



UNIVERSIDAD DE
COSTA RICA



LABORATORIO NACIONAL
DE MATERIALES Y MODELOS ESTRUCTURALES

Programa de Infraestructura del Transporte (PITRA)

Proyecto: LM-PI-UMP-059-R2

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

INFORME DE AVANCE

Preparado por:

Unidad de Materiales y Pavimentos

San José, Costa Rica
Diciembre, 2016

Documento generado con base en el Art. 6, inciso g) de la Ley 8114 y lo señalado en el Cap. IV, Art. 66 Reglamento al Art. 6 de la precitada ley, publicado mediante decreto DE-37016-MOPT.

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



Información técnica del documento

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, 2016	
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 <p>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 (aromáticos y saturados). Por tanto, para entender mejor el comportamiento del asfalto se analizaron las distintas fases del asfalto mediante el microscopio de fuerza atómica (AFM), utilizando el modo de fuerza pulsada (PFM), el cual permite realizar mediciones nano-mecánicas al material. El análisis está limitado a una fuente de asfalto PG64-22, comúnmente utilizado en Costa Rica. El ligante asfáltico analizado fue verificado como un asfalto multi-fase que exhibe cuatro distintas fases claramente definidas: la para-fase que sirve como medio dispersante a la catana-fase (estructuras tipo "abeja"), la per-fase (área que envuelve a la catana-fase) y la sal-fase (fase dispersa de menor tamaño).</p> <p>Como parte del análisis se realizaron mediciones de topografía, rigidez, adhesión y fuerza máxima en cada una de las distintas fases del material, así como en el material completo. Se observó que el mayor aporte en rigidez está asociado a los componentes polares, mientras que la adhesividad está asociada principalmente a los componentes no polares. No obstante, los componentes polares también aportan a esta propiedad del asfalto. Las mediciones también fueron realizadas como función del tiempo para determinar la variabilidad temporal de los componentes e identificar si dichas propiedades varían después de la preparación de las muestras.</p> <p>El análisis se complementó con una caracterización de los componentes mediante espectroscopia infrarroja (FTIR) para identificar que componentes pueden estar asociados al comportamiento mecánico cuantificado en cada una de las fases y con un análisis de cromatografía para poder correlacionar la composición SARA del asfalto, con el comportamiento mecánico del material completo. 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, además de los datos provenientes de la información química SARA y SEM-XRF. 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.</p>			
10. Palabras clave Morfología del asfalto, SARA, AFM, modo fuerza pulsada, FTIR, Goniometría, ABS, DSC, TGA, BBR, DSR, SEM-XRF y ESL.		11. Nivel de seguridad: Ninguno	12. Núm. de páginas 49
13. Preparado por:			
Quím. Jorge Salazar Delgado Investigador UMP  Fecha: / /		Ing. Adriana García Asistente de Investigación UMP  Fecha: / /	Fecha: / /
14. Revisado por:		15. Aprobado por:	
Ing. José Pablo Aguiar Moya, Ph.D. Coordinador Unidad de Materiales y Pavimentos  Fecha: 9/12/16		Fecha: / /	Ing. Guillermo Loría Salazar, Ph. D. Coordinador General PITRA  Fecha:



UNIVERSIDAD DE
COSTA RICA



LABORATORIO NACIONAL
DE MATERIALES Y MODELOS ESTRUCTURALES

LM-PI-UMP-059-R2	Fecha de emisión: 31 de enero de 2017	Página 3 de 48
------------------	---------------------------------------	----------------

Código Postal 11501-2060, Universidad de Costa Rica / Tel: (506) 2511-2500 Fax: (506) 2511-4440

direccion.lanamme@ucr.ac.cr / www.lanamme.ucr.ac.cr



ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA N° 1. MICROSCOPIO DE FUERZA ATÓMICA.....	11
FIGURA N°2. FUNCIONAMIENTO DEL AFM	11
FIGURA N° 3. EQUIPO DE GONIOMETRIA.....	15
FIGURA N° 4. EJEMPLO DE SALIDA DEL EQUIPO CON PERFIL DE GOTA DE ASFALTO Y MEDICIONES DE ÁNGULOS DE CONTACTO.....	16
FIGURA N° 5. EJEMPLO DE AGREGADOS PREPARADOS PARA SU USO EN EL ENSAYO ABS.....	17
FIGURA N° 6. MUESTRAS COLOCADAS SOBRE EL AGREGADO.....	18
FIGURA N° 7. PLATO DE REACCIÓN SUJETADO SOBRE EL PISTÓN MEDIANTE UNA PRENSA.....	19
FIGURA N° 8. CURVA DE CALIBRACIÓN DE LA RAZÓN DE CARGA PAEA EL ENSAYO ABS.....	20
FIGURA N° 9. CONFIGURACIÓN DEL EQUIPO ANTES DE COMENZAR EL ENSAYO.....	20
FIGURA N° 10. COMPARACIÓN DE VALORES POTS.....	21
FIGURA N°11. ANÁLISIS VISUAL DE LA SUPERFICIE OBTENIDA TRAS REALIZAR EL ENSAYO. FALLO POR COHESIÓN A LA IZQUIERDA Y FALLO POR ADHESIÓN A LA DERECHA.....	22
FIGURA N°12. SISTEMA DE DETECCIÓN ELEMENTAL CON SEM-XRF.....	23
FIGURA N°13. CAPACIDAD A TRACCION POR ARRANQUE (POTS) EN CONDICIÓN SECA.....	25
FIGURA N°14. CAPACIDAD A TRACCION POR ARRANQUE (POTS) EN CONDICIÓN HUMEDA.....	26
FIGURA N°15. TASA DE RESISTENCIA RETENIDA.....	27



FIGURA N°16. RAZON DE PERDIDA DE ADHERENCIA28

FIGURA N°17. GRAFICO DEL TRABAJO DE ADHESION SECO PARA CADA COMBINACIÓN ASFALTO-AGREGADO.....35

FIGURA N°18. GRAFICO DEL TRABAJO DE ADHESION HUMEDO PARA CADA COMBINACIÓN ASFALTO-AGREGADO35

FIGURA N°19. RAZON DE ENERGIA ER_1 PARA CADA COMBINACIÓN ASFALTO-AGREGADO.....36

FIGURA N°20. RAZON DE ENERGIA ER_2 PARA CADA COMBINACIÓN ASFALTO-AGREGADO36

FIGURA N°21. ESPECTRO DE ANALISIS ELEMENTAL POR SEM-XRF a) PG64-22, b) RTFO, c) RTFO + PAV.....37

FIGURA N°22. ESPECTROS DE ANALISIS ELEMENTAL a) PG64-22 ASFALTENOS, b) PG64-22 MALTENOS.....38



ÍNDICE DE TABLAS

TABLA N°1. MATERIALES UTILIZADOS PARA LAS PRUEBAS DE ADHESION Y SU RESPECTIVA DESIGNACIÓN.....	24
TABLA N°2. EJEMPLO DE LA BASE DE DATOS DE ANGULOS D CONTACTO MEDIDOS PARA EL ASFALTO PG70-22 ACONDICIONADO RTFO Y RTFO+PAV Y MODIFICADO CON VARIOS TIPOS DE SUSTRATO.....	29
TABLA N°3. COMPONENTES DE ENERGIA SUPERFICIAL LIBRE DE LOS SUSTRATOS Y SUS W_{AA} RESPECTIVO.....	33
TABLA N°4. COMPONENTES DE ENERGIA SUPERFICIAL LIBRE DE LOS AGREGADOS	33
TABLA N°5. RESULTADOS DE LA INTEGRACION RELATIVA DE LOS PICOS DE INTERES DE LOS ESPECTROS DE ANALISIS ELEMENTAL PARA LA MUESTRA PG64-22. RTFO Y RTFO+PAV.....	38
TABLA N°6. RESULTADOS DE LA INTEGRACION RELATIVA DE LOS PICOS DE INTERES DE LOS ESPECTROS DE ANALISIS ELEMENTAL PARA LA MUESTRA PG64-22. ASFALTENOS Y PG64-22 MALTENOS	39



1. MARCO CONCEPTUAL

1.1 Introducción

Por mucho tiempo el estudio de los ligantes asfálticos utilizados en la construcción de carreteras, se ha enfocado en conocer información suficiente para producir la mezcla asfáltica, colocarla y compactarla. Un ejemplo de esta información es la caracterización por grado de viscosidad, que incluye una serie de parámetros físicos de uso práctico que garantizan la trabajabilidad, pero poco predice sobre desempeño y nada sobre los problemas más usuales como la susceptibilidad a la fatiga, la deformación permanente, daño por humedad entre otros.

Por lo anterior, se destaca la metodología del grado de desempeño la cual ha permitido predecir el comportamiento del ligante asfáltico con proyección a futuro, incluyendo información para relacionar algunos de los problemas anteriormente expuestos. Esta caracterización puede considerarse como un importante logro científico, pero aun hace falta un paso más dado que no logra explicar muchos fenómenos que ocurren, por ejemplo las interacciones entre los diferentes materiales en una mezcla asfáltica durante su combinación en planta, su colocación, compactación y finalmente durante el tiempo de servicio en condiciones de alta carga y en tránsito lento. Muchos científicos coinciden que la mejor forma de entender el comportamiento de este material es de forma multidisciplinaria, analizándolo a nivel micro o nano para entender el papel que juegan las propiedades micromecánicas inherentes del material, pero para comprender esto es indispensable trabajar de la mano de la temperatura y analizar su comportamiento térmico.

En base a este enfoque se tienen muchas herramientas permiten obtener información para comprender el comportamiento micro-mecánico de los ligantes asfálticos, entre ellas la microscopía fuerza atómica en modo No contacto AFM-AC (Atomic Force Microscope - Acoustic (tapping mode)), y en modo de fuerza pulsada DPFM (Digital Pulsed Force Mode), ambas técnicas permiten obtener información a nivel micro o nano de la topografía de la muestra, e inclusive de las irregularidades de la misma, además del perfil de fases que la componen (imagen de fases solo con tapping mode). La segunda técnica tiene el potencial de obtener información de fuerza máxima aplicada, adhesión y rigidez a escalas manométricas, permitiendo



realizar estudios comparativos con técnicas de evaluación de propiedades de adhesión de la muestra.

Otras técnicas como PATTI (Pneumatic Adhesion Tensile Testing Instrument) y la Goniometría pueden ser utilizadas, la primera haciendo uso de un equipo diseñado inicialmente para evaluar la adhesión en pinturas y barnices por tracción, modificado por investigadores de la Universidad de Wisconsin–Madison, denominado posteriormente como ensayo de Fuerza de adherencia del Asfalto (ABS) (Moraes 2011). Actualmente se pretende cambiar el nombre de BBS (Bitumem Bond Strength) inicialmente denominado de esta forma a ABS (Asphalt Bond Strength). El goniómetro mide el ángulo de contacto con una cámara de alta definición, evidenciando la afinidad química entre una gota de ligante asfáltico y el sustrato o roca a una determinada temperatura. Con esta información se calcula la energía libre de adhesión o trabajo de adhesión entre otras variables según la relación de Young-Dupré. Estas dos técnicas brindan información del comportamiento químico entre el ligante asfáltico y sustratos, como los agregados utilizados en la construcción de carreteras.

Otra propiedad del material que será muy importante de conocer desde la óptica de la termodinámica es la caracterización del material por Termogravimetría (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC). Estas herramientas podrían ser correlacionadas con el comportamiento micro-mecánico e inclusive se podría apoyar en la espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) y o espectroscopía Raman.

