

**UNIVERSIDAD DE COSTA RICA
SISTEMA DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

**EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA AL DAÑO POR HUMEDAD
Y DESEMPEÑO DE ASFALTO MODIFICADO CON NANOSÍLICA,
DIATOMITA Y DIATOMITA HIDRÓFOBA**

**Tesis sometida a la consideración de la Comisión del Programa de
Estudios de Posgrado en Química para optar al grado y título de
Maestría Académica en Química**

ALEJANDRA BALDI SEVILLA

**Ciudad Universitaria Rodrigo Facio, Costa Rica
2015**

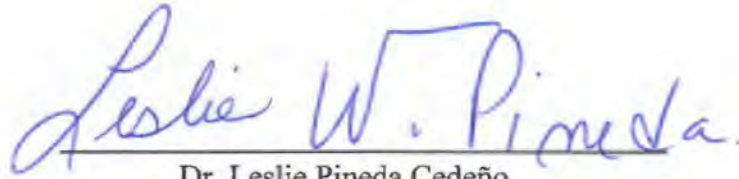
Dedicatoria

Este trabajo está dedicado a mi madre Ghiselle, a mi madrina Carmen y a mi tía Claudia. Gracias a su amor, dedicación y entrega he crecido en todo sentido y soy quien soy. Las amo infinitamente.

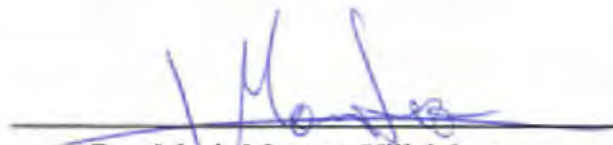
Agradecimientos

A mi familia. A la Dra. Mavis Montero, al Dr. Luis Guillermo Lorfa y al Dr. José Pablo Aguiar, por el apoyo y dedicación a este trabajo. A mis compañeros y compañeras. A la Universidad de Costa Rica y al Sistema de Estudios de Posgrado.

“Esta tesis fue aceptada por la Comisión del Programa de Estudios de Posgrado en el Lanamme de la Universidad de Costa Rica, como requisito parcial para optar al grado y título de la Maestría Académica en Química.”



Dr. Leslie Pineda Cedeño
**Representante de la Decana
Sistema de Estudios de Posgrado**



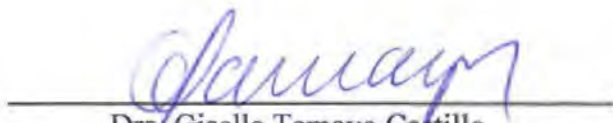
Dra. Mavis Montero Villalobos
Directora de Tesis



Dr. José Pablo Aguiar Moya
Asesor



Dr. Luis Guillermo Loría Salazar
Asesor



Dra. Giselle Tamayo Castillo
**Directora
Programa de Posgrado en Química**



Alejandra Baldi Sevilla
Candidata

Tabla de contenido

Resumen	vi
Lista de Tablas	vii
Lista de Figuras	viii
Definiciones	1
Capítulo 1: El asfalto: desempeño, caracterización y fallas mecánicas	2
1.1. Generalidades	3
1.2. Daños mecánicos comunes en una mezcla asfáltica.....	4
1.3. Deformación permanente.....	4
1.4. Agrietamiento	7
1.5. Daño por humedad.....	9
Referencias	16
Capítulo 2: Influencia de la polaridad del asfalto y del agregado en las características de adhesión en una mezcla asfáltica	20
Influence of asphalt binder and aggregate polarity on their interfacial adhesion characteristics in an asphalt mixture	22
1. Introduction.....	22
2. Background.....	24
2.1. Physicochemical properties of materials: Surface free energy (SFE).....	23
2.2. Chemical nature of materials and interfaces.....	24
3. Materials and Methods	26
3.1. Synthesis of hydrophobic diatoms	26
3.2. Characterization of additives	26
3.2.1. Infrared Spectra	26
3.2.2. Contact angle measurement.....	27
3.2.3. Thermal behavior.....	28
3.3. Characterization of asphalts and aggregates	29
4. Results and discussion	30
Conclusions	37
References.....	38
Capítulo 3: Influencia de la nanosilica y diatomita como aditivos en las propiedades fisicoquímicas y mecánicas del asfalto en dos niveles de envejecimiento	41
Influence of nanosilica and diatomite on the physicochemical and mechanical properties of binder at unaged and oxidized conditions	42
1. Introduction.....	42

2. Background.....	43
2.1. Surface Free Energy (SFE) of pavement materials.....	43
2.2. Rheological Characterization of binders.....	44
2.2.1. Rutting resistance characterization	44
2.2.2. Fatigue resistance characterization	45
3. Materials and Methods	45
3.1. Modification and aging of binder	45
3.2. Surface Free Energy (SFE) approach	45
3.3. Rheological characterization.....	46
4. Results and discussion	47
4.1. Evaluation of unaged asphalt binders.....	47
4.2. Evaluation of aged asphalt binders	52
5. Conclusions.....	55
References	56
Conclusiones	59
Anexo I. Ángulos de contacto de los asfaltos y los agregados.....	61
Anexo II. Muestra de cálculo para la obtención de la energía superficial del asfalto control a partir del ángulo de contacto	63
Anexo III. Muestra de cálculo para la obtención del trabajo de adhesión, del trabajo de desplazamiento y de la razón de energía (ER) de la interfaz asfalto control-caliza 1136	66
Anexo IV. Ensayos mecánicos realizados al asfalto modificado con diatomita hidrófoba ..	67
Anexo V. Difracción de Rayos X en polvo de las muestras de los agregados.....	68

Resumen

El asfalto es un material ampliamente utilizado en la pavimentación de carreteras, por lo que es sometido a condiciones que ponen a prueba continuamente su resistencia. Por ello, el asfalto resulta ser susceptible a numerosos mecanismos de falla, entre los cuales se encuentran la deformación permanente, el agrietamiento y el daño por humedad. Tales fallas tienen distintos orígenes y se dan en etapas diferentes de la vida útil del asfalto.

En la búsqueda de materiales resistentes ante la falla mecánica, se implementa la modificación con aditivos de distinta naturaleza, los cuales alteran las características reológicas y fisicoquímicas del material, de tal forma que se resuelvan diversas necesidades.

En la presente investigación se utilizó nanosilica, diatomita y diatomita hidrófoba como aditivos en el asfalto, con el objetivo de evaluar el efecto de cada uno sobre propiedades específicas del material, tales como la resistencia al daño por humedad, la resistencia a la deformación y la tendencia al agrietamiento.

La resistencia ante el daño por humedad se analizó a partir de la medición de la Energía Superficial (ES) tanto del asfalto como del agregado, mediante la cual fue posible caracterizar la calidad de la interfase formada entre estos dos materiales. El valor de la ES se obtuvo a partir de la medición de ángulos de contacto con un goniómetro. La goniometría es una técnica sencilla y rápida, mediante la cual se obtiene información sumamente relevante concerniente a la formación de interfaces. Por otro lado, la resistencia ante la deformación permanente y el agrietamiento se evaluó mediante ensayos reológicos, llevados a cabo en un reómetro dinámico de cortante, en el cual se simulan las condiciones de carga a las cuales es sometido el asfalto durante el tiempo de servicio.

Los resultados mostraron que la incorporación de estos materiales mejora la resistencia al daño por humedad del par asfalto-agregado y que la adhesión del par depende de las propiedades fisicoquímicas de ambos materiales. Los ensayos reológicos muestran que los asfaltos modificados tienen un comportamiento distinto de acuerdo al aditivo empleado, de los cuales la nanosilica produce el asfalto con mayor resistencia, tanto ante la deformación permanente como ante el agrietamiento.

Lista de Tablas

Tabla AI.1. Valores del ángulo de contacto promedio (ACP) formado entre el asfalto o agregado y el líquido de prueba	60
Tabla AII.1. Datos para la prueba de linealidad	62

Lista de Figuras

Fig. 1. Moléculas características de las fracciones del asfalto	4
Fig. 2. Aspecto típico de la deformación permanente en el pavimento	5
Fig. 3. Representación esquemática del ensayo MSCR (adaptado de D'Angelo, 2009).	6
Fig. 4. Aspecto de las grietas en la carpeta asfáltica	7
Fig. 5. Representación de una curva de fatiga de un ligante asfáltico	8
Fig. 6. Consecuencias del daño por humedad en mezclas asfálticas	10
Fig. 7. Implementación del goniómetro en la medición del ángulo de contacto entre el asfalto (superficie sólida) y un líquido de prueba	11
Fig. 8. Prueba de linealidad para la selección de los líquidos de prueba.	13
Fig. 9. Valores del parámetro ER de distintas combinaciones asfalto-agregado (adaptado de Bhasin et al., 2006).....	15
Fig. AII.1. Gráfico de $Y \cos \theta$ en función de Y para el asfalto control y los cinco líquidos de prueba.....	62
Fig. AII.2. Gráfico de $Y \cos \theta$ en función de Y para el asfalto control y tres líquidos de prueba	63
Fig. AIV.1. Curvas de fatiga para los asfaltos modificados con diatomita hidrófoba a distintos porcentajes.....	67
Fig. AV.1. Difracción de Rayos X en polvo del agregado Calizo 1136	68
Fig. AV.2. Difracción de Rayos X en polvo del agregado Calizo 1212	69
Fig. AV.3. Difracción de Rayos X en polvo del agregado Grava 1152.....	70
Fig. AV.4. Difracción de Rayos X en polvo del agregado Grava 1153	71

Definiciones

Hidrocarburo: Molécula compuesta por carbono e hidrógeno, únicamente.

Heteroátomo: Átomo diferente al carbono y al hidrógeno que está presente en una molécula orgánica.

Mezcla Asfáltica: mezcla formada al combinar agregados y asfalto, de forma que los primeros quedan cubiertos por una película continua del segundo. La mezcla asfáltica es utilizada en la superficie de rodamiento del pavimento, así como en capas interiores del mismo.

Agregado: material granular que puede ser grava o piedra triturada, empleado como esqueleto estructural de la mezcla asfáltica.

Mastic asfáltico: parte de la mezcla asfáltica constituida por asfalto y la porción fina (partículas de menos de 200 μ m de tamaño) del agregado.

Vacios: zonas incompactables de una mezcla asfáltica.

Durabilidad de una mezcla asfáltica: Resistencia de la mezcla asfáltica ante condiciones ambientales tales como cambios de temperatura, precipitaciones, radiación solar, ciclos de hielo-deshielo, entre otros.

Capítulo 1

El asfalto: desempeño, caracterización y fallas mecánicas

El asfalto es un material de amplio uso en la pavimentación de carreteras. A lo largo de su vida útil, es sometido a condiciones severas como una continua carga vehicular y la exposición a condiciones ambientales fluctuantes.

El conocimiento de las propiedades fundamentales del ligante asfáltico permite predecir la funcionalidad del mismo cuando éste es expuesto a las condiciones normales de servicio. El comportamiento reológico del asfalto determina la sensibilidad ante la falla mecánica de la mezcla asfáltica de la que forma parte. Así como las características fisicoquímicas del material determinan la calidad de la interfaz formada con el agregado. La comprensión de todas estas variables es clave en la búsqueda de los materiales adecuados para cada proyecto.

La modificación del asfalto con aditivos que mejoren su resistencia ante fallas comunes como el daño por humedad, la deformación permanente y el agrietamiento, es una realidad. Además, la aplicación y mejora continua de ensayos de caracterización de ligantes asfálticos, permiten ir más allá y diseñar materiales de alta calidad y resistencia, así como comprender los fenómenos complejos que ocurren en el seno del material y que son determinantes para su buen desempeño.

1.1.Generalidades

El asfalto es un material utilizado en la capa superior del pavimento como parte de una mezcla asfáltica. El mismo sirve como el aglutinante que mantiene unidos a los agregados en la mezcla, por lo que comúnmente se le llama ligante o ligante asfáltico. Sin embargo, su función va mucho más allá. La escogencia del asfalto adecuado representa la diferencia entre la buena y mala calidad del pavimento, por lo que el estudio y caracterización de este material es de gran importancia en la actualidad.

Química del asfalto

El asfalto es un material de composición química compleja que varía según la fuente y proceso de obtención (Petersen, 2009). De manera general, se han clasificado a los componentes del asfalto según sus propiedades fisicoquímicas en cuatro grandes grupos llamados: los saturados, las resinas, los aromáticos y los asfaltenos (Corbett, 1969). Los tres primeros grupos constituyen la parte viscosa del asfalto y se conocen en conjunto como maltenos; mientras que los asfaltenos le aportan las características sólidas al material.

El grupo de los llamados saturados, está compuesto por hidrocarburos de cadena larga carente de heteroátomos. Por su naturaleza, constituyen la fracción volátil del asfalto (Fig. 1.a). El grupo de las resinas está constituido por cadenas hidrocarbonadas en las que, a diferencia de los saturados, se da la presencia de insaturaciones (enlaces múltiples) y anillos aromáticos (Fig. 1.b). Los denominados aromáticos, son compuestos con alta cantidad de insaturaciones, principalmente anillos, y constituyen la mayor parte del asfalto ya que se encuentran presentes entre un 45% y un 60% en el mismo (Fig. 1.c). Por último, el grupo de los asfaltenos es la fracción más pesada del asfalto, se caracteriza por las moléculas rígidas de cadenas largas de anillos bencénicos fusionados. Por esta razón, los asfaltenos son la fracción sólida del asfalto (Fig. 1.d). La naturaleza de los asfaltenos hace que éstos, junto a los aromáticos, sean las moléculas más sensibles a los procesos de oxidación que se dan en el asfalto (Pan, Sun, & Yu, 2012; Puello, Afanasjeva, & Alvarez, 2013).

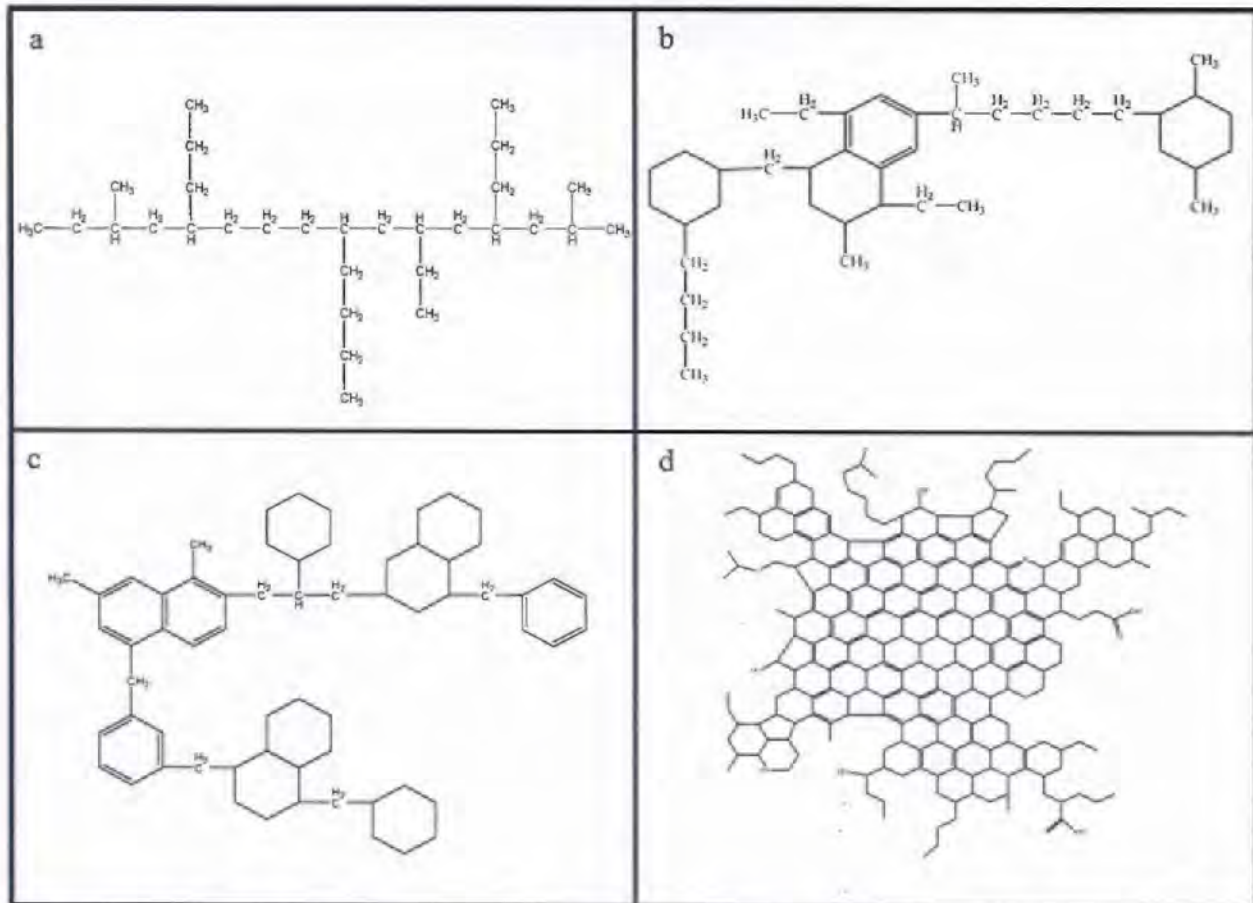


Fig. 1. Moléculas características de las fracciones del asfalto denominadas: a) saturados; b) resinas; c) aromáticos; d) asfaltenos

1.2. Daños mecánicos comunes en una mezcla asfáltica

1.2.1. Deformación permanente

La deformación permanente es una falla que se da de manera gradual en el pavimento, causada por la continua aplicación de carga sobre el mismo (Sousa, Craus, & Monismith, 1991). Se caracteriza por presentar una depresión en la zona donde la carga es aplicada, la cual normalmente se encuentra de manera longitudinal a las ruedas de los vehículos, acompañada por el desplazamiento lateral de la mezcla asfáltica (Fig. 2).



Fig. 2. Aspecto típico de la deformación permanente en el pavimento

La acumulación de deformación plástica en el pavimento evidencia la incapacidad de la mezcla asfáltica de resistir la carga continua de vehículos, por lo que esta situación reduce su vida útil (Zhang, Luo, & Lytton, 2012). Por lo tanto, la cuidadosa selección de los materiales que componen la mezcla asfáltica es crucial para evitar este tipo de falla. El agregado debe contar con una serie de características, como textura rugosa, forma angular y mayor tamaño, para que la mezcla asfáltica resultante tenga una mejor resistencia a la deformación. Por su parte, el asfalto deberá ser más elástico a la temperatura de servicio para disminuir la tendencia a la deformación. Una solución fácilmente aplicada para aumentar la rigidez del ligante es la modificación con materiales que elevan su viscosidad sin afectar negativamente la respuesta del material a temperatura baja. Tal es el caso del uso de varios tipos de polímeros como el estireno-butadieno-estireno (SBS, por sus siglas en inglés), estireno-butadieno-caucho (SBR, por sus siglas en inglés), etilen vinil acetato (EVA); rellenos como el carbón activado; fibras

como celulosa y fibra de vidrio; hidrocarburos como los asfaltenos, entre muchos otros materiales (Bahía et al., 2001).

Evaluación de la sensibilidad a la deformación de ligantes asfálticos

El comportamiento del asfalto ante la aplicación de cargas repetidas es un parámetro importante a considerar durante el diseño del pavimento. Uno de los ensayos aplicados en este sentido es el ensayo *Multiple Stress Creep Recovery* (MSCR), una prueba a esfuerzo constante que mide la deformación del asfalto en el tiempo. El ensayo se lleva a cabo en un reómetro dinámico de cortante (DSR, por sus siglas en inglés) de platos paralelos, en donde se da la aplicación de un ciclo de carga durante un segundo, seguido por un ciclo de descanso (sin carga) de nueve segundos. Los ciclos carga-descarga se repiten diez veces seguidas para dos valores de carga distintos, 0,1 kPa y 3,2 kPa (ASTM D7405-08). El objetivo del ensayo es cuantificar la deformación no recuperable (J_{nr}) y la recuperación del ligante asfáltico bajo tales esfuerzos (Fig 3).

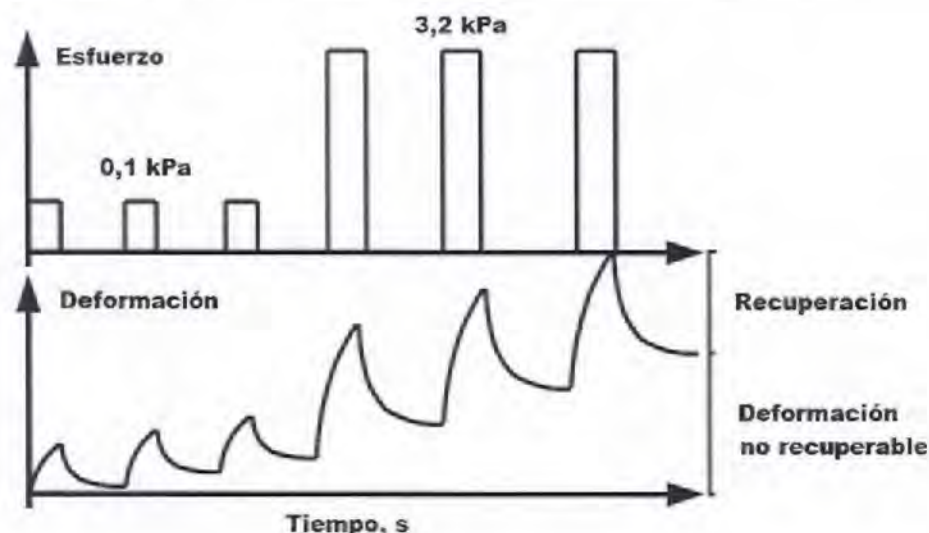


Fig. 3. Representación esquemática del ensayo MSCR (adaptado de D'Angelo, 2009).

