



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

**EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO A FATIGA EN CEMENTOS
ASFÁLTICOS MODIFICADOS CON DIÓXIDO DE TITANIO**

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

PRESENTA:
JAVIER VALENZUELA HERNÁNDEZ

TUTOR PRINCIPAL
DRA. ALEXANDRA OSSA LÓPEZ
INSTITUTO DE INGENIERÍA UNAM

CIUDAD UNIVERSITARIA, CIUDAD DE MÉXICO, JUNIO 2023



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. Rigoberto Rivera Constantino

Secretario: Dr. Osvaldo Flores Castrellón

Vocal 1: Dra. Alexandra Ossa López

Vocal 2: Dr. Mario Flores Guzmán

Vocal 3: Dra. Maribel Trujillo Valladolid

Lugar o lugares donde se realizó la tesis:

Instituto de Ingeniería UNAM, Laboratorio de Vías Terrestres.
Ciudad Universitaria, CDMX.

TUTOR DE TESIS:

Dra. Alexandra Ossa López

FIRMA

Resumen

La contaminación del aire en las zonas urbanas es actualmente uno de los problemas de mayor preocupación a nivel mundial. Por lo anterior, se han buscado distintas alternativas para mitigar este problema, como la implementación de programas que restringen la circulación de algunos vehículos en ciertos días de la semana, el uso de combustibles de origen vegetal y el uso de vehículos híbridos. Sin embargo, la implementación de estas medidas no ha sido suficiente para lograr una calidad de aire adecuada. Según la Organización Mundial de la Salud, en el año 2012, el 11.6 % de las muertes en todo el mundo, tuvieron una relación con la exposición a aire contaminado.

Ante esta situación, distintas investigaciones relacionadas con la limpieza del aire contaminado han evaluado el uso de agentes fotocatalizadores como el dióxido de titanio (TiO_2), el cual es un compuesto de origen natural que es capaz de llevar a cabo la fotocatalisis, proceso que consiste en convertir algunas partículas contaminantes tales como los óxidos de nitrógeno presentes en el aire en partículas inocuas. El TiO_2 se ha utilizado para la modificación de cementos asfálticos que se usan en la construcción de pavimentos fotocatalíticos, los cuales funcionan como un elemento purificador de aire, reduciendo la cantidad de partículas contaminantes, ya que las transforma en partículas inocuas, mediante un proceso fotoquímico. Este proceso ocurre debido a la exposición a los rayos UV, presentes en la luz solar y a la presencia de un agente oxidante, en este caso es el oxígeno.

Por otro lado, una de las principales fallas que se presentan en los pavimentos flexibles es el fenómeno de fatiga de las capas asfálticas, el cual es efecto de las cargas del tránsito y la rigidización del cemento asfáltico por el fenómeno de envejecimiento, esto se traduce en la reducción del rendimiento mecánico y la vida útil, siendo el cemento asfáltico el elemento más crítico para resistir el daño por fatiga, ya que una de sus principales funciones es ser un elemento cementante manteniendo unidos los agregados pétreos. Distintas investigaciones se han enfocado en el estudio del fenómeno de fatiga en cementos asfálticos, sin embargo, la información es limitada respecto a los cementos asfálticos modificados con dióxido de titanio, por lo tanto, es importante estudiarlos.

Ante este panorama, este trabajo estudia el comportamiento a fatiga y el comportamiento químico en función del envejecimiento de cementos asfálticos modificados con TiO_2 , con diferentes porcentajes (3, 5 y 7 % respecto al peso del cemento asfáltico). Para evaluar estos comportamientos, los cementos asfálticos modificados con TiO_2 , fueron sometidos a un proceso de envejecimiento a corto plazo mediante el Horno Rotatorio de Película Delgada (RTFO) y a largo plazo mediante la Vasija de Envejecimiento a Presión (PAV). El comportamiento a fatiga se evaluó mediante la prueba de Barrido de Amplitud Lineal (LAS)

en un reómetro de corte dinámico (DSR) y el comportamiento químico se analizó mediante el uso de Espectrometría Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).