Muchas de las pruebas de ensayo serán realizadas a las fracciones cromatográficas del asfalto, las cuales se obtienen cuando se realiza una separación cromatografía en una columna clásica, utilizando de fase estacionaria alúmina básica activada y de fase móvil solventes orgánicos de diferente polaridad. Estas fracciones son denominadas SARA y permiten analizar la fracción cristalina del asfalto de las fracciones más adhesivas que se diferencian por polaridad.

Con microscopía electrónica de barrido (SEM) y acoplado a un detector de fluorescencia de rayos X (XRF de sus siglas en ingles), se podrán tomar imágenes y su respectivo análisis elemental con mucha sensibilidad. Por lo tanto, con el conjunto de todas las técnicas mencionadas anteriormente se tendrá una caracterización completa de los materiales desde la óptica



micromecánica tratando así 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 siguiente estudio busca relacionar la morfología y propiedades mecánicas del asfalto, según mediciones de topografía, adhesión y rigidez, con la respuesta mecánica del material a nivel nanométrico. Adicionalmente, se realiza un esfuerzo para caracterizar mecánicamente las estructuras tipo “abeja” presentes en la matriz asfáltica.

Para cuantificar la respuesta del asfalto a esta escala, se busca también determinar el comportamiento de los componentes principales del asfalto: asfaltenos y maltenos (Saturados, Aromáticos naftenicos y Resinas o aromáticos polares), según una separación cromatográfica del material.

Mediante la técnica de FTIR, se pretende evidenciar la probabilidad de centros activos susceptibles a la oxidación en la fase de asfaltenos y en la de máltenos comparando sus espectros con el asfalto de origen.

Adicionalmente se busca obtener las mediciones de DSC y TGA como variables térmicas y analizar los resultados de estas contra las propiedades visco-elásticas del asfalto obtenido por técnicas de uso común.

1.2.2 Objetivos específicos

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

- Analizar las propiedades químicas, físicas y reológicas del asfalto virgen, clasificado en Costa Rica como AC-30, mediante los ensayos que se utilizan para la clasificación de viscosidad, mediante la clasificación por grado de desempeño (PG) y aplicando ensayos de desempeño recientes. (Documentado en el informe LM-PI-UMP-059-R1).
- Conocer las características químicas y calorimétricas del asfalto que se utiliza en Costa Rica, a través de ensayos de cromatografía, microscopía AFM, microscopía DPFM, FTIR, SEM-XRF y calorimetría. (Información presentada en este informe).

LM-PI-UMP-059-R2	Fecha de emisión: 31 de enero de 2017	Página 9 de 48
------------------	---------------------------------------	----------------



- Conocer las características químicas y calorimétricas de un mínimo de 3 fuentes de agregado que se utilicen en Costa Rica, a través de ensayos de microscopía AFM modo de contacto, FTIR, SEM-XRF y calorimetría. (Análisis pendiente para Año 2017).
- Conocer las características físicas del asfalto y los agregados que se utiliza en Costa Rica, a través de ensayos de ABS y Goniometría. (Información presentada en este informe).
- Analizar las propiedades químicas, físicas y reológicas del asfalto modificado a las dosis de estudio, mediante los ensayos que se utilizan para la clasificación de viscosidad, mediante la clasificación por grado de desempeño (PG) y aplicando ensayos de desempeño recientes, en los casos en que esto sea posible. Se definirán varios materiales. (Análisis pendiente para Año 2017).
- Conocer las características químicas y calorimétricas del asfalto modificado, a través de ensayos de cromatografía, microscopía AFM, microscopía DPFM, FTIR, SEM-XRF y calorimetría. (Análisis pendiente para Año 2017).
- Conocer las características físicas del asfalto modificado y los agregados que se utiliza en Costa Rica, a través de ensayos de ABS y Goniometría. (Información presentada en este informe).
- Comparar los resultados obtenidos para el asfalto virgen y el asfalto modificado e identificar cuáles son los parámetros que se afectan. (Análisis pendiente para Año 2017).

1.3 Marco Teórico

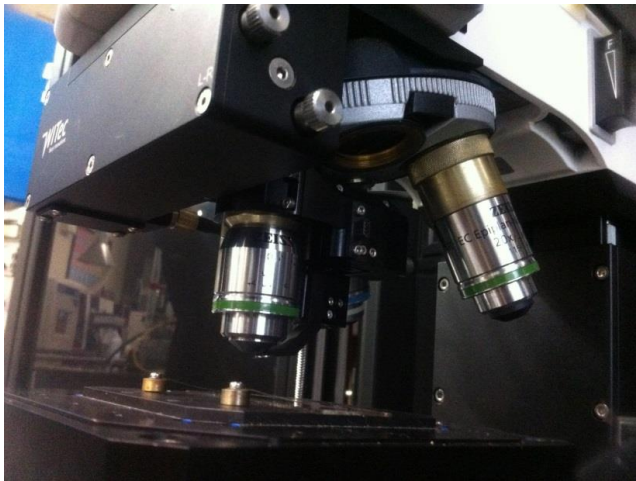
El asfalto es un material de color marrón oscuro a negro sólido o semi-sólido según la temperatura ambiente en el que los constituyentes predominantes son bitúmenes. Estos se producen en la naturaleza o se obtienen del procesamiento (refinación) del crudo de petróleo (ASTM, 2013).

La estructura del asfalto es generalmente considerada como un sistema coloidal donde componentes de alto peso molecular (asfaltenos) son disueltos en una matriz aceitosa de menor peso molecular (maltenos) (J. P. Aguiar 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 SARA, una técnica cromatográfica donde se utilizan solventes específicos y como fase estacionaria óxido de aluminio para separar la muestra

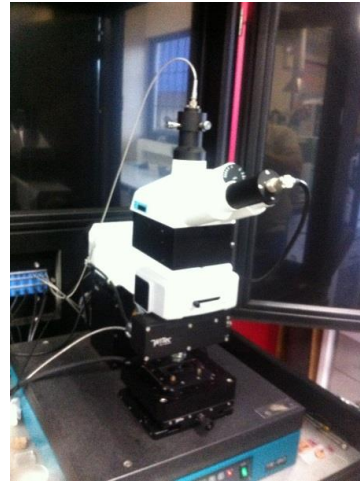


por peso molecular, en las cuatro familias previamente citadas: saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos (Corbett 1969).

En aras de analizar la microestructura del asfalto y sus fases se puede utilizar la Microscopía de Fuerza Atómica (AFM por sus siglas en inglés), un equipo instrumental que realiza mediciones de orden nanométrico, y 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 (Loeber 1996). En la Figura N° 1, se puede apreciar el equipo utilizado. 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 el análisis de fuerzas de la interacción punta-muestra (J. P. Aguiar 2015).



(a)



(b)

Figura N° 1. Microscopio de Fuerza Atómica Witec Alpha 300 (LanammeUCR).

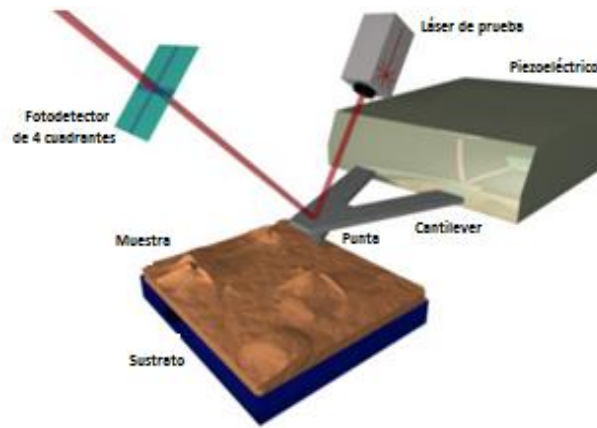


Figura N° 2. Funcionamiento del AFM.

Fuente: Witec, modificado por autores.

1.3.1 Comportamiento Micro-Mecánico del Asfalto.

La clave del éxito para la comprensión de las propiedades micromecánicas de los ligantes asfálticos derivadas de la técnica de DPFM y/o AFM es conocer las propiedades físicas y químicas del asfalto, ejemplos de las técnicas utilizadas para el estudio de los ligantes asfálticos son el análisis termo-gravimétrico (TGA), FTIR, RAMAN, DSC, reología mediante DSR, Goniometría y el ensayo ABS entre otras. La búsqueda de la correlación entre la información de los resultados de ensayo permite mas herramientas para el entendimiento del mecanismo de interacción de los ligantes asfálticos con otros materiales. (J. P. Aguiar 2015); (Leiva 2013).

En Costa Rica tenemos la gran limitante de que se dispone de un solo tipo de asfalto clasificado por grado de viscosidad como AC-30 y con un valor usual de PG de 64-22 (LanammeUCR). Sin embargo estos valores son variables dependiendo de la época del año, pues durante el verano en el hemisferio norte, el asfalto es consumido por los países ubicados en esta zona para sus intervenciones en carreteras, por lo que debemos adquirir asfalto con propiedades no tan favorables.



1.4 Hipótesis

Mediante AFM y DPFM es posible obtener información micromecánica de los ligantes asfálticos, mediciones de rigidez, adhesión y fuerza máxima, inclusive se considera la posibilidad de obtener el módulo de Young. Esta información puede ser correlacionada con los resultados de variables obtenidas con otras técnicas de laboratorio.

2. MÉTODOS Y RESULTADOS

El ligante asfáltico utilizado para las pruebas de laboratorio es un asfalto obtenido de RECOPE y caracterizado para conocer sus propiedades básicas. El mismo es analizado por cromatografía SARA para obtener la concentración de las fracciones que componen el asfalto. Además se somete la muestra a pruebas de AFM y DPFM en una película delgada la cual se obtiene colocando una pequeña cantidad aproximadamente dos gotas de ligante asfáltico en una lámina porta-objetos de vidrio, la misma con la que se calibra y ajusta el equipo, se realizan los ajustes de medición y se obtienen los resultados en un microscopio AFM-DPFM Witec Alpha300. Estos resultados fueron previamente documentados en el informe LM-PI-UMP-059-R1.

A continuación, se definen cuáles serán las variables respuesta, ya que al igual que en el caso anterior, la cantidad de ensayos que se pueden realizar es considerable.

2.1 Variables de Interés

Como se indica anteriormente, los parámetros constantes son:

- Asfalto AC 30: usado en Costa Rica-distribuido por RECOPE
- Material para modificar el ligante asfáltico (pendiente de elección)
- Seleccionar al menos tres agregados de uso para mezcla asfáltica (en proceso)

2.2 Ensayos convencionales

Se realizó la caracterización por grado de viscosidad para obtener la información básica y otros ensayos relacionados con la caracterización por grado de desempeño, con el propósito de contar con la mayor cantidad de información. Los detalles de esta caracterización se resumen en el informe LM-PI-UMP-059-R1.

LM-PI-UMP-059-R2	Fecha de emisión: 31 de enero de 2017	Página 13 de 48
------------------	---------------------------------------	-----------------



2.2.1 Clasificación básica por grado de viscosidad.

La clasificación por grado de viscosidad, es la metodología para verificar el cumplimiento de calidad de los ligantes asfálticos en Costa Rica, según el reglamento técnico vigente en Costa Rica, RTCA 75.01.22:047 para asfaltos y sus derivados, se evalúan una serie de parámetros de control de calidad, donde la información de viscosidad es la prueba más importante para verificar que sea el asfalto utilizado en Costa Rica y clasificado como AC-30.

2.2.2 Reología (Clasificación por grado de desempeño)

Dentro de estos ensayos se encuentran los incluidos dentro de las especificaciones Superpave, desarrollada 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.

2.3 Ensayos no convencionales

Para complementar la información básica que aportan los ensayos mencionados en el apartado anterior, se realizaron pruebas que estudian el comportamiento fundamental del material, desde la perspectiva química y física.

