|



detallada de las características del conflicto cuando los investigadores, personal clave o cualquier otra persona responsable del diseño, ejecución o reporte del estudio tiene un interés financiero en, o actúa en representación de, una entidad externa cuyos intereses financieros, pareciera razonable pensar, que podrían afectarse por la investigación.

7. DECLARACIÓN DEL INVESTIGADOR PRINCIPAL

Lea cuidadosamente esta declaración antes de firmar.

Adicionalmente a las respuestas anteriores, yo confirmo que el documento de consentimiento informado en uso, aprobado por el CEC, ha sido firmado, fechado y guardado en mis archivos para cada participante enrolado en este estudio y una copia del mismo fue entregada a la persona que lo firmó como participante (cuando el uso de documento de consentimiento informado fue requerido). Asimismo confirmo que no se han realizado cambios en los procedimientos del estudio o en el documento de consentimiento sin previa aprobación por parte del CEC.

20 de Diciembre de 2017

Firma del investigador(a) principal

Fecha

*Adaptado de las fórmulas #1101 y #1129 del IRB de la Universidad de Vanderbilt.

*Adaptado de las fórmulas #1101 y #1129 del IRB de la Universidad de Vanderbilt.

ANEXO C

UNIVERSIDAD DE COSTA RICA

VICERRECTORÍA DE INVESTIGACIÓN

Unidad de Gestión de Proyectos

Unidad de Gestión de Calidad

Tel.: 2511-5845



Formulario para la evaluación de informes parciales, finales y solicitud de ampliación de vigencia

Instrucciones

Los informes parciales, finales y las solicitudes de ampliación de vigencia se consideran parte de la evaluación de seguimiento; en ellos se revisan los resultados y productos alcanzados en un momento determinado, también las circunstancias y condiciones en que se produjeron. Las evaluaciones obtenidas son utilizadas como insumos para la asignación de recursos, tanto para la continuación de ejecución como para las propuestas nuevas por parte de los(as) investigadores(as) encargados(as).

Los informes y solicitudes contemplan cuatro componentes: (I) Información sustantiva de la propuesta, (II) una autoevaluación de parte del/los(as) investigadores(as), (III) una evaluación de los alcances y logros reportados y (IV) una evaluación del informe.

Los informes parciales y las solicitudes de ampliación de vigencia deben ser evaluados por las Comisiones de Investigación y/o los Consejos Científicos y aprobados por la Dirección de la Unidad Académica. En el caso de los informes finales de los proyectos de investigación, éstos deben ser evaluados adicionalmente por pares académicos, internos y/o externos a criterio de la Comisión de Investigación o del Consejo Científico. Por su parte, la Vicerrectoría de Investigación evalúa tanto los informes parciales como los finales, siendo la entidad que en última instancia aprueba éstos y las solicitudes de ampliación de vigencia.

Las dimensiones a evaluar son las siguientes:

| | | |
|--------------------------|----------------------------------|-----------------|
| Informe LM-PI-UMP-059-R3 | Fecha de emisión: Diciembre 2017 | Página 46 de 49 |
|--------------------------|----------------------------------|-----------------|



**UNIVERSIDAD DE
COSTA RICA**



**LABORATORIO NACIONAL
DE MATERIALES Y MODELOS ESTRUCTURALES**

Autoevaluación: Evaluación de las condiciones, Evaluación de los colaboradores, Evaluación del apoyo institucional recibido.

Evaluación de alcances y logros: Solidez de las evidencias y resultados reportados, Productividad, Impacto y Visibilidad potencial.

Evaluación del informe: Exhaustividad, Claridad, Rigurosidad.

A continuación encontrará cuatro apartados con los ítems correspondientes a cada una de las dimensiones a evaluar. Para cada ítem considere el informe y califíquelo luego en una escala de 1 a 100. En donde 0 indica una muy mala calificación y 100 una excelente calificación. En caso de que al evaluar considere que el componente evaluado en el ítem no debería ser aplicado a la propuesta, marque con una X en el espacio “No aplica”.

TITULO DE LA PROPUESTA:

Métodos Instrumentales de Ensayo para la determinación de las propiedades micromecánicas y térmicas de los ligantes asfálticos.

I. Autoevaluación

Este apartado debe ser llenado por el/la/las investigador(a)(as).

| Criterio | Calificación | No aplica |
|----------|--------------|-----------|
|----------|--------------|-----------|

| | | |
|--------------------------|----------------------------------|-----------------|
| Informe LM-PI-UMP-059-R3 | Fecha de emisión: Diciembre 2017 | Página 47 de 49 |
|--------------------------|----------------------------------|-----------------|



| | | |
|--|-----|---|
| 1. Evaluación de la ejecución de la propuesta en general. | 100 | |
| 2. Valoración del aporte de los colaboradores no académicos. | | X |
| 3. Evaluación del nivel de integración de los colaboradores académicos. | 100 | |
| 4. Evaluación del trabajo de los/las asistentes. | 100 | |
| 5. Valoración del apoyo administrativo de la unidad académica para esta propuesta. | 100 | |
| 6. Valoración del apoyo de la Vicerrectoría de Investigación para esta propuesta. | | X |
| 7. Valoración del aporte de otras instancias universitarias para esta propuesta. | | X |
| 8. Valoración el apoyo de FUNDEVI para esta propuesta. | | X |
| 9. Grado de satisfacción con los resultados y logros alcanzados. | 100 | |
| Calificación promedio (sin considerar los no aplica) | 100 | |

TITULO DE LA PROPUESTA:

Métodos Instrumentales de Ensayo para la determinación de las propiedades micromecánicas y térmicas de los ligantes asfálticos.

II. Evaluación de alcances y logros

| Criterio | Calificación | No aplica |
|---|--------------|-----------|
| 10. Los logros y alcances académicos del trabajo realizado. | | |
| 11. Los productos académicos aportados. | | |
| 12. La visibilidad potencial de los resultados y productos. | | |
| 13. El impacto potencial de los resultados y productos en los procesos de enseñanza aprendizaje. | | |
| 14. El impacto potencial de los resultados y productos en la unidad académica de adscripción. | | |
| 15. El impacto potencial de los resultados y productos en el área disciplinar de adscripción del trabajo. | | |
| 16. El impacto potencial de los resultados y productos en el ámbito extraacadémico. | | |
| Calificación promedio (sin considerar los no aplica) | | |



III. Evaluación del informe

| Criterio | Calificación | No aplica |
|---|--------------|-----------|
| 17. Grado de exhaustividad en la presentación de resultados y logros. | | |
| 18. Grado de claridad en la presentación de los resultados y logros. | | |
| 19. Grado de rigurosidad argumentativa en la presentación de resultados y logros. | | |
| 20. Evidencias aportadas para sustentar conclusiones y argumentos. | | |
| Calificación promedio (sin considerar los no aplica) | | |

IV. Evaluación de Vicerrectoría de Investigación

| Criterio | Calificación | No aplica |
|---|--------------|-----------|
| 21. Puntualidad en la presentación de informes. | | |
| 22. Ejecución y uso de los recursos financieros. | | |
| 23. Productos académicos logrados versus proyectados. | | |
| 24. Visibilidad de resultados y logros. | | |
| 25. Impacto alcanzado versus proyectado. | | |
| Calificación promedio (sin considerar los no aplica) | | |
| Calificación global | | |

Versión 12-09-2012.