Los resultados mostraron que los cementos asfálticos con 3 y 5% de TiO_2 mantienen un comportamiento a fatiga muy similar respecto al cemento asfáltico convencional, sin embargo, el cemento asfáltico con 7% de TiO_2 presentó ligeramente un mejor comportamiento ante el fenómeno de fatiga, mejoramiento que se consideró poco relevante. Con esto se demostró que la adición del TiO_2 no modifica el comportamiento a fatiga de los cementos asfálticos. Respecto al comportamiento químico, favorece el retraso de la aparición del proceso de oxidación, debido a las propiedades antienviejamiento del dióxido de titanio.

Abstract

Air pollution in urban areas is currently one of the problems of greatest concern worldwide. As a result, various alternatives have been sought to mitigate this problem, such as the implementation of programs that restrict the circulation of certain vehicles on certain days of the week, the use of plant-based fuels, and the use of hybrid vehicles. However, the implementation of these measures has not been sufficient to achieve adequate air quality. According to the World Health Organization, in 2012, 11.6% of deaths worldwide were related to exposure to polluted air.

In view of this situation, different research related to the cleaning of polluted air has evaluated the use of photocatalytic agents such as titanium dioxide (TiO_2), which is a naturally occurring compound that is capable of performing photocatalysis, a process that consists of converting some pollutant particles such as nitrogen oxides present in the air into harmless particles. TiO_2 has been used for the modification of asphalt cements used in the construction of photocatalytic pavements, which function as an air purifying element, reducing the amount of polluting particles by transforming them into harmless particles through a photochemical process. This process occurs due to the exposure to UV rays present in sunlight and the presence of an oxidizing agent, which in this case is oxygen.

On the other hand, one of the main failures that occur in flexible pavements is the fatigue phenomenon of the asphalt layers, which is the effect of traffic loads and the stiffening of the asphalt cement due to the aging phenomenon, which results in the reduction of mechanical performance and useful life, being the asphalt cement the most critical element to resist fatigue damage, since one of its main functions is to be a cementing element holding together the stone aggregates. Different researches have focused on the study of fatigue phenomena in asphalt cements, however, the information is limited with respect to titanium dioxide modified asphalt cements, therefore, it is important to study them.

In view of this situation, this work studies the fatigue and chemical behavior as a function of aging of asphalt cements modified with TiO_2 , with different percentages (3, 5 and 7 % with respect to the weight of the asphalt cement). To evaluate these behaviors, the TiO_2 -modified asphalt cements were subjected to a short-term aging process using the Rotary Thin Film Oven (RTFO) and a long-term aging process using the Pressure Aging Vessel (PAV). Fatigue behavior was evaluated by Linear Amplitude Scanning (LAS) test on a Dynamic Shear Rheometer (DSR) and chemical behavior was analyzed using Fourier Transform Infrared Spectrometry (FTIR).

The results showed that the asphalt cements with 3 and 5% TiO_2 maintained a very similar fatigue behavior with respect to conventional asphalt cement; however, the asphalt cement

with 7% TiO₂ showed slightly better fatigue behavior, an improvement that was considered not very relevant. This showed that the addition of TiO₂ does not affect the fatigue behavior of asphalt cements. Regarding the chemical behavior, it favors the delay of the appearance of the oxidation process, due to the anti-aging properties of titanium dioxide.

Dedicatoria

Para Dios, por permitirme llegar hasta aquí y demostrarme lo hermosa que es la vida y lo justa que puede llegar a ser. El amor de Dios y su bondad no tienen fin, siempre me ha permitido sonreír ante todos mis logros.

Para ti papá, por siempre apoyarme y aconsejarme en todas mis decisiones y cosas que hago, han pasado tantos años desde que nací, y desde aquel momento, incluso antes, ya estabas buscando de todas las maneras posibles ofrecerme lo mejor, has trabajado duro para poderme dar todo en la vida, gracias por tu amor infinito e incondicional, te admiro como nunca he admirado a nadie, gracias por siempre confiar y creer en mí, por siempre estar para mí. Fuiste, eres y serás por siempre mi mejor amigo. Este logro no sólo es mío, también es tuyo.