2.3.1 Ensayo de goniometría

Considerando que esta técnica es reciente, en cuanto a los análisis relacionados con ligares asfálticos, se describirá de una forma más completa la parte operacional para el caso de Goniómetro Rame-Hart propiedad del LanammeUCR.

La medición del ángulo de contacto se realiza mediante un goniómetro Ramé-hart Instrument, el cual cuenta con un equipo de iluminación por fibra óptica, una cámara digital de alta definición y utiliza el programa DROPimage. El método de la gota sésil, se utilizaba originalmente en la industria de pinturas y pigmentos, pero se adaptó para utilizarlo en asfaltos.

El equipo de goniometría se modula de dos maneras diferentes como se observan en la Figura N° 3. La primera con un gotero manual (a) con una serie de líquidos de prueba previamente seleccionados para calcular la Energía superficial libre (ESL); y la segunda con un controlador de



temperatura conectado a una jeringa dispensadora (b) para realizar las gotas con asfalto a temperatura controlada. Este equipo también cuenta con una cámara ambientadora para realizar pruebas en condiciones de temperatura y humedad controladas, pero tiene tamaño muy reducido, por tal razón si los sustratos para medición son más grandes que los de la cámara de 6 cm * 6 cm conviene acondicionarlos a las condiciones ambientales normales del laboratorio.



Figura N° 3. Equipo de goniometría (a) con gotero manual (b) con jeringa dispensadora, Fuente LanammeUCR.

Cuando se modula el equipo como se observa en la Figura N° 3 (a), se utilizan cuatro líquidos de prueba: agua Milli-Q, etilenglicol ACS, formamida ACS y glicerina ACS y se busca obtener la mejor combinación de tres de estos líquidos de referencia.

Se llena el dispensador manual de gotas con el líquido previamente seleccionado, luego se nivela la superficie para colocar de seis a diez gotas en cada placa y con el DROPImage se mide el ángulo de contacto de cada gota, a una temperatura ambiente de 25 °C. Las superficies que se utilizan son placas de vidrio de 7,62 cm x 2,54 cm (laminas porta-objetos) con una capa delgada de asfalto. Estas placas se colocaron en un sistema que las mantiene separadas y luego en el horno a 135°C para remover el exceso de asfalto en cada una. Cuando la superficie a utilizar es el agregado, este se debe pulir para que sea lo más lisa posible. Con el fin de reducir la rugosidad y de esta forma comparar entre agregados tratados con las mismas condiciones.



Para realizar las gotas de asfalto en caliente primero se colocan los asfaltos en el horno a una temperatura de 140 °C durante 120 minutos. Se insertan pipetas Pasteur cortadas a la misma altura dentro del beaker con el asfalto respectivo y se espera por al menos 60 minutos. Estos se deben sacar con cuidado y limpiarlos exteriormente para que no queden residuos y esperar a que se enfríen.

Se debe encender la jeringa con control de temperatura a 165 °C, nivelar la superficie del agregado y distanciar la punta de la jeringa de la superficie a una altura de 2,54 cm. Se inserta el capilar dentro del dispositivo con la jeringa caliente por aproximadamente 60 segundos, hasta que caiga la primera gota; es necesario mover la superficie cuidadosamente para que la siguiente gota caiga al lado y así sucesivamente al menos 10 gotas.

Luego con el programa DROPImage se realizan las mediciones de ángulo de contacto. Se acepta que la mediciones de las gotas con asfalto tengan hasta un 5% de diferencia entre el ángulo izquierdo y derecho que mide el programa, esto para obtener una gota lo más simétrica posible. Cada vez que se cambie el tipo de asfalto a utilizar es necesario limpiar el equipo.

Una fotografía de una gota de asfalto capturada por el programa se puede observar en la Figura N°4. Con este perfil es posible medir el ángulo de contacto.

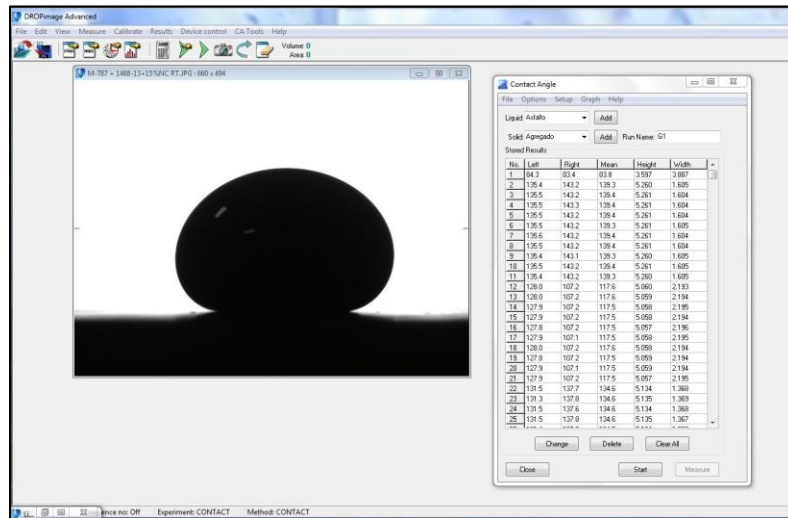


Figura N° 4. Ejemplo de salida del equipo con perfil de gota de asfalto y mediciones de ángulos de contacto.



2.3.2 Ensayo de ABS

De la misma forma que la Goniometría, esta técnica es reciente, en cuanto a los análisis relacionados con ligares asfálticos en Costa Rica, se describirá de una forma más completa la parte operacional para el caso del PATTI Gold propiedad del LanammeUCR.

La medición del valor de la resistencia a la tracción del sistema asfalto agregado se realiza mediante el equipo PATTI QUANTUM GOLD, el cual se ajusta a la norma AASHTO TP 91-11. Dicha norma tiene como objetivo cuantificar la fuerza de tensión necesaria para remover un tornillo adherido con asfalto a una superficie sólida. El software que controla el equipo se denomina PQGold y se encarga de la entrada y salida de datos.

En cuanto a la preparación del agregado, primero se toman las muestras de agregado, este se corta en forma de discos o en rectángulos de alrededor de 2,54 cm y se pulen con lija de carburo de silicio numero 280 hasta que la superficie se muestre prácticamente lisa, al igual que para el ensayo de goniometría, con esto se pretende que la adhesión entre el asfalto y el agregado se dé únicamente por mecanismos químicos y no mecánicos. Con este proceso acabado se llevan las muestras de agregado a un baño ultrasónico a 25 °C por un periodo de 60 minutos con el fin de eliminar residuos sólidos de la superficie, pasado este punto se introducen las mismas a un horno de convección forzada que se encuentra a 150 °C \pm 2 °C durante 30 minutos para eliminar residuos de humedad. Un ejemplo del agregado ya preparado se muestra en la Figura N° 5.



Figura N° 5. Ejemplo de agregados preparados para su uso en el ensayo ABS.



Previo a la preparación de la muestra de asfalto es necesario lavar minuciosamente los tornillos con el fin de eliminar restos de asfalto previo u otro material, posteriormente se colocan en el horno de convección forzada a $150\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 30 min para eliminar restos de humedad. De manera paralela se lleva el asfalto hasta los $150\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ y cuando se encuentra fluido se retira del horno y se vierten $0,40\text{ g} \pm 0,05\text{ g}$ de asfalto sobre la cabeza de cada tornillo.

Cuando se tienen los tornillos preparados se llevan al horno de tiro forzado, donde permanecen 10 minutos a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ con el fin de alcanzar la temperatura de aplicación. En este punto se procede a retirar los tornillos uno a uno del horno y se van colocando de manera perpendicular sobre la superficie del agregado ejerciendo una presión firme hacia abajo. Se debe evitar girar el tornillo para impedir que ingrese aire al sistema. En este punto se drenan pequeños excesos de asfalto por los bordes de la cabeza del tornillo (ver Figura N° 6).



Figura N° 6. Muestras colocadas sobre el agregado.

Se pueden evaluar dos condiciones de la matriz asfalto-agregado, una seca y una húmeda. Para la condición seca se deja que el sistema se aclimate a condiciones de laboratorio durante 24 horas antes de ensayarla. Para el caso de condición humedad, la muestra se acondiciona durante una hora a temperatura ambiente ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$) y posteriormente se pasa a un baño de agua a una temperatura de $60\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$, donde es sumergida completamente, por un periodo de 24 horas; concluido este periodo se retiran las muestras del baño y se permite que se aclimaten a condiciones de laboratorio durante 2 horas antes de ensayarlas. No obstante, la norma no



específica en el acondicionamiento en húmedo. La escogencia del tiempo y temperatura se basa en la norma AASHTO T283.

Es necesario realizar una calibración de la razón de carga de presión del equipo. Se coloca talco en el empaque dentro del pistón y encima de este se pone el plato de reacción como se observa en la Figura N° 7. Además, en la figura es posible apreciar la posición de la prensa, que debe sujetar firmemente el conjunto plato-pistón. Seguidamente se selecciona dentro del software del equipo las dimensiones tanto del tornillo que se utilizara como el pistón, que en este caso son 20 mm y pistón F-4 respectivamente.



Figura N° 7. Plato de reacción sujetado sobre el pistón mediante una prensa.

Para la calibración como tal, se inicia aplicando presión al sistema mediante el equipo y se recopilan los datos de resistencia a la tracción contra tiempo, de estos datos se obtiene una gráfica a la cual se le realiza un ajuste de regresión lineal, con el cual se utiliza el valor de la pendiente. Dicha pendiente debe tener un valor fijo según las dimensiones de tornillo y pistón, para el caso del pistón F-4 la pendiente debe ser igual a 50 o muy cercano. Si el valor obtenido es muy distinto, se requiere ajustar la razón. Un ejemplo de curva de calibración se muestra en la Figura N° 8.

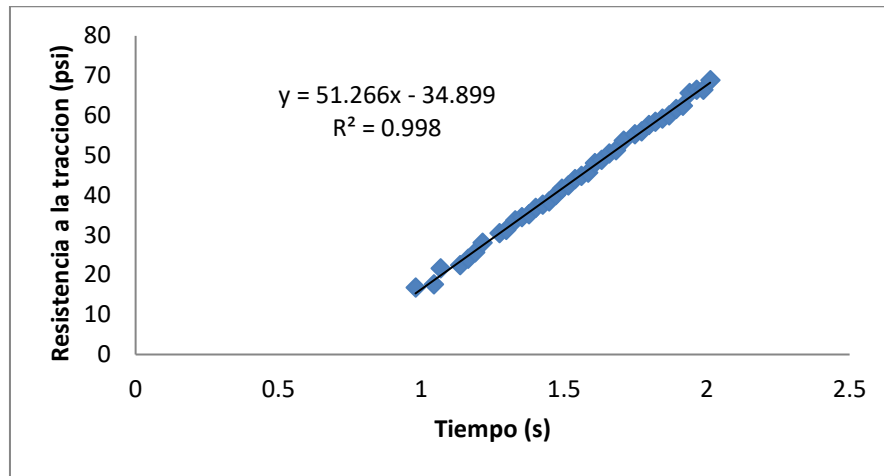


Figura N° 8. Curva de calibración de la razón de carga.

Al terminar la calibración con la razón de carga debidamente ajustada se procede a ensayar las muestras. Para esto se atornilla el pistón sobre la muestra por ser ensayada, tal como se muestra en la Figura N° 9. Posteriormente se sigue el mismo procedimiento de la calibración pero con una diferencia, se deja de suministrar aire una vez que la muestra ha fallado. Cuando esto ocurre se toma del software el valor máximo de resistencia a la tensión, a partir de este valor y haciendo uso de la ecuación (1) se obtiene el parámetro conocido como POTS (Pull-Off Tensile Strength), el cual se refiere a la resistencia a la tracción de arranque.

