



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
INGENIERÍA CIVIL – GEOTECNIA

**EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO MECÁNICO DE PAVIMENTOS
FOTOCATALÍTICOS**

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTOR EN INGENIERÍA

PRESENTA:
M. I. MARIBEL TRUJILLO VALLADOLID

TUTOR PRINCIPAL
DRA. ALEXANDRA OSSA LÓPEZ
INSTITUTO DE INGENIERÍA, UNAM

COMITÉ TUTOR
DRA. ROSA MARÍA RAMIREZ ZAMORA
INSTITUTO DE INGENIERÍA, UNAM
DR. EDUARDO BOTERO JARAMILLO
INSTITUTO DE INGENIERÍA, UNAM
DR. EFRAÍN OVANDO SHELLEY
INSTITUTO DE INGENIERÍA, UNAM
DR. RIGOBERTO RIVERA CONSTANTITO
FACULTAD DE INGENIERÍA, UNAM

CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX.,
AGOSTO 2022



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: **Dr. Efraín Ovando Shelley**

Secretario: **Dr. Rigoberto Rivera Constantino**

Vocal: **Dra. Alexandra Ossa López**

1^{er.} Suplente: **Dr. Eduardo Botero Jaramillo**

2^{do.} Suplente: **Dra. Rosa María Ramírez Zamora**

Lugar o lugares donde se realizó la tesis:

Instituto de Ingeniería UNAM, Laboratorio de Vías Terrestres.

TUTOR DE TESIS:

Dra. Alexandra Ossa López

FIRMA

RESUMEN

A medida que aumenta la economía mundial y el nivel de urbanización, se registran mayores índices de contaminación en las grandes zonas urbanas, siendo una de las principales causas, el aumento del parque vehicular. Contaminantes como Carbono e Hidrógeno (HC), Óxidos de Nitrógeno (NO_x), Dióxido de Carbono (CO₂), Monóxido de carbono (CO) y otros, son expulsados del escape de los automóviles al ambiente, siendo los más peligrosos los NO_x (principalmente NO y NO₂), aumentando el riesgo de graves daños a la salud y el medio ambiente (Jin et al. 2018).

Distintos estudios con enfoque en reducción de contaminantes, mediante procesos de oxidación avanzada, se han enfocado en materiales fotocatalíticos para la degradación de dichos contaminantes demostrando una alta eficiencia de purificación de aire (Zhang et al. 2019). En las últimas décadas, el Dióxido de Titanio (TiO₂), se ha empleado para la purificación del aire, debido a su alta fotoactividad, fuerte poder oxidante, baja toxicidad, buena estabilidad, entre otras propiedades. Zhang et al. 2018, demostró algunos compuestos con presencia de TiO₂, tienen la capacidad de eliminar múltiples contaminantes del aire, lo que lo convierte a la técnica de fotocatalisis en una técnica prometedora de alto impacto para reducir los contaminantes en áreas densamente pobladas.

En consecuencia, la incorporación de un agente fotocatalizador sobre diferentes superficies expuestas al medio ambiente, como son los pavimentos, techos, fachadas, vidrios, etc., representan una estrategia sustentable para disminuir la contaminación en el aire. Sin embargo, los pavimentos fotocatalíticos han recibido una atención considerable debido a la amplia área de superficie expuesta altamente reactiva que se encuentra en contacto directo con los gases contaminantes expulsados por los escapes de los vehículos. Es importante mencionar, que la eficiencia de los pavimentos fotocatalíticos como estrategia para mejorar la calidad del aire debe juzgarse no solo bajo un enfoque ambiental sino también con base en estudios de costo-beneficio (Cordero et al. 2020). En este sentido, Chen y Chu sugieren que los costos esperados para la eliminación fotocatalítica de NO_x en pavimentos activos son más bajos que los impactos económicos negativos de NO_x en la salud humana a mediano y largo plazo. Además, Gallus et al. 2015, afirman que los pavimentos fotocatalíticos pueden ser una solución económicamente atractiva, considerando que los costos per cápita adicionales sobre los pavimentos convencionales son bajos.

Algunos autores como Bocci et al. 2016 y Carneiro et al. 2013, han reportado que existen problemas para mantener el Dióxido de Titanio (TiO₂) fijo sobre la superficie de los pavimentos. En este caso, la fijación de los agentes fotocatalizadores tales como el TiO₂, puede verse afectada por el desgaste del tránsito (Rocha et al. 2018) y principalmente por condiciones ambientales, como la lluvia (Bocci et al. 2016). Tradicionalmente, se han implementado distintas técnicas para la incorporación del TiO₂ en los pavimentos asfálticos, las más comunes son: el recubrimiento superficial de la carpeta asfáltica mediante una lechada a base de TiO₂ y mediante aerosoles con TiO₂. La primera técnica es la más eficiente, consiste en la colocación de una lechada fotocatalítica colocadas sobre una mezcla asfáltica de granulometría abierta, la segunda técnica consiste en la pulverización de la carpeta asfáltica con spray

fotocatalíticos, sin embargo, bajo estas condiciones no se garantiza la fijación del TiO_2 en la superficie del pavimento.

Una técnica que resulta ser prometedora para garantizar la fijación del TiO_2 en los pavimentos asfálticos, es mediante la modificación del cemento asfáltico con este compuesto. Dicha técnica puede ser empleada en la construcción de pavimentos nuevos y en la modificación de pavimentos existentes mediante la colocación de microcarpetas fotocatalíticas, sin embargo, es necesario estudiar si las propiedades físicas del cemento asfáltico sufren cambios con la incorporación del TiO_2 . El fenómeno de envejecimiento causado por la luz solar, la lluvia, los cambios de temperatura y el tránsito (Xu, et al. 2019) se relaciona directamente con cambios en las propiedades físicas y químicas del cemento asfáltico. Estos cambios se reflejan en un aumento de la rigidez y viscosidad del ligante asociado a la alteración de sus principales grupos funcionales (carbonilos, hidroxilos y sulfóxidos) sensibles a la presencia de oxígeno (Andersson et al. 2006), así como la vida útil del pavimento (Domingos et al. 2018; Hernández et al. 2014). Por tanto, es importante analizar la influencia del TiO_2 y el envejecimiento en el cemento asfáltico.

Esta investigación evalúa la influencia del TiO_2 y el envejecimiento por ambientación en las propiedades mecánicas de las mezclas asfálticas de granulometría densa y abierta. En mezclas de granulometría abierta conocidas como Open Graded Friction Courses (OGFC), el comportamiento mecánico se avaluó a partir pruebas como desgaste los Ángeles, susceptibilidad al escurrimiento del asfalto y susceptibilidad a la resistencia al daño por humedad; mientras que las mezclas de granulometría densa se evaluaron mediante pruebas como susceptibilidad a la resistencia al daño por humedad y susceptibilidad a la deformación permanente. Además, se estudió el fenómeno del envejecimiento en las propiedades químicas y mecánicas de los cementos asfálticos fotocatalíticos durante diferentes períodos de ambientación natural, mediante una serie de pruebas de Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) y Recuperación de Fluencia por Tensión Múltiple (MSCR) (Yao et al. 2015) . Por último, se evaluó la eficiencia fotocatalítica de cementos asfálticos modificados y con distintos tiempos de ambientación natural, para encontrar su capacidad de degradación de contaminantes midiendo la absorbancia de una solución acuosa de azul de metileno (MB).

Los resultados obtenidos de la investigación mostraron que las propiedades mecánicas de las mezclas asfálticas no se vieron afectadas negativamente después de agregar el TiO_2 , mejorando su resistencia al daño por humedad, deformación y desgaste. El cemento asfáltico modificado con TiO_2 , mostró que tiene la capacidad de resistir el envejecimiento ante los efectos ambientales. Respecto a la eficiencia fotocatalítica, se comprobó que después de los periodos de envejecimiento natural a los cuales fueron sometidas las mezclas asfálticas para evaluar su eficiencia de degradación a través del tiempo, los resultados todavía tienen una buena eficiencia de degradación de contaminantes, lo que indica que la estructura del pavimento asfáltico tiene un buen efecto de fijación sobre el TiO_2 .

ABSTRACT

As the world economy and the level of urbanization increase, there are higher pollution rates in large urban areas, one of the main causes being the increase in the number of vehicles. Pollutants such as Carbon and Hydrogen (HC), Nitrogen Oxides (NO_x), Carbon Dioxide (CO₂), Carbon Monoxide (CO) and others, are expelled from automobile exhaust into the environment, the most dangerous being NO_x (mainly NO and NO₂), increasing the risk of serious damage to health and the environment (Jin et al. 2018).

Different studies focusing on pollutant reduction by advanced oxidation processes have focused on photocatalytic materials for the degradation of these pollutants demonstrating high air purification efficiency (Zhang et al. 2019). In recent decades, Titanium Dioxide (TiO₂), has been employed for air purification, due to its high photoactivity, strong oxidizing power, low toxicity, good stability, among other properties. Zhang et al 2018, demonstrated some compounds with the presence of TiO₂, have the ability to remove multiple air pollutants, which makes it the photocatalysis technique a promising high-impact technique to reduce pollutants in densely populated areas.

Consequently, the incorporation of a photocatalytic agent on different surfaces exposed to the environment, such as pavements, roofs, facades, glass, etc., represents a sustainable strategy to reduce air pollution. However, photocatalytic pavements have received considerable attention due to the large area of highly reactive exposed surface that is in direct contact with the pollutant gases expelled by vehicle exhausts. It is important to mention, that the efficiency of photocatalytic pavements as a strategy to improve air quality should be judged not only under an environmental approach but also based on cost-benefit studies (Cordero et al. 2020). In this regard, Chen and Chu suggest that the expected costs for photocatalytic NO_x removal in active pavements are lower than the negative economic impacts of NO_x on human health in the medium and long term. In addition, Gallus et al. 2015, state that photocatalytic pavements can be an economically attractive solution, considering that the additional per capita costs over conventional pavements are low.

Some authors such as Bocci et al. 2016 and Carneiro et al. 2013, have reported that there are problems in keeping Titanium Dioxide (TiO₂) fixed on the surface of pavements. In this case, the fixation of photocatalytic agents such as TiO₂, can be affected by traffic wear (Rocha et al. 2018) and mainly by environmental conditions, such as rain (Bocci et al. 2016). Traditionally, different techniques have been implemented for the incorporation of TiO₂ in asphalt pavements, the most common are: the surface coating of the asphalt binder by means of a TiO₂-based slurry and by means of sprays with TiO₂. The first technique is the most efficient, it consists of placing a photocatalytic slurry on an asphalt mixture of open granulometry, the second technique consists of spraying the asphalt layer with photocatalytic aerosols, however, under these conditions the fixation of TiO₂ on the surface of the pavement is not guaranteed.

One technique that shows promise in ensuring the binding of TiO_2 in asphalt pavements is by modifying the asphalt cement with this compound. This technique can be used in the construction of new pavements and in the modification of existing pavements through the placement of photocatalytic microflakes; however, it is necessary to study whether the physical properties of asphalt cement undergo changes with the incorporation of TiO_2 . The aging phenomenon caused by sunlight, rain, temperature changes and traffic (Xu, et al. 2019) is directly related to changes in the physical and chemical properties of asphalt cement. These changes are reflected in an increase in binder stiffness and viscosity associated with the alteration of its main functional groups (carbonyls, hydroxyls and sulfoxides) sensitive to the presence of oxygen (Andersson et al. 2006), as well as pavement service life (Domingos et al. 2018; Hernandez et al. 2014). Therefore, it is important to analyze the influence of TiO_2 and aging on asphalt cement.

This research evaluates the influence of TiO_2 and ambient aging on the mechanical properties of dense and open-graded asphalt mixtures. In open-graded mixtures known as Open Graded Friction Courses (OGFC), the mechanical behavior was evaluated from tests such as Angels wear, susceptibility to asphalt runoff and susceptibility to moisture damage resistance; while dense-graded mixtures were evaluated by tests such as susceptibility to moisture damage resistance and susceptibility to permanent deformation. In addition, the aging phenomena on the chemical and mechanical properties of photocatalytic asphalt cements during different periods of natural setting were studied through a series of Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Multiple Stress Creep Recovery (MSCR) tests. (Yao et al. 2015). Finally, the photocatalytic efficiency of modified asphalt cements with different natural setting times was evaluated to find their pollutant degradation capacity by measuring the absorbance of an aqueous solution of methylene blue (MB).

The results obtained from the research showed that the mechanical properties of the asphalt mixtures were not negatively affected after the addition of TiO_2 , improving their resistance to moisture damage, deformation and wear. The asphalt cement modified with TiO_2 , showed that it has the ability to resist aging under environmental effects. Regarding the photocatalytic efficiency, it was found that after the natural aging periods to which the asphalt mixtures were subjected to evaluate their degradation efficiency over time, the results still have a good pollutant degradation efficiency, indicating that the asphalt pavement structure has a good binding effect on TiO_2 .

DEDICATORIA

Quiero dedicar este trabajo a mis padres y hermanos, por estar siempre presentes con su apoyo incondicional, me siento afortunada de contar con ustedes, gracias por todo.

A Daniel, por los ánimos y el apoyo brindado, que ha sido de suma importancia en la elaboración de este trabajo, infinitas gracias.

Y finalmente a mis amigos, que han sido como hermanos, siempre presentes en los momentos más difíciles de esta etapa, les agradezco de corazón.

AGRADECIMIENTOS

Al finalizar esta investigación, me encuentro profundamente agradecida con todas las personas que hicieron posible este trabajo con sus aportaciones y colaboraciones. A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), a quien le debo toda mi formación académica, gracias por tanto a esta grandiosa institución.

De manera muy especial quiero agradecer y reconocer la importancia de mi tutora, la Dra. Alexandra Ossa López, en el desarrollo de esta investigación. Su confianza, orientación, amistad y aportaciones académicas fueron un pilar para la realización de este trabajo, es un honor para mí haber trabajado bajo su tutoría.

A mis sinodales el Dr. Efraín Ovando Shelley, el Dr. Rigoberto Rivera Constantino, el Dr. Eduardo Botero Jaramillo y la Dra. Rosa María Ramírez Zamora, por aceptar ser parte de mi comité tutorial, por todas sus aportaciones y experiencia académica brindada en el desarrollo de la investigación. A la Dra. Brenda Cecilia Alcántar Vazquez, por toda su orientación, aportación académica y amistad, que enriquecieron esta investigación de manera significativa.

Quiero agradecer a las instituciones que me brindaron el apoyo económico para llevar a cabo esta investigación, al Consejo Nacional de la Ciencia y la Tecnología (CONACYT) y al Instituto de Ingeniería, UNAM, gracias por la confianza brindada durante este proceso.

Un agradecimiento muy especial al Instituto de Ingeniería UNAM, por permitirme formar parte de su gran equipo de trabajo como becaria y permitir que el desarrollo de esta tesis se realizara en sus laboratorios. De manera muy especial agradezco al laboratorio de Vías Terrestres y su equipo de trabajadores; Joel, Santiago, Roberto, Alejandro y de manera muy especial a Don Francisco, que siempre me han apoyado durante la mayor parte de mi desarrollo académico. De manera particular quiero agradecer al Ing. Francisco Armando Rangel Ordoñez y al Dr. Mario Flores Guzmán, por su orientación y amistad durante del desarrollo de esta investigación.

Al laboratorio de Ingeniería ambiental, del Instituto de Ingeniería de la UNAM, en especial la Dra. Susana Saval y la Mtra. Diana Garcia, que me permitieron y apoyaron a realizar algunas pruebas en asfaltos en sus laboratorios que cuentan con certificado de conformidad otorgado por el organismo acreditado Certificación Mexicana, S.C., por haber implementado y mantener un Sistema de Gestión de la Calidad de conformidad con los requisitos de la norma internacional ISO 9001:2015, No. de Certificado CMX C SGC 155 2017, válido en el período del 09 de noviembre de 2017 al 09 de noviembre de 2020.

Al Instituto de Materiales, en especial a la Dra. Paula Cristina Arroyo Martínez, por apoyarme en la ejecución de algunas pruebas en asfaltos y su orientación en algunos temas de índole química, relacionados con la investigación.

A Grupo PINFRA por proporcionarme los agregados pétreos para realizar todos los ensayos, a la compañía Ergón Asfaltos México por proporcionarme los cementos asfálticos, en especial al Ing.

Luis Bernal por apoyarme con la modificación de mis cementos asfálticos. A la empresa Rocher Ingeniería por permitirme realizar ensayos en los asfaltos en sus instalaciones en especial al Ing. José Luis Rocher y a la Ing. Claudia Soria, gracias por su amistad y apoyo durante mi estancia en sus instalaciones. A Grupo SURFAX por proporcionarme fibra celulosa para mis mezclas en especial al Dr. Pedro Limón que me asesoro en el uso de la fibra.

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN.....	IV
ABSTRACT.....	VI
DEDICATORIA	VIII
AGRADECIMIENTOS	IX
Capitulo 1 INTRODUCCIÓN	19
1.1 Objetivo y alcances	21
Capitulo 2 ANTECEDENTES.....	22
2.1 Pavimentos Fotocatalíticos.....	22
2.1.1 Mecanismo fotocatalítico	23
2.1.2 Fotocatalizador	24
2.1.3 Dióxido de Titanio TiO ₂	27
2.2 Diseño de mezclas asfálticas	29
2.2.1 Granulometría densa y abierta.....	31
2.2.2 Contenido óptimo de cemento asfáltico	37
2.2.3 Incorporación del Dióxido de Titanio (TiO ₂) en mezclas asfálticas.....	38
2.2.4 Proceso de envejecimiento natural en mezclas asfálticas.....	39
2.3 Caracterización mecánica de mezclas asfálticas	42
2.3.1 Susceptibilidad a la resistencia por daño a la humedad	43
2.3.2 Susceptibilidad al agrietamiento mediante curvas esfuerzo-deformación	47
2.3.3 Susceptibilidad a la deformación permanente.....	49
2.3.4 Resistencia al Desgaste Cántabro.....	53
2.3.5 Susceptibilidad al escurrimiento de cemento asfáltico.....	56
2.3.6 Extracción de cemento asfáltico.....	58
2.4 Caracterización reológica del cemento asfáltico	60
2.4.1 Análisis infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)	61
2.4.2 Multi Stress Creep and Recovery (MSCR)	64
2.4.3 Determinación del porcentaje de degradación del azul de metileno en cementos asfálticos fotocatalíticos.	68

Capitulo 3	METODOLOGÍA	70
3.1	Introducción	70
3.2	Materiales	71
3.2.1	Cemento asfáltico	71
3.2.2	Agregado Pétreo	72
3.2.3	Dióxido de Titanio	73
3.2.4	Agente estabilizador	74
3.3	Modificación de cementos asfálticos	75
3.4	Diseño de mezcla asfáltica	76
3.4.1	Mezclas densas	76
3.4.2	Mezclas abiertas	79
3.5	Fabricación de especímenes	80
3.6	Ambientación natural	82
3.7	Determinación de las características mecánicas en especímenes con granulometría densa 84	
3.7.1	Resistencia al daño inducido por la humedad	84
3.7.2	Susceptibilidad a la deformación permanente	86
3.8	Determinación de las características mecánicas en especímenes con granulometría abierta. 87	
3.8.1	Susceptibilidad al escurrimiento del cemento asfáltico	87
3.8.2	Perdida por desgaste Cántabro	88
3.8.3	Resistencia al daño inducido por la humedad	89
3.9	Caracterización química de cementos asfálticos	90
3.9.1	Extracción de cementos asfálticos	90
3.9.2	Pruebas de análisis infrarrojo por transformada de Fourier	91
3.9.3	Prueba de Múltiple Stress Creep Recovery (MSCR)	92
3.10	Evaluación de la eficiencia fotocatalítica de cementos asfálticos	92
Capitulo 4	PRESENTACIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	94
4.1	Determinación de las características mecánicas en especímenes con granulometría densa	94
4.1.1	Resistencia al daño inducido por la humedad	94

4.1.2	Susceptibilidad al agrietamiento	96
4.1.3	Susceptibilidad a la deformación permanente.....	97
4.2	Determinación de las características mecánicas en especímenes con granulometría abierta. 98	
4.2.1	Susceptibilidad al escurrimiento de cemento asfáltico.....	99
4.2.2	Perdida por desgaste Cántabro	100
4.2.3	Resistencia al daño inducido por la humedad	103
4.2.4	Susceptibilidad al agrietamiento	104
4.3	Caracterización química y mecánica de cementos asfálticos	105
4.3.1	Prueba de análisis infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR).....	105
4.3.2	Prueba Multiple Stress Creep and Recovery (MSCR)	107
4.4	Evaluación de la eficiencia fotocatalítica de cementos asfálticos	110
Capítulo 5	CONCLUSIONES Y COMENTARIOS.....	114
5.1	Conclusiones	114
5.2	Comentarios	117
REFERENCIAS	118

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Oxidación fotocatalítica de óxido nítrico NO y dióxido de nitrógeno NO₂ por pavimento que contiene TiO₂

Figura 2.1 Aplicaciones de óxidos metálicos

Figura 2.2 Óxidos metálicos activos a la luz UV y óxidos metálicos activos a la luz visible mostrando fotoexcitación

Figura 2.3 Representación del VAM en una probeta de mezcla asfáltica compactada

Figura 2.4 Especímenes de granulometría densa y abierta

Figura 2.5 Fibra celulosa

Figura 2.6 Representación esquemática de la fabricación de mezclas asfálticas fotocatalíticas

Figura 2.7 Proceso de envejecimiento del cemento asfáltico

Figura 2.8 Mecanismo de envejecimiento oxidativo (Das, 2014)

Figura 2.9 Método tradicional de evaluación de daño por humedad (Kringos, 2007)

Figura 2.10 Falla cohesiva y adhesiva en la superficie del concreto asfáltico (Kringos, 2007)

Figura 2.11 Daño del enlace agregado pétreo- masilla debido a la infiltración de humedad (Kringos, 2007)

Figura 2.12 Determinación del factor N_{flex} del ensayo IDT (Yin, et al. 2018)

Figura 2.13 Deformación dilatada en pavimentos asfálticos (J. Zhang y J. Yang, 2016)

Figura 2.14 Relación entre deformación permanente y ciclo de carga (Witczak et al. 2002)

Figura 2.15 Equipo de pista, rueda cargada

Figura 2.16 Fuerzas de corte que provocan la falla de los enlaces entre los agregados dentro de la mezcla

Figura 2.17 Factores indirectos de degradación en los enlaces de masilla

Figura 2.18 Los diferentes tipos de prueba de drenaje: (a) Vaso de precipitado, (b) cesta de alambre y (c) bandeja de prueba (Y. Wu et al. 2019)

Figura 2.19 Equipo para la extracción de cemento asfáltico de la mezcla asfáltica utilizando los metros de (a) reflujos y (b) centrifuga.

Figura 2.20 Espectro del cemento asfáltico FTIR - presentación de los picos de carbonilo, hidroxilo y sulfóxido, de un asfalto de referencia.

Figura. 2.21 Respuesta a la deformación de un aglutinante PG 70-22 medida a 3.2 kPa, 70 ° C

Figura 3.1 Diagrama de la metodología de investigación

Figura 3.2 Aeroxide TiO₂ P25 Quimidroga

Figura 3.3 Fibra celulosa

Figura 3.4 Modificación del cemento asfáltico convencional con nanopartículas de Dióxido de Titanio TiO₂

Figura 3.5 Gradación de las mezclas densas

Figura 3.6 Variación del contenido de cemento asfáltico en función al % de vacíos en mezclas densas

Figura 3.7 Gradación de mezclas abiertas

Figura 3.8 Variación de contenido de cemento asfáltico en función del contenido de variación en mezclas abiertas

Figura 3.9 Proceso de fabricación de especímenes

Figura 3.10 Especímenes de concreto asfáltico expuestos a ambientación natural por 6, 12 y 18 meses

Figura 3.11 Ensayo de resistencia a la tensión indirecta en mezclas de concreto asfáltico

Figura 3.12 Ensayo de susceptibilidad a la deformación permanente

Figura 3.13 Escurrimiento del cemento asfáltico; (A) Muestra pesada antes del ser sometida a temperatura, (B) Muestra en el horno a 60° C, (C) Peso de la muestra para determinar el porcentaje de escurrimiento del cemento asfáltico

Figura 3.14 Máquina de abrasión los Ángeles

Figura 3.15 Proceso de extracción de cementos asfálticos

Figura 3.16 Análisis de infrarrojo en cementos asfálticos

Figura 3.17 Reómetro de corte dinámico Kinexus ultra+

Figura 3.18 Equipo y materiales para la evaluación fotocatalítica

Figura. 4.1 Resultados de las resistencias a tensión indirecta IDT y TSR de mezclas asfálticas de granulometría densa evaluadas por daño a la humedad

Figura. 4.2 Valores de factor Nflex, en concretos fotocatalíticos de granulometría densa en distintos periodos de ambientación natural

Figura. 4.3 Profundidad de la rodera en mezclas convencionales y asfaltos fotocatalíticos a 60° C, con distintos periodos de ambientación natural

Figura. 4.4 Escurrimiento de los cementos asfálticos convencionales y fotocatalíticos a 60° C

Figura. 4.5 Perdida por desgaste cántabro en mezclas asfálticas y convencionales a 25° C, con distintos periodos de ambientación natural

Figura. 4.6 Perdida por desgaste cántabro en mezclas asfálticas y convencionales a 60° C, con distintos periodos de ambientación natural

Figura. 4.7 Comparativa de perdida por desgaste cántabro en mezclas asfálticas y convencionales a 25° y 60° C, con distintos periodos de ambientación natural

Figura. 4.8 Resultados de las resistencias a tensión indirecta IDT y TSR de mezclas asfálticas de granulometría abierta evaluadas por daño a la humedad

Figura. 4.9 Valores de factor Nflex, en concretos fotocatalíticos de granulometría abierta en distintos periodos de ambientación natural

Figura. 4.10 Espectros FTIR obtenidos del cemento asfáltico con un 3% de TiO₂ en estado original y después de un acondicionamiento ambiental durante 6, 12 y 18 meses

Figura. 4.11 Valores de la AS=O para cementos asfálticos convencionales y fotocatalíticos con diferentes tiempos de acondicionamiento ambiental

Figura. 4.12 Valores del AC=O para cementos asfálticos convencionales y fotocatalíticos con diferentes tiempos de acondicionamiento ambiental

Figura. 4.13 Deformación acumulativa obtenida de las pruebas del MSCR

Figura. 4.14 Valores de Jnr_{3.2} para todos los cementos asfálticos probados con diferentes tiempos de acondicionamiento ambiental

Figura. 4.15 Valores de R_{3.2} para todos los cementos asfálticos ensayados con diferentes tiempos de acondicionamiento ambiental

Figura. 4.16. Espectro de absorción obtenido de las pruebas de degradación del MB tras diferentes tiempos de irradiación del cemento asfáltico con 3% de TiO₂ y en estado original

Figura. 4.17 Eficiencia fotocatalítica en función del tiempo de degradación de los cementos asfálticos convencionales y modificados con TiO_2

Figura. 4.18 Eficiencia fotocatalítica de los cementos asfálticos para diferentes periodos de acondicionamiento natural

LISTA DE TABLAS

- Tabla 2.1 Niveles de diseño de mezclas SUPERPAVE (Asphalt Institute, 1996)
- Tabla 2.2 Especificaciones granulométricas para mezclas densas (Asphalt Institute, 1996)
- Tabla 2.3 Requerimientos volumétricos de la mezcla densa (Asphalt Institute, 1996)
- Tabla 2.4 Límites granulométricos, espesores y tipos de vía para mezclas de granulometría abierta (AMAAC PA-CR 04/2016)
- Tabla 2.5 Especificaciones del diseño de mezclas abiertas (AMAAC PA-CR 04/2016)
- Tabla 2.6 Ensayos de caracterización mecánica para mezclas de granulometría densa y abierta (AMAAC PA-CR 04/2016)
- Tabla 2.7 Principales características de los procedimientos de ensayo de WTT
- Tabla 3.1 Especificaciones de cementos asfálticos evaluados de acuerdo a su viscosidad a 60° C y su grado de penetración
- Tabla 3.2 Especificaciones para pruebas de consenso de agregado pétreo
- Tabla 3.3 Caracterización de las propiedades básicas del TiO₂
- Tabla 3.4 Características de calidad de la fibra celulosa
- Tabla 3.5 Propiedades del diseño volumétrico de la mezcla de diseño
- Tabla 3.6 Especificaciones de fabricación de especímenes para ensayos de evaluación mecánica de mezclas densas y abiertas
- Tabla 3.7 Características de los periodos de envejecimiento natural
- Tabla 3.8 Acondicionamiento de especímenes asfálticos
- Tabla 4.1 Parámetros de resistencia que se relacionan con la resistencia a la deformación.
- Tabla 4.2 Resultados de la prueba de susceptibilidad al escurrimiento



Capítulo 1 INTRODUCCIÓN

La Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM), con 20 millones de habitantes es uno de los mayores centros urbanos del mundo; además, tiene una flota vehicular de más de 5 millones de unidades. La contaminación atmosférica de la ZMVM continúa como un problema ambiental importante, que tiene repercusiones en la salud de sus habitantes. De acuerdo con el Inventario de Emisiones (IE) desarrollado por la Comisión Ambiental de la Megalópolis (CAME), las fuentes móviles son responsables del 82 % de las emisiones de óxidos de nitrógeno NO_x (principalmente NO y NO₂) (Chávez y Sheinbaum, 2014; Velasco et al. 2018; Riveros et al. 2002). Por sus características geográficas, la importancia económica y la gran variedad de actividades que se realizan en esta región, la reducción de la concentración de contaminantes en la atmósfera de la ZMVM es más compleja que en otros lugares del país y del mundo. En los últimos años, la calidad del aire en la Ciudad de México se ha visto afectada por el incremento del parque vehicular y la actividad industrial, hecho derivado de un aumento en la demanda de bienes de consumo y de transporte.

Ante dicha problemática se han implementado acciones correctivas y preventivas para reducir la contaminación atmosférica de la ZMVM, como diversos programas metropolitanos que están plasmados en los llamados PROAIRE, además del programa de hoy no circula doble, la suspensión de actividades en gasolineras que no cuenten con un sistema de recuperación de vapores y control de emisiones de los sectores cementero y de construcción, farmacéutico, químico entre otros. Los esfuerzos emprendidos no han sido en vano, la calidad del aire que se respira hoy en la ZMVM es mejor que la que se respiraba hace 20 años y 10 años. Sin embargo, en los últimos años, la tasa de decremento de las concentraciones de contaminantes ha disminuido.

Otras ciudades en el mundo con problemas similares de contaminación e incluso más severas que los de la Ciudad de México, han implementado técnicas alternativas orientadas a la captura o reducción de gases contaminantes presentes en su atmosfera (Beeldens, 2008, Chen y Liub 2010; Ballari et al. 2011; Hüsken et al. 2009; Fujishima y Zhang 2005) para lo cual han recurrido a el uso de materiales fotocatalíticos, siendo el Dióxido de Titanio, uno de los semiconductores más utilizados en el campo de la fotocatalisis, debido a sus propiedades tales, como la fuerte capacidad de oxidación, no toxicidad e inercia química (Papailias et al. 2017).

En consecuencia, el uso de materiales fotocatalizadores sobre diferentes superficies externas al medio ambiente, como pavimentos, techos, tejas, vidrios, entre otros, representan una estrategia para mitigar de manera sustentable la contaminación del aire. En particular, los pavimentos fotocatalíticos han recibido una buena atención debido a su gran superficie y proximidad a los gases emitidos por los vehículos. La fabricación de concretos



fotocatalíticos de tipo asfáltico o hidráulico, mediante el uso de un material fotocatalítico, Dióxido de Titanio (TiO_2), que permite reducir de manera significativa los niveles de contaminación en el aire, cuando se exponen a la luz y en presencia de una baja concentración de moléculas de agua, el fotocatalizador promueve el proceso de oxidación de los contaminantes, Figura 1 (J.K. Sikkema et al. 2015).

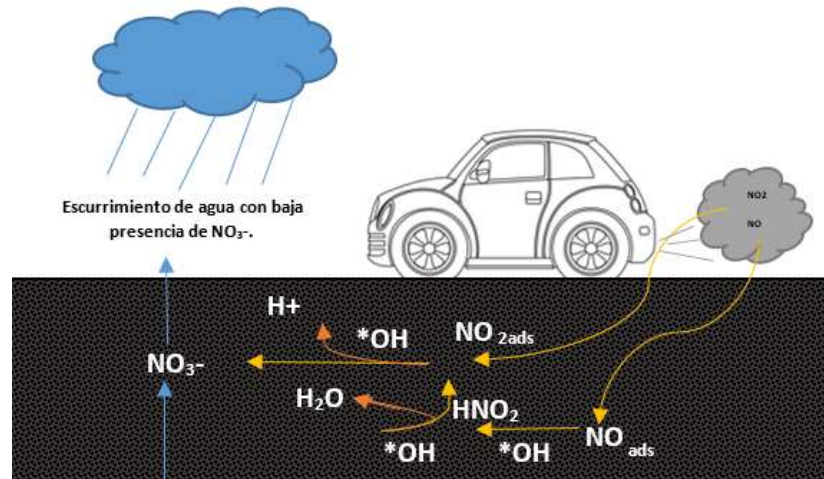


Figura 2.1. Oxidación fotocatalítica de óxido nítrico NO y dióxido de nitrógeno NO_2 por pavimento que contiene TiO_2

Para el caso específico de los concretos asfálticos, son elaborados a partir de la adición de compuestos capaces de reducir los óxidos de nitrógeno (NO_x) hasta un 60% (Li and Qian, 2009; Dylla, y Cooper, 2012). La adición de estos compuestos se ha realizado a través del rociado directo a la superficie del pavimento, mediante una lechada fotocatalítica o mediante la incorporación del fotocatalizador durante la elaboración de la mezcla asfáltica (Crispino et al. 2008; Hassan et al. 2010; Chen y Chu 2011).

El uso de los pavimentos asfálticos fotocatalíticos como mecanismo de mitigación de concentraciones de NO_x , requiere un extenso desarrollo, para evaluar las distintas condiciones ambientales que se involucran en un proceso fotocatalítico. Diversas investigaciones se han publicado respecto a la evaluación de la eficiencia de muestras de pavimento fotocatalítico, en estas se hace uso de un fotorreactor, el cual es un dispositivo basado en simular una reacción química, estimulada por la influencia de luz y condiciones controladas (H. Dylla et al. 2010; G Hüsken et al. 2009 y. Marata y K Tobinai 2002). Donde se conocen las concentraciones de gas contaminante de entrada y salida, después del proceso de oxidación.

Sin embargo, a pesar de ser una tecnología muy prometedora, surge la necesidad de conocer si el agente fotocatalítico modifica el rendimiento mecánico de los concretos asfálticos



constituidos por nanomateriales. A la fecha la información disponible en la literatura técnica al respecto, es bastante limitada. Por ello, esta investigación basa su objetivo en la aplicación de distintas pruebas mecánicas que permita evaluar el comportamiento de distintos concretos asfálticos fotocatalíticos, sometidos a un proceso de oxidación natural en diferentes lapsos de tiempo.

1.1 Objetivo y alcances

El objetivo de esta investigación es evaluar el comportamiento mecánico de un concreto asfáltico fotocatalítico modificado mediante el uso del dióxido de Titanio (TiO_2), diseñado y fabricado para que cumpla con las características de un pavimento sometido a las solicitudes de un nivel de tránsito medio.

Para cumplir con el objetivo planteado se desarrollaron una serie de actividades, enfocadas a un desarrollo más eficiente de la investigación:

- Revisión bibliográfica de distintas investigaciones de concretos asfálticos fotocatalíticos, para detallar los porcentajes de dióxido de titanio para la modificación del cemento asfáltico.
- Diseño de la mezcla asfáltica para la evaluación mecánica y fotocatalítica, que cumpla con los requerimientos para un tránsito de medio a alto.
- Envejecimiento natural de especímenes fabricados con cemento asfáltico convencional y cementos asfálticos fotocatalíticos, por periodos de 6, 12 y 18 meses.
- Ensayos de caracterización mecánica, para evaluar el rendimiento mecánico de los especímenes ante el proceso de envejecimiento.
- Evaluación de la eficiencia fotocatalítica de especímenes fabricados con distintos contenidos de dióxido de titanio (TiO_2).
- Extracción y evaluación reológica de cementos asfálticos convencionales y fotocatalíticos sometidos a envejecimiento natural.



Capítulo 2 ANTECEDENTES

2.1 Pavimentos Fotocatalíticos

Los óxidos de nitrógeno ($\text{NOX} = \text{NO} + \text{NO}_2$) y los compuestos volátiles (VOC) son los principales gases nocivos que afectan la salud humana, estos son producidos principalmente por los vehículos (Melo y Trichês, 2012; Melo y Trichês, 2017; Dylla 2013; Hassan et al. 2012; Tang et al. 2017). Ante dicha problemática, se han implementado distintas tecnologías para reducir las emisiones vehiculares. Sin embargo, el aumento de la urbanización, el uso de vehículos, la congestión del tránsito y el uso de vehículos más grandes y pesados, a menudo sobrepasa las estrategias implementadas para el control de las emisiones vehiculares (Kan et al., 2010).

Como resultado de distintas investigaciones se han implementado técnicas alternativas para la reducción de contaminantes. Enfocados en el área de la construcción, los pavimentos fotocatalíticos, son una alternativa prometedora para la disminución de contaminación del aire. Estos funcionan por medio de un material semiconductor, como óxido de zinc (ZnO), óxido de tungsteno (WO_3), dióxido de titanio (TiO_2) y el óxido de cerio (CeO_2), actúan como catalizadores en reacciones redox (reacción química en la que uno o más electrones se transfieren entre los reactivos, provocando un cambio en sus estados de oxidación). Es decir, cuando estos materiales en presencia de agua (humedad) y oxígeno, se irradian con luz ultravioleta (UV) emitida por el sol, radicales libres reactivos tienen la capacidad de degradar los contaminantes orgánicos, transformándolos en CO_2 y agua, SO_2 en H_2SO_4 y NO_x en HNO_3 , etc. (Fujishima y Honda, 1972; Hassan et al. 2012; Liu et al. 2015; Zhao y Yang, 2003).

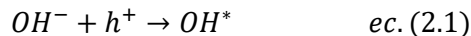
El interés inicial en la fotocatalisis ambiental comenzó en la década de 1970, iniciado por Fujishima y la investigación de Honda en la conversión de energía solar fotoelectroquímica. A través de la biomimética de la fotosíntesis de la planta, Fujishima intentó replicar las reacciones redox fotoinducidas por el agua oxidante y la reducción de dióxido de carbono utilizando un semiconductor irradiado por luz ultravioleta (UV) (Fujishima y Zhang, 2006). Para lograr esto, el semiconductor se usa como un electrodo conectado a un contraelectrodo para generar trabajo eléctrico que impulsara las reacciones químicas redox (Fujishima y Honda, 1972). Al retirar el electrodo, se produce una oxidación fotocatalítica ambiental que descompone completamente los compuestos orgánicos e inorgánicos. Desde entonces, el interés en la fotocatalisis ha aumentado y el TiO_2 , se ha convertido en el fotocatalizador más usado. Se ha aplicado además de los pavimentos en vidrio, azulejos y papel, para materiales de auto limpieza, purificación de agua, esterilización y remediación a derrames petroleros (Fujishima y Zhang, 2006).



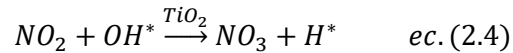
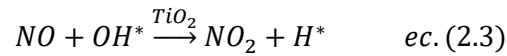
Para la reducción de contaminantes en zonas densamente pobladas, los pavimentos son un elemento ideal debido a su proximidad con concentraciones altas de contaminación y su gran área de superficie expuesta (Beeldens, 2006). El dióxido de titanio es el fotocatalizador más usado debido a su alta estabilidad, superhidrofilicidad, costo, baja toxicidad y disponibilidad comercial (Cassar, 2004; Diamanti et al. 2008; Fujishima y Zhang, 2006; Toma et al. 2009; Yu y Brouwers, 2009). Estudios de laboratorio demuestran, que una mezcla de asfalto adicionada con 2.5% de TiO_2 reduce hasta un 40% los óxidos de nitrógeno (NO_x), (Li y Qian, 2009). Además, Hassan, Mohammad, Asadi, Dylla y Cooper (2012), lograron la reducción más alta de 66% de NO_x , aplicando una capa de rociada en muestras de concretos asfálticos.

2.1.1 Mecanismo fotocatalítico

El dióxido de titanio (TiO_2) es el fotocatalizador más empleado en la construcción de pavimentos asfálticos fotocatalíticos. Cuando el TiO_2 es expuesto a una fuente de energía, los fotones que exceden la banda de energía de 3.2 eV, expulsan un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción, dejando un agujero (Fujishima et al. 2000; Zhao y Yang, 2003). Para el TiO_2 , este proceso inicia con la energía de una longitud de onda de luz UV determinada por la radiación electromagnética, $h\nu$, donde h , es la constante de Planck's y ν es la frecuencia de la luz. La longitud de onda requerida para la irradiación del TiO_2 está entre 250 y 365 nm (Zhao y Yang, 2003). La producción de pares de electrones y agujeros, llamados excitones, da como resultado reacciones químicas redox u oxidación (Fujishima et al. 2000; Hunger et al. 2008; Zhao y Yang, 2003). En presencia de agua, estos orificios oxidantes (h^+) y electrones fotogenerados (e^-), crean radicales de hidroxilo y superóxidos, respectivamente. Dicho proceso se puede describir mediante las ecuaciones 2.1 y 2.2 (Fujishima et al. 2000).



Los radicales hidroxilo y los superóxidos resultantes son claves para las reacciones de oxidación o reducción que permiten la degradación de contaminantes en la oxidación de NO_x a nitratos solubles en agua, como se describe en las ecuaciones 2.3 y 2.4 (Beeldens, 2008).



Existen dos técnicas para medir la eficiencia fotocatalítica de un compuesto o material. La primera consiste en medir la reducción del contaminante directamente, mediante su concentración en el aire y la segunda consiste en medir la reducción del contaminante indirectamente, por medio de subproductos creados a partir del proceso de degradación. Para la medición de óxidos de nitrógeno (NO_x) en el medio ambiente, el método más utilizado es la detección por quimioluminiscencia, debido a que este método monitorea continuamente las concentraciones de NO_x, para medir la reducción fotocatalítica de nitratos (NO₃) y dióxido de nitrógeno (NO₂) depositados en la superficie. Los nitratos (compuestos químicos naturales que contienen nitrógeno y oxígeno) son solubles en agua, por tanto, se eliminan mediante el agua de lluvia. La acumulación de nitratos proporciona evidencia de que la reducción de NO_x medida en el aire, se da a partir de una reducción fotocatalítica. Sin embargo, los materiales fotocatalíticos, pueden llegar a absorber superficialmente los nitratos formados en la eliminación de NO_x, lo cual podría provocar, en el caso de exposiciones prolongadas, un cierto grado de nitrificación en su superficie con la pérdida parcial o total de su actividad fotocatalítica a lo largo del tiempo. A la pérdida de actividad fotocatalítica, se le denomina como desactivación del catalizador, para evitar este fenómeno es necesario establecer un protocolo de lavados periódicos controlados, que eviten la absorción prolongada de elevadas concentraciones de nitratos, eliminando de este modo parte o todos los nitratos presentes en la superficie fotocatalítica.