Para mis abuelitas, Socorro y Aurora, no me alcanzarían las palabras para agradecerles y explicarles lo que significan para mí, gracias por tanto amor y apoyo incondicional.

Para mi mamá, mi familia y todas las personas que han creído en mí. Cada momento vivido durante esta etapa de formación profesional ha sido único. Trabajo, constancia y humildad, son claves importantes para lograr llegar a la meta.

Agradecimientos

Quiero agradecer primero a mi tutora, la Dra. Alexandra Ossa López, por su valioso apoyo e importancia en el desarrollo de esta investigación. Me encuentro muy orgulloso por haber podido desarrollar este trabajo bajo su tutoría, ha sido un honor.

A mis sinodales, la Dra. Maribel Trujillo Valladolid, el Dr. Mario Flores Guzmán, el Dr. Rigoberto Rivera Constantino y el Dr. Osvaldo Flores Castrellón, por aceptar ser parte de este trabajo de investigación, y aportar sus conocimientos y experiencias para mejorar y enriquecer dicho documento.

Un sincero agradecimiento a las instituciones que me brindaron el apoyo económico para llevar a cabo esta investigación: el Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT) y el Instituto de Ingeniería de la UNAM.

Un agradecimiento especial al Instituto de Ingeniería de la UNAM, por abrirme sus puertas y permitirme desarrollar esta tesis en sus instalaciones. Quiero hacer una mención especial al laboratorio de Vías Terrestres y todo su equipo de laboratoristas: Don Francisco, Santiago, Roberto, Joel y Alejandro, gracias por haberme apoyado en todo momento desde el primer día que llegué, gracias por su orientación y amistad durante todo este tiempo. A mis amigos del Instituto de Ingeniería, Juan Carlos, Juan Sebastián y en especial a Maribel y Daniel, gracias por el apoyo y consejos.

Al laboratorio de Ingeniería ambiental, del Instituto de Ingeniería de la UNAM, en especial a la Dra. Susana Saval por haberme permitido el acceso a sus instalaciones y a la Mtra. Diana García, por haberme apoyado a realizar algunas pruebas a los cementos asfálticos.

ÍNDICE

RESUMEN	III
ABSTRACT	V
DEDICATORIA	VII
AGRADECIMIENTOS	VIII
LISTA DE FIGURAS	XI
LISTA DE TABLAS	XV
CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN	17
1.1 OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN	20
<i>OBJETIVO GENERAL</i>	20
<i>ALCANCES</i>	20
CAPÍTULO II. ANTECEDENTES	21
2.1 EL FENÓMENO DE FATIGA EN EL CAMPO DE LOS PAVIMENTOS ASFÁLTICOS	21
2.1.1 ENSAYOS PARA LA EVALUACIÓN DEL FENÓMENO DE FATIGA EN CEMENTOS ASFÁLTICOS	22
2.1.1.1 PRUEBA DE BARRIDO DE TIEMPO.....	22
2.1.1.2 PRUEBA DE RECUPERACIÓN ELÁSTICA A DIFERENTES ESFUERZOS (<i>MULTIPLE STRESS CREEP RECOVERY, MSCR</i>)	28
2.1.1.3 PRUEBA DE TENSIÓN CON MUESCAS DE DOBLE FILO (<i>DOUBLE EDGED NOTCHED TENSION, DENT</i>)	¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.
2.1.1.4 BARRIDO DE AMPLITUD LINEAL (<i>LINEAR AMPLITUDE SWEEP, LAS</i>).....	32
2.1.2 MECANISMOS DE FATIGA EN LIGANTES ASFÁLTICOS	36
2.2 CALIDAD DEL AIRE	38
2.2.1 MECANISMO FOTOCATALÍTICO	39
2.2.2 DIÓXIDO DE TITANIO	41
2.3 CEMENTO ASFÁLTICO	44
2.3.1 MODIFICACIÓN DEL CEMENTO ASFÁLTICO.....	46
2.3.2 ENVEJECIMIENTO EN CEMENTOS ASFÁLTICOS	48
2.3.2.1 HORNO ROTATORIO DE PELÍCULA DELGADA (<i>ROLLING THIN FILM OVEN, RTFO</i>).....	48
2.3.2.2 VASIJA DE ENVEJECIMIENTO A PRESIÓN (<i>PRESSURE AGING VESSEL, PAV</i>)	50
2.4 CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA Y QUÍMICA DEL CEMENTO ASFÁLTICO	51
2.4.1 DETERMINACIÓN DEL GRADO DE DESEMPEÑO (<i>PG</i>)	51
2.4.2 ESPECTROMETRÍA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (<i>FTIR</i>).....	56
CAPÍTULO III. METODOLOGÍA	63
3.1 INTRODUCCIÓN	63
3.2 MATERIALES	64