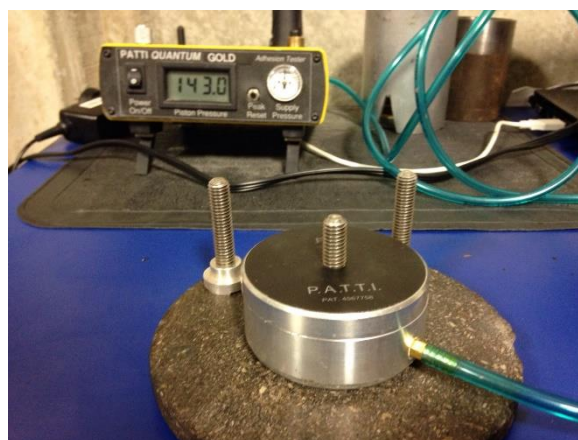


Figura N° 9. Configuración del equipo antes de comenzar el ensayo.



$$POTS = \frac{(BP * A_g) - C}{A_{PS}} \tag{1}$$

Donde:

A_g: área de contacto del empaque con el plato de reacción (mm²)

BP: presión en el punto de explosión (psi)

A_{PS}: área de la cabeza del tornillo (mm²)

C: constante del pistón

Este valor es de gran interés, puesto que se utiliza para el análisis de los resultados obtenidos. Un ejemplo del tratamiento de los resultados obtenidos se muestra en la Figura N° 10, donde se comparan valores POTS encontrados analizando diferentes agregados y asfaltos.

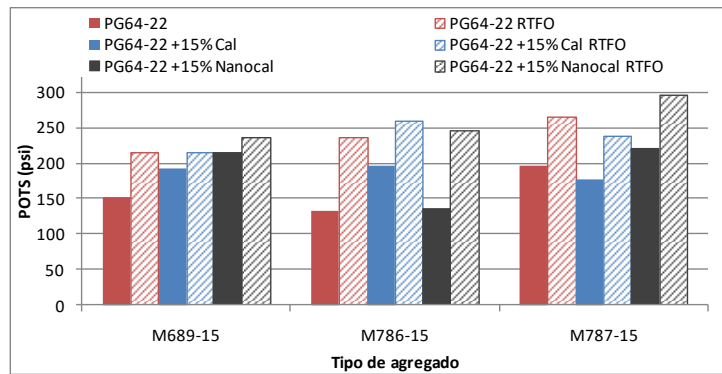


Figura N° 10. Comparación de valores POTS.

Por último, además de la recopilación de datos explicada anteriormente es importante registrar el mecanismo de fallo. Para esto se examina visualmente la superficie dejada por la muestra y se determina según sea dicha superficie si el fallo ocurrió ya sea por el mecanismo de adhesión o bien, por el de cohesión. Como ejemplo de este análisis visual se muestra la Figura N° 11.



Figura N° 11. Análisis visual de la superficie obtenida tras realizar el ensayo. Fallo por cohesión a la izquierda y fallo por adhesión a la derecha.

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

El microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés), se lleva a cabo mediante dos pares de bobinas localizadas entre las lentes del objetivo; uno de los pares desvía el haz en la dirección X hacia la muestra y el otro lo desvía en la dirección Y. El barrido es controlado mediante aplicación de una señal eléctrica a uno de los pares de las bobinas de barrido, de manera que el haz de electrones alcanza la muestra al lado del eje central del sistema de lentes. A su vez se varía en función del tiempo la señal eléctrica de este par de bobinas (esto es, la bobina X), el haz de electrones se mueve en una línea recta a lo largo de la muestra y entonces vuelve a su posición inicial (Renau 1994).

La versatilidad del microscopio electrónico de barrido para el estudio de sólidos proviene de la amplia variedad de señales que se generan cuando el haz de electrones interacciona con el sólido. Las interacciones de sólido con un haz de electrones se pueden dividir en dos categorías: interacciones elásticas que afectan a las trayectorias de los electrones en el haz sin que se alteren significativamente sus energías e interacciones inelásticas, que resultan de transferir al sólido una parte o toda la energía de los electrones (Renau 1994).

La microscopía electrónica de barrido proporciona información morfológica y topográfica sobre la superficie de los sólidos que son normalmente necesarias para entender el comportamiento de las superficies. Así, un análisis por microscopía electrónica es a menudo la primera etapa en el estudio de las propiedades de las superficies de un sólido. Dado que a su alta resolución (de 20 Å a 50 Å); otra característica importante es la apariencia tridimensional de la imagen de la muestra, resultado de su gran profundidad de foco (aproximadamente entre 100 y 1000 veces mayor que la



de un microscopio óptico a la misma magnificación). La gran profundidad de campo disponible en el SEM permite la obtención de imágenes estereoscópicas (Renau 1994).

La detección de elementos en la muestra mediante XRF acoplado en un SEM mejora la línea de fondo, la detección es extremadamente sensible, a niveles de ppm, picos mejor separados con alta exactitud (www.ixrf.com) (ver Figura N° 12).

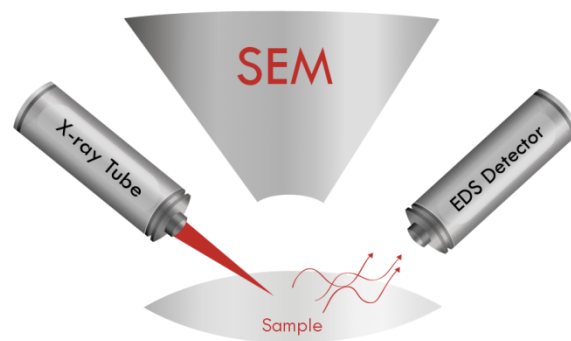


Figura N° 12. Sistema de detección elemental con XRF, Fuente ixrf.com.

2.4 Población-Muestra

El asfalto utilizado en este estudio corresponde a la muestra 0925-14 caracterizado como un asfalto PG64-22 (AC-30) obtenido de la Refinadora Costarricense de Petróleo (RECOPE). Corresponde al asfalto de uso común en el país. A manera de caracterización, es un asfalto rico en asfaltenos. Según la cromatografía de columna (ASTM 4124) las fracciones SARA del asfalto son: saturados ($7,3 \pm 0,3$) % m/m, aromáticos ($43,5 \pm 0,7$) % m/m, resinas ($33,5 \pm 0,8$) % m/m y asfaltenos ($16,6 \pm 0,5$) % m/m. El asfalto presenta un Índice de estabilidad coloidal de 0,3.

Para efectos del estudio, el asfalto se evaluó íntegramente, así como en sus componentes asfaltenos y máltenos. Los componentes de los máltenos también fueron evaluados independientemente: saturados, aromáticos y resinas. El análisis en los saturados se eliminó del esquema experimental debido a la baja viscosidad del mismo, lo que generó problemas en las mediciones.



2.5 Instrumentos de medición

Para los ensayos de adhesión se utilizó el equipo del ABS Patti Quantum gold modelo QG, y un goniometro RAME HART modelo 260F4.

La información de los resultados de Fluorescencia de rayos X y las imágenes SEM se tomaron de uno de los equipos de servicio del CIEMIC.

2.6 Recolección de datos

En las siguientes tablas y gráficos se presentan los resultados obtenidos.

2.6.1 Adhesión del asfalto (ABS PATTI).

Las pruebas de adhesión al ligante asfáltico se realizaron según la Norma en borrador AASHTO TP-91-11 “Método de ensayo normalizado para la determinación de la fuerza de unión del aglutinante asfáltico mediante el equipo de fuerza de unión del bitumen” (ABS por sus siglas en inglés). 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 la sección 2.3.5 de este documento. Los materiales utilizados para las pruebas en este apartado se encuentran identificados en la Tabla N° 1.

Tabla N° 1. 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 (2).

$$\text{Tasa de resistencia retenida} = \frac{\text{POTS}_{\text{Húmedo}}}{\text{POTS}_{\text{Seco}}} \quad (2)$$

Otra manera de cuantificar la pérdida en adhesividad es mediante la ecuación (3).

$$\text{Razón de pérdida de adhesión} = \frac{(\text{POTS}_{\text{Seco}} - \text{POTS}_{\text{Húmedo}})}{\text{POTS}_{\text{Seco}}} \quad (3)$$

En la Figura N° 13 se muestran los resultados de fuerza de tracción al arranque de los tornillos para la condición seca del agregado y en la figura N° 14 se encuentran los del acondicionamiento en húmedo. Con estos valores fue posible cuantificar la tasa de resistencia retenida al daño por humedad y la razón de pérdida de adhesión. En la Figura N° 15 y N° 16 respectivamente están los resultados relacionados con la formula (2) y (3).

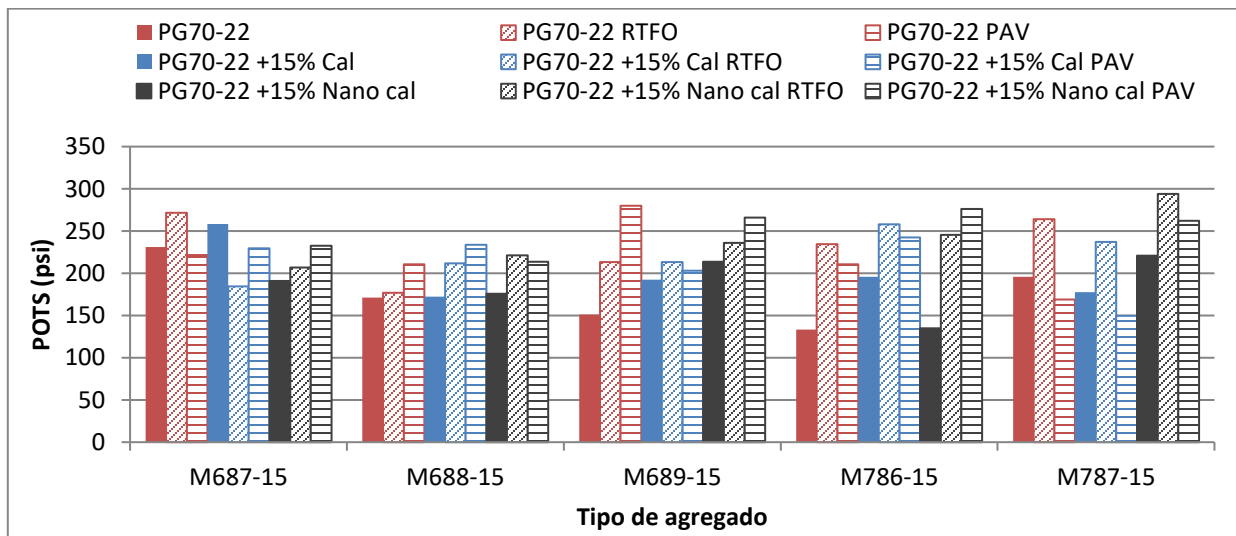


Figura N° 13. Capacidad a tracción por arranque (POTS) en condición seca.