2.1.2 Fotocatalizador

Un fotocatalizador se define como un material que es capaz de absorber luz, produciendo pares de electrones y agujeros que permiten las transformaciones químicas de los participantes de la reacción y generan su propia composición química después de cada ciclo (Djurišić, et al. 2014; Pelizzetti y Minero, 1994; Hisatomi et al. 2014; Hoffmann et al. 1995). Las características más significativas del sistema fotocatalítico son el espacio entre bandas, la morfología, el área de superficie y la estabilidad (Pelizzetti y Minero, 1994; Hisatomi et al. 2014; Hoffmann et al. 1995). Los óxidos metálicos como los óxidos de vanadio, cromo, titanio, zinc, estaño y cerio que tienen estas características siguen procesos fotocatalíticos similares, como la absorción de luz, que induce un proceso de separación de carga con la formación de agujeros positivos que pueden oxidar sustratos orgánicos (Pelizzetti y Minero, 1994; Hisatomi et al. 2014; Hoffmann et al. 1995). En este proceso, un óxido metálico se activa con luz UV, luz visible o una combinación de ambas, y los electrones fotoexcitados



se promueven desde la banda de valencia a la banda de conducción, formando un par de electrones (agujeros). La actividad fotocatalítica de un óxido de metal proviene de dos fuentes: (I) generación de radicales OH^* por oxidación de aniones OH^- , (II) la generación de O_2^- menos radicales por reducción de O_2 . Tanto los radicales como los aniones pueden reaccionar con los contaminantes para degradarlos o transformarlos en subproductos menos dañinos (Hoffmann et al. 1995).

Hay muchos catalizadores reportados en la literatura para este proceso, entre estos están los óxidos metálicos (TiO_2 , ZnO , SnO_2 y CeO_2), que son abundantes en la naturaleza también se han utilizado ampliamente como fotocatalizadores, particularmente como fotocatalizadores heterogéneos desde hace varias décadas (Pelizzetti y Minero, 1994; Hisatomi et al. 2014; Hoffmann et al. 1995). Esto se debe a su biocompatibilidad, estabilidad excepcional en una variedad de condiciones y capacidad para generar portadores de carga cuando se estimula con la cantidad necesaria de energía luminosa. La combinación favorable de su estructura electrónica, propiedades de absorción de luz, características de transporte de carga y vida útil de los óxidos metálicos, han hecho posible su aplicación como fotocatalizador (Chan et al. 2011; Djurisic et al. 2014; Pelizzetti y Minero, 1994; Hisatomi et al. 2014; Hoffmann et al. 1995; Wang et al. 2014). La fotocatálisis heterogénea empleando óxidos metálicos como TiO_2 , ZnO , SnO_2 y CeO_2 , ha demostrado su eficiencia para degradar una amplia gama de distintos contaminantes en compuestos biodegradables y eventualmente mineralizados en dióxido de carbono y agua (Chen et al. 2012; Peláez et al. 2012; Khan et al. 2014; Ansari et al. 2013; Wang y Rogach, 2014; Ansari et al. 2014; Sun et al. 2012; Khan et al. 2014).

Investigaciones recientes también ha demostrado, que se pueden emplear óxidos metálicos como fotocatalizadores para descomponer compuestos orgánicos tóxicos, fotovoltaicos, evitan el empañamiento de los vidrios e incluso para dividir el agua en hidrogeno y oxígeno, (Djurisic et al. 2014; Pelizzetti y Minero, 1994; Hisatomi et al, 2014; Hoffmann et al. 1995). Por tanto, son de gran importancia tecnológica en áreas de remediación ambiental, almacenamiento, producción de hidrogeno e industrias electrónicas (Pelizzetti y Minero, 1994; Hisatomi et al, 2014; Hoffmann et al. 1995). La fotocatálisis heterogénea también se ha investigado activamente, Figura 2.1, como un prometedor sistema de autolimpieza antibacteriano y desodorización. Las aplicaciones de dicho proceso fotocatalítico son principalmente para la purificación de aguas residuales y aire, mediante la eliminación de bacterias y otros contaminantes.



Figura 2.1. Aplicaciones de óxidos metálicos

Entre las reacciones de oxidación, la mayor parte de los procesos fotocatalíticos, se centran en la conversión de productos químicos altamente tóxicos a productos químicos menos tóxicos (Hisatomi et al. 2014; Hoffmann et al. 1995; Wang et al. 2014; Chen et al. 2012). Estas propiedades hacen que los óxidos metálicos sean un fotocatalizador eficaz para la degradación de los contaminantes ambientales. Cuando la reacción de oxidación fotocatalítica se lleva a cabo en presencia de O_2 , el catalizador no solo desempeña un papel en la eliminación de los electrones fotogenerados, sino que también produce oxígeno activo. Además del fotocatalizador activado por luz ultravioleta, recientemente se informó que los óxidos metálicos también podrían responder a la luz visible, un proceso que se denomina fotocatalisis inducida por luz visible ampliamente empleada para la descontaminación del ambiente (Kalathil et al. 2013; Khan et al. 2014; Ansari et al. 2013), Figura 2.2.

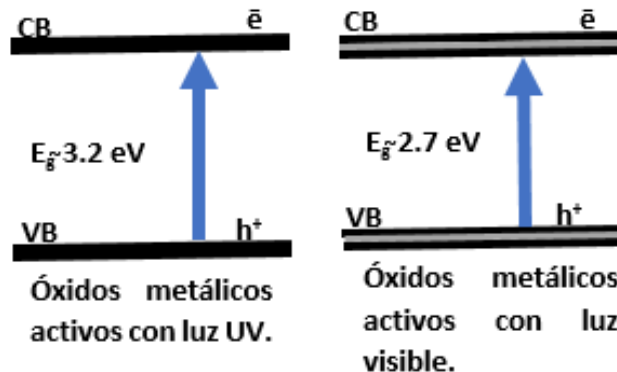


Figura 2.2. Óxidos metálicos activos a la luz UV y óxidos metálicos activos a la luz visible mostrando fotoexcitación

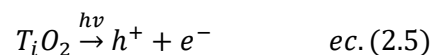


Las propiedades fisicoquímicas de los óxidos metálicos son cruciales para el rendimiento fotocatalítico, por lo general depende del tamaño, la forma, la morfología y la composición (Pelizzetti y Minero, 1994; Hisatomi et al. 2014; Hoffmann et al. 1995; Wang y Rogach, 2014; Sun et al. 2012). El procedimiento sintético empleado puede controlar el tamaño, la forma y la morfología de los materiales preparados, lo que puede contribuir al desarrollo de ciertas propiedades de los materiales fotoactivos. Esto puede facilitar la formación de polvos o películas delgadas con las características requeridas que mejoran el rendimiento del catalizador (Wang y Rogach, 2014; Sun et al. 2012; Yu et al. 2014; Zhou et al. 2014; Wang et al. 2015). También la fuente y el tipo de luz utilizada puede afectar el rendimiento del material como fotocatalizador (Wang et al. 2014; Chen et al. 2012; Peláez et al 2012).

2.1.3 Dióxido de Titanio TiO_2

El dióxido de titanio (TiO_2), es uno de los compuestos semiconductores policristalinos con buena estabilidad física, fuerte absorción ultravioleta a la actividad fotocatalítica, estabilidad química, gran área de superficie y otras propiedades (Suttiaponparnit et al. 2011; Kischkat et al. 2012; Yang et al. 2014). Sobre la base de las ventajas anteriores, se ha utilizado ampliamente en materiales (Sönmezoglu y Akin, 2013), industria química (Ranjan et al. 2016), electrónica (Breckenridge y Hosler, 2016; Sakthivel, 2003), fotoelectricidad (Siris et al. 2017; Xiond et al. 2012), biología (Hartmann et al. 2013; Tuomela et al. 2013), ciencias de la vida (Venkatasubbu et al. 2013) y otros campos. Así que la aplicación de TiO_2 se ha convertido en un tema de interés en el área de la investigación.

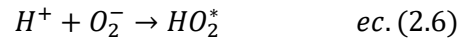
Enfocando en el éxito que ha tenido el TiO_2 como material purificador desde que Fujishima y Honda descubrieron sus propiedades de oxidación fotocatalítica en 1972 (Fujishima, 1972). Con la ayuda de la radiación ultravioleta (UV), el fotocatalizador, TiO_2 , puede acelerar significativamente el proceso de degradación de gases contaminantes como los NO_x . El proceso fotocatalítico comienza con la irradiación de la luz en partículas de TiO_2 . Una vez que el TiO_2 absorba un fotón que contiene la energía mayor o igual a su intervalo de banda, 3.2 eV, se ascenderá un electrón desde la banda de valencia a la banda de conducción, dejando un agujero atrás y creando pares electrón-agujero, que también se conocen como excitones, ecuación 2.5. El h^+ generado y e^- son potentes oxidantes y agentes reductores, respectivamente.



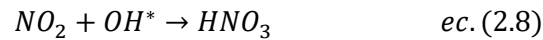
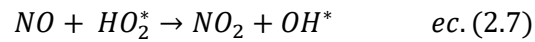
El fuerte poder de oxidación de h^+ le permite reaccionar con el agua para generar el radical hidroxilo altamente activo (OH), que también es un poderoso oxidante. Además, el poder



de los electrones puede inducir la reducción del oxígeno molecular (O_2) al anión superóxido (O_2^-), que también tiene la fuerte capacidad de degradar los contaminantes. El anión superóxido puede además reaccionar con H^+ dissociado del agua para generar el HO_2^* radical, como la ecuación 2.6 lo muestra.



La mayoría de los contaminantes del aire orgánicos pueden degradarse completamente ya sea por el OH^- o los propios agujeros a productos finales inocuos. Por ejemplo, el NO se puede oxidar a NO_2 , y luego los gases peligrosos (NO y NO_2) se pueden degradar a nitratos solubles en agua, como se muestran en las ecuaciones 2.7 y 2.8:



Después de las reacciones anteriores, el producto final, el ácido nítrico (HNO_3), se puede lavar fácilmente con agua de lluvia .

En los últimos años, se han realizado varios estudios para investigar la viabilidad de una tecnología llamada “ TiO_2 en carretera”, que consiste en aplicar o mantener el TiO_2 en la superficie del pavimento, con el fin de purificar el aire (Chen and Chu, 2012; Dylla et al. 2010; Poon y Cheung, 2007; Shen et al. 2012; Wang et al. 2017). El mecanismo de esta tecnología es hacer que los NO_x emitidos por los vehículos se degraden rápidamente por las partículas de TiO_2 en la superficie de la carretera , y la eficiencia de eliminación de NO_x se determina en gran medida si las partículas de TiO_2 están activadas o no, es decir, si los catalizadores pueden tener una reacción directa al contacto con los rayos UV y los contaminantes (Hassan et al. 2011; Seo y Yun, 2017). Sin embargo, la aplicación del recubrimiento de TiO_2 en la superficie del pavimento asfáltico hasta el momento no es bastante exitosa, principalmente debido a las siguientes limitaciones: (1) la eficiencia de remoción de NO_x de los pavimentos de asfálticos con recubrimiento de TiO_2 no es muy satisfactoria, debido a que con el paso continuo de vehículos este recubrimiento se va perdiendo; (2) lo que conlleva a una eficiencia de eliminación de NO_x relativamente pobre (Hassan et al. 2012; Li y Qian; 2009). Ante dicha problemática se buscan métodos más efectivos para incorporar en TiO_2 en carreteras, para lograr una tecnología más exitosa.



2.2 Diseño de mezclas asfálticas

En una mezcla asfáltica, el cemento asfáltico y el agregado son combinados en porciones exactas. Las porciones relativas de estos materiales determinan las propiedades físicas de la mezcla y, el desempeño de la misma, como capa terminada.

El diseño y comportamiento de una mezcla asfáltica es realizado en laboratorio para analizar y determinar su posible desempeño en la estructura del pavimento. Anteriormente, dicho análisis se enfocaba solamente hacía tres características de la mezcla, y la influencia que estas podían representar en el comportamiento de la mezcla, estas son:

1. Densidad de la mezcla
2. Vacíos de aire
3. Vacíos en el agregado mineral

Actualmente, el diseño las mezclas asfálticas se realiza a partir de la metodología SUPERPAVE (Superior Performing Asphalt Pavements), la cual representa un sistema mejorado para la caracterización de cementos asfálticos, agregados minerales, diseño de la mezcla y predicciones de su comportamiento mecánico en servicio. Para dicho proceso es importante considerar procedimientos de selección de materiales y proporcionamiento volumétrico de los mismos. Ante la complejidad de dicho proceso la metodología SUPERPAVE, establece distintos niveles de análisis dependiendo del nivel de tránsito y la función de la mezcla en el pavimento, para definir los ensayos orientados en la predicción del comportamiento de la mezcla asfáltica. Los resultados de estos ensayos pueden ser utilizados para realizar predicciones detalladas de su comportamiento ante las principales fallas de los pavimentos asfálticos (roderas, agrietamiento por fatiga y agrietamiento temperatura). Sus alcances y los ensayos requeridos se muestran en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Niveles de diseño de mezclas SUPERPAVE (Asphalt Institute, 1996)

Tránsito, ESALs*	Nivel de diseño	Requerimientos de ensayo
$EALs \leq 10^6$	1	Diseño volumétrico
$10^6 \leq ESALs \leq 10^7$	2	Diseño volumétrico + ensayos de predicción performance
$ESALs > 10^7$	3	Diseño volumétrico + aumento de los ensayos de predicción performance

*Ejes Equivalentes (Equivalent Standard Axle Load)

Si bien, la metodología Superpave, se destaca por sus modelos de predicción de desempeño, el diseño volumétrico de la mezcla ocupa un papel importante en el diseño de la mezcla, lo



que implica la selección de contenido de asfalto basado en determinados requerimientos volumétricos como: vacíos de aire (V_a), vacíos del agregado mineral (V_{AM}) y vacíos llenos con asfalto (V_{FA}).

El contenido de vacíos de aire es la base para la selección del contenido de cemento asfáltico, están definidos como pequeños espacios de aire, que están presentes entre los agregados revestidos en la mezcla final compactada. Es necesario que todas las mezclas densamente graduadas contengan cierto porcentaje de vacíos para permitir alguna compactación adicional bajo el tránsito, y proporcionar espacios en donde pueda fluir el cemento asfáltico durante esta compactación adicional. El porcentaje permitido de vacíos (en muestras de laboratorio) para capas de base y capas superficiales esta entre 3% y 5%, dependiendo del diseño específico.

La durabilidad del pavimento en función del contenido de vacíos, está definida por el tipo de granulometría de diseño, en el caso de una mezcla densa, un contenido alto de vacíos, permite el paso de agua y aire, factores que causan deterioro a la estructura del pavimento. Por otro lado, un contenido demasiado bajo de vacíos puede producir exudación de cemento asfáltico; una condición donde el exceso de cemento asfáltico es expulsado fuera de la mezcla hacia la superficie.

Los vacíos en el agregado mineral (V_{AM}) son los espacios de aire que existen entre las partículas del agregado en una mezcla compactada, incluyendo los espacios que están llenos de cemento asfáltico. El V_{AM} representa el espacio disponible para acomodar el volumen efectivo del cemento asfáltico (i.e. todo el cemento asfáltico menos la porción que se pierde por absorción en el agregado) y el volumen de vacíos necesario en la mezcla. Cuando mayor sea el V_{AM} , más espacio habrá disponible para la película de cemento asfáltico. Existen valores mínimos para el V_{AM} , los cuales están recomendados y especificados en función al tamaño del agregado, estos valores se basan en el hecho de que cuando más gruesa sea la película de cemento asfáltico que cubre las partículas de agregado, más durable será la mezcla, Figura 2.3.

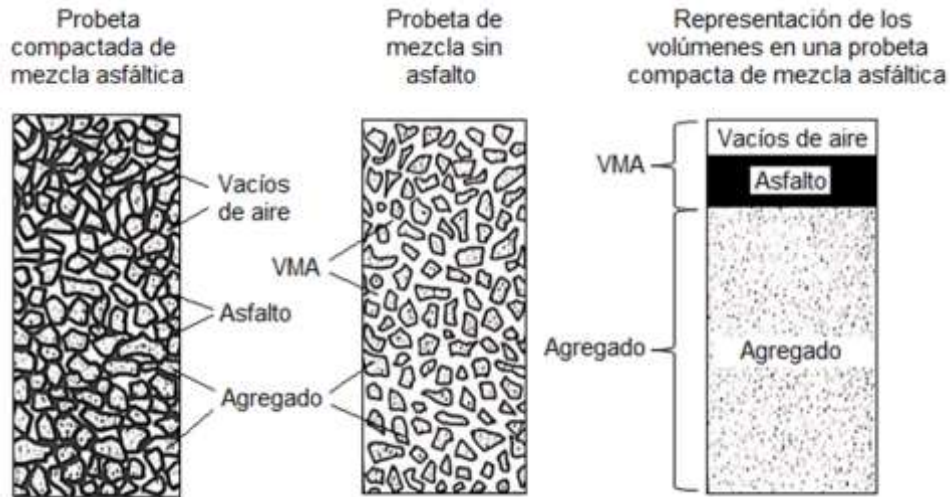


Figura 2.3. Representación del VAM en una probeta de mezcla asfáltica compactada

Para que se pueda lograr un espesor durable de la película de cemento asfáltico, se deben tener valores mínimos de VAM. Un aumento en la densidad de la graduación del agregado, hasta el punto donde se obtengan valores de VAM por debajo del mínimo especificado, puede resultar en películas de cemento asfáltico más delgadas, mezclas de baja durabilidad y apariencia seca. Por tanto, es contraproducente y perjudicial para la calidad del pavimento, disminuir el VAM para disminuir el contenido de cemento asfáltico.

Los vacíos llenos de asfalto (VFA), son el porcentaje de VAM que contiene cemento asfáltico. Consecuentemente, VFA es el volumen de cemento asfáltico efectivo expresado como porcentaje del VAM.

2.2.1 Granulometría densa y abierta

Una capa de rodadura de mezcla asfáltica en caliente, se define como la capa superficial del pavimento que está sometida a las cargas directas del tránsito y expuesta a la acción de los agentes climáticos. La capa de rodadura debe proporcionar al usuario una superficie de rodamiento uniforme, bien drenada, resistente al escurrimiento a altas temperaturas, cómoda y segura. Cuando esta capa tiene un espesor mayor o igual a 4 cm, comúnmente se conocen como carpetas de granulometría densa y tiene además la función estructural de soportar y distribuir la carga de los vehículos hacia las capas inferiores del pavimento. Por el lado contrario, las capas de rodadura con espesores menores a los 4 cm, son generalmente denominadas como carpetas de granulometría abierta y se considera que no tienen aporte estructural, Figura 2.4. Por tanto, cada una tiene especificaciones de diseño para asegurar el buen rendimiento del diseño de la mezcla.

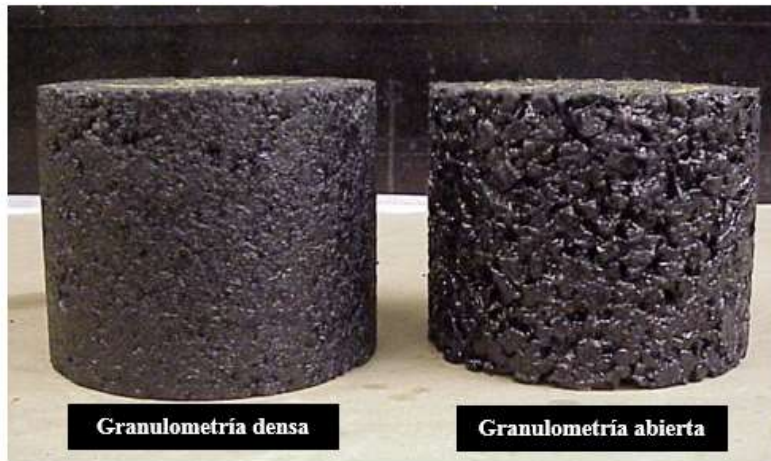


Figura 2.4. Especímenes de granulometría densa y abierta

Las mezclas de granulometría densa deberán seleccionarse de acuerdo a la función requerida para la capa asfáltica en la estructura del pavimento. Los requisitos de granulometría recomendados de acuerdo al sistema Strategic Highway Research Programa (SHRP), en su metodología SUPERPAVE, para una granulometría densa son los que se presentan en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2. Especificaciones granulométricas para mezclas densas (Asphalt Institute, 1996)

Abertura (designación de malla en mm)	Tamaño nominal del material pétreo mm				
	37.5 (1- ½")	25 (1")	19 (¾")	12.5 (1/2")	3/8")
	(%) que pasa				
50 mm (2")	100-100				
37.5 mm (1 ½")	90-100	100-100			
25 mm (1")	-90	90-100	100-100		
19 mm (¾")		-90	90-100	100-100	
12.5 mm (1/2")			-90	90-100	100-100
9.5 mm (3/8")				-90	90-100
4.75 mm (Núm.4)					-90
2.38 mm (Núm. 8)	15-41	19-45	23-49	28-58	32-67
1.19 mm (Núm. 16)					
0.60 mm (Núm.30)					
0.30 mm (Núm. 50)					
0.15 mm (Núm. 100)	0-6	1-7	2-8	2-10	2-10



De acuerdo a esta metodología, una vez definida la granulometría, se debe de buscar el diseño volumétrico óptimo, el cual debe de cumplir con los parámetros volumétricos que se indican en la Tabla 2.3. Se debe de buscar un contenido de cemento asfáltico óptimo necesario para obtener un porcentaje de vacíos de aire del 3 al 4%.

Tabla 2.3. Requerimientos volumétricos de la mezcla densa (Asphalt Institute, 1996)

Ejes equivalentes en el carril de diseño (millones)	Densidad requerida (% de la densidad teórica máxima Gmm)			Vacíos de Agregado mineral mínimo (%)					Vacíos llenos de cemento asfáltico (%)	Proporción de polvo
	Nivel de compactación giratoria			Tamaño nominal máximo (mm)						
	N _{ini}	N _{desing}	N _{máx.}	37.5	25.0	19.0	12.5	9.5		
<0.3	≤ 91.5								70-80	
0.3 a <3	≤ 90.5								65-78	
3 a <10	≤ 89.0	96	≤ 98	11	12	13	14	15	0.6-1.2	
10 a <30									65-75	
≥ 30										

Para el cálculo de los parámetros volumétricos se deben emplear las ecuaciones que se muestran a continuación:

$$G_{sb} = \frac{P_1 + P_2 \dots + P_N}{\frac{P_1}{G_1} + \frac{P_2}{G_2} + \dots + \frac{P_N}{G_N}} \quad ec. (2.9)$$

Donde:

G_{sb}= Gravedad específica neta para el agregado total

P₁, P₂, P_N= Porcentajes individuales por masa de agregado

G₁, G₂, G_N= Gravedad específica neta individual del agregado

$$G_{se} = \frac{P_{mm} - P_b}{\frac{P_{mm}}{G_{mm}} - \frac{P_b}{G_b}} \quad ec. (2.10)$$



Donde:

G_{se} = Gravedad específica efectiva del agregado

G_{mm} = Gravedad específica teórica máxima, obtenida en laboratorio (ASTM D 2041/AASHTO T 209 de la mezcla de pavimento sin vacíos de aire)

P_{mm} = Porcentaje de masa del total de la mezcla suelta= 100

P_b = Contenido de cemento asfáltico con el cual ASTM 2041/AASHTO T209 desarrollo el ensayo; el porcentaje por el total de la masa de la mezcla

G_b = Gravedad específica del cemento asfáltico

$$VAM = 100 - \frac{G_{mb} * P_s}{G_{sb}} \quad ec. (2.11)$$

Donde:

VAM= Vacíos en el agregado mineral (porcentaje del volumen neto)

G_{sb} = Gravedad específica neta del total de agregado

G_{mb} = Gravedad específica neta de la mezcla asfáltica compactada (ASTM 1188 O D2726/AASHTO T 166)

P_s = Contenido de agregado, porcentaje del total de la masa de la mezcla asfáltica

$$VAM = 100 - \frac{G_{mb}}{G_{sb}} * \frac{100}{100 + P_b} * 100 \quad ec. (2.12)$$

Donde:

P_b = Contenido de cemento asfáltico, porcentaje de la masa del agregado

$$P_{be} = P_b - \frac{P_{ba}}{100} * P_s \quad ec. (2.13)$$

Donde:

P_{be} = Contenido de cemento asfáltico efectivo, porcentaje del total de la mezcla

P_b = Contenido de cemento asfáltico, porcentaje de la masa de la mezcla

P_{ba} = Cemento asfáltico absorbido, porcentaje de la masa de la mezcla

$$Va = 1 * \frac{G_{mb}}{G_{mm}} * 100 \quad ec. (2.14)$$



Donde:

V_a = Vacíos de aire en la mezcla compactada, porcentaje del volumen total

G_{mm} = Gravedad específica máxima de la mezcla asfáltica

$$VFA = \frac{VAM - V_a}{VAM} * 100 \quad \text{ec. (2.15)}$$

Donde:

VFA= Vacíos llenos con cemento asfáltico, porcentaje de VAM

VAM= Vacíos en el agregado mineral, porcentaje del volumen total

Las mezclas de granulometría abierta son uniformes, homogéneas y con un alto porcentaje de vacíos, se elaboran con cemento asfáltico y materiales pétreos de granulometría uniforme, con tamaño nominal máximo entre 12.5 mm y 6.3 mm. Generalmente se construyen sobre una carpeta de granulometría densa, con la finalidad de permitir que el agua de lluvia sea desplazada por las llantas de los vehículos, ocupando los vacíos de la carpeta, con lo que se incrementa la fricción de las llantas con la superficie de rodadura, se minimiza el acuaplaneo, se reduce la cantidad de agua que se impulsa sobre los vehículos adyacentes, reduce el ruido y se mejora la visibilidad del señalamiento horizontal. Alternativamente, estas mezclas son usadas en la construcción de carpetas de rodadura en vialidades de bajo tránsito y su función principal es la de captar agua lluvia que posteriormente será reutilizada o destinada a la recarga de acuíferos.

Se recomienda para el diseño de su granulometría que el tamaño máximo del agregado guarde una relación de 1:3 con respecto al espesor de la capa donde se colocará la mezcla, en el entendido de que 1 corresponde al tamaño nominal del agregado y 3 al espesor de la capa donde será colocada la mezcla.

Es importante considerar que durante el proceso de diseño de la se deben tomar en cuenta los límites granulométricos y recomendaciones de espesores mínimos que se indican en la Tabla 2.4.

**Tabla 2.4. Límites granulométricos, espesores y tipos de vía para mezclas de granulometría abierta (AMAAC PA-CR 04/2016)**

Mezcla	Abierta	Esesor mínimo para capas nuevas de pavimentos reconstruidos o nuevos (mm)	Esesor mínimo para capas con fallas funcionales menores (mm)	Tipo de vía en la que aplica
Abertura (designación malla en mm)	% que pasa			
19 mm (3/4")	100			
15.8 mm (5/8")				
12.5 mm (1/2")	65-100			
9.5 mm (3/8")	48-72			
6.3 mm (1/4")	30-52			
4.75 mm (Núm.4)	18-38			
2.38 mm (Núm. 8)		35	40	Se recomienda para carreteras y autopista
1.19 mm (Núm. 16)				
0.60 mm (Núm.30)				
0.30 mm (Núm. 50)				
0.15 mm (Núm. 100)	5-19			
0.075 mm (Núm. 200)	2-4			

La composición de la mezcla de granulometría abierta debe de corresponder al resultado del proceso de diseño de la mezcla. El diseño de la mezcla tendrá que satisfacer las especificaciones que se indican en la Tabla 2.5.

Tabla 2.5. Especificaciones del diseño de mezclas abiertas (AMAAC PA-CR 04/2016)

Características	Valor
Vacíos en la mezcla (%)	20 min
Perdida por desgaste al ensayo de Cántabro en espécime no envejecidos (%)	20 máx.
Perdida por desgaste al ensayo de Cántabro en espécime envejecidos (%)	30 máx.
Escurecimiento de cemento asfáltico (%)	0.3 máx.
Resistencia al daño inducido por humedad TSR (%)	80 min



Un factor importante para cumplir con las especificaciones de diseño en mezclas asfálticas de granulometría abierta es el uso de fibras celulósicas, que tiene la función de inhibir el escurrimiento del cemento asfáltico e incrementar la cohesión y durabilidad de la mezcla. La dosificación de las mismas será de 0.3 % o más, para asegurar que previene el escurrimiento del cemento asfáltico, Figura 2.5.



Figura 2.5. Fibra celulosa

Las fibras deben de ser suministradas al sistema de tal forma que se asegure la disgregación y distribución homogénea de las mismas al momento de ser incorporadas a la mezcla.

El contenido óptimo de cemento asfáltico en mezclas de granulometría abierta se obtiene mediante prueba y error de diferentes contenidos de cemento asfáltico para la granulometría seleccionada hasta lograr el cumplimiento de las especificaciones indicadas en la tabla 2.4.

2.2.2 Contenido óptimo de cemento asfáltico

El porcentaje de cemento asfáltico en una mezcla es importante y debe ser determinado en laboratorio, este va ligado directamente con las características del agregado, tales como la granulometría y la capacidad de absorción. Entre más finos contenga la gradación de la mezcla, mayor será el área de superficie total, y mayor será la cantidad de cemento asfáltico requerido para cubrir uniformemente todas las partículas. Por otro lado, si la granulometría



está compuesta en su mayoría de agregados gruesos, exige menos cemento asfáltico debido a que posee menos área superficial total.

La relación entre el área superficial del agregado y el contenido óptimo de cemento asfáltico es mayor cuando las fracciones finas del agregado pasan a través del tamiz 0.075 mm (N° 200), debido a que estas fracciones finas absorben gran parte del contenido de cemento asfáltico, resultando una mezcla inestable y seca. En una mezcla con menores porciones de finos causa cambios en las propiedades de la mezcla, haciéndola variar de seca a húmeda.

La capacidad de absorción del agregado en la mezcla influye significativamente en la determinación del contenido óptimo de cemento asfáltico. Este parámetro depende principalmente de las características del agregado pétreo, es decir, las vesículas presentes en la fracción gruesa y el contenido de finos que contenga la graduación de la mezcla, serán el resultado de una mayor área superficial total, y, mayor será la cantidad de cemento asfáltico. De esta manera a un agregado con capacidad de absorción dada se le tendrá que agregar suficiente cemento asfáltico para permitir la absorción y cubrir de manera óptima las partículas del agregado con una película de cemento asfáltico de espesor uniforme. Entonces el contenido total de cemento asfáltico es la cantidad de cemento asfáltico que debe de ser adicionada a la mezcla para obtener un diseño eficiente. El contenido de cemento asfáltico efectivo (P_{ba}), es el volumen de cemento asfáltico absorbido por los agregados y se obtiene con la ecuación 2.16:

$$P_{ba} = 100 * \frac{G_{se} - G_{sb}}{G_{sb} G_{se}} * G_b \quad ec. (2.16)$$

Donde:

P_{ba} = Cemento asfáltico absorbido, porcentaje de la masa del agregado

G_{se} = Gravedad especifica efectiva del agregado

G_{sb} = Gravedad especifica neta del agregado

G_b = Gravedad especifica del cemento asfáltico

2.2.3 Incorporación del Dióxido de Titanio (TiO_2) en mezclas asfálticas

Las mezclas asfálticas son comúnmente la combinación de cemento asfáltico y agregados pétreos. El cemento asfáltico es una mezcla muy compleja compuesta esencialmente de hidrocarburos que tienen pequeñas cantidades de especies heterocíclicas estructuralmente análogos y algunos otros grupos funcionales que contienen átomos de oxígeno, azufre y nitrógeno (Traxler, 1936; Romerg, 1956). En su composición química el cemento asfáltico



presenta pequeñas cantidades de metales (níquel, hierro, vanadio, calcio y magnesio) que se presentan en forma de estructuras de porfirina o sales inorgánicas y óxidos.

Es posible separar el cemento asfáltico en dos grandes grupos químicos denominados asfáltenos y máltenos (que pueden dividirse en saturados, aromáticos y resinas). Tradicionalmente, el cemento asfáltico se considera un sistema coloidal compuesto por un alto peso molecular, disperso o disuelto en un medio oleoso de peso molecular más bajo (máltenos). Por otro lado, los asfáltenos pueden ser totalmente peptizados si existen cantidades suficientes de resinas y compuestos aromáticos con un poder solvatante adecuado.

Ante dicha complejidad se ha implementado un proceso de incorporación volumétrica de nanopartículas de TiO_2 sin cambiar sustancialmente la estructura del cemento asfáltico. Las nanopartículas comerciales de TiO_2 son las encargadas de proporcionar las propiedades fotocatalíticas a los cementos asfálticos, estas se mezcladas con el cemento asfáltico convencional, el método de modificación se esquematiza en la Figura 2.6.

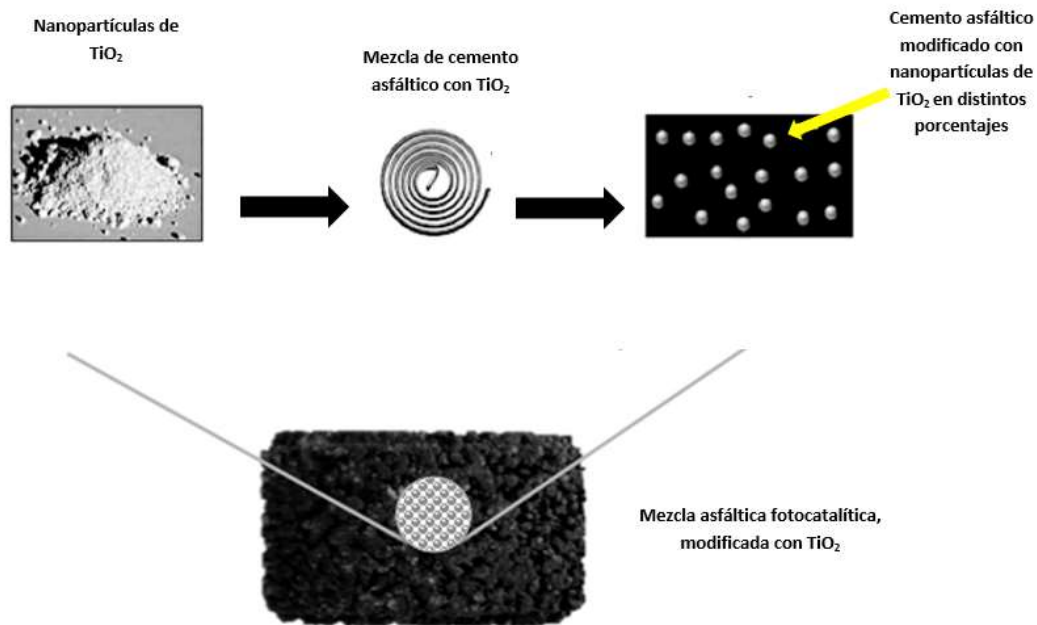


Figura 2.6. Representación esquemática de la fabricación de mezclas asfálticas fotocatalíticas

2.2.4 Proceso de envejecimiento natural en mezclas asfálticas

El cemento asfáltico es un material orgánico que puede separarse en cuatro fracciones: asfáltenos, saturados, aromáticos y resinas. Los compuestos saturados son aceites incoloros



y están formados básicamente por cadenas de hidrocarburos saturados de bajo peso molecular, por lo que son los constituyentes menos polares del asfalto y los de mayor volatilidad en comparación con el resto de las fracciones. Los asfáltenos, los aromáticos y las resinas son de color más oscuro, más polares y menos propensos a la volatilización que los componentes saturados (Corbett 1969; Petersen 2000 y Xu et al. 2019).

El rendimiento del cemento asfáltico se define principalmente por su composición química, y se ve directamente afectado por el proceso de envejecimiento, que se produce en dos etapas: envejecimiento a corto plazo y a largo plazo.

El cemento asfáltico sufre un envejecimiento a corto plazo durante el proceso de fabricación, estratificación y compactación de la mezcla, en el que el ligante se calienta a altas temperaturas, provocando cambios significativos en las propiedades reológicas (Roberts et al. 1996). El envejecimiento a largo plazo se produce durante la vida útil del pavimento (Yener y Sinan 2004; Xu et al. 2019) y está causado por la carga del tránsito, la distribución de vacíos de aire en la mezcla y una serie de factores presentes en el entorno, como la radiación UV, el oxígeno, la temperatura y la humedad, figura 2.7.

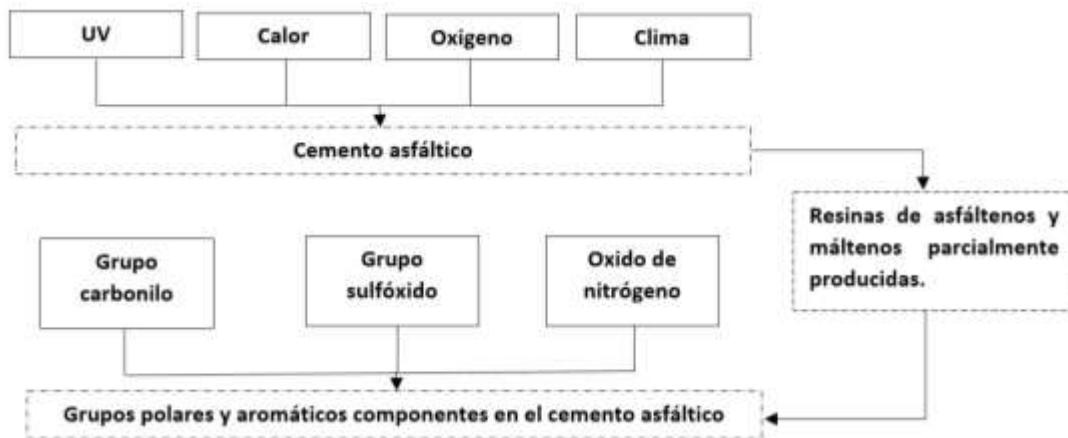


Figura 2.7. Proceso de envejecimiento del cemento asfáltico

Durante el envejecimiento a corto plazo, el cemento asfáltico presenta un proceso de oxidación y volatilización, mientras que, durante el envejecimiento a largo plazo, el cemento asfáltico se oxida principalmente (Anderson et al. 2012), afectando significativamente al rendimiento de las mezclas asfálticas, causando un aumento de la rigidez, una reducción de la capacidad de relajación y un aumento de la susceptibilidad al agrietamiento.



Según Kumar et al. (2015), el proceso de oxidación del cemento asfáltico tiene lugar en tres etapas, Figura 2.8:

- a) Fragmentación, donde las moléculas se rompen en fragmentos más pequeños, generando compuestos como agua, dióxido de carbono, ácido acético y metano como subproductos, los cuales, al ser compuestos volátiles, salen de la matriz del cemento asfáltico;
- b) Adición de oxígeno, proceso en el que se forman grupos carbonilo (CO), hidroxilo (HO) y sulfóxido (SO), estos cambios están ligados a la temperatura y a la concentración de oxígeno y afectan significativamente el estado de dispersión de los componentes del asfalto (Petersen 1998);
- c) Carbonización, proceso caracterizado por la formación de moléculas con mayor peso molecular y moléculas aromáticas. La adición de oxígeno y la carbonización aumentan la polaridad de los compuestos haciendo que el asfalto sea más viscoso y rígido.

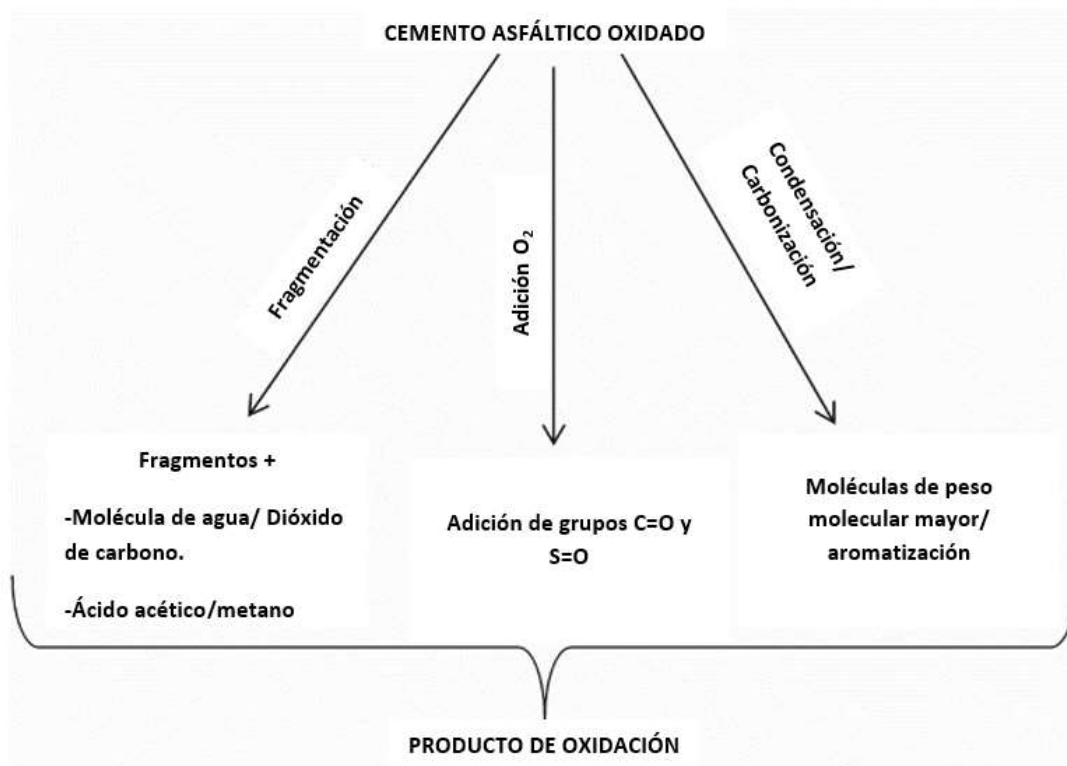


Figura 2.8. Mecanismo de envejecimiento oxidativo (Das, 2014)



Dada la complejidad del fenómeno de la oxidación, se han desarrollado varias investigaciones para mejorar la resistencia al envejecimiento mediante la incorporación de nanopartículas inorgánicas, como el TiO_2 . Zhang et al- (2015), demostraron que la resistencia al envejecimiento en el asfalto mejora visiblemente con el uso de nanopartículas de TiO_2 . Además, Yu y Col, 2017, concluyeron que el envejecimiento por efectos térmicos y rayos UV disminuye en el asfalto, mejorando significativamente sus propiedades con la incorporación de TiO_2 . Zheng et al. 2019, establecieron que el uso de TiO_2 como agente anti envejecimiento disminuye las tasas típicas de envejecimiento del asfalto cuando se expone a la radiación UV, mostrando que el efecto sobre las propiedades físicas del asfalto envejecido se atenúa con el tiempo debido a las propiedades relativamente altas de reflectividad y absorción de rayos UV del TiO_2 .