3.2.1 CEMENTO ASFÁLTICO.....	64
3.2.2 DIÓXIDO DE TITANIO	64
3.3 MODIFICACIÓN DEL CEMENTO ASFÁLTICO	66
3.4 ENVEJECIMIENTO DEL CEMENTO ASFÁLTICO	67
3.4.1 HORNO ROTATORIO DE PELÍCULA DELGADA (RTFO)	67
3.4.2 VASIJAS DE ENVEJECIMIENTO A PRESIÓN (PAV)	69
3.5 DETERMINACIÓN DEL GRADO DE DESEMPEÑO (PG)	71
3.6 ESPECTROMETRÍA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER	72
3.7 BARRIDO DE AMPLITUD LINEAL (LAS)	74
3.7.1 FABRICACIÓN DE ESPECÍMENES	74
3.7.2 PROCEDIMIENTO DE ENSAYO.....	74
CAPÍTULO IV. PRESENTACIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	76
4.1 CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA Y QUÍMICA DE LOS CEMENTOS ASFÁLTICOS	76
4.1.1 DETERMINACIÓN DEL GRADO DE DESEMPEÑO (PG)	76
4.1.2 PRUEBA DE ANÁLISIS INFRARROJO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	76
4.2 EVALUACIÓN DEL FENÓMENO DE FATIGA POR MEDIO DEL BARRIDO DE AMPLITUD LINEAL (LAS)	82
CAPÍTULO V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	93
5.1 CONCLUSIONES	93
5.2 RECOMENDACIONES	94
REFERENCIAS.....	95

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Respuesta típica durante el modo de tensión controlada (Wang et al., 2016)

Figura 2.2 Respuesta típica durante el modo de desplazamiento controlado (Wang et al., 2016)

Figura 2.3 Definición de la falla, basada en la reducción de la rigidez (a) CD-TS y (b) CS-TS (Wang et al., 2016)

Figura 2.4 Definición de la falla, basada en $\text{Máx } S \times N$ (a) CD-TS (b) CS-TS (Wang et al., 2016)

Figura 2.5 Definición de la falla, basada en el ángulo de fase máximo (a) CD-TS (b) CS-TS (Wang et al., 2016)

Figura 2.6 Representación del enfoque de energía disipada en la prueba CD-TS (a) energía disipada por ciclo de carga (b) energía disipada acumulada (c) relación de energía disipada (DER) (Wang et al., 2016)

Figura 2.7 Representación del enfoque de energía disipada en la prueba CD-TS (a) energía disipada por ciclo de carga (b) energía disipada acumulada (c) relación de energía disipada (DER) (Wang et al., 2016)

Figura 2.8 Representación de la definición de falla basada en el enfoque RDEC (a) CS-TS (b) CD-TS (Wang et al., 2016)

Figura 2.9 Respuesta a la deformación de un cemento asfáltico PG 70-22 a 3.2 kPa y 70°C (Liu et al., 2021)

Figura 2.10 Intensidad de daño contra $|G^*| \cdot \text{sen } \delta$ (Binti y Giustozzi, 2022)

Figura 2.11 Deformación cortante efectiva contra esfuerzo cortante efectivo (Binti y Giustozzi, 2022)

Figura 2.12 Deformación cortante aplicada contra parámetro de vida a la fatiga (Binti y Giustozzi, 2022)