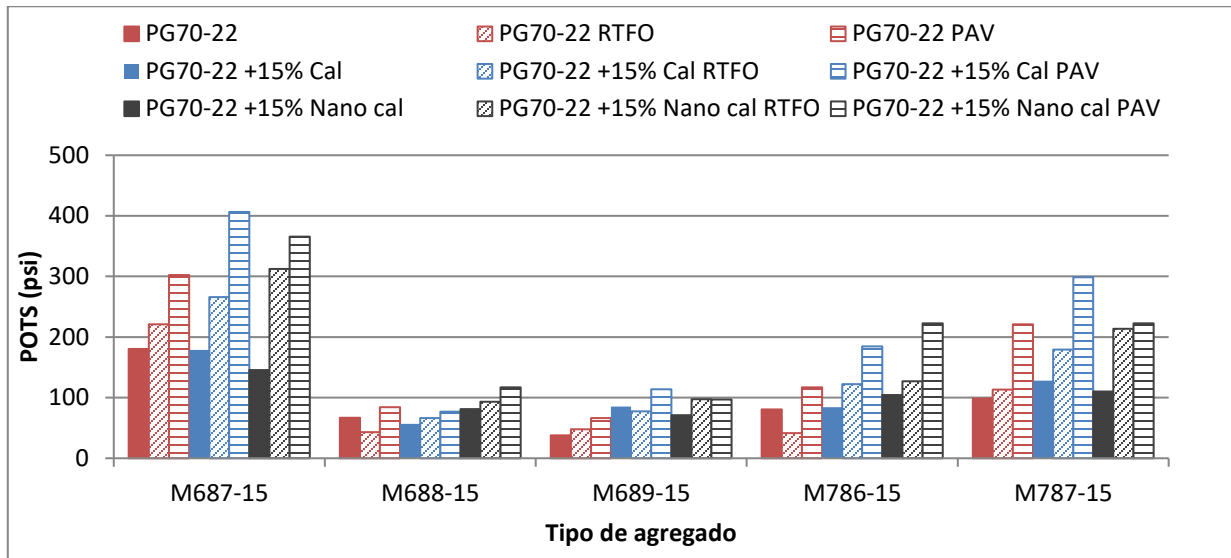


Figura N° 14. Capacidad a tracción por arranque (POTS) en condición húmeda.

De la Figura N° 15 es posible observar que en los agregados 688 y 689, ambos originarios del Caribe Central, hubo una disminución de más del 50 % de la resistencia a la tracción al someter el sistema a un acondicionamiento. Además, en todos los casos al adicionar nano-cal como modificante presentan una pequeña mejora respecto a adicionar cal comercial. Adicionalmente, se observa un cambio significativo de pérdida de adhesión en casi todas las rocas y en menor medida en la grava 687: entre mayor sea el valor obtenido de POTS mejor adherencia existe entre el sistema asfalto y la grava. En el caso de condición seca todos los agregados evidencian en mayor o menor magnitud de los POTS necesarios para romper la unión entre los materiales también mediante registro fotográfico es posible evidenciar el tipo de falla si por adhesión o cohesión. Un análisis más detallado de los resultados de estos análisis fue realizado por (Jimenez.M.J 2015).

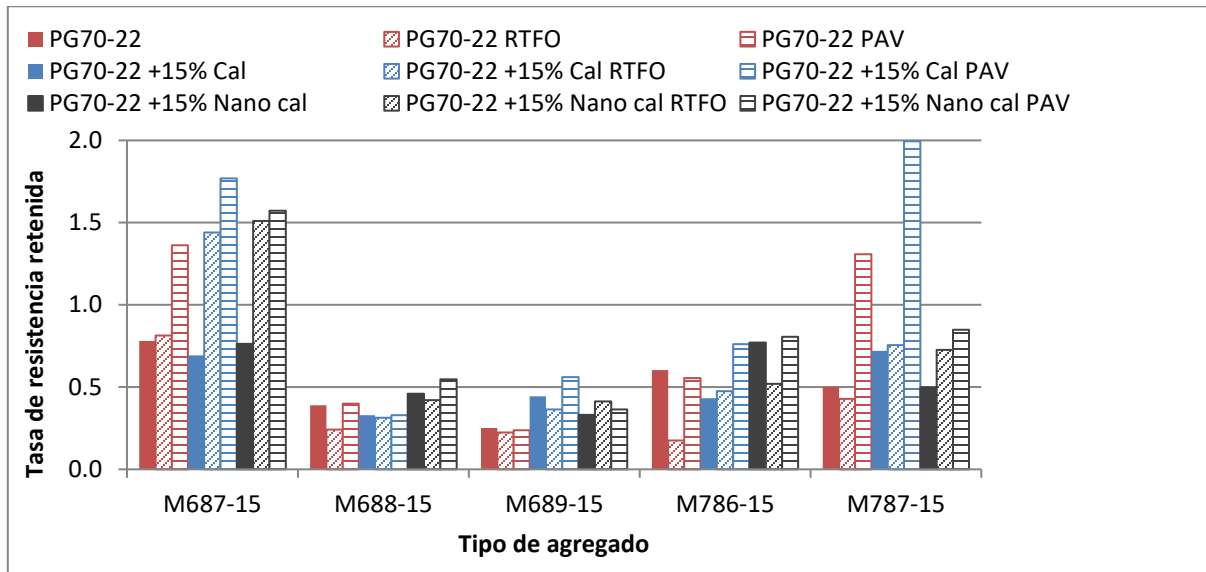


Figura N° 15. Tasa de resistencia retenida.

Se puede observar que diferentes materiales pueden resultar en resultados de POTS muy diferentes bajo condiciones secas. Sin embargo, el valor de POTS en sí no es necesariamente tan importante como cuán susceptible es el parámetro al considerar la influencia del agua. En la Figura N° 16 es interesante observar que la pérdida de adhesión no se relaciona necesariamente con el valor de POTS, es decir, un POTS más alto no significa que la pérdida de adhesión será menor. El efecto del agua sobre el enlace del material depende de la energía superficial del material, como se observará en la siguiente sección. El uso cal tiende también a reducir la pérdida de adherencia. Sin embargo, este no es siempre el caso (Aguiar 2016). Para los agregados estudiados el de mejores propiedades adhesivas con el asfalto prueba sería el 687 para las mediciones de la tasa de resistencia retenida y la razón de pérdida de adherencia (Jimenez.M.J 2015).

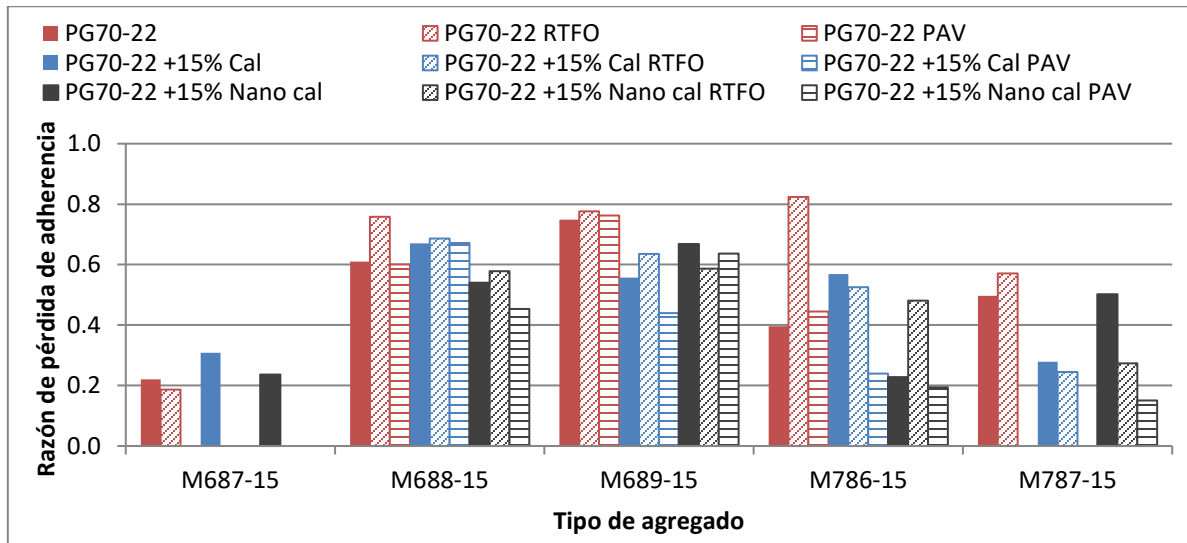


Figura N° 16. Razón de pérdida de adherencia.

2.6.2 Adhesión del asfalto (Goniometría)

Con este equipo es posible obtener el ángulo de contacto (derecho e izquierdo) 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). Lo que implica que materiales con mucha “afinidad química” (atracciones polares, interacciones no polares) generaran gotas extendidas y ángulos de contacto muy pequeños. En caso opuesto, poca afinidad química evidencia poca mojabilidad y ángulos de contacto grandes. 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



Tabla N° 2. Ejemplo de la base de datos de ángulos de contacto medidos para el asfalto PG70-22 acondicionado RTFO y RTFO+PAV y varios tipos de sustrato.

No.	Asfalto	Modificación	Agregado	Ángulo de contacto (°)	Envejecimiento	Temp. (°C)
1	1468-13	Ninguno	787-15	113.29	Ninguno	25
12	1468-13	Ninguno	787-15	127.59	RTFO	25
23	1468-13	Ninguno	787-15	137.53	PAV	25
30	1468-13	15% Cal	787-15	111.12	Ninguno	25
39	1468-13	15% Cal	787-15	143.08	RTFO	25
47	1468-13	15% Cal	787-15	120.82	PAV	25
57	1468-13	15% Nanocal	787-15	120.52	Ninguno	25
63	1468-13	Ninguno	786-15	114.52	Ninguno	25
77	1468-13	Ninguno	786-15	132.99	RTFO	25
87	1468-13	Ninguno	786-15	136.35	PAV	25
94	1468-13	15% Cal	786-15	107.5	Ninguno	25
104	1468-13	15% Cal	786-15	115.43	RTFO	25
110	1468-13	15% Cal	786-15	122.23	PAV	25
116	1468-13	15% Nanocal	786-15	125.73	Ninguno	25
123	1468-13	Ninguno	689-15	114.14	Ninguno	25
131	1468-13	Ninguno	689-15	139.25	RTFO	25
136	1468-13	Ninguno	689-15	134.34	PAV	25
146	1468-13	15% Cal	689-15	105.6	Ninguno	25
155	1468-13	15% Cal	689-15	139.37	RTFO	25
163	1468-13	15% Cal	689-15	120.82	PAV	25
175	1468-13	15% Nanocal	689-15	126.12	Ninguno	25
197	1468-13	Ninguno	688-15	132.63	RTFO	25
201	1468-13	Ninguno	688-15	105.87	PAV	25
214	1468-13	15% Cal	688-15	111.02	Ninguno	25

Los resultados obtenidos evidencian que en realidad no existe mucha afinidad química con los agregados utilizados. No obstante, se debe considerar el efecto de la acidez del asfalto y mediciones en condiciones de temperatura más altas. Es de esperar que aunque la gota de asfalto cae por gravedad desde una altura de 2.54 cm y se encuentra a 165 °C esta se enfría muy rápido al contacto con el sustrato: todos los ángulos son mayores a 100° e inclusive entre más oxidado se encuentre el amaterial, el ángulo tiende a incrementarse un poco más. Otro factor importante es



considerar la mineralogía del agregado. Un análisis más detallado de los resultados de estos análisis fue realizado por (Jimenez.M.J 2015).

2.6.3 Adhesión del asfalto (Goniometría) cálculo de la Energía superficial libre ESL mediante el uso de ángulos de contacto medidos en el goniómetro.