La recuperación, generalmente reportada como un porcentaje, es una estimación de la capacidad del asfalto de volver a su forma original luego de aplicados los ciclos de carga que, en este caso, representan el paso de los vehículos sobre la superficie de rodamiento. Un porcentaje de recuperación alto indica que el ligante resiste adecuadamente los

esfuerzos continuos, lo cual es ideal para su buen desempeño. Por otra parte, la deformación no recuperable (J_{nr}), es la deformación acumulada en el asfalto (deformación permanente), por tanto, se desea que el ligante obtenga un valor de J_{nr} bajo para clasificarlo como resistente a la deformación.

El ensayo MSCR representa una manera fácil y rápida de evaluar a los ligantes asfálticos tanto modificados como sin modificar. Además, la sensibilidad a la deformación del asfalto obtenida con el MSCR corresponde al desempeño observado de la mezcla asfáltica resultante durante su tiempo de servicio (D'Angelo, 2009).

1.2.2. Agrietamiento

El agrietamiento, comúnmente llamado fatiga, es una falla a largo plazo que inicia con la formación de microgrietas en el interior de la mezcla asfáltica, donde son difícilmente detectadas. Los ciclos repetidos de carga sobre el pavimento hacen que estas grietas se propaguen, se interconecten y crezcan hasta ser visibles (Wang, Wang, & Zhou, 2012) (Fig. 4). Tal situación degrada a la mezcla asfáltica y disminuye considerablemente su vida útil (Pervaiz, & Chandra, 2015).



Fig. 4. Aspecto de las grietas en la carpeta asfáltica

La fatiga se presenta mayormente en condiciones de temperatura baja y cargas continuas, las cuales propician la falla del asfalto (Wang, Wang, & Zhou, 2012). Por lo tanto, una de las características de una mezcla asfáltica resistente al agrietamiento es la presencia en la misma de un ligante que logre soportar tales condiciones. La modificación del asfalto se presenta nuevamente como una de las opciones a implementar para alcanzar la adecuada resistencia del material (Bahía, et al., 2001). Sin embargo, además de estas causas externas, la mezcla asfáltica se vuelve vulnerable ante la fatiga cuando la misma está constituida por un asfalto rígido. La rigidez del ligante asfáltico incrementa con el paso del tiempo debido a las reacciones de oxidación que se dan en el material. Tal situación deja como consecuencia cambios en la microestructura del asfalto que derivan en la modificación sus propiedades (Allen, Little, & Bhasin, 2012), lo cual afecta negativamente el desempeño del mismo como parte de una mezcla asfáltica (Fernández-Gómez et al., 2014).

Evaluación del comportamiento a fatiga de ligantes asfálticos

Los ensayos de caracterización del comportamiento de fatiga del asfalto se llevan a cabo en el material envejecido, dado que la aparición de grietas se da luego de varios años de servicio del pavimento, cuando el asfalto que lo constituye se ha oxidado. Por lo tanto, la muestra de ligante debe ser sometida al envejecimiento acelerado en un horno a presión (ASTM 6521-04, 2013), donde se simulan las condiciones a las que sería sometido el asfalto durante 20 años de servicio. Una vez terminado este proceso, la muestra de asfalto se somete al ensayo de fatiga, en un Reómetro Dinámico de Cortante. En el cual se monitorea el cambio en el módulo complejo (estimación de la rigidez) del ligante en el tiempo cuando es sometido a continuos ciclos de carga. En la Fig. 5 se ilustra a manera de ejemplo una curva resultante de este ensayo.

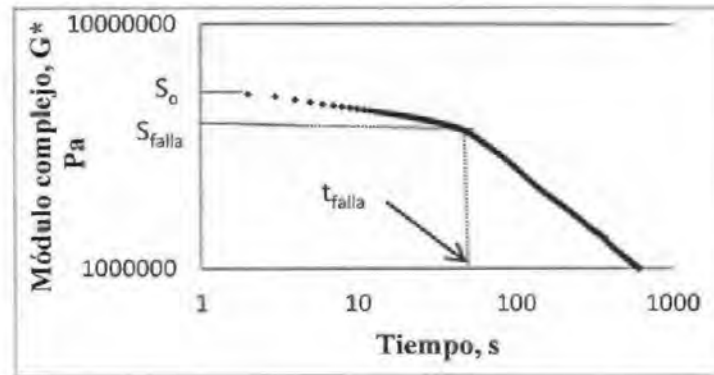


Fig. 5. Representación de una curva de fatiga de un ligante asfáltico, donde S_0 indica la rigidez inicial del material; S_{falla} indica la rigidez a la falla y t_{falla} indica el tiempo requerido para la falla.

El módulo complejo del asfalto se reduce a medida que incrementan los ciclos de carga aplicados. El ensayo establece que la falla por fatiga en el ligante se da una vez que el módulo complejo inicial se ha reducido en un 50%. Por tanto, se desea que el material tolere la mayor cantidad de ciclos de carga antes de que se dé tal reducción en su rigidez.

1.2.3. Daño por humedad

El daño por humedad es una de las fallas más severas en el pavimento, principalmente en climas húmedos donde las precipitaciones son constantes durante todo el año. El mecanismo mediante el cual ocurre el daño por humedad ha sido un importante objeto de estudio (Taylor, & Khosla, 1983; Kiggundu, & Roberts, 1988; Terrel, & Shute, 1989; Little, & Jones, 2002) y se caracteriza por la ocurrencia de procesos complejos que involucran tanto al asfalto como al agregado y a los vacíos de la mezcla asfáltica (Cho, & Bahía, 2007; Caro et al., 2008). El agua logra desplazarse en el interior de la mezcla asfáltica mediante distintos mecanismos, entre ellos permeabilidad, capilaridad y difusión (Masad et al., 2007). Una vez adentrada en la mezcla, la humedad deteriora sus características fundamentales.

De acuerdo a la definición asignada por Kiggundu y Roberts, el daño por humedad es el deterioro de la mezcla asfáltica causado por la presencia del agua, que ocasiona la pérdida de adhesión entre el asfalto y el agregado, así como el debilitamiento de la cohesión del mastic asfáltico (Kiggundu, & Roberts, 1988). En esta definición, se

abordan dos términos importantes, la pérdida de adhesión y la pérdida de cohesión: ambos son determinantes en la progresión del daño por humedad.

La pérdida de cohesión se da cuando se deteriora el mastic asfáltico debido a la presencia del agua en el sistema, lo cual causa que los agregados se separen del resto de la mezcla en un proceso llamado desmoronamiento (Fig. 6.a). Por otra parte, la pérdida de adhesión se da una vez que la humedad alcanza la interfaz asfalto-agregado, debilitándola y ocasionando que se desprenda la película de asfalto que recubre a la superficie del agregado, un proceso conocido como desnudamiento (Fig. 6.b) (Caro et al., 2008).



a)



b)

Fig. 6. Consecuencias del daño por humedad en mezclas asfálticas a) desmoronamiento y b) desnudamiento

Evaluación de la sensibilidad al daño por humedad de mezclas asfálticas

El daño por humedad no es una falla aislada, por el contrario, se reconoce como un catalítico para otras fallas como la deformación permanente y el agrietamiento (Cho, & Kim, 2010). Por tal razón, en la actualidad se busca la producción de una interfaz asfalto-agregado resistente al colapso por efecto del agua. Por tanto, la evaluación de tal resistencia es necesaria durante el proceso de selección de los materiales para pavimentos y puede estimarse a partir de la energía libre superficial (ELS) o simplemente energía superficial (ES) del asfalto y del agregado. A partir del conocimiento de la ES es posible predecir ciertas características fundamentales de la interfaz asfalto-agregado, tales como la fuerza de adhesión y la tendencia a desnudar en presencia del agua (Chen et al., 2003).

La energía superficial es una propiedad inherente a todo material. Se define como la energía requerida para formar una superficie de un metro cuadrado en el vacío. De acuerdo con la teoría Ácido-Base desarrollada por van Oss, Chaudhury y Good, la ES está determinada por las interacciones químicas que tienen lugar en la superficie del material. Por ello, la ES se divide en dos componentes principales: el componente dispersivo; correspondiente a las interacciones de Lifshitz-van der Waals que se denotan como γ^{LW} ; y el componente ácido-base, denotado como γ^{AB} , que abarca aquellas interacciones en las que se comparten electrones y protones (iones hidronio) (van Oss, Chaudhury, & Good, 1988). A su vez, el componente ácido-base se divide en dos, el subcomponente ácido de Lewis, γ^+ , y el subcomponente básico de Lewis, γ^- (Good & van Oss, 1991) (Ec. 1).

$$\gamma = \gamma^{LW} + \gamma^{AB} = \gamma^{LW} + 2\sqrt{\gamma^+\gamma^-} \quad \text{Ec. 1}$$

Es posible estimar la ES mediante la medición del ángulo de contacto formado entre la superficie del material de interés, en este caso el asfalto o el agregado, y una gota de líquido de prueba (Fig. 7). Esto se puede realizar mediante el uso de un equipo denominado goniómetro.



Fig. 7. Implementación del goniómetro en la medición del ángulo de contacto entre el asfalto (superficie sólida) y un líquido de prueba

A partir de la combinación de la ecuación de Young-Dupré y la teoría Ácido-Base, los ángulos de contacto medidos se transforman en energía superficial (Ec. 2) (Hefer, Bhasin, & Little, 2006).

$$\gamma_L(1 + \cos\theta) = 2\sqrt{\gamma_S^{LW}\gamma_L^{LW}} + 2\sqrt{\gamma_S^+\gamma_L^-} + 2\sqrt{\gamma_S^-\gamma_L^+} \quad \text{Ec. 2}$$

Donde θ es el ángulo de contacto formado entre la superficie sólida (S) y la gota del líquido de prueba (L).

Dado que la ES tiene tres componentes, es necesario utilizar como mínimo tres líquidos de prueba con los cuales se obtienen distintos ángulos de contacto. De esta manera, se forma un sistema de ecuaciones, cuya solución lleva al despeje de cada componente de la ES (Ec. 3) (Arabani & Hamed, 2011).

$$\begin{aligned} 2\sqrt{\gamma_{L1}^{LW}x_1} + 2\sqrt{\gamma_{L1}^+x_2} + 2\sqrt{\gamma_{L1}^-x_3} &= \gamma_{L1}(1 + \cos\theta_{L1}) \\ 2\sqrt{\gamma_{L2}^{LW}x_1} + 2\sqrt{\gamma_{L2}^+x_2} + 2\sqrt{\gamma_{L2}^-x_3} &= \gamma_{L2}(1 + \cos\theta_{L2}) \\ 2\sqrt{\gamma_{L3}^{LW}x_1} + 2\sqrt{\gamma_{L3}^+x_2} + 2\sqrt{\gamma_{L3}^-x_3} &= \gamma_{L3}(1 + \cos\theta_{L3}) \end{aligned} \quad \text{Ec. 3}$$

Donde con los subíndices 1, 2 y 3 se denotan los distintos líquidos de prueba; γ_{Li} ($i=1, 2$ y 3) es la energía superficial total de cada líquido de prueba; θ_{Li} ($i=1, 2$ y 3) es el ángulo de contacto (en radianes) formado entre la superficie del material y el líquido de prueba;

$x_1 = \gamma^{LW}$ del asfalto o agregado, $x_2 = \gamma^-$ del asfalto o agregado y $x_3 = \gamma^+$ del asfalto o agregado.

La selección de los líquidos de prueba adecuados es una etapa crucial en la obtención de la ES de los materiales de interés. Para ello, tales líquidos deben estar completamente caracterizados en términos de ES, es decir, el valor de cada componente de la ES debe ser conocido. Además, el líquido no deberá reaccionar con el material de interés ni disolverlo (Hefer, Bhasin, & Little, 2006). La polaridad de los líquidos de prueba es una característica importante en la selección de los mismos para la medición de los ángulos de contacto. De los tres líquidos a utilizar, uno de ellos deberá ser completamente polar, por lo general, se utiliza agua; el segundo debe ser medianamente polar, las opciones más comunes son etilenglicol y glicerina; el último debe ser de baja polaridad, como la formamida o el diiodometano (Little, & Bhasin, 2006). En el desarrollo de este trabajo, se utilizaron estos cinco líquidos y se aplicó una prueba de linealidad para seleccionar a los tres más adecuados. La prueba de linealidad consiste en graficar el resultado de la multiplicación del coseno del ángulo formado entre el material de interés y el líquido de prueba por el valor de la energía superficial total del líquido de prueba (eje Y), en función de la energía superficial total del líquido de prueba (eje X) (Fig. 8.a). Los datos graficados deben producir una línea recta, por tanto, aquellos líquidos de prueba cuyos datos producen una recta de mejor linealidad, serán elegidos para el cálculo de la ES del material de interés (Fig. 8.b). Este procedimiento debe repetirse para cada uno de los asfaltos y agregados de interés. Los ángulos de contacto medidos para los materiales utilizados, así como las muestras de cálculo se encuentran en los Anexos I y II, respectivamente.

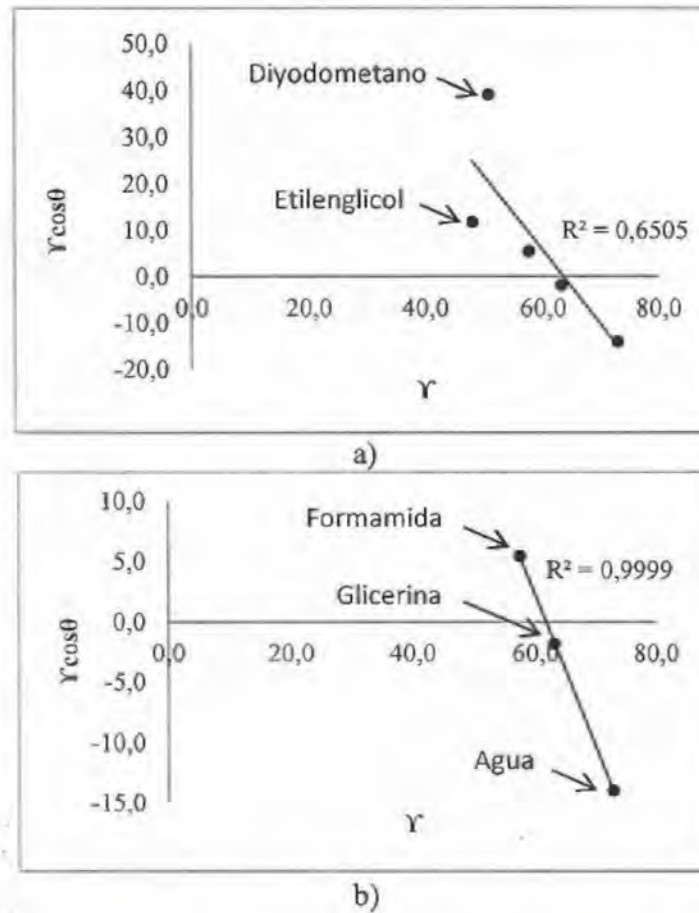


Fig. 8. Prueba de linealidad para la selección de los líquidos de prueba: a) Gráfica formada con los datos de los cinco líquidos de prueba; b) Recta con mejor linealidad, formada al eliminar los puntos del etilenglicol y del diyodometano.

La formación de una interfaz, como la interfaz agregado-asfalto, implica la interacción de las superficies de los materiales que la componen y, por tanto, la energía superficial de cada uno juega un papel importante. La calidad de tal interfaz puede ser evaluada a partir del cálculo del trabajo de adhesión, W_{AB} , donde los subíndices A y B representan al agregado y al asfalto, respectivamente (Ec. 4).

$$W_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB} \quad \text{Ec. 4}$$

Donde γ_A es la energía superficial del agregado, γ_B es la energía superficial del asfalto y γ_{AB} es la energía de la interfaz nueva agregado-asfalto.

Se busca que W_{AB} tenga el valor más alto posible para que la interfaz formada sea resistente al desnudamiento. Sin embargo, durante el proceso del daño por humedad, el

agua alcanza esta interfaz, deteriorándola y logrando finalmente desplazar al asfalto de la superficie del agregado. A este proceso se le llama trabajo de desplazamiento en presencia de agua y se denota como W_{ABW}^{wet} (Ec. 5).

$$W_{ABW}^{wet} = \gamma_{AW} + \gamma_{BW} - \gamma_{AB} \quad \text{Ec. 5}$$

Un valor de W_{ABW}^{wet} bajo indica que el desplazamiento del agregado por acción del agua es un proceso desfavorable y que no ocurre con facilidad, lo cual es deseable para una mezcla asfáltica resistente a la humedad.

Los procesos de adhesión y desplazamiento ocurren de manera simultánea en la mezcla asfáltica. Por tanto, ante la necesidad de evaluar la sensibilidad de un par agregado-asfalto ante ambos fenómenos, Bhasin y colaboradores desarrollaron un parámetro que relaciona ambos procesos llamado Razón de Energía (ER, por sus siglas en inglés) (Ec. 6) (Bhasin et al., 2006).

$$ER = W_{AB} / W_{ABW}^{wet} \quad \text{Ec. 6}$$

El valor de ER debe ser mayor a 0,8 para que la interfaz resultante produzca una mezcla asfáltica de mayor durabilidad. Entre mayor sea este valor, más resistente será la interfaz (Fig. 9).

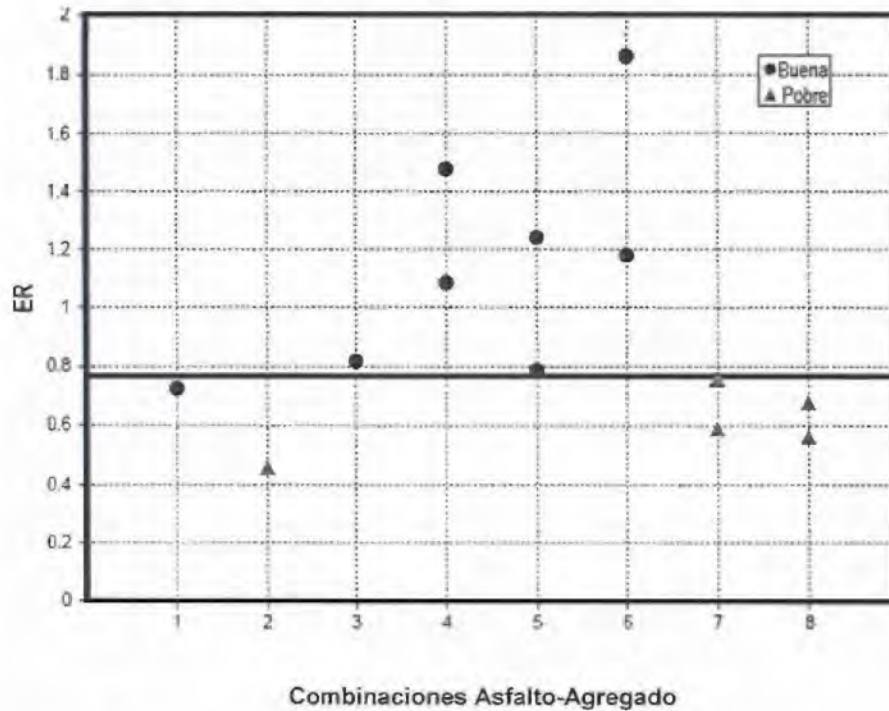


Fig. 9. Valores del parámetro ER de distintas combinaciones asfalto-agregado (adaptado de Bhasin et al., 2006).

En resumen, la implementación del goniómetro en la medición de los ángulos de contacto de los asfaltos y los agregados es un método sencillo y de bajo costo, con el cual se obtiene información altamente relevante referente a la energía de formación de interfases. Con tal información, es posible predecir la adhesión entre el asfalto y el agregado, así como la resistencia de la interfaz en presencia del agua. De esta forma, esta técnica es de gran ayuda en la elección de materiales de mayor resistencia ante el daño por humedad.

Referencias

- Allen, R. G., Little, D. N., & Bhasin, A. (2012). Structural Characterization of Micromechanical Properties in Asphalt Using Atomic Force Microscopy. *J. Hazard. Mater.* 24, 1317–1327. DOI: 10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0000510.
- Arabani, M., & Hamedji, Gh. H. (2011). Using the Surface free energy method to evaluate the effect of polymeric aggregate treatment on moisture damage in hot-mix asphalt. *J. Mater. Civ. Eng.* 23, 802-811.
- ASTM Standard D7405 (2008). Standard Test Method for multiple stress creep and recovery (MSCR) of asphalt binder using a dynamic shear rheometer. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2008. DOI: 10.1520/D7405-08
- ASTM Standard D 6521-04. (2013). Practice for accelerated aging of asphalt binder using a pressurized aging vessel (PAV). ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013. DOI: 10.1520/D6521-13
- Bahia, H. U., Hanson, D. I., Zeng, M., Zhai, H., Khatri, M. A., & Anderson R. M. (2001). Characterization of Modified Asphalt Binders in Superpave Mix Design. NCHRP Report 459. National Cooperative Highway Research Program, Transportation Research Record, National Research Council. Washington, D.C.
- Bhasin, A., Masad, E., Little, D. & Lytton, R. (2006). Limits on Adhesive Bond Energy for Improved Resistance of Hot Mix Asphalt to Moisture Damage. *Trans. Res. Rec.: J. Trans. Res. Board*, 1970, pp. 3-13.
- Caro, S., Masad, E., Bhasin, A., & Little, D. N. (2008). Moisture susceptibility of asphalt mixtures, Part 1: mechanisms. *Inter. J. Pavement Eng.*, 9(2), 81–98.
- Chen, D., Little, D., Lytton, R., & Hostle, J. (2003). Moisture Damage Evaluation of Asphalt Mixture by Considering Both Moisture Diffusion and Repeated Load Conditions. *Transport. Res. Rec.* 1832(03-2730), 42-49. DOI 10.3141/1832-06
- Cho, D., & Bahia, H. U. (2007.) Effects of Aggregate Surface and Water on Rheology of Asphalt Films. *Transport. Res. Rec.* 1998, 10-17. DOI: 10.3141/1998-02
- Cho, D., & Kim, K. (2010). The Mechanisms of Moisture Damage in Asphalt Pavement by Applying Chemistry Aspects. *J. Civ. Eng.* 14(3), 333-342. DOI 10.1007/s12205-010-0333-z
- Corbett, L. W. (1969). Composition of asphalt based on generic fractionation using deasphalteneing elution-absorption chromatography and densiometric characterization. *Anal. Chem.*, 41, 576-579.
- D'Angelo, J. A. (2009). The Relationship of the MSCR Test to Rutting. *Road. Mater, Pav. Des.* 10(1), 61-80, DOI: 10.1080/14680629.2009.9690236

- Fernández-Gómez, W. D., Rondón, H. A., Daza, C. E., & Reyes Lizcano, F. A. (2014). The effects of environmental aging on Colombian asphalts. *Fuel*, *115*, 321–328. DOI:10.1016/j.fuel.2013.07.009
- Good, R. J., and van Oss, C. J., (1991). *The Modern Theory of Contact Angles and the Hydrogen Bond Components of Surface Energies*. Plenum Press, New York.
- Hefer, A., Bhasin, A., & Little, D. (2006). Bitumen Surface Characterization Using a Contact Angle Approach. *J. Mater. Civ. Eng.* *18*, 759-767. DOI: 10.1061/(ASCE)0899-1561(2006)18:6(759)
- Kiggundu, B. M., & Roberts, F. L. (1988). Stripping in HMA mixtures: State-of-the-art and critical review of test methods, NCAT Report No. 88-2, National Center for Asphalt Technology, Auburn University.
- Little, D. N., & Jones, D. R. (2002). Chemical and mechanical processes of moisture damage in hot-mix asphalt pavement. *Moisture Sensitivity of Asphalt Pavement: A National Seminar*, San Diego, CA, 37-70.
- Little D., & Bhasin A. (2006). Using surface energy measurements to select materials for asphalt pavement. *NCHRP project 9-37*; Washington, DC: National Cooperative Highway Research Program.
- Masad, E., Arambula, E., Ketcham, R. A., Abbas, A. R., & Martin, A. E. (2007). Nondestructive measurements of moisture transport in asphalt mixtures, *J. Assoc. Asp. Pav. Tech.*, *76*, 919-952.
- Pan, T., Sun, L., & Yu, Q. (2012). An atomistic-based chemophysical environment for evaluating asphalt oxidation and antioxidants. *J. Mol. Model.*, *18*(12), 5113–26. DOI:10.1007/s00894-012-1512-2
- Pervaiz, K. M., & Chandra, J. M. (2015). Prediction of Fatigue Life in Plain Concrete Using Entropy Production. *J. Eng. Mech.*, *141*(7), 040150071-0401500710. DOI:10.1061/(ASCE)EM.1943-7889.0000936
- Petersen, J. C. (2009). *A Review of the Fundamentals of Asphalt Oxidation*. Transportation research circular E-C140. Transportation Research Board, Washington D. C.
- Puello, J., Afanasjeva, N., & Alvarez, M. (2013). Thermal properties and chemical composition of bituminous materials exposed to accelerated ageing. *Road Mater. Pavement Des.*, *14*(2), 278–288. DOI:10.1080/14680629.2013.785799
- Sousa, J. B., Craus, J., & Monismith, C. L. (1991). *Summary Report on Permanent Deformation in Asphalt Concrete*. SHRP-A/IR-91-104. Strategic Highway Research Program, National Research Council. Washington, D.C.

- Taylor, M. A., & Khosla, N. P. (1983). Stripping of Asphalt Pavements: State of the Art, Transportation Research Record 911.
- Terrel, R. L., & Shute, J. W. (1989). Summary report on water sensitivity, SHRP-A/IR-89-003, Strategic Highway Research Program, National Research Council Washington D.C.
- van Oss, C. J., Chaudhury, M. K., & Good, R. J. (1988). Interfacial Lifshitz-van der Waals and Polar Interactions in Macroscopic Systems. *Chem. Rev.*, 88, 927-941.
- Wang, D., Wang, L., & Zhou, G. (2012). Fatigue of asphalt binder, mastic and mixture at low temperature. *Front. Struct. Civ. Eng.*, 6(2), 166-175. DOI 10.1007/s11709-012-0157-7
- Zhang, Y., Luo, R., & Lytton, R. (2012). Characterizing Permanent Deformation and Fracture of Asphalt Mixtures by Using Compressive Dynamic Modulus Tests *J. Mater. Civ. Eng.*, 24, 898-906.

Capítulo 2

Influencia de la polaridad del asfalto y del agregado en las características de adhesión en una mezcla asfáltica

El daño por humedad es una de las fallas más severas en el pavimento, no solo de manera aislada, sino por ser el catalítico de otras fallas importantes como el agrietamiento y la deformación. Dentro de las causas del daño por humedad se encuentra la facilidad con la que el agua desplaza al ligante asfáltico de la superficie del agregado, un proceso que se ve potenciado cuando existe una pobre adhesión entre los materiales involucrados.

En vista de esta situación, la comprensión de los procesos de adhesión y de desplazamiento se ha vuelto primordial para diseñar una interfaz agregado-asfalto de mayor durabilidad. Esto ha logrado que, mediante vasta investigación, se reconozca que las propiedades fisicoquímicas de ambos materiales juegan un papel determinante en la calidad de la interfaz resultante.

El diseño de asfaltos modificados con materiales inorgánicos permite evaluar la influencia puntual de cada componente de la energía superficial en los procesos de adhesión y de desplazamiento en presencia del agua, cuando los asfaltos modificados son combinados con distintas fuentes de agregado. Además, la inclusión de estos materiales en la matriz asfáltica podría producir combinaciones agregado-asfalto de mayor durabilidad. La razón por la cual se da este comportamiento, es porque las diferencias en polaridad introducidas en el asfalto debido a la presencia del aditivo, hace menos favorable el proceso de desplazamiento por el agua, dando como resultado en una interfaz más resistente.

El conocimiento de estos detalles fundamentales hace factible el diseño consciente de asfaltos con polaridad determinada que resistan adecuadamente el daño por humedad.

Es por ello que durante este trabajo se compararon dos aditivos: la diatomita y la diatomita cuya superficie fue modificada con trietoxioctosilano, que aumentó su

hidrofobicidad. La energía superficial de los asfaltos modificados con estos aditivos se contrastó y relacionó con la energía superficial de una serie de agregados de distinta naturaleza, calcárea y silícea. Se determinó los parámetros W_{AB} y ER para explicar y predecir cuál mezcla es la más resistente al daño por humedad. Toda esta información se envió en forma de artículo a la revista *Construction & Building Materials*, donde se encuentra en proceso de revisión. A continuación se adjunta el artículo completo. Los datos de ángulos de contacto, y muestras de cálculo se encuentran en el anexo I y II, respectivamente.

Influence of asphalt binder and aggregate polarity on their interfacial adhesion characteristics in an asphalt mixture

Alejandra Baldi-Sevilla^{a,b,c*}, Mavis L. Montero^{a,c}, José P. Aguiar^b, Luis G. Loría^b, Amit Bhasin^d

^aCenter of Electrochemistry and Chemical Energy (CELEQ), University of Costa Rica.

^bNational Laboratory of Materials and Structural Models (LanammeUCR), University of Costa Rica.

^cSchool of Chemistry, University of Costa Rica.

^dDepartment of Civil, Architectural, and Environmental Engineering, University of Texas at Austin, USA.

*Corresponding author. E-mail address: alejandra.baldi@ucr.ac.cr

Abstract: The quality of the binder-aggregate interface formed in an asphalt mixture is dictated by the physicochemical properties of both materials, such as surface polarity. In order to better understand the role of polarity on the interfacial adhesion between the binder and the aggregate, a systematic study was conducted by designing binders with different polarities. These binders were produced by the addition of diatoms and hydrophobic diatoms in varying concentrations. It was found that by manipulating the polarity of asphalt binders it is possible to design binders that result in binder-aggregate pairs that are more compatible with each other and resistant to debonding. On the other hand, the basicity of aggregates is also highly related to obtaining asphalt mixtures with improved durability. The findings from this paper help advancing the fundamental understanding of the adhesive behavior between binders and aggregates. More importantly, these findings can be used to design optimal anti-strip agents for using in different asphalt mixtures.

Keywords: binder, aggregate, adhesion, moisture damage, diatoms, hydrophobic diatoms, polarity.

1. Introduction

One of the factors that affect the durability of asphalt mixtures is the resistance of the asphalt binder and asphalt binder-aggregate interface to moisture damage. Moisture damage is recognized as one of the most severe distresses on pavements (Caro et al., 2010). This is of special interest in regions with high levels of ambient moisture or rainfall in specific seasons or throughout the year. Several mechanisms drive moisture transport within the asphalt mixture and ultimately to the binder-aggregate interface.

Once the moisture arrives at the binder-aggregate interface a detachment of the asphalt binder from the aggregate surface occurs and hence, the detriment of the mastic (Caro et al. 2008). The magnitude of moisture damage that can affect the pavement depends in part on the physical and chemical properties of its components (Gorkem & Sengoz, 2009). Several research efforts have focused on modifying the asphalt binder with materials that can improve its adhesion with aggregate. However, in order to design the optimal modifier for any given asphalt binder – aggregate pair, it is necessary to recognize that adhesion is a complicated process. Existing studies suggest that durable adhesion is predominantly achieved by the polar components in asphalt binders that tend to interact strongly with the aggregate surface (Curtis, 1992; Robertson, 2000). One of the goals of this study was to quantitatively estimate the relative contributions of the non-polar (dispersive) and polar components of asphalt binders and aggregates to the quality of their interfacial bond. In order to achieve this goal, it is important to quantitatively measure the polarity of materials involved. A simple way to obtain this information is by the measurement of surface free energy (SFE) of asphalt binders and aggregates, which in turn provides an estimate of their polar and non-polar surface characteristics.

To evaluate the contribution of polar interactions on adhesion and debonding processes, it was necessary to incorporate asphalt binders and aggregates with different polarities. In the case of aggregates, this was achieved by choosing materials from different sources and compositions. In the case of asphalt binders, increasing polarity can be achieved by modification, using inorganic materials such as diatoms. The use of inorganic materials is promising not only because of their chemical nature, but because of the good performance shown in previous research (Cong, Chen, & Chen, 2012; Yi-qiu, Lei, & Xing-you, 2012; Yao et al. 2013). In addition to diatoms, a second material was also included: hydrophobic diatoms. Hydrophobic diatoms are regular diatoms with a hydrocarbon-functionalized surface. The latter material is a hybrid, which means that it has both, polar and non-polar characteristics, and is therefore expected to increase the polarity of asphalt binders, as well.

The first step to achieve the objective of this study was to create a set of binders with different levels of polarity by addition of diatoms and hydrophobic diatoms. To the best of the authors' knowledge, a unique feature of this study is the use of these systematically engineered binders with varying levels of polarity. The second step was to measure the surface characteristics of these binders and aggregates and use this as a basis to evaluate the relationship between polarity and the quality of the interfacial bond in wet and dry conditions.

2. Background

2.1. Physicochemical properties of materials: Surface free energy (SFE)

The surface free energy (SFE) is an intrinsic property of all solids and liquids. It is defined as the energy required to create a new surface of unit area in vacuum. The knowledge of this property allows understanding the formation of interfaces, such as the one formed between the asphalt binder and aggregate in an asphalt mixture.

The theory developed by van Oss, Chaudhury and Good was applied to quantitatively decompose the SFE of materials into its polar and non-polar components. This theory states that the total SFE (γ) is the sum of two chemical characteristics of materials: the dispersive (non-polar) character (γ^{LW}) and the polar character (γ^{AB}). The latter in turn is divided into two parts: the acidic (γ^+) and the basic (γ^-) components, as shown in Eq. 1 (van Oss, Chaudhury & Good, 1988).

$$\gamma = \gamma^{LW} + \gamma^{AB} = \gamma^{LW} + 2\sqrt{\gamma^+\gamma^-} \quad \text{Eq. 1}$$

Once the asphalt binder coats the aggregate surface during mixing, a new interface is formed. The correct characteristics of this interface depend on the interactions taking place between both materials. It is possible to estimate the strength of these interactions by means of the work of adhesion (W_{AB}) (Eq. 2).

$$W_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB} \quad \text{Eq. 2}$$

where γ_A and γ_B refer to surface free energy of the aggregate and binder, respectively, and γ_{AB} refers to the new aggregate-binder interface.

Unfortunately, the binder-aggregate interface is easily breached by water. Based on thermodynamics it is favorable for water to displace and completely detach the asphalt binder. The energy released or work done by the system in this process is known as work of debonding (W_{ABW}^{wet}) (Eq. 3).

$$W_{ABW}^{wet} = \gamma_{AW} + \gamma_{BW} - \gamma_{AB} \quad \text{Eq. 3}$$

where γ_{AW} and γ_{BW} refer to the new interfaces formed between aggregate and water and binder and water, respectively.

Moisture induced damage occurs due to a complex interaction of adhesion and detachment processes. In order to estimate the potential of moisture damage for a given binder-aggregate pair, Little and Bhasin proposed a parameter denoted as Energy Ratio (ER) which relates the work of bonding and debonding into a single indicator (Eq. 4) (Little & Bhasin, 2006).

$$ER = W_{AB} / W_{AB}^{wet} \quad \text{Eq. 4}$$

The previous knowledge of Energy Ratios allows predicting the moisture damage resistance for any given binder-aggregate combination: the higher the ER, the higher the durability (Bhasin et al., 2006). In this study W_{AB} , W_{ABW}^{wet} and ER have been chosen to evaluate the effect of the additives proposed to improve the moisture damage resistance of the asphalt binders.

2.2. Chemical nature of materials and interfaces

The formation of a new asphalt binder-aggregate interface is mainly a physicochemical process. Therefore, knowledge on chemical properties of the materials involved, such as polarity, is required to understand the feasibility with which the formation of the interface will take place. In other words, the quality of coating of one material by another depends on the compatibility of their surface chemistries.

It was hypothesized that by manipulating the polarity of binders it is possible to produce binders with an improved compatibility to aggregates. This was achieved by using

materials with different polarities as additives in asphalts. The resulting binders were then evaluated for their adhesion and debonding characteristics by applying the SFE theory discussed previously.

Note that the asphalt binder is only half of the interface formed. It is necessary to consider the chemical characteristics of the aggregates, as well. By doing so it is possible to predict the tendency of some aggregates to prefer some asphalt binders over others and the reason for such behavior.

3. Materials and Methods

3.1. Synthesis of hydrophobic diatoms

Surface functionalization of diatoms was performed based on previous work (Fatoni, Koesnarpardi & Hidayati, 2010). Briefly, 35 g of diatoms were suspended into 150 mL of toluene on a 500 mL three-neck round-bottom flask. Next, 10 mL of triethoxyoctylsilane was added with a syringe and the suspension was stirred and refluxed overnight. The solid obtained was filtered and washed with 50 mL portions of toluene, ethyl ether and ethanol and allowed to stand on a vacuum desiccator at 60 °C for 6 hours.

3.2. Characterization of additives

3.2.1. Infrared Spectra

In order to confirm the desired functionalization of diatoms, the FT-IR measurements of the hydrophobic diatoms were performed and compared to the one of un-functionalized material. The results are displayed on Figure 1. The bands located at 452; 795 and 1042 cm^{-1} correspond to the bending and stretching vibrations of O—Si—O groups, the shoulder located on the 1042 cm^{-1} band is attributed to an out-of-phase stretching vibration of Si—O group (Jiang et al., 2014). The bands around 1600 cm^{-1} and 1630 cm^{-1} correspond to the stretching and bending vibrations of H—O—H, respectively (Chai et al., 2009). The bands at 914 and 938 cm^{-1} are related to the Si—O stretching vibrations and the bands at 534 and 688 cm^{-1} are attributed to inorganic compounds (Jiang et al., 2014). Finally, the spectra of hydrophobic diatoms shows the typical bands of C-H

stretching vibration located about 2900 cm^{-1} . These bands confirm the presence of the hydrocarbon chain introduced to the diatoms during the functionalization.

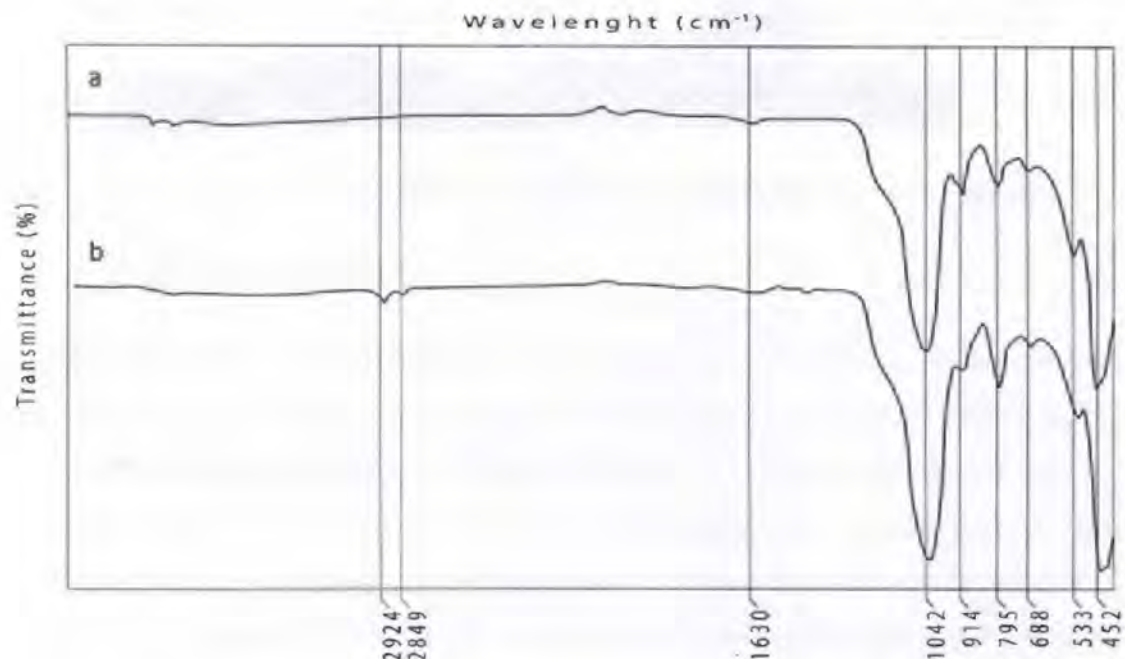


Fig. 1. IR spectra for (a) diatoms and (b) hydrophobic diatoms.

3.2.2. Contact Angle Measurement

The hydrophobicity of functionalized diatoms was tested by means of contact angle measurement using a goniometer Ramè-Hart 250 and the Drop Image Advanced software. A disk of the hydrophobic diatoms was obtained and a drop of water was placed over the surface. The same procedure was carried out for the un-functionalized diatoms for comparison (Figure 2). The resulting contact angles were found to be 36° for un-functionalized and 135° for functionalized diatoms. These results show a dramatic change on the chemical nature of diatoms and demonstrate that after modification the diatoms become hydrophobic.

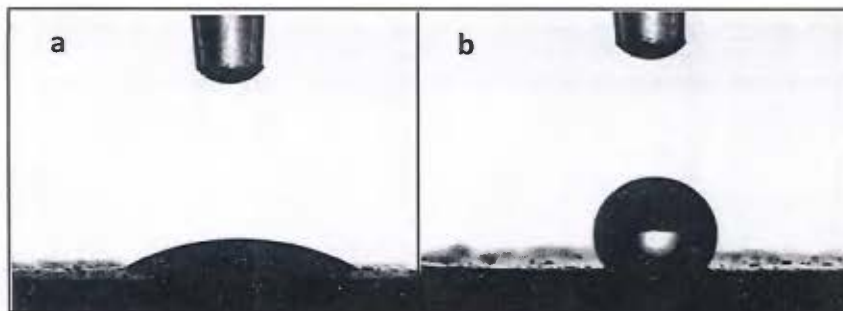


Fig. 2. Drop of water over the surface of (a) diatoms and (b) hydrophobic diatoms.

3.2.3. Thermal behavior

To ensure that thermal decomposition of additives does not occur during binder modification, the thermogravimetric analysis of materials was performed using a TGA Q500. The thermograms obtained are shown in Figure 3. For both materials, a loss of water around 100 °C is observed and degradation of organic matter occurs between 200 °C and 600 °C. These results are in agreement with previous investigations (Jiang et al., 2014). From the hydrophobic diatoms thermogram it is noticed that the weight loss of organic matter is higher compared to the diatoms alone. This is consistent with the fact that the hydrophobic diatoms carry a higher amount of organic matter due to surface functionalization. The residue corresponds to inorganic materials such as silica and other oxides.

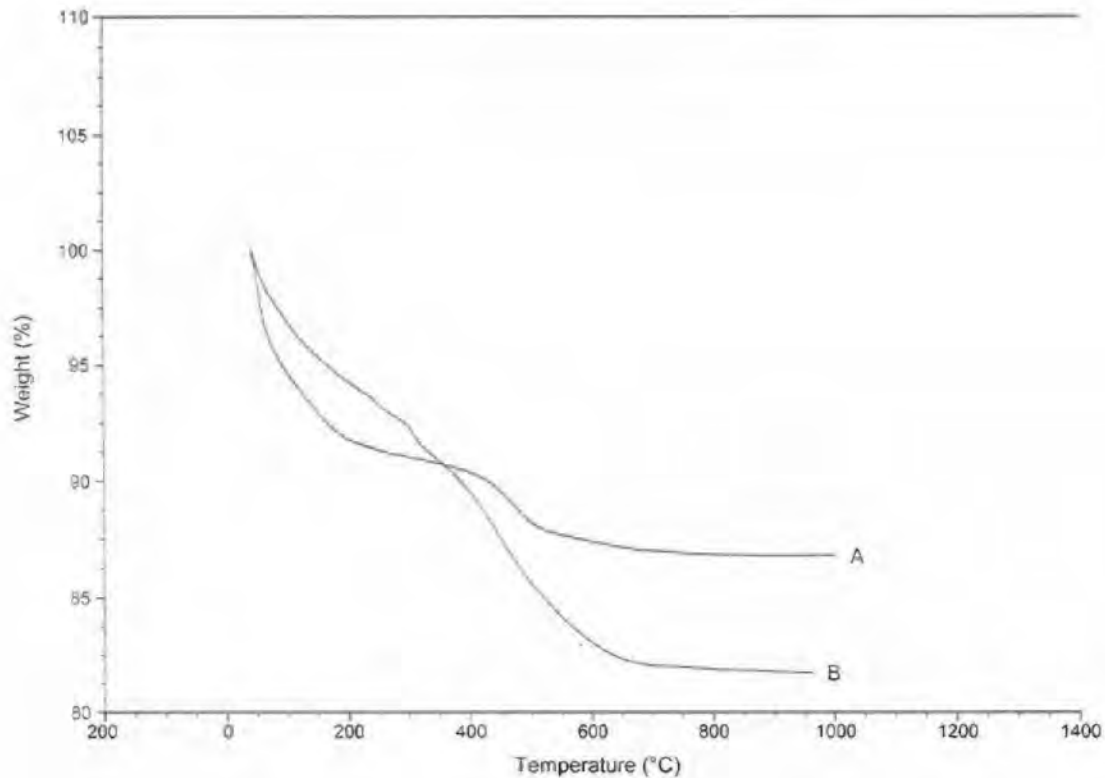


Fig. 3. Thermograms for a) diatoms and b) hydrophobic diatoms.

3.3. Characterization of asphalts and aggregates

The neat binder was modified with diatoms and hydrophobic diatoms, separately, on 2; 4; 6 and 10% by weight of binder. The modification was carried out at 175 °C and the additives were incorporated with a low shear stirrer with a mixing duration of 1.5 hours.

The surface energy components of binders and aggregates were determined by means of contact angle measurements (Wei & Zhang, 2012). A full explanation of the mathematical transformations regarding the measurement of surface energy components can be found elsewhere (Hefer, Bhasin & Little, 2006; Arabani & Hamed, 2011; Nejad, Hamed & Azaroosh, 2013). Table 1 presents a summary of results from these measurements.

Table 1. Asphalt binders and aggregates characterization

Material	Identifier	Surface free energy				
		γ^{TOTAL}	γ^{LW}	γ^{AB}	γ^+	γ^-
Binders	Neat	20,1	19,0	1,03	0,128	2,07
	2% D ^a	17,5	16,7	0,836	0,0380	4,59
	4% D	15,0	11,8	3,15	0,521	4,76
	6% D	13,2	6,94	6,26	2,93	3,35
	10% D	14,0	10,2	3,81	1,31	2,78
	2% HD ^b	15,9	12,9	3,02	0,790	2,88
	4% HD	13,3	8,63	4,69	2,12	2,59
	6% HD	15,4	11,0	4,42	1,27	3,84
Aggregates	10% HD	17,6	15,7	1,95	0,536	1,82
	L-1 ^c	42,1	39,4	2,77	0,226	8,49
	L-2	54,7	46,9	27,9	0,572	26,5
	G-1 ^d	51,2	23,3	3,77	5,87	33,2
	G-2	44,1	40,3	7,79	0,0710	50,2

^aD=diatoms-modified binders; ^bHD=hydrophobic diatoms-modified binders; ^cL=limestone; ^dG=Gravel

Finally, the chemical composition of aggregates was determined using X-ray powder diffraction with a Bruker D8 Advance instrument. The results are listed in Table 2.

Table 2. Approximated chemical composition of aggregates

Aggregates	Minerals contained
L-1	Calcite (Mg, Ca)CO ₃
L-2	Calcite (Mg, Ca)CO ₃
G-1	Albite, Na(AlSi ₃ O ₈); Anorthite, (Ca,Na)[(Al,Si) ₄ O ₈]; Hauyne, (Ca,K,Na) ₈ [(Al,Si) ₁₂ O ₂₄ (SO ₄) ₂]; Quartz, SiO ₂
G-2	Albitecalcian, (Ca _{0,5} ,Na _{0,5})[(Al _{1,5} Si _{2,5} O ₈)]; Anorthite, (Ca _{0,66} Na _{0,34})[(Al _{1,66} ,Si _{2,34})O ₈]; Sanidine, (K,Na)(AlSi ₃ O ₈)

4. Results and Discussion

The introduction of an additive in the binder matrix has an immediate influence on its physicochemical properties. This observation is evident from the surface energy data shown in Table 1. Generally, it is noticed from Table 1 that with the addition of the diatoms and hydrophobic diatoms to the neat binder, the dispersive component is diminished and the polar component is increased. This was not only expected, but

designed. The use of diatoms as an additive will increase the polarity of binders, even for the hydrophobic diatoms.

Due to the changes in SFE, the interaction of binder with the aggregate in the coating process (W_{AB}), as well as the resistance of the binder-aggregate interface to debonding in the presence of water (W_{ABW}^{wet}) are expected to change.

First of all, it is necessary to keep in mind that a higher value of W_{AB} implies a stronger adhesion during dry conditions between the two components (Little & Bhasin, 2006). Hence, it is desired to achieve binder-aggregate combinations that have a high magnitude of W_{AB} . For the proposed materials, the work of adhesion (W_{AB}) is presented in Fig. 4.

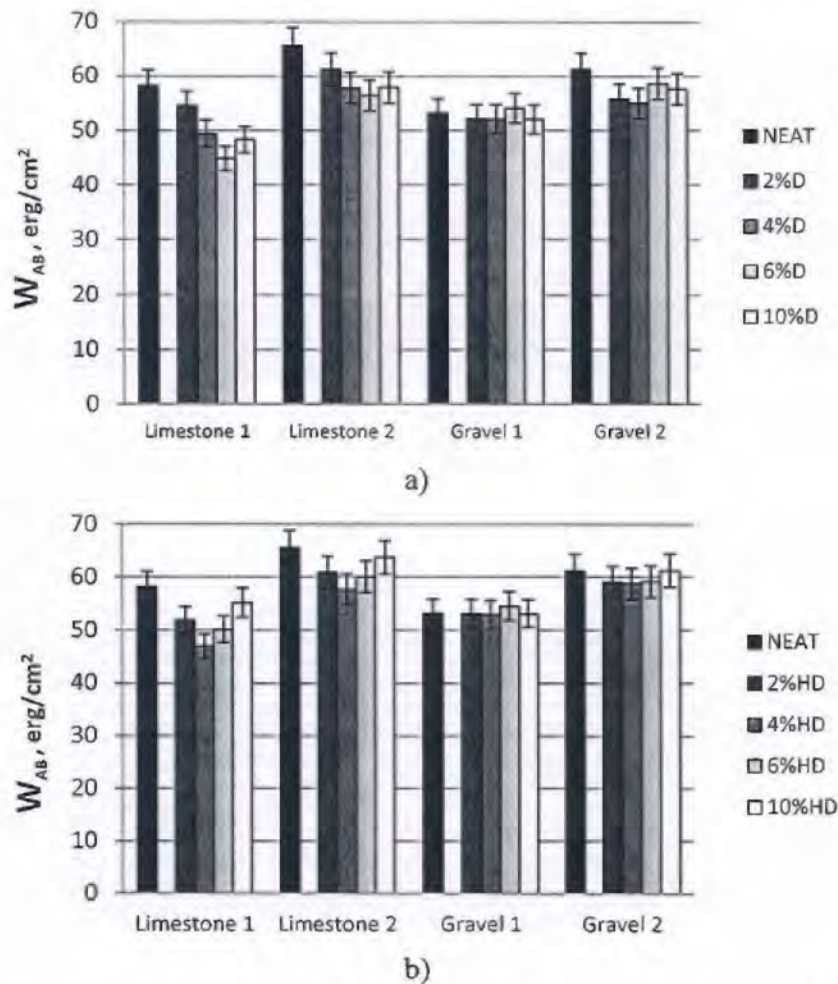


Fig. 4. Work of adhesion (W_{AB}) for the pairs aggregate and binders modified with a) diatoms and b) hydrophobic diatoms (Bars for control binders separated for clarity).

It is observed that, in comparison with the neat binder, the additives seem to reduce the adhesion between binder and aggregates. In order to further understand this behavior, the contribution of the polar and dispersive components for each binder-pair was computed. Figure 5 illustrates these results. As expected, for the control binder (and any given aggregate) the dispersive component was the most significant contributor to the work of adhesion. However, upon addition of the polar additives the relative contribution of the polar components increased and the relative contribution of the dispersive component decreased. While this is expected, given the fact that the overall work of adhesion decreased (Figure 4), these results suggest that globally the non-polar or dispersive component plays an important role in the work of adhesion.

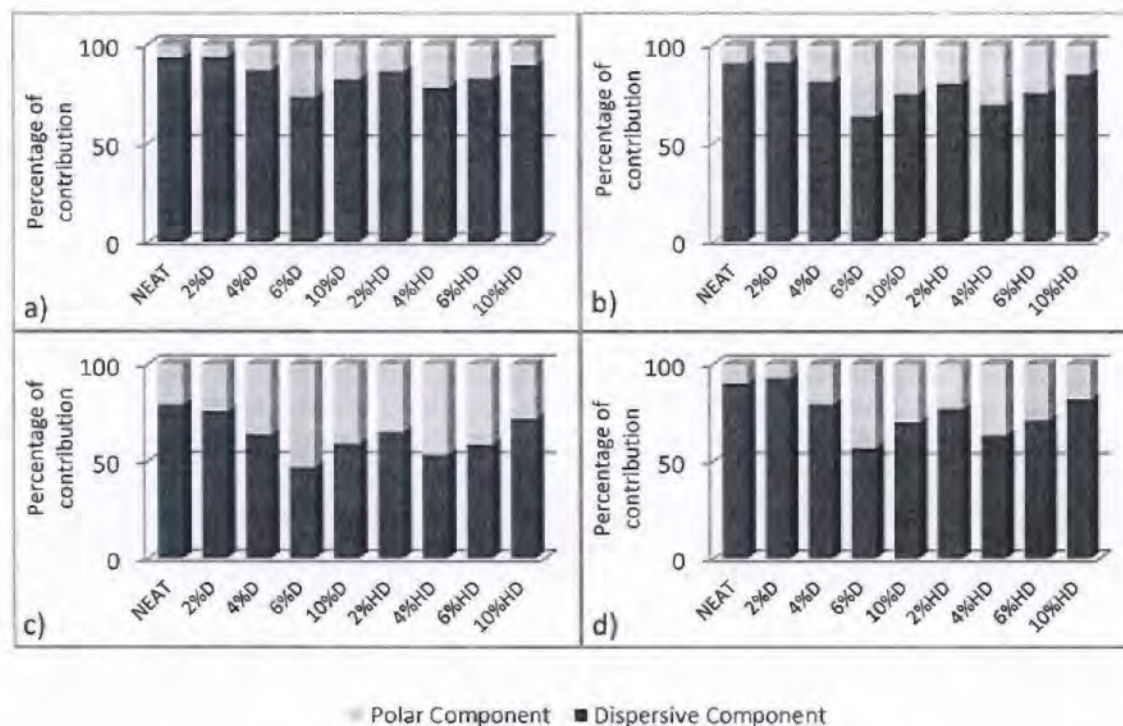


Fig. 5. Contribution (in percentage) of dispersive and polar components of binders to adhesion when combined with a) Limestone 1; b) Limestone 2; c) Gravel 1 and d) Gravel 2

The processes taking place on the adhesive interface formed between binder and aggregate are not fully understood. In fact, considering that binder is the adhesive that binds aggregates in a binder mixture, several adhesion theories have been proposed (Dallas & Jones, 2003). Among these theories, the fact that dispersive (van der Waals)

forces dictate the binder-aggregate interaction is well recognized (Apeageyi, Grenfell, & Airey, 2014) and is consistent with the discussion presented relative to Figure 5.

Another parameter that is relevant to evaluate the durability of the binder-aggregate interface is the work of debonding in the presence of water, W_{ABW}^{wet} . It is desired that W_{ABW}^{wet} be as low as possible so that the debonding process is unfavorable (Little & Bhasin, 2006). Figure 6 illustrates the W_{ABW}^{wet} is for the proposed combinations.

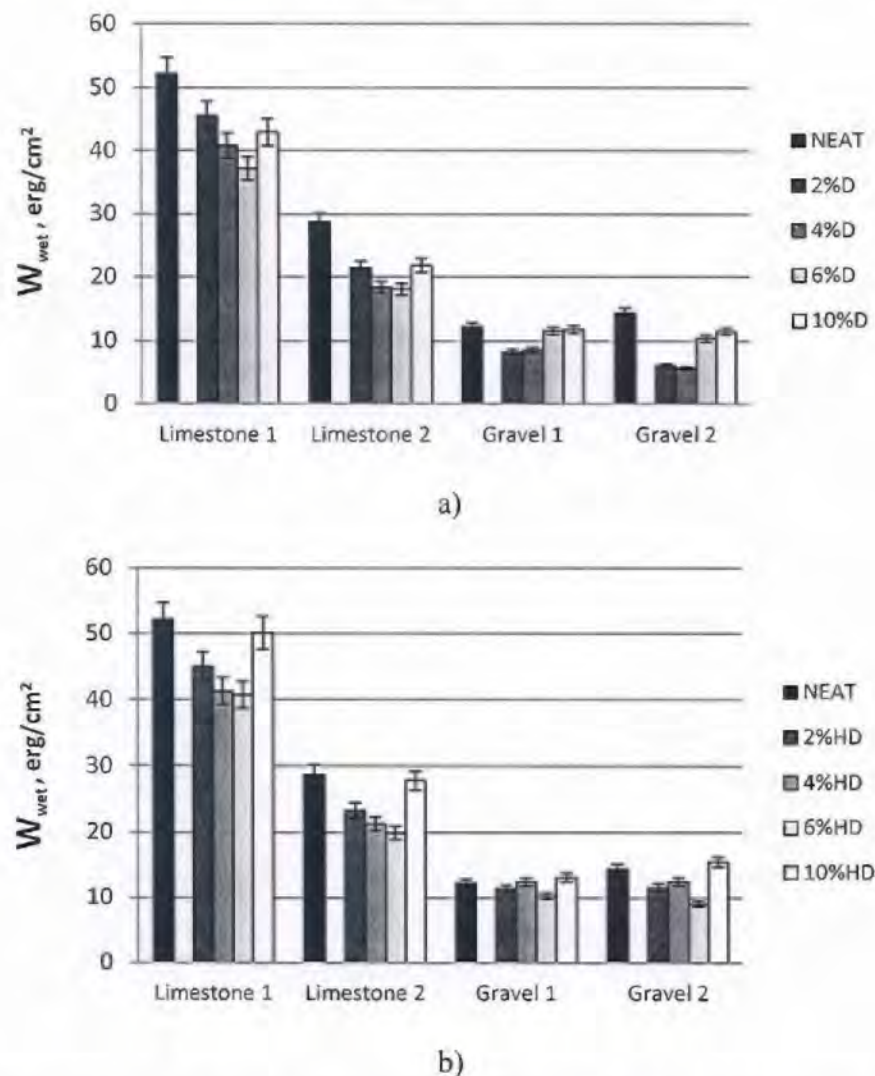


Fig. 6. Work of debonding in the presence of water (W_{ABW}^{wet}) for the pairs aggregate and binders modified with a) diatoms and b) hydrophobic diatoms

It can be seen from Fig. 6 that after modification the work of debonding decreases, which implies that the additives are making the detachment of binder by water less

favorable. It must be noted that additives were designed to increase the polarity of binders. In this sense, these results suggest that increasing polarity of binders is directly related to the reduction of debonding for the pairs proposed. This is essentially true if the neat binder is compared to the modified binders, individually. However, depending on the aggregate used, either the polar or dispersive components of the binder become important in the debonding process (Fig. 7). Thus, a linear increase in polarity does not necessarily result in a linear reduction in resistance to debonding.

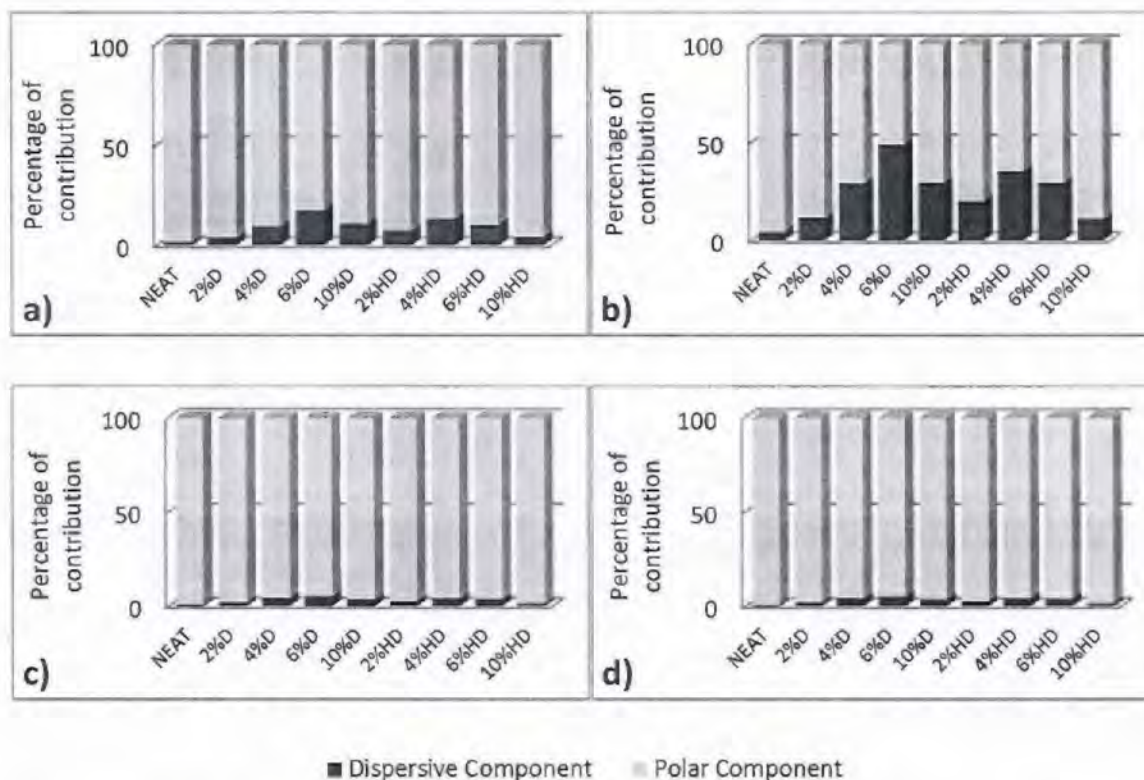
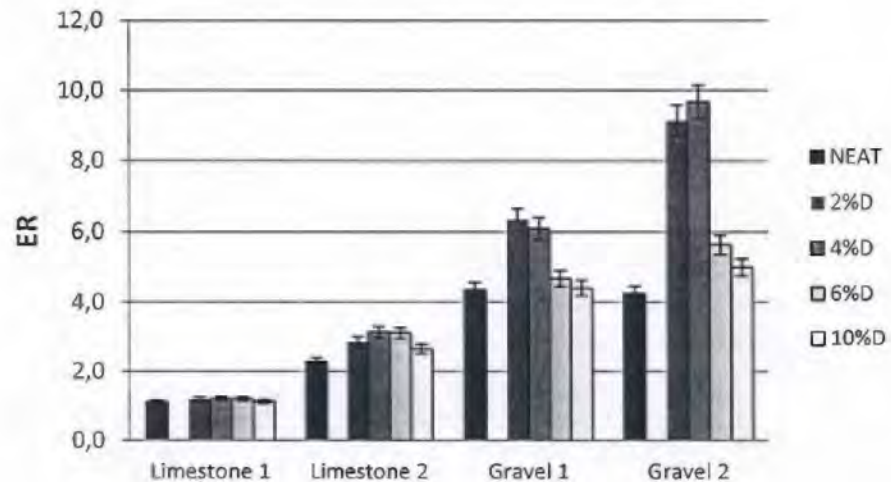


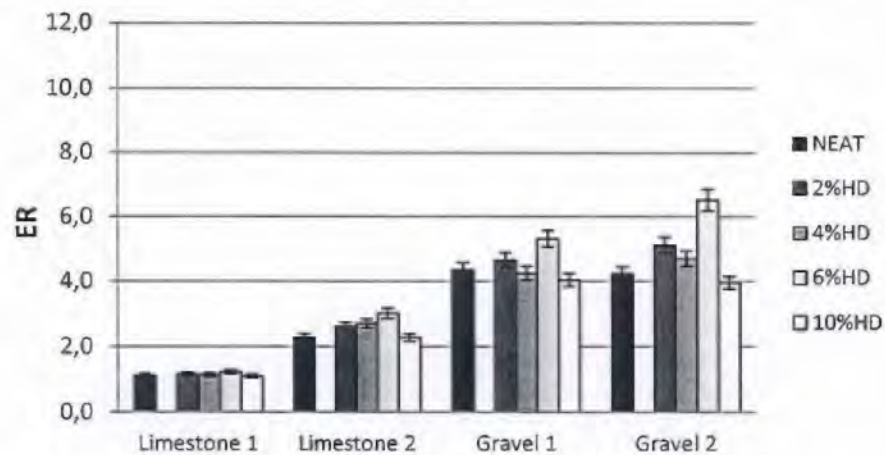
Fig. 7. Contribution (in percentage) of dispersive and polar components of binders to work of debonding when combined with a) Limestone 1; b) Limestone 2; c) Gravel 1 and d) Gravel 2

Finally, all of these changes in adhesion and debonding influence the resulting energy ratios (ER). Recall that the energy ratio is the ratio of the magnitude of work of adhesion to work of debonding (Little & Bhasin, 2006). In other words, durability of a bond is dictated by the initial quality of the bond in dry condition, as well as by the resistance of this bond to separation induced by water. Most of the combinations involving modified binders produce higher ER compared to those of neat binder (Fig. 8), as desired. This

means that the addition of either diatoms or hydrophobic diatoms to binder improves the durability of binder-aggregate pairs, when any of the aggregate sources proposed is used.



a)



b)

Fig. 8. Energy ratios (ER) for the pairs aggregate and binders modified with a) diatoms and b) hydrophobic diatoms

The most important observation from Figure 8 is that there is an optimum content of additive on binders that produces the highest Energy Ratio. In the case of diatoms, this content is 4% and for all of the aggregates, except for Gravel 1, for which is 2%. The optimum content of hydrophobic diatoms is 6% for the four aggregates. These results

indicate that a continuous increment of the additive to the binder does not necessarily result in a linear improvement of its properties.

These results also demonstrate that while developing chemical additives to enhance the adhesion characteristics of binder, it is important to consider the type and specific mineralogy of the aggregate. From Fig. 4 and 7, it can be seen that W_{AB} and W_{ABW}^{wet} have different magnitudes according to the aggregate source used. The reason for this is that these values are highly related with the basic component (basicity) of the aggregates, as shown in Fig. 9.

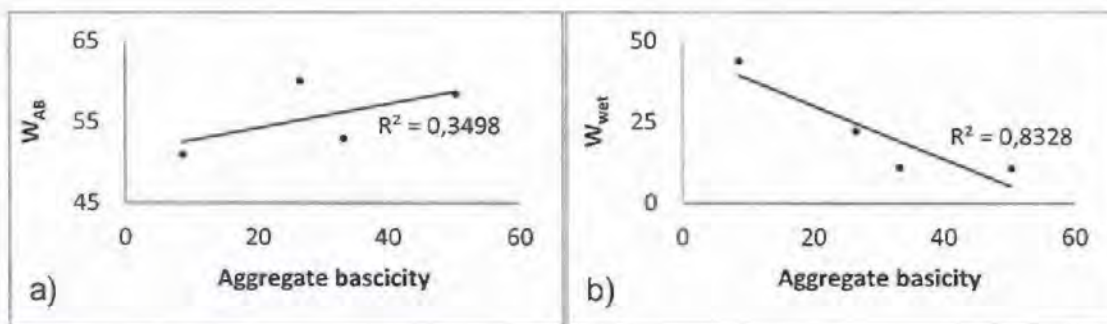


Fig. 9. Effect of basicity of aggregate on a) W_{AB} and b) W_{ABW}^{wet} .

Although the correlation coefficient is low for W_{AB} , it is generally seen from Figure 9 that aggregates with high basicity tend to produce interfaces with stronger adhesion and higher resistance against water. Although this observation seems to be interesting, it is not possible to generalize this finding using only four different aggregate types. For this reason, in order to further investigate this hypothesis, the SFE values of 16 aggregates from an existing database were used in the same analysis as above (Lytton et al., 2005). The corresponding W_{AB} and W_{ABW}^{wet} were calculated and related to the basicity of aggregates (Fig. 10).

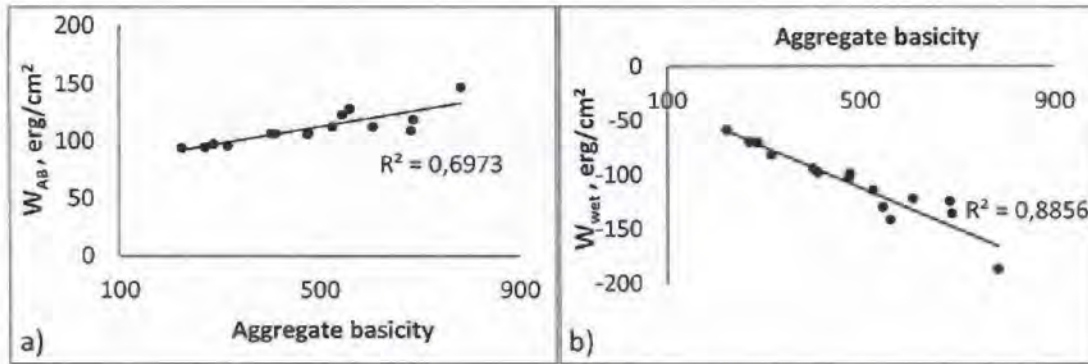


Fig. 10. Effect of data base-aggregates basicity on the work of adhesion (W_{AB}). The values were calculated using the binders modified with diatoms and hydrophobic diatoms.

The trend followed by the combinations shown in Fig. 10 supports the idea that the basicity of aggregate is a crucial characteristic that must be taken into account to design asphalt binder-aggregate combinations with improved durability. The higher the basicity of aggregates, the higher the adhesion and water-resistance of interfaces produced.

Conclusions

The following are some of the key conclusions that can be drawn from this study:

1. Existing literature suggests that polar binders tend to have improved adhesion characteristics. However, results from this study demonstrate that typically additives that increase polarity of the asphalt binders tend to reduce the dry work of adhesion between the binder and the aggregate. However, additives that increase polarity of the asphalt binder also tend to reduce the ability of water to debond the binder from the aggregate surface. If the energy ratio from previous studies is an indicator of resistance to moisture damage, then the polar additives must be designed such that the small loss in adhesion (under dry conditions) is more than compensated by the ability of the water to debond the binder from the aggregate surface.
2. The optimal level of polarity increase in an asphalt binder to improve resistance to moisture damage is highly dependent on the type of aggregate. In other words, design of additives for asphalt binders cannot be done in isolation without considering the

type of aggregate for which the additive is intended: there is no “one-fits-all” solution.

3. Basicity of aggregates appears to be an important factor in dictating the dry work of adhesion as well as the work of debonding in asphalt mixtures. Aggregates with higher basicity tend to interact strongly with asphalt binders and make the debonding process in wet condition less favorable. This observation is accompanied by the fact that polarity of binder must be taken into account when choosing the aggregate source to produce asphalt mixtures with improved durability.

In summary, this study evaluated the durability of several different types of binder-aggregate interfaces. Although energy ratio was used as the basis to qualify durability as moisture damage resistance, future work in this direction will also include conducting mechanical tests on these binder-aggregate pairs to evaluate moisture resistivity.

Acknowledgements

The authors acknowledge the University of Costa Rica for providing the financial support for this research. Special thanks to National Laboratory of Materials and Structural Models (LanammeUCR) and to Center of Electrochemistry and Chemical Energy (CELEQ) for providing the materials and equipment required. Thanks also to the University of Texas at Austin for support in the development of this article.

References

- Apeagyei, A. K., Grenfell, J. R. A., & Airey, G. D. (2014). Moisture-induced strength degradation of aggregate-asphalt mastic bonds. *Road Mater. Pavement.*, 15(S1), 239-262.
- Arabani, M., & Hamed, Gh. H. (2011). Using the Surface free energy method to evaluate the effect of polymeric aggregate treatment on moisture damage in hot-mix asphalt. *J. Mater. Civ. Eng.* 23, 802-811.
- Bhasin, A., Masad, E., Little, D. & Lytton, R. (2006). Limits on Adhesive Bond Energy for Improved Resistance of Hot Mix Asphalt to Moisture Damage. *Trans. Res. Rec.: J. Trans. Res. Board*, 1970, pp. 3-13.
- Caro, S., Masad, E., Bhasin, A., & Little, D. N. (2008). Moisture susceptibility of asphalt mixtures, Part 1: Mechanisms. *Inter. J. Pavement Eng.*, 9(2), 81-98.

- Caro, S., Masad, E., Bhasin, A., & Little, D. (2010). Coupled Micromechanical Model of Moisture-Induced Damage in Asphalt Mixtures. *J. Mater. Civ. Eng.* 22, 380-388.
- Cai, X., Hong, R.Y., Wang, L.S., Wang, X.Y., Li, H.Z., Zheng, Y., & Wei, D.G. (2009). Synthesis of silica powders by pressured carbonation. *Chem. Eng. J.*, 151, 380-386.
- Cong, P., Chen, S., & Chen, H. (2012). Effects of diatomite on the properties of asphalt binder. *Constr. Build. Mater.*, 30, 495-499.
- Curtis, C. W. (1992). Fundamental Properties on Asphalt Aggregate Interactions Adhesion and Adsorption. Final Report on Contract A-003B. Strategic Highway Research Program, National Research Council, Washington, D.C.
- Fatoni, A., Koesnarpardi, S., & Hidayati, N. (2010). Synthesis, characterization and applications of diatomaceous earth-4,4-diaminodiphenylether-O-hydroxybenzaldehyde as an adsorbent of Ag(I) metal ion. *Indo. J. Chem.*, 10(3), 315-319.
- Gorkem, C. & Sengoz, B. (2009). Predicting stripping and moisture induced damage of asphalt concrete prepared with polymer modified bitumen and hydrated lime. *Constr. Build. Mater.* 23, 2227-2236.
- Hefer, A., Bhasin, A., & Little, D. (2006). Bitumen Surface Characterization Using a Contact Angle Approach. *J. Mater. Civ. Eng.* 18, 759-767. DOI: 10.1061/(ASCE)0899-1561(2006)18:6(759)
- Jiang, W., Luo, S., Liu, P., Deng, X., Jing, Y., Bai, C. & Li, J. (2014). Purification of biosilica from living diatoms by a two-step acid cleaning and baking method. *J. Appl. Phycol.*, 26, 1511-1518. DOI:10.1007/s10811-013-0192-3
- Little D., & Bhasin A. (2006). Using surface energy measurements to select materials for asphalt pavement. *NCHRP project 9-37*; Washington, DC: National Cooperative Highway Research Program.
- Little, D., & Jones, D. (2003). Chemical and Mechanical Processes of Moisture Damage in Hot-Mix Asphalt Pavement. *TRB report Moisture Sensitivity of Asphalt Pavements: A National Seminar. Transportation Research Board San Diego, CA.*
- Lytton, R.L., E. Masad, C. Zollinger, R. Bulut, & D. Little. (2005). Measurements of Surface Energy and Its Relationship to Moisture Damage, TxDOT Report Number 0-4524-2, Texas Transportation Institute, Texas A&M University, College Station, Texas.
- Nejad, M., Hamedi, Gh. H., & Azarhoosh, A. R. (2013). Use of surface free energy method to evaluate effect of hydrate lime on moisture damage in hot-mix asphalt. *J. Mater. Civ. Eng.* 25, 1119-1126.

- Robertson, R. E. (2000). Chemical Properties of Asphalts and Their Effects on Pavement Performance. Transportation Research Circular 499, TRB, National Research Council, Washington, D.C.
- van Oss, C. J., Chaudhury, M. K., & Good, R. J. (1988). Interfacial Lifshitz-van der Waals and Polar Interactions in Macroscopic Systems. *Chem. Rev.*, 88, 927-941.
- Wei, J. & Zhang, Y. (2012). Application of Sessile Drop Method to Determine Surface Free Energy of Asphalt and Aggregate. *J. Test. Eval.*, 40(5), 1-7.
- Yao, H., You, Z., Li, L., Lee, C. H., Wingard, D., Yap, Y. K., Shi, X., & Goh, S.W. (2013). Rheological properties and chemical bonding of asphalt modified with nanosilica. *J. Mater. Civ. Eng.*, 25, 1619-1630.
- Yi-qiu, T., Lei, Z., & Xing-you, Z. (2012). Investigation of low-temperature properties of diatomite-modified asphalt mixtures. *Constr. Build. Mater.*, 36, 787-795.

Capítulo 3

Influencia de la nanosílica y diatomita como aditivos en las propiedades fisicoquímicas y mecánicas del asfalto en dos niveles de envejecimiento

La mezcla asfáltica es sometida a una serie de esfuerzos durante su vida útil, los cuales ponen a prueba su resistencia diariamente. Debido a esto, se buscan continuamente materiales más resistentes, por lo que la modificación del asfalto con diversos aditivos es una alternativa ampliamente utilizada. A través de la modificación, se transforma el desempeño del asfalto según la necesidad de una manera factible y sencilla. Sin embargo, con el paso del tiempo, el asfalto, incluso modificado, se transforma químicamente debido a las reacciones de oxidación que ocurren como consecuencia de la continua exposición al oxígeno ambiental y a los rayos solares. Por tanto, estos cambios alteran las propiedades fundamentales del material, lo que conlleva a una disminución en su desempeño.

La presencia de aditivos en la matriz asfáltica influye en las propiedades fisicoquímicas y reológicas esenciales de la misma. De esta forma, los aditivos (como parte del asfalto) intervienen de manera directa en la respuesta del material ante diversas situaciones y, por tanto, están relacionados con el desempeño final que exhibe el ligante durante su tiempo de servicio.

Durante este trabajo se usó como aditivos nanosílica y diatomita y, nuevamente, a través de mediciones de energía superficial y de ensayos reológicos, se estudió su influencia sobre las propiedades fisicoquímicas y reológicas del asfalto. Se evaluó además, los efectos de estos aditivos sobre el envejecimiento del asfalto, observando su influencia en los procesos de oxidación del mismo.

Los resultados se enviaron como un artículo a la revista *Construction and Building Materials*, donde está bajo revisión. En las páginas siguientes se adjunta el artículo completo con los resultados de este estudio.

Influence of nanosilica and diatomite on the physicochemical and mechanical properties of binder at unaged and oxidized conditions

Alejandra Baldi-Sevilla^{a,b,c*}, Mavis L. Montero^{a,c}, José P. Aguiar^b, Luis G. Loría^b

^aCenter of Electrochemistry and Chemical Energy (CELEQ), University of Costa Rica.

^bNational Laboratory of Materials and Structural Models (LanammeUCR), University of Costa Rica.

^cSchool of Chemistry, University of Costa Rica.

*Corresponding author. E-mail address: alejandra.baldi@ucr.ac.cr

Abstract: Modification of asphalt binder is used to relieve common distresses. This changes essential properties which define the final performance of the binder. In order to further characterize the role of additives along with physicochemical and rheological changes, a set of nanosilica and diatomite modified binders were tested to evaluate deformation resistance, fatigue resistance and adhesion characteristics at unaged and oxidized conditions. It was found that the resulting performance of binder and its aging characteristics vary according to the additive selected, since it changes the surface energy and cohesion values, which influences the mechanical responses of the binder.

Keywords: asphalt, nanosilica, diatomite, permanent deformation, fatigue, surface energy, cohesion, adhesion.

1. Introduction

Among the most common distress modes in asphalt pavements are permanent deformation and fatigue cracking (Zhang, Luo, & Lytton, 2012). Permanent deformation, or rutting, can be a consequence of the inability of asphalt concrete layer to resist the continuous traffic loading. It is a short term failure that appears as a depression along the tire path (Sousa, Craus, & Monismith, 1991). On the other hand, fatigue is the mechanical degradation of pavement caused by the repetitive loading. The pavement accumulates the damage and deflects until it cracks (Wang, Wang, & Zhou, 2012). It is a long term failure which is intensified by the oxidation of the binder (Chai et al., 2014).

In addition to these mechanical failures, moisture damage is one of the most severe distresses in pavements. It is the deterioration of the essential properties such as

adhesion and cohesion by effect of water. The interfaces with poor adhesion characteristics are more sensitive to moisture damage, (Aguilar et al., 2015) since it is easier for water to displace the binder from the aggregate surface.

In order to design binders with improved properties to relieve these distresses, modification with different materials has been applied as a suitable solution. The addition of such materials will modify the chemical environment of binder and, consequently, its rheological and physicochemical responses. However, it is necessary to consider that, as a part of an in-service pavement, the binder is exposed to several transformations such as continuous oxidation, which weakens mechanical properties and affect the compatibility of binder to aggregate (Chávez-Valencia et al., 2007; Miller et al., 2012). These transformations will occur even if the asphalt binder has been modified. Therefore, it is important to understand the changes taking place in the binder due to modification and to relate these changes to the field performance during its service life.

This study intends to characterize the effect of additives on the physicochemical and rheological properties of binders at unaged and oxidized conditions, in order to simulate the changes that occur during its service life. To achieve this goal, the binder was modified with diatomite and nanosilica, which were chosen as additives because of promising performance improvements demonstrated in previous work (Cong, Chen, & Chen, 2012; Yi-qiu, Lei, & Xing-you, 2012; Yao et al. 2013; Fini, et al., 2015). The resulting binders were evaluated by means of deformation resistance, crack development and adhesion characteristics with the aggregate source.

2. Background

2.1. Surface Free Energy (SFE) of pavement materials

The Surface Free Energy (SFE), or simply Surface Energy, is a property of all materials that involves the chemical interactions taking place along their surface. Mathematically, the total SFE (γ^{total}) is the sum of these interactions, which are classified into dispersive (non polar) (γ^{LW}), acidic (γ^+) and basic (γ^-). The acidic and basic

components of SFE might be recognized together as the polar interactions (γ^{AB}) (Eq. 1) (van Oss, Chaudhury & Good, 1988).

$$\gamma^{TOTAL} = \gamma^{LW} + \gamma^{AB} = \gamma^{LW} + 2\sqrt{\gamma^+\gamma^-} \quad \text{Eq. 1}$$

The SFE is an important property in pavement design since it allows quantification of the compatibility between binder and aggregate by means of work of adhesion, W_{AB} (Eq. 2) (Little, & Bhasin, 2006).

$$W_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB} \quad \text{Eq. 2}$$

where γ_A is the total SFE of aggregate, γ_B is the total SFE of aggregate and γ_{AB} is the energy released when the interface is formed.

Previous knowledge of W_{AB} is useful to select the adequate binder-aggregate pair with the best adhesion characteristics. A higher value of W_{AB} indicates that the formation of the interface of a given binder-aggregate pair is thermodynamically favorable and difficult to break (Kim, Jeong & Kim, 2003).

2.2. Rheological Characterization of binders

In order to quantify the rutting and fatigue cracking resistance of asphalt binders, several rheological tests have been developed using the dynamic shear rheometer (DSR). The scope of two tests used in this study is briefly described as follows.

2.2.1. Rutting resistance characterization

To characterize the sensitivity of binders to deform, the Multiple Stress Creep Recovery test has been applied. This test permits prediction of rutting sensitivity of binders by means of quantifying the compliance, J_{nr} , and the elastic recovery of binders subjected to several loading cycles (D'Angelo, 2009). The J_{nr} is a parameter which estimates the deformation accumulated in the binder that impedes the return to its original state. By contrast, the elastic recovery is the capability of binder to return to its initial condition after continuous loading.

2.2.2. Fatigue resistance characterization

The binders were subjected to the fatigue test on a DSR instrument. This test is performed by applying controlled strain to the sample while the complex modulus is monitored during a time sweep. The fatigue resistance is then reported as the number of cycles necessary for the binder to decrease its complex modulus to the 50% of its initial value. So, it is desired for the binder to withstand the highest number of cycles possible to classify it as a fatigue resistant material.

3. Materials and methods

3.1. Modification and aging of binder

The asphalt binder was modified with 2; 4 and 6% by weight of nanosilica from Sigma-Aldrich and with 2; 4 and 6% by weight of diatomite, separately. The additives were incorporated with a low shear stirrer at 175 °C for 1,5 hours.

A sample of each binder was separated and treated to simulate short-term aging according to the Rolling Thin Film Oven (RTFO) procedure (ASTM D 2872-97, 2012). A second sample of the binders was oxidized as described in the Pressure Aging Vessel (PAV) procedure (ASTM D6521-13, 2013).

The rheology and contact angle tests were performed on both the unaged or the aged samples as required.

3.2. Surface Free Energy (SFE) approach

The total surface energy and the individual components of the proposed materials were estimated based on contact angle measurements, as described by Wei and Zhang (2012). The calculation regarding the estimation of surface energy, adhesion and cohesion values was carried out based on the methods described in the literature (Hefer, Bhasin & Little, 2006; Arabani & Hamed, 2011; Nejad, Hamed & Azaroosh, 2013). The results are shown on Table 1.

Table 1. Surface Free Energy and cohesion values of aggregate and binders

Asphalt binder	W_{BB} erg/cm ²	γ_{TOTAL} erg/cm ²	γ^{LW} erg/cm ²	γ^{AB} erg/cm ²	γ^+ erg/cm ²	γ^- erg/cm ²
Neat	40,2	20,1	19,00	1,03	0,13	2,07
Neat aged	35,0	17,5	15,10	2,41	0,72	2,02
2% Diatomite	35,0	17,5	16,70	0,84	0,04	4,59
2% Diatomite aged	25,8	12,9	5,04	7,87	4,78	3,24
4% Diatomite	30,0	15,0	11,80	3,15	0,52	4,76
4% Diatomite aged	24,0	12,0	2,58	9,44	6,83	3,26
6% Diatomite	26,4	13,2	6,94	6,27	2,93	3,35
6% Diatomite aged	24,2	12,1	2,95	9,12	6,96	2,99
2% Nanosilica	19,7	9,86	2,02	7,84	7,84	1,96
2% Nanosilica aged	24,8	12,4	4,28	8,12	4,74	3,48
4% Nanosilica	21,8	10,9	3,9	6,98	6,31	1,93
4% Nanosilica aged	25,0	12,5	4,2	8,32	4,77	3,63
6% Nanosilica	24,6	12,3	5,7	6,60	4,14	2,63
6% Nanosilica aged	38,0	19,0	18,4	0,60	0,03	2,81
Limestone	-	42,1	39,4	2,77	0,226	8,49

3.3. Rheological characterization

The MSCR and fatigue tests were carried out in a dynamic shear rheometer. The MSCR test was performed according to the method described in the standard procedure (ASTM D7405), at the high service temperature for each binder. On the other hand, the fatigue test was performed based on the standard procedure (ASTM D7175) at the low service temperature of each asphalt binder.

4. Results and discussion

4.1. Evaluation of unaged asphalt binders

Effect of additives over SFE values and adhesion characteristics of asphalt binder

The presence of additives on the matrix of the binder causes immediate changes on its surface energy characteristics. Therefore, after modification, changes in cohesion and polarity are expected. According to Table 1 is noted that nanosilica and diatomite decrease the total SFE of neat binder by means of reducing the dispersive component (γ^{LW}) which is the major contributor to SFE. On the other hand, both additives increased the polar components of SFE. These results are expected since nanosilica and diatomite are polar particles which impart polarity to asphalt binder.

The reduction in SFE due to the presence of either diatomite or nanosilica influences the resulting cohesion value. It is noticed from Figure 1 that both of the additives reduced the cohesion of neat binder, as they reduce the magnitude of total SFE. Also, a linear relationship between the amount of additive used and the resulting magnitude of cohesion was found. Furthermore, it was observed that nanosilica and diatomite have the opposite effect on cohesion: a linear increase in the amount of nanosilica causes a linear increase in cohesion. By contrast, the linear increase in the amount of diatomite causes a linear reduction of cohesion. Apart from the direction of the trend, the results suggest that the addition of both additives cause a reduction in the chemical interactions that originally take place in the neat binder, which is reflected in the resulting cohesion values.

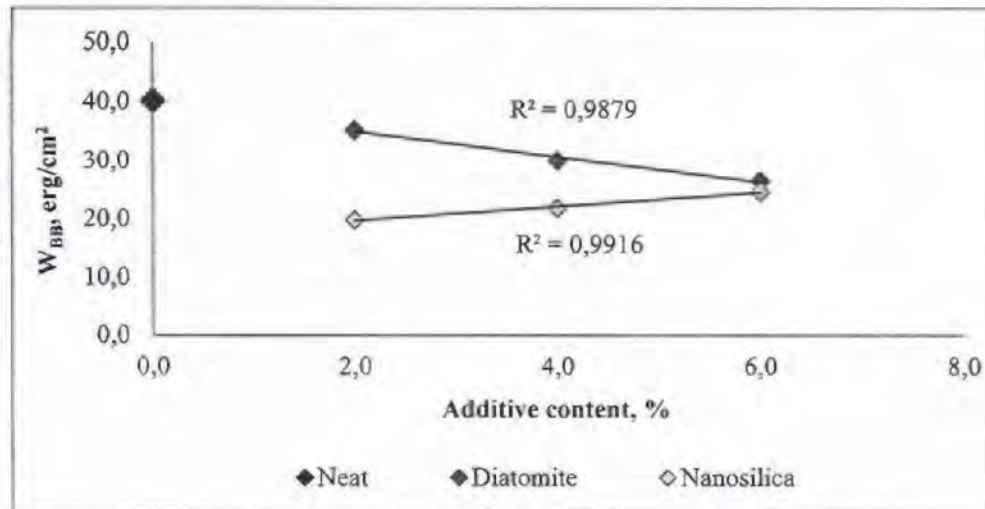


Fig. 1. Influence of additive content on the cohesion of asphalt binders

The SFE values influence the compatibility between binders and aggregates. This compatibility can be quantified by means of the work of adhesion, W_{AB} . A good adhesion between materials is an indicative of a high quality coat. In other words, when the W_{AB} is high, the binder-aggregate interface is more resistant and difficult to break. The W_{AB} shown in Figure 2 was determined for the neat and modified binders combined with a limestone aggregate.

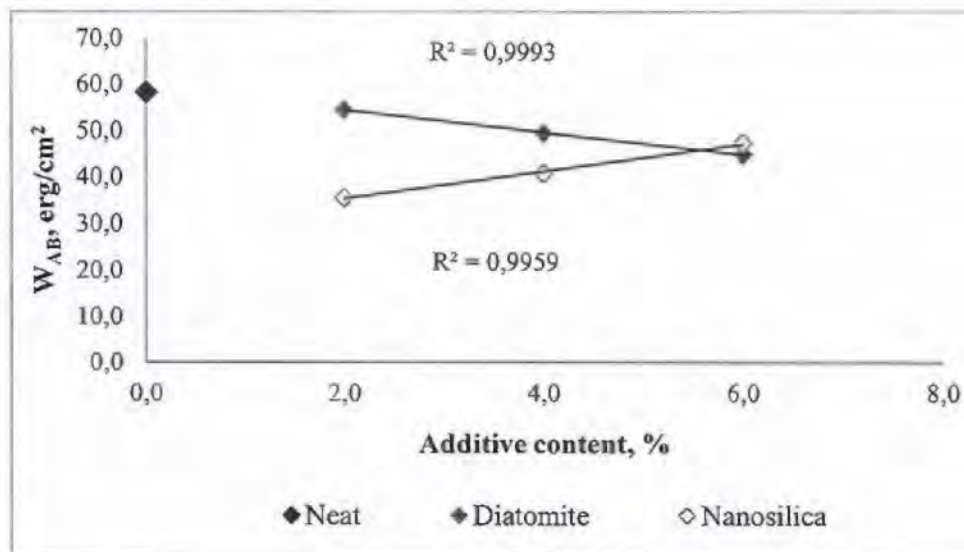


Fig. 2. Influence of additive content on the work of adhesion showed for the binder-limestone combinations

It is observed that the magnitude of adhesion of the neat binder-limestone combination is higher when compared to those combinations resulting from the modified binders. This suggests that the introduction of either nanosilica or diatomite into the matrix of the binder will reduce its compatibility with the aggregate. It was also found that W_{AB} varies linearly according to the amount and nature of the additive used. As with cohesion, the adhesion was linearly improved by increasing the nanosilica content in the binder. By contrast, high diatomite contents will reduce the adhesion with the limestone. These findings were expected based on the changes in SFE values observed after modification.

Effect of additives on the deformation resistance of asphalt binder

Modification of binder will affect mechanical properties, such as deformation resistance. The compliance and recovery for the proposed materials was estimated by means of the MSCR test. Regarding the compliance results (Fig. 3.a), the diatomite-modified binders are more sensitive to deformation compared to the neat binder. However, it can be observed from Fig. 3.a, that as the amount of diatomite is increased, the compliance of binder is linearly diminished. Conversely, with a 4% and 6% of nanosilica, the binder tends to significantly reduce its deformation rate. However, it can be seen from the recovery results (Fig 3.b) that the diatomite-modified binders have lower capacity to recover compared to the neat asphalt. By contrast, the nanosilica-modified binders showed superior recovery characteristics compared to the neat binder. In summary, modification with diatomite might affect rutting potential of the asphalt binder, while the use of nanosilica as additive significantly reduces the tendency to deform.

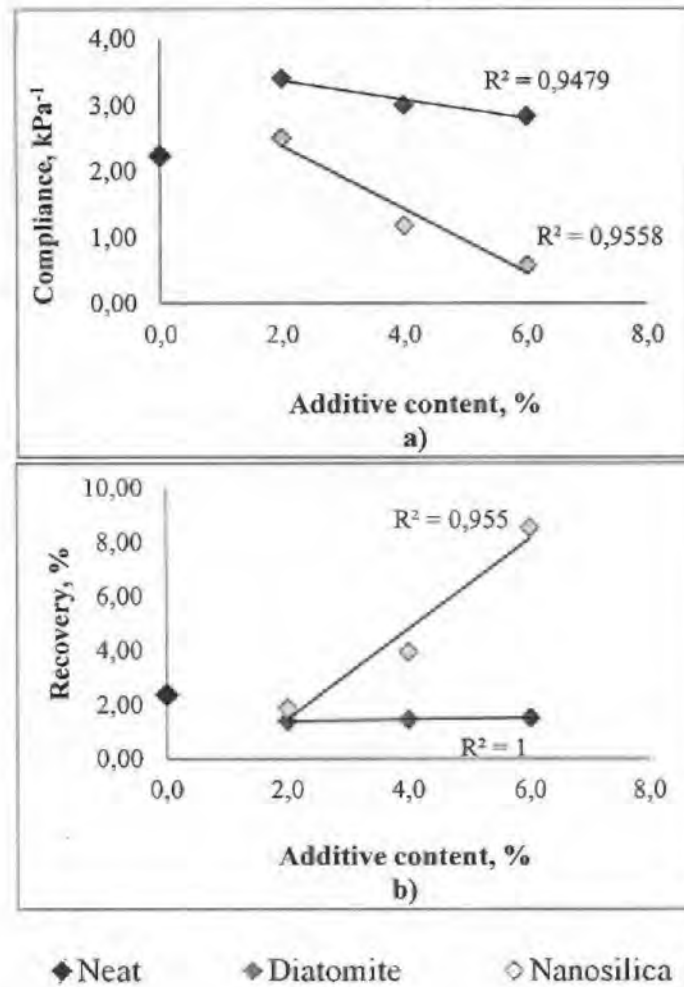


Fig. 3. Influence of additive content on a) compliance and b) elastic recovery of asphalt binders

It was found that the influence of the additives on the SFE properties of binder is highly related to its resulting performance. To illustrate this, work of adhesion, compliance and recovery were related to the cohesion for each asphalt binder in Fig. 4.

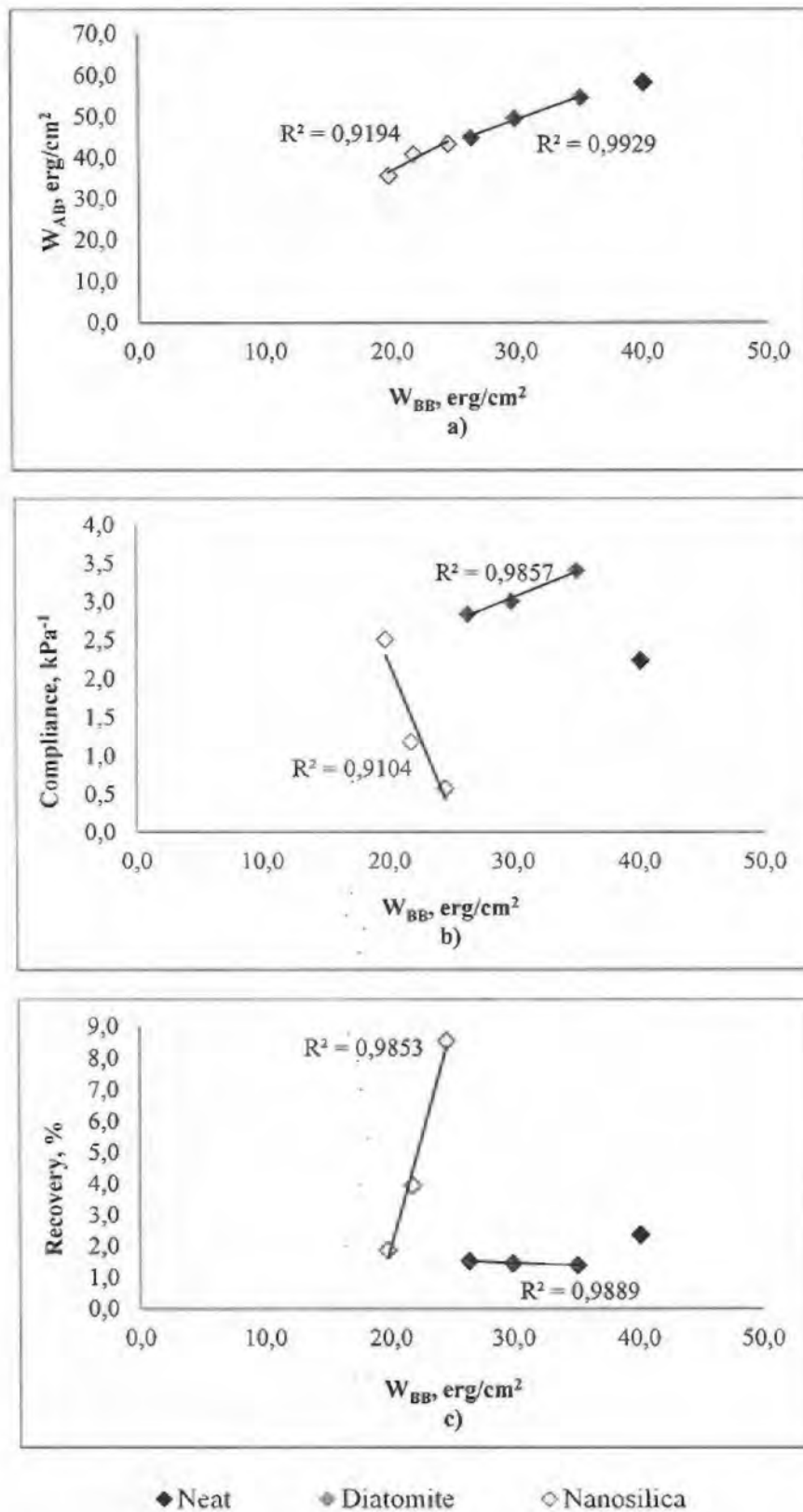


Fig. 4. Evaluation parameters of asphalt binders and their relationship with cohesion

It was observed that there is a linear relationship between the studied performance parameters and the cohesion data, which in turn is related to the amount of additive used. In the case of work of adhesion, it was determined that the binders with higher cohesion tend to produce the interfaces with higher resistance to debonding. In other words, the aggregate seems to be more compatible with the binders of higher SFE, which corresponds to the diatomite-modified binders. For the compliance and recovery data a linear relationship was also observed. However, in these situations is not the value of cohesion alone which determines the good or poor compliance and recovery characteristics of binder, but the nature of the additives used. The nanosilica-modified binders showed that a higher cohesion value is an indicative of a better recovery and less deformation susceptibility. For the diatomite-modified binders, it was observed that the higher the cohesion, the higher the deformation and the weaker the recovery. This suggests that the presence of additives cause the binder to store and dissipate energy differently, according to the material used for modification.

4.2. Evaluation of aged asphalt binders

Effect of additives on SFE and adhesion values of binders at aged level

A number of chemical transformations occur in the asphalt binder during aging. These changes are reflected in physicochemical properties, such as surface energy, as seen in Table 1. A gain in polarity is expected due to the oxidation reactions that occur when the binder is aged.

Regarding the neat binder, the total SFE decreases after aging. It is observed that the dispersive component is reduced and the polar component, particularly the acidic component, increases slightly. The diatomite-modified binders follow the same trend; however, the changes observed in dispersive and polar components are significantly higher. Based on this observation, it can be concluded that the presence of diatomite would cause the oxidation to be more drastic by abruptly increasing the polarity of the binder. The consequences this might have on the adhesion properties will be discussed further.

On the other hand, the nanosilica-modified binders showed the opposite trend. After aging, the total SFE increases due to an increase in the dispersive component. The polar component also increases, but in this case, the increase is perceived in the basic component, while the acidic decreases. However, it can be seen that for the aged 6% nanosilica-modified binder the polar component decreases considerably, not only compared to its unaged counterpart, but compared to the rest of the asphalt binders.

All of these changes in SFE of binders due to the presence of additive and to the aging process influence the adhesion with the aggregate, as can be observed in Fig. 5.

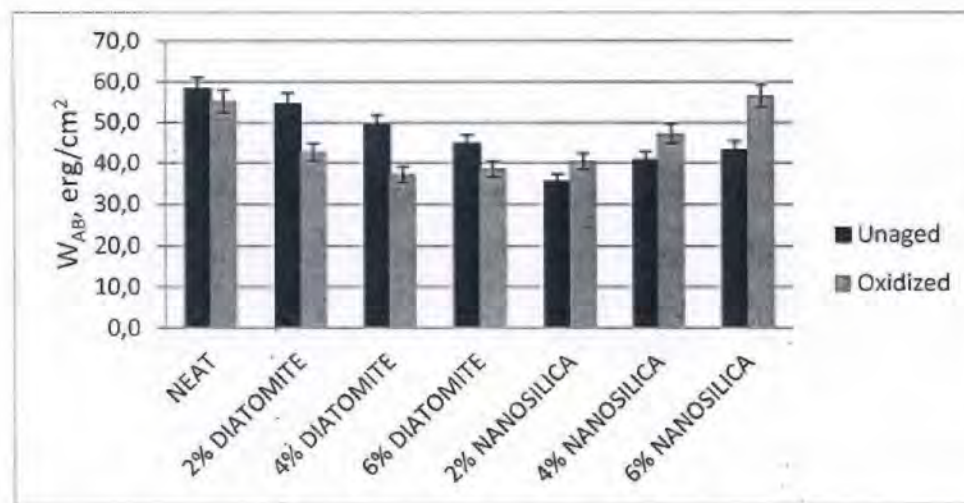


Fig. 5. Effect of aging on the adhesion characteristics of neat and modified binders

Once aged, the adhesion of neat and diatomite-modified binders decreases. The reduction observed in the total SFE and, consequently, in cohesion for these binders after oxidation seems to be modifying their adhesion ability by reducing their compatibility with the aggregate. It is also observed from Fig. 5 that, compared to the neat binder, the adhesion for the diatomite-modified binders drops more sharply after oxidation. This behavior indicates that these modified binders are more prone to detach from the aggregate surface during its service life.

On the other hand, the adhesion for the nanosilica-modified binders increased after aging. This observation is highly related with the increase in SFE and cohesion that

occur to the nanosilica-modified binders exposed to oxidation. In fact, the SFE values of the aged 6% nanosilica-modified binder are similar to those of the unaged neat binder. This suggests that the aged 6% nanosilica-modified binder will have a behavior that resembles that of the unaged neat binder in terms of adhesion characteristics. Consequently, for these nanosilica-modified binders the quality of the interaction with the aggregate might not be compromised with aging, resulting in binder-aggregate pair more resistant to debond through time.

Effect of additives over fatigue resistance of asphalt binder

The use of additives to improve the deformation resistance of binders is common. However, with time and oxidation this can be translated into binders that become brittle and fragile. The fatigue test results for the materials used in this study are shown in Fig. 6. It can be observed that the nanosilica-modified binders showed superior resistance compared to the neat binder. For the diatomite-modified binders, only the 4% diatomite exhibited an improvement, the remaining two binders presented a decrease in the fatigue resistance, compared to the neat binder. The trend shown by all the modified binders is, in this case, independent of the percentage of additive used.

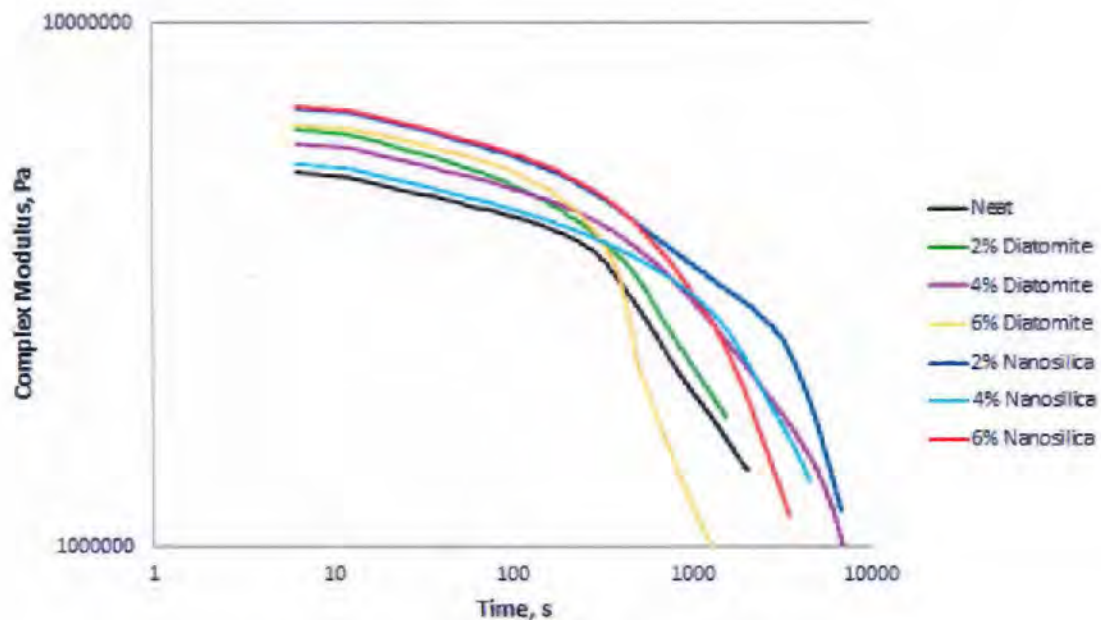


Fig. 6. Fatigue test results for the neat and modified binders

5. Conclusions

The following are some important conclusions that can be drawn from this study:

1. The results showed that the modification with nanosilica produces superior binders in terms of deformation resistance, crack developing and aging behavior, but compromises the adhesion with the aggregate. On the other hand, modification with diatomite reduces the performance of binder in terms of adhesion, deformation resistance and aging behavior.
2. The content of either diatoms or nanosilica on the asphalt binder had different effects regarding cohesion, adhesion, elastic recovery and deformation resistance. These results suggest that the final performance of binder is strongly influenced by the additive selected for modification.
3. Cohesion is recognized as an important property of binders as it is related to adhesion and permanent deformation. Then, the design of additives must be performed considering the changes in cohesion introduced after modification due to the additive selected, but also focusing on the need to be attended.
4. The results suggest that binders with higher cohesion values produce interfaces that are more resistant to debond. Also, it was found that the changes in cohesion of binders due to oxidation have a direct influence in their compatibility with aggregate, affecting the resulting adhesion. However, these considerations cannot be done without considering the contribution of the aggregate source to the adhesion process.
5. The physicochemical transformations taking place during aging influence the resulting performance of the aged binder. These transformations must be considered in order to select additives for modification, such that the essential requirements of binders would not be significantly deteriorated in time.

In summary, the introduction of additives into the binder produces materials with different mechanical and physicochemical responses, according to the inherent

characteristics of the additive chosen. Then, in order to successfully improve the quality of asphalt binders, a designed selection of additives must be performed, considering all the material changes that occur during the service life of pavements. To obtain a complete characterization, it is highly recommended that a mechanical evaluation of the resulting materials be performed.

Acknowledgements

The authors acknowledge the University of Costa Rica, particularly the Center of Electrochemistry and Chemical Energy (CELEQ) and the National Laboratory of Materials and Structural Models (LanammeUCR) for all the support given to this research.

References

- Aguiar, J., Baldi, A., Leiva, F., Loria, L., Salazar, J. (2015). Effect of aging on adhesion properties of asphalt mixtures using bitumen bond strength and surface free energy measurement tests. Accepted for publication in the Transportation Research Record.
- Arabani, M., & Hamed, Gh. H. (2011). Using the Surface free energy method to evaluate the effect of polymeric aggregate treatment on moisture damage in hot-mix asphalt. *J. Mater. Civ. Eng.* 23, 802-811.
- ASTM Standard D7405 (2008). Standard Test Method for multiple stress creep and recovery (MSCR) of asphalt binder using a dynamic shear rheometer. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2008. DOI: 10.1520/D7405-08
- ASTM Standard D7175 (2015). Standard Test Method for Determining the Rheological Properties of Asphalt Binder Using a Dynamic Shear Rheometer. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015. DOI: 10.1520/D7175-15
- ASTM Standard D 2872-12. (2012) Test method for effect of heat and air on moving film of asphalt (rolling thin-film oven test). ASTM International, West Conshohocken, PA, 2012. DOI: 10.1520/D2872-12E01
- ASTM Standard D 6521-04. (2013). Practice for accelerated aging of asphalt binder using a pressurized aging vessel (PAV). ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013. DOI: 10.1520/D6521-13
- Chai, G., van Staden, R., Chowdhury, S. H., & Loo, Y. C. (2014). A study of the effects of pavement ageing on binder deterioration. *Int. J. Pavement. Eng.*, 15(1), 1-8. doi: 10.1080/10298436.2012.752823

- Chávez-Valencia, L. E., Manzano-Ramírez, a., Alonso-Guzmán, E., & Contreras-García, M. E. (2007). Modelling of the performance of asphalt pavement using response surface methodology—the kinetics of the aging. *Build. Environ.*, 42(2), 933–939. doi:10.1016/j.buildenv.2005.10.013
- Cong, P., Chen, S., & Chen, H. (2012). Effects of diatomite on the properties of asphalt binder. *Constr. Build. Mater.*, 30, 495–499.
- Fini, E., Hajikarimi, P., Rahi, M., & Moghadas Nejad, F. (2015). Physiochemical, Rheological, and Oxidative Aging Characteristics of Asphalt Binder in the Presence of Mesoporous Silica Nanoparticles. *J. Mater. Civ. Eng.* DOI: 10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0001423.
- Hefer, A., Bhasin, A., & Little, D. (2006). Bitumen Surface Characterization Using a Contact Angle Approach. *J. Mater. Civ. Eng.* 18, 759-767. doi: 10.1061/(ASCE)0899-1561(2006)18:6(759)
- John A. D'Angelo (2009). The Relationship of the MSCR Test to Rutting, *Road Mater. Pavement*, 10(1), 61-80. DOI: 10.1080/14680629.2009.9690236
- Kim, S., Jeong, J., & Kim, N. (2003). Use of Surface Free Energy Properties to Predict Moisture Damage Potential of Asphalt Concrete Mixture in Cyclic Loading Condition. *J. Civ. Eng.* 7(4), 381-387.
- Little D., & Bhasin A. (2006). Using surface energy measurements to select materials for asphalt pavement. *NCHRP project 9-37*; Washington, DC: National Cooperative Highway Research Program.
- Miller, C., Little, D. N., Bhasin, A., Gardner, N., & Herbert, B. (2012). Surface Energy Characteristics and Impact of Natural Minerals on Aggregate-Bitumen Bond Strengths and Asphalt Mixture Durability. *Geomaterials*. 2267, 45-55. doi: 10.3141/2267-05
- Nejad, M., Hamedī, Gh. H., & Azarhoosh, A. R. (2013). Use of surface free energy method to evaluate effect of hydrate lime on moisture damage in hot-mix asphalt. *J. Mater. Civ. Eng.* 25, 1119-1126.
- Sousa, J. B., Craus, J., & Monismith, C. L. (1991). Summary Report on Permanent Deformation in Asphalt Concrete. SHRP-A/IR-91-104. Strategic Highway Research Program, National Research Council. Washington, D.C.
- Van Oss, C. J., Chaudhury, M. K., & Good, R. J. (1988). Interfacial Lifshitz-van der Waals and Polar Interactions in Macroscopic Systems. *Chem. Rev.*, 88, 927-941.
- Wang, D.; Wang, L.; & Zhou, G. (2012). Fatigue of asphalt binder, mastic and mixture at low temperature. *Front. Struct. Civ. Eng.*, 6(2), 166-175. DOI 10.1007/s11709-012-0157-7

- Wei, J. & Zhang, Y. (2012). Application of Sessile Drop Method to Determine Surface Free Energy of Asphalt and Aggregate. *J. Test. Eval.*, 40(5), 1-7.
- Yao, H., You, Z., Li, L., Lee, C. H., Wingard, D., Yap, Y. K., Shi, X., & Goh, S.W. (2013). Rheological properties and chemical bonding of asphalt modified with nanosilica. *J. Mater. Civ. Eng.*, 25, 1619-1630.
- Yi-qiu, T., Lei, Z., & Xing-you, Z. (2012). Investigation of low-temperature properties of diatomite- modified asphalt mixtures. *Constr. Build. Mater.*, 36, 787-795.
- Zhang, Y.; Luo, R.; & Lytton, R. (2012). Characterizing Permanent Deformation and Fracture of Asphalt Mixtures by Using Compressive Dynamic Modulus Tests *J. Mater. Civ. Eng.*, 24, 898-906.

Conclusiones

La modificación del asfalto es una manera práctica y factible de aliviar las fallas comunes que se dan en mezclas asfálticas, como deformación, fatiga y daño por humedad. Cada una de estas fallas tiene un origen conocido y, por tanto, una necesidad determinada. La introducción de aditivos en la matriz asfáltica pretende atender tales necesidades, mediante la alteración de las propiedades reológicas y fisicoquímicas del material. De esta forma, se busca diseñar la respuesta del asfalto ante estímulos como cargas, desnudamiento, oxidación, entre otros.

La utilización de materiales inorgánicos como aditivos en el asfalto permitió obtener ligantes con distintas propiedades físicas y químicas. Tales materiales sirvieron como punto de partida en la caracterización de procesos típicos del daño por humedad: la adhesión y el desplazamiento por efecto del agua. Se encontró que la presencia en el asfalto de diatomita, nanosilica y diatomita hidrófoba modifica la energía superficial del asfalto, por lo que se alteran los procesos de adhesión y de desplazamiento en presencia del agua. Se tiene como efecto neto que tales materiales producen asfaltos de mayor resistencia ante el daño por humedad.

La caracterización de la resistencia de las interfaces agregado-asfalto fue posible mediante la utilización del goniómetro. A través de este sencillo instrumento se da la medición de ángulos de contacto, a partir de los cuales se obtiene información relevante y valiosa en cuanto a la formación de interfaces.

Por otra parte, la caracterización reológica del asfalto permite predecir el desempeño del material ante fallas como deformación y agrietamiento. Los resultados de los ensayos reológicos de los asfaltos modificados con aditivos inorgánicos indican que la naturaleza del aditivo seleccionado, así como del porcentaje a utilizar de éste juegan un papel importante en el desempeño del material. De los aditivos empleados, la nanosilica produce ligantes asfálticos cuyo desempeño mecánico es superior al asfalto control. En contraste, la diatomita y la diatomita hidrófoba no mostraron una mejora significativa a la reología del material.

Con base en los resultados, se concluye que la selección del aditivo adecuado para la modificación del asfalto debe hacerse tomando en cuenta los cambios fisicoquímicos que tienen lugar tras la modificación, dado que, debido a tales cambios, se altera la respuesta mecánica del material. Además, las transformaciones propias del envejecimiento que ocurren en la matriz del asfalto modificado deben ser consideradas, para evitar que la presencia del aditivo eleve la susceptibilidad del ligante ante la oxidación y demás mecanismos de deterioro.

Anexo I

Ángulos de contacto de los asfaltos y los agregados

Tabla AI.1. Valores del ángulo de contacto promedio (ACP) formado entre el asfalto o agregado y el líquido de prueba

Superficie	Ángulo de contacto promedio (ACP) (°) ¹									
	Agua		Glicerina		Etilenglicol		Formamida		Diyodometano	
	ACP	DS ²	ACP	DS	ACP	DS	ACP	DS	ACP	DS
Asfalto control (AC)	101,02	0,55	91,62	0,31	75,82	0,31	84,52	1,08	39,68	1,89
Asfalto control oxidado ³	100,76	0,42	94,26	0,61	78,69	0,36	84,32	0,48	-	-
AC+2% Diatomita	98,71	0,46	95,45	0,65	84,46	0,49	87,84	0,89	47,59	0,24
AC+2% Diatomita-oxidado	99,15	0,12	94,54	0,11	76,57	0,11	86,68	0,20	-	-
AC+4% Diatomita	99,00	0,37	93,62	0,53	80,84	0,92	89,17	1,07	44,05	0,16
AC+4% Diatomita-oxidado	100,44	0,13	94,36	0,12	77,83	0,50	89,23	0,33	-	-
AC+6% Diatomita	99,84	0,32	92,67	0,48	79,31	0,42	87,74	0,69	43,39	0,88
AC+6% Diatomita-oxidado	100,02	0,34	91,74	0,27	76,20	0,25	87,77	0,33	-	-
AC+10% Diatomita	101,62	0,18	92,52	0,28	82,06	0,17	88,51	0,17	42,18	0,24
AC+10% Diatomita-oxidado	101,62	0,18	92,65	0,25	82,06	0,17	88,51	0,17	-	-
AC+2% Nanosilica	103,59	0,41	93,59	0,62	78,47	0,53	90,37	1,33	40,12	1,07
AC+2% Nanosilica-oxidado	100,00	0,07	92,71	0,32	78,80	0,31	88,35	0,27	-	-
AC+4% Nanosilica	101,87	0,56	94,77	1,06	76,08	0,92	87,20	0,95	39,84	1,01
AC+4% Nanosilica-oxidado	99,74	0,11	92,11	0,28	78,77	0,28	88,76	0,33	-	-

Tabla AI.1. (cont.)

Superficie	Ángulo de contacto promedio (°)									
	Agua		Glicerina		Etilenglicol		Formamida		Diyodometano	
	ACP	DS	ACP	DS	ACP	DS	ACP	DS	ACP	DS
AC+6% Nanosilica	100,79	0,89	95,12	0,55	77,92	0,87	87,44	1,34	48,81	0,22
AC+6% Nanosilica- oxidado	101,08	0,18	93,07	0,46	78,87	0,31	86,92	0,49	-	-
AC+10% Nanosilica	100,5	0,65	93,06	0,56	81,04	1,15	93,34	1,38	45,6	0,45
AC+10% Nanosilica- oxidado	101,81	0,15	95,83	0,27	81,55	0,11	86,33	0,54	-	-
AC+2% DH ⁴	101,41	0,15	91,44	0,27	81,65	0,10	86,62	0,17	-	-
AC+2% DH- oxidado	100,76	0,33	89,32	0,36	77,90	0,38	83,01	0,34	-	-
AC+4% DH	101,42	0,13	88,82	0,34	80,33	0,13	87,86	0,45	-	-
AC+4% DH- oxidado	100,31	0,36	87,44	0,31	77,47	0,36	82,53	0,28	-	-
AC+6% DH	98,39	0,38	90,05	0,39	81,35	0,11	86,19	0,49	-	-
AC+6% DH- oxidado	101,45	0,08	87,53	0,19	77,64	0,47	83,45	0,12	-	-
AC+10% DH	101,81	0,22	91,10	0,11	81,56	0,15	85,17	0,15	-	-
AC+10% DH- oxidado	100,15	0,35	88,79	0,55	79,12	0,28	82,62	0,24	-	-
Caliza 1136	74,05	2,87	68,83	2,54	40,30	3,63	30,29	1,74	40,05	1,07
Caliza 1212	45,78	0,34	41,10	0,36	46,25	2,31	39,22	2,24	22,86	0,99
Grava 1152	41,03	1,02	34,55	0,74	21,90	1,19	28,89	1,00	40,82	1,20
Grava 1153	33,51	0,56	38,74	0,70	24,50	2,07	26,33	1,75	38,59	0,58

¹ El valor reportado corresponde al promedio de al menos 7 mediciones para cada material.

² DS = Desviación estándar.

³ La medición se efectuó luego de que el asfalto fuera oxidado en el horno de envejecimiento a presión (PAV).

⁴ DH = Diatomita Hidrófoba.

Anexo II.

Muestra de cálculo para la obtención de la energía superficial del asfalto control a partir del ángulo de contacto

A.II.1. Prueba de linealidad para la elección de los líquidos de prueba

Tabla AII.1. Datos para la prueba de linealidad

Líquido de prueba	Energía superficial total, γ (erg/cm ²)	Ángulo de contacto, θ (rad)	cos θ (rad)	$\gamma \cdot \cos \theta$ (erg/cm ² *rad)
Agua	72,8	1,763	-0,1912	-13,916
Glicerol	63,1	1,599	-0,0283	-1,784
Diyodometano	50,8	0,693	0,7696	39,097
Etilenglicol	48,0	1,323	0,2450	11,759
Formamida	57,5	1,475	0,0955	5,491

Con los datos de la Tabla AII.1 se grafica en el eje x la Energía superficial total del líquido de prueba, γ , y en el eje y se grafica el resultado de multiplicar la Energía superficial del líquido de prueba por el coseno del ángulo de contacto formado entre el la superficie del asfalto control y la gota del líquido, $\gamma \cdot \cos \theta$ (Fig. AII. 1).

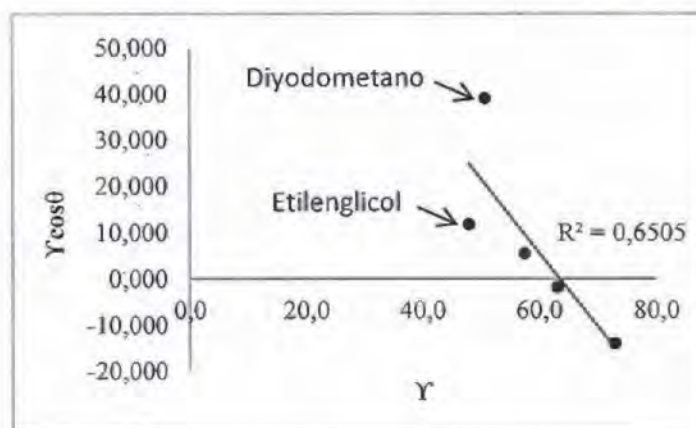


Fig. AII.1. Gráfico de $\gamma \cos \theta$ en función de γ para el asfalto control y los cinco líquidos de prueba

Al eliminar los puntos del Etilengliol y del Diyodometano del gráfico en la Fig. AII.1, la linealidad mejora considerablemente (Fig. AII.2), por lo que los líquidos restantes, Agua, Glicerina y Formamida, fueron seleccionados para calcular la Energía Superficial del asfalto control.

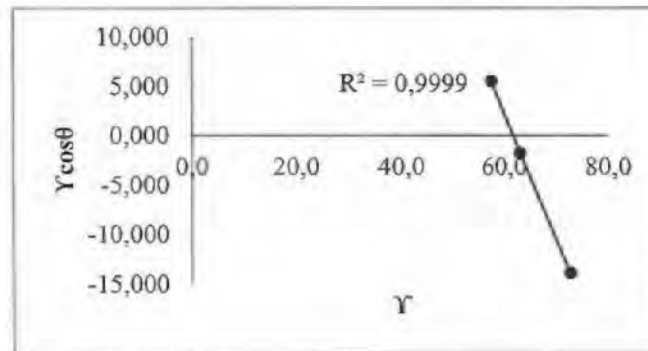


Fig. AII.2. Gráfico de $Y \cos \theta$ en función de Y para el asfalto control y tres líquidos de prueba

A.II.2. Cálculo de la ES del asfalto control

En la Ec.AII.1 se reconocen tres incógnitas, correspondientes a los componentes de la Energía Superficial del asfalto control que se desea obtener.

$$2\sqrt{\gamma_{Li}^{LW}} x_1 + 2\sqrt{\gamma_{Li}^+} x_2 + 2\sqrt{\gamma_{Li}^-} x_3 = \gamma_{Li}(1 + \cos \theta_{Li}) \quad (\text{Ec.AII.1})$$

Reordenando,

$$2\frac{\sqrt{\gamma_{Li}^{LW}}}{\gamma_{Li}} x_1 + 2\frac{\sqrt{\gamma_{Li}^+}}{\gamma_{Li}} x_2 + 2\frac{\sqrt{\gamma_{Li}^-}}{\gamma_{Li}} x_3 = 1 + \cos \theta_{Li} \quad (\text{Ec.AII.2})$$

Asumiendo que

$$Y_i = 1 + \cos \theta_{Li} \quad (\text{Ec.AII.3})$$

$$A_{1Li} = \frac{2\sqrt{\gamma_{Li}^{LW}}}{\gamma_{Li}} \quad A_{2Li} = \frac{2\sqrt{\gamma_{Li}^+}}{\gamma_{Li}} \quad A_{3Li} = \frac{2\sqrt{\gamma_{Li}^-}}{\gamma_{Li}} \quad (\text{Ec.AII.4})$$

$$X_1 = \sqrt{\gamma_S^{LW}} \quad X_2 = \sqrt{\gamma_S^+} \quad X_3 = \sqrt{\gamma_S^-} \quad (\text{Ec.AII.5})$$

Donde el subíndice $i = 1, 2, 3$ representa a los tres líquidos de prueba y el subíndice S representa a la superficie sólida, en este caso, al asfalto control.

Se establece la siguiente matriz

$$\begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} \\ A_{21} & A_{22} & A_{23} \\ A_{31} & A_{32} & A_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X_1 \\ X_2 \\ X_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} Y_1 \\ Y_2 \\ Y_3 \end{bmatrix} \quad (\text{Ec.AII.6})$$

La Ec.AII.6 se convierte en la Ec.AII.7 una vez que se introducen los datos correspondientes al asfalto control.

$$\begin{bmatrix} 0,0641 & 0,0694 & 0,0694 \\ 0,0912 & 0,1201 & 0,0314 \\ 0,1079 & 0,1094 & 0,0264 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X_1 \\ X_2 \\ X_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0,4044 \\ 0,4859 \\ 0,5477 \end{bmatrix} \quad (\text{Ec.AII.7})$$

Al resolver la Ec.AII.7 se tiene que

$$X_1 = 4,36 \quad X_2 = 0,358 \quad X_3 = 1,44 \quad (\text{Ec.AII.8})$$

Según la Ec.AII.5 los componentes de la ES del asfalto control serían

$$\gamma_S^{LW} = 19,0 \quad \gamma_S^+ = 0,128 \quad \gamma_S^- = 2,07 \quad (\text{Ec.AII.9})$$

Según la Ec. 1 la Energía Total del asfalto control es

$$\gamma_S^{total} = 20,0 \quad (\text{Ec.AII.10})$$

Los valores de la ES y sus componentes están en erg/cm^2 .

Anexo III.

Muestra de cálculo para la obtención del trabajo de adhesión, del trabajo de desplazamiento y de la razón de energía (ER) de la interfaz asfalto control-caliza 1136

El trabajo de adhesión entre el asfalto y el agregado se obtiene de acuerdo a la Ec.AIII.1.

$$W_{AB} = 2\sqrt{\gamma_A^{LW}\gamma_B^{LW}} + 2\sqrt{\gamma_A^+\gamma_B^-} + 2\sqrt{\gamma_A^-\gamma_B^+} \quad (\text{Ec.AIII.1})$$

$$\rightarrow W_{AB} = 2\sqrt{39,4 * 19,0} + 2\sqrt{0,226 * 2,07} + 2\sqrt{8,49 * 0,128}$$

$$\rightarrow W_{AB} = 58,2 \text{ erg/cm}^2$$

El trabajo de desplazamiento por efecto del agua, W_{wet} , se obtiene según las Ec.AIII.2 a la Ec.AIII.4.

$$W_{wet}^{ABW} = \gamma_{AW} + \gamma_{BW} - \gamma_{AB} \quad (\text{Ec.AIII.2})$$

Donde los subíndices A , B y W , hacen referencia al agregado, al asfalto y al agua, respectivamente, y γ indica la energía de la interfaz correspondiente.

Dado que,

$$W_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB} = 2\sqrt{\gamma_A^{LW}\gamma_B^{LW}} + 2\sqrt{\gamma_A^+\gamma_B^-} + 2\sqrt{\gamma_A^-\gamma_B^+} \quad (\text{Ec.AIII.3})$$

Se tiene

$$\gamma_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - 2\sqrt{\gamma_A^{LW}\gamma_B^{LW}} + 2\sqrt{\gamma_A^+\gamma_B^-} + 2\sqrt{\gamma_A^-\gamma_B^+} \quad (\text{Ec.AIII.4})$$

De manera similar

$$\gamma_{AW} = \gamma_A + \gamma_W - 2\sqrt{\gamma_A^{LW}\gamma_W^{LW}} + 2\sqrt{\gamma_A^+\gamma_W^-} + 2\sqrt{\gamma_A^-\gamma_W^+} \quad (\text{Ec.AIII.5})$$

$$\gamma_{BW} = \gamma_B + \gamma_W - 2\sqrt{\gamma_B^{LW}\gamma_W^{LW}} + 2\sqrt{\gamma_B^+\gamma_W^-} + 2\sqrt{\gamma_B^-\gamma_W^+} \quad (\text{Ec.AIII.6})$$

Por tanto, para el asfalto control y la caliza 1136

$$\gamma_{AB} = 3,95 \text{ erg/cm}^2; \quad \gamma_{AW} = 22,1 \text{ erg/cm}^2; \quad \gamma_{BW} = 34,0 \text{ erg/cm}^2$$

$$\rightarrow W_{wet}^{ABW} = 52,1 \text{ erg/cm}^2$$

De esta forma, la razón de energía (ER) dada por la Ec.6 de esta combinación será

$$ER = \frac{58,2 \text{ erg/cm}^2}{52,1 \text{ erg/cm}^2} = 1,12$$

Anexo IV.

Evaluación de la resistencia a la fatiga del asfalto modificado con diatomita hidrófoba

El ensayo de fatiga se realizó en las cuatro muestras de asfalto modificado con DH. Los resultados se encuentran en la Fig. AIV.1.

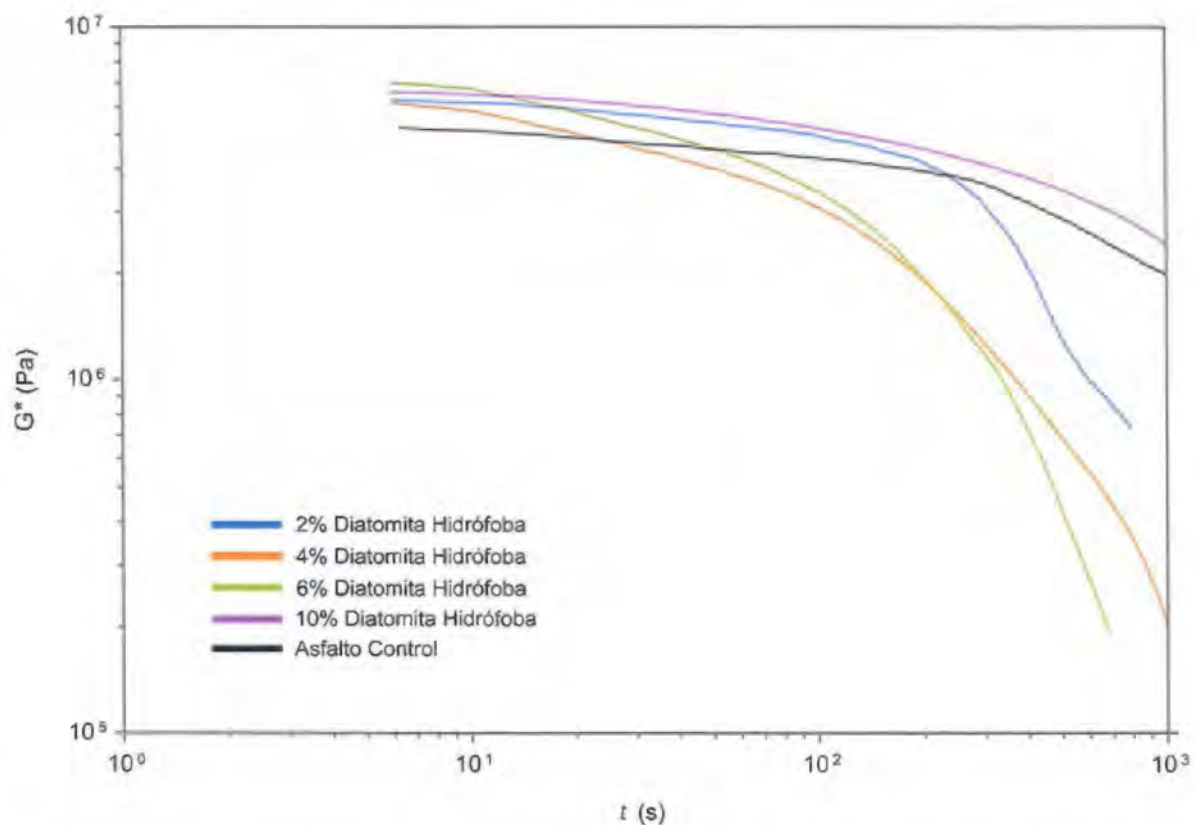


Fig. AIV.1. Curvas de fatiga para los asfaltos modificados con diatomita hidrófoba a distintos porcentajes. Se muestra la curva de fatiga del asfalto control como referencia.

Anexo V.

Difracción de rayos X en polvo de las muestras de los agregados

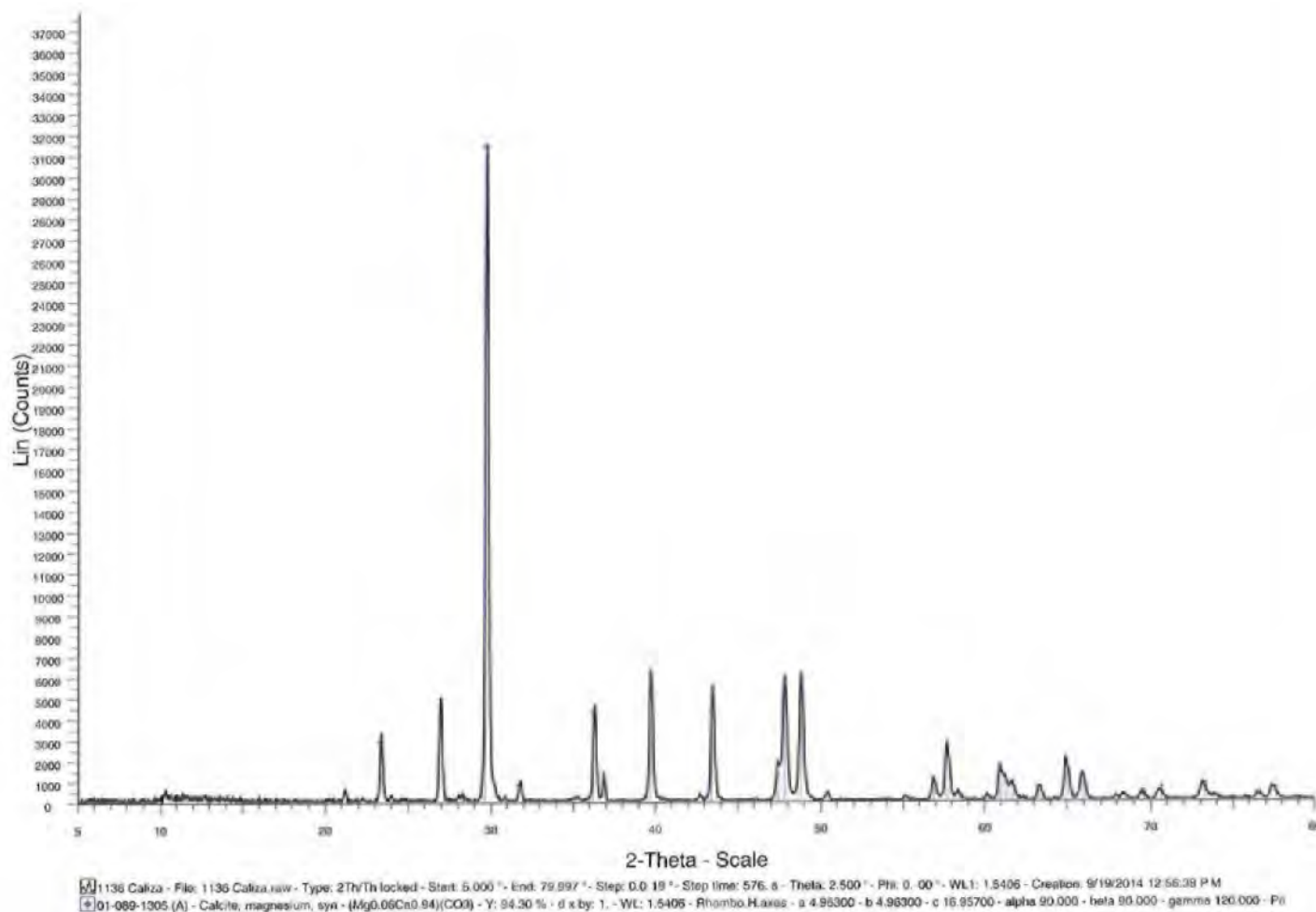


Fig. AV. 1. Difracción de Rayos X en polvo del agregado Calizo 1136

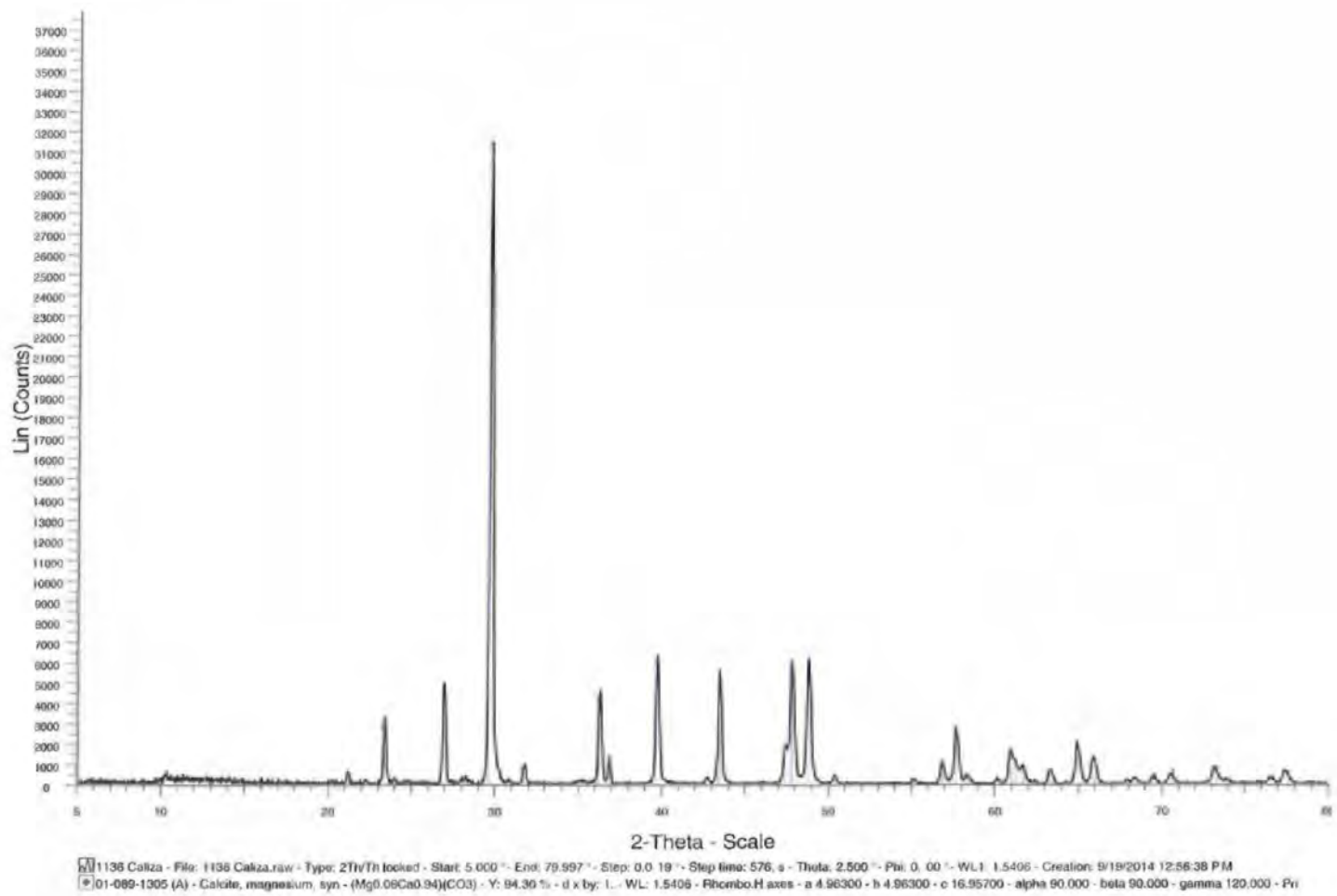


Fig. AV. 2. Difracción de Rayos X en polvo del agregado Calizo 1212

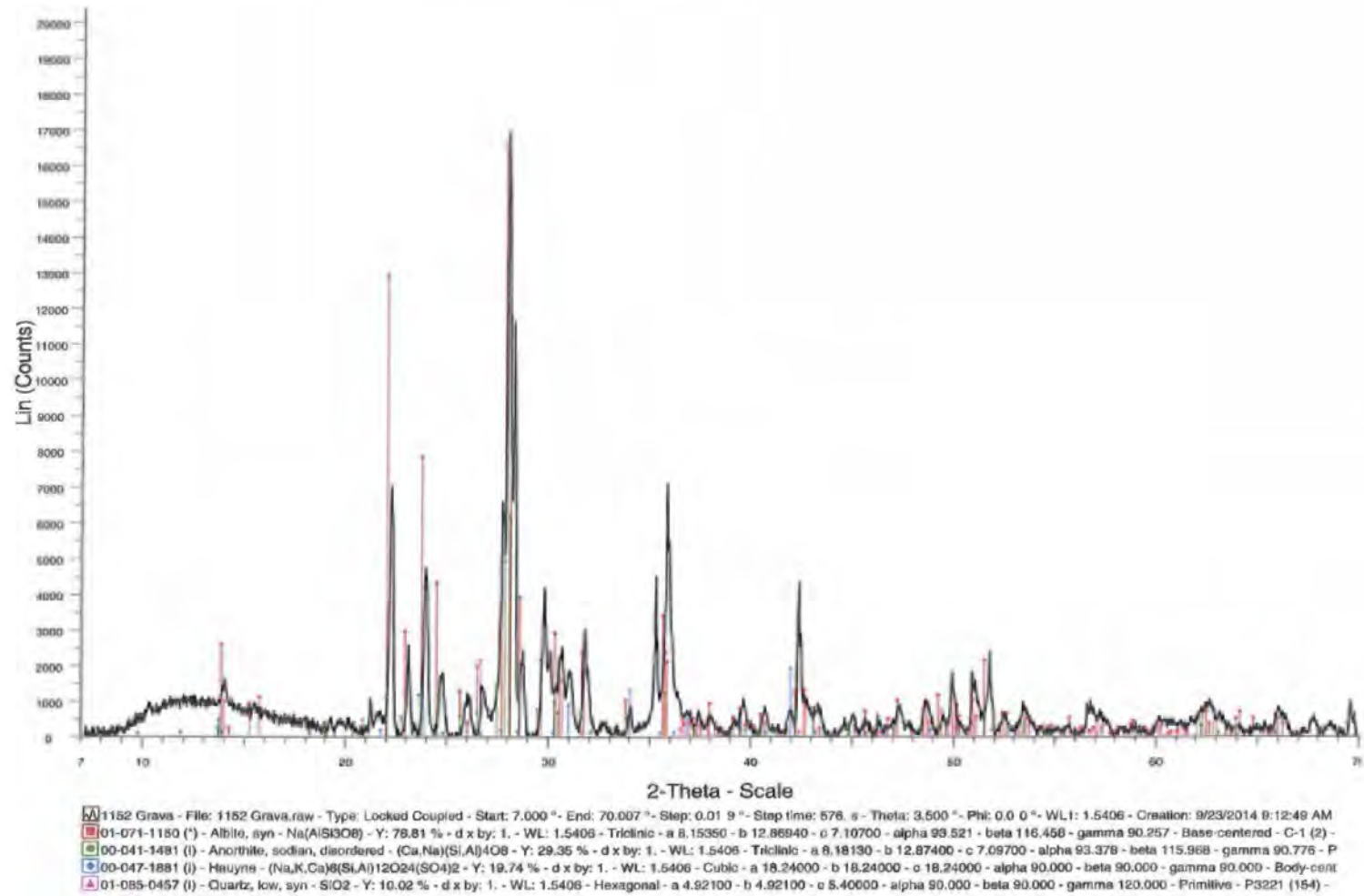


Fig. AV. 3. Difracción de Rayos X en polvo del agregado Grava 1152

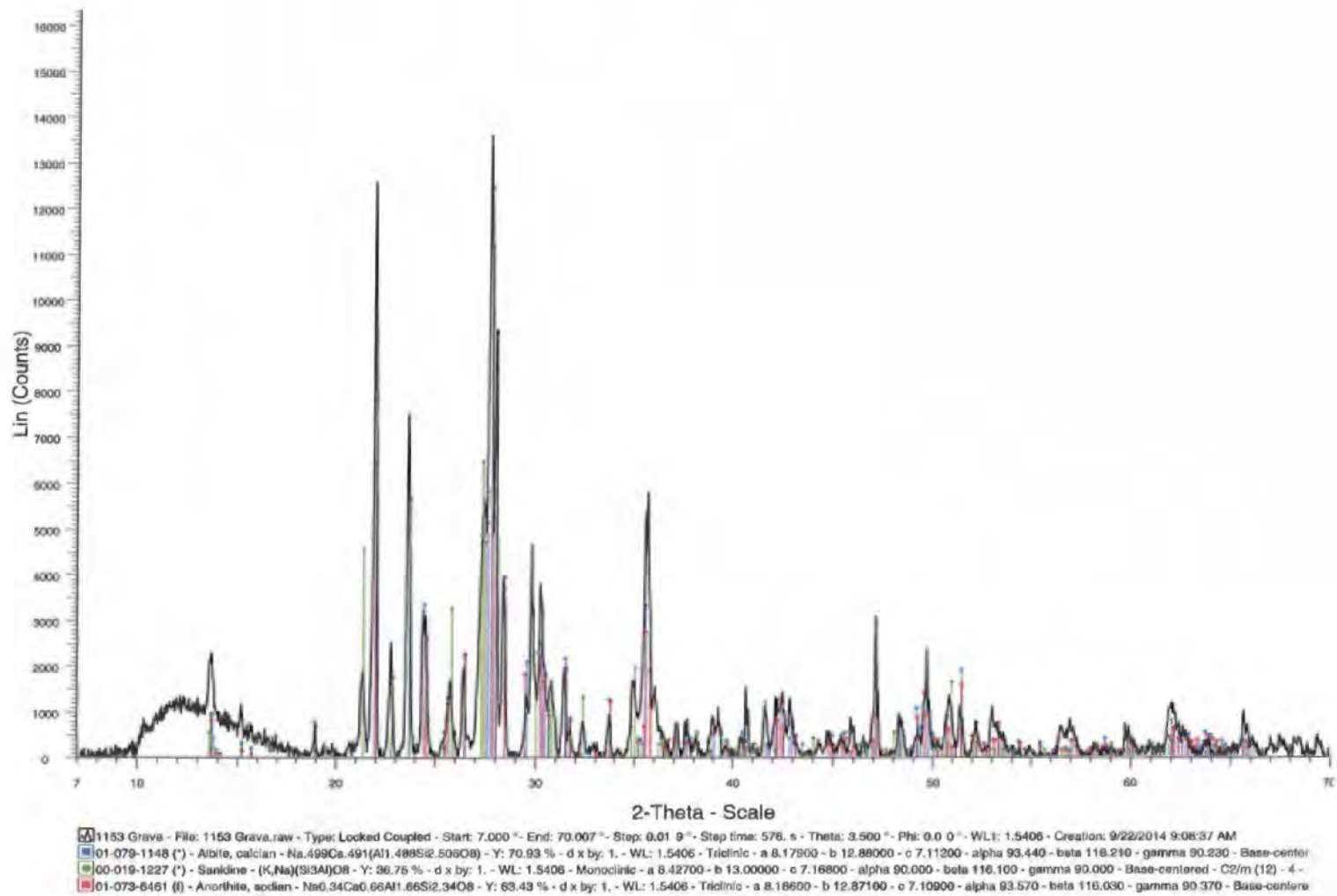


Fig. AV. 4. Difracción de Rayos X en polvo del agregado Grava 1153