Figura 2.13 Diferencia entre fatiga y deformación permanente (Di Benedetto et al., 2004)

Figura 2.14 Mecanismo de acumulación de deformaciones irreversibles (Hofstra y Kloppe, 1972)

Figura 2.15 Tráfico vehicular en hora pico en la Ciudad de México (New York Times, 2016)

Figura 2.16 Contaminación en Ciudad de México (Boletín informativo “Al momento”, 2020)

Figura 2.17 Esquema del mecanismo fotocatalítico en una partícula de semiconductor (Escobar y Solís, 2020)

Figura 2.18 Dióxido de titanio

Figura 2.19 Estructura molecular del dióxido de titanio

Figura 2.20 Actividad fotocatalítica de un pavimento asfáltico purificador (Faraldos, 2012)

Figura 2.21 Cemento asfáltico

Figura 2.22 Esquema de la composición química del cemento asfáltico

Figura 2.23 Comportamiento del flujo del cemento asfáltico (“Antecedentes de los métodos de ensayo de ligantes asfálticos Superpave”, 1998)

Figura 2.24 Comportamiento de los sólidos elásticos (“Antecedentes de los métodos de ensayo de ligantes asfálticos Superpave”, 1998)

Figura 2.25 Horno Rotatorio de Película Delgada

Figura 2.26 (a) Vasija de Envejecimiento a Presión (b) Horno con sistema de vacío

Figura 2.27 Curvas de profundidad de penetración versus tiempo de dos cementos asfálticos a 25 °C (Zeida et al., 2022)

Figura 2.28 Requisitos de calidad por Grado PG (N·CMT·4·05·004/05)

Figura 2.29 Espectro típico de un cemento asfáltico convencional obtenido con espectrometría infrarroja (Yuanita et al., 2017)

Figura 2.30 Ejemplo de espectro de absorbancia FTIR para una muestra de cemento asfáltico envejecido en RTFO y PAV (Hofko et al., 2018)

Figura 2.31 Espectro FTIR de un cemento asfáltico original de 4000–400 cm^{-1} . Visualización de la integración del área de valle a valle. (Lamontagne et al., 2001)

Figura 2.32 Ejemplo del método RILEM (Marsac et al., 2014)

Figura 2.33 Ejemplo del método BRRC (Marsac et al., 2014)

Figura 2.34 Ejemplo del método Decon, (a) Serie de funciones después del ajuste (b) Espectros medidos y calculados después del ajuste (Marsac et al., 2014)

Figura 3.1 Diagrama de la metodología empleada en la investigación

Figura 3.2 Dióxido de titanio (TiO_2)

Figura 3.3 (a) Incorporación del TiO_2 en el cemento asfáltico (b) Mezclado manual

Figura 3.4 Proceso de agitación a temperatura controlada

Figura 3.5 Horno Rotatorio de Película Delgada del Laboratorio de Vías Terrestres del Instituto de Ingeniería UNAM

Figura 3.6 Proceso de enfriamiento de los vasos del RTFO

Figura 3.7 (a) Interior del RTFO con los 8 vasos (b) Obtención de residuo

Figura 3.8 Vasija de Envejecimiento a Presión (PAV)

Figura 3.9 (a) Charolas de acero, (b) Rejilla porta charolas y (c) PAV y rejilla

Figura 3.10 Horno de vacío

Figura 3.11 (a) Probeta de cemento asfáltico de 25 mm y (b) 8 mm

Figura 3.12 Reómetro de corte dinámico (DSR) Kinexus Ultra+

Figura 3.13 (a) Espectrómetro de infrarrojo Nicolet 6700 (b) Muestra de cemento asfáltico colocada en el cristal lector del equipo

Figura 3.14 (a) Penetrador de metal antes de fijar la muestra (b) Muestra fijada por el dispositivo

Figura 3.15 Molde de silicón de 8 mm

Figura 3.16 Colocación de una probeta de cemento asfáltico de 8 mm de diámetro durante una secuencia LAS

Figura 4.1 Espectros FTIR obtenidos del cemento asfáltico convencional en tres condiciones (original, RTFO y PAV)