Para obtener la ESL a partir del ángulo de contacto entre un líquido y un sustrato, se utilizan 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, 2013). Por medio de la ecuación propuesta por Van Oss (1988), es posible relacionar las variables descritas anteriormente mediante la siguiente expresión matemática (4).

$$\gamma_L^{Tot} (1 + \cos\theta) = \left(2\sqrt{\gamma_L^{LW}}\right) x_1 + (2\sqrt{\gamma_L^-}) x_2 + \left(2\sqrt{\gamma_L^+}\right) x_3 \quad (4)$$

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 (5) describe la energía superficial libre total en el sistema.

$$\gamma^{TOT} = \gamma^{LW} + \gamma^{AB} \quad (5)$$

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 acido-base de la energía superficial (unidades: FL/L²)

Según Cheng *et al.* (2002), las interacciones ácido-base se pueden calcular cuantitativamente mediante la ecuación (6).

$$\gamma^{AB} = 2\sqrt{\gamma^+ \gamma^-} \quad (6)$$

Al sustituir la ecuación (6) en la (5) se obtiene la siguiente:



$$\gamma^{\text{TOT}} = \gamma^{\text{LW}} + 2\sqrt{\gamma^+\gamma^-} \quad (7)$$

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

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

En la ecuación (4) 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 (4) se crea un sistema de ecuaciones con el cual es posible encontrar los valores de ESL para los sustratos utilizados $\gamma_{L_S}^{-\text{LW}}, \gamma_{L_S}^{+}, \gamma_{L_S}^{+}$.

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 (8). (Cheng 2002)

$$W_{AA} = -\Delta G_a^c = 2\sqrt{\gamma^{\text{TOT}}} \quad (8)$$

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 (9). 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 & Bhasin, 2006)

$$W_{AB} = -\Delta G_{ab}^{as} = 2\sqrt{\gamma_a^{\text{LW}}\gamma_b^{\text{LW}}} + 2\sqrt{\gamma_a^+\gamma_b^-} + 2\sqrt{\gamma_a^-\gamma_b^+} \quad (9)$$

La pérdida de adherencia o reducción 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 (10), donde los subíndices a , b y w hacen referencia a agregado, ligante asfáltico y agua respectivamente (Little & Bhasin, 2006).



$$W_{ABW}^{wet} = \Delta G_{abw}^{abs\ wet} = \gamma_{aw} + \gamma_{bw} - \gamma_{ab} \quad (10)$$

Para resolver la ecuación (10) y encontrar la energía superficial libre entre dos materiales “i” y “j” se utiliza la ecuación (11) el super índice abs indica energía libre absoluta.

$$\gamma_{ij} = \gamma_i + \gamma_j - 2\sqrt{\gamma_i^{LW}\gamma_j^{LW}} - 2\sqrt{\gamma_i^+\gamma_j^-} - 2\sqrt{\gamma_i^-\gamma_j^+} \quad (11)$$

Con los términos de las ecuaciones (8), (9) y (10) 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 & Bhasin, 2006).

$$ER_1 = \left| \frac{W_{AB}}{W_{ABW}^{wet}} \right| \quad (12)$$

$$ER_2 = \left| \frac{W_{AB} - W_{AA}}{W_{ABW}^{wet}} \right| \quad (13)$$

En las Tablas N° 3 y N° 4 se encuentran calculados los valores de las componentes de ESL para los asfaltos y los agregados utilizados en las pruebas, con esta información es posible calcular el trabajo de adhesión y de cohesión relacionado con las interacciones agregado-asfalto.

Tabla N° 3. Componentes de energía superficial libre de los asfaltos y su W_{AA} respectivo.

Tipo de asfalto	γ^{LW}	γ^+	γ^-	γ^{Tot}	γ^{AB}	Trabajo de cohesión (W_{AA})
PG70-22	14.29	8.50	0.37	17.86	3.56	35.71
PG70-22 RTFO	13.70	8.41	0.48	17.70	4.00	35.39
PG70-22 PAV	14.27	8.15	0.39	17.85	3.58	35.71
PG70-22 + 15% Cal	16.72	11.02	0.03	17.82	1.10	35.64
PG70-22+15% Cal RTFO	14.15	8.80	0.43	18.06	3.91	36.13



PG70-22+15% Cal PAV	13.53	9.02	0.47	17.63	4.10	35.26
PG70-22 + 15% Nanocal	13.53	10.74	0.31	17.18	3.65	34.36
PG70-22+15% Nanocal RTFO	9.84	13.02	0.65	15.67	5.83	31.34
PG70-22+15% Nanocal PAV	4.44	13.17	2.75	16.48	12.04	32.96

Tabla N° 4. Componentes de energía superficial libre de los agregados.

Tipo de agregado	γ^{LW}	γ^+	γ	γ^{Tot}	γ^{AB}
M687-15	14.13	16.68	1.87	25.29	11.16
M688-15	11.93	23.22	1.49	23.71	11.78
M689-15	9.89	26.56	1.98	24.38	14.50
M786-15	1.66	22.88	9.15	30.59	28.94
M787-15	21.38	37.87	0.01	22.65	1.27

De acuerdo con las componentes de energía superficial presentes en los agregados: el componente no polar (γ^{LW}) es el que predomina en la mayoría. Únicamente en las muestras 689 y 786 la componente polar (γ^{AB}) es la principal. Esto es esencial para describir el tipo de interacción que ocurre con el ligante, pues no se cuenta con información química de los agregados solo su clasificación básica por tipo.

Una reducción en el trabajo de cohesión implica que se necesita menos trabajo externo para que se genere agrietamiento, sin embargo, también implica una reducción en la ESL lo que permite un mejor recubrimiento del ligante en la superficie del agregado, lo cual mejora la adhesión (Aguar 2016).

De acuerdo con el trabajo de adhesión es posible ver que el sustrato que tiene una sensibilidad más baja hacia el daño por humedad se presenta en el agregado del Pacífico Sur (787), ya que el W_{AB} es mayor como se observa en la Figura N° 17.

Entre mayor sea la magnitud de W_{ABW}^{wet} , mayor será el potencial termodinámico que hace que el agua desplace al ligante en la interfaz asfalto-agregado. Por lo tanto, se espera que esta cantidad sea lo menor posible. En la Figura N° 18 se observan los valores de pérdida de adherencia



(W_{ABW}^{wet}). El agregado que presenta la condición óptima es el 787: esta muestra viene del río General en el Pacífico Sur, el cual se conoce que ha tenido un buen comportamiento en lo que respecta a daño por humedad (Jimenez.M.J 2015).

La ecuación (12) está basada en la hipótesis de que la sensibilidad a la humedad de una mezcla asfáltica es directamente proporcional a la fuerza de enlace adhesivo e inversamente proporcional a la pérdida de adherencia. Sin embargo, esta no toma en cuenta la mojabilidad del agregado (Little & Bhasin, 2006). Por lo tanto, en la figura N° 19 se buscan valores mayores de ER_1 , como el del agregado 787 (Jimenez.M.J 2015).

La razón de energía ER_2 es un parámetro que toma en cuenta la mojabilidad del agregado y al igual que el ER_1 entre mayor sea, indica que el sustrato tiene una mejor resistencia al fenómeno del daño por humedad. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura N° 20.

Con este parámetro se observa que hay una mejora al adicionar el relleno mineral, ya sea cal o nano cal con respecto al ligante sin relleno. El agregado 787 es consistente en todos los casos en que presenta una buena resistencia al daño por humedad y también que en el envejecimiento con RTFO resulta en un aumento en la razón de energía. Las muestras de agregado que tienen los valores menores de ER_2 son el 687 y el 786, del Valle Central y Pacífico Sur respectivamente.

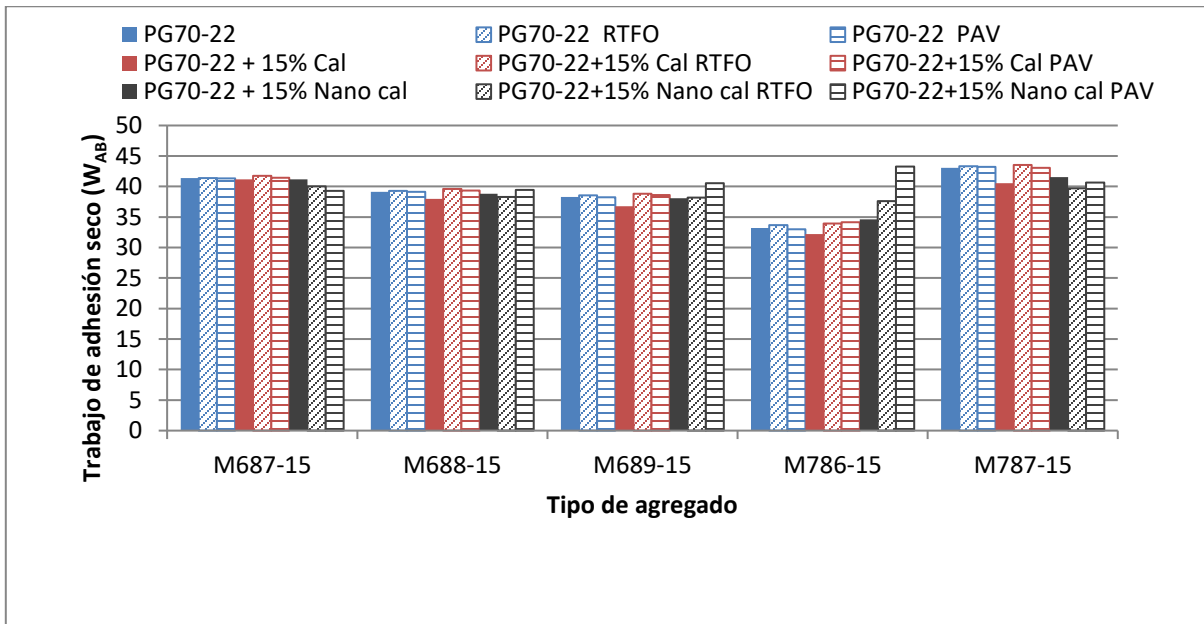


Figura N° 17. Gráfico del trabajo de adhesión seco para cada combinación asfalto-agregado

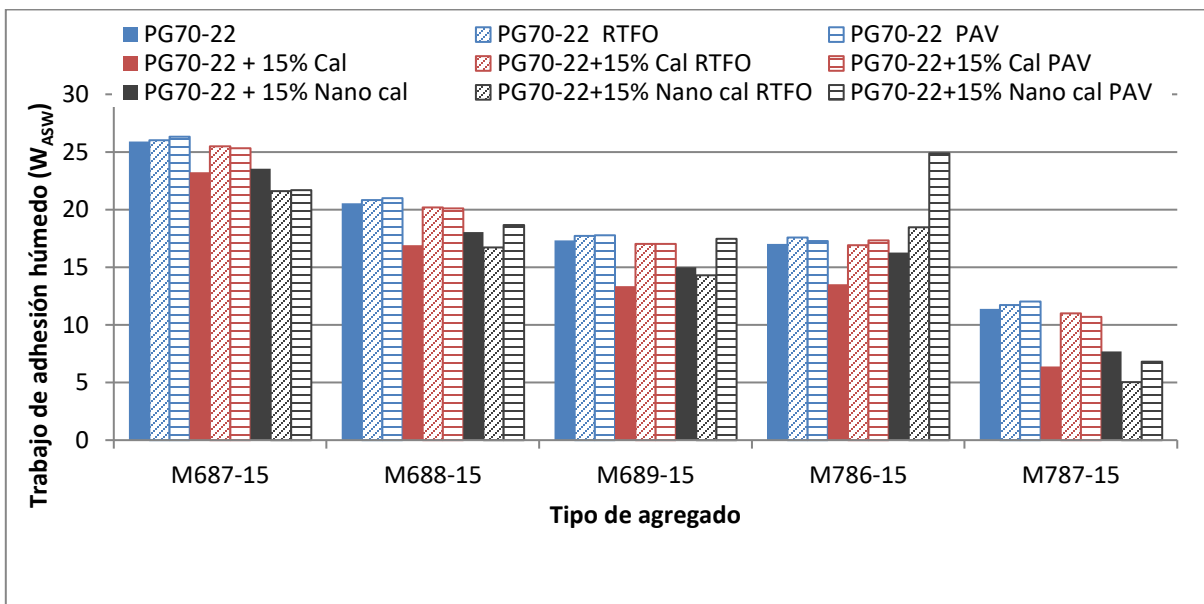


Figura N° 18. Gráfico del trabajo de adhesión húmedo para cada combinación asfalto-agregado.

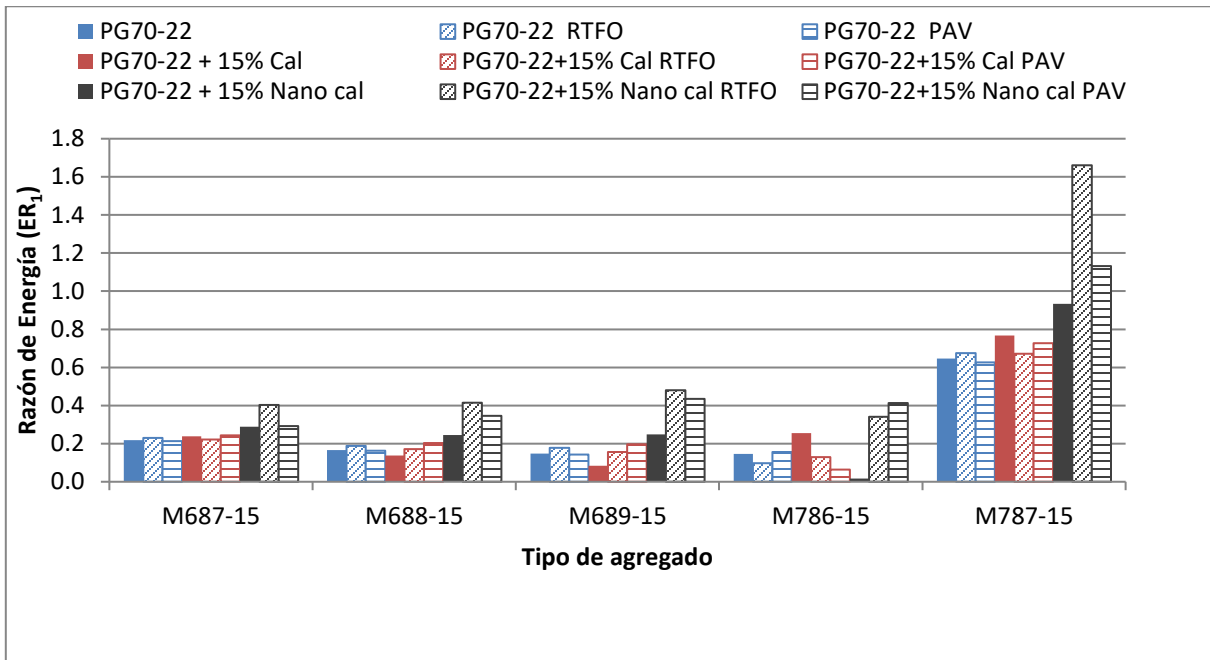


Figura N° 19. Razón de energía ER₁ para cada combinación asfalto-agregado.

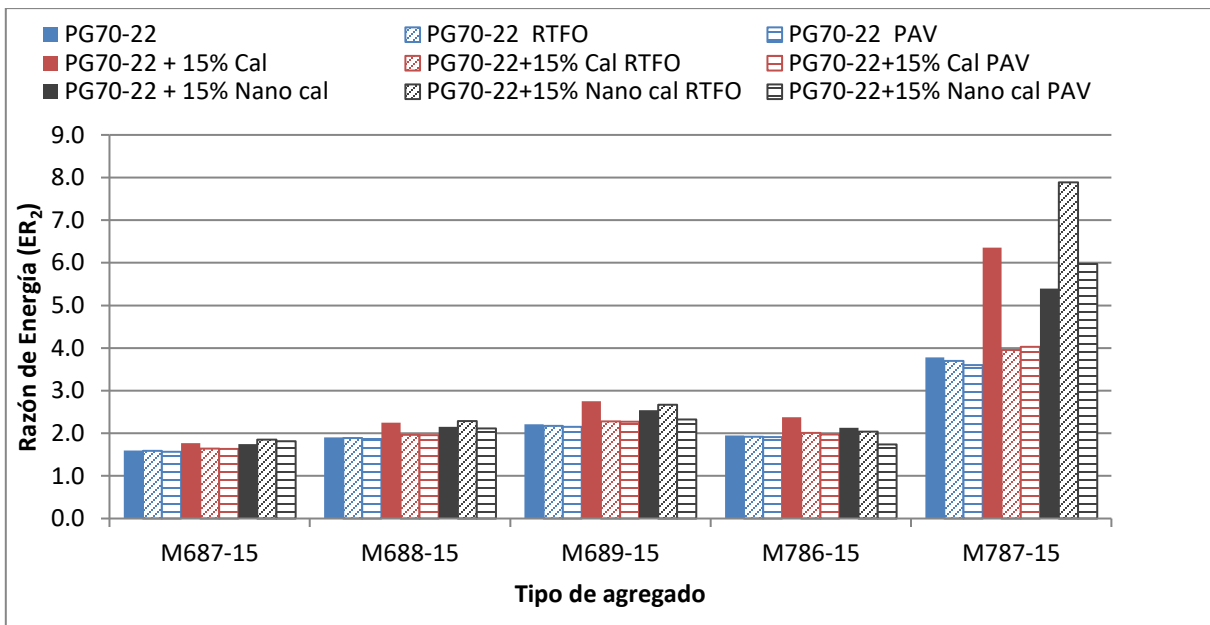


Figura N° 20. Razón de energía ER₂ para cada combinación asfalto-agregado.

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

Esta técnica viene a complementar la información sobre del asfalto. El asfalto, en su 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 y azufre presentes y su concentración aparente en el asfalto y sus fracciones. Las Figuras N° 21 y N° 22 son ejemplos de dichos espectros.

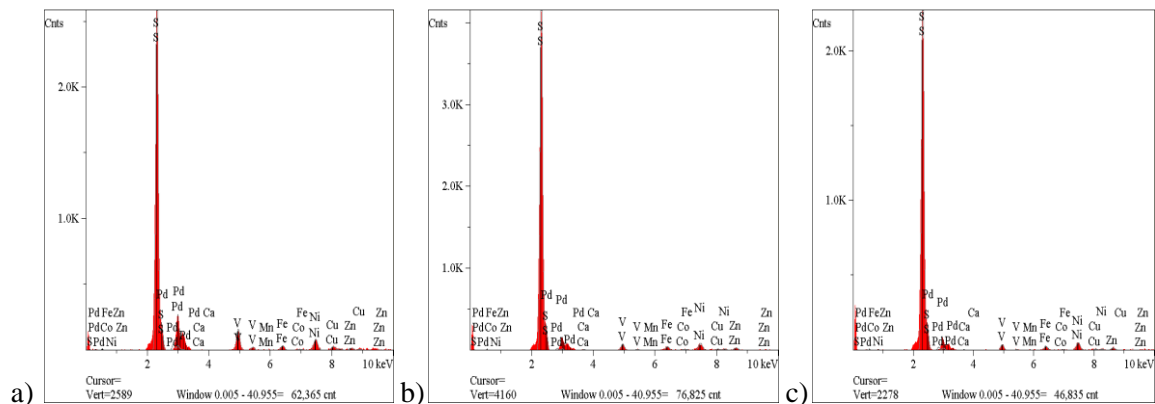


Figura N° 21 Espectros de análisis elemental por SEM-XRF a) PG-64-22 b) RTFO c) RTFO+PAV.

Estos espectros de prueba indican que no hay cambios muy importantes en la composición elemental: los espectros son muy similares. La Figura N° 21 muestra el asfalto y sus respectivos acondicionamientos básicos de RTFO y RTFO + PAV, el resultado del cálculo de integración en las Tablas N° 5 y N° 6.



Tabla N° 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					RTFO			RTFO + PAV		
Elem	Linea	Inten. (c/s)	Conc.	Uds.	Intens. (c/s)	Conc.	Uds.	Intens. (c/s)	Conc.	Uds.
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
Totales		100.000		% peso	100.000		% peso	100.000		% peso

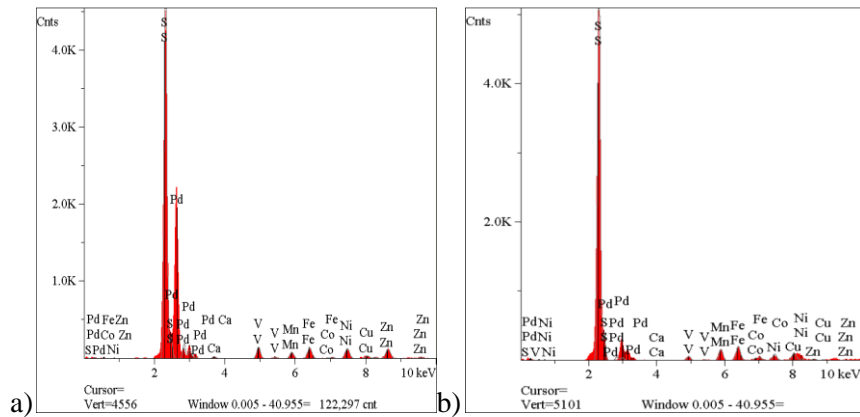


Figura N°22 Espectros de análisis elemental a) PG-64-22 asfatenos b) PG64-22 maltenos.



De la misma manera se evalúa la muestra del PG64-22 separada por cromatografía en asfaltenos y maltenos. En la Figura N° 22 y Tabla N° 6 se presentan los resultados.

Tabla N° 6. 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				
Elem	Linea	Inten. (c/s)	Conc.	Uds.	Elem	Linea	Inten. (c/s)	Conc.	Uds.
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 lo 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 del método de integración aplicado y del rango o delimitación de los picos.

3. RESULTADOS

3.1 Adhesión del asfalto (ABS -PATTI)

Los resultados reportados son parte de una investigación más grande y ambiciosa denominada megaproyecto de en área de oxidación de asfaltos, B5A42 “Estudio del proceso físico químico de la oxidación y su incidencia en el daño por humedad de asfaltos”, donde hasta el momento se han



impresionado algunas pruebas que puedan evidenciar el comportamiento micromecánico de los ligantes asfálticos utilizados en la construcción de carreteras.

En esta sección del documento se logra determinar que el comportamiento adhesivo del asfalto en un sustrato mineral depende de la naturaleza química y de sus posibles interacciones que por conveniencia serán denominadas como “posible afinidad química entre los materiales”: muy parecido al enunciado de “igual disuelve a igual” pero en el contexto de “buenas interacciones a nivel superficial” estarán relacionadas por su naturaleza química especialmente sus interacciones no polares, considerando también la contribución de las interacciones polares (Aguiar 2016).

Bajo esa condición valores altos de POTS a una determinada temperatura indican buena afinidad entre el líquido de prueba y el sustrato debido a que se requiere más energía para separarlos. En la Figura N° 39 y N° 40 se muestran los resultados en condición seca y húmeda: es claro que el agua juega un papel muy importante (daño por humedad) separando el asfalto de la piedra y se obtiene valores en POTS considerablemente más bajos especialmente en la muestra 688 y 689. Los valores de tasa de resistencia retenida y la razón de pérdida de adherencia en las Figuras N° 41 y N° 42 evidencian la razón del porqué del comportamiento con valores numéricos.

3.2 Goniometría.

Se realiza el mismo tipo de análisis e interpretación de datos que en la sección 3.6 pero bajo un principio de medición distinto: entre menor sea la magnitud del ángulo de contacto mayor es la mojabilidad y por lo tanto mejores las interacciones entre los dos materiales en estudio, en términos de recubrimiento. Cualitativamente es posible indicar cual asfalto es más afín químicamente a un determinado agregado como se muestra en la Tabla N° 4 donde hay un extracto de los ángulos de contacto medidos para el asfalto y este modificado con materiales utilizados como relleno para prevenir el daño por humedad. De esta forma es posible determinar cuál es la mejor combinación preventiva a este problema. El asfalto modificado con 15 % de cal en el sustrato 787 muestra el ángulo más grande de todos los datos reportados con un valor máximo de 143.1° y como caso opuesto el asfalto original con el sustrato 689 con un ángulo de 105.6°.



Además, en la siguiente sección se analiza una extensión a los datos de goniometría para calcular la energía superficial libre mencionada en la sección 2.6.8 y de esta forma el trabajo de adhesión y el trabajo de cohesión si fuera necesario.

3.3 Cálculo del trabajo de adhesión.

Parte de los resultados fueron analizados en la sección 2.6.8, donde es posible trabajar con información físico química para obtener información de adhesión por ser una propiedad intrínseca de todos los materiales.

Según los resultados obtenidos, la componente de mayor importancia es la dispersiva influenciada por las fuerzas de Van der Waals, representando las interacciones no polares. Bajo esa condición es posible indicar que la adhesión entre el asfalto y los agregados en gran medida es dispersiva (donde la influencia principal del comportamiento es por fuerzas de Van der Waals).

La razón de energía ER2 es un parámetro que toma en cuenta la mojabilidad del agregado y al igual que el ER1 entre mayor sea, indica que el sustrato tiene una mejor resistencia al fenómeno del daño por humedad. El agregado 787 sería el más susceptible a daño por humedad y el 687 el que tiene menos susceptible al daño por humedad, esta información concuerda con el ensayo de ABS.

3.4 Fluorescencia de rayos X (SEM –XRF)

Los resultados de los espectros atómicos quedan sujetos a interpretación. La forma en la que se cuantifican debe ser normalizada, ya que al considerar solo los picos de interés no es posible comparar en términos de abundancia o concentración. Adicionalmente, para obtener conclusiones entre diferentes asfaltos es necesario medir bajo las mismas condiciones, buscar los mismos elementos de interés y quizás normalizar la concentración, de esta forma es posible obtener repetibilidad en los resultados y comparar entre diferentes fuentes de asfaltos y diferentes fracciones cromatografías de los asfaltos.



4. DISCUSIÓN

4.1 Valoración de Resultados y Conclusiones

Se corroboró que los asfáltenos aportan considerablemente mayor rigidez al asfalto que los componentes polares en los máltenos. Sin embargo, se evidenció que, bajo rangos de operación típicas, las estructuras cristalinas de los asfáltenos aportan muy poca adhesividad al asfalto; caso contrario es el de los máltenos. Por su parte, los máltenos también evidencian variabilidad en cuanto a rigidez y adhesividad. Se observó que los componentes más adhesivos son los aromáticos, seguidos por las resinas. En términos de rigidez, los componentes de mayor polaridad en los máltenos (resinas) son los que aportaron mayor rigidez después de los asfáltenos.

Las pruebas de ABS en el equipo PATTI, permitieron 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, con los ángulos 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.

Los resultados de XRF están actualmente en estudio, en aras de definir la mejor forma de interpretación. En principio el análisis elemental es una realidad en un ensayo de 5 minutos y las imágenes del SEM están en proceso considerando que algunas se deforman durante la lectura debido al calor generado por la corriente de electrones obligando a bajar el voltaje y por lo tanto perdiendo resolución en la imagen. Se está incluyendo la fracción de máltenos y asfáltenos en busca de la composición elemental, de los órgano-metálicos presentes en el ligante asfáltico.

El enfoque principal fue la interpretación del comportamiento de la adhesión y rigidez y explicar mediante información química el desempeño del ligante. Para este propósito, el asfalto es 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.

LM-PI-UMP-059-R2	Fecha de emisión: 31 de enero de 2017	Página 42 de 48
------------------	---------------------------------------	-----------------



Se partió de un ligante asfáltico clasificado para fines prácticos como un AC-30 y este mismo clasificado por grado de desempeño como PG64-22 o PG70-22. Estos dos asfaltos no son tan diferentes ya que los rangos de la especificación son de 6 °C. Partiendo del principio de trabajar con asfaltos típicos utilizados en Costa Rica, con características similares y haciendo uso de agregados típicos utilizado para el mismo fin se consideran la información útil de cada ensayo.

Los resultados de PFM indican la presencia de una componente de alta rigidez relacionada con los asfaltenos posiblemente debido a que son cristales rígidos. Adicionalmente, existe una componente importante de rigidez en la fracción malténica del asfalto. En este caso pues las resinas también son cristalinas. Conforme se envejece el asfalto, este se torna más rígido debido a la pérdida de componentes livianos del ligante. Actualmente se considera que el equilibrio químico del asfalto es debido a su solubilidad según la teoría termodinámica del equilibrio del asfalto, otros lo considerado como un coloide aparente donde los asfaltenos se dispersan debido a su solubilidad en los maltenos, la fracción adhesiva de los asfaltos. Para el acondicionamiento más severo RTFO+ PAV incrementa también la magnitud de la adhesión conforme aumenta la rigidez. Esto explica porque el asfalto envejecido es más adhesivo pero con alta tendencia a agrietarse.

El FTIR es muy claro en los resultados: las bandas relacionadas con carbonilos, incremento de sulfoxidos y presencia de algunos grupos hidroxilos son debidos a la oxidación. Entre mayor sea la oxidación, mayor será la intensidad de las bandas relacionadas con los grupos funcionales mencionados.

La información resultante del TGA es poco útil para fines de oxidación, pero podría indicar la presencia de agua en los asfaltos oxidados dentro de los primeros 180 °C del termograma: distinguir entre las pérdida en las fracciones del asfalto tiende a ser una tarea difícil. Seguirá siendo muy importante para evidenciar la descomposición o la resistencia térmica de los materiales para ser mezclados con asfalto a temperaturas altas, y un análisis preliminar de la perdida de componentes de las fracciones SARA del asfalto.

Por otra parte, la información que proviene del DSC indica crecimiento de las entalpías de cristalización conforme el ligante asfáltico se envejece. Lo anterior implica rigidización del



material, lo cual concuerda muy bien con la información del PFM. Sin embargo, esta técnica da poca o nula información sobre adhesión.

Para evaluar la adhesión se considera la compatibilidad del asfalto con agregados como ocurre en condiciones normales. Se considera el agregado como un “sustrato” de mayor tamaño del usual para poder analizar el comportamiento a nivel micro. Mediante el ensayo de ABS es posible diferenciar cual agregado es más afín químicamente al asfalto, determinando el valor de los POTS. Entre mayor sea el valor mejor adhesión tiene y por lo tanto recubriría mejor, y sería teóricamente menos susceptible a que ingrese el agua, o que la mezcla asfáltica se suelte entre sí. Adicionalmente es muy conveniente trabajar una condición seca y otra húmeda para obtener información relacionada con el daño por humedad. Es necesario utilizar varios tipos de agregados o sustratos, y conviene realizar pruebas con asfaltos modificados para obtener las mejores combinaciones asfalto-agregados. Finalmente, como base de datos queda un registro fotográfico del tipo de daño durante la falla, esta se debe relacionar con el valor respectivo de POTS obtenido.

Un método relacionado directamente con el ABS es la obtención de los ángulos de contacto con el goniómetro. Este además de indicar cuales agregados son más afines al asfalto de prueba, con un poco de trabajo matemático es posible calcular la información de ESL, la cual es una propiedad intrínseca del material y finalmente se puede obtener el trabajo de adhesión o el trabajo de cohesión del material. De la misma manera que en el ensayo del ABS conviene analizar varios tipos de agregados y varios tipos de asfaltos para obtener conclusiones sobre la mejor combinación agregado-asfalto.

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 es más 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.

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 unos compuestos órgano metálicos de la familia



de las porfirinas, las cuales por polaridad se asocian bien con los asfaltenos y las resinas. Adicionalmente, estos componentes son parte de la fracción cristalina del asfalto lo que implica que participan en la rigidez del mismo.

Finalmente, según el cronograma del proyecto, para el año 2017 se presentará el informe final con todos los datos generados durante el desarrollo de la investigación. Adicionalmente está pendiente trabajar con el asfalto modificado.

4.2 Estudios Futuros

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

- 1) Concluir con los objetivos considerando Goniometría, ABS, SEM-XRF, y estudios de TGA y DSC de las fases SARA individuales evaluando específicamente saturados, aromáticos nafténicos y aromáticos polares.
- 2) Seleccionar un polímero modificador tipo SBR y otro SBS para modificar el asfalto PG64-22 y realizar las pruebas relacionadas con micro-mecánica y Goniometría y ABS.
- 3) Posterior a la evaluación total de resultados es conveniente hacer un pan de evaluación o metodología abreviada y evaluar otros asfaltos para demostrar tendencias y verificar los hallazgos encontrados.

5. BIBLIOGRAFÍA

Aguiar, J. P., Salazar, J., Bonilla, V., Rodriguez, E., Leiva, F., Loria, L. «Morphological Analysis of Asphalt Phases using AFM.» *Road Materials and Pavements Design*, Vol. 16, 2015: 138-152.

Aguiar, J.P., et.all. «Adhesive Properties of Asphalt and Aggregates in Tropical Climates.» *TRB*, 2016: 3-13.

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

—. *The Asphalt Handbook (MS 4)*. 7. Lexington, Kentucky: Asphalt Institute, 2007.

LM-PI-UMP-059-R2	Fecha de emisión: 31 de enero de 2017	Página 45 de 48
------------------	---------------------------------------	-----------------



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.

Cheng, D., Little, D. N., Lytton, R. L. & Holste, J. C. *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, Carl. *Contact Angle Made Easy*. Primera. New Jersey, 2013.

Conesa Ferrer, Juan Antonio. «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).

Corbett, L. W. «Composition of Asphalt Based on Generic Fractionation Using Solvent Deasphalteneing, Elution-Absorption Chromatography and Densitometric 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.

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

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 et al. «Atomic Force Microscopy to Characterize the Healing Potential of Asphaltic Materials.» Editado por Dr. Víctor Bellitto. 23 de 03 de 2012. <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 agging on Rheological, Chemical and Thermodynamic Properties of Asphalt Components.» *Submitted to the 93th Annual Meeting of the Transportation Research Board*, 2013.

Little, Dallas N, y Amit 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 Mayorga, Obdulio. *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).

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

Moraes, R., Velasquez, R., Bahia, H. U. «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.

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.

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

Rodríguez Crespo, Gema. «Microscopía de Fuerza Atómica.» *Ciclo de conoce ICTP*. 2013. 38.

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



UNIVERSIDAD DE
COSTA RICA



LABORATORIO NACIONAL
DE MATERIALES Y MODELOS ESTRUCTURALES

Sánchez Granados, Luis. *Universidad de Córdoba*. 06 de 06 de 2005.
www.uco.es/~iq2sagrl/TranspTema9.pdf (último acceso: 15 de 03 de 2014).

Serrano Martínez, José Luis. «Universidad Politécnica de Cartagena.» 09 de 10 de 2007.
www.upct.es/~minaees/espectroscopia_infrarroja.pd (último acceso: 14 de 03 de 15).

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

Van Oss, C. J., Chaudhury, M. K., 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 Rodríguez, Fernando. *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.