Se han implementado diferentes técnicas para medir el proceso de envejecimiento evaluando las propiedades físicas y químicas del cemento asfáltico durante las diferentes etapas de envejecimiento, como las pruebas FTIR y MSCR (Lima y Leite 2003; White 2016).

2.3 Caracterización mecánica de mezclas asfálticas

Los principales aspectos que se deben de cuidar durante el proceso de diseño y fabricación de una mezcla asfáltica de alto desempeño, están fundamentados en la caracterización de los materiales que la conforman, el diseño volumétrico de la misma y los resultados de los ensayos de desempeño, que se establecen de acuerdo al nivel de tránsito. Una correcta caracterización, dependerá del nivel de tránsito para la cual fue diseñado el pavimento. Existe una serie de ensayos recomendados para determinar las características del concreto asfáltico dependiendo el tipo de capa de rodadura. Enfocados en esta investigación los ensayos que cubren con los estándares necesarios para la caracterización mecánica de mezclas asfálticas de granulometría densa y abierta se muestran en la Tabla 2.6, que corresponden a un nivel de tránsito alto a moderado (1'000'000 a 10'000'000 ejes equivalentes). Sin embargo, específicamente en mezclas asfálticas densas, existen niveles de diseño superiores de acuerdo al nivel de tránsito, que permiten evaluar propiedades mecánicas como el comportamiento viscoelástico mediante la prueba de modulo dinámico y la resistencia a la fatiga.



Tabla 2.6. Ensayos de caracterización mecánica para mezclas de granulometría densa y abierta (AMAAC PA-CR 04/2016)

Mezclas asfálticas de granulometría densa		Mezclas asfálticas de granulometría abierta	
Ensayo	Normativa	Ensayo	Normativa
Resistencia al daño inducido por humedad (TSR)	AASHTO T-283	Perdida de desgaste por Cántabro en especímenes envejecidos y no envejecido	ASTM 7064/ D7064
Susceptibilidad a la deformación permanente	UNE-EN 12697-22	Escurrimiento de cemento asfáltico	AASHTO T 305-97
		Resistencia al daño inducido por humedad (TSR)	ASTM D4687-09

Estos ensayos garantizan un comportamiento mecánico aceptable, de acuerdo a los estándares internacionales que establecen las diferentes normativas ante los fenómenos de deformación y fisuración, que son comunes para este nivel de diseño.

2.3.1 Susceptibilidad a la resistencia por daño a la humedad

La durabilidad es una de las propiedades más importantes de una mezcla asfáltica. Un factor clave que afecta la durabilidad de las mezclas asfálticas es el daño por humedad (Grenfell et al. 2013). El daño por humedad de las mezclas asfálticas se puede definir como la pérdida prematura de resistencia y durabilidad causada por la humedad.

Para evaluar la susceptibilidad a la humedad de una mezcla asfáltica se deben de tomar en cuenta una serie de factores que se encuentran generalmente encaminados a un comportamiento mecánico. La normativa AASHTO T283 describe el proceso de prueba, este se lleva a cabo en especímenes secos y húmedos (Airey, 2002; Kennedy, 1991; Khosla, 2000; Lottman, 1974). El proceso de ambientación de los especímenes húmedos es por medio de distintos procesos: saturación en agua al vacío, congelación a -18°C por 16 hrs, calentamiento (baño de agua) a 60°C por 24 hrs y enfriamiento (baño de agua) a 25°C por 2 hrs. Para obtener la resistencia la tensión indirecta (St) se mide la carga de compresión máxima, en especímenes acondicionados y no acondicionados a una velocidad de 50 mm/min de desplazamiento a una temperatura de 25°C . La resistencia a la tensión indirecta se calcula con la ecuación 2.17 que se muestra a continuación:



$$S_t = \frac{2000 P}{\pi t D} \quad ec. (2.17)$$

Donde:

S_t = Resistencia a la tensión indirecta

P = Carga máxima, N

T = Espesor del espécimen, mm

D = Diámetro del espécimen, mm

La medición del daño inducido por la humedad en las mezclas, se obtiene del cociente de la resistencia a la tensión indirecta promedio de especímenes acondicionados y no acondicionados, de acuerdo con la ecuación 2.18.

$$TSR (\%) = \frac{S_2}{S_1} * 100 \quad ec. (2.18)$$

Donde:

TSR= Susceptibilidad a la humedad de la mezcla, %

S_1 = Resistencia a la tensión indirecta promedio de las muestras secas

S_2 = Resistencia a la tensión indirecta promedio de las muestras húmedas

La Figura 2.9, es una representación esquemática de la prueba TSR. El valor de TSR es la relación de la resistencia de la probeta acondicionada en agua R^* a la resistencia de la no acondicionada, es decir, el espécimen seco R .

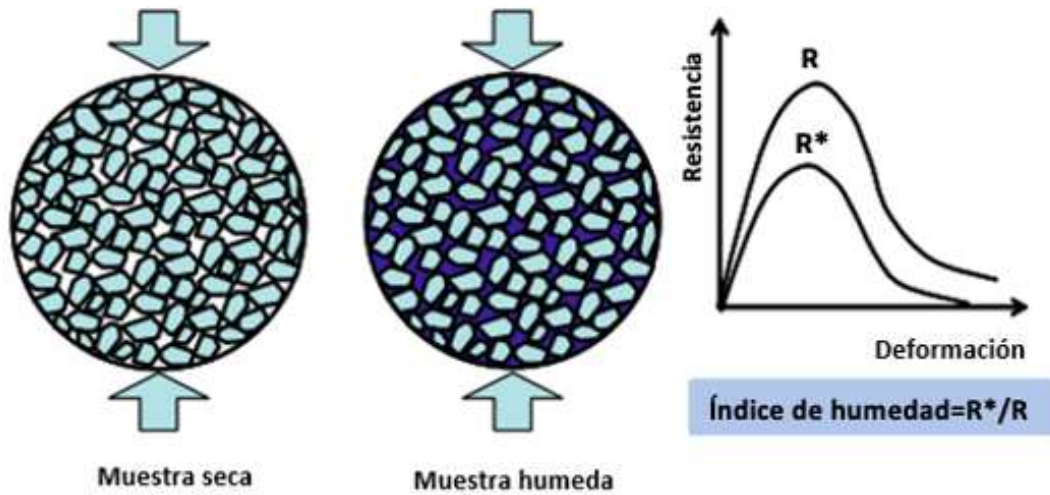


Figura 2.9. Método tradicional de evaluación de daño por humedad (Kringos, 2007)

Para conocer el daño por humedad en las mezclas asfálticas, es necesario comprender los mecanismos que causan el daño por humedad y, en consecuencia, saber cómo medir la susceptibilidad de las mezclas asfálticas al daño por humedad antes de la construcción (Zollinger, 2005).

Los principales mecanismos de falla que causa la humedad, dentro de la estructura de la mezcla asfáltica son la falla cohesiva y adhesiva, Figura 2.10. Las propiedades del enlace agregado pétreo – masilla desempeña un papel crucial en el rendimiento de la mezcla. La masilla actúa como un pegamento que mantiene la matriz unida bajo las cargas a la cual es sometida la estructura del pavimento, siendo una propiedad esencial.

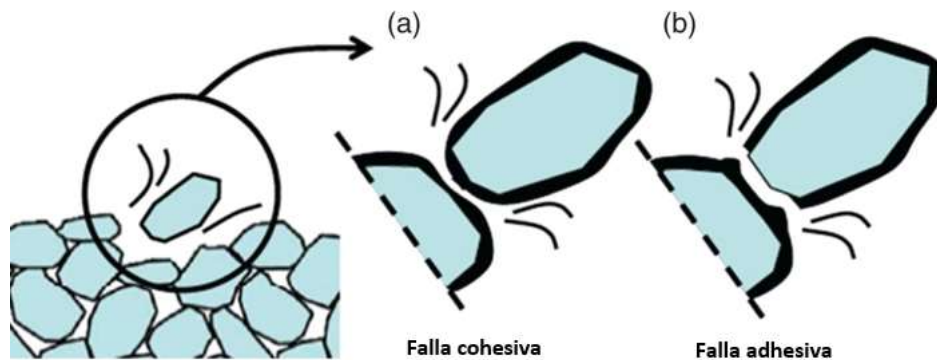


Figura 2.10. Falla cohesiva y adhesiva en la superficie del concreto asfáltico (Kringos, 2007)



Dichas fallas se presentan en la masilla (proporción de polvo mineral y cemento asfáltico), la Figura 2.11, muestra esquemáticamente como se presenta la falla por humedad inicialmente, la masilla es expuesta a la humedad en la interfaz humedad-agregado, donde se tiene un contenido de humedad igual a cero (falla cohesiva), Figura 2.11(a). Luego, la humedad comienza a infiltrarse gradualmente a través de la película de masilla, debido a la diferencia de gradientes, Figura 2.11(b). Por último, dependiendo del contenido de humedad en la masilla y su espesor, la humedad alcanzara la interfaz agregado pétreo- masilla, Figura 2.11(c), provocando de manera progresiva la degradación de la masilla, exhibiendo un patrón de falla predominante (falla adhesiva). Mediante la prueba de TSR, se realiza un reconocimiento visual que nos permite identificar de manera empírica el tipo de falla presente en el espécimen.

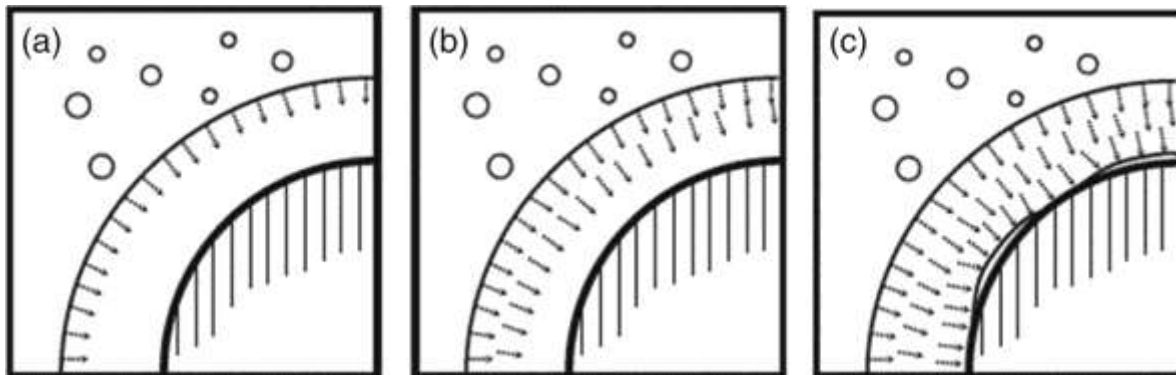


Figura 2.11. Daño del enlace agregado pétreo- masilla debido a la infiltración de humedad (Kringos, 2007)

Desafortunadamente la prueba TSR, a pesar de constituir una forma rápida y simple de evaluar la susceptibilidad de las mezclas, sujetas a condiciones específicas, no brinda ninguna información fundamental sobre la causa y evolución del daño por humedad a través del tiempo, ni reconoce el efecto de envejecimiento.

Además, el valor de TSR parece insuficiente, ya que no refleja la resistencia de la muestra, sino la disminución del porcentaje en la pérdida de resistencia. Algunas mezclas presentan un alto valor de TSR, mientras que su valor de resistencia a la tensión es realmente bajo y viceversa.



2.3.2 Susceptibilidad al agrietamiento mediante curvas esfuerzo-deformación

Uno de los principales deterioros en pavimentos asfálticos es el agrietamiento, que se define como la acumulación de un daño bajo la aplicación de una carga, las diferentes cargas vehiculares ocasionan un esfuerzo de tensión en la carpeta asfáltica, si ese esfuerzo de tensión excede la capacidad de resistencia del material, provocando un daño progresivo que se traduce como agrietamiento y afecta directamente las características funcionales y estructurales del pavimento, propagándose por todo el espesor de la capa asfáltica hasta llegar a la superficie.

Se han desarrollado distintas metodologías para la evaluación del agrietamiento, basadas principalmente en el desarrollo de ensayos experimentales que representen el fenómeno de la fisuración. De estos ensayos se puede calcular la energía disipada en el proceso de fisuración.

Actualmente se ha implementado el uso del ensayo de tensión indirecta, para evaluar la resistencia y la pendiente de fragilidad en función de los datos de deformación estimados por la tensión, para poder calcular un índice de agrietamiento, el cual sirve para estimar un parámetro de resistencia al agrietamiento denominado factor de flexión (N_{flex}), como se expresa en las ecuaciones 2.19 a 2.22. Como se ilustra en la Figura 2.12, el factor N_{flex} , se define como la resistencia de la muestra dividida por la pendiente de la curva de deformación estimada por el esfuerzo posterior al pico en el punto de inflexión (denominada pendiente de fragilidad). Dado que la prueba generalmente no requiere instrumentación en la muestra, la tensión horizontal debe estimarse multiplicando el desplazamiento vertical por una relación de Poisson supuesta de 0.35 y dividiendo por el diámetro de la muestra. En general se busca que el factor N_{flex} sea alto, ya que es un indicativo de una buena resistencia al agrietamiento.

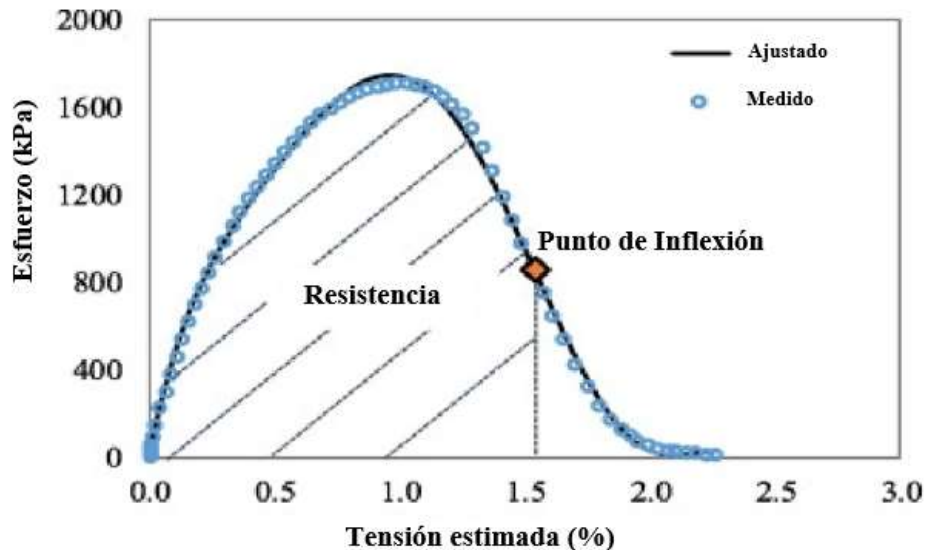


Figura 2.12. Determinación del factor N_{flex} del ensayo IDT (Yin, et al. 2018)

$$\sigma = \frac{2000P}{\pi tD} \quad ec. (2.19)$$

Donde:

σ = Tensión IDT, kPa

P= Carga vertical, k

t= Espesor de la muestra, mm

D= Diámetro de la muestra, mm

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\Delta}{D} \mu \quad ec. (2.20)$$

Donde:

$\bar{\varepsilon}$ = Tensión horizontal estimada, %

μ = Relación de Poisson, (se supone de 0.35 a una temperatura de 25° C)

Δ = Desplazamiento vertical, mm

$$T_{inf} = \int_0^{\bar{\varepsilon}_{inf}} \sigma(d\bar{\varepsilon}) \quad ec. (2.21)$$

Donde:

T_{inf} = Resistencia hasta el punto de inflexión en la curva esfuerzo-deformación posterior al pico, kPa

$\bar{\varepsilon}_{inf}$ = Tensión horizontal estimada en el punto de inflexión en la curva esfuerzo-deformación posterior al pico, %

$$N_{flex} = \frac{T_{inf}}{|s|} \quad ec. (2.22)$$

Donde:



$|s|$ = Pendiente de la curva de deformación, estimada por el esfuerzo posterior al pico en el punto de inflexión, kPa.

2.3.3 Susceptibilidad a la deformación permanente

La deformación permanente (PD), también conocida como rodera, se considera como una alteración que se manifiesta en la superficie de los pavimentos flexibles en forma de surcos. La aparición de roderas puede estar asociada con la mezcla de concreto asfáltico, la subrasante u otras capas estructurales, o a la contribución de todas estas. Sin embargo, la rodera de la superficie está influenciada en gran medida por los problemas en el diseño de la mezcla de concreto asfáltico en lugar de la deformación permanente, de las otras capas subyacentes y los factores contribuyentes antes mencionados (J. Zhang et al. 2013).

En general, la profundidad total de la rodera se compone de tres modos de falla, denominados; pérdida de materiales, densificación y flujo plástico lateral, respectivamente (Y. Ali, et al. 2017). La pérdida de materiales, que suele producirse en mezclas poco duraderas y se presenta en las trayectorias de las ruedas del vehículo, ocupa un pequeño porcentaje de formación de la profundidad de la rodadura, mientras que la densificación y el flujo de plástico son los dos principales modos de deformación que controlan la acumulación de la rodera (R. Bonaquist y W. Mogawer, 1997). La densificación contribuye inicialmente a la formación de roderas en las primeras etapas de la apertura al tránsito del pavimento asfáltico. Se espera que una mezcla de asfáltica con mayor contenido de vacío de aire produzca mayores roderas relacionadas con la densificación (E. Coleri et al. 2012). La deformación por corte predomina en la acumulación de roderas a largo plazo. Muchos estudios se han enfocado en conocer las propiedades de corte de la mezcla de concreto asfáltico y su relación con las características de las roderas (E. Coleri et al. 2013).

Los modos de falla anteriores pertenecen a la investigación científica tradicional, respecto a la generación de roderas, algunos estudios recientes consideraron un comportamiento de dilatación en las mezclas de concreto asfáltico que también contribuye a la formación de las roderas (J. Song y T. Pellinen, 2017; J. Zhang and J. Yang, 2016). Al someter una masa de agregados a esfuerzos de corte, las partículas tienden a fracturarse o arrastrarse unas sobre otras produciendo un desplazamiento, dicho fenómeno es conocido como dilatación. La dilatación del material granular es sensible a la forma, el tamaño, la fracción de volumen y la gradación del agregado, cuando aparece la rodera, la relación de vacío disminuye en la pista de la rueda, mientras que aumenta en los bordes de la huella de la rueda; las mezclas asfálticas exhiben dilatación bajo la carga de tránsito como se muestra en la Figura. 2.13 (Song and Pellinen, 2007).



Figura 2.13. Deformación dilatada en pavimentos asfálticos (J. Zhang y J. Yang, 2016)

Como se muestra en la Figura 2.14, normalmente se observan tres etapas en el fenómeno de deformación permanente: etapa de desaceleración, etapa estacionaria y etapa acelerada, en la relación de deformación permanente vs ciclo de carga (M.W. Witczak et al. 2002). Este mismo fenómeno se encontró también en los ensayos de seguimiento en laboratorio (P. Chaturabong), como en el ensayo de carga acelerada en el campo (F.J. Zhou et al. 2004). En la etapa de desaceleración, la deformación permanente se acumuló rápidamente, pero con una velocidad de deformación decreciente, lo que dio lugar a roderas relacionadas con la densificación y a un esqueleto agregado fuerte. En la etapa estacionaria, la tensión permanente se acumuló con un ritmo aproximadamente constante, y el esqueleto se deformó con un flujo lateral plástico de mezcla asfáltica, que podría caracterizarse por una combinación de densificación y deformación por cortante. En la etapa de aceleración, los agregados acelerados se desplazan hacia los laterales, lo que indica un fallo de corte de la estructura de la mezcla asfáltica.

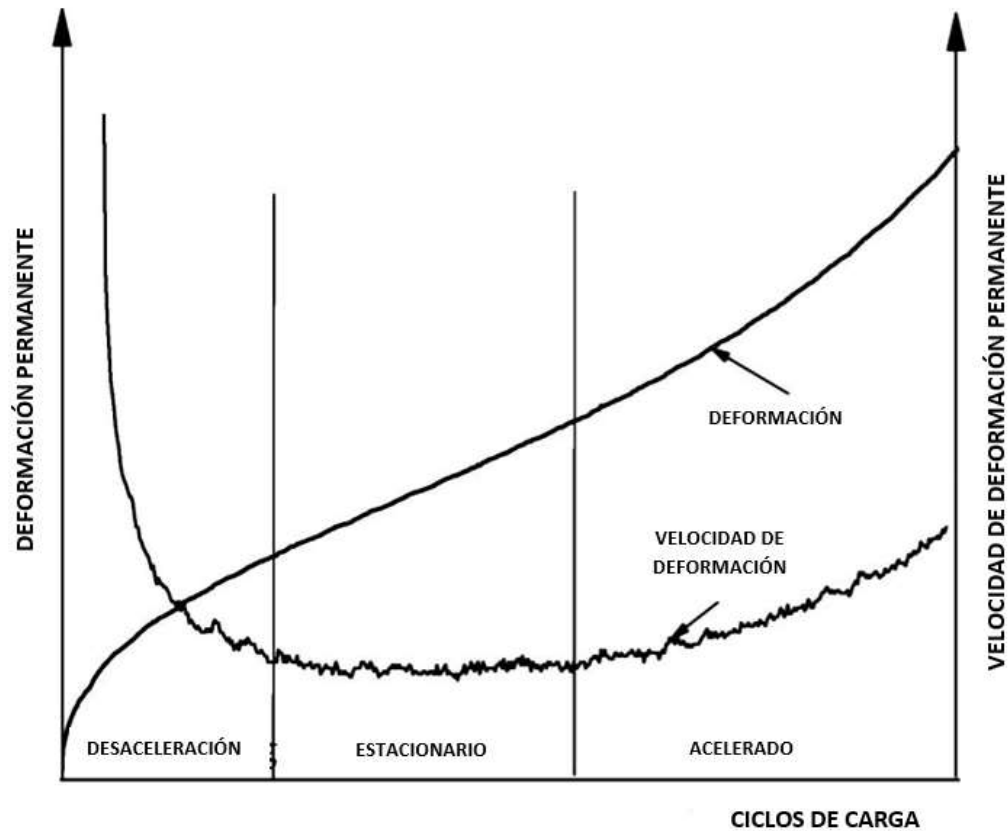


Figura 2.14. Relación entre deformación permanente y ciclo de carga (Witczak et al. 2002)

Uno de los ensayos para el estudio y caracterización de las deformaciones permanentes en laboratorio es el ensayo de rueda cargada, Wheel Tracking Test (WTT) en inglés, y es uno de los más difundidos a nivel mundial. La configuración del ensayo consta básicamente de una rueda, rígida o neumática, la cual aplica una carga sobre la mezcla asfáltica a la vez que circula sobre ésta, en condiciones controladas de laboratorio. El equipo cuenta con una cámara termostática que permite variar la temperatura o mantenerla estable durante la realización del ensayo. El equipo permite ser configurado para realizar las dos variantes del ensayo de acuerdo a la normativa UNE-EN 12697-22, Figura 2.15. Ambas configuraciones de ensayo presentan características en común. La rueda de ensayo, de goma maciza de 207 mm de diámetro y 47 mm de ancho, se desliza sobre una muestra de concreto asfáltico con movimiento alternativo dentro de un recorrido de 230 mm. En lo que respecta a la carga aplicada, tiempo de ensayo y frecuencia de aplicación de carga se muestran en la Tabla 2.7.



Figura 2.15. Equipo de pista, rueda cargada

Tabla 2.7. Principales características de los procedimientos de ensayo de WTT

Normativa UNE-EN 12697-22	Procedimiento	Procedimiento
	A	B
Carga aplicada, (N)	520	700
Tiempo de ensayo, (horas)	2	6.5
Frecuencia de carga, (ciclos/min)	21	26.5

La temperatura del ensayo corresponde a la temperatura alta que trabaja el pavimento (60° C). Actualmente en Europa se ha contemplado que cada país puede elegir la temperatura correcta de ensayo dependiendo de las condiciones climáticas de la zona donde se ubica el pavimento.

Durante el ensayo se miden las deformaciones permanentes producidas en la mezcla de concreto asfáltico en intervalos de 1 min por medio de la adquisición electrónica a través de un LVDT. Cada dato de deformación permanente es el resultado de un promedio de 25 mediciones realizadas en la huella de circulación en los 100 mm centrales del espécimen.

A partir de las mediciones de deformación se puede calcular la pendiente media de deformación (WTS), y el porcentaje de profundidad de la rodera PD con las ecuaciones 2.23 y 2.25.



$$WTS_{aire} = \frac{d_{10000} - d_{5000}}{5} \quad ec. (2.23)$$

Donde:

WTS_{aire} = Pendiente media de la deformación para 1000 ciclos de carga, mm
 d_{5000} , d_{10000} = profundidad de la rodera después de 5000 y 10000 ciclos de carga, mm

$$WTS_{media} = \frac{WTS_{aire1} - WTS_{aire2}}{2} \quad ec. (2.24)$$

Donde:

WTS_{media} = Pendiente media de la deformación de las dos placas que componen un ensayo, mm/1000 ciclos de carga

$$PRD_{aire} = 100 \left(\frac{e}{RD_{aire}} \right) \quad ec. (2.25)$$

Donde:

PRD_{aire} = porcentaje de la profundidad de la rodera, %

e = Espesor de la probeta de ensaye, mm

RD_{aire} = Profundidad de la rodera en la placa de ensaye, mm

Es importante destacar que el parámetro WTS define la tasa de crecimiento de la profundidad de la rodera a lo largo del tiempo, representando el comportamiento resistente al corte de la mezcla. Respecto al parámetro PRD, este se ve afectado por las deformaciones de la mezcla al inicio del ensayo, dicho periodo inicial se caracteriza por cambios de volumen del material que no depende de la resistencia al corte de la mezcla.

2.3.4 Resistencia al Desgaste Cántabro

Uno de los principales modos de falla en mezclas asfálticas es la resistencia a la pérdida por desgaste o Ravelling, que se presenta por la fatiga en la interfaz cemento asfáltico- agregado pétreo. Este tipo de comportamiento aun que sucede también en mezclas asfálticas densas es muy común en concretos asfálticos de granulometría abierta como consecuencia de sus altos contenidos de vacíos in situ, que llegan a ser del orden de 20% o más.



El Ravelling es el fenómeno de la pérdida de agregados de la capa superior del pavimento asfáltico, iniciando por el fallo de los enlaces de masilla entre los agregados, como se muestra en la Figura 2.16. La causa directa de la falla es la acción de las fuerzas de corte debido al tráfico. A largo plazo, los enlaces se debilitan por los efectos del envejecimiento debido al oxígeno y a la intemperie, siendo causas indirectas de degradación, Figura 2.17.

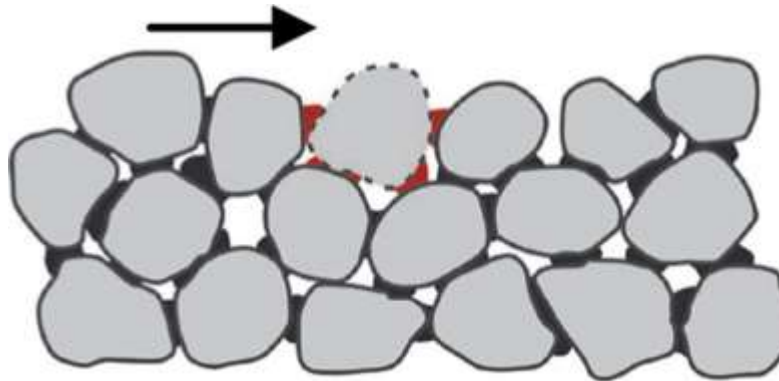


Figura 2.16. Fuerzas de corte que provocan la falla de los enlaces entre los agregados dentro de la mezcla

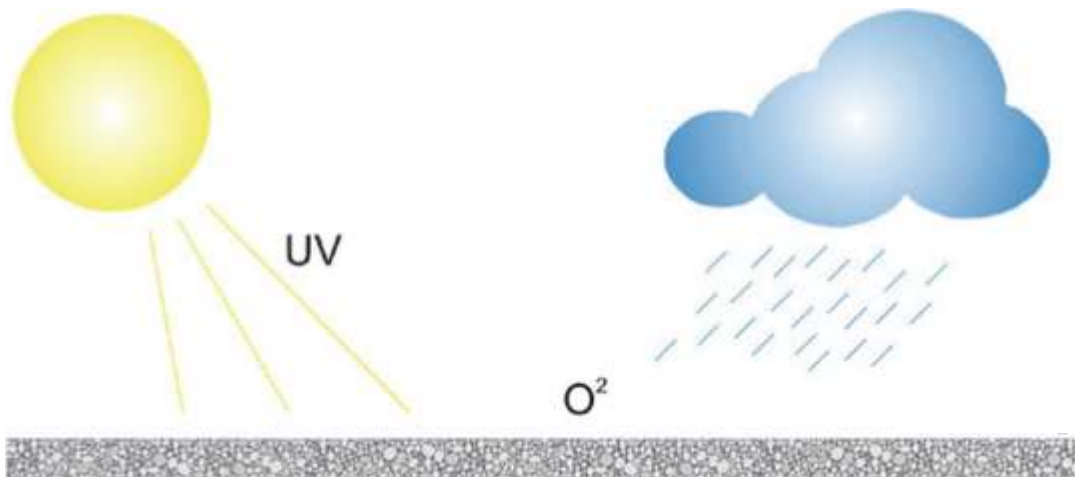


Figura 2.17. Factores indirectos de degradación en los enlaces de masilla

Como se mencionó anteriormente, la pérdida por desgaste en la capa superficial de pavimentos asfálticos, es un fenómeno de daño que se observa principalmente en mezclas de estructura porosa, debido a su alto contenido de vacíos, pequeños espesores y su bajo contenido de cemento asfáltico. Las mezclas de granulometría abierta, rara vez se empleaban



dentro de la red carretera, pero actualmente se han visto como una solución para reducir el ruido del tránsito y evitar los accidentes por acuaplaneo en áreas densamente pobladas. Debido a su composición granular y su alto contenido de vacíos, este tipo de mezclas son altamente resistentes a la deformación permanente, es decir, no se espera la formación de roderas en proporción al grosor de la capa, pero, por otro lado, el desgaste tiende a volverse una condición crítica.

Uno de los métodos de prueba para medir la pérdida de material de superficie de una muestra es la prueba Cántabro, que proporciona una evaluación indirecta de la cohesión de la mezcla, la resistencia a la desintegración y el entrelazado de los agregados (CEDEX).

Aunque la prueba se propuso originalmente en muestras secas, desde 2001 los españoles han requerido realizar la prueba de Cántabro utilizando muestras tanto en condiciones secas como húmedas. La prueba de acondicionamiento de humedad se introdujo como una forma de evaluar las combinaciones de agregado pétreo-cemento asfáltico, con poca adherencia, que se identifica como el fenómeno responsable del deterioro acelerado de la mezcla (Ruiz et al. 1990).

La pérdida por desgaste se obtiene a partir de la normativa AASHTO TP 108-14 “Método estándar de prueba para determinar la pérdida por abrasión en mezclas asfáltica”, en una serie de especímenes sometidos a ambientación de 60° C por un lapso de 24 hrs y una serie de especímenes a 25° C de temperatura ambiente.

La pérdida por desgaste se obtiene con la masa inicial de la muestra (W_o), comparada con su masa final (W_f), después de ser sometida a 300 revoluciones a una velocidad de 30 a 33 rpm en la máquina de abrasión para calcular la pérdida de Cántabro se utilizó la ecuación 2.26.

$$CL = \frac{W_o - W_f}{W_f} * 100 \quad ec. (2.26)$$

Donde:

CL= Pérdida de Cántabro, (%)

W_o = Masa inicial de la muestra de prueba, (g)

W_f = Masa final de la muestra de prueba, (g)

La normativa ASTM D 7064/D7064M-08, establece que la pérdida Cántabro corresponde a un máximo de 20 y 30% de pérdida en condiciones secas y húmedas, respectivamente



(Álvarez et al. 2006). Dado que los concretos asfálticos de granulometría abierta son mezclas relativamente nuevas en la práctica, los datos de rendimiento a largo plazo en términos de resistencia de la mezcla a la desintegración en condiciones de servicio de campo aún no están disponibles para la correlación con los valores de pérdida Cántabro para sugerir pérdidas máximas para mezclas de alto contenido de vacíos. Sin embargo, basado en investigaciones previas (Ruiz et al. 1990) se concluyó que la prueba Cántabro era adecuada para evaluar la resistencia a la desintegración de este tipo de mezclas ya que se comportan de maneras similares con el rendimiento en el campo. Nielsen (2006) ha informado más recientemente de la falta de correlación para concretos asfálticos de granulometría abierta, especialmente aquellas construidas con cementos asfálticos modificados.

2.3.5 Susceptibilidad al escurrimiento de cemento asfáltico

La falla por desprendimiento en los pavimentos asfálticos de granulometría abierta está estrechamente relacionada con la cohesión, la que a su vez está influenciada por la gradación del agregado y el grosor de la película de cemento asfáltico (L. Mo et al. 2009), y la obstrucción está asociada con las propiedades de la mezcla y el grosor de la capa del pavimento (E. Coleri et al. 2013). El método de diseño es uno de los factores clave que influyen en la durabilidad y la funcionalidad de los pavimentos de granulometría abierta. Por tanto, los procedimientos de diseño específicos, especialmente para la determinación de las propiedades volumétricas y la relación de contenido de cemento asfáltico, deben garantizar el equilibrio entre la durabilidad, la funcionalidad y la resistencia satisfactoria del desprendimiento con alto contenido de vacío de aire (V_a).

Para evaluar el contenido de cemento asfáltico en la mezcla, se hace uso de las pruebas de drenaje de la carpeta, que es un procedimiento muy importante para el control de la cantidad de cemento asfáltico, los criterios alemanes y chinos especifican el vaso de precipitados), Figura 2.18 (a), el criterio japonés especifica la bandeja de prueba (S. Shimeno et al. 2010), Figura 2.18 (c), y ASTM especifica la cesta de alambre (ER. Brown, 1999) como contenedores de prueba estándar, Figura 2.18 (b).

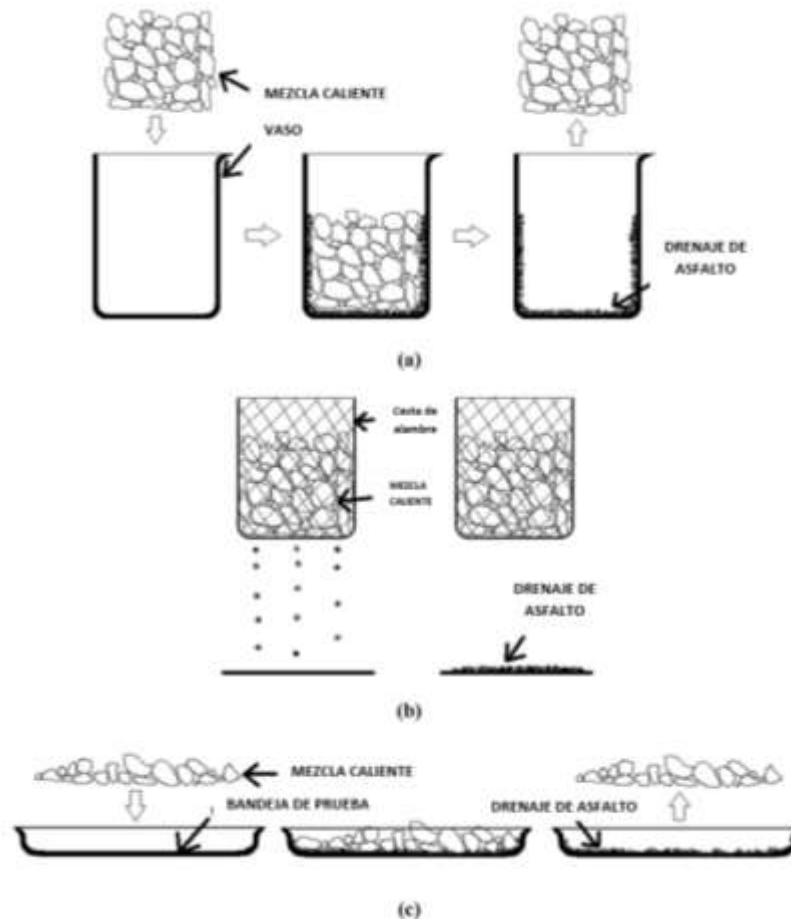


Figura 2.18. Los diferentes tipos de prueba de drenaje: (a) Vaso de precipitado, (b) cesta de alambre y (c) bandeja de prueba (Y. Wu et al. 2019)

La prueba más empleada para determinar el drenaje de la mezcla es la cesta de alambre, mediante la normativa AASHTO T305-09 (D. Watson et al. 2003). El procedimiento consiste en determinar cuantitativamente el escurrimiento del cemento asfáltico, cuando la mezcla es sometida a la acción de calor, proporcionando la cantidad de cemento asfáltico que escurre de los agregados pétreos, después del proceso de mezclado.

Un excesivo escurrimiento de cemento asfáltico en el transporte o tendido de la mezcla, resultara en áreas con contenidos escasos del mismo propiciando un deterioro prematuro por disgregación y pérdida de agregados pétreos. En áreas con exceso de contenido de cemento asfáltico, se verá afecta la capacidad drenante de las mezclas de granulometría abierta, mostrará exudados de cemento asfáltico, o deformaciones permanentes en otro tipo de granulometría.

La prueba se lleva a cabo, colocando una muestra de mezcla asfáltica en una canastilla ($d=98$ mm, $h=136$ mm), la cual se coloca en una charola de peso conocido. Posteriormente se



coloca en el horno a 120° C por un lapso de 1 hora \pm 5 min, una vez transcurrido el tiempo de prueba se pesa de nuevo la charola para determinar el peso del cemento asfáltico escurrido

Se debe de considerar que el escurrimiento es máximo es de 0.30%, y que los resultados obtenidos reflejaran la eficiencia de la adherencia entre el cemento asfáltico y los agregados pétreos. Para determinar el porcentaje de escurrimiento se emplea la ecuación 2.27.

$$AR = \frac{M_f - M_i}{M_t} * 100\% \quad ec. (2.27)$$

Donde:

AR= Escurrimiento de cemento asfáltico

M_f= Pesos de la charola final

M_i=Peso de la charola inicial

M_t=Peso total inicial de la muestra

2.3.6 Extracción de cemento asfáltico

El cemento asfáltico es uno de los materiales de construcción de pavimentos más importantes del mundo, con un uso global total estimado en 100 millones de toneladas por año (Mikhailenko et al. 2021). Para el control de calidad y fines de investigación, el cemento asfáltico debe evaluarse tanto por su contenido óptimo dentro de la mezcla, como por sus propiedades. El contenido de cemento asfáltico influye en la rigidez, resistencia, durabilidad, vida útil de fatiga, desgaste, deformación y daños por humedad en el pavimento (Monterpara y Giuliani, 1999 ; Piérard et al. 2010), lo que lo convierte en un parámetro importante en el proceso de control de calidad, procesos de auscultación e investigaciones sobre mezclas de concreto asfáltico.

El uso creciente de cementos asfálticos de pavimentos recuperados, ha presentado otro desafío para los investigadores de cementos asfálticos. Estos cementos asfálticos son más difíciles de trabajar ya que el cemento asfáltico envejecido es más rígido (Hajj et al. 2012). La extracción también plantea desafíos desde la perspectiva del operador y la seguridad ambiental, especialmente por el uso de los solventes (Bechtel, 2012). En la actualidad el tricloroetileno se ha convertido en el solvente más ampliamente utilizado en la extracción de cementos asfálticos.

Para determinar el rendimiento reológico es necesario realizar un procedimiento de extracción y recuperación, bajo los estándares ASTM “Métodos de prueba estándar para la extracción cuantitativa de cemento asfáltico de mezclas asfálticas”. El método considera dos procedimientos, uno mediante centrifuga, Figura 2.19 (a) y otro mediante reflujó, Figura



2.19 (b). En ambos casos se utilizan solventes tales como cloruro de metileno, tricloroetileno y tricloroetano, para separar el agregado del cemento asfáltico.

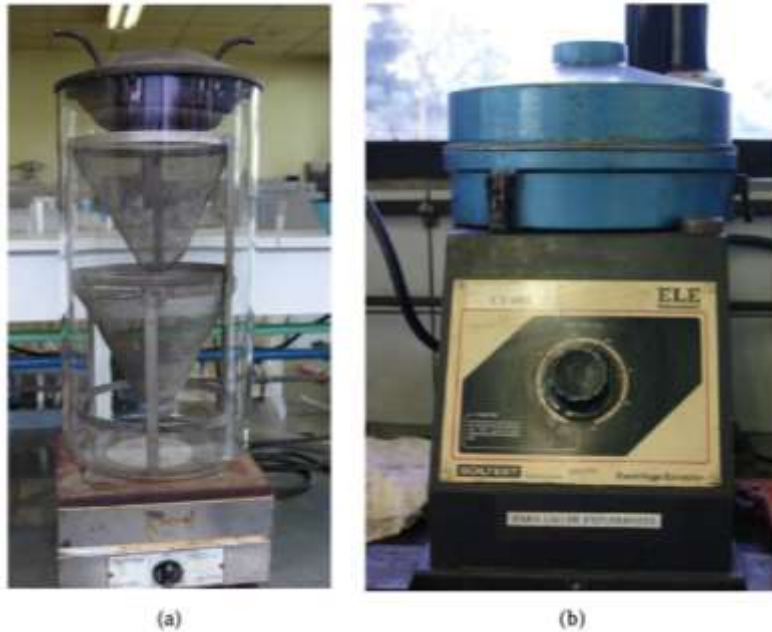


Figura 2.19. Equipo para la extracción d cemento asfaltico de la mezcla asfáltica utilizando los metros de (a) reflujo y (b) centrifuga

La obtención del contenido de cemento asfaltico se obtiene por medio de dos métodos:

Método volumétrico: Se coloca el extracto en un frasco previamente tarado y calibrado, el cual se deja en un baño de temperatura controlada dentro de una variación de $\pm 0.1^\circ \text{C}$ y se permite que alcance la temperatura a la cual fue calibrado el frasco. Cuando se haya alcanzado la temperatura deseada, se llena el frasco con el solvente, el cual ha sido mantenido a la misma temperatura.

Se lleva el nivel del líquido en el frasco hasta el cuello; se inserta el tapón, verificando que el líquido rebose el capilar, y se remueve el frasco del baño. Se limpia el frasco seco, se determina la masa con aproximación a 0.1 g y se registra esta masa como la masa del frasco más el extracto.

Método de centrifugación – Para este método se emplea cualquier centrifugadora adecuada de alta velocidad (de 3000 rpm o mayor) del tipo de flujo continuo.



Se determina la masa de una taza de centrifuga limpia y vacía con aproximación a 0.01 g y se coloca en la centrifugadora. Se coloca un recipiente en el desagüe para recoger el efluente de la operación de la centrifugadora. Se transfiere todo el extracto a un recipiente debidamente equipado con un control de alimentación (válvula o abrazadera, etc.). Para garantizar la transferencia cuantitativa del extracto al recipiente alimentador, el recipiente que contiene el extracto se deberá lavar varias veces con pequeñas cantidades de un solvente limpio y agregar las lavaduras al recipiente alimentador. Se da inicio a la centrifugadora y se deja que alcance una velocidad constante (por ejemplo 9.000 revoluciones por minuto para las del tipo SMM y más de 20.000 revoluciones por minuto). Se abre la línea de alimentación y se alimenta el extracto dentro de la centrifugadora a una rata de 100 a 150 ml/min. Después de que haya pasado todo el extracto a través de la centrifugadora, se lava el mecanismo de alimentación (con la centrifugadora todavía funcionando) con varias adiciones de solvente limpio, permitiendo que cada incremento corra a través de la centrifugadora hasta que el efluente sea esencialmente incoloro.

Se deja que la centrifugadora se detenga, se remueve la taza y se limpia su parte exterior con solvente nuevo. Se deja evaporar el solvente residual en un embudo para vapor y luego se seca el recipiente en un horno controlado a $110^{\circ} \pm 5^{\circ} \text{ C}$ ($230^{\circ} \pm 9^{\circ} \text{ F}$). Se deja enfriar el recipiente y se vuelve a determinar inmediatamente la masa. El incremento en masa representa la masa de material mineral (W4) en el extracto.

2.4 Caracterización reológica del cemento asfáltico

Las propiedades reológicas del cemento asfáltico dependen de su composición química de acuerdo a su origen, este comportamiento está ligado con las propiedades de la mezcla (cemento asfáltico-agregado pétreo). Durante la vida útil de los concretos asfálticos, el cemento asfáltico experimenta varios entornos de envejecimiento asociados a las variaciones de temperatura y contacto con el oxígeno. El envejecimiento cambia significativamente las propiedades reológicas del cemento asfáltico y como consecuencia presenta endurecimiento, lo que lo lleva a ser un material frágil, más susceptible a la fatiga y los cambios térmicos, reduciendo la vida útil del pavimento. Por tanto, es importante estudiar los cambios reológicos en la estructura del cemento asfáltico en ambientes de envejecimiento. Se han realizado numerosos estudios para investigar el envejecimiento artificial en la reología del cemento asfáltico por medio de pruebas como el horno rotatorio de película delgada (RTFO), que simula un envejecimiento a corto plazo (fabricación y tendido de la mezcla) y la vasija de presión (PAV), que simula un envejecimiento a largo plazo (durante su vida en servicio) (Abbas et al. 2002; Lu y Isacsson, 2002; Lu y Isacsson, 1998).

Sin embargo el envejecimiento en campo, ha recibido históricamente menos atención (Li et al. 2006; Dreessen et al. 2010; Lu et al., 2008). Recientemente se han realizado algunos trabajos sobre envejecimiento en campo (Woo et al. 2008; Al Azri, et al. 2006), la mayor



parte de los especímenes de campo mostraron tendencias similares, y se observó que el cambio reológico se produce principalmente en la superficie del pavimento, estos cambios se atribuyeron a diferentes niveles de vacíos de aire, las variaciones de temperatura, la estructura del cemento asfáltico y el ambiente local al cual está sometido el concreto asfáltico. Existen distintas pruebas para el estudio de las mediciones reológicas, en esta investigación se emplearon *la espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR)*, que permite caracterizar el cambio estructural del cemento asfáltico con el envejecimiento y el ensayo *Multi Stress Creep and Recovery (MSCR)*, que mide el rendimiento de recuperación y no recuperación del cemento asfáltico ante múltiples esfuerzos.

2.4.1 Análisis infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

Hoy en día, el cemento asfáltico se usa ampliamente en la ingeniería de carreteras, las propiedades del cemento asfáltico determinan el rendimiento que tendrá el concreto asfáltico durante su vida útil. Este material está considerado como una materia orgánica compleja ya que está compuesto por una gran cantidad de hidrocarburos y otros elementos (principalmente oxígeno O, nitrógeno N, azufre S y trazas de metales). Las propiedades físicas de los aglutinantes del cemento asfáltico, incluida su respuesta a la tensión o deformación aplicadas, dependen en gran medida de la temperatura, el tiempo y la velocidad de carga y, por tanto, se clasifican como una sustancia viscoelástica para el análisis mecanicista (Palade et al. 2000; Garcia-Morales et al. 2004; Constanzi and Cebon, 2015). Desde un punto de vista químico, los ligantes asfálticos son sensibles a las acciones ambientales no relacionadas con la carga, principalmente al envejecimiento oxidativo (Hofko et al. 2015; Eberhardsteiner et al, 2014). El envejecimiento oxidativo del cemento asfáltico se produce en dos etapas principales: a corto plazo durante la producción de la mezcla asfáltica mientras se mezclan el cemento asfáltico y los agregados a temperatura elevada (entre 140 y 160 ° C), transporte y compactación; y a largo plazo cuando la mezcla de asfáltica está en servicio a lo largo del tiempo en la estructura de pavimento. Aunque el mecanismo de envejecimiento de los ligantes asfálticos es muy complejo, las consecuencias sobre las propiedades físicas y mecánicas son bien conocidas, con un suministro de oxígeno presente en el ambiente, la reacción de envejecimiento oxidativo hace que el aglutinante se vuelva más rígido, menos susceptible a la temperatura y más frágil, lo que asociación a un aumento entre los componentes polares del aglutinante (como son los asfáltenos) (Romberg and Traxler, 1947; Brodnyan et al. 1960; Kim et al. 2010; Merusi and Giuliani, 2011; Naskar et al. 2013; Roman and Garcia-Morales, 2017; Porot et al. 2016). Se han desarrollado modelos sofisticados para analizar la influencia del fenómeno oxidativo en los cementos asfálticos, intentado describir su comportamiento complejo (Chen and Huang, 2000; Di Benedetto et al. 2004; Dai and You, 2008; Delgadillo et al. 2012; Eberhardsteiner et al. 2014), los cambios en su composición química y el impacto en su comportamiento mecánico, sin embargo, aún está sujeto a estudio (Glotova et al. 1980; Ali and Alvarez, 2001; Gawel



and Baginska, 2004; Xu and Wang, 2016; Kumbargerri and Biligiri, 2016; Poulikakos et al. 2014; Mills-Beale et al., 2014; Yao et al., 2015), causando incertidumbre entre los investigadores en los campos de la química y la ingeniería de materiales civiles.

Se han utilizado varios métodos para analizar la química de los cementos asfálticos, entre ellos la cromatografía de Corbett, la cromatografía de permeabilidad en gel o gas y la espectroscopia infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR). Entre estas técnicas, FTIR es un método popular para investigar los cambios en la composición química debido al envejecimiento oxidativo (Taylor et al. 1998; Mothe et al. 2008; Zhang et al. 2011; Cao et al. 2011; Bower et al. 2014; Marsac et al. 2014; Yang et al. 2015; Nivitha et al. 2016; Feng et al. 2016; Partl et al. 2013). En general, el objetivo de la espectroscopia de absorción, como en FTIR, es obtener información sobre la cantidad de luz que absorbe una muestra dada (es decir, radiación infrarroja) en un cierto rango de longitud de onda. Para FTIR medio, esta longitud de onda suele oscilar entre 2.5 y 25 μm , lo que corresponde a números de onda de 4000 a 400 cm^{-1} . FTIR hace uso del hecho de que los enlaces en las moléculas absorben la luz infrarroja a frecuencias que son características de sus vibraciones, es decir, frecuencias resonantes. Las reglas de selección para esas bandas activas de IR dependen inherentemente de la simetría de las moléculas o grupos moleculares y, por tanto, también están relacionadas con la estructura del material. Los diferentes grupos de enlaces moleculares pueden distinguirse sin ambigüedades en longitudes de onda diferentes y bien definidas de un espectro de absorbancia mediante bandas características (máximos locales en el espectro) (Smith, 2011).

Para los ligantes asfálticos, especialmente aquellas estructuras asociadas con el envejecimiento oxidativo, es decir, la absorción de oxígeno, han sido el foco de atención en la investigación: (1) El grupo funcional carbonilo, que se ha utilizado para caracterizar el nivel de oxidación del cemento asfáltico, la relación lineal entre el aumento de la viscosidad y el aumento de la concentración de carbonilo en el cemento asfáltico durante el proceso de envejecimiento (Petersen and Glaser, 2011). (2) El grupo sulfóxido, se produce a menudo en cantidades más altas que el carbonilo, principalmente en cementos asfálticos que contiene un alto contenido de azufre. Los cambios en estos grupos químicos pueden correlacionarse con cambios en las propiedades reológicas y permitir una mejor comprensión del acoplamiento químico-mecánico (Liu et al. 1998).

Para la interpretación de los grupos funcionales carbonilo (C=O banda alrededor del pico 1680 cm^{-1}) y sulfóxido (S=O banda alrededor del pico 1680 cm^{-1}) existe una serie de metodologías, en la literatura, se describen algunos métodos para la interpretación de estos índices como se enuncian a continuación.



- a) El método RILEM, consiste en calcular los límites de áreas fijas y una línea de base trazada entre los valores de esos límites (Mouillet et al. 2010);
- b) El método BRRC (Marsac et al. 2014), tiene en cuenta la altura del pico y el área definida en límites fijos. Para ello, se corrige la línea de base de cada espectro y cada pico se lleva a un coeficiente de absorción de 1.2.
- c) El método valle a valle (Michalica et al. 2008): el área del pico del grupo a analizar no está delimitada por límites fijos, sino por los valles más cercanos situados alrededor del pico. Entonces los límites pueden diferir de un espectro a otro;
- d) El método de deconvolución (Marsac et al. 2014 and Michalica et al. 2008) encaja en el espectro con las funciones de Lorenz centradas en los números de onda elegidos y una función parabólica.
- e) El método de integración. Considera el área por debajo del espectro de absorbancia alrededor de un máximo de banda y consideran dos enfoques en términos de la línea base: (a) la línea de base absoluta a un valor de absorbancia de 0 y (b) un enfoque tangencial donde se elige una línea de base relativa para cada banda de manera que el valor relativo se aproxima al espectro de forma tangencial, Figura 2.20.

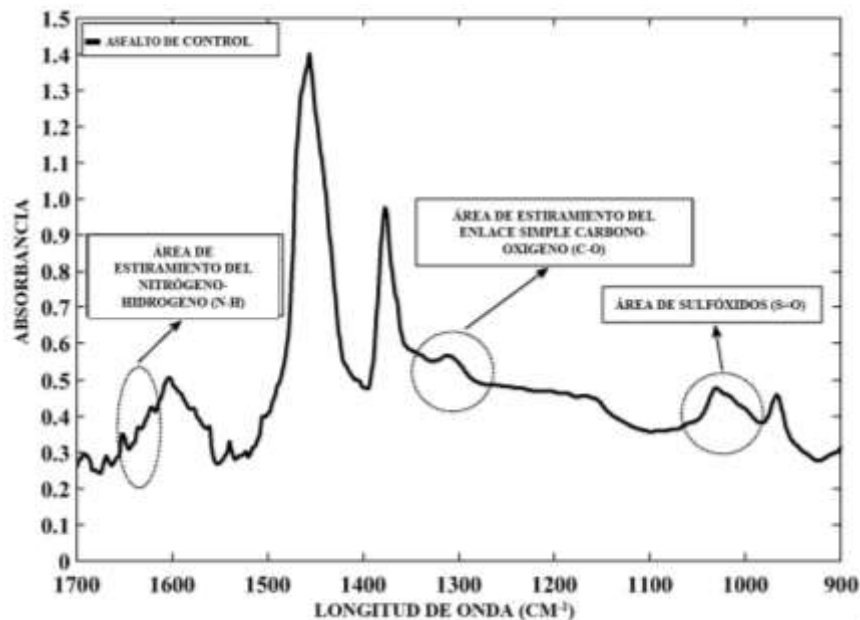


Figura 2.20. Espectro del cemento asfáltico FTIR - presentación de los picos de carbonilo y sulfóxido y de referencia (El Béze, 2008)

De todos los métodos enunciados se deduce que la determinación de I_{CO} y I_{SO} por espectroscopia FTIR no está estandarizada. Por tanto, cada laboratorio puede tener su propio procedimiento, lo que provoca una dispersión en los resultados. Esta observación fue notada en el trabajo de Marsac (et al. 2014).



2.4.2 Multi Stress Creep and Recovery (MSCR)

Las observaciones de campo han demostrado que la formación de roderas es uno de los principales modos de falla de los pavimentos de asfálticos. La formación de roderas aparece en forma de depresión longitudinal a lo largo de la trayectoria de las ruedas bajo cargas de tránsito repetidas. Se debe principalmente a la acumulación gradual de deformaciones permanentes en las mezclas asfálticas (AASHTO M320). El aglutinante de asfáltico, como agente aglutinante de las partículas de agregados, juega un papel importante en la resistencia general a la formación de roderas a temperaturas elevadas. La mejora de las propiedades reológicas de los aglutinantes asfálticos se considera una estrategia clave de mitigación de la formación de surcos en los pavimentos asfálticos (NCAT Superpave presentation). Por lo tanto, es fundamental realizar una evaluación precisa del comportamiento de formación de roderas antes de utilizar un cemento de asfáltico en el campo.

Desarrollado a principios de la década de 1990, el sistema de clasificación de rendimiento Superpave (PG) es el primer sistema de clasificación que relaciona directamente las propiedades físicas de los cementos asfálticos con el rendimiento en el campo (Harrigan et al. 1994; McGennis et al. 1994).

La resistencia a cada deterioro del pavimento, incluidas las roderas, el agrietamiento por fatiga y el agrietamiento térmico, se evalúa a la temperatura más crítica y la condición de envejecimiento utilizando los métodos de prueba de nuevo diseño, que incluyen la prueba del reómetro de corte dinámico (DSR), el reómetro de viga de flexión (BBR) y la prueba de tensión directa (DT) (AASHTO T 313-16; ASTM D6648-16; AASHTO T314-12; ASTM D6723-12).

Derivado sobre la base del concepto de energía de deformación disipada, el parámetro $G^*/\sin \delta$ (donde G^* y δ son el módulo de corte dinámico y el ángulo de fase, respectivamente) se limita a un máximo de 1 kPa para el aglutinante original y 2.2 kPa para el aglutinante envejecido en el horno de película delgada (RTFO) para determinar el grado PG de alta temperatura (AASHTO T315-12; ASTM D7175-15). Aunque el parámetro $G^*/\sin \delta$ se utiliza ampliamente, se ha cuestionado su insuficiencia para evaluar con precisión el rendimiento a altas temperaturas de los ligantes asfálticos modificados (Bahia et al. 1997; Chen and Tsai, 1999; D'Angelo and Dongré. 2002; Delgadillo et al. 2006).

En un intento por superar las deficiencias del parámetro $G^*/\sin \delta$, en los últimos años se han propuesto algunos métodos novedosos que predicen la formación de roderas, como el parámetro de Sheony, la viscosidad de corte cero (ZSV), la viscosidad de corte bajo (LSV) y el cumplimiento de fluencia no recuperable (Shenoy, 2001; Shenoy, 200; Sybilski, 1993:



Sybilsky, 1996; Visscher and Vanelstraete, 2004; D'Angelo et al. 2007; D'Angelo and Dongré, 2009).

Entre estos métodos, la deformación por fluencia no recuperable obtenida de la prueba de recuperación de fluencia por tensión múltiple (MSCR) es el más prometedor para la caracterización del potencial de formación de surcos de los ligantes asfálticos. Muchos estudios han demostrado que el cumplimiento de fluencia no recuperable se relaciona mejor con la formación de roderas en campo en comparación con $G^*/\sin \delta$, prediciendo el comportamiento del pavimento durante su vida en servicio (D'Angelo et al. 2007; D'Angelo and Dongré, 2009; Dreessen et al. 2009; D'Angelo, 2009).

Esencialmente, la prueba MSCR aplica una serie de ciclos de recuperación y fluencia a diferentes niveles de esfuerzo. La idea detrás de esto es que la deformación viscoelástica inducida en la porción de fluencia puede recuperarse después de la eliminación del esfuerzo cortante, proporcionando así un medio para separar la deformación permanente de la deformación total, que se correlaciona mejor con la formación de roderas. Además, la prueba MSCR presenta la ventaja de la aplicación de diferentes niveles de esfuerzo hace posible evaluar la no linealidad de la respuesta del ligante asfáltico e identificar más a fondo los ligantes asfálticos que son excesivamente sensibles a la tensión en el rango no lineal (Soanen et al. 2013);

La prueba MSCR ha sido aceptada como la última mejora del sistema Superpave, como se detalla en las normativas AASHTO M 332-14 y ASTM D8239-18, las cuales presentan el método de clasificación del rendimiento del cemento asfáltico, utilizando la prueba MSCR.

De acuerdo con el protocolo de prueba presentado en la normativa AASHTO T 350-14 y ASTM D7405-15, el cumplimiento de fluencia no recuperable, J_{nr} , y el porcentaje de recuperación, R , son los dos parámetros principales obtenidos de la prueba MSCR (AASHTO 350-14; ASTM D7405-15). Para tener una mejor comprensión de J_{nr} y R , la respuesta a la tensión de un ligante asfáltico PG 70-22 medida a 70°C se ejemplifica en la Figura 2.21.

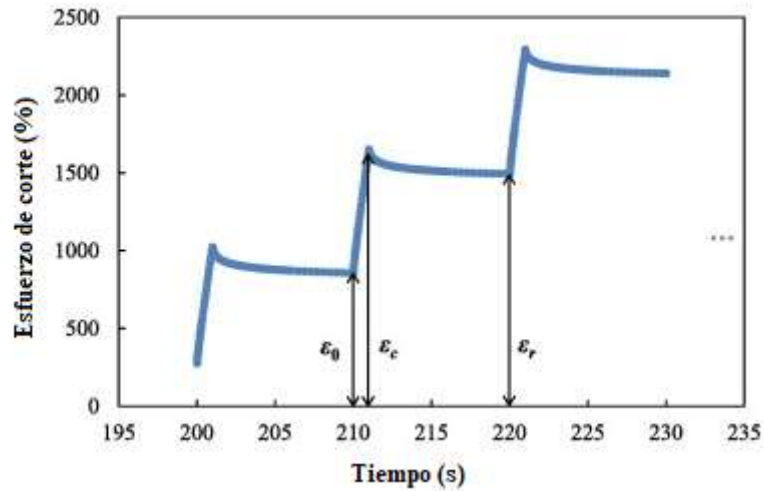


Figura. 2.21. Respuesta a la deformación de un aglutinante PG 70-22 medida a 3.2 kPa, 70 ° C

La Figura 2.21 solo presenta los datos de deformación de los primeros 3 ciclos medidos a 3.2 kPa, en los que ϵ_0 es la deformación cortante medida al comienzo de una porción de fluencia, ϵ_c es la deformación cortante medida al final de una porción de fluencia y ϵ_r es la deformación cortante medida al final de una parte de recuperación. Para dos ciclos de recuperación y fluencia adyacentes, el ϵ_r del ciclo anterior es numéricamente equivalente a la ϵ_0 del último ciclo. Con respecto a un ciclo de fluencia y recuperación dado, el cumplimiento de fluencia no recuperable se calcula dividiendo la deformación no recuperada al final del período de recuperación por el esfuerzo cortante aplicado, y se determina el porcentaje de recuperación como la relación entre la deformación recuperada al final del período de recuperación y la deformación por corte inducida al final del período de fluencia.

Los datos de deformación registrados en cada ciclo de fluencia y recuperación, el cumplimiento de fluencia no recuperable promedio y el porcentaje de recuperación promedio en cada nivel de tensión se calculan para tener en cuenta la variabilidad en los valores medidos. Como se documenta en el protocolo de prueba MSCR, hay 20 ciclos de fluencia y recuperación repetidos a 0.1 kPa, de los cuales los primeros 10 ciclos se utilizan para acondicionar la muestra y los últimos 10 ciclos para analizar los datos. Con respecto al nivel de tensión 3.2 kPa, se repiten 10 ciclos de fluencia y recuperación (AASHTO T350-14; ASTM D7405-15).

A partir de los resultados se calculan los parámetros R% (porcentaje de recuperación de la deformación) y Jnr (cumplimiento de la fluencia no recuperable) de acuerdo con las ecuaciones 2.28 a 2.31, estos parámetros muestran la capacidad de recuperación del cemento



asfáltico tras la deformación y el potencial de formación de roderas del cemento asfáltico, respectivamente.

$$R = \frac{\sum_{\epsilon_r=1}^{10} \epsilon_r(\tau, N)}{10} \quad ec. (2.28)$$

$$\epsilon_r = (\epsilon_1 - \epsilon_{10}) * 100 / \epsilon_1 \quad ec. (2.29)$$

$$J_{nr} = \frac{\sum_1^{10} J_{nr}(\tau, N)}{10} \quad ec. (2.30)$$

$$J_{nr}(\tau, N) = \epsilon_{10} / \tau \quad ec. (2.31)$$

Donde

τ = es el esfuerzo de fluencia a 0.1 kPa o 3.2 kPa,

N= es el número de ciclos,

ϵ_1 y ϵ_{10} = valor de la deformación al final de la porción de fluencia (después de 1.0 s) de cada ciclo y el valor de la deformación al final de la porción de recuperación (después de 10.0 s) respectivamente, ϵ_r = es el porcentaje de recuperación de cada ciclo.

Como se menciona anteriormente, una de las ventajas de la prueba MSCR es permitir la evaluación de la no linealidad de la respuesta del cemento asfáltico y su identificación, son excesivamente sensibles al esfuerzo en el rango no lineal. La diferencia porcentual en el cumplimiento de fluencia no recuperable $J_{nr\text{diff}}$, se utiliza como un indicador de la sensibilidad al esfuerzo de los ligantes asfálticos, que se limita a un máximo del 75% (AASHTO M332-14; ASTM D8239-18).



2.4.3 Determinación del porcentaje de degradación del azul de metileno en cementos asfálticos fotocatalíticos.

En los últimos años, la tecnología fotocatalítica basada en materiales semiconductores ha proporcionado una forma eficaz de controlar la contaminación ambiental. Los semiconductores como el Dióxido de Titanio (TiO_2) se han utilizado ampliamente en la degradación fotocatalítica de contaminantes debido a su bajo costo, ausencia de contaminación secundaria y alta capacidad de degradación fotocatalítica (Ananpattarachai and Kajitvichyanukul, 2015; Groza et al. 2014). Su mecanismo de degradación se presenta cuando electrones de la banda de valencia se excitan a la banda de conducción cuando la anatasa TiO_2 es irradiada por la luz con una longitud de onda menor a 387.5 nm, y hay respectivamente huecos de alta actividad (h^+) y electrones (e^-) en la banda de valencia y la banda de conducción, que pueden reaccionar con los contaminantes absorbidos en la superficie del TiO_2 para lograr el propósito de la degradación del contaminante (Wu et al, 2016).

Actualmente el uso del TiO_2 , se ha implementado en pavimentos asfálticos con la función de depurar las emisiones de los vehículos para solucionar el problema de la contaminación ambiental provocada por los gases de escape de los automóviles. Sin embargo, es importante estudiar la actividad fotocatalítica del TiO_2 en su combinación con los materiales de construcción. Enfocados en la modificación del cemento asfáltico, la manera más eficiente de evaluar la actividad fotocatalítica, es midiendo la absorción de una solución acuosa de azul de metileno (MB) en función del tiempo de irradiación ultravioleta (UV). Xie (et al. 2010), preparó microesferas monodispersas de TiO_2 con actividad fotocatalítica de luz visible por un proceso solvotermal (reacción química en un sistema cerrado en presencia de una solución acuosa), y evaluó la actividad fotocatalítica de las microesferas de TiO_2 por fotodegradación del azul de metileno bajo irradiación de luz visible.

Los procedimientos oxidativos usados son muy efectivos en la destrucción de cromóforos (conjunto de átomos de una molécula responsables de su coloración), que es uno de los parámetros principales que se tiene en cuenta antes de reutilizar el agua purificada. Sin embargo, la eliminación total (mineralización) no es alcanzada utilizando los procedimientos habituales de oxidación. La fotocatalisis ha sido empleada con éxito para decolorar y mineralizar colorantes, (López and Villabona, 2011).

La mineralización de compuestos orgánicos depende de la especie a analizar y es relativamente sencillo degradar los átomos de carbono a dióxido de carbono (CO_2), pero ocurre más lentamente que la desaromatización de la molécula. Para moléculas cloradas, los iones cloruro (Cl^-) son fácilmente liberados a la solución y esto podría ser de interés en un proceso en el que la fotocatalisis estaría asociada a un sistema de depuración biológica. Las



moléculas que contienen nitrógeno se mineralizan y se convierten en amonio (NH_4^+) y principalmente en nitratos (NO_3^-).

Ambos iones son relativamente estables y su proporción depende principalmente del grado de oxidación inicial del nitrógeno y del tiempo de irradiación. En realidad, los iones NH_4^+ son fotodegradables siempre que el pH sea alcalino, ya que si el pH es ácido la superficie del titanio se carga positivamente y repele los cationes (Fernández et al. 2005; Malato et al. 2015; Herrmann, 2005; Romero et al. 1999).

Numerosos estudios han observado que la velocidad de degradación de ciertos compuestos orgánicos por fotocatalisis heterogénea sigue la Ley de Beer-Lambert. También, la mayoría de los estudios realizados acerca de la oxidación de compuestos utilizando TiO_2 como catalizador, consideran que el proceso de degradación fotocatalítica del MB sigue una cinética de primer orden y se ajusta al modelo cinético antes mencionado, pudiendo evaluar la eficiencia de fotodegradación (φ) a partir de la ecuación 2.32.

$$\varphi(\%) = \left(\frac{A_0 - A}{A_0} \right) * 100 \quad \text{ec. (2.32)}$$

Donde:

φ = Eficiencia de fotodegradación

A_0 = Absorbancia en el tiempo cero

A = Absorbancia



Capítulo 3 METODOLOGÍA

3.1 Introducción

Para llevar a cabo esta investigación fue necesario la fabricación de distintos tipos de especímenes con diferentes características, es decir; granulometría, tipo de cemento asfáltico y geometría, para poder evaluar los efectos mecánicos y químicos que representaba el envejecimiento en mezclas asfálticas convencionales y modificadas con TiO_2 , con capacidad de degradación de contaminantes. La Figura 3.1 muestra un resumen de la metodología empleada, dichos procesos se explican detalladamente en este capítulo.

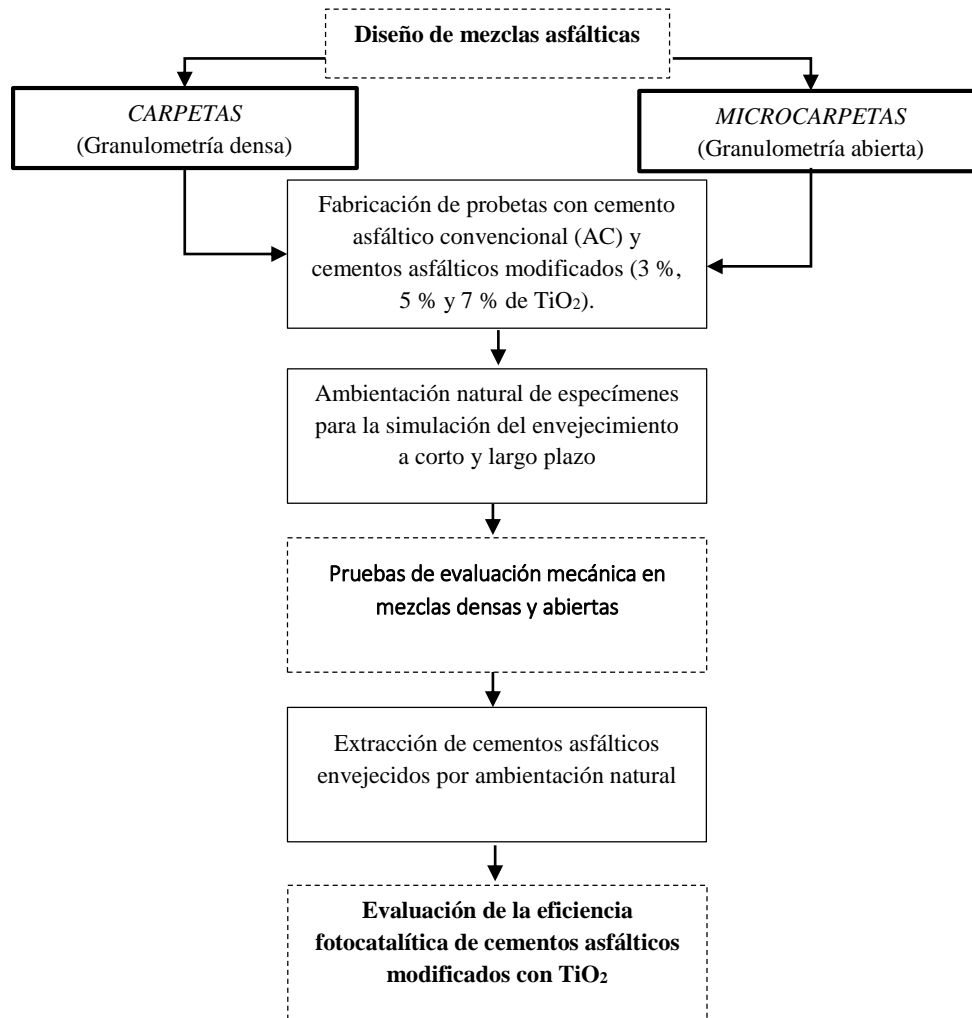


Figura 3.1. Diagrama de la metodología de investigación



3.2 Materiales

El material empleado en esta investigación fue el agregado pétreo de origen basáltico con un tamaño nominal de 19 mm con dos tipos de granulometría las cuales se especifican en el apartado 3.4.1 para mezclas densas y 3.4.2 para mezclas abiertas. Al igual, se utilizó un cemento asfáltico convencional grado PG 64-22, y el compuesto químico TiO_2 como modificador fotocatalítico del cemento asfáltico convencional en distintos porcentajes (3%, 5%, y 7% sobre el peso del cemento asfáltico). Se generaron ocho tipos de mezclas asfálticas (cuatro mezclas abiertas y cuatro cerradas), las cuales se diseñaron de acuerdo a las recomendaciones de la metodología Superpave para las mezclas densas y el Protocolo AMAAC para mezclas abiertas.

3.2.1 Cemento asfáltico

El cemento asfáltico empleado en esta investigación fue el cemento asfáltico convencional con un grado de rendimiento PG 64-22, y tres modificados con Dióxido de Titanio (TiO_2) en distintos porcentajes sobre el peso del cemento asfáltico (3%, 5% y 7% de TiO_2), debido a sus características viscosas y elásticas fueron sometidos a una caracterización de consenso para asegurar su buen desempeño dentro de la mezcla asfáltica en función a su viscosidad, como se muestra en la Tabla 3.1.

**Tabla 3.1. Especificaciones de cementos asfálticos evaluados de acuerdo a su viscosidad a 60° C y su grado de penetración**

Prueba	Convencional	Mod. 1	Mod. 2	Mod. 3	Norma
		(3% de TiO ₂)	(5% de TiO ₂)	(7% de TiO ₂)	ASTM
Cemento asfáltico sin envejecimiento					
Penetración a 25° C, 100 g, 5 s; 10-1 mm mínimo	68	83	79	76	D-2170
Viscosidad Saybol-Furol a 135° C; s, mínimo.	120	345	304	288	4402
Punto de inflamación Cleveland; °C, mínimo.	280	228	238	244	D-92
Punto de reblandecimiento; °C.	55	55	56	57	D-1525
Cemento asfáltico envejecido por RTFO					
Penetración a 25° C, 100 g, 5 s; 10-1 mm mínimo.	41	50	37	33	D-2170
Punto de reblandecimiento; °C.	63	64	65	66	D-1525
Cemento asfáltico envejecido por PAV					
Penetración a 25° C, 100 g, 5 s; 10-1 mm mínimo.	25	32	24	17	D-2170
Punto de reblandecimiento; °C.	75	76	75	77	D-1525

3.2.2 Agregado Pétreo

El agregado pétreo empleado fue basalto, el cual, fue sometido a un proceso de cribado y lavado en laboratorio antes de ser sometido a su proceso de caracterización, con el fin de mejorar ciertas características de su comportamiento dentro de la mezcla asfáltica. La Tabla 3.2, muestra las pruebas de consenso realizadas en la investigación.

**Tabla 3.2. Especificaciones para pruebas de consenso de agregado pétreo**

Prueba	Resultado (%)	Especificación	Norma ASTM	
Equivalente de arena	68.60	Min. 40%	D2419	
Abrasión los ángeles	Tipo B	8.27	Max. 30%	C131
	Tipo D	8.27		
Angularidad	41.31	Min. 30%	C1252	
Forma de partículas planas y alargadas (relación 5:1)	# 3/4	0	Max. 10% para un tránsito <10, en 10 ⁶ ESALs.	D4791
	# 1/2	0		
	# 3/8	1.33		
	# 1/4	0		
Intemperismo acelerado	7	Max. 10%	C88	

3.2.3 Dióxido de Titanio

Las nanopartículas de Dióxido de Titanio (TiO_2) utilizadas para proporcionar las propiedades fotocatalíticas a los cementos asfálticos, fueron nanopartículas Aeroxide TiO_2 P25 Quimidroga. Para realizar el proceso de modificación, las nanopartículas de TiO_2 se utilizaron como aditivo para ser mezcladas con el cemento asfáltico en porcentajes de 3%, 5% y 7%, respecto al peso del cemento asfáltico, Figura 3.2.

**Figura 3.2. Aeroxide TiO_2 P25 Quimidroga**



Se realizó una caracterización de las propiedades del TiO_2 en laboratorio, Tabla 3.3, para determinar la compatibilidad con el cemento asfáltico ante el proceso de modificación.

Tabla 3.3. Caracterización de las propiedades básicas del TiO_2

Información general	
Apariencia	Estado físico, solido (polvo)
Color	Blando
Olor	Inodoro
Información relacionada con la seguridad y medio ambiente	
pH	Aprox. 7.0 a 20 °C
Punto de fusión	> 1000° C (P. Atm. 1013 hPa)
Densidad	4.1 kg/L (20° C)
Densidad aparente	600 kg/ cm ³
Solubilidad	< 0.001 g/l (agua)
Inflamabilidad	No inflamable
Propiedad explosiva	No explosiva
Propiedad oxidante	No oxidante
Estabilidad química	Producto estable

Actualmente la literatura respalda que el TiO_2 , no solo tienen propiedades fotodegradantes, sino que, además, es un retardante de los procesos de envejecimiento del cemento asfáltico (Yu, et al, 2017), prolongando la vida útil de los pavimentos asfálticos ante los factores oxidativos a los cuales es sometido.

3.2.4 Agente estabilizador

Se emplearon fibras de celulosa para la fabricación de las mezclas abiertas con el objetivo de inhibir el escurrimiento del cemento asfáltico. La dosificación de las mismas fue de 0.3% respecto el peso total de la mezcla, dichas fibras se encuentran pre-cubiertas de cemento



asfáltico y son suministradas en forma de pellets, con el fin de facilitar la disgregación y distribución homogénea de las fibras en la mezcla, Figura 3.3.

La Tabla 3.4, muestra las características de calidad de la fibra celulosa empleada en esta investigación.

Tabla 3.4. Características de calidad de la fibra celulosa

Características	Valor
Longitud de la fibra, mm	6.0
Pesando 150 μm , %	60
Contenido de cenizas, %	18
pH, %	7.5
Contenido de Humedad, %	5.0



Figura 3.3. Fibra celulosa

3.3 Modificación de cementos asfálticos

Como se mencionó anteriormente las nanopartículas de TiO_2 Aeroxide TiO_2 P25 Quimidroga fueron empleadas para realizar el proceso de modificación de cementos asfálticos, se utilizaron como aditivo para ser mezcladas con el cemento asfáltico en porcentajes diferentes 3%, 5% y 7% de TiO_2 , de acuerdo al peso del cemento asfáltico.



La modificación del cemento asfáltico con el TiO_2 consistió en someter al cemento asfáltico con el TiO_2 , a un proceso de agitación de 300 rpm, por un periodo de 30 minutos a una temperatura controlada de $120^\circ \text{C} \pm 5^\circ \text{C}$, para evitar la oxidación del cemento asfáltico, Figura 3.4. Es importante mencionar que debido a que el TiO_2 es un material muy volátil, antes del proceso de agitación es conveniente incorporar el cemento asfáltico y el TiO_2 de manera manual, para garantizar el porcentaje de TiO_2 dentro del cemento asfáltico.



Figura 3.4. Modificación del cemento asfáltico convencional con nanopartículas de Dióxido de Titanio TiO_2

3.4 Diseño de mezcla asfáltica

Los criterios empleados para el diseño de las mezclas asfálticas se llevaron a cabo por medio de la metodología Superior Performing Asphalt Pavement (SUPERPAVE) para mezclas densas y el Protocolo AMAAC PA-CR 04/2016 para mezclas abiertas, dichos procedimientos permiten predecir el grado de rendimiento de las mezclas asfálticas, por medio de métodos de ensayo y criterios de aceptación o rechazo.

3.4.1 Mezclas densas

Para la obtención de un diseño óptimo de acuerdo a los criterios de Superpave, fue necesario cumplir con las propiedades de consenso del agregado pétreo y del cemento asfáltico, posteriormente se fabricaron muestras cilíndricas del 150 mm de diámetro y 115 mm de altura, usando un compactador giratorio aplicando 100 giros a 150°C de temperatura de compactación, de acuerdo al nivel II de tránsito para las cuales fueron diseñadas las mezclas ($10^6 < \text{ESALs} \leq 10^7$), el cual, establece un diseño volumétrico y una serie de ensayos mecánicos de predicción performance, que se indican en el apartado 3.7.

Para el diseño volumétrico la selección del contenido óptimo de cemento asfáltico, se basó en el cumplimiento de parámetros como; vacíos de aire (V_a), vacíos del agregado mineral (VAM o VMA por sus siglas en inglés), vacíos con cemento asfáltico (VFA) y la relación de



polvo (filler). Para satisfacer dichos parámetros se diseñó una curva granulométrica que respetara los puntos de control y una zona restringida, Figura 3.5.

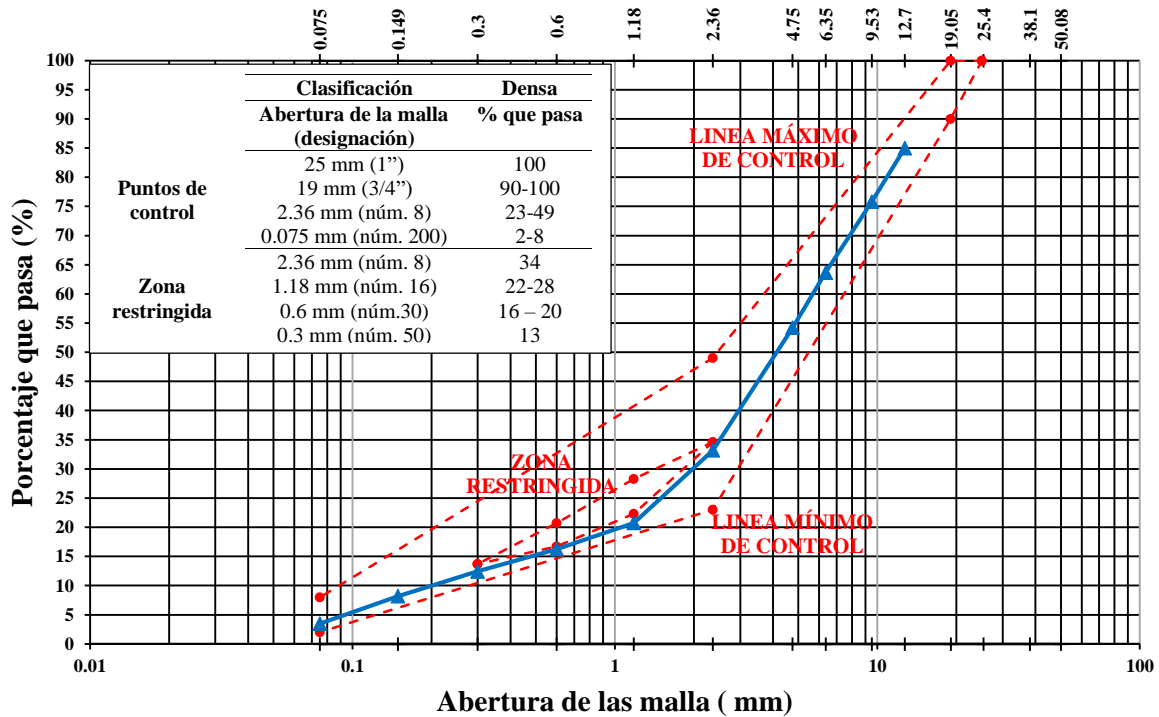


Figura 3.5. Gradación de las mezclas densas

Es importante mencionar, que la selección de la estructura del agregado pétreo y el contenido óptimo de cemento asfáltico es un proceso de prueba y error, se realizaron cinco conjuntos de mezclas, cada conjunto con tres especímenes variando el contenido de cemento asfáltico, con el objetivo de encontrar el diseño que cumpla con las propiedades volumétricas establecidas, Figura 3.6. Para ello, fue necesario la verificación de los parámetros volumétricos de cada conjunto de especímenes, la Tabla 3.5. muestra los parámetros volumétricos obtenidos de la mezcla de diseño con un contenido óptimo de cemento asfáltico de 6.2% respecto al peso del agregado pétreo.