Figura 4.2 Espectros FTIR obtenidos del cemento asfáltico modificado con 3% de TiO_2 en tres condiciones (original, RTFO y PAV)

Figura 4.3 Espectros FTIR obtenidos del cemento asfáltico modificado con 5% de TiO_2 en tres condiciones (ORIGINAL, RTFO y PAV)

Figura 4.4 Espectros FTIR obtenidos del cemento asfáltico modificado con 7% de TiO_2 en tres condiciones (original, RTFO y PAV)

Figura 4.5 Valores de los índices del grupo de los sulfóxidos ($\text{IS}=\text{O}$) de los cuatro cementos asfálticos (convencional, 3%, 5% y 7% de TiO_2)

Figura 4.6 Valores de los índices del grupo carbonilo ($\text{IC}=\text{O}$) de los cuatro cementos asfálticos (convencional, 3%, 5% y 7% de TiO_2)

Figura 4.7 Parámetro α del barrido de frecuencia de los cementos asfálticos sin envejecer (condición original)

Figura 4.8 Parámetro α del barrido de frecuencia de los cementos asfálticos envejecidos en el RTFO

Figura 4.9 Parámetro α del barrido de frecuencia de los cementos asfálticos envejecidos en PAV

Figura 4.10 Intensidad de daño de los cementos asfálticos sin envejecer (condición original)

Figura 4.11 Intensidad de daño de los cementos asfálticos envejecidos en RTFO

Figura 4.12 Intensidad de daño de los cementos asfálticos envejecidos en PAV

Figura 4.13 Vida a fatiga a diferentes niveles de deformación de los cementos asfálticos sin envejecer (condición original)

Figura 4.14 Vida a fatiga a diferentes niveles de deformación de los cementos asfálticos envejecidos en RTFO

Figura 4.15 Vida a fatiga a diferentes niveles de deformación de los cementos asfálticos envejecidos en PAV

Figura 4.16 Vida a fatiga (N_f) a 10° C y 5% de deformación

Figura 4.17 Vida a fatiga (N_f) a 20° C y 5% de deformación

Figura 4.18 Vida a fatiga (N_f) a 40° C y 5% de deformación

LISTA DE TABLAS

Tabla 2.1 Validación de la FHWA ALF de pruebas de evaluación de fatiga (Gibson et al., 2012)

Tabla 2.2 Temperaturas de prueba de la vasija de envejecimiento a presión

Tabla 3.1 Caracterización de los cementos asfálticos (Trujillo, 2021)

Tabla 3.2 Caracterización de las propiedades del TiO_2 (Ergon Asfaltos México, 2016)

Tabla 4.1 Resultados de las secuencias de Grado de Desempeño

Tabla 4.2 Parámetros del modelo de vida a fatiga para los cementos asfálticos utilizados



Capítulo I. Introducción

El fenómeno de fatiga es uno de los deterioros más estudiados actualmente en el área de los pavimentos asfálticos, debido a que es una de las principales fallas estructurales que se presentan durante su vida útil. La fatiga es el fenómeno que se presenta principalmente por las repeticiones de carga ocasionadas por el tránsito, y está influenciada por dos factores, estos son la frecuencia de carga, que relaciona la velocidad de los vehículos y los esfuerzos transmitidos, y las propiedades del cemento asfáltico, que se ven afectadas principalmente por la temperatura, reduciendo su capacidad estructural.

El fenómeno de fatiga no es propio del campo de las mezclas asfálticas, ya que también es común en otros campos de investigación en los cuales también están involucrados esfuerzos cíclicos. La mayoría de los estudios de fatiga se centran en los metales, en estos materiales se basó August Wöhler (1852) para sus experimentos en laboratorio. De manera general, un ensayo estándar para caracterizar el comportamiento a fatiga de un material se basa en someter un espécimen a tensiones cíclicas para determinar el número de ciclos necesarios para alcanzar la falla en el material. Es muy importante estudiar la fatiga ya que es una de las principales causas de rotura de los materiales.

En el campo de los pavimentos se han realizado distintos ensayos para evaluar el fenómeno de fatiga en concretos asfálticos, entre los más comunes se encuentran: el ensayo Fénix que consiste en aplicar un esfuerzo de tensión a media probeta cilíndrica de concreto asfáltico, elaborada en un compactador Marshall y previamente seccionada en su plano diametral (Valdés et al., 2009), el ensayo a flexión en tres puntos en el cual se caracteriza el comportamiento de probetas prismáticas sometidas a una carga cíclica en un ensayo de fatiga (Valdés et al., 2013), el procedimiento EBADE (Ensayo de Barrido de Deformaciones) en el cual se utiliza una probeta prismática a la que se le realizan dos fisuraciones en la parte central con la finalidad de reducir el área en su sección intermedia e inducir en ella la falla, y para ello se realiza mediante un barrido de deformaciones en un ensayo cíclico de tensión-compresión (Pérez et al., 2011) y por último, el ensayo de viga a flexión en cuatro puntos, usualmente más empleado que los anteriores. El cual tiene como objetivo determinar la resistencia a la fatiga de las mezclas asfálticas mediante la aplicación de ciclos de carga sobre la una muestra prismática tipo viga hasta alcanzar la falla del elemento prismático.

Anderson y Kennedy (1993) descubrieron que el cemento asfáltico tiene un impacto importante en el comportamiento de las mezclas asfálticas ante el fenómeno de fatiga. A lo largo del tiempo se han realizado diversas investigaciones para lograr desarrollar un procedimiento que sea preciso y eficiente para estudiar el comportamiento ante la fatiga del



cemento asfáltico. Entre estas investigaciones se encuentra la prueba de Barrido de Amplitud Lineal (Linear Amplitude Sweep, LAS), la cual es una prueba que induce fatiga acelerada al cemento asfáltico, mediante la aplicación de tensión linealmente creciente bajo una carga cíclica a una frecuencia constante, y permite estudiar el comportamiento mecánico del cemento asfáltico (Hintz et al., 2011).

Por otra parte, otro factor que impacta de manera importante en el comportamiento mecánico del cemento asfáltico es el envejecimiento, este se presenta durante su vida útil debido a diversos factores, entre ellos el tiempo y la temperatura, estos generan una rigidización del material debida a los cambios físico-químicos que ocurren en el cemento asfáltico, dichos cambios se pueden caracterizar mediante la prueba de análisis infrarrojo por transformada de Fourier, en la cual se logra conocer los cambios que suceden en los principales grupos funcionales del cemento asfáltico, como lo son los carbonilos, hidroxilos y sulfóxidos (Andersson et al., 2006).

Actualmente, el campo de los pavimentos asfálticos no sólo se ha preocupado por el comportamiento mecánico de los mismos, sino también en generar materiales que sean amigables con el medio ambiente, debido a los altos índices de contaminación del aire que se registran diariamente a nivel mundial. En México, existen Normas Oficiales Mexicanas (NOM) de calidad del aire, estas contienen los límites máximos permisibles para la protección de la salud pública contra los efectos dañinos de la contaminación. Estas normas fueron creadas con la finalidad de tener un control sobre el problema de la contaminación del aire. Las principales fuentes responsables de la contaminación del aire son los gases emitidos por las industrias y los emitidos por los escapes de los vehículos motorizados. Ante esta problemática se han desarrollado distintas alternativas innovadoras para la mitigación de gases contaminantes, específicamente en el área de las vías terrestres se han empleado materiales fotocatalíticos, cuya función es degradar gases contaminantes, y reducir los niveles de contaminación (Guo et al., 2022).

Distintas investigaciones han apostado en el uso de materiales fotocatalíticos en los pavimentos, debido a la gran superficie que estos ocupan en las grandes ciudades con altos índices de contaminación del aire y a que están en contacto directo con los escapes de los vehículos motorizados. Esta tecnología se ha desarrollado a partir de la modificación de cementos asfálticos con un fotocatalizador, uno de los más empleados es el dióxido de titanio (TiO_2), debido a sus propiedades físico-químicas como son insolubilidad en medio líquido, