

Estado del Arte y Perspectiva del Envejecimiento de los Pavimentos Asfálticos

Luis Elías Chávez-Valencia* y C. Hernández-Barriga*

RESUMEN

El envejecimiento del cemento asfáltico es considerado como una causa del deterioro de los pavimentos de flexibles, que se presenta como desprendimientos del agregado pétreo y específicamente la pérdida de la capa de rodadura. El fenómeno del envejecimiento de cemento asfáltico tiene décadas de investigación, en las cuales se han propuesto una gran variedad de relaciones matemáticas simples basada esencialmente en resultados obtenidos en equipos de laboratorio, y relaciones entre el tiempo de servicio de la carpeta asfáltica y el desempeño de la misma mediante resultados de campo. La mayoría de los modelos matemáticos o análogos propuestos son limitados, ya que corresponden a ecuaciones generadas en condiciones locales, para sistemas específicos que no son aplicables en otras geografías o cuando algún elemento del sistema cambia, como la calidad del cemento asfáltico. Estos antecedentes remiten a buscar las técnicas de modelación que sean asertivas en el momento de generar los resultados.

ABSTRACT

The ageing of asphalt cement is considered to be one cause of the degradation of asphalt pavement, as evidenced by loosening of the petroleum aggregate and specifically by the loss of the course surface layer. Research on the ageing of asphalt cement has been conducted for decades, during which a variety of simple mathematical relationships based essentially on laboratory results have been proposed, and relationships between the service life-time of asphalt pavement and its performance have been established based on field results. Most of the mathematical or analogs models proposed by the researchers are limited as they correspond to equations generated under local conditions or for specific systems, and that are not applicable in other geographies or if some element of the system changes, such as the quality of the asphalt cement. These antecedents call for a search for modeling techniques that will be assertive in the generation of results.

Recibido: 7 de Mayo de 2008
Aceptado: 3 de Octubre de 2008

INTRODUCCIÓN

El pavimento presenta tres tipos de fallas: estructural, funcional y secundaria. La estructural se presenta cuando uno o más de los componentes que constituyen la estructura del pavimento falla, éstas se manifiestan en la superficie como: formación de huellas, fallas por corte, fracturas longitudinales y transversales, consolidación de la base, sangrado, desintegración por enfriamiento, falla de la base, drenaje no adecuado y falla por fatiga. Las fallas funcionales se presentan cuando la carpeta asfáltica del pavimento no puede desempeñar el trabajo para el que fue diseñado, que es el de proveer una capa de rodamiento segura, plana, con resistencia al deslizamiento, a la carga y a la deformación permanente. Las fallas funcionales de la carpeta asfáltica están relacionadas con las deformaciones que ésta presenta, las cuales son: longitudinales, transversales y de irregularidad superficial.

Palabras clave:

Envejecimiento; Cemento asfáltico; Mezcla asfáltica y pavimentos asfálticos.

Keywords:

Ageing; Asphalt cement; Hot mix asphalt and asphalt pavement.

La falla secundaria más importante, que no está asociada a la estructural o funcionalidad de la superficie de rodamiento, es el envejecimiento de la carpeta asfáltica, este fenómeno natural ha sido relacionado con los factores ambientales: agua por precipitación pluvial, ozono, oxígeno del aire, ra-

* Departamento de Ingeniería Civil de la Universidad de Guanajuato. Avenida Juárez, No. 77, Centro, Guanajuato, Gto. C.P. 36000. Conmutador: (473) 102 01 00, Ext: 2219, Fax ext: 2230. Correo electrónico: lechavez@quijote.ugto.mx.

diación solar, rayos UV, temperatura y presión barométrica, composición química del cemento asfáltico y condiciones de operación en la elaboración del concreto asfáltico. Los componentes del cemento asfáltico se oxidan con rapidez al estar expuestos al aire y al sol. Los rayos UV de la radiación solar son factores importantes de oxidación de los constituyentes del cemento asfáltico por transformarse una parte de los maltenos en asfaltenos, originando un cambio de equilibrio físico/químico entre estos dos pseudo componentes, y por lo tanto un cambio en sus propiedades como son el incremento de la viscosidad o endurecimiento del cemento asfáltico que envuelve al agregado pétreo produciendo una película bituminosa cuya estructura molecular tiende a contraerse y producir grietas. El cemento asfáltico que se encuentra en las grietas sufre el mismo proceso al quedar expuesto al medio ambiente, con lo que se generan grietas mayores, y se inicia la formación de un bache por envejecimiento de la carpeta asfáltica. Una carpeta asfáltica envejecida es aquella que presenta un cambio en sus propiedades originales con respecto al tiempo de servicio por la acción de los agentes mencionados anteriormente y no cumple con la función para lo cual fue construida, dando por terminada su vida económica de servicio.

El envejecimiento es un fenómeno de la carpeta asfáltica que ha preocupado a los investigadores desde años atrás. Éstos han caracterizado y modelado el envejecimiento del cemento asfáltico y la mezcla asfáltica de diversas formas, el presente artículo tiene la finalidad de mostrar un panorama general de los estudios sobre el envejecimiento del cemento asfáltico y de la mezcla asfáltica en orden cronológico, además de la perspectiva general de este campo de investigación. Existen varios términos relacionados con el endurecimiento de las mezclas asfálticas y cementos asfálticos, los cuales son empleados por los investigadores en función del país y la época en que realizaron sus estudios, éstos son: endurecimiento por edad (age hardening), envejecimiento (aging) y fragilidad (embrittlement).

ANTECEDENTES

En 1903 Dow (1903, p. 20) envejeció cemento asfáltico (CA) por 18 h y 24 h a 163 °C y mezcla asfáltica (MA) por 30 min a 149 °C en un horno convencional, determinó el cambio en peso, penetración (ASTM D5) al CA y al recuperado de la MA, observó que tanto el cemento asfáltico envejecido y el recuperado de la MA, presentaron una disminución en la penetración y en la pérdida de peso.

En 1937 Nicholson (1937, p. 208) envejeció al CA con el paso de una corriente de aire en un horno convencional con un gasto de 0,0091 m³/min, durante 15 min a 229 °C, determinó el cambio en penetración y ductilidad. Le dio un tratamiento térmico al CA para envejecerlo hasta tener una penetración de 20 ó 25 (1/10 mm), y determinó su cambio en la ductilidad. Observó un decremento en la ductilidad y la penetración, esta última propiedad presentó un decremento más acentuado que el comportamiento de la penetración presentado por Dow.

En 1940 Lang y Thomas (1940, p. 50) prepararon mezclas asfálticas con arena de Ottawa, y las envejecieron en un horno convencional a la temperatura promedio anual registra en la zona geográfica en estudio, además colocaron especímenes en el campo, determinaron el cambio en las propiedades de la mezcla (abrasión y resistencia a compresión), a un total de 12 000 especímenes, observando una disminución de la resistencia a compresión.

En 1952 Welborn y Lewis (1952, p. 48) probaron películas asfálticas delgadas (3000 µm) en un horno de envejecimiento de película delgada (por su siglas en inglés, TFOT), colocaron 50 ml de CA en un contenedor cilíndrico de 140 mm de diámetro y 254 mm de altura a 163 °C durante 5 h, midieron el cambio en peso, penetración, ductilidad y temperatura de ablandamiento, concluyendo que el TFOT tenía un efecto más severo en el cambio de las propiedades del CA que si se envejece en un horno convencional o con el horno modificado de Nicholson, debido a que el espesor de la película promueve la degradación del CA. Además, prepararon mezclas asfálticas con arena de Ottawa y las envejecieron en un horno convencional a 163 °C durante 24 h, recuperaron el CA y los envejecieron en TFOT con moldes cilíndricos de 5 cm de diámetro y de 5 cm de altura a 163 °C durante 24 h. Las propiedades del endurecimiento del CA fueron determinadas por medio de esfuerzos a compresión de especímenes moldeados y envejecidos en el laboratorio o por medio de las pruebas al CA recuperado o por TFOT. Concluyeron que debido a que el método de TFOT es simple, da valores más acertados para predecir el endurecimiento a temperatura alta del CA, que los hornos convencionales.

En 1955 Griffin, Miles y Penther (1955, p. 31) probaron micropelículas de CA en un plato de vidrio (Shell Microfilm- SM) de 5 µm a las condiciones de 107 °C durante 2 h, y propusieron el índice de envejecimiento (por sus siglas en inglés, AI) como la relación entre

viscosidad cinemática antes (ν_B) y después (ν_A) del envejecimiento a las mismas condiciones de temperatura de prueba.

$$AI = \frac{\nu_B}{\nu_A} \quad (1)$$

En 1961 Taxler (1961, p. 359) hizo experimentos en películas de CA de 15 μm a 107 $^\circ\text{C}$ durante 2 h en el equipo TFOT y en el equipo SM, comparó la microviscosidad del CA a 25 $^\circ\text{C}$ de los dos métodos. Determinó que son 5 factores los que influyen en el envejecimiento del CA, los cuales son (en orden de importancia): 1. Oxidación, 2. Volatilización, 3. Tiempo (desarrollo de estructura interna por envejecimiento), 4. Polimerización (radicales libres) inducida por rayos actínicos, 5. Polimerización por condensación. En 1963 este investigador envejeció CA con rayos actínicos y reportó el efecto provocado en el CA como una reacción fotoquímica, el efecto se manifestó en las películas de espesores iguales o mayores a 3 μm . Taxler identificó la formación de una estructura molecular típica y un comportamiento de flujo tixotrópico como resultado del envejecimiento estérico, que puede ser reversible por la aplicación de calor o trabajo mecánico y que depende de la composición química del CA.

En 1962 Rostler y White (1962, p. 35) después de envejecer CA en un horno convencional, propusieron la relación de durabilidad Rostler (RDR) como:

$$RDR = \frac{N + A1}{P + A2} \quad (2)$$

Donde: N significa bases nitrogenadas, A1 significa primeros afinicoácidos, P significa parafinas, A2 significa segundos afinicoácidos. Con la que, a partir de la composición química inicial del CA se puede predecir su durabilidad, para valores mayores y menores de la unidad, el CA es más o menos susceptible a envejecerse, respectivamente. En 1965 estos investigadores después de envejecer CA en un horno convencional, propusieron su relación Gotoiski (GR) como:

$$GR = \frac{N + A1 + A2}{P + A} \quad (3)$$

Donde: N significa bases nitrogenadas, A1 significa primeros afinicoácidos, P significa parafinas, A2 significa segundos afinicoácidos y A significa asfaltenos. Con la que, a partir de la composición química inicial del CA se puede predecir su durabilidad, para valores mayores y menores de 2,6 el CA es más o menos susceptible a envejecerse, respectivamente.

En 1963 Hveem, Zube y Skog (1963, p. 247) investigaron la prueba de degradación infrarroja (Infrared Weathering) para MA elaboradas con arena de Ottawa (malla No. 20 y No. 30 con 2 % de CA) que da una película estadísticamente uniforme de 5 μm a 7 μm de espesor, la MA se probó en estado semicompacto con luz infrarroja controlada para dar una temperatura constante de 60 $^\circ\text{C}$, con una corriente de aire a 41 $^\circ\text{C}$ que rodeaba al espécimen, encontraron que 1 000 h de exposición de este método corresponden a 5 años de envejecimiento en servicio, mediante la comparación de sus estudios de laboratorio y pruebas a muestras extraídas del campo.

En 1968 Lee (1968, p. 35) experimentó con CA y con MA en el equipo TFOT a 163 $^\circ\text{C}$ y después a oxidación por presión (PO) a 65 $^\circ\text{C}$ durante 24 h, 48 h, 96 h y 240 h a 8 kg/cm^2 y 12 kg/cm^2 , determinó la microviscosidad a 25 $^\circ\text{C}$, tiempo de endurecimiento, índice de corte y contenido de asfaltenos. Reconoció la necesidad de realizar el envejecimiento en laboratorio por medio de dos pasos: 1. Envejecimiento durante la elaboración de la mezcla asfáltica (adaptó el TFOT para la simulación), 2. Endurecimiento durante el servicio (sugirió el envejecimiento por presión para la simulación). Usó el TFOT con una película de 20 μm a 163 $^\circ\text{C}$ durante 24 h, después sometió al residuo a oxidación por presión en una película de 1/3 de cm por 1 000 h a 65 $^\circ\text{C}$ y una presión de 21 kg/cm^2 de oxígeno, evaluó el cambio en propiedades fisicoquímicas del CA envejecido y propuso la siguiente fórmula:

$$\Delta Y = \frac{t}{a + bt} \quad (4)$$

Donde ΔY significa cambio de la propiedad con el tiempo (t) desde cero a 120 meses, a significa valor de la propiedad en t igual a cero, b significa velocidad de cambio de propiedad, 1/b es el último cambio de la propiedad. Para la propiedad de penetración (1/10 mm) a 25 $^\circ\text{C}$ obtuvo por correlación de datos que $a = 0,353$, $b = 0,018$ en envejecimiento en el campo (t en meses), y $a = 0,756$ y $b = 0,026$ para envejecimiento en el laboratorio (t en h). Para la propiedad de viscosidad encontró que $a = 16,505$ y $b = 1,866$ (t en meses) en campo y $a = 26,627$ y $b = 0,893$ (t en meses) en el laboratorio. También correlacionó el envejecimiento del CA obtenido en campo y del laboratorio con los vacíos de la mezcla asfáltica.

$$\log T_L = \frac{T_F}{3.762 + 0.473 T_F} \quad \text{para } 9\% \text{ a } 10\% \text{ de vacíos} \quad (5)$$

$$\log T_L = \frac{T_F}{2.559 + 0.54 T_F} \quad \text{para 4 \% a 7 \% de vacíos} \quad (6)$$

$$\log T_L = \frac{T_F}{8.395 + 0.494 T_F} \quad \text{para 3 \% de vacíos} \quad (7)$$

Donde: TL es el tiempo de envejecimiento del CA en el laboratorio en h y TF es el tiempo de envejecimiento del CA en el campo en meses.

En 1969 Schmidt y Santucci (1969, p. 38) experimentaron películas de CA en el horno de micropelícula rotatoria (RTFOT) de 20 μm a 99 $^{\circ}\text{C}$ durante 24 h, determinaron microviscosidad del residuo. Modificaron el RTOFT disolvieron el CA en benceno, recubriendo el interior de los contenedores cilíndricos, donde el benceno se evaporaba y dejaba una película de 20 μm de CA, después se rotaba el carrusel de muestras a 99 $^{\circ}\text{C}$ durante 24 h, pero sólo se recuperaba 0,5 g de CA de cada botella. Adaptaron la prueba de RTFOT por medio de una inclinación del horno de 1,06 $^{\circ}$, que prevenía la migración del CA al fondo del recipiente cuando éstas rotaban, la prueba se hacía a 113 $^{\circ}\text{C}$ durante 168 h. Reconocieron la formación de las acetonas y anhídridos por causa de la oxidación.

En 1976 Benson (1976, p. 132) aplicó un aditivo anti-envejecimiento compuesto por paraphenyleno diamina antiozonates e inhibidores de luz UV (1%) en mezclas asfálticas, determinó modelos (exponenciales) de envejecimiento para la viscosidad y la penetración:

$$V = at^b \quad (8)$$

$$P = a + b \ln t \quad (9)$$

Donde V significa viscosidad a 25 $^{\circ}\text{C}$ (velocidad de corte de 0.05 s^{-1} en viscosímetro de platos deslizantes), P significa penetración a 25 $^{\circ}\text{C}$, t significa tiempo de tendido (meses), a y b son coeficientes adimensionales encontrados por el análisis de regresión cuadrático. El coeficiente a es la medida de endurecimiento a corto plazo cuando $t = 1$ mes, $P = a + b \ln(1)$. Determinó una ecuación para este coeficiente a partir de la penetración original (ORP).

$$a = 0,52 (\text{ORP})^{-2} \quad (10)$$

El coeficiente b, está relacionado con la curvatura que representa la susceptibilidad de envejecimiento a largo plazo, como no se tiene una ecuación para el coeficiente b se obtiene mediante la correlación de los datos experimentales. Se encontró que el contenido de vacíos de las mezclas no está relacionado con la falla y

el endurecimiento, y que todos los aditivos investigados no funcionaron como agentes anti-envejecimiento.

En 1976 Placher, Green y Petersen (1976, p. 1) experimentaron RTFOT con cilindros de 3,8 cm de diámetro y 2,5 cm de altura, en el horno de micropelículas rotadas (RMFOT) y en la columna de oxidación para CA y mezclas asfálticas tratadas y no tratadas con cal en un horno convencional a 150 $^{\circ}\text{C}$ durante 5 h. Determinaron la microviscosidad a 25 $^{\circ}\text{C}$, el contenido de asfaltenos por medio de análisis químico y el módulo resiliente (MR). Las muestras tratadas presentaron menor cambio del MR que las no tratadas.

En 1980 Jennings (1980, p. 67) empleó un equipo HP-GPC (cromatografía de alta presión en gel) con THF (tetrahydrofurano). Extrajo el contenido en porcentaje de asfaltenos por solubilidad en n-heptano. Concluyó que el contenido de los asfaltenos y su análisis por cromatografía, no aportaban datos suficientes para predecir el desempeño de los pavimentos. Los cementos asfálticos con cantidades grandes de LSM (moléculas de tamaño grande), pueden usarse en zonas calientes, y si tienen bajas cantidades, en zonas frías.

En 1981 Margot (1981, p. 85) quien es investigador del departamento de transporte del estado de Texas de Estados Unidos de América analizó 10 muestras de cemento asfáltico y sus fracciones Corbett (ASTM 4124) por cromatografía de gel usando THF y tolueno como disolventes. Concluyeron que las moléculas de tamaño molecular grande crecen a expensas de los de las de tamaño molecular mediano conforme los cementos asfálticos se envejecen. Los asfaltenos tienen pesos moleculares mayores con tiempos de retención menores a 21 min, los hidrocarburos saturados, nafténicos y aromáticos polares se traslapan en tiempos de retención de 27 min.

En 1981 Kemp y Predoehl (1981, p. 492) experimentaron con la prueba de intemperismo con luz actínica con 1 000 MV / cm^2 con $\lambda = 3\ 660 \text{ \AA}$ para calentar a 35 $^{\circ}\text{C}$ durante 18 h al CA, emplearon la RTFOT para el envejecimiento de mezclas asfáltica con arena de Ottawa, la SM modificada para intemperismo de mezclas asfálticas en el campo. A la MA se le determinó el módulo resiliente y al CA se analizó la penetración, ductilidad, microviscosidad a 25 $^{\circ}\text{C}$ y viscosidad absoluta a 60 $^{\circ}\text{C}$. Concluyeron que los efectos climáticos dominan el envejecimiento de las mezclas asfálticas. Elaboraron especímenes de 10 cm de diámetro y 8,75 cm de alto, los cuales se envejecieron simulando distintos tipos de climas. La temperatura alta empleada para la termoxidación, es el factor más significativo que afecta la velocidad y cantidad del endurecimiento en cli-

mas cálidos, la absorción de CA por el agregado pétreo es más significativo cuando se tiene mayor cantidad de volátiles en el CA. Para incrementar la durabilidad, se necesita mayor compactación de la mezcla asfáltica, agregados no absorbentes, usar CA de mayor viscosidad, aislar la superficie del concreto asfáltico con una capa reflexiva en las áreas calientes.

En 1984 Petersen (1984, p. 13) enlistó los tres principales factores que causan el endurecimiento del CA y MA: 1. Pérdida de componentes resinosos por volatilización o adsorción, 2. Cambios en la composición química por reacción con el oxígeno atmosférico, 3. Estructuración molecular que produce efectos tixotrópicos (endurecimiento estérico). Concluyó, que la prueba de TFAAT (envejecimiento acelerado de la película delgada) produce un nivel representativo de acetonas después de 24 h a 130 °C, pero se tenía gran pérdida de volátiles, que se minimizó con el uso de botellas de 3 mm de abertura. Explicó el tiempo de retención del fenol como medida de concentración de grupos funcionales no polares en el CA que están relacionados con el potencial de falla o fractura. Modificó el RMFO para obtener 4 gramos de CA envejecido a 113 °C por 72 h, y observó que se tenía gran pérdida de componentes volátiles del CA, pérdida que correspondían al envejecimiento a largo plazo en servicio. Observó, que el RTFOT y TFOT no representaban lo que sucede con la mezcla asfáltica en campo y sólo muestran el envejecimiento que sucede durante la elaboración de la misma, y que la prueba de envejecimiento acelerado de la película delgada de CA (TFAAT) es más severa que el TFOT. Finalmente concluyó que la cinética de envejecimiento en la carpeta asfáltica en servicio es diferente a la de TFAAT debido a la estructuración molecular y endurecimiento estérico que reduce la velocidad de envejecimiento en los primeros 2 ó 3 años de servicio.

En 1985 Edler (1985, p. 119) experimentó con CA con el equipo de RTFOT por 8 h a 65 °C, después lo sometido a un tratamiento de oxidación a presión a 21 kg/cm² a 65 °C durante 96 h. Evaluó el envejecimiento por microviscosidad de platos deslizantes a una velocidad de corte de 0,05 s⁻¹ a 45 °C, determinó la absorción del oxígeno y el peso molecular del CA original y envejecido con cromatografía de permeación de gel (GPC). Empleó el Weathermeter (ASTM D 1979) para envejecer películas de CA de 100 µm a 65 °C con ciclos de 102 min de luz UV, seguido por ciclos de 18 min de luz UV con agua rociada a 21 kg/cm² se envejecieron a 32,5 h, 73,5 h, 7 días y 14 días.

En 1986 Goodrich (1986, p. 125) realizó pruebas en CA, dichas pruebas las clasifica como: 1. Fraccionización por precipitación (precipitación del solvente), 2. Fraccionización por destilación (destilación al vacío, análisis termogravimétrico), 3. Separación cromatográfica (cromatografía de gas, inversa gas-líquido y líquido), 4. Análisis químico (técnicas de espectroscopía IR, UV viz, NMR, fluorescencia, técnicas gravimétricas y análisis elemental), 5. Análisis de peso molecular (espectroscopía de masas, osmométrica, cromatografía de exclusión de tamaños), 6. Análisis composicional indirecto (pruebas de estabilidad dispersión interna). Observó que la relación de durabilidad Rostler (RDR) no considera el contenido de asfaltenos y presenta una pobre correlación con los datos del campo.

En 1986, Brûle (1986, p.2) resumió el índice de inestabilidad coloidal de Gaestel (IC), como un valor para determinar la durabilidad del CA en función de su composición química inicial.

$$IC = \frac{A + F}{P + S} \quad (11)$$

Donde: A significa asfaltenos, F significa floculantes (aceites saturados), P significa peptizantes (resinas) y S significa solventes (aceites aromáticos). Para IC altos pertenecen los CA tipo gel y para IC bajos los CA con estabilidad coloidal. Observaron que las propiedades de los ligantes varían significativamente con el IC y que en un CA tipo gel presenta menor estabilidad coloidal, lo que se traduce en un envejecimiento muy marcado, incluso durante la elaboración de la MA.

En 1988 Von Quintas (1988, p. 65) investigó el envejecimiento a largo plazo en un horno de tiro forzado (FDO), colocaron 6 especímenes de MA en el horno a 60 °C por 2 días, removió 3 especímenes cilíndricos e incrementó la temperatura a 107 °C, envejecieron los tres restantes durante 5 días. Investigaron el tratamiento de oxidación por presión en 3 especímenes cilíndricos por 5 días ó 10 días a 60 °C y 21 kg/cm². Se encontró que los esfuerzos a tensión indirecta fueron mayores para mezclas envejecidas en el horno y que las fallas fueron menores que la oxidación por presión, por lo que el envejecimiento en el horno es más severo.

En 1989 Tuffour (1989, p. 25) presentó datos del IC relacionados con el envejecimiento y propusieron una nueva fórmula:

$$IC = \frac{As + Sa}{NA + PA} \quad (12)$$

Donde: As significa asfaltenos, Sa significa saturados, NA significa naftenos aromáticos y PA significa polar aromático.

En 1992 Jih Min Shiau (Jih, 1992, 58) investigó el envejecimiento de 20 tipos de CA por medio de los equipos TFOT y RTFOT a tres niveles de temperatura, evaluó las características de los cementos asfálticos antes y después de ser sometidos al envejecimiento análisis de IR, reología penetración, viscosidad absoluta. El IR indicó que hay un incremento en la absorción de la región de $1\ 700\text{ cm}^{-1}$, medida que indica que el nivel de oxidación se incrementa. Las cetonas y anhídros tienen absorción infrarroja en $1\ 700\text{ cm}^{-1}$ y los ácidos carboxílicos de $1\ 730\text{ cm}^{-1}$, la banda centrada en $1\ 600\text{ cm}^{-1}$ es constante ya que los dobles enlaces de los carbonos aromáticos son estables. La relación carbonilo presente en $1\ 700$ y $1\ 600\text{ cm}^{-1}$ puede ser usada para medir el nivel de oxidación. Las pruebas realizadas en el TFOT y RTFOT a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ y temperaturas mayores tienen un incremento marcado en las propiedades del cemento asfáltico. El procedimiento TFOT y RTFOT a $185\text{ }^{\circ}\text{C}$ representa 3 meses de exposición natural de los especímenes Marshall y de 6 meses a 9 meses de envejecimiento en el pavimento.

En 1994 Bell (1994, p. 44) propuso que el envejecimiento a corto plazo ocurría durante la construcción de la carpeta asfáltica y se debe a la oxidación y a la pérdida de componentes volátiles del CA caliente y el envejecimiento a largo plazo se debía a la oxidación progresiva de la mezcla mientras está en servicio. Empleó un horno de envejecimiento de largo plazo en especímenes de mezcla asfáltica compacta calentada a $107\text{ }^{\circ}\text{C}$, con lo que observó un incremento del séxtuplo en el módulo resiliente y un daño a los especímenes por la alta temperatura. El envejecimiento a presión (oxígeno o aire) presentó tendencia a disminuir el módulo resiliente asociado al incremento de la severidad del tratamiento. Recomendó envejecer las mezclas asfálticas en un horno de envejecimiento a $135\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 4 h para simular el envejecimiento a corto plazo y envejecer en el horno a mezclas densas a $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 5 días o a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 2 días para simular el envejecimiento a largo plazo.

En 1994 Tarrer (1994, p. 65) observó que la viscosidad de las fracciones pesadas del CA está relacionada con su composición y con su asociación intermolecular. Supuso que la polimerización puede ocurrir durante la oxidación de las carpetas asfálticas, debido a las temperaturas altas de la MA y también en el CA envejecido en el equipo TFOT. Propuso que el endurecimiento del CA puede estar relacionado con el incremento de la polaridad de los asfaltenos y otros

materiales presentes en el CA que contienen oxígeno, azufre y nitrógeno, ya que se pueden orientar y asociar por medio de enlaces de Van der Waals y enlaces hidrógenos. El endurecimiento estérico en función del tiempo, es el cambio de las propiedades viscoelásticas del CA y es un fenómeno térmicamente reversible.

En 1995 Li y Nazarian (1995, p. 125) evaluaron el envejecimiento de la mezcla asfáltica como un fenómeno que se manifiesta en el incremento del módulo de elasticidad y fragilidad de la misma. A través de las pruebas de MR, fatiga, Creep, tensión indirecta, módulo dinámico y propagación de ondas concluyeron que los factores que afectan al envejecimiento de los cementos asfálticos son: características del CA, contenido de CA, % vacíos en la mezcla (VTM), naturaleza de los agregados pétreos y factores ambientales. Los efectos del envejecimiento son directamente proporcionales al % de VTM y ellos son inversamente proporcionales al contenido del cemento asfáltico.

En 1995 Kliewer (1995, p. 3) comparó la razón de envejecimiento en el campo y en el laboratorio de 20 sitios de prueba, 8 cementos asfálticos y 4 tipos de agregados pétreos. Las mezclas asfálticas elaboradas en el laboratorio se envejecieron a baja exposición térmica en un horno a $135\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 4 h (representativo al envejecimiento durante la elaboración de la mezcla asfáltica en la planta) y para alta exposición térmica en un horno a $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 4 días (representativo a 10 años de envejecimiento). La razón de envejecimiento se determinó con el módulo de resiliencia (MR) del espécimen envejecido entre el MR del no envejecido. Se concluyó que el envejecimiento en mezclas asfálticas expuestas a baja exposición térmica depende del tipo de agregado pétreo, para agregados pétreos básicos, se presentó un envejecimiento bajo y para ácidos fue alto. Para mezclas asfálticas sometidas a exposición térmica alta, el envejecimiento depende el tipo de agregado y del tipo de cemento asfáltico. Si se tiene mayor adhesión en la mezcla asfáltica se tiene mayor mitigación del envejecimiento.

En 1995 Polanco (1995, p. 1) empleó técnicas de caracterización tradicionales de IR para determinar los grupos funcionales de 7 tipos de llenantes minerales (< D60) para explicar los cambios que suceden durante el envejecimiento. Los llenantes minerales (filler) con metales alcalinos reducen la formación de compuestos que contengan grupos funcionales del grupo carbonilo como cetonas, aldehídos, anhídros que se forman por las reacciones de oxidación. La arena sílica tuvo un carácter inhibitorio de las reacciones de oxidación. El cemento asfáltico bajo la acción de arena azufrada presentó los mayores cambios durante el en-

vejecimiento. Las propiedades físicas de los llenantes minerales afectan el comportamiento reológico del cemento asfáltico, pero no inciden en el envejecimiento del mismo.

En 1997 Turner (1997, p.120) separó al cemento asfáltico en sus componentes polares y no polares con cromatografía de intercambio iónico (por sus siglas en inglés) IEC con lo cual determinó sus fracciones químicas (ácidos, bases, neutrales y anfotéricas). La fracción no polar del cemento asfáltico constituye del 50 % al 60 % del mismo. Los cementos asfálticos fueron separados según su tamaño por medio de cromatografía de exclusión de tamaño (SEC). Un modelo del cemento asfáltico lo considera como una dispersión de moléculas aromáticas polares en solventes menos polares y aromáticos. En algunos cementos asfálticos el componente disperso mayor, pobremente solvatado forma asociaciones moleculares extensas. Los componentes dispersos de los cementos asfálticos son iguales a la fracción SEC I y los solventes a la fracción SEC II. El análisis realizado con calorimetría diferencial de barrido (DSC) para las mezclas de asfaltenos-maltenos a varias concentraciones muestran que la temperatura de transición vítrea (por sus siglas en inglés Tg) se incrementa con la adición de asfaltenos y aditivos poliméricos pero tiene poco efecto en la temperatura inicial. La dispersión del perfil de flujo de calor del Tg indica la pérdida de compatibilidad del sistema por presentar cambio de fase cristalográfica.

En 1998 Planche (1998, p. 223) analizó 70 CA desde -100 a 100 °C en DSC, determinó las propiedades reológicas a través del reómetro de corte dinámico (por sus siglas en inglés DSR) y esfuerzo cortante (Creep). De acuerdo con su origen, los cementos asfálticos presentaron varios comportamientos. A bajas temperaturas, hubo un incremento en la capacidad calorífica debido a la transición vítrea de la matriz (Tg). Por encima del Tg ocurrió un efecto exotérmico debido a la cristalización de las especies, las cuales no cristalizaron durante el enfriamiento. Entre 0 °C y 100 °C, sucede un efecto exotérmico amplio debido a la disolución de la fracción cristalizada en la matriz de hidrocarburo, se determinó la magnitud por medio de la integración del pico endotérmico y tomando ΔH de disolución de 200 J/g. La Tg, es una transición acompañada por una disminución repentina del módulo de corte dinámico en el DSR y un incremento en calor específico y el coeficiente de expansión. El Tg muestra su efecto en el punto de fragilidad Fraass (FP), que es la temperatura, por debajo de la cual, el cemento asfáltico es frágil. Las fracciones congeladas (CF) se empiezan a formar a 80 °C y después, se precipitan gradualmente,

cuando el cemento asfáltico se enfría. Estas fracciones están relacionadas directamente a las propiedades físicas del cemento asfáltico. Las CF y la Tg, se incrementan cuando se incrementa el tiempo o disminuye la temperatura. La formación de CF a baja temperatura contribuye al endurecimiento isotérmico. A temperaturas bajas las fracciones cristalizadas (CF) son altamente responsables del endurecimiento físico que ocurre en el tiempo, que depende de la posición del Tg relacionado con las condiciones de temperatura. De 0 °C a 80 °C las CF juegan un papel importante en el comportamiento reológico.

En 1998 Claudy (1998, p. 203) determinó varias propiedades del cemento asfáltico a través del DSC como la temperatura de transición vítrea y contenido de fracción cristalizada (parafina). Observó que, a temperatura ambiente el cemento asfáltico es una mezcla de dos líquidos que contienen algunas fracciones congeladas, pero a 80 °C o más es una fase líquida única. Se empleó un cemento asfáltico de bajo contenido de parafina (<2 %) y otro con alto contenido (>10 %) y un solvente n-parafina puro de marca Aldrich. El comportamiento térmico para el diesel, keroseno, crudo y bitumen son muy similares, de baja a alta temperatura presenta un Tg, seguidos por dos pequeños picos exotérmicos y un efecto endotérmico amplio, que es la manifestación de la disolución de las fracciones congeladas que precipita durante el enfriamiento. La cantidad de las fracciones congeladas se incrementan, por que sus solubilidades decrecen con la temperatura, pero no lo suficiente para prevenir la formación de dos líquidos, los cuales proporcionan uno o dos Tg dependiendo de la temperatura. Los dobles Tg se presentan como una consecuencia de la disolución del líquido-líquido que ocurre en el AC, cada líquido proporciona un vidrio que es detectado como un Tg.

En 2000 Domke (2000, p. 592) determinó que el cemento asfáltico se oxida en 2 pasos, el primero ocurre rápidamente, mientras que en el segundo la oxidación es lenta y constantemente, lo que depende del tipo de cemento asfáltico y varía con la presión de oxígeno y temperatura. La cinética de oxidación de los cementos asfálticos está hipotetizada en una ecuación del tipo Arrhenius para la región de la velocidad de oxidación constante y a su vez, esta afectada por difusión del oxígeno a través de los maltenos a los aromáticos polares y a los asfaltenos, sucesivamente. La presión de la oxidación no juega un papel en los modelos cinéticos constantes. La energía de activación y el pre-exponente de la función de Arrhenius dependen de la presión parcial de oxígeno que tiene un valor mínimo a una atmósfera.

En 2001 Vassiliev (2001, p. 1773) observó que la velocidad de endurecimiento del cemento asfáltico está dada por el cambio de viscosidad que depende del porcentaje de asfaltenos, tiempo de envejecimiento, área del pico carbonilo en el IR, velocidad de formación del grupo carbonilo, velocidad de esfuerzo cortante y susceptibilidad de envejecimiento. La oxidación del cemento asfáltico sucede en dos pasos: en el primero, la viscosidad y el área del pico carbonilo se incrementan rápidamente, en el segundo, se produce una oxidación prolongada que ocurre a velocidad constante y la susceptibilidad de endurecimiento permanece constante e independiente de la temperatura de oxidación, para T menores de 100 °C.

En 2002 Abbas (2002, 171) empleó los equipos RTFOT y recipiente de envejecimiento por presión (por sus siglas en inglés PAV) para simular el envejecimiento durante la construcción de la carpeta asfáltica y el presentado después de 5 años a 10 años de servicio respectivamente en 3 tipos de cemento asfáltico: PG 64-28, SBS-PG 64-28 y SBS-PG 76-28, donde PG significa grado de desempeño y 64 -28 o 76 -28 son las temperatura de máxima y mínima de aplicación del CA, SBS por las siglas en inglés de estireno-butadieno-es-tireno. Las propiedades reológicas a baja temperatura y las relacionadas con la fatiga se midieron después del envejecimiento por 2 métodos alternativos RTFOT + PAV y PAV con la prueba del equipo del reómetro de flexión de vigas (por sus siglas en inglés BBR) y con el equipo del reómetro de corte dinámico (por sus siglas en inglés DSR). En la prueba de BBR, se observó que los métodos tienen un efecto más pronunciado en el cemento asfáltico altamente modificado. Con la prueba del DSR, se observó que las determinaciones de los tres ligantes fueron más consistentes cuando se envejecieron con RTFOT +PAV que directamente con el PAV. Los dos métodos proporcionaron diferencia en las propiedades a temperatura baja, excepto para las del ligante no modificado y fueron significativos en las mediciones hechas con el DSR para todos los ligantes. El envejecimiento con RTFOT + PAV afecta las propiedades reológicas de manera diferente que únicamente con el PAV.

En 2005 Chávez-Valencia (2005, p. 1140) presentó tres modelos del envejecimiento de los pavimentos asfálticos desarrollados por medio de la metodología de respuesta (MSR), en función de tres variables de salida: material volatilizado (MV), cambio en la estabilidad Marshall (ΔL) y cambio en el flujo (ΔF).

$$\Delta L \text{ (kg)} = 1798 - 112 T + 0.92T^2 + 33 t - 0.1 t^2 \quad (13)$$

$$\Delta F \text{ (mm)} = 1.0008 + 0.1091 T - 0.0007 T^2 + 0.0128 t - 0.0001 t^2 \quad (14)$$

Para límites de temperaturas de 15 °C a 30 °C, de 0,1 a 120 meses y un error de pronóstico de 20%.

$$VM \text{ (\%)} = -5.4494 - 0.0029 T + 0.0002 T^2 + 0.5494 t - 0.0037t^2 \quad (15)$$

Para límites de temperaturas de 15 °C a 30 °C, de 0.1 a 120 meses y un error de pronóstico de 3%.

Observó que el material volatilizado (MV), es el que presenta menor error de modelación, además, asoció el error de los otros dos modelos con los factores iniciales que tienen influencia en el envejecimiento, pero que no fueron considerados en el planteamiento del modelo.

En 2007 Chávez-Valencia (2007, p. 933) descubrió que el envejecimiento del cemento asfáltico tiene un mecanismo que puede modelarse con una ecuación de Arrhenius de primer orden. Además, demostró que durante el envejecimiento las parafinas presentes en el cemento asfáltico se evaporan, provocando un endurecimiento en el mismo, el cual se cuantifica en función de su adherencia y cohesión.

CONCLUSIONES

El envejecimiento es un fenómeno que se da en dos pasos: envejecimiento a corto plazo o temprano y envejecimiento a largo plazo o tardío.

Envejecimiento a corto plazo o temprano (ET_1), ocurre durante la producción en planta del concreto asfáltico y la construcción de la carpeta asfáltica y se debe principalmente a la oxidación y a la pérdida de componentes volátiles del cemento asfáltico en caliente, el oxígeno de la atmósfera reacciona con los hidrocarburos altamente reactivos para producir peróxidos, que a su vez, reaccionan con los compuestos azufrados presentes en el cemento asfáltico y se tienen como producto final los sulfóxidos. El ET_1 se puede simular en el RTFOT según la Metodología Programa Sectorial de Investigación en Carreteras (por sus siglas en inglés, SHRP) de acuerdo con la norma ASTM D 2872 o en un horno convencional cuidando que la película de cemento asfáltico sea la más delgada y homogénea posible. Este tipo de envejecimiento no tiene efecto en el desempeño del pavimento en servicio y es ampliamente considerado como beneficioso, el cual está relacionado al tipo la mineralogía del agregado pétreo empleado en la elaboración de la MA.

Envejecimiento a largo plazo o tardío (ET_2), se debe a la oxidación progresiva de la mezcla asfáltica en servicio, los asfaltenos se incrementan y hay una reducción de los nafténicos aromáticos que se convierten en polar aromáticos y asfaltenos, hay oxidación de

carbones bencílicos y se producen sulfóxidos y cetonas independientemente de la presión parcial de oxígeno y de la temperatura. Esta etapa está hipotetizada con una ecuación del tipo Arrhenius que es función de la difusión del oxígeno desde los maltenos a los aromáticos polares y a los asfaltenos sucesivamente. El ET_2 de acuerdo con las recientes investigaciones del SHRP y mencionadas con anterioridad se recomienda simularlo en el laboratorio por la combinación del RTFOT+PAV tal como lo indica la norma AASHTO MP1 en conjunto con la metodología AASHTO. Durante esta etapa, no hay pérdida de componentes ligeros del cemento asfáltico y además, sucede una gran cantidad de reacciones químicas del cemento asfáltico con el medio ambiente. Se han desarrollado índices de envejecimiento que relacionan a la viscosidad antes y después del envejecimiento, también se han obtenido ecuaciones por regresión lineal del cambio de las propiedades reológicas de los cementos asfálticos tales como la penetración y la elongación. En este proceso, se da una estructuración molecular que produce efectos tixotrópicos que se conoce como envejecimiento estérico, parte de él es reversible con calor o con trabajo mecánico y depende de la composición química del cemento asfáltico. El envejecimiento estérico en función del tiempo es el cambio en las propiedades viscoelásticas del cemento asfáltico.

PERSPECTIVA

En este artículo se presentaron las investigaciones más representativas del fenómeno del envejecimiento de pavimentos asfálticos. Desde que el cemento asfáltico se usó en la construcción de la carpeta asfáltica de los pavimentos flexibles ha habido una preocupación permanente en conocer tanto sus propiedades como su desempeño, debido a la alta inversión requerida para una obra nueva o para el mantenimiento de la actuales, y a los tiempos de ejecución de las obras

que generan contratiempos o retrasos en los usuarios de las mismas. Aunque en los últimos años algunos investigadores han realizado esfuerzos para predecir el envejecimiento de los pavimentos con diferentes métodos de modelación, éstos no han culminado en resultados aplicables a la práctica, por lo que sistemas de administración de carreteras tales como Sistema de Evaluación de pavimentos (SEP) y Sistema de desempeño y mantenimiento de las carreteras Ver. 4,0 (por sus siglas en inglés, HDM-4), no tiene modelos o algoritmos para la evaluación del envejecimiento. La metodología SHRP, iniciada en la década de los años 80's, propone la combinación de equipos RTFOT y PAV para simular el envejecimiento que el cemento asfáltico presenta en el momento de la elaboración de la mezcla asfáltica y en servicio. Sin embargo, en algunos reportes preliminares de tramos de prueba han observado que las propiedades del cuerpo del pavimento corresponden a las pronosticadas, en contraste, las propiedades del cemento asfáltico envejecido predichas, no siempre tienen el comportamiento esperado. La información disponible es insuficiente para determinar la metodología más adecuada para el estudio del envejecimiento de los pavimentos, ya que en este fenómeno tiene influencia más de 25 factores, siendo la calidad del CA virgen y de la construcción del pavimento asfáltico, así como el medio ambiente, los más importantes. Por lo anterior, y debido a que en la actualidad no se ha podido explicar adecuadamente el fenómeno de envejecimiento, además de que no se ha encontrado la correlación de laboratorio-campo, en todo el mundo los investigadores seguirán realizando estudios para conocer a mayor detalle este fenómeno, México y el estado de Guanajuato no son la excepción, ya que actualmente se tienen proyectos de investigación sobre este tema financiados por CONACYT y la Universidad de Guanajuato. En la Tabla No. 1, se muestran los equipos empleados en las investigaciones de envejecimiento del CA y MA, así como los modelos establecidos en orden cronológico.

Tabla 1.
Resumen de técnicas empleadas y modelos establecidos.

Modelo	NO	NO	NO	Ecuación 1	Ecuación 2 a la 7	Ecuación 8 a la 10	Ecuación 11 y 12 RTFOT, Horno convencional y de tiro forzado	NO	Ecuación 13 a la 15
MA	Horno convencional	Horno convencional	Horno convencional	NO	Luz infrarroja	Horno convencional	Horno convencional y de tiro forzado	Horno convencional	Horno convencional
CA	Horno convencional	Horno convencional con flujo de aire	TFOT	Shell Microfilm	Horno convencional, RTFOT, TFOT y oxidación a presión.	Horno convencional	RTFOT, luz actínica, weathermeter	TFOT, RTFOT	RTFOT y PAV
Fecha	1900 a 1910	1931 a 1940	1941 a 1950	1951 a 1960	1961 a 1970	1971 a 1980	1981 a 1990	1991 a 2000	ACTUAL

REFERENCIAS

- Abbas, A. (2002). The influence of laboratory aging on the rheological properties of asphalt binders. *Journal of Testing and Evaluation* 30 (2) 171-176.
- Bell, C.A., Abraham, M.E. y Christi D. S. (1994). Selection of laboratory aging procedures for asphalt-aggregate mixtures. *SHRP report*.
- Benson P.E. (1976). Low temperature transverse cracking of asphalt concrete pavement in central and west Texas. Texas Transportation Institute and State Department of highways and Public Transportation. Cooperative research project. *Report 175-2F*.
- Brule, B. (1986). Relationship between composition, structure and properties of road asphalt: state of research at French public works central laboratory. *Transportation Research Record*. 1096 (1) 2-34.
- Chavez-Valencia, L.E. (2005). Modelling of the performance of asphalt pavement using response surface methodology. *Building and Environment* 40(8) 1140-1149.
- Chavez-Valencia, L.E. (2007). Modelling of the performance of asphalt pavement using response surface methodology—the kinetics of the aging. *Building and Environment* 42(2) 933-939.
- Claudy, P. M. (1998). Thermal Behavior of asphalt cement. *Thermochimica Acta*. 324 (1) 203-231.
- Domke, Christopher H. (2000). Effect of oxygen pressure on asphalt oxidation kinetics. *Ind. Eng. Chem. Res.* 39 (1) 592-598.
- Dow, A. W. (1903). Asphalt experiment at Washington. *Engineering Record*. 47 (18) 20-25.
- Edler, A.C. (1985). Use of aging test to determine the efficacy of hydrated lime addition to asphalt in retarding its oxidative hardening. *Proceedings Association of Asphalt Paving Technologist* 54 (1) 118-139.
- Goodrich, J.L. (1986). Study relating asphalt composition to road performance. *Chevron Asphalt Division. Bulletin* 1 (2) 1-150.
- Griffin, R.L., Miles, T.K. y Penther C.J. (1995). Microfilm durability test for asphalt. *Proceedings Association of Asphalt Paving Technologist* 24(1) 31-621.
- Hveem, F.N., Zube, E. y Skog, J. (1963). Proposed new test and specifications for paving grade asphalt. *Proceedings Association of Asphalt Paving Technologist* 32(1) 1963 247-327.
- Jennings, P.W. (1980). HPLC as a method of measuring asphalt composition. State of Montana Department of highways. *Research report FHWA-MT-7930*.
- Jih, Min Shiau. (1992). Evaluation of aging characteristics of asphalt by using TFOT and RTFOT at different temperature levels. In: Asphalt and asphalt additives. *Transportation research. Record* 1342 (1) 58-66.
- Kemp, G.R: y Predoehl, N.H. (1981). A comparison field and laboratory environments of asphalt durability. *Proceedings Association of Asphalt Paving Technologist* 50 (1) 492-537.
- Kliwer, J. E. (1995). Investigation of relationship between field performance and laboratory aging properties of asphalt mixtures. En Gerald (Editor), *Engineering properties of asphalt mixtures and relationship to their performance* (p. 3-20). Philadelphia. USA. ASTM STP press.
- Lang, F.C. y Thomas, T.W. (1940). Laboratory studies of asphalt cement. *Engineering experiment station of the University of Minnesota* 55 (XLII) 50-59.
- Lee, D.Y. (1968). Development of a laboratory durability test for asphalt. *Highway research Board Record* 231 (1) 34-49.
- Li, Y. y Nazarian, S. (1995). Evaluation of aging of hot-mix asphalt using wave propagation techniques. En Gerald (Editor), *Engineering properties of asphalt mixtures y relationship to their performance* (p.125-135). Philadelphia. USA .ASTM STP press.
- Margot, T. Y. (1981). Literature review of HP-GPC y asphalt characterization. *Research report SHRP-AUIR-91-503*.
- Nicholson, V. A. (1937). Laboratory oxidation test for asphaltic bitumen. *Proceeding Association of Asphalt Paving Technologist* 9 (1) 208-214.
- Petersen, J.C. (1984). Chemical composition of asphalt as related to asphalt durability: state of the art. *Transportation Research Record* 999 (1) 13-30.
- Placher, H., Green, E.L. y Peterson, J.C. (1976) Reduction of oxidative hardening of asphalt by treatment with hydrated lime- A mechanist Study. *Proceedings Association of Asphalt Paving Technologist* 45 (1) 1-24.
- Planche, J.P. (1998). Using thermal analysis methods for better understand asphalt reology. *Thermochimica Acta*. 324 (1) 223-227.
- Polanco, Margarita. (1995) Análisis mediante espectroscopia infrarroja del envejecimiento del asfalto bajo la acción de diferentes llenantes. En CILA (Editor) *octavo congreso ibero-latinoamericano del asfalto* (p. 1-11). Santa Cruz de la Sierra-Bolivia.
- Rostler, F.S. y White, R.M. (1962). Composition and changes in composition of highway asphalt (85-10 pen). *Proceedings Association of Asphalt Paving Technologist* 31(1) 35-89.
- Schmidt, R.J. (1969). The effect of asphalt properties on the fatigue cracking of asphalt concrete on the Zacawigmore test project. *Proceedings Association of Asphalt Paving Technologist* 38 (1) 38-39.
- Tarrer, A.R. y Vinay, Wagh. (1994). Factors influencing mix setting characteristics and test to predict mix-setting characteristics. *SHRP report*.
- Taxler, R.N. (1961). Relation between asphalt composition and hardening by volatilization and oxidation. *Proceedings Association of Asphalt Paving Technologist*. 30 (1) 359-377.
- Tuffour, Y.A. (1989) Relating asphalt aging and durability to its composition changes. *Proceedings Association of Asphalt Paving Technologist* 68 (1) 25-32.
- Turner, Thomas F. (1997).DSC studies of asphalts and asphalts components. In Usmani (editor) *Asphalt science and technology* (p. 120-125). NY. USA. Marcel Decker Inc.
- Vassilliev, Nicolai Y. (2001). Air Blowing of supercritical asphalt fraction. *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (1) 1773-1780.
- Von, Quintas. (1988). Asphalt Aggregate mixture analysis systems. *Final report NCHRP*.
- Welborn, A. y Pauls F. (1952). Studies of hardening properties of asphaltic materials. *Proceedings Association of Asphalt Paving Technologist* 21(1) 48-75.