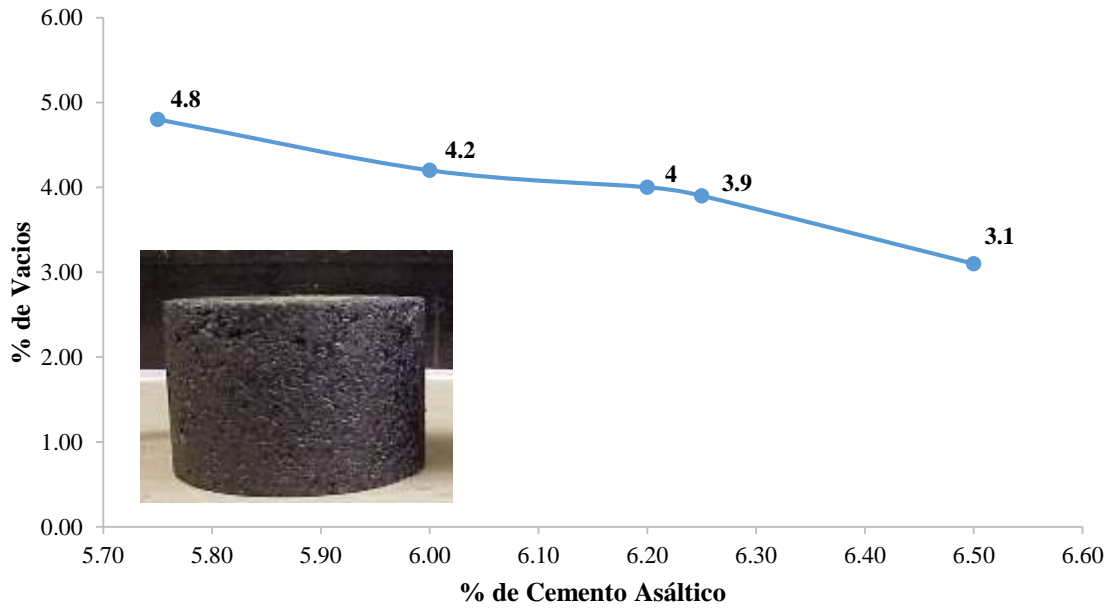


Figura 3.6. Variación del contenido de cemento asfáltico en función al % de vacíos en mezclas densas

Tabla 3.5. Propiedades del diseño volumétrico de la mezcla de diseño

Propiedades volumétricas	Parámetros de la mezcla de diseño	Especificaciones de diseño Superpave
Gravedad específica neta, Gsb.	2.409	---
Gravedad específica efectiva, Gse.	2.545	---
Vacíos del agregado mineral, VAM (%)	12.800	13
Contenido de cemento asfáltico efectivo	3.882	---
Vacíos de Aire, Va (%)	4.293	4
Vacíos llenados con cemento asfáltico, VFA (%)	66.462	65 - 78
Proporciones de polvo	0.673	0.6 - 1.2



3.4.2 Mezclas abiertas

Para el diseño de las mezclas de granulometría abierta es importante considerar el espesor donde se colocará la mezcla, debido a que este tipo de concretos asfálticos se construyen sobre una granulometría densa, se debe de cumplir una relación mínima de 1:3 respecto a la mezcla densa (donde 1 corresponde al tamaño nominal y 3 al espesor de la capa donde será colocada).

La granulometría de la mezcla de diseño se seleccionó bajo los siguientes límites granulométrico, Figura 3.7.

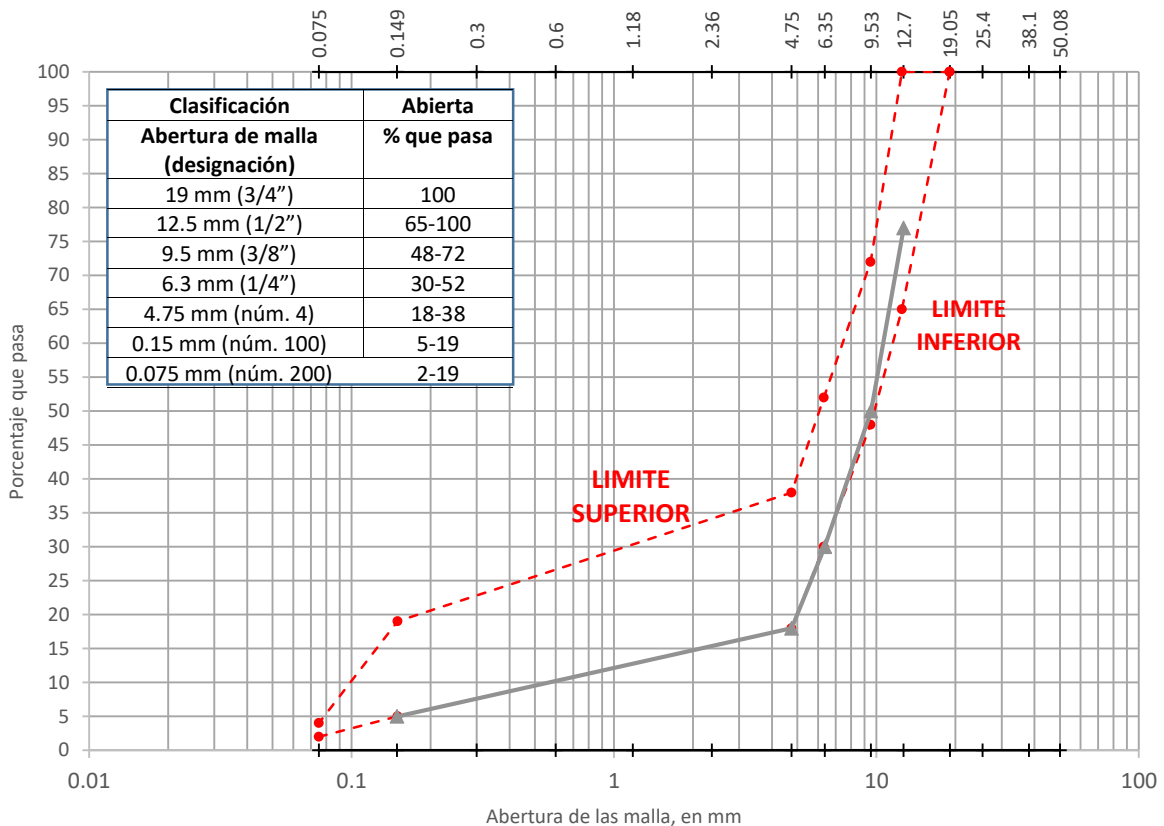


Figura 3.7. Gradación de mezclas abiertas

Una vez obtenida la granulometría de diseño, se comenzó con el procedimiento de prueba y error para estimar el contenido óptimo de cemento asfáltico, se fabricaron tres grupos de muestras cilíndricas con tres especímenes cada uno de 150 mm de diámetro y 115 mm de



altura, utilizando el compactador giratorio a 50 giros con una temperatura de compactación de 120° C, variando el contenido de cemento asfáltico.

El requerimiento volumétrico que se establece en las mezclas de granulometría abierta, es obtener un porcentaje de vacíos en la mezcla mínimo del 20 % y una serie de ensayos mecánicos de predicción performance indicados en el apartado 3.8.

La Figura 3.8, muestra las variaciones del cemento asfáltico en las mezclas para la obtención del 20 % de vacíos, donde se seleccionó para la mezcla de diseño el 5.5 % de cemento asfáltico óptimo.

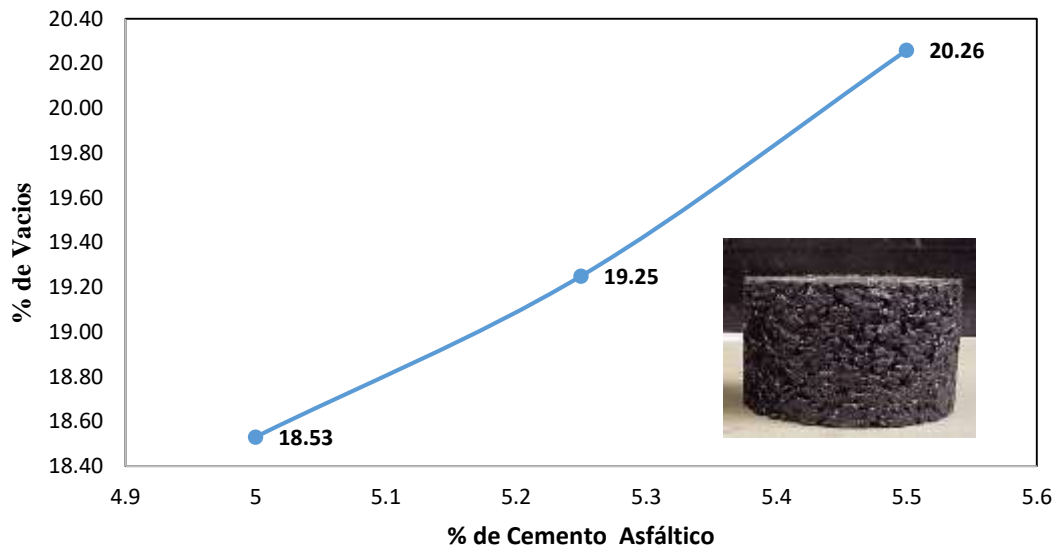


Figura 3.8. Variación de contenido de cemento asfáltico en función del contenido de variación en mezclas abiertas

3.5 Fabricación de especímenes

Para la elaboración de los especímenes de diseño se consideraron los estándares de dosificación mencionados en el apartado 3.4.1 para mezclas densas y 3.4.2 para mezclas abiertas. La fabricación de los especímenes requiere compactar y mezclar los materiales bajo determinadas condiciones de temperatura. Para las mezclas de granulometría densa la temperatura de fabricación fue de 150° C, mientras que para los especímenes de granulometría abierta fueron a 130° C. El proceso de mezclado se llevó a cabo por medio de una mezcladora mecánica y posteriormente, la mezcla fue sometida a un proceso de envejecimiento de 4 hrs en un horno de corriente a una temperatura de 135° C.



La compactación de los especímenes fue en el Compactador Giratorio Superpave (SGC-Superpave Gyrotory Compactor), el cual ejerce una presión de compactación de 600 kPa con un ángulo de giro de 1.25° . Los especímenes de granulometría densa, fueron compactados a 100 giros ($N_{\text{diseño}}$) y los especímenes de granulometría abierta a 50 giros ($N_{\text{diseño}}$), obteniendo probetas de 150 mm de diámetro y 115 mm de altura aproximadamente, Figura 3.9.



Figura 3.9. Proceso de fabricación de especímenes

El proceso de compactación es un aspecto importante para garantizar el correcto rendimiento mecánico de la muestra, por ello es importante obtener especímenes con baja variabilidad en sus propiedades volumétricas, ya que dichos parámetros están ligados a los criterios de aceptación de las mezclas en laboratorio y en campo.

Para la evaluación mecánica de las mezclas densas y abiertas, se realizaron distintos tipos de especímenes, de acuerdo a las características de ensaye para las cuales fueron fabricadas. A continuación, la Tabla 3.6, muestra un resumen con las características geométricas y de fabricación de cada uno de los especímenes empleados en esta investigación.



Tabla 3.6. Especificaciones de fabricación de especímenes para ensayos de evaluación mecánica de mezclas densas y abiertas

Ensayo	Características Geométricas	Especificaciones de fabricación	Tipo de mezcla y total de especímenes
Resistencia al daño inducido por la humedad 	Especímenes cilíndricos con 150 mm de diámetro por 95 ± 5 mm de altura	Temperatura de fabricación 150°C , 8% de vacíos de aire	Densas 96 especímenes
	Especímenes cilíndricos con 150 mm de diámetro por 110 ± 5 mm de altura	Temperatura de fabricación 120°C , 20% de vacíos de aire	Abiertas 96 especímenes
Susceptibilidad a la deformación permanente 	Especímenes rectangulares de 400 mm de largo, 300 mm de ancho y con espesor de 50 mm	Temperatura de fabricación 150°C , 4% de vacíos de aire	Densas 48 especímenes
Perdida por desgaste Cántabro 	Especímenes cilíndricos con 150 mm de diámetro por 63.5 ± 1.3 mm altura	Temperatura de fabricación 150°C , 20% de vacíos de aire	Abiertas 128 especímenes

3.6 Ambientación natural

Para evaluar la influencia del envejecimiento que exhibe el cemento asfáltico cuando se expone a las condiciones ambientales, esta investigación simuló el envejecimiento a corto y parcialmente a largo plazo de especímenes de cemento asfáltico convencional y fotocatalíticos colocándolos en un espacio abierto durante períodos de 6, 12 y 18 meses como se muestra en la Figura 3.10. La Tabla 3.7, muestra las condiciones ambientales a las que todos los especímenes de cemento asfáltico fueron expuestos durante este estudio.



Figura 3.10. Especímenes de concreto asfáltico expuestos a ambientación natural por 6, 12 y 18 meses

Tabla 3.7. Características de los periodos de envejecimiento natural

Periodo de envejecimiento	Estaciones del año	Clima predominante
6 meses	Medio ciclo (verano, otoño e invierno)	<u>Primavera</u> - Cálido y seco con temperaturas de hasta 30° C. <u>Verano</u> - Temperaturas moderadas a cálidas de 20° a 30° C, con precipitación fluvial.
12 meses	Ciclo completo (primavera, verano, otoño e invierno)	<u>Otoño</u> - Temperaturas de hasta 20° C, lluvias ligeras. <u>Invierno</u> - Temperaturas bajas mínimas de -3° C y máximas de 15 a 20° C con días muy soleados.
18 meses	Ciclo y medio (verano, otoño, invierno, primavera y verano)	



Después, se extrajo cemento asfáltico de especímenes envejecidos según la norma ASTM D2172 por el método del reflujo. Las muestras de cementos asfálticos recuperados se obtuvieron después de 6, 12 y 18 meses de acondicionamiento ambiental y se probaron para evaluar los cambios físico-químicos que estos ligantes exhibían durante el proceso de envejecimiento. Todos los resultados de las pruebas se compararon con los obtenidos de los cementos asfálticos convencionales y fotocatalíticos no envejecidos (originales).

3.7 Determinación de las características mecánicas en especímenes con granulometría densa

Una vez obtenido el diseño volumétrico óptimo de referencia y ante la presencia del TiO_2 en tres diseños, era de gran importancia evaluar el rendimiento mecánico de las mezclas ante dicha modificación. Además de conocer el efecto del envejecimiento en las mezclas, las cuales fueron sometidas a un envejecimiento simulado en laboratorio a corto y largo plazo.

Para llevar a cabo la evaluación mecánica de mezclas densas se ejecutaron los ensayos de resistencia al daño inducido por la humedad y susceptibilidad a la deformación permanente, ya que son uno de los principales modos de falla en pavimentos asfálticos de mezcla densa.

3.7.1 Resistencia al daño inducido por la humedad

Para evaluar el daño inducido por la humedad en mezclas densas, se utilizó la prueba modificada de Lottman (AASHTO T283). Se evaluaron cuatro tiempos de ambientación, en estado no envejecido, a 6, 12 y 18 meses, por cada tipo de cemento asfáltico (convencional, 3%, 5% y 7% de TiO_2). Utilizando un total de 96 muestras de 150 mm de diámetro y 95 mm de altura, con un 7 ± 0.5 % de vacíos de aire, es decir, seis especímenes por cada tipo de cemento asfáltico (tres acondicionadas y tres no acondicionadas). A continuación, la Tabla 3.8 describe el proceso de acondicionamiento de los especímenes.

Tabla 3.8. Acondicionamiento de especímenes asfálticos

Saturación en agua al vacío	55-80 %
Congelación	16 hrs a -18°C
Calentamiento (baño en agua)	24 hrs a 60°C
Enfriamiento (baño en agua)	2 hrs a 25°C



Todas las muestras se ensayaron para obtener la resistencia la tensión indirecta (St) midiendo la carga de compresión máxima, en especímenes acondicionados y no acondicionados a una velocidad de 50 mm/min de desplazamiento a una temperatura de 25° C, Figura 3.11.



Figura 3.11. Ensayo de resistencia a la tensión indirecta en mezclas de concreto asfáltico

La medición del daño inducido por la humedad en las mezclas, se obtiene del cociente de la resistencia a la tensión indirecta promedio de especímenes acondicionados y no acondicionados.

Adicionalmente de los resultados del ensayo de tensión indirecta, se evaluó la resistencia y la pendiente de fragilidad en función de los datos de deformación estimados por la tensión, para poder calcular un índice de agrietamiento, el cual sirve para estimar un parámetro de resistencia al agrietamiento denominado factor de flexión (N_{flex}), se define como la resistencia de la muestra dividida por la pendiente de la curva de deformación estimada por el esfuerzo posterior al pico en el punto de inflexión (denominada pendiente de fragilidad). Dado que la prueba generalmente no requiere instrumentación en la muestra, la tensión horizontal debe estimarse multiplicando el desplazamiento vertical por una relación de Poisson supuesta de 0.35 y dividiendo por el diámetro de la muestra. En general se busca que el factor N_{flex} sea alto, ya que es un indicativo de una buena resistencia al agrietamiento.



3.7.2 Susceptibilidad a la deformación permanente

Para la evaluación de la resistencia de las mezclas a las deformaciones plásticas, se adoptó el procedimiento de la rueda española (UNE-EN 12697-22, Método B), debido a que es un método eficaz para la evaluación de deformaciones no recuperables en mezclas de concreto asfáltico.

La fabricación de los especímenes se realizó con un compactador de placa a energía controlada, es decir, se aplicó una precarga y una carga progresiva que aumenta después de cada pasada, a fin de controlar los vacíos en la mezcla, para obtener especímenes de 400 mm x 300 mm con un espesor de 50 mm.

Se ensayaron tres especímenes por cada tipo de cemento asfáltico (cemento asfáltico convencional, 3%, 5% y 7% de TiO_2) y periodo de envejecimiento natural (original, 6, 12 y 18 meses), con un total 48 placas, Figura 3.12. El ensayo se realizó a 60°C , debido a que es la condición más crítica donde se alcanzan altas deformaciones en la superficie de la estructura del pavimento, como consecuencia de la rigidez del cemento asfáltico y su comportamiento viscoplastico donde el material empieza a fluir (Bastos et al. 2010).



Figura 3.12. Ensayo de susceptibilidad a la deformación permanente

Las especificaciones consideradas para ejecutar la prueba fueron, una carga de 700 N a una frecuencia de 26.5 ciclos/min. El ensayo se da por finalizado a los 10 000 ciclos de carga o cuando se alcanza una deformación total de 20 mm.



3.8 Determinación de las características mecánicas en especímenes con granulometría abierta.

Al satisfacer las especificaciones volumétricas de diseño de las mezclas de granulometría abierta se procedió a una serie de ensayos que permitieron predecir el rendimiento mecánico de las mezclas.

A partir de una serie de especímenes se evaluaron características como; susceptibilidad al escurrimiento, desgaste y susceptibilidad a la humedad.

3.8.1 Susceptibilidad al escurrimiento del cemento asfáltico

La susceptibilidad al escurrimiento de la mezcla asfáltica se determinó de acuerdo a las recomendaciones de la norma AASHTO T305-09. Este procedimiento determina la cantidad de cemento asfáltico que drena una mezcla asfáltica a temperatura de producción (120° C).

La prueba se lleva a cabo, colocando una muestra de mezcla asfáltica en una canastilla (d=98 mm, h=136 mm), la cual se coloca en una charola de peso conocido. Posteriormente se coloca en el horno a 120° C por un lapso de 1 hora \pm 5 min, una vez transcurrido el tiempo de prueba se pesa de nuevo la charola para determinar el peso del cemento asfáltico escurrido, Figura 3.13.

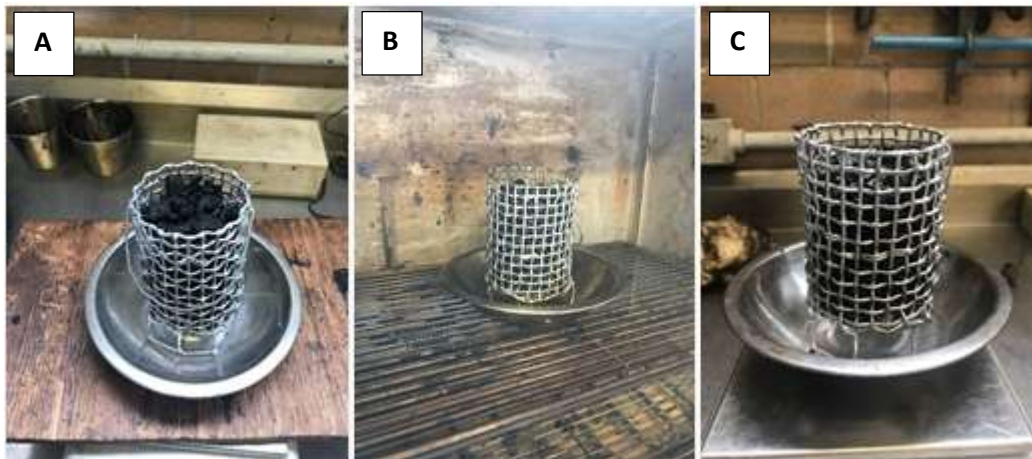


Figura 3.13. Ecurrimiento del cemento asfáltico; (A) Muestra pesada antes del ser sometida a temperatura, (B) Muestra en el horno a 60° C, (C) Peso de la muestra para determinar el porcentaje de escurrimiento del cemento asfáltico



Se debe de considerar que el escurrimiento máximo es de 0.30 %, y que los resultados obtenidos reflejaran la eficiencia de la adherencia entre el cemento asfáltico y los agregados pétreos.

3.8.2 Pérdida por desgaste Cántabro

La prueba de Cántabro se usó para determinar la durabilidad de un OGFC (carpetas de granulometría abierta). Se siguió el método de prueba AASHTO (AASHTO TP 108-14, Método estándar de prueba para determinar la pérdida por abrasión de las muestras de mezcla asfáltica), para esta prueba. Las pruebas de Cántabro se realizaron en los cuatro grupos de mezclas de OGFC, siendo un total de 128 especímenes, siendo ocho por cada tipo de cemento asfáltico y envejecimiento natural. El primer grupo (4 muestras) se ensayó a temperatura ambiente 25° C, mientras que el segundo grupo (4 muestras) fue sometido a un proceso de envejecimiento en horno a 60° por un lapso de 24 hrs. Las muestras de OGFC se colocaron individualmente en la máquina de abrasión de Los Ángeles y se analizaron a 300 revoluciones o giros a una velocidad de 30 a 33 rpm. Se descartó el material suelto y se registró el peso final de la muestra, Figura 3.14.



Figura 3.14. Máquina de abrasión los Ángeles

La pérdida por desgaste se obtuvo con la masa inicial de la muestra (W_o), comparada con su masa final (W_f), para calcular la pérdida Cántabro.

La especificación de pérdida Cántabro corresponde a un máximo de 20% y 30% de pérdida en condiciones secas y húmedas, respectivamente (Alvarez, 2006). Dado que los concretos asfálticos de granulometría abierta son mezclas relativamente nuevas en la práctica, los datos de rendimiento a largo plazo en términos de resistencia de la mezcla a la desintegración en condiciones de servicio aún no están disponibles para la correlación con los valores de pérdida Cántabro para sugerir pérdidas máximas para mezclas de alto contenido de vacíos.

Las condiciones mínimas que debe de cumplir una OGFC, sometida al ensaye Cántabro se enumeran a continuación:



1. La pérdida por desgaste a 25° C de acuerdo con el procedimiento descrito en la norma, no debe de exceder el 20% máximo.
2. La pérdida por desgaste a 60° C de acuerdo con el procedimiento descrito en la norma, no debe de exceder el 30% máximo.

3.8.3 Resistencia al daño inducido por la humedad

La prueba índice de tensión indirecta, se realizó en cada una de las variantes de diseño de la mezcla (contenido de TiO_2 y periodo de envejecimiento), se realizó de acuerdo con la normativa AASHTO T283 (Resistencia de la mezcla asfáltica compactada al daño inducido por la humedad), con ligeras modificaciones para ajustar a las mezclas de granulometría abierta. Las modificaciones se recomiendan en la norma ASTM D7064 “Práctica estándar para el diseño de mezcla de granulometría abierta (OGFC)”.

Los especímenes de prueba fueron compactados con el nivel y la altura de giro del diseño en lugar de la altura objetivo en el procedimiento de 95 mm. Si bien esto difería de la especificación, la altura de las muestras se incluyó en los cálculos finales, por lo que este cambio se tuvo en cuenta en los resultados finales. El peso de los especímenes de diseño se modificó ligeramente para que estos especímenes alcancen una altura de 110–115 mm para garantizar que los especímenes encajen dentro del cabezal de rotura. Las muestras se saturaron a 660.4 mm Hg por debajo de la presión atmosférica durante 10 minutos, para luego ser congeladas manteniendo los vacíos interiores llenos de agua. Las muestras se acondicionaron en un baño de agua caliente a 60 °C durante 24 h y posteriormente se colocaron en un baño de agua a 25 °C de acuerdo con AASHTO T 283 antes de la falla. Las muestras se probaron en una prensa a una velocidad de 50 mm por minuto. La resistencia a la tensión indirecta de las mezclas se determinó utilizando la carga máxima registrada en el dispositivo y las dimensiones de la muestra.

El cálculo de la resistencia a la tensión indirecta y la susceptibilidad a la humedad en las mezclas se calculó de la misma manera que en el apartado 2.3.1 con las ecuaciones 2.17 y 2.18.

De igual forma, ante la limitación de que el valor de TSR no establece si el comportamiento mecánico de la mezcla ante la presencia de humedad es adecuado, se calculó el factor de flexión (N_{flex}), con la ecuación 2.22, como se indica en el apartado 2.3.2.



3.9 Caracterización química de cementos asfálticos

Para poder evaluar los cambios generados por el envejecimiento en combinación con la eficiencia fotocatalítica del TiO_2 , se realizó una serie de ensayos que permitieran observar los cambios en la estructura química de los cementos asfálticos fotocatalíticos.

Para ello, se llevaron a cabo distintos ensayos como la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier, la prueba multiple stress creep recovery (MSCR) y la medición de la eficiencia fotocatalítica; todas en cada uno de los periodos de ambientación natural establecidos para esta investigación. Para la ejecución de dichos ensayos, fue necesario realizar un proceso de extracción del cemento asfáltico de especímenes de prueba de ensayos mecánicos a determinado periodo de envejecimiento.

3.9.1 Extracción de cementos asfálticos

Para la extracción de los cementos asfálticos se siguieron las recomendaciones de la normativa ASTM 2172, Método de prueba estándar para la extracción cuantitativa de cemento asfáltico de mezclas asfálticas, método de reflujo.

De los especímenes recuperados de las pruebas mecánicas se tomaron las muestras de mezclas asfáltica, para ellos fue necesario disgregar los especímenes a $110^\circ \pm 5^\circ \text{C}$, aproximadamente por dos horas hasta poder disgregar los especímenes con ayuda de una espátula, posteriormente se homogenizo y cuarteo la muestra para tomar la porción necesaria para cada uno de los cilindros de prueba. Se colocaron las muestras en canastillas, dentro de los cilindros de prueba y se bañaron con el solvente de prueba, que en este caso fue el Tricloroetileno, con aproximadamente 200 ml, se colocó un condensador como tapa y fueron sellados y colocados en parillas a $50^\circ \pm 5^\circ \text{C}$. Se circuló una corriente suave y uniforme de agua fría a través del condensador, con el objetivo de que el solvente condensado fluya dentro del cono y continúe el reflujo del solvente, hasta desprender la película de cemento asfáltico del agregado, Figura 3.15.



Figura 3.15. Proceso de extracción de cementos asfálticos



Una vez que el agregado pétreo se observó libre de cemento asfáltico, se procedió a secar el residuo en el aire hasta desaparecer la presencia del solvente y posteriormente se colocó en el horno a $110^{\circ} \pm 5^{\circ} \text{C}$ hasta obtener un peso constante y evaporar cualquier residuo que pudiera existir aun del solvente.

3.9.2 Pruebas de análisis infrarrojo por transformada de Fourier

Para esta investigación se utilizó un espectrómetro Thermo Scientific Nicolet 6700 FT-IR, equipado con accesorios de reflectancia de difusión. Se colocó una pequeña cantidad de cemento asfáltico en la superficie del diamante del espectrómetro, y fue fijado por el penetrador de metal para mantener el contacto entre el cemento asfáltico y el diamante. Se obtuvieron 32 escaneos dentro de un rango de 4000 a 500 cm^{-1} ; se escanearon cinco réplicas por muestra, Figura 3.16.



Figura 3.16. Análisis de infrarrojo en cementos asfálticos

La corrección de la línea de base y la normalización de la banda fueron realizadas por el programa Thermo Scientific OMNIC™. Las áreas de las bandas alrededor de los picos asociadas a los grupos funcionales de carbonilo y sulfóxido, $\text{AC}=\text{O}$ y $\text{AS}=\text{O}$, fueron obtenidas por el software OriginLab para minimizar el error manual.



3.9.3 Prueba de Múltiple Stress Creep Recovery (MSCR)

Las pruebas de MSCR se realizaron de acuerdo con el estándar AASHTO M332-19 utilizando un reómetro de corte dinámico Malvern, modelo Kinexus ultra+. Durante el ensayo, los cementos asfálticos convencionales y fotocatalíticos en su estado original y recuperados después de 6, 12 y 18 meses de acondicionamiento ambiental fueron sometidos a diez ciclos de recuperación de fluencia bajo esfuerzo de 0,1 kPa, seguidos de 10 diez ciclos de recuperación de fluencia a un esfuerzo de 3,2 kPa y a una temperatura de 60°C, Figura 3.17. Todos los ensayos se realizaron a 10 rad/s utilizando una geometría de 25 mm con una separación de 1 mm, se probaron tres ejemplares para cada cemento asfáltico y tiempo de acondicionamiento ambiental, y se calcularon los valores medios de $R_{3,2}$ y $J_{nr3,2}$.



Figura 3.17. Reómetro de corte dinámico Kinexus ultra+

A partir de los resultados de las pruebas del MSCR, se calcularon los parámetros $R\%$ (porcentaje de recuperación de la deformación) y J_{nr} (cumplimiento de la fluencia no recuperable), estos parámetros muestran la capacidad de recuperación del cemento asfáltico tras la deformación y el potencial de formación de roderas del cemento asfáltico, respectivamente.

3.10 Evaluación de la eficiencia fotocatalítica de cementos asfálticos

Para la evaluación de la eficiencia fotocatalítica, se fabricaron pequeñas muestras cilíndricas (diámetro 25 mm y espesor de 2 mm) del cemento asfáltico convencional y de los



fotocatalíticos (3%, 5% y 7% de TiO_2), en su condición original (directamente de planta), envejecido en laboratorio con el horno rotatorio de película delgada (RTFO) y en la vasija de presión (PAV), así como, en muestras recuperadas después de 6, 12 y 18 meses de acondicionamiento natural, para evaluar la eficiencia fotocatalítica. Este parámetro se obtuvo a partir de la medición de la degradación de la solución acuosa de azul de metileno MB (5 ppm) en función del tiempo de radiación UV en un dispositivo Atlas Suntest CPS+ de última generación.

Las muestras de cemento asfáltico se sumergieron en un recipiente con 100 ml de solución MB, luego se colocaron en una cámara de simulación de radiación UV y se irradiaron durante 2 hrs perpendicularmente mediante el uso de una lámpara UV (intensidad de potencia de 12 W/m^2) colocada a una distancia de 20 cm de la superficie de la muestra, con una velocidad de agitación de 135 rpm. La concentración de la solución de MB se controló en determinados períodos de radiación (30, 60, 90 y 120 min.) y se midió recogiendo los espectros de absorción, utilizando un espectrofotómetro UV-Vis 10S de Thermo Scientific Genesys. Las muestras se midieron a temperatura ambiente en el rango de 200 a 700 nm. Una disminución en la absorbancia de la solución indicó la tasa de degradación de los MB fotocatalizados por las nanopartículas de TiO_2 en las muestras de cemento asfáltico, Figura 3.18.



Figura 3.18. Equipo y materiales para la evaluación fotocatalítica



Capítulo 4 PRESENTACIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1 Determinación de las características mecánicas en especímenes con granulometría densa

A continuación, se presentan los resultados de las pruebas de caracterización mecánica en mezclas asfálticas de granulometría densas fabricadas con cementos asfálticos modificados con 3%, 5% y 7% de TiO_2 , sometidas a periodos de ambientación natural por 6, 12 y 18 meses, y en estado original. Se estudió el efecto del TiO_2 en las propiedades mecánicas, incluidas la resistencia al daño por humedad y la susceptibilidad a la deformación permanente.

Con el fin de comprobar si los procedimientos de evaluación mecánica en mezclas densas son aplicables de manera universal a las mezclas asfálticas fotocatalíticas.

4.1.1 Resistencia al daño inducido por la humedad

La Figura 4.1, muestra los resultados de los valores de IDT y TSR de las mezclas asfálticas convencionales y fotocatalíticas densas, acondicionadas y no acondicionadas, en estado original y envejecidas a 6, 12 y 18 meses por ambientación natural. Los resultados muestran, que los valores de IDT de las mezclas modificadas fueron mayores que los de las mezclas asfálticas convencionales. Entre las diversas muestras, las que contenían el 7% de TiO_2 , son las que obtuvieron mayores valores de IDT, se observa que en el comportamiento de las mezclas prevalece que a mayor periodo de envejecimiento valores más altos de IDT. Los valores más altos de IDT y TSR indican que la mezcla asfáltica tendrá una mejor resistencia ante el daño por humedad

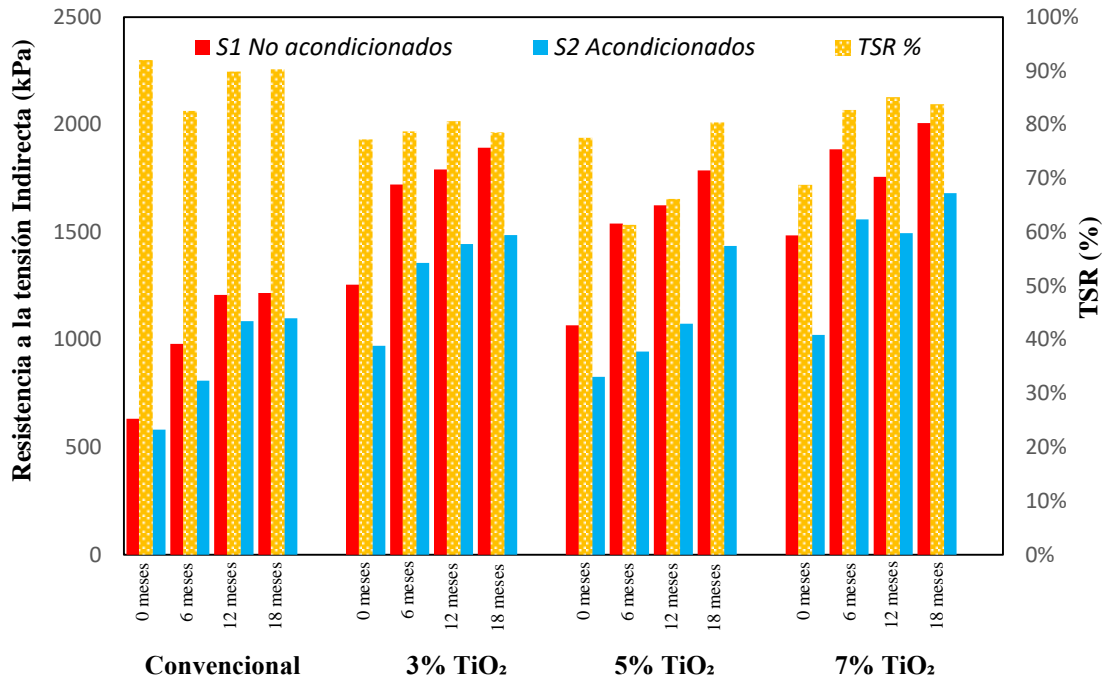


Figura. 4.1. Resultados de las resistencias a tensión indirecta IDT y TSR de mezclas asfálticas de granulometría densa evaluadas por daño a la humedad.

La composición de las mezclas asfálticas envejecidas, se observan favorecidas por las partículas de TiO₂ presentes en la mezcla, esto debido a que el TiO₂ genera un efecto pantalla en superficie, protegiendo a la mezcla de la radiación ultravioleta, mejorando sus propiedades mecánicas y evitando el proceso oxidativo típico en mezclas asfálticas. Además, el TiO₂ es conocido con un material de propiedades insolubles que reduce la tensión interfacial entre del agregado pétreo-cemento asfáltico al contacto con el agua, aumentando la durabilidad y resistencia al agua en la mezcla asfáltica. El efecto del envejecimiento y el contenido de TiO₂, se refleja en el aumento gradual de los valores de IDT.

Además, se puede observar que todas las combinaciones estudiadas, cumplieron con el requisito de especificación AASHTO T283 de un mínimo de 80% de TSR. Sin embargo se puede observar que los valores de TSR, no reflejan la resistencia de las muestras, si no la disminución del porcentaje en la pérdida de resistencia.



4.1.2 Susceptibilidad al agrietamiento

La Figura 4.2, muestra la resistencia y la pendiente de fragilidad, en función de los datos de deformación, para calcular el índice de agrietamiento N_{flex} , de las mezclas asfálticas convencionales y fotocatalíticas de granulometría densa, acondicionadas y no acondicionadas, en estado original y envejecidas a 6, 12 y 18 meses por ambientación natural. Se observa un aumento respecto al contenido de TiO_2 , obteniendo un valor de N_{flex} de 0.40 en especímenes no acondicionados a 18 meses con 7% de TiO_2 . El comportamiento de los especímenes a 6 y 12 meses no acondicionados fue muy similar, mientras que, en la condición original, sin envejecimiento, se observó un aumento gradual en los valores de N_{flex} respecto al contenido de TiO_2 . Mientras que los especímenes acondicionados, muestran que los valores de N_{flex} son mayores a 18 meses, teniendo un comportamiento sin cambios significativos en los especímenes con 3%, 5% y 7% de TiO_2 , este mismo comportamiento se observa en el periodo de 6 meses. Los especímenes a 12 meses muestran una ligera disminución en los valores N_{flex} , respecto a los 6 meses, sin embargo, presentan un aumento gradual en su resistencia conforme aumenta el contenido de TiO_2 .

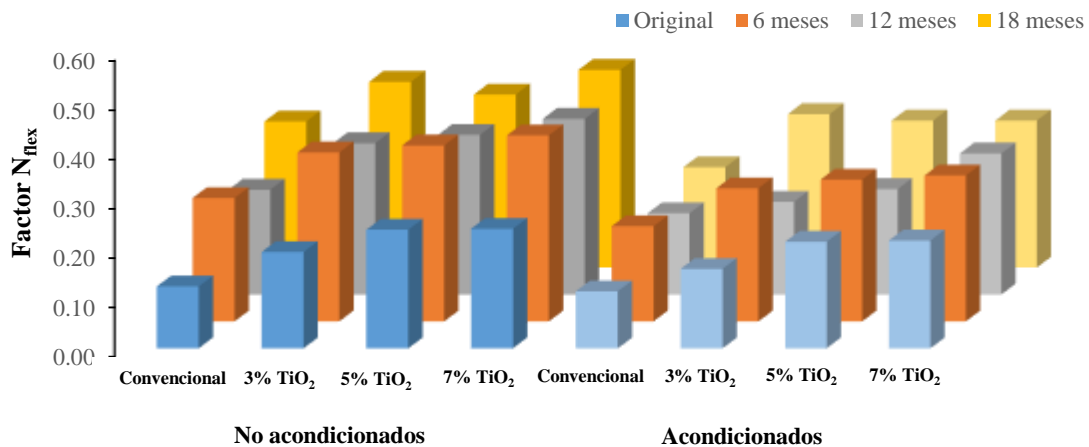


Figura. 4.2. Valores de factor N_{flex} , en concretos fotocatalíticos de granulometría densa en distintos periodos de ambientación natural



4.1.3 Susceptibilidad a la deformación permanente

La Tabla 4.1, muestra el rendimiento de las mezclas asfálticas de granulometría densa, convencionales y fotocatalíticas, en estado original y envejecidas a 6, 12 y 18 meses por ambientación natural, reflejado en la pendiente de deformación producida por el paso repetido de la rueda cargada. Los resultados obtenidos mostraron los valores de la pendiente media de deformación (WTS) para las diferentes mezclas que van desde 0.114 mm/10³ ciclos de carga correspondiente a la mezcla a 18 meses de envejecimiento con 3% de TiO₂ y 0.680 mm/10³ ciclos de carga correspondiente a la mezcla del 5% de TiO₂ a 12 meses de envejecimiento.

Tabla 4.1. Parámetros de resistencia que se relacionan con la resistencia a la deformación

Cemento asfáltico	Tiempo de ambientación	WTS media (mm/10 ³ ciclos)	Porcentaje de la profundidad de la rodera promedio, PRD %
Asfalto convencional AC	0 meses	0.606	24.45
	06 meses	0.218	6.39
	12 meses	0.307	7.77
	18 meses	0.207	6.64
3% de TiO ₂	0 meses	0.408	18.48
	6 meses	0.173	5.43
	12 meses	0.312	5.81
	18 meses	0.114	3.74
5% de TiO ₂	0 meses	0.476	19.23
	6 meses	0.531	5.23
	12 meses	0.650	6.06
	18 meses	0.323	4.66
7% de TiO ₂	0 meses	0.455	19.22
	6 meses	0.120	2.92
	12 meses	0.147	2.92
	18 mese	0.159	6.94

La Figura 4.3, muestras que las mezclas asfálticas convencionales y fotocatalíticas a los 18 meses exhiben la mayor resistencia a la rodera. Además, se observa que en todas las mezclas a los 12 meses presenta una mayor deformación, la cual se reduce a los 18 meses, este comportamiento se atribuye que, a los 12 meses, las mezclas presentan un ciclo de ambientación completo a diferencia de 6 y 18 meses, lo que representa un comportamiento



distinto debido a la rigidización sufrida por el proceso de oxidación. Otro aspecto es que a mayor contenido de TiO_2 la deformación es menor, como se observa en las mezclas de 7 % de TiO_2 , en todos los periodos de ambientación.

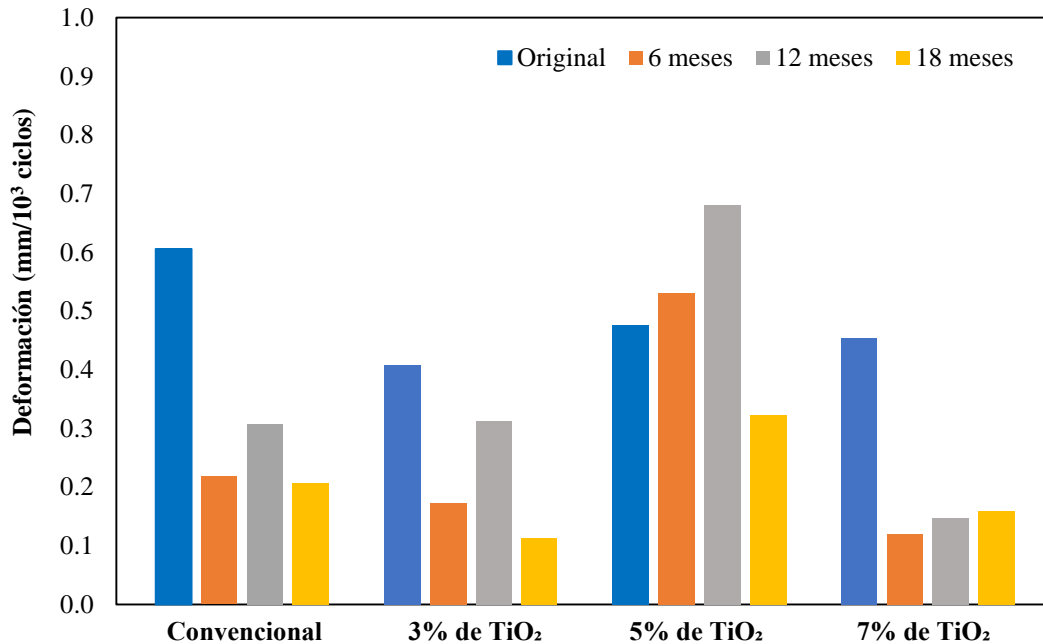


Figura. 4.3. Profundidad de la rodera en mezclas convencionales y asfaltos fotocatalíticos a 60° C, con distintos periodos de ambientación natural

4.2 Determinación de las características mecánicas en especímenes con granulometría abierta.

A continuación, se presentan los resultados de las pruebas de caracterización mecánica en mezclas asfálticas de granulometría abierta, fabricadas con cementos asfálticos originales y modificados con 3%, 5% y 7% de TiO_2 , sometidas a periodos de ambientación natural por 6, 12 y 18 meses, y en estado original. La propuesta del uso de mezclas asfálticas fotocatalíticas en pavimentos asfálticos en servicio, se propone por medio del uso de mezclas asfálticas de granulometría abierta, además de verificar la viabilidad de uso del TiO_2 como agente fotocatalizador en estas mezclas, con alto contenido de vacíos. Se estudió el efecto del TiO_2 en las propiedades mecánicas de las mezclas abiertas, incluidas la susceptibilidad al escurrimiento del cemento asfáltico, prueba por desgaste cántabro y susceptibilidad a la deformación permanente.



Con el fin de comprobar si los procedimientos de evaluación mecánica en mezclas abiertas son aplicables de manera universal a las mezclas asfálticas fotocatalíticas de granulometría abierta.

4.2.1 Susceptibilidad al escurrimiento de cemento asfáltico

La Tabla 4.2, presentan los resultados de escurrimiento obtenidos de las mezclas asfálticas convencional y fotocatalíticas. De acuerdo a la normativa el escurrimiento máximo es de 0.30%, por lo que los resultados obtenidos reflejan una buena adherencia entre el cemento asfáltico y los agregados en cualquiera de sus combinaciones.

Tabla 4.2. Resultados de la prueba de susceptibilidad al escurrimiento

Susceptibilidad al escurrimiento de cemento asfáltico.	Cementos asfálticos			
	Convencional	3% de TiO ₂	5% de TiO ₂	7% de TiO ₂
Pesos de la charola final (M _f), g.	293.2	293.1	293.1	293.1
Peso de la charola inicial (M _i), g.	293.0	293.0	293.0	293.0
Peso total inicial de la muestra (M _t), g.	75	75	75	75
Escurrimiento del cemento asfáltico (AR), %.	0.27	0.13	0.13	0.13

En la Figura 4.4 se observa que las mezclas que presentaron un menor escurrimiento fueron las mezclas con cementos asfálticos modificados con TiO₂, estas mezclas fueron adicionadas con fibra celulosa que fortalece la matriz de las mezclas asfálticas de granulometría abierta, ayudando a contrarrestar la disgregación debido al alto contenido de vacíos.

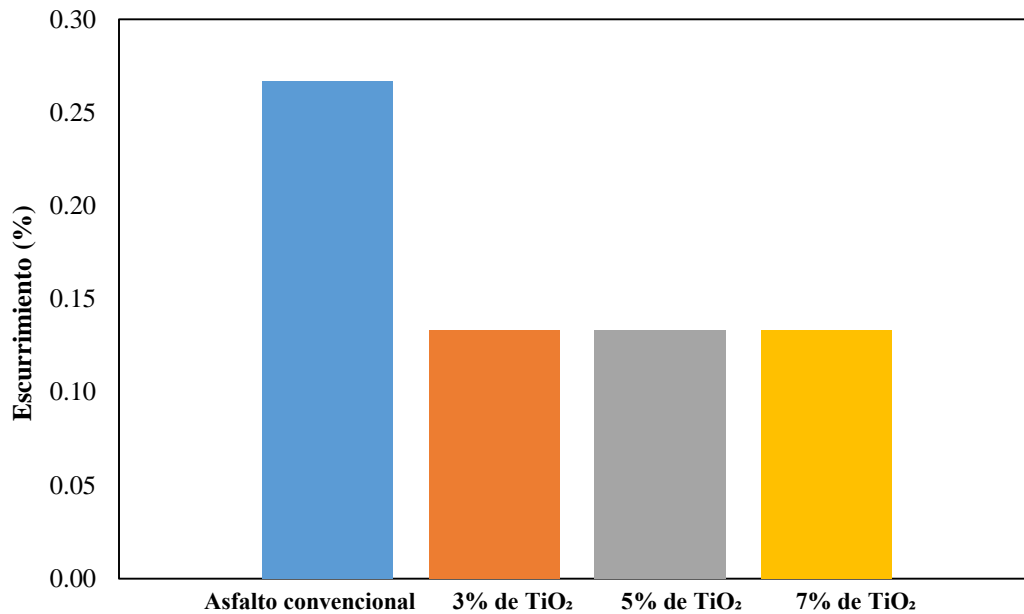


Figura. 4.4. Escurrimiento de los cementos asfálticos convencionales y fotocatalíticos a 60° C

4.2.2 Perdida por desgaste Cántabro

La prueba de pérdida de cántabro se realizó a 25° y 60° C, en los distintos periodos de ambientación natural. La Figura 4.5, muestra los resultados de la prueba de cántabro a 25° C, de las mezclas asfálticas convencional y fotocatalíticas de granulometría abierta, sin envejecer y con periodos de 6, 12 y 18 meses de envejecimiento natural, se observa que el desgaste de las mezclas en condición original es del 19 % en promedio. El envejecimiento a los 6 meses, represento un aumento en la resistencia de las mezclas, obteniendo desgastes entre el 4 % y 5 %, sin embargo, el fenómeno de oxidación en los cementos asfálticos conforme al tiempo, representa una rigidización y un aumento de la susceptibilidad al agrietamiento, los que explicaría el aumento de desgaste en 12 y 18 meses en comparación con los 6 meses de ambientación.

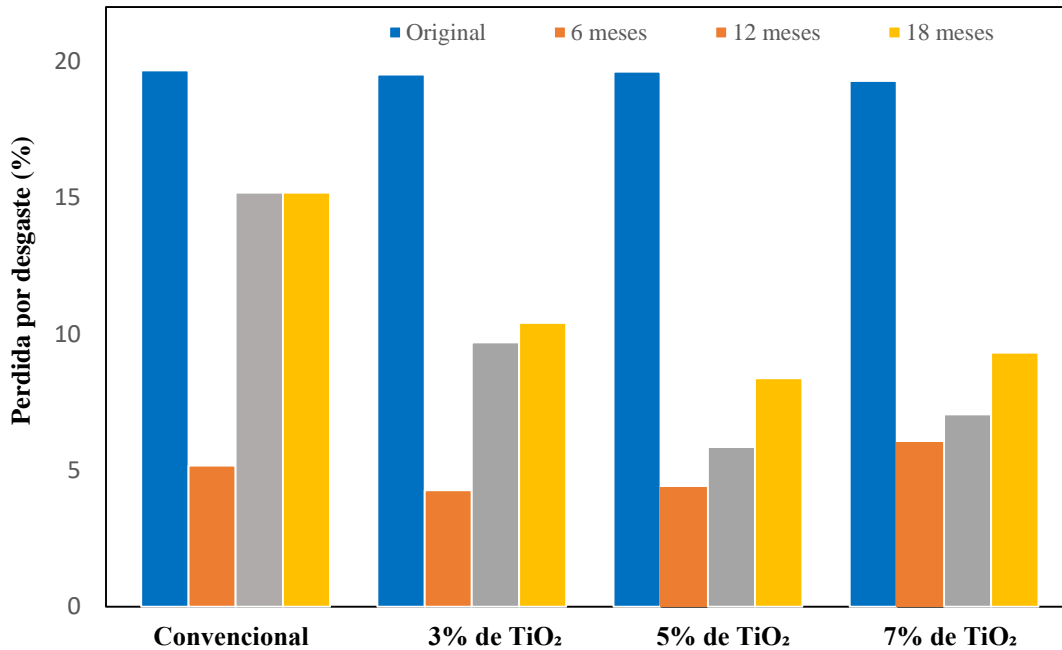


Figura. 4.5. Perdida por desgaste cántabro en mezclas asfálticas y convencionales a 25° C, con distintos periodos de ambientación natural

La Figura 4.6 muestra los resultados de las mezclas asfálticas convencional y fotocatalíticas de granulometría abierta, sin envejecer y con periodos de 6, 12 y 18 meses de envejecimiento natural, ensayados a 60° C, el comportamiento es similar que, en la condición de 25° C, solo que, con menor desgastes a excepción de las mezclas convencionales, esto debido a que fueron sometidas a un mayor grado de envejecimiento. La Figura 4.7 muestra una comparativo de los resultados a 25° y 60° C, el mejor comportamiento al desgaste se presentó en las mezclas con 5 % y 7 % de TiO₂, presentando un comportamiento descendente en función del tiempo.

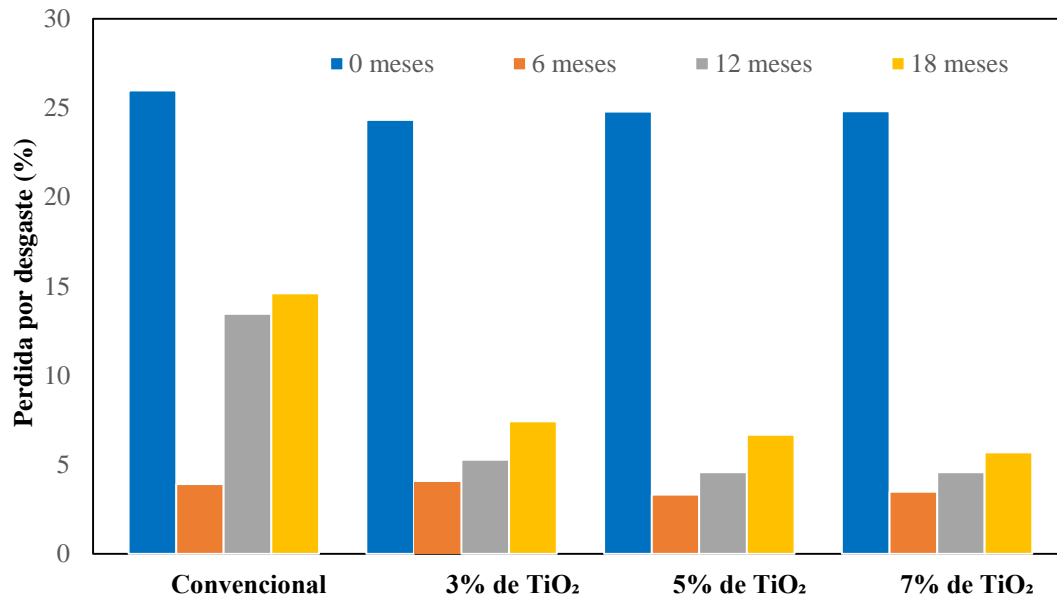


Figura. 4.6. Perdida por desgaste cántabro en mezclas asfálticas y convencionales a 60° C, con distintos periodos de ambientación natural

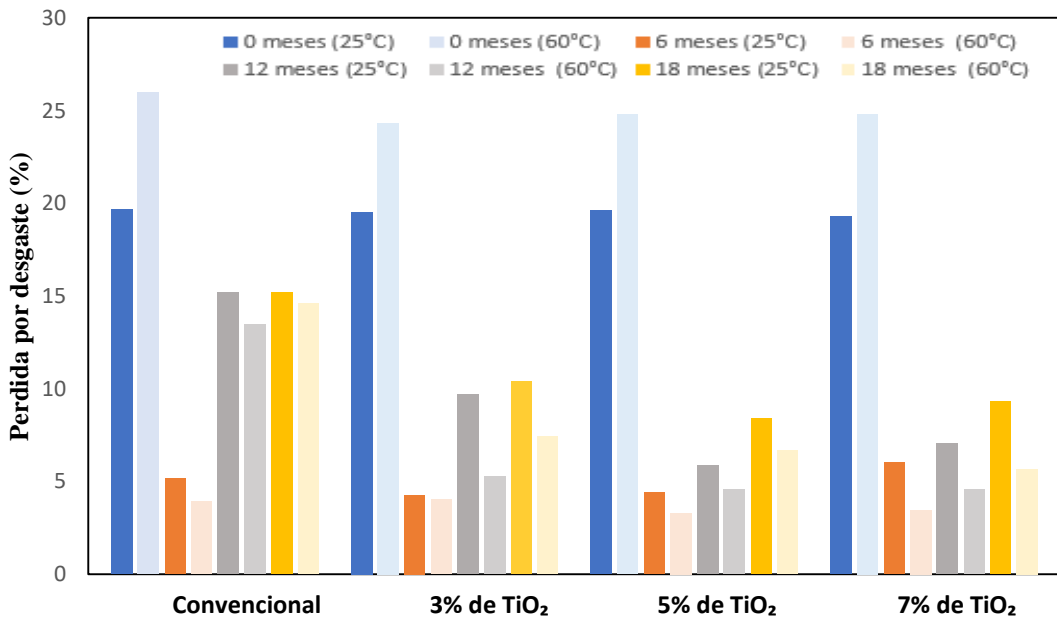


Figura. 4.7. Comparativa de perdida por desgaste cántabro en mezclas asfálticas y convencionales a 25° y 60° C, con distintos periodos de ambientación natural



4.2.3 Resistencia al daño inducido por la humedad

La Figura 4.8 muestra los resultados de IDT y TSR, de las mezclas de granulometría abierta fabricadas con cemento asfáltico convencional y modificado con TiO_2 , en estado original y a 6, 12 y 18 meses de ambientación natural. Se observa que los valores IDT sin acondicionamiento aumentan gradualmente respecto al periodo de envejecimiento, el valor de IDT 1499.54 kPa fue el más alto, registrado en los especímenes con 7% de TiO_2 a los 18 meses, lo que representa que a mayor contenido de TiO_2 , mayores valores de IDT. Respecto a los especímenes S_1 (No acondicionados), la tendencia de los valores de IDT aumentan gradualmente con el periodo de envejecimiento y los valores S_2 (acondicionados) se mantienen sin cambios significativos respecto al tipo de cemento asfáltico, no obstante, los valores de S_1 y S_2 de los concretos asfálticos fotocatalíticos en todos los casos son mayores al concreto asfáltico convencional.

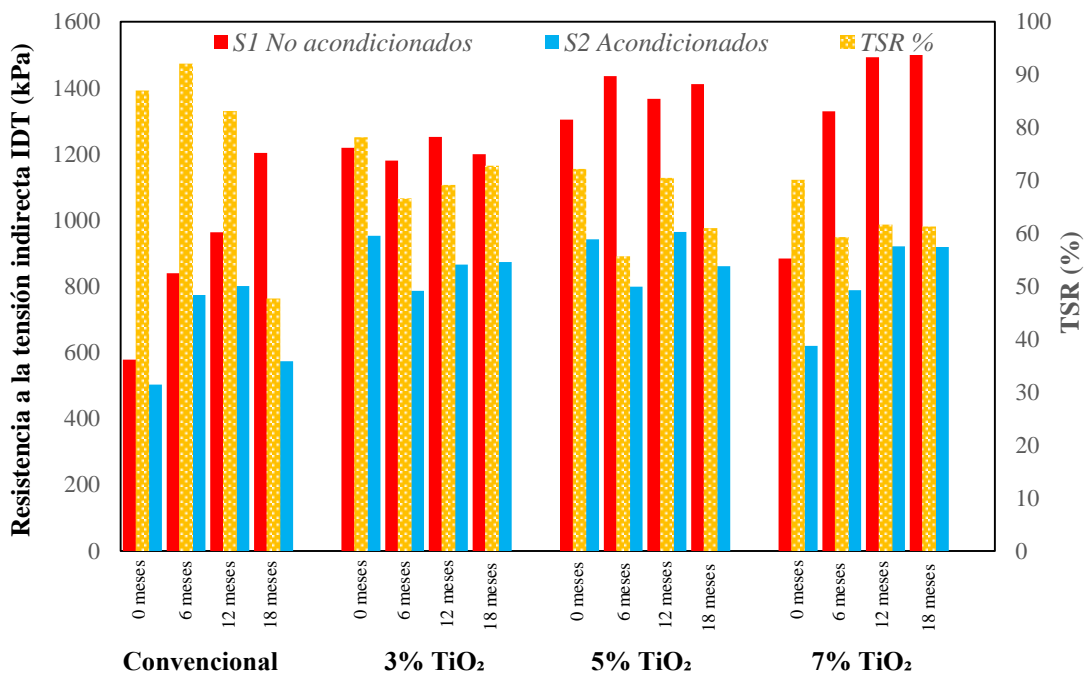


Figura. 4.8. Resultados de las resistencias a tensión indirecta IDT y TSR de mezclas asfálticas de granulometría abierta evaluadas por daño a la humedad

Los valores de TSR de los concretos asfálticos elaborados con granulometría abierta presentan una disminución, solo los concretos asfálticos convencionales sin ambientación y con 6 y 12 meses de ambientación natural sobrepasa en 80% de TSR.



4.2.4 Susceptibilidad al agrietamiento

La Figura 4.9, muestra el efecto de oxidación y ambientación en el factor N_{flex} , en los especímenes de mezclas asfálticas fabricados con cemento asfáltico convencional y modificados con 3, 5 y 7 % de TiO_2 , acondicionadas y no acondicionadas, las cuales fueron expuestas a periodos de ambientación natural por periodos de 6, 12 y 18 meses y en estado original. A partir de la determinación de la deformación ultima y la pendiente de fragilidad se calculó el factor de resistencia al agrietamiento N_{flex} . En general los valores de N_{flex} más altos de obtuvieron a los 18 meses en los especímenes con mayor contenido de TiO_2 . En el caso de los especímenes ambientados, estos muestran una disminución promedio aproximada del 25 % en comparación con los especímenes no ambientados, sin embargo, se establece que a mayor periodo de envejecimiento el factor N_{flex} aumenta. En el caso de los especímenes modificados con TiO_2 , respecto a los especímenes convencionales, el factor N_{flex} aumenta a los 6 meses y disminuye gradualmente a los 12 y 18 meses para especímenes no acondicionados y acondicionados.

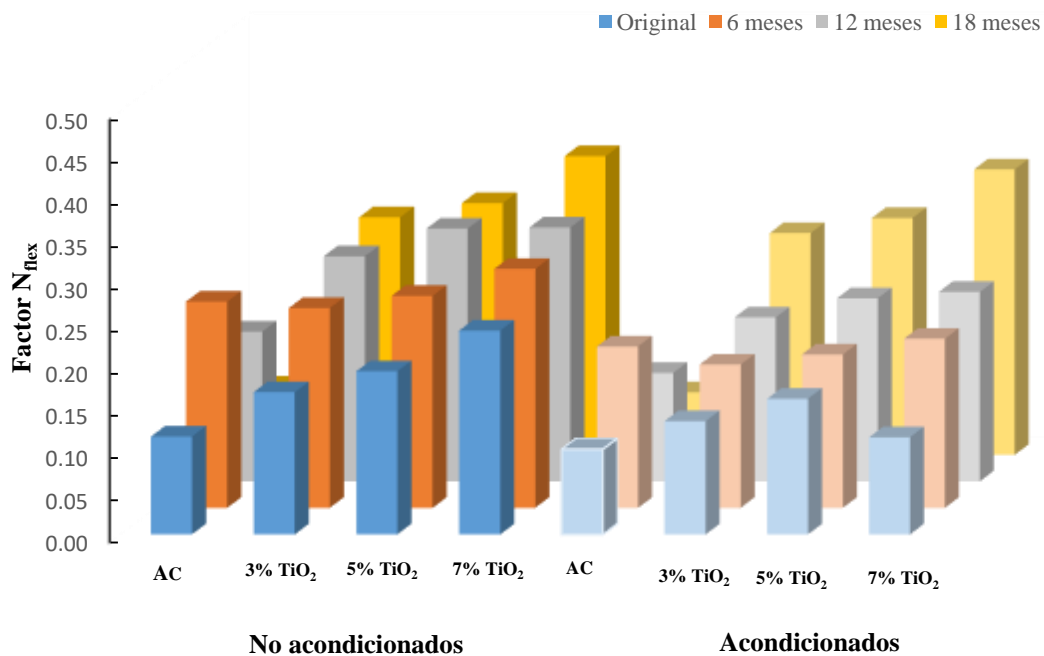


Figura. 4.9. Valores de factor N_{flex} , en concretos fotocatalíticos de granulometría abierta en distintos periodos de ambientación natural



4.3 Caracterización química y mecánica de cementos asfálticos

Para comprender el comportamiento en los cementos asfálticos ante su modificación con el TiO_2 y su proceso de ambientación en los distintos periodos (6,12 y 18 meses), se evaluaron sus propiedades químicas debido a que estos cambios modifican la viscosidad del cemento asfáltico, alterando su comportamiento reológico y mecánico

Para la caracterización química del cemento asfáltico se realizó la prueba análisis Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) y para su caracterización mecánica se llevó a cabo la prueba de Multiple Stress Creep Recovery. Además, se verifico la eficiencia fotocatalítica en los cementos asfálticos ante el fenómeno de oxidación natural.

4.3.1 Prueba de análisis infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

La Figura 4.10, muestra un ejemplo de espectros FTIR medidos obtenidos de uno de los cementos asfálticos en estudio. Las bandas correspondientes al estiramiento C-H pueden observarse alrededor de los números de onda de 2923, 2849, 1455 y 1354 cm^{-1} , presentes para todas las condiciones ambientales con áreas similares ya que raramente evolucionaron con el envejecimiento. Sin embargo, las bandas asociadas a los grupos carbonilo C=O (1690 cm^{-1}) y sulfóxido S=O (1030 cm^{-1}) también están presentes y cambian con el tiempo de acondicionamiento ambiental. Este comportamiento se observó en todos los cementos asfálticos probados.

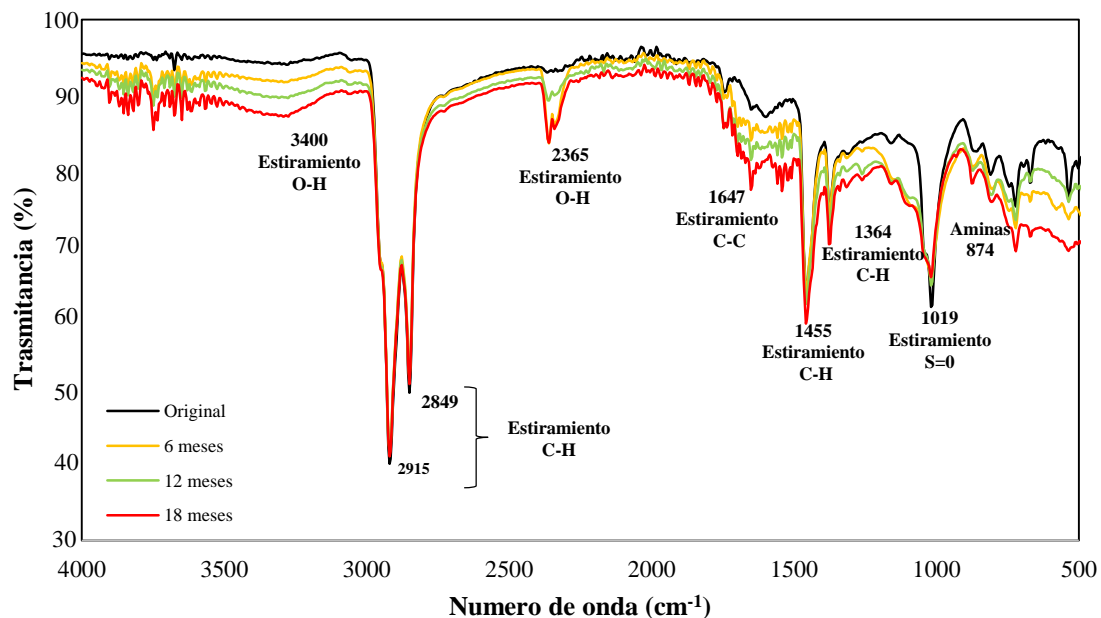


Figura. 4.10. Espectros FTIR obtenidos del cemento asfáltico con un 3% de TiO_2 en estado original y después de un acondicionamiento ambiental durante 6, 12 y 18 meses



Las Figuras 4.11 y 4.12, muestran los valores medios de $A_{S=O}$ y $AC=O$ obtenidos de los espectros FTIR de los cementos asfálticos modificados con TiO_2 , después del acondicionamiento ambiental (6, 12 y 18 meses). Estas figuras muestran que la $A_{S=O}$ para el cemento asfáltico convencional aumentó con el tiempo de acondicionamiento ambiental, sugiriendo que el envejecimiento oxidativo tuvo lugar en el ligante y dejó que los sulfóxidos se formaran gradualmente. Por otra parte, el $AC=O$ aumenta ligeramente para el cemento asfáltico convencional con el tiempo de acondicionamiento debido a la formación de ácidos carboxílicos, ésteres, cetonas y anhídridos. Una tendencia similar se observó para el cemento asfáltico fotocatalítico con un 3% de TiO_2 .

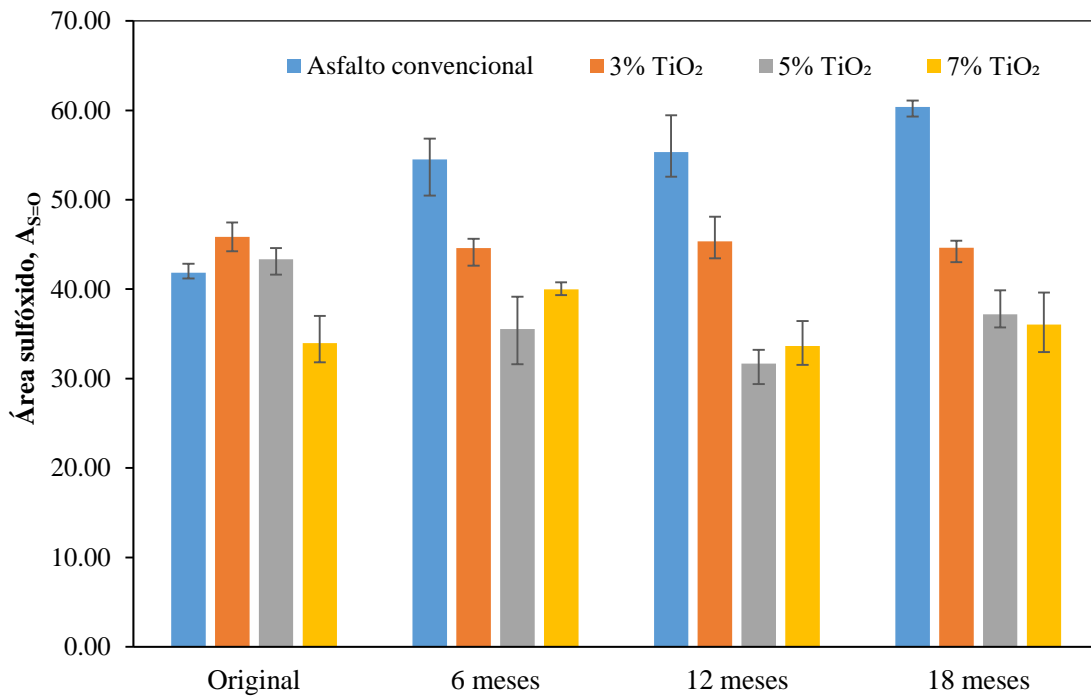


Figura. 4.11. Valores de la $AS=O$ para cementos asfálticos convencionales y fotocatalíticos con diferentes tiempos de acondicionamiento ambiental

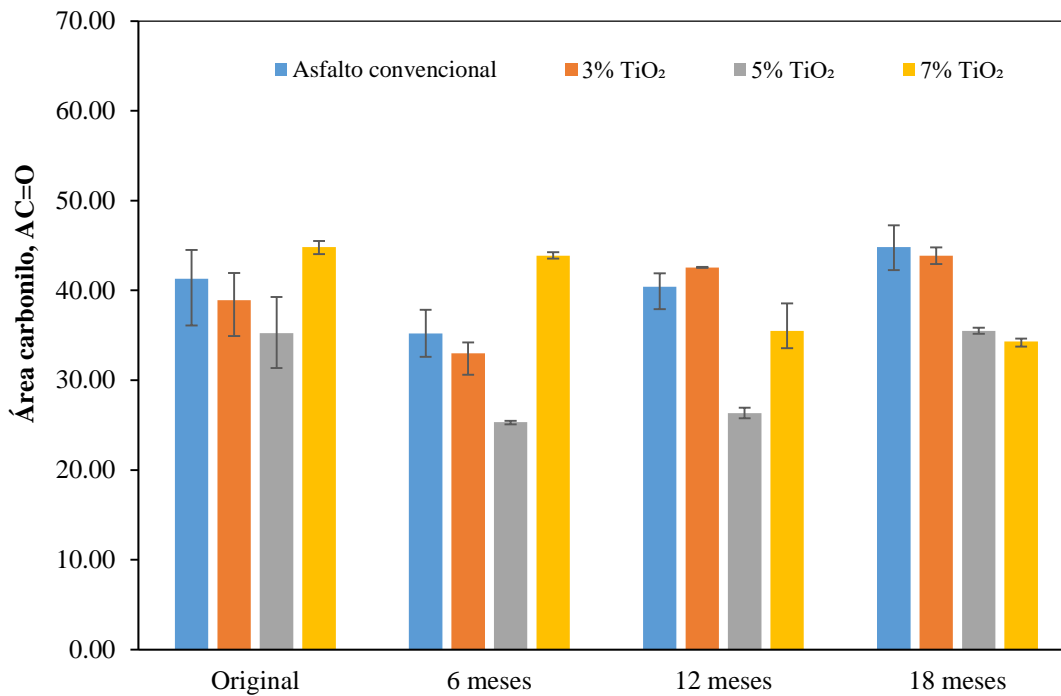


Figura. 4.12. Valores del AC=O para cementos asfálticos convencionales y fotocatalíticos con diferentes tiempos de acondicionamiento ambiental

Para el otro grupo de cementos asfálticos fotocatalíticos, se observó que los valores de $A_S=O$ y $AC=O$ tienden a disminuir con el contenido de TiO_2 y no presentaron cambios significativos con el tiempo de acondicionamiento ambiental. Esto indica que la presencia de este compuesto puede retrasar la reacción de oxidación manteniendo los ligantes más resistentes al proceso de envejecimiento y haciendo su estructura química más estable.

4.3.2 Prueba Multiple Stress Creep and Recovery (MSCR)

La Figura 4.13, muestra los resultados de los cementos asfálticos convencionales y modificados con TiO_2 , después del acondicionamiento ambiental (6, 12 y 18 meses), para un nivel de tensión de 0.1 y 3.2 kPa. Se observa que los cementos asfálticos modificados con TiO_2 , fueron más resistentes a las deformaciones que el cemento asfáltico convencional para todas las condiciones estudiadas.

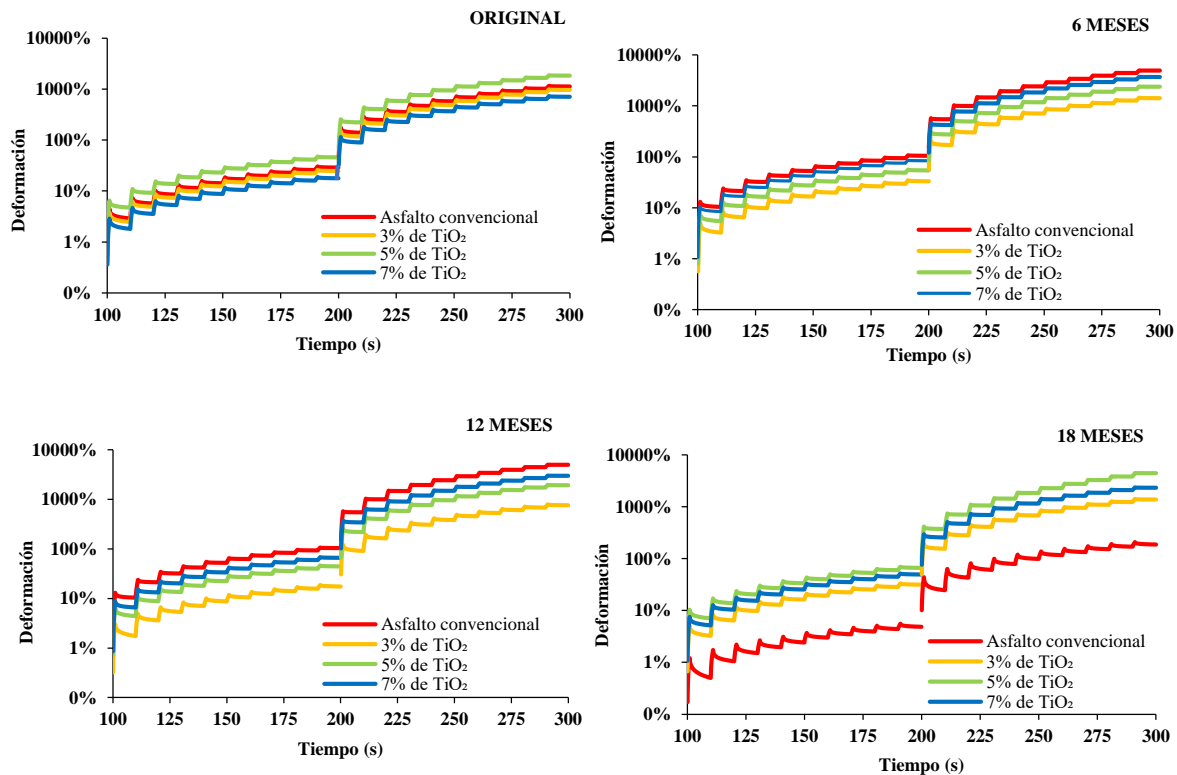


Figura.4.13. Deformación acumulativa obtenida de las pruebas del MSCR

La Figura 4.14 presenta el promedio de la fluencia no recuperable $J_{nr3,2}$ a un nivel de tensión de 3.2 kPa. Esta figura muestra que la resistencia a la deformación permanente mejora con el aumento del porcentaje de TiO₂ para todas las condiciones ambientales. En términos generales, los ligantes convencionales y fotocatalíticos que se expusieron a las condiciones ambientales muestran valores $J_{nr3,2}$ más altos que los obtenidos de los ligantes en su estado original, lo que concuerda con el hecho de que el primer grupo de ligantes envejeció durante el proceso de mezcla. Además, los valores $J_{nr3,2}$ para los cementos asfálticos fotocatalíticos disminuyen con el tiempo de acondicionamiento ambiental, mientras que los obtenidos para el cemento asfáltico convencional siguen siendo similares. Este comportamiento puede atribuirse a los cambios químicos que sufren los ligantes debido a la presencia de TiO₂ que se discutieron anteriormente.

Los valores de $J_{nr3,2}$ para los cementos asfálticos acondicionados (convencionales y fotocatalíticos con 3, 5 y 7% de TiO₂) varían de la siguiente manera: 1.51, 1.12, 0.72 y 0.43 kPa⁻¹, después de 6 meses de acondicionamiento; a 1.37, 0.71, 0.42 y 0.05 kPa⁻¹, después de 18 meses de acondicionamiento, respectivamente.

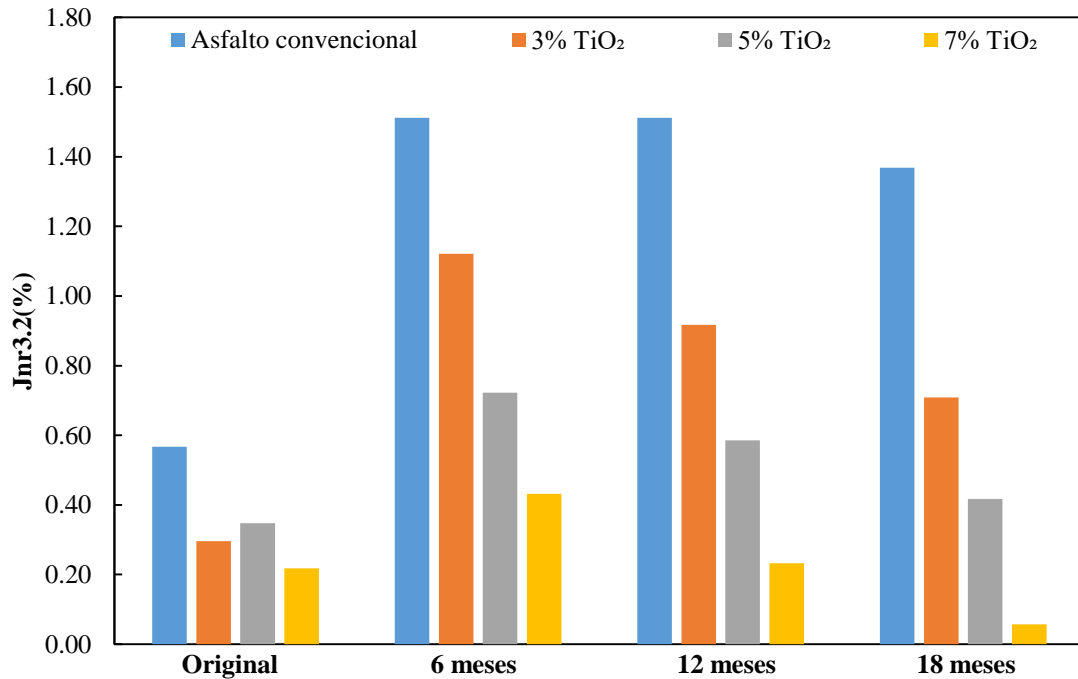


Figura. 4.14. Valores de Jnr3.2 para todos los cementos asfálticos probados con diferentes tiempos de acondicionamiento ambiental

El promedio de los valores porcentuales de recuperación de la deformación $R_{3.2}$ obtenidos a un nivel de tensión de 3.2 kPa de todos los ligantes probados se representa en la Figura 4.15. El gráfico indica que la recuperación elástica de los cementos asfálticos fotocatalíticos mejora con el aumento del porcentaje de TiO_2 y el tiempo de acondicionamiento ambiental, mientras que el cemento asfáltico convencional tiende a mantener la recuperabilidad después de la carga casi constante durante el tiempo de acondicionamiento. Los valores $R_{3.2}$ de todos los cementos asfálticos acondicionados también se vieron afectados por el envejecimiento durante el proceso de mezcla.

Los valores de $R_{3.2}$ para los cementos asfálticos acondicionados presentan valores de 5.95, 7.66, 12.57 y 20.87 %, después de seis meses de acondicionamiento, que aumentaron a 8.51, 1.6, 22.31 y 53.33 %, después de 18 meses de acondicionamiento, respectivamente.

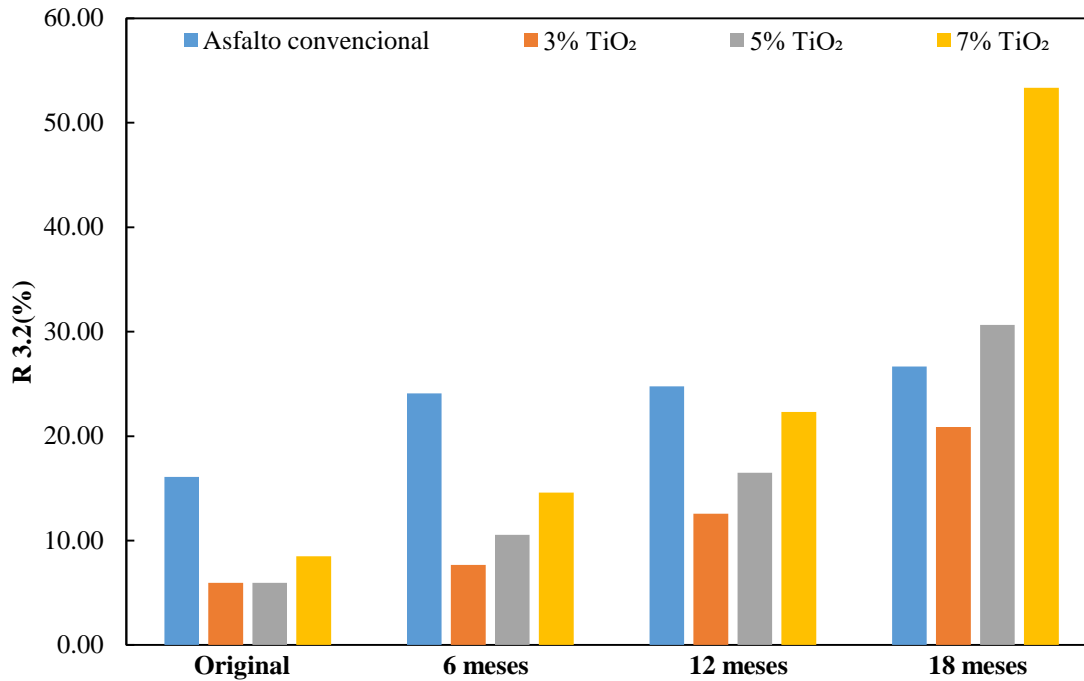


Figura. 4.15. Valores de R3.2 para todos los cementos asfálticos ensayados con diferentes tiempos de acondicionamiento ambiental

Los resultados de la MSCR de los cementos asfálticos convencionales y fotocatalíticos mostrados en las Figuras 4.14 y 4.15 coinciden con lo reportado por otros autores. Mahali y Sahoo (2019) investigaron el efecto del TiO₂ como modificador adicional de los cementos asfálticos y encontraron que este compuesto hace que los ligantes sean menos propensos a la deformación permanente. Además, Kleiziene et al. 2020, encontraron que el aumento del TiO₂ como modificador del cemento asfáltico permitía una disminución de los valores J_{nr} y un aumento de los valores R.

4.4 Evaluación de la eficiencia fotocatalítica de cementos asfálticos

La eficiencia fotocatalítica de los cementos asfálticos se calculó utilizando la ecuación 3.16 después de períodos de radiación de 30, 60, 90 y 120 minutos, mediante la medición de la absorbancia con un espectrofotómetro UV-Vis.

En la Figura 4.16 se muestra un ejemplo del espectro de absorción obtenido en las pruebas de degradación del MB. La Figura 4.17 muestra la eficiencia fotocatalítica en función del



tiempo de degradación de los cementos asfálticos convencionales y fotocatalíticos en su estado original.

También se midió la absorbancia de la solución de MB a lo largo del tiempo y se calculó la eficiencia fotocatalítica para evaluar la contribución de la fotólisis del agua en la degradación del MB. Los resultados muestran que los valores más altos de eficiencia se alcanzaron con $\text{TiO}_2 \geq 5\%$ (39% de degradación); sin embargo, en un cemento asfáltico modificado con 10% de TiO_2 (cemento asfáltico modificado adicional ensayado para dilucidar si un aumento de la cantidad de TiO_2 da lugar a una mayor degradación), la actividad fotocatalítica se mantuvo sin cambios entre 60 y 90 minutos, pero disminuyó a los 120 minutos. Es importante señalar que la eficacia fotocatalítica del cemento asfáltico convencional, sin TiO_2 , era inferior al 5% y correspondía a la fotólisis del agua.

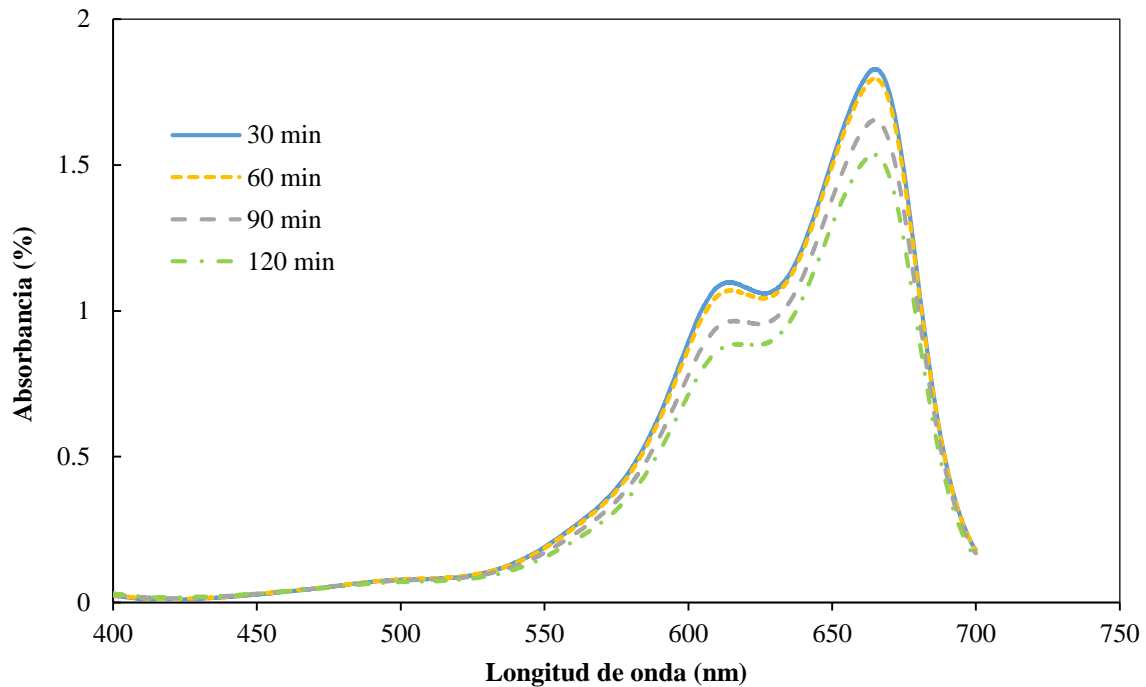


Figura. 4.16. Espectro de absorción obtenido de las pruebas de degradación del MB tras diferentes tiempos de irradiación del cemento asfáltico con 3% de TiO_2 y en estado original

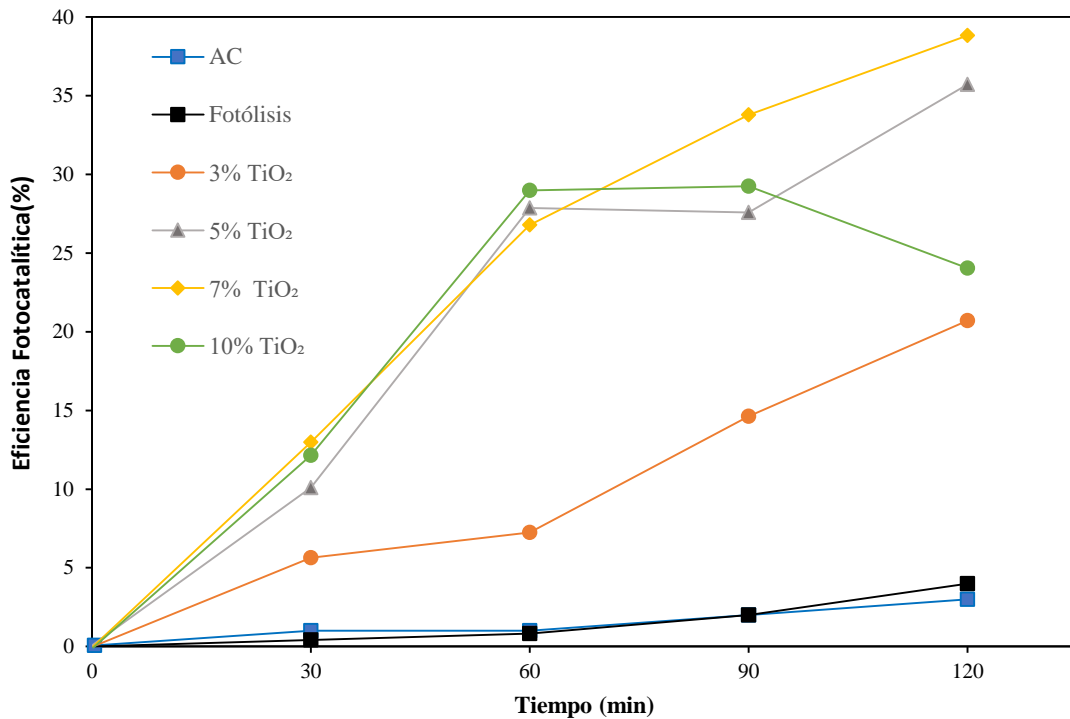


Figura. 4.17. Eficiencia fotocatalítica en función del tiempo de degradación de los cementos asfálticos convencionales y modificados con TiO₂

Además, se evaluó la eficiencia fotocatalítica del cemento asfáltico convencional y de los modificados con 3, 5 y 7 % de TiO₂ después de períodos de acondicionamiento ambiental. Como se indica en la Figura 4.18, después de los primeros seis meses de acondicionamiento, la eficiencia fotocatalítica disminuyó en un 14.53 y 33% para los ligantes con 3, 5 y 7 % de TiO₂, respectivamente.

Este comportamiento fotocatalítico puede atribuirse principalmente al inevitable proceso de envejecimiento que sufren todos los ligantes durante el proceso de mezclado debido a la exposición a altas temperaturas y a la pérdida de partículas de TiO₂ que podría producirse durante el proceso de extracción-recuperación de los ligantes tras el acondicionamiento. No se observan cambios significativos en la eficiencia fotocatalítica de los cementos asfálticos convencionales y modificados con TiO₂ en los siguientes periodos de acondicionamiento ambiental (6, 12 y 18 meses), manteniéndose en un rango del 20 - 25%.

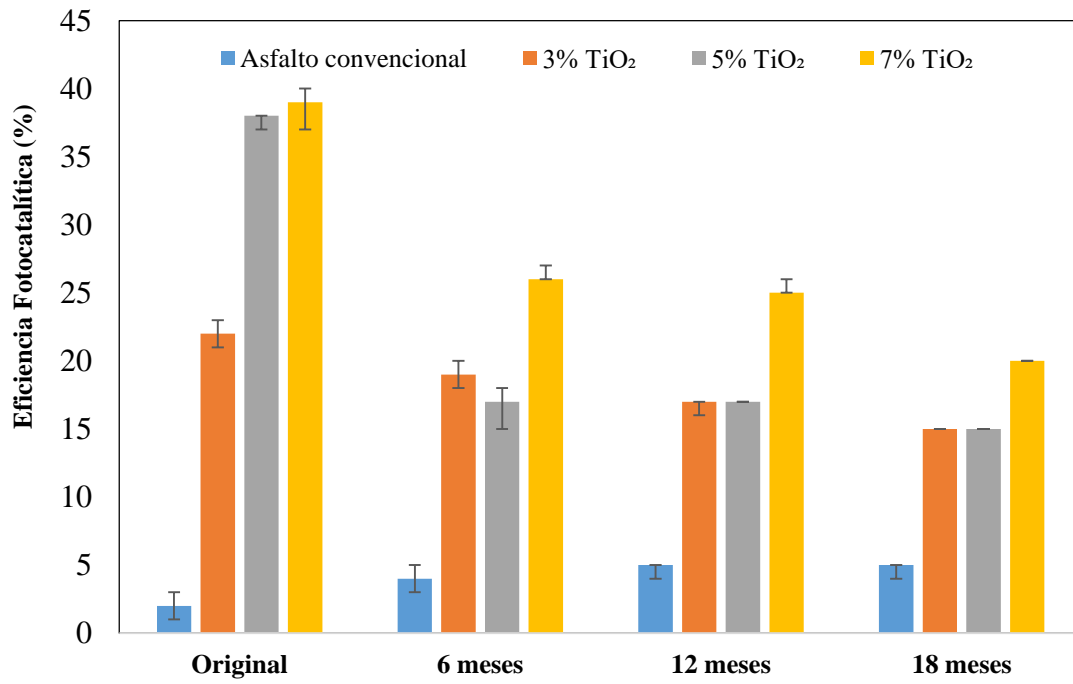


Figura. 4.18. Eficiencia fotocatalítica de los cementos asfálticos para diferentes periodos de acondicionamiento natural



Capítulo 5 CONCLUSIONES Y COMENTARIOS

5.1 Conclusiones

Para esta investigación, se fabricaron probetas de concreto asfáltico de granulometría densa y abierta, con cemento asfáltico convencional y modificado con diferentes porcentajes de TiO_2 ; sometidas a un proceso de envejecimiento por ambientación natural durante 6, 12 y 18 meses, para evaluar su comportamiento mecánico mediante pruebas de desempeño. Posteriormente, se realizó un proceso de extracción y caracterización físico-química de cementos asfálticos, para comparar su comportamiento respecto al estado original de cada uno, además de analizar la influencia de las condiciones climáticas a los que fueron sometidas durante los periodos de envejecimiento y poder predecir su comportamiento dentro de la mezcla asfáltica.

Para la evaluación de la eficiencia fotocatalítica, se fabricaron probetas de cemento asfáltico modificadas con TiO_2 , sin envejecimiento y envejecidas naturalmente, para definir la eficiencia de degradación de contaminantes a través del tiempo.

Al observar los resultados, se puede concluir que la variación de las condiciones climáticas a las que fueron sometidas las probetas de concreto asfáltico juega un papel importante en su comportamiento, reflejando comportamientos diferentes en cada uno de los periodos de envejecimiento estudiados, mientras que la adición de TiO_2 en las mezclas asfálticas favorece su comportamiento mecánico, obteniendo mezclas con mayor capacidad portante y menos susceptibles a el fenómeno de oxidación.

La eficiencia fotocatalítica mostro una disminución gradual en función a tiempo de envejecimiento natural, sin embargo, el fotocatalizador continuaba siendo activo en la mezcla asfáltica después de los cambios en su estructura química generados por el fenómeno de oxidación.

A continuación, se enuncian conclusiones específicas de los temas involucrados en esta investigación:

a. Caracterización mecánica de concretos asfálticos

La evaluación de la susceptibilidad a la humedad en especímenes de granulometría densa, mostraron que los valores de IDT de los especímenes de concreto asfáltico fotocatalítico, fueron mayores que los de especímenes de concreto asfáltico convencional, se reflejó que en el comportamiento de las mezclas prevalece que a mayor periodo de envejecimiento se registran valores de IDT más altos.

La composición de los concretos asfálticos envejecidos, fue favorecida por las partículas de TiO_2 , debido a que genera un filtro en la superficie de los concretos asfálticos, protegiéndolos



de la radiación ultravioleta, mejorando sus propiedades mecánicas y evitando el proceso oxidativo típico en concretos asfálticos.

Además, todas las combinaciones estudiadas, cumplieron con un TSR mínimo de 80%, sin embargo, los valores de TSR, no reflejan la resistencia de las muestras, si no la disminución del porcentaje en la pérdida de resistencia.

Por ello se calculó la pendiente de fragilidad en función de los datos de deformación, obteniendo valores de N_{flex} mayores en especímenes no acondicionados a 18 meses con 7% de TiO_2 , mientras que el comportamiento de los especímenes a 6 y 12 meses fue muy similar, y en la condición sin envejecimiento se observó un aumento gradual en los valores de N_{flex} respecto al contenido de TiO_2 . En los especímenes acondicionados, se observa que los valores de N_{flex} son mayores a 18 meses, tenido un comportamiento sin cambios significativos en los especímenes con 3%, 5% y 7% de TiO_2 .

Respecto a los especímenes de granulometría abierta, se observó que los valores IDT sin acondicionamiento aumentan gradualmente respecto al periodo de envejecimiento, el más alto se registró en los especímenes con 7% de TiO_2 a los 18 meses, lo que representa que a mayor contenido de TiO_2 , mayores valores de IDT.

Los valores de TSR de los concretos asfálticos elaborados con mezclas abiertas presentan un aumento de los valores de TSR respecto al contenido de TiO_2 , sin embargo, solo el cemento asfáltico convencional en su condición original y a 6 y 12 meses de ambientación natural, sobrepasa en 80% de TSR.

Para el análisis de la resistencia de los especímenes que no alcanzaron el 80 % de TSR, se calculó el factor N_{flex} , donde los valores más altos de obtuvieron a los 18 meses en los especímenes con mayor contenido de TiO_2 . En el caso de los especímenes ambientados, estos muestran una disminución promedio aproximada del 25 % en comparación con los especímenes no ambientados, sin embargo, se establece que a mayor periodo de envejecimiento el factor N_{flex} aumenta.

La evaluación de la susceptibilidad a la deformación permanente en los especímenes de granulometría densa, fabricados con concreto asfáltico convencional y fotocatalítico, mostraron una mayor resistencia a la rodera a los 18 meses, lo que representa que a mayor contenido de TiO_2 la deformación es menor. Además, se observa que en todas las mezclas a los 12 meses presenta una mayor deformación, la cual se reduce a los 18 meses, este comportamiento se atribuye a las diferencias climáticas que se presentan en los distintos ciclos de ambientación, originando un comportamiento distinto, debido a la rigidización sufrida por el proceso de oxidación.



Los resultados de desgaste de los especímenes de mezclas abiertas ensayadas a 25° C se mostraron que, a los 6 meses de envejecimiento, se presentó un aumento en la resistencia de las mezclas, sin embargo, el fenómeno de oxidación en los cementos asfálticos conforme al tiempo, represento una rigidización y un aumento de la susceptibilidad al agrietamiento, los que explica el aumento de desgaste en 12 y 18 meses en comparación con los 6 meses de ambientación.

Las mezclas asfálticas convencional y fotocatalíticas de granulometría abierta ensayadas a 60° C, sin envejecer y con periodos de 6, 12 y 18 meses de envejecimiento natural, exhibieron un comportamiento similar a la condición de 25° C, solo que, con menor desgastes a excepción de las mezclas convencionales, esto debido a que fueron sometidas a un mayor grado de envejecimiento.

Por último, el análisis de susceptibilidad al escurrimiento del cemento asfáltico, mostro que las mezclas modificadas con TiO_2 mostraron los valores más bajos de escurrimiento, debido a la adición de fibra celulosa que fortalece la matriz de las mezclas asfálticas de granulometría abierta, ayudando a contrarrestar la disgregación debido al alto contenido de vacíos.

b. Caracterización físico-química de cementos asfálticos

El ensayo FTIR no mostró cambios significativos en I_{CO} ; esto se debe al uso de TiO_2 y sus propiedades antienvjecimiento. El I_{SO} y el I_{OH} en general tendieron a aumentar a los 12 y 18 meses de envejecimiento, aunque en algunos casos no hubo una tendencia clara.

Los resultados del ensayo MSCR mostro que los cementos asfálticos modificados con TiO_2 , fueron más resistentes a las deformaciones que el cemento asfáltico convencional para todas las condiciones estudiadas, la resistencia a la deformación permanente mejora con el aumento del porcentaje de TiO_2 para todas las condiciones ambientales. Este comportamiento puede atribuirse a los cambios químicos que sufren los ligantes debido a la presencia de TiO_2 que se discutieron anteriormente

En general, se puede concluir que el TiO_2 mejora el comportamiento de los cementos asfálticos, ya que el cemento asfáltico convencional presentó el menor rendimiento en las pruebas realizadas en esta investigación.

c. Eficiencia fotocatalítica en cementos asfálticos

La eficiencia fotocatalítica mostró que los cementos asfálticos extraídos presentaron una tendencia de degradación similar a lo largo del tiempo, lo que probablemente indica que la eficiencia de degradación de contaminantes no se pierde por el envejecimiento, sino que se vio afectada por el proceso de extracción al que fueron sometidos, ya que la diferencia entre las muestras en estado original y las extraídas a los 6 meses fue significativa.



5.2 Comentarios

Los siguientes temas son sugeridos para investigaciones futuras:

- a) Evaluar el comportamiento a fatiga en concretos asfálticos fotocatalíticos en los periodos de envejecimiento natural utilizados en esta investigación.
- b) Evaluar el comportamiento a fatiga en cementos asfálticos fotocatalíticos en los periodos de envejecimiento natural utilizados en esta investigación.
- c) Caracterizar las propiedades viscoelásticas lineales de los cementos asfálticos fotocatalíticos en estado original y en los periodos de envejecimiento natural utilizados en esta investigación.
- d) Obtener más información del desempeño mecánico de los pavimentos asfálticos fotocatalíticos en servicio.
- e) Evaluar la eficiencia fotocatalítica en concretos asfálticos en laboratorio y en campo a partir del porcentaje de degradación de contaminantes en distintas condiciones ambientales.
- f) Determinar la caracterización cuantitativa de las fracciones SARA (saturados, aromáticos, resinas y asfáltenos) en estado original y en los periodos de envejecimiento natural utilizados en esta investigación.



REFERENCIAS

- AASHTO. 2012. Standard Method of Test for Determining the Abrasion Loss of Asphalt Mixture Specimen. AASHTO TP 108-14. Washington. <https://www.transportation.org/>
- AASHTO. 2012. Standard Method of Test for Determining the Fracture Properties of Asphalt Binder in Direct Tension (DT). AASHTO T 314-12. Washington. <https://www.transportation.org/>
- AASHTO. 2014. Standard Method of Test for Determination of Draindown Characteristics in Uncompacted Asphalt Mixtures. AASHTO T 305-09. Washington. <https://www.transportation.org/>
- AASHTO. 2014. Standard Method of Test for Multiple Stress Creep Recovery (MSCR) Test of Asphalt Binder Using a Dynamic Shear Rheometer (DSR). AASHTO T 350-14. Washington. <https://www.transportation.org/>
- AASHTO. 2018. Standard Specification for Performance-Graded Asphalt Binder Using Multiple Stress Creep Recovery (MSCR). AASHTO M 332-18. Washington, 2014. <https://www.transportation.org/>
- AASHTO. 2018. Standard Specification for Performance-Graded Asphalt Binder Using Multiple Stress Creep Recovery (MSCR). AASHTO M 332-18. Washington, 2014. <https://www.transportation.org/>
- AASHTO. 2020. Standard Method of Test for Determining the Flexural Creep Stiffness of Asphalt Binder Using the Bending Beam Rheometer (BBR). AASHTO M 313-19. Washington. <https://www.transportation.org/>
- AASHTO. 2021. Standard Method of Test for Resistance of Compacted Asphalt Mixtures to Moisture-Induced Damage. AASHTO 283-14. Washington, 2014. <https://www.transportation.org/>
- AASHTO. 2021. Standard Specification for Performance-Graded Asphalt Binder. AASHTO M 320. Washington. <https://www.transportation.org/>
- Abbas, A., B. C. Choi, E. Masad, E., T. Papagiannakis. 2002. The influence of laboratory aging method on the rheological properties of asphalt binders. *J. Test. Eval.* Volume 30. Pages 171–176. <https://doi.org/10.1520/JTE12304J>
- Airey, G. 2003. State of the art report on ageing test methods for bituminous pavement materials. *Int. J. Pavement Eng.* Volume 4. Pages 165–176. <https://doi.org/10.1080/1029843042000198568>
- Al-Azri, N. A. S. Hoon, K.M. Lunsford, A. Ferry, J. A. Bullin, R. R. Davison, C. J. Glover. 2006. Binder Oxidative Aging in Texas Pavements: Hardening Rates, Hardening Susceptibilities, and Impact of Pavement Depth. *Transp. Res. Rec.* Volume 1962. Pages 12-20. <https://doi.org/10.1177/0361198106196200102>
- Ali, M. F., M. N. Siddiqui. 2001. Changes in asphalt chemistry and durability during oxidation and polymer modification. *Pet. Sci. Technol.* Volume 19. Pages 1229-1249. <https://doi.org/10.1081/LFT-100108305>
- Alvarez, A.E., A. Epps-Martin, C. Estakhiri, R. Izzo. 2010. Evaluation of durability tests for permeable friction course mixtures. *Int. J. Pavement. Eng.* Volume 11. Pages 49-60. <https://doi.org/10.1080/10298430902730539>
- Alvarez, A.E. 2006. Synthesis of current practice on the design, construction, and maintenance of porous friction courses, Report No. FHWA/TX-06/0-5262-1 College Station, TX: Texas Transportation Institute, Texas A&M University. <http://tti.tamu.edu/documents/0-5262-1.pdf>



- Ananpattarachai, J., Kajitvichyanukul, P. 2015. Photocatalytic Degradation of p, p'-DDT Under UV and Visible Light Using Interstitial N-Doped TiO₂. *J. Environ. Sci. Health Part B*. Volume 50. Pages. 247-260. <https://doi.org/10.1080/03601234.2015.999592>
- Andersson, J.T., A.H., Hegazi, B. Roberz. 2006. Polycyclic aromatic sulfur heterocycles as information carriers in environmental studies. *Anal. Bioanal. Chem.* Volume 386. Pages 891 – 905. <https://doi.org/10.1007/s00216-006-0704-y>
- Ansari, S. A., M.K. Mohammad , S. Kalathil, A. Nisar, J. Lee, M.H. Cho. 2013. Oxygen vacancy induced band gap narrowing of ZnO nanostructures by an electrochemically active biofilm. *J. Chem. Soc.* Volume 5. Pages 9238-9246. <https://doi.org/10.1039/C3NR02678G>
- Ansari, S. A., M.K. Mohammad , S. Kalathil, A. Nisar, J. Lee, M.H. Cho. 2014. Band gap engineering of CeO₂ nanostructure using an electrochemically active biofilm for visible light applications. *RSC Adv.* Volume 4. Pages: 16782-16791. <https://doi.org/10.1039/C4RA00861H>
- Ao, C.H., S. Lee. 2004. Combination effect of activated carbon with TiO₂ for the photodegradation of binary pollutants at typical indoor air level. *J. Photochem. Photobiol. A*. Volume 161 Pages 131-140. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(03\)00276-4](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(03)00276-4)
- Asociación Mexicana del Asfalto, A. C. 00/2008. Protocolo AMAAC Desempeño De Mezclas Asfálticas Protocolo AMAAC.
- Asociación Mexicana del Asfalto, A.C. PA CR 04/2015. Protocolo AMAAC. Diseño, fabricación y colocación de las diferentes capas de rodadura en caliente.
- Asphalt Institute. 2001. Antecedentes de los métodos de ensayo en ligantes asfálticos de SUPERPAVE. Asphalt Institute. Lexington, KY. <https://www.asphaltinstitute.org/>
- ASTM 2008. Standard Test Method for Determining the Flexural Creep Stiffness of Asphalt Binder Using the Bending Beam Rheometer (BBR). ASTM International D6648. West Conshohocken, PA. www.astm.org.
- ASTM 2012. Standard Test Method for Determining the Fracture Properties of Asphalt Binder in Direct Tension (DT). ASTM International D6723-12. West Conshohocken, PA. www.astm.org.
- ASTM 2017. Standard Test Method for Determining the Rheological Properties of Asphalt Binder Using a Dynamic Shear Rheometer. ASTM International D7175-15. West Conshohocken, PA. www.astm.org.
- ASTM 2017. Standard Test Methods for Quantitative Extraction of Asphalt Binder from Asphalt Mixtures. ASTM International D2172/ D2172M. West Conshohocken, PA. www.astm.org.
- ASTM 2018. Standard Specification for Performance-Graded Asphalt Binder Using the Multiple Stress Creep and Recovery (MSCR) Test. ASTM International D8239-18. West Conshohocken, PA. www.astm.org
- ASTM 2020. Standard Test Method for Multiple Stress Creep and Recovery (MSCR) of Asphalt Binder Using a Dynamic Shear Rheometer. ASTM International D7405-20. West Conshohocken, PA. www.astm.org
- ASTM 2021. Standard Practice for Open-Graded Friction Course (OGFC) Asphalt Mixture Design. ASTM International D7064/D7064M-21. West Conshohocken, PA. www.astm.org



- ASTM 2004. Standard test method for effect of heat and air on a moving film of asphalt (rolling thin-film oven test). ASTM International D2872-04. West Conshohocken, PA. www.astm.org.
- ASTM 2010. Standard test method for multiple stress creep and recovery (MSCR) of asphalt binder using a dynamic shear rheometer. ASTM International D7405-10a West Conshohocken, PA. www.astm.org.
- ASTM 2017. Standard Test Methods for Quantitative Extraction of Asphalt Binder from Asphalt Mixtures. ASTM D2172 / D2172M-17e1. West Conshohocken, PA. www.astm.org.
- Bacchi, M., S. Lambrugo, and M. Crispini. 2008. Photocatalytic road pavements: An analysis of structural and functional performances. Proc., 4th Int. Gulf Conf. on Roads, Doha, Qatar. Pages 827–835.
- Bahia, H. U., H. Zhai, K. Onnetti, S. Kose. 1997. Applicability of Superpave Binder Testing Protocols to Modified Binders. Transp. Res. Rec. Volume 1586. Pages: 16-23. <https://doi.org/10.3141/1586-03>
- Ballari, M.M., Q.L. Yu, H.J.H. Brouwers. 2011. Experimental study of the NO and NO₂ degradation by photocatalytically active concrete. Catal. Today. Volume 161. Pages 175-180. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.09.028>
- Bastos, J. B. dos S., R. L. Borges, J.B. Soares, L. M. Klinsky. 2015. Avaliação em laboratório e em campo da deformação permanente de pavimentos asfálticos do Ceará e de São Paulo. Transportes. Volume 23. Páginas: 44–55. <https://doi.org/10.14295/transportes.v23i3.914>
- Bechtel, A., M. Hámor-Vidó, R. Gratzner, R. F. Sachsenhofer, W. Püttmann. 2012. Facies evolution and stratigraphic correlation in the early Oligocene Tard Clay of Hungary as revealed by maceral, biomarker and stable isotope composition. Mar. Petrol. Geol. Volume 35. Pages: 55-74. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2012.02.017>
- Beeldens, A. 2006. An environmentally friendly solution for air purification and self-cleaning effect: the application of TiO₂ as photocatalyst in concrete. In: Proceedings of transport research arena Europe, TRA, Göteborg, Sweden.
- Beeldens, A. 2008. Air purification by pavement block: final results of the research at the BRRC. In: Transport Research Arena Europe, Ljubljana.
- Bell, C. A., Y. AbWahab, M.E. Cristi, D. Sosnovske. 1994. Selection of laboratory aging procedures for asphalt-aggregate mixtures. Rep. No. SHRP-A-383, Strategic Highway Research Program, National Research Council, Washington, DC.
- Blanco, J. 2014. Project STAGE-STE. Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas, CIEMAT Volume. 22. Pages: 27-29. <http://www.ciemat.es/>
- Bocci, E., L. Riderelli, G. Fava, M. Bocci. 2016. Durability of NO Oxidation Effectiveness of pavement Surfaces Treated with Photocatalytic Titanium Dioxide. Arab. J. Sci. Eng. Pages 1 – 7. <https://doi.org/10.1007/s13369-016-2168-5>
- Bogutyn, S., C. Arboleda, A. Bordelon, and P. Tikalsky. 2015. “Rejuvenation techniques for mortar containing photocatalytic TiO₂ material. Constr. Build. Mater. Volume 96. Pages 96-101. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.07.192>



- Breackenridge, R.G., W.R. Hosler. 1953. Electrical proprieties of Titanium Dioxide semiconductors. *Phys. Rev.* Volume. 91. Pages 793- 802. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.91.793>.
- Brodnyan, J. G. 1960. Emulsion particle size II. Determination of the distribution function using the ultracentrifuge. *J. Colloid. Interface. Sci.* Volume 15. Pages 563-572. [https://doi.org/10.1016/0095-8522\(60\)90059-3](https://doi.org/10.1016/0095-8522(60)90059-3)
- Brovelli, C. and M. Crispino. 2013. Photocatalytic Suspension for Road Pavements: Investigation on Wearing and Contaminant Effeccs. *J. Mater. Civil Eng.* Volume 25. Pages 548-54. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0000614](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0000614)
- Brower, K. P., V. Ryakala, R. Bird, R. Godawat, F. Riske, K. Konstantinov, V. Konstantin, V. Warikoo, J. Gamble. 2014. Single-step affinity purification of enzyme biotherapeutics: A platform methodology for accelerated process development. *Iotechnol. Prog.* Volume 30. Pages 708-717. <https://doi.org/10.1002/btpr.1870>
- Brown, E.R., L.A. Cooley. 1999. Designing Stone Matrix Asphalt Mixures for Rut-Resistant pavements. NCHRP Report 425. National Center for Asphalt Technology Auburn University Auburn, AL.
- Cao, D., J. Ji. 2011. Evaluation of the long-term properties of sasobit modified asphalt. *Int. J. Pavement Res. Technol.* Volume 4(6). Pages 384-391. <https://login.pbidi.unam.mx:2443/login?url=https%3A%2F%2Fwww.proquest.com%2Fscholarly-journals%2Fevaluation-long-term-properties-sasobit-modified%2Fdocview%2F910127855%2Fse-2%3Faccountid%3D14598>
- Carneiro, J.O., S. Azevedo, V. Teixeira, F. Fernández, E. Freitas, H. Silva, and, J. Olivera. 2012. Development of photocatalytic asphalt mixtures by deposition and volumetric incorporation of TiO₂ nanoparticles. *Constr. Build. Mater.* Volume 38. Pages 594-601. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.09.005>
- Cassar, L. 2004. Photocatalysis of cementitious materials: Clean buildings and clean air. *MS Bull.* Volume. 29. Pages 328-331. <https://doi.org/10.1557/mrs2004.99>
- Cassar, L., A. Beeldens, N. Pimpinelli, and G.L. Guerrini. 2007. Photocatalysis of cementitious materials. International RILEM symposium on photocatalysis, environment and construction Materials". Florence, Italy. 8-9 October. Pages 131-145. <https://doi.org/10.1557/mrs2004.99>
- Chávez, C., C. Sheinbaum. 2014. Sustainable passenger road transport scenarios to reduce fuel consumption, air pollutants and GHG (greenhouse gas) emissions in the Mexico City Metropolitan Area. *Energy.* Volume 66. Pages 624-634. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2013.12.047>
- Chen, D.H., K. Li. 2007. Photocatalytic Coating on Road Pavements/Structures for NO_x Abatement. Houston Advanced Research Center and Office of Air Quality Planning and Standards.
- Chen, H.-L., C.L. Huang, J.L.Li. 2000. Microwave dielectric properties and microstructures of BaO Modified CaO-Li₂O-Sm₂O₃-TiO₂ ceramics. *J. Mater. Sci. Lett. Journal of Materials Science Letters.* Volume 19. Pages 2197-2199. <https://doi.org/10.1023/A:1006744017753>
- Chen, J.S., C.J. Tsai. 1999. How good are linear viscoelastic properties of asphalt binder to predict rutting and fatigue cracking? *J. Mater. Eng. Perform.* Volume 8. Pages: 443-449. <https://doi.org/10.1361/105994999770346747>



- Chen, M., and Liub, Y. (2010). NO_x removal from vehicle emissions by functionality surface of asphalt road. *J. Hazard. Mater.* 174(1–3), 375–379.
- Chen, M., W. Chun. 2012. Degradation of antibiotic norflaxacin in aqueous solution by visible-light-mediated C- TiO₂ photocatalysis. *J. Hazard. Mater.* Volumes 219-220. Pages: 183-189. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.03.074>
- Chen, M., J.-W. Chu. 2011. NO_x photocatalytic degradation on active concrete road surface- From experiment to real-scale application. *J. Clean. Prod.* Volume 19. Pages 1266-1272. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2011.03.001>
- Chongzheng, Z., G. Xu, H. Zhang, F. Xiao, S. Amirkhanian, and W. Chaofan. 2018. Influence of different anti-stripping agents on the rheological properties of asphalt Binder at high temperature. *Constr. Build. Mater.* Volume 164. Pages 317-325. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.12.236>
- Claine, P. J. 2007. A dual, sequential mechanism for the oxidation of petroleum asphalts. *Pet Sci Technol.* Volume 16. Pages 1023-1059. <https://doi.org/10.1080/10916469808949823>
- Constanzi, M., D. Cebon. 2015. Generalized Phenomenological Model for the Viscoelasticity of Bitumen. *J. Eng. Mech.* Volume 141. Issue 5. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)EM.1943-7889.0000835](https://doi.org/10.1061/(ASCE)EM.1943-7889.0000835)
- Cordero, J.M., R Hingorani, E Jimenez-Relinque, M Grande, F Cutillas, E Martinez, R Borge, A Narros, M Castellote. 2020. Challenges in quantification of photocatalytic NO₂ abatement effectiveness under real world exposure conditions illustrated by a case study. *Sci. Total Environ.* Volume 766. Article 144393. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144393>
- Crispino, M., Lambrugo, S., and Bacchi, M. (2008). Photocatalytic road pavements: An analysis of structural and functional performances. *Proc., 4th Int. Gulf Conf. on Roads, Doha, Qatar*, 827– 835.
- D'Angelo, J., R. Kluttz, R. Dongre, N. Stephens, and L. Zanzotto. 2007. Revision of the Superpave high temperature binder specification: The multiple stress creep recovery test. *Association of Asphalt Paving Technologists – Proceedings of the Technical Sessions.* Volume 76. Pages 293–331. <http://worldcat.org/issn/02702932>
- Dai, Q., Z. You. 2008. Micromechanical finite element framework for predicting viscoelastic properties of Asphalt mixtures. *Mater. Struct.* Volume 41 (6). Pages: 1025-1037. <https://doi.org/10.1617/s11527-007-9303-4>
- Dalton, J.S., P.A. Janes, N.G. Jones, J.A. Nicholson, K.R. Hallam, G.C. Allen. 2002. Photocatalytic oxidation of NO_x gases using TiO₂: a surface spectroscopic approach. *Environ. Pollut.* Volume 120. Pages 415-422. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(02\)00107-0](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(02)00107-0)
- D'Angelo, J. 2009. The Relationship of the MSCR Test to Rutting. *Road Mater. and Pavement Des.* Volume 10. Pages: 61-80. <https://doi.org/10.1080/14680629.2009.9690236>
- D'Angelo, J., R. Dongre. 2002. Superpave Binder Specifications and their Performance Relationship to Modified Binders. *Proceedings of the Forty-Seventh Annual Conference of the Canadian Technical Asphalt Association (CTAA): Calgary, Alberta.* Pages: 91-103.
- D'Angelo, J., R. Dongre. 2009. Practical Use of the MSCR Test: Characterization of SBS Dispersion and Other Additives in PMA Binders. *Transp. Res. Rec.* Volume 2126 (1). Pages 73-82. <https://doi.org/10.3141/2126-09>



- D'Angelo, J., R. Kluttz, R.N. Dongre, K. Stephens, L. Zanzotto. 2007. Revision of the Superpave High Temperature Binder Specification: The Multiple Stress Creep Recovery Test (With Discussion). *J. Assoc. of Asph. Paving Technol.* Volume 76. Pages: 123-162
- Dapurkar, S.E., A. Sakthivel, P. Selvam. 2003. Noval mesoporous (Cr) MCM-48 molecular sieves: Promising heterogeneous catalysts for selective oxidation reactions. *New J. Chem.* Volume 27. Pages: 1184-1190. <https://doi.org/10.1039/B301899G>
- Delgadillo, R., H.U. Bahia, R. Lakes, R. 2012. A nonlinear constitutive relationship for asphalt binders. *Mater. Struct.* Volume 45. Pages: 457-473. <https://doi.org/10.1617/s11527-011-9777-y>
- Delgadillo, R., K. Nam, H. Bahia. 2006. Why do we need to change $G^*/\sin \delta$ and how?, *Road Mater. Pavement Des.* Volume 7(1). Pages: 7-27. <https://doi.org/10.1080/14680629.2006.9690024>
- Demeestere, K., Jo. Dewulf, B. De Witte, A. Beeldens, and H.V. Lengenrove. 2008. Heterogeneous Photocatalytic removal of toluene from air on Building Materials enriched with TiO_2 . *Build Environ.* Volume 43 (4). Pages 406-414. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2007.01.016>
- Di Benedetto, H., F. Olard, C. Sauzéat, B. Delaporte. 2004. Linear viscoelastic behavior of bituminous materials: From binders to mixes. *Road Mater. Pavement Des.* Volume 5(1). Pages: 163-202. <https://doi.org/10.1080/14680629.2004.9689992>
- Diamanti, M.V., M. Pedeferrri. 2008. Proprietà fotoindotte di pannelli in malta cementizia addizionati con TiO_2 . IRIS Politecnico di Milano. <http://hdl.handle.net/11311/549360>
- Djurišić, A.B. Y. H. Leung, A.M. Ching Ng. 2014. Strategies for improving the efficiency of semiconductor metal oxide photocatalysis. *Mater. Horiz.* Volume 1. Pages 400-410. <https://doi.org/10.1039/C4MH00031E>
- Domingos da Silveira, G., L. Machado de Carvalho, N. Montoya, and A. Domenech Carbó. 2018. Evaluation of aging processes of petroleum asphalt cements by solid state electrochemical monitoring. *Electrochim. Acta.* Volume 270. Pages 461-470. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.02.039>
- Domingos da Silveira, G., L. Machado de Carvalho, N. Montoya, A. Domenech Carbó. 2018. Evaluation of aging processes of petroleum asphalt cements by solid state electrochemical monitoring. *Electrochim. Acta.* Volume 270. Pages: 461 – 470. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.02.039>
- Domingos da Silveira, G., L. Machado de Carvalho, N. Montoya, A. Domenech Carbó. 2018. Evaluation of aging processes of petroleum asphalt cements by solid state electrochemical monitoring. *Electrochim. Acta.* Volume 270. Pages: 461 – 470. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.02.039>
- Dreessen, S. J.P. Planche, M. Posardin, M. Pittet, A.G. Dumont. 2010. Durability Study: Field Aging of Conventional and Polymer-Modified Binders. *Transportation Research Board 89th Annual Meeting.* Pagination: 15p
- Dreessen, S. J.P. Planche, V. Gardel. 2009. A new performance related test method for rutting prediction: MSCRT. *Book Advanced Testing and Characterization of Bituminous Materials.* Taylor and Francis Group, London. Volume: 2, 1st Edition.
- Dylla, H. L. 2013. Quantification of the environmental impact of titanium dioxide photocatalytic pavements for air pollution remediation. *LSU Doctoral Dissertations.* 2658. https://digitalcommons.lsu.edu/gradschool_dissertations/2658



- Dylla, H.L., M.M. Hassan, L.N. Mohammad, T. Rupnow, E. Wright. 2010. Evaluation of Environmental Effectiveness of Titanium Dioxide Photocatalyst Coating for Concrete Pavement. *Transp. Res. Rec.* Volume 2164(1). Pages: 46-51. <https://doi.org/10.3141/2164-06>
- Eberhardsteiner, L, C. Hellmich, S. Scheiner. 2014. Layered water in crystal interfaces as source for bone viscoelasticity: arguments from a multiscale approach. *Comput Methods Biomech Biomed Engin.* Volume 17(1). Pages: 48-63. <https://doi.org/10.1080/10255842.2012.670227>.
- Feng, Z., H. Bian, X. Li. 2016. FTIR analysis of UV aging on bitumen and its fractions. *Mater. Struct.* Volume 49. Pages 1381–1389. <https://doi.org/10.1617/s11527-015-0583-9>
- Fujishima, A. T.N. Rao, D. A. Tryk. 2000. Titanium dioxide photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. C.* Volume 1(1). Pages: 1-21. [https://doi.org/10.1016/S1389-5567\(00\)00002-2](https://doi.org/10.1016/S1389-5567(00)00002-2)
- Fujishima, A., K. Honda. 1972. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature.* Volume 238. Pages 37-38. <https://doi.org/10.1038/238037a0>
- Fujishima, A., X. Zhang, D.A. Tryk, 2008. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. *Surf. Sci. Rep.* Volume 63 (12). Pages: 515-582. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2008.10.001>
- Fujishima, A., X. Zhang. 2006. Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches *C.R. Chim.* Volume 9 (5-6). Pages: 750-760. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2005.02.055>
- Gallus, M , R Ciuraru , F Mothes , V. Akylas, F Barmpas, A Beeldens, F Bernard, E Boonen, A Boréave, M Cazaunau, N Charbonnel, H Chen, V Daële, Y Dupart, C Gaimoz, B Grosselin, H Herrmann, S Ifang, R Kurtenbach, M Maille, I Marjanovic, V Michoud, A Mellouki, K Miet, N Moussiopoulos, L Poulain, P Zapf, C George, J F Doussin, J Kleffmann. 2015. Photocatalytic abatement results from a model Street canyon. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* Volume 22. Pages 18185-18196. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4926-4>
- Gallus, M , R Ciuraru , F Mothes , V. Akylas, F Barmpas, A Beeldens, F Bernard, E Boonen, A Boréave, M Cazaunau, N Charbonnel, H Chen, V Daële, Y Dupart, C Gaimoz, B Grosselin, H Herrmann, S Ifang, R Kurtenbach, M Maille, I Marjanovic, V Michoud, A Mellouki, K Miet, N Moussiopoulos, L Poulain, P Zapf, C George, J F Doussin, J Kleffmann. 2015. Photocatalytic abatement results from a model Street canyon. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* Volume 22. Pages 18185-18196. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4926-4>
- García M., P. Partal, F.J. Navarro, F. Martínez-Boza, C. Gallegos, N. González, O. González, M.E. Muñoz. 2004. Viscous properties and microstructure of recycled EVA modified bitumen. *Fuel.* Volume 83 (1). Pages 31-38. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(03\)00217-5](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(03)00217-5).
- Gawel, I., K. Baginska. 2004. Effect of Chemical Nature on the Susceptibility of Asphalt to Aging. *Pet. Sci. Technol.* Volume 22: (9-10). Pages: 1261-1271. <https://doi.org/10.1081/LFT-200034074>
- Gaxiola, A., and A. Ossa. 2018. Effect of Water Exposure on the Physicochemical Properties of Impervious Asphalt Concrete. *J. Mater. Civ. Eng.* Volume 30 (10). [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0002437](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0002437)
- Glotova, N A, V.S. Gorshkov, B.I. Kats, T.M. Shapiro, G.N. Yur'eva. 1980. Change in the rheological properties and chemical composition of bitumens during aging. *Khim. Tekhnol. Topl. Masel.* Volume 4. Pages: 47-49.
- Glover, C. J., R. Davison, C.H., Domke, Y. Ruan, P. Juristyarini, D.B. Knorr. 2005. Development of a new method for assessing asphalt binder durability with field validation. Texas Transportation Institute, Texas A&M Univ. System, College Station, TX. <http://tti.tamu.edu/documents/0-1872-2.pdf>



- Groza, P., M. Artino-Rădulescu, and E. Nicolescu. 2014. Magnetised titanium dioxide (TiO₂) for water purification: Preparation, characterization and application. *Desalination Water Treat.* Volume 54. Pages 979-1002. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.911119>.
- Guoping, Q., Yu. Huanan, X. Gong, and Lu. Zhao. 2019. Impact of Nano-TiO₂ on the NO₂ degradation and rheological performance of asphalt Pavement. *Constr. Build. Mater.* Volume 218. Pages 53-63. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.05.075>
- Hajj, EY, L.G.L. Salazar, P.E. Sebaaly. 2012. Methodologies for Estimating Effective Performance Grade of Asphalt Binders in Mixtures with High Recycled Asphalt Pavement Content: Case Study. *Transp. Res. Rec.* Volume 2294:(1). Pages: 53-63. <https://doi.org/10.3141/2294-06>
- Hamzah, M. O., S.R. Omranian, A. Jamshidi, M.R. Hasan. 2012. Simulating laboratory short term aging to suit Malaysian field conditions. *Int. J. Civ. Archit. Struct. Constr. Eng.*, Volume 6. Pages: 117–121.
- Harrigan, E.T., R.B. Leahy, J.S. Youtcheff. 1994. Superpave manual of specifications, test methods and practices. Strategic Highway Research Program. <http://onlinepubs.trb.org/onlinepubs/shrp/SHRP-A-379.pdf>
- Hartmann, D., R. Gebauer. 2011. Optical properties of dye sensitized TiO₂ nanowires from time-dependent density functional theory. *Phys Status Solidi Rapid Res Lett.* Volume 5 (8). Pages: 259-261. <https://doi.org/10.1002/pssr.201105241>.
- Hartmann, J., A. J. West, P. Renforth, P. Köhler, C.L. De La Rocha, D.A. Wolf-Gladrow, H.H. Dürr, J. Scheffran. 2013. Enhanced chemical weathering as a geoengineering strategy to reduce atmospheric carbon dioxide, supply nutrients, and mitigate ocean acidification. *Rev. Geophys.* Volume 51(2). Pages 113-149. <https://doi.org/10.1002/rog.20004>
- Hassan, M., H. Dylla, L. Mohammad and T. Rupnow. 2010. Evaluation of the durability of titanium dioxide photocatalyst coating for concrete Pavement. *Constr. Build. Mater.* Volume 24. Pages 1456-1461. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.01.009>
- Hassan, M., H. Dylla, S. Asadi, and L. Mohammad. 2012. Laboratory Evaluation of Environmental Performance of Photocatalytic Titanium Dioxide Warm-Mix Asphalt Pavements. *J. Mater. Civ. Eng.* Volume 24. Pages 599-605. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0000408](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0000408)
- Hassan, M., L. Mohammad, S. Asadi, and H. Dylla. 2013. Sustainable Photocatalytic Asphalt Pavements for Mitigation of Nitrogen Oxide and Sulfur Dioxide Vehicle Emissions. *J. Mater. Civ. Eng.* Volume 25. Pages 365-371. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0000613](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0000613)
- Hernández, J. A., H. A. Rondón Quintana, and W. D. Fernández Gómez. 2014. *Constr. Build. Mater.* Volume 71. Pages 451-455. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.08.064>
- Hernández, J.A., H.A. Rondón Quintana, W.D. Fernández Gómez. 2014. The influence of water on the oxidation of asphalt cements. *Constr. Build. Mater.* Volume 71. Pages: 451-455. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.08.064>.
- Herrmann, J.M. 2005. Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications in honor of Pr. R.L. Burwell Jr. (1912–2003), Former Head of Ipatieff Laboratories, Northwestern University, Evanston (Ill). *Top Catal.* Volume 34. Pages 49–65. <https://doi.org/10.1007/s11244-005-3788-2>.



- Hisatomi, T., J. Kubota, K. Domen. 2014. Recent advances in semiconductors for photocatalytic and photoelectrochemical water splitting. *Chem. Soc. Rev.* Volume 43. Pages 7520-7535. <https://doi.org/10.1039/C3CS60378D>
- Hoffmann, M., S. Martin, W. Choi, D. Bahnemann. 1995. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chem. Rev.* Volume 95. Pages 69-96.
- Hofko, B, F. Handle, L. Eberhardsteiner. Alternative Approach toward the Aging of Asphalt Binder. *Transp. Res. Rec.* Volume 2505(1). Pages: 24-31. <https://doi.org/10.3141/2505-04>.
- Hunger, M., G. Hüsken, and H.G. Brouwers. 2010. Photocatalytic degradation of air pollutants—From modeling to large scale application. *Cem. Concr. Res.* Volume 40. Pages 313–320.
- Hunger, M., G. Hüsken, J. Brouwers. 2008. Photocatalysis applied to concrete products, Part 1: Principles and test procedure. *Materials Science, ZKG International.* Volume 61. Pages 77-85.
- Hüsken, G., M. Hunger, H.J.H. Brouwers. 2009. Experimental study of photocatalytic concrete products for air purification. *Build. Environ.* Volume 44 (12). Pages: 2463-2474. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2009.04.010>.
- Jin, J., T. Xiao, Y. Tan, J. Zheng, R. Liu, G. Qian, H. Wei. 2018. Effects of TiO₂ pillared montmorillonite nanocomposites on the properties of asphalt with exhaust catalytic capacity. *J. Clean. Prod.* Volume 205. Pages 339 – 349. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.08.251>
- Kalathil, S., M. Mansoob, S.A. Ansari, J. Lee, M. H. Cho. 2013. Band gap narrowing of titanium dioxide (TiO₂) nanocrystals by electrochemically active biofilms and their visible light activity. *Nanoscale.* Volume 5. Pages: 6323-632.
- Kan, H, B. Chen, N. Zhao. Part 1. A time-series study of ambient air pollution and daily mortality in Shanghai, China. *Research Report (Health Effects Institute).* 2010 Nov. Volume 154. Pages: 17-78. Ralph Gebauer
- Karstadt, M., and B. Callaghan. 1993. *The Plain English Guide to the clean air.* *Trasp. Res. Board.* Pages 8-10. <http://worldcat.org/isbn/0160362830>
- Khan, M. M., S.A. Ansari, D. Pradhan, M.O. Ansari, D.H. Han, J. Lee, M.H. Cho. 2014. Band gap engineered TiO₂ nanoparticles for visible light induced photoelectrochemical and photocatalytic studies. *J. Mater. Chem. A.* Volume 2. Pages: 637-644. <http://dx.doi.org/10.1039/C3TA14052K>
- Kim, H., S-J Lee, S.N. Amirkhanian. 2010. Effects of warm mix asphalt additives on performance properties of polymer modified asphalt binders. *Can. J. Civ. Eng.* Volume 37(1). Pages: 17-24. <https://doi.org/10.1139/L09-118>
- Kischkat, J., S. Peters, B. Gruska, M. Semtsiv, M. Chashnikova, M. Klinkmüller, O. Fedosenko, S. Machulik, A. Aleksandrova, G. Monastyrskyi, Y. Flores, W. T. Masselink. 2012. Mid-infrared optical properties of thin films of aluminum oxide, titanium dioxide, silicon dioxide, aluminum nitride, and silicon nitride. *Appl. Opt.* Volume 51. Pages: 6789-6798. <https://doi.org/10.1364/AO.51.006789>
- Kumar, Das, P., H. Baaj, N. Kringos, and S. Tighe. 2015. Coupling of oxidative ageing and moisture damage in asphalt mixtures. *Road Mater. Pavement Des.* Volume 16. Pages 265-279. <https://doi.org/10.1080/14680629.2015.1030835>



- Kumbarger, Y.S., K. Prapoorna. 2016. Understanding Aging Behaviour of Conventional Asphalt Binders Used in India. *Transportation Research Procedia*. Volume 17. Pages: 282-290. <https://doi.org/10.1016/j.trpro.2016.11.094>.
- Larsen, D., J. Alessandrini, A. Bosch, and S. Cortizo. 2009. Micro-structural and rheological characteristics of SBS-asphalt blends during their manufacturing. *Constr Build Mater*. Volume 23. Pages 2769-2774. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2009.03.008>
- Lee, S. J., S. N. Amirhanian, K. Shatanawi, K. W. Kim. 2008. Short-term aging characterization of asphalt binders using gel permeation chromatography and selected SuperPave binder tests. *Constr. Build. Mater*. Volume 22. Pages: 2220–2227. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2007.08.005>
- Li, L., C. Qian. 2009. A Lab Study of Photo-Catalytic Oxidation and Removal of Nitrogen Oxides in Vehicular Emissions and Its Fieldwork on Nanjing No. 3 Bridge of Yangtze River. *Chinese Society of Pavement Engineering*. Volume 2. Pages: 218-22. <http://www.ijprt.org.tw/index.php>
- Li, L., S. Wu, G. Liu, T. Cao, and S. Amirhanian. 2017. Effect of organo-montmorillonite nanoclay on VOCs inhibition of bitumen. Volume 146. Pages 429-435. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.04.040>
- Li, X., A. Zofka, M. Marasteanu, TR Clyne. 2006. Evaluación de los efectos del envejecimiento en campo sobre las propiedades del ligante asfáltico. *Materia de carretera. Pav. Des*. Volume 7. Pages 57-73. <https://doi.org/10.1080/14680629.2006.9690058>
- Li, X., L., Xinchao, Z. Yuhao, D. Aboelkasim, C. Yuliang, C. Zhijing, and Y. Zhanping. 2020. Homogeneity evaluation of hot in place recycling asphalt mixture Using digital image processing technique. *Journal of Cleaner Production*, In press, journal pre-proof, Available online 13, Article 120524.
- Lima, F. S. G., and L. F. M. Leite. 2003. Determination of Asphalt Cement Properties by Near Infrared Spectroscopy and Chemometrics. *Pet Sci Technol*. Volume 22. Pages 589-600. <https://doi.org/10.1081/LFT-120034193>
- Liu, B., C. J. Chen, J. Shen, X. Song. 2015. Nano-scaled Mechanical Properties of Asphalt Binders Caused by Aging. *International Symposium on Frontiers of Road and Airport Engineering*. October 26-28, Shanghai, China. <https://doi.org/10.1061/9780784414255.003>
- Liu, M., K.M. Lundsford, R.R. Davidson, C.J. Glover, J.A. Bullin. 1996. Kinetics of Carbonyl Formation in Asphalts. *Am. J. Chem, Eng*. Volume 42. Pages: 1069–1076.
- Liu, W., S. Wang, J. Zhang, J. Fan. 2015. Photocatalytic degradation of vehicle exhausts on asphalt pavement by TiO₂/rubber composite structure. *Constr. Build. Mater*. Volume 81. Pages 224-232. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.02.034>.
- Liu, X., W. Xu, Y. Pan, E. Du. 2015. Liu et al. suspect that Zhu et al. (2015) may have underestimated dissolved organic nitrogen (N) but overestimated total particulate N in wet deposition in China. *Sci. Total Environ*. Volume 520. Pages: 300-301. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.03.004>
- Malato, S., J. Blanco, D.C. Alarcón, M. Maldonado, P. Fernández- Ibáñez, W. Gernjak. 2015. Photocatalytic detoxification of water with solar energy. *Advances in Solar Energy: An Annual Review of Research and Development in Renewable Energy Technologies*. Volume 17. Pages: 130-168. <https://doi.org/10.4324/9781315793221-12>



- Marsac, P., N. Piérard, L. Porot, W. Van den bergh, J. Grenfell, V. Mouillet, S. Pouget, J. Besamusca, F. Farcas, T. Gabet, and M. Hugener. 2014. Potential and limits of FTIR Methods for reclaimed asphalt characterisation. *Mater. Struct.* Volume 47. Pages 1273-1286. <https://doi.org/10.1617/s11527-014-0248-0>
- Marwa, H., N.M. Louay, H. Dylla, S. Asadi, S. Cooper. Laboratory and field evaluation of sustainable photocatalytic asphalt Pavements. *Asphalt Paving Technology 2012, AAPT*; Austin, TX; United States; 1 April 2012 through 4 April 2012. Volume 81. Pages: 1-20.
- McGennis, R.B., S. Shuler, H.U. Bahia. 1994. Background of Superpave asphalt binder test methods. *Asphalt Institute, Federal Highway Administration*. Pages 1-99. <https://trid.trb.org/view/405226>
- Merusi, F., F. Giuliani. 2011. Rheological characterization of wax-modified asphalt binders at high service temperatures. *Mater. Struct.* Volume 44. Pages 1809–1820. <https://doi.org/10.1617/s11527-011-9739-4>
- Michalica, P., I.B. Kazatchkov, J. Stastna, L. Zanzotto. 2008. Relationship between chemical and rheological properties of two asphalts of different origins. Volume 87. Pages 3247-3253. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.05.021>
- Mikhailenko, P., G. Webber, H. Baaj. 2021. Evaluation of solvents for asphalt extraction. *Road Mater. Pavement Des.* Volume 22. Pages 1195-1206. <https://doi.org/10.1080/14680629.2019.1661277>
- Mills-Beale, J., Z. You, E. Fini, B. Zada. 2014. Aging influence on rheology properties of petroleum-based asphalt modified with biobinder. *J. Mater. Civ. Eng.* Volume 26 (2). [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0000712](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0000712)
- Monterpara, A., F. Giuliani. 1999. Control of binder content in bituminous mixes by means of an automatic apparatus, in: *Transcom '99*, Zilina, Slovakia.
- Morian, N., E. Hajj, C.J. Glover, P.E. Sebaaly. 2011. Oxidative aging of asphalt binders in hot-mix asphalt mixtures. *Transp. Res. Rec.* Volume 2207. Pages 107–116. <https://doi.org/10.3141/2207-14>
- Mothé, M.G., L.F.M. Leite, C.G. Mothé. 2008. Thermal characterization of asphalt mixtures by TG/DTG, DTA and FTIR. *J. Therm. Anal. Calorim.* Volume 93. Pages: 105-109. <https://doi.org/10.1007/s10973-007-8807-z>
- Mouillet, V., J. lamontagne, F. Durrieu, J.P. Planche, and L. Lapalu. 2018. Infrared microscopy investigation of oxidation and phase evolution in bitumen modified with polymers. *Fuel.* Volume 87. Pages 1270-1280. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.06.029>
- Murata, Y., K. Tobinai. 2002. Influence of various factors on NOx removal performance of permeable interlocking block based on photocatalysis. *J. Structure. Constr. Ing.* Volume 67. Pages 9-15. http://dx.doi.org/10.3130/aijs.67.9_2
- Naskar, M., K.S. Reddy, T.K. Chaki, MK. Divya, A.P. Deshpande. 2013. Effect of ageing on different modified bituminous binders: comparison between RTFO and radiation ageing. *Mater Struct.* Volume 46. Pages: 1227–1241. <https://doi.org/10.1617/s11527-012-9966-3>
- Nivitha, M.R., E. Prasad, J.M. Krishnan. 2016. Ageing in modified bitumen using FTIR spectroscopy. *Int. J. Pavement. Eng.* Volume. 17. Issue. 7. <https://doi.org/10.1080/10298436.2015.1007230>
- NLT-352/86 Caracterización de las mezclas bituminosas abiertas por medio del ensayo Cántabro de pérdida por desgaste.



- NLT-352/86. 1982. Caracterización de las mezclas bituminosas abiertas por medio del ensayo Cántabro de pérdida por desgaste. 12.2 Normas de Laboratorio de Transporte, España.
- Osseiran, N., and C. Lindemeier. 2018. World Health Organization: 9 out of 10 people worldwide breathe polluted air, but more countries are taking action. First WHO Global Conference on Air Pollution and Health Ginebra. Recuperado de: <https://www.who.int/news-room/detail/02-05-2018-9-out-of-10-people-worldwide-breathe-polluted-air-but-more-countries-are-taking-action>.
- Ouyang, C., S. Wang, Y. Zhang, and Y. Zhang. 2006. Improving the aging resistance of asphalt by addition of zinc dialkyldithiophosphate. *Fuel*. Volume 85. Pages 1060-1066. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2005.08.023>
- Palade, L.L., P. Attené, S. Camaro. Linear viscoelastic behavior of asphalt and asphalt-based mastic. *Rheol. Acta*. Volume 39. Pages 180-190. <https://doi.org/10.1007/s003970050018>
- Papailias, I., N. Todorova, T. Giannakopoulou, J. Yu, D. Dimotikali, C. Trapalis. 2017. Photocatalytic activity of modified g-C₃N₄/TiO₂ nanocomposites for NO_x removal. Volume 280. Pages 37-44. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.06.032>
- Partl, M.N., H. U. Bahia, F. Canestrari, C. de la Roche, H. D. Benedetto, H. Piber, D. Sybilski. 2012. Advances in Interlaboratory Testing and Evaluation of Bituminous Materials. State of the art report of the RILEM Technical Committee 206-ATB. <https://link.springer.com/book/10.1007/978-94-007-5104-0>
- Pelaez, M., N.T. Nolan, S.C. Pillai, M.K. Seery, P. Falaras, A.G. Kontos, P.S.M. Dunlop, J.W.J. Hamilton, J.A. Byrne, K. O'Shea, M.H. Entezari, D.D. Dionysiou. 2012. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalyst for environmental applications. *Appl. Catal. B*. Volume 125. Pages 331-349. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.05.036>
- Pelaez, M., P. Falaras, V. Likodimos, A.G. Kontos, A.A. de la Cruz, K. O'shea, D.D. Dionysiou. 2010. Synthesis, structural characterization and evaluation of sol-gel-based NF-TiO₂ films with visible light-photoactivation for the removal of microcystin-LR. *Appl. Catal. B*. Volume 99. Pages: 378-387. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.06.017>
- Pelizzetti, E., C. Minero. 1994. Metal oxides as photocatalyst for environmental detoxification. *J. Lang. Lit.* Volume 15. Issue 5-6. <https://doi.org/10.1080/02603599408035846>
- Petersen, J. C. 2009. A review of the fundamentals of asphalt oxidation: Chemical, physicochemical, physical property, and durability relationships. No. E-C140, TRB National Academies, Washington, DC. <https://doi.org/10.17226/23002>
- Petersen, J.C., R. Glaser. 2011. Asphalt oxidation mechanisms and the role of oxidation products on age hardening revisited. *Road Mater. Pavement Des.* Volume 12 (4). <https://doi.org/10.1080/14680629.2011.9713895>
- Piérard, N., S. Vansteenkiste, A. Vanelstraete. 2010. Effect of extraction and recovery procedure on the determination of PmB content and on the properties the recovered binder. Volume 11(1). Special Issue on asphalt technology. <https://doi.org/10.1080/14680629.2010.9690334>
- Poon, C.S., and E. Cheung. 2007. NO Removal Efficiency of Photocatalytic Paving Blocks Prepared with Recycled Materials. *Constr. Build. Mater.* Volume 21. Pages 1746-1753. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2006.05.018>



- Porot, L., P. Eduard. 2016. Addressing asphalt binder aging through the viscous to elastic transition. In: Proceedings of the ISAP symposium 2016, Jackson Hole
- Poulikako, L. D., S. dos Santos, M. Bueno, S. Kuentzel, M. Hugener, M.N.Partl. 2014. Influence of short- and long-term aging on chemical, microstructural and macro-mechanical properties of recycled asphalt mixtures. *Constr. Build. Mater.* Volume 51. Pages 414-423. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.11.004>
- Ranjan, S., C. Ramalingam. 2016. Titanium dioxide nanoparticles induce bacterial membrane rupture by reactive oxygen species generation. *Environ Chem Lett.* Volume 14. Pages: 487-494. <https://doi.org/10.1007/s10311-016-0586-y>
- Ranjith, R., J. Venkatesan., and V. Krishnakumar. 2019. Fabrication of Cds-PbWO₄ nanocomposite to improve the photocatalytic degradation efficiency of methylene blue under visible light irradiation. *J Phys. Chem. Solids.* Volume 129. Pages 261-269. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2019.01.015>
- Riveros, H.G., E. Cabrera, P. Ovalle. 2002. Vehicle inspection and maintenance, and air pollution in Mexico City. *Transportation Research Part D: Transport and Environment.* Volume 7 (1). Pages 73-80. [https://doi.org/10.1016/S1361-9209\(01\)00010-4](https://doi.org/10.1016/S1361-9209(01)00010-4).
- Rocha, F.S., J. Anderson, C. Gomes, S.K. Lunardi, G. S. Patience. 2018. Experimental methods in chemical engineering: Ultraviolet visible spectroscopy—UV-Vis. *J. Chem. Soc.* Volume 96 (12). Pages: 2512-2517. <https://doi.org/10.1002/cjce.23344>
- Rocha, S., I., C. Ferreira, E.F. Freitas, J.O. Carneiro, F. Fernandes, S. Landi, Júnior, M.F. Costa. 2018. Assessment of photocatalytic, superhydrophobic and self-cleaning properties on hot mix asphalts coated with TiO₂ and/or ZnO aqueous solutions. *Constr. Build. Mater.* Volume 166. Pages: 36-44. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.01.106>
- Rocha, S., I., C. Ferreira, E.F. Freitas, J.O. Carneiro, F. Fernandes, S. Landi, M.F. Junior. 2018. Assessment of photocatalytic, superhydrophobic and self-cleaning properties on hot mix asphalts coated with TiO₂ and/or ZnO aqueous solutions. *Constr. Build. Mater.* Volume 166. Pages: 36-44. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.01.106>
- Roman, C., M. García-Morales. 2017. Linear rheology of bituminous mastics modified with various polyolefin: a comparative study with their source binders. *Mater Struct.* Volume 50. <https://doi.org/10.1617/s11527-016-0953-y>
- Romero, M., J. Blanco, B. Sánchez, A. Vidal, S. Malato, A. I. Cardona, E. Garcia. 1999. Solar Photocatalytic Degradation of Water and Air Pollutants: Challenges and Perspectives. *Sol. Energy.* Volume 66 (2). Pages 169-182. [https://doi.org/10.1016/S0038-092X\(98\)00120-0](https://doi.org/10.1016/S0038-092X(98)00120-0).
- Schmitt, M., H. Dylla, M. Hassan, L. Mohammad, T. Rupnow, and E. Wright. 2011. Impact of mixed nitrogen dioxide (NO₂) and nitrogen oxide (NO) gases on titanium dioxide photodegradation of NO_x. *Proc., 1st Congress of the Transportation and Development Institute, ASCE, Reston, VA.* Pages 731-740. [https://doi.org/10.1061/41167\(398\)70](https://doi.org/10.1061/41167(398)70)
- Secretaria del medio ambiente: CD. México. 2018. Workshop for the Evaluation of the Proaire 2011-2020 and identification of strategies to improve the air quality of México city. Pages 41-51.



- Seo, D., T.S. Yun. NO_x removal rate of photocatalytic cementitious materials with TiO₂ in wet condition. *Build. Environ.* Volume 112. Pages 233-240. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2016.11.037>
- Shakeel, K., A. Zunaira, S. Sammia, A. Ishwa, R. Komal, S. Mudassir, and F. Urooj. 2019. Synthesis of TiO₂/Graphene oxide nanocomposites for their enhanced photocatalytic activity against methylene blue dye and ciprofloxacin. *Composites Part B: Engineering.* Volume 175. Pages 107-120. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107120>
- Shen, S., M. Burton, B. Jobson, L. Haselbach. 2012. Pervious concrete with titanium dioxide as a photocatalyst compound for a greener urban road Environment. *Constr. Build. Mater.* Volume 35. Pages 874-883. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.04.097>.
- Shenoy, A., 2001. Refinement of the Superpave Specification Parameter for Performance Grading of Asphalt. *J. Transp. Eng. Part. A. Syst.* Volume 127. Issue 5. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-947X\(2001\)127:5\(357\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-947X(2001)127:5(357))
- Shenoy, A., 2004. High Temperature performance grading of asphalts through a specification criterion that could capture field performance. *J. Transp. Eng. Part. A. Syst.* Volume 130 (1). [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-947X\(2004\)130:1\(132\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-947X(2004)130:1(132))
- Sikkema, J.K., S.K. Ong, and J.E. Alleman. 2015. Photocatalytic concrete pavements: laboratory investigation of NO oxidation rate under varied environmental conditions. *Constr. Build. Mat.* Volume 100. Pages 305-314.
- Síntesis de soluciones de nanocristales de germanio que demuestran el confinamiento cuántico. 1998. Solution Synthesis of Germanium Nanocrystals Demonstrating Quantum Confinement. *Chem. Mater.* Volume 10. Pages: 22-24. <https://doi.org/10.1021/cm970576w>
- Siris, R., J. Boudaden, A. Klumpp. 2017. Photoelectrochemical nitrate sensor utilizing Cu/Pd nanoparticles on TiO₂-nanoparticles carrier: Combination of catalytic and photocatalytic mechanism, *IEEE SENSORS*. Pages 1-3. <https://doi:10.1109/ICSENS.2017.8234250>.
- Smith, B. 2011. *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, 2nd Edition, CRC Press, Taylor and Francis Group LL, Second Edition.
- Soane, H., T. Blomberg, T. Pellinen, and O.V. Laukkanen. 2013. The multiple stress creep-recovery test: a detailed analysis of repeatability and reproducibility. Volume 14. Pages 2-11. <https://doi.org/10.1080/14680629.2013.774742>
- Sönmezoğlu S., S. Akın. 2013. Current transport mechanism of antimony-doped TiO₂ nanoparticles based on MOS device. *Sens. Actuator A Phys.* Volume 199, Pages 18-23, <https://doi.org/10.1016/j.sna.2013.04.037>
- Staub de Melo. J.V., G. Trichês. 2012. Evaluation of the influence of environmental conditions on the efficiency of photocatalytic coatings in the degradation of nitrogen oxides (NO_x). *Build. Environ.* Volume 49. Pages 117-123. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2011.09.016>
- Staub de Melo. J.V., G. Trichês. 2017. Evaluation of properties and fatigue life estimation of asphalt mixture modified by organophilic nanoclay. *Constr. Build. Mater.* Volume 140. Pages 363-373. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.02.143>
- Strini, A., S Cassese, L. Schiavi. 2005. Measurement of benzene, toluene, ethylbenzene and o-xylene, gas phase photodegradation by titanium dioxide dispersed in cementitious 35 materials using a mixed flow reactor. *Appl. Catal. B.* Volume 61. Pages: 90-97. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.04.00>



- Sun, C., H. Liab, L. Chen. 2012. Nanostructured ceria-based materials: synthesis, properties, and applications. *Energy Environ. Sci.* Volume 5. Pages. 8475-8505. <https://doi.org/10.1039/C2EE22310D>
- Suttiponparnit, K., J. Jingkun, S. Manoranjan, S. Sirikalaya, C. Tawatchai, B. Pratim. 2011. Role of Surface Area, Primary Particle Size, and Crystal Phase on Titanium Dioxide Nanoparticle Dispersion Properties. *Nanoscale Res. Lett.* Volume 6. Page 27. <https://doi.org/10.1007/s11671-010-9772-1>
- Sybilski, D. 1993. Non-Newtonian viscosity of polymer-modified bitumens. *Mater Struct.* Volume 26. Pages 15–23. <https://doi.org/10.1007/BF02472233>
- Sybilski, D. 1996. Zero-Shear Viscosity of Bituminous Binder and Its Relation to Bituminous Mixture's Rutting Resistance. *Transp. Res Rec.* Volume 1535. Pages 15-21. <https://doi.org/10.1177/0361198196153500103>
- Tang, B., X. Liu, W. Huang, X. Cao. 2017. Preparation of La-doped nanometer TiO₂ and its application for NO removal on asphalt concrete. *Road Mater. Pavement Des.* Volume 18. Pages 43-53. <https://doi.org/10.1080/14680629.2017.1329860>
- Taylor, R., E. Harrigan, V. Aurilio, B. Chollar. 1998. Rheological and structural analysis of recovered asphalt binders from the FHWA ALF rutting and fatigue experiments, Part III FTIR spectral analysis. In *Proc., Abstracts of Papers of the American Chemical Society*. Washington, DC: American Chemical Society.
- Toma, F., L. Berger, D. Jacquet, D. Wicky, I. Villaluenga, Y. Miguel, J. Lindelov. 2009. Comparative study on the photocatalytic behavior of titanium oxide thermal sprayed coating from powders and suspensions. *Surf. Coat. Technol.* Volume 203(15). Pages 2150–2156. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.10.022>
- Traxler, R. N., H.E. Schweyer, J.W. Romberg. 1944. Rheological Properties of Asphalt. *Industrial & Engineering Chemistry.* Volume 36. Pages 823-829.
- Tuomela, S., R. Autio, T. Buerki-Thurnherr, O. Arslan, A. Kunzmann, B. Andersson-Willman, P. Wick, S. Mathur, A. Scheynius, H. F. Krug, B. Fadeel, R. Lahesmaa. 2013. Gene Expression Profiling of Immune-Competent Human Cells Exposed to Engineered Zinc Oxide or Titanium Dioxide Nanoparticles. *Plos One.* 10.1371/journal.pone.0068415
- Tuset., S. 2019. Condorchem Envitech: Caso Volkswagen. Emisiones de óxidos de nitrógeno (NO_x). Barcelona, España. <https://blog.condorchem.com/caso-volkswagen-emisiones-de-oxidos-de-nitrogeno-nox/>
- UNE. 2008. Mezclas bituminosas. Métodos de ensayo para mezclas bituminosas en caliente. Parte 22: Ensayo de rodadura. UNE-EN 12697-22:2008+A1:2008. Madrid, España.
- UNE-EN 12697-22:2008+A1:2008. Mezclas bituminosas. Métodos de ensayo para mezclas bituminosas en caliente. Parte 22: Ensayo de rodadura.
- United States Environmental Protection Agency (EPAa). 2010. Part II: Environmental Protection Agency Primary National Ambient Air Quality Standard for Sulfur Dioxide; Final Rule, Volume 75. Pages 35520-35603, June 22.
- United States Environmental Protection Agency (EPAb). 2010. Proposal to Revise the National Ambient Air Quality Standards for Ground-level Ozone. www.epa.gov/ozonepollution/pdfs/20100106present.pdf. Accessed July 2.



- Velasco, E., C. Marquez, E. Bueno, R. M. Bernabe, A. Sanchez, O. Fentanes, H. Wohrnschimmel, B. Cardenas, A. Kamilla, S. Wakamatsu, L. T. Molina. 2008. Vertical distribution of ozone and VOCs in the low boundary layer of Mexico City. *Atmos. Chem. Phys.* Volume 8. Pages 3061-3079. <https://doi.org/10.5194/acp-8-3061-2008>
- Venkatasubbu, G., S. Ramasamy, V. Ramakrishnan, J. Kumar. 2013. Folate targeted PEGylated titanium dioxide nanoparticles as a nanocarrier for targeted paclitaxel drug delivery. *Adv. Powder Technol.* Volume 24. Pages 947-954. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2013.01.008>.
- Villabona, E.G., J.P. López, J.A. Pedraza, E. Pérez, O. Meza. 2015. Screening of factors influencing the photocatalytic activity of TiO₂: Ln (Ln= La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu and Gd) in the degradation of dyes. *Comput. Mater. Sci.* Volume 107. Pages 48-53. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2015.05.014>
- Visscher, J., A. Vanelstraete. 2004. Practical test methods for measuring the zero shear viscosity of bituminous binders. *Mat. Struct.* Volume 37. Pages 360–364. <https://doi.org/10.1007/BF02481684>
- Wang, H., A. Rogach. 2014. Hierarchical SnO₂ nanostructures: recent advances in design, synthesis, and applications. *Chem. Mater.* Volume 26, Pages 123-133. <https://doi.org/10.1021/cm4018248>
- Wang, H., L. Zhang, Z. Chen, J. Hu, S. Li, Z. Wang, J. Liu, X. Wang. 2014. Semiconductor heterojunction photocatalysts: design, construction, and photocatalytic performances. *Chem. Soc. Rev.* Volume 43. Pages 5234-5244. <https://doi.org/10.1039/C4CS00126E>
- Wang, P., Z. Dong, Y. Tan, and Z. Liu. 2015. Investigating the Interactions of the Saturate, Aromatic, Resin, and Asphaltene Four Fractions in Asphalt Binders by Molecular Simulations. *J. Am. Chem. Soc. Energy Fuels.* Volume 29. Pages 112-121. <https://doi.org/10.1021/ef502172n>
- Wang, T., D. Shen, T. Xu, and R. Jiang. 2017. Photocatalytic degradation properties of V-doped TiO₂ to automobile exhaust. *Sci. Total Environ.* Volume 586. Pages 347–354. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.02.021>.
- Watson, D.E. 2003. Updated Review of Stone Matrix Asphalt and Superpave Projects. *Transp. Res. Rec.* Volume 1832(1). Pages: 217-223. <https://doi.org/10.3141/1832-26>
- Wei, W., D. Liu, Z. Wei, and Y. Zhu. 2017. Short-range p–p stacking assembly on P25 TiO₂ nanoparticle for enhanced visible-light photocatalysis. *American Chemical Society ACS Catal.* Volume 7. Pages 652-663. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b03064>
- Wenjun, J., Y. Liu, J. Wang, M. Zhang, W. Luo, and Y. Zhu. 2015. Separation-Free Polyaniline/TiO₂ 3D Hydrogel with High Photocatalytic Activity. *Advanced Materials Interfaces.* Volume 3. Pages 313-320. <https://doi.org/10.1002/admi.201500502>
- White, G. 2016. Grading highly modified binders by multiple stress creep recovery. *Road Mater. Pavement Des.* Volume 18. Pages 1332-1337. <https://doi.org/10.1080/14680629.2016.1212730>
- Woo, W. J., N. Prapaitrakul, A. Chowdhury, C.J. Glover. 2008. Asphalt Binder Oxidative Hardening in Minnesota and Texas Pavements as a Function of Depth Below the Surface. *Transportation Research Board 87th Annual Meeting*, Washington DC, United State.



- World Health Organization (WHO). 1989. In Environmental Health Criteria, DDT and its Derivatives in Environmental Effects. World Health Organization, Geneva. Pages 83–85. <https://stg-wedocs.unep.org/bitstream/handle/20.500.11822/29274/EHC9DDT.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- World Health Organization. 2016. Ambient air pollution: A global assessment of exposure and burden of disease. World Health Organization (WHO). Pages 23-37
- Wu, B., D. Liu, S. Mubeen, T.T. Chuong, M. Moskovits, G. D. Stucky. 2016. Anisotropic Growth of TiO₂ onto Gold Nanorods for Plasmon-Enhanced Hydrogen Production from Water Reduction. *J. Am. Chem. Soc.* Volume 138 (4). Pages: 1114-1117. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b11341>
- Wu, S., P. Ling, I. Mo, Y. Chen, and G. Zhu. 2009. Influence of aging on the evolution of structure, morphology and rheology of base and SBS modified bitumen. *Constr. Build. Mater.* Volume 23. Pages 1005-1010. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2008.05.004>
- Xiangdao, H., Lv. Songtao, C. Zheng, X. Feipeng. 2018. Applications of Fourier transform infrared spectroscopy technologies on asphalt Materials. *Measurement.* Volume 121. Pages 304-316. <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2018.03.001>
- Xiaohu, L, U. Isacsson. 1998. Chemical and rheological of ageing properties of SBS polymer modified bitumens. *Fuel.* Volume 77. Pages 961-972. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(97\)00283-4](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(97)00283-4)
- Xiaohu, L, U. Isacsson. 2002. Effect of ageing on bitumen chemistry and rheology. *Constr. Build. Mater.* Volume 16. Pages 15-22. [https://doi.org/10.1016/S0950-0618\(01\)00033-2](https://doi.org/10.1016/S0950-0618(01)00033-2)
- Xiaoyu, Y., T. Boming, W. Tao, and C. Xuejuan. 2019. g-C₃N₄/TiO₂ Composite Photocatalyst and Its Application to Asphalt for NO Removal. *J. Mater. Civ. Eng.* Volume 31 (8). [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0002763](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0002763)
- Xiong, H., H Yildirim, E. V. Shevchenko, V. B. Prakapenka, B. Koo, M. D. Slater, M. Balasubramanian, S.K. R. S. Sankaranarayanan, J. P. Greeley, S. Tepavcevic, N. M. Dimitrijevic, P. Podsiadlo, C. S. Johnson, T. Rajh. 2012. Self-Improving Anode for Lithium-Ion Batteries Based on Amorphous to Cubic Phase Transition in TiO₂ Nanotubes. *J. Phys. Chem.* Volume 116 (4). Pages: 3181–3187. <https://doi.org/10.1021/jp210793u>
- Xu, G., H. Wang. 2016. Study of cohesion and adhesion properties of asphalt concrete with molecular dynamics simulation. *Comput. Mater. Sci.* Volume 112, Part A. Pages 161-169. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2015.10.024>.
- Xu, T., and X. Huang. 2010. A TH-FTIR investigation into smoke suppression mechanism of magnesium hydroxide in asphalt combustion process. *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* Volume 87. Pages 217-223. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2009.12.008>
- Xu, T., X., and Huang. 2010. Study on combustion mechanism of asphalt binder by using TG-FTIR technique. *Fuel.* Volume 89. Pages 2185-2190. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.01.012>
- Xu, X., H. Guo, X. Wang, M. Zhang, Z. Wang, and B. Yang. 2019. Physical properties and anti-aging characteristics of asphalt modified with nano-zinc oxide powder. *Constr. Build. Mater.* Volume 224. Pages 732-742. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.07.097>



- Yang, X., R. Liu, C. Du, P. Dai, Z. Zheng, D. Wang. 2014. Improving Hematite-based Photoelectrochemical Water Splitting with Ultrathin TiO₂ by Atomic Layer Deposition. *ACS Appl. Mater. & Interfaces*. Volume 6 (15). Pages 12005-12011. <https://doi.org/10.1021/am500948t>
- Yang, X., W. Chen, J. Huang. 2015. Rapid degradation of methylene blue in a novel heterogeneous Fe₃O₄@rGO@TiO₂-catalyzed Photo-Fenton system. *Sci. Rep.* Volume 10632. <https://doi.org/10.1038/srep10632>
- Yao, H., D. Qingli, Y. Zhanping. 2015. Fourier Transform Infrared Spectroscopy characterization of aging-related properties of original and nano-modified asphalt binders. *Constr. Build. Mater.* Volume 101. Pages: 1078 – 1087. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.10.085>
- Yu, J., J. Low, W. Xiao, P. Zhou, M. Jaroniec. 2014. Enhanced photocatalytic CO₂-reduction activity of anatase TiO₂ by coexposed and facets. *J. Am. Chem. Soc.* Volume 136. Pages 8839-8842. <https://doi.org/10.1021/ja5044787>
- Yu, J., W. Li, and L. Li. 2017. Effects of Nano-titanium Dioxide on Asphalt Aging Performance. *Journal of Chongqing Jiaotong University*. Volume 10. http://en.cnki.com.cn/Article_en/CJFDTotal-CQJT201710005.htm
- Yu, Q., H. Brouwers. 2009. Indoor air purification using heterogeneous photocatalytic oxidation. Part I: Experimental study. *Appl. Catal. B*. Volume 92. Pages 454–461. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.09.004>
- Zhang, F., J. Yu, and J. Han. 2011. Effects of thermal oxidative ageing on dynamic viscosity, TG/DTG, DTA and FTIR of SBS and SBS/sulfur-modified asphalts. *Constr. Build. Mater.* Volume 25. Pages 129-137. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.06.048>
- Zhang, WG., YX Zhang, ZR Jia, F. Wang, L. Ding. 2019. Test method and material design of asphalt mixture with the function of photocatalytic decomposition of automobile exhaust. *Constr. Build. Mater.* Volume 215. Pages 298-309. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.04.196>
- Zhang, Z., Y. Ma, X. Bu, X. 2018. Facile one-step synthesis of TiO₂/Ag/SnO₂ ternary heterostructures with enhanced visible light photocatalytic activity. *Sci Rep.* Volume 8. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-28832-w>
- Zhao, J., Yang X. 2003. Photocatalytic oxidation of indoor air purification: A literature review. *Build Environ.* Volume 38. Pages 645–654. [https://doi.org/10.1016/S0360-1323\(02\)00212-3](https://doi.org/10.1016/S0360-1323(02)00212-3)
- Zhou P., J. Yu, M. Jaroniec. 2014. All-solid-state Z-scheme photocatalytic systems. *Adv. Mater.* Volume 26. Pages 4920-4935. <https://doi.org/10.1002/adma.201400288>
- Zorn, M.E., D.T. Tompkins, W.A. Zeltner, W.A. M.A. Anderson. 2000. Catalytic and photocatalytic oxidation of ethylene on titania-based thin-films. *Environ. Sci. Technol.* Vol. Volume 34. Pages 5206-5210. <https://doi.org/10.1021/es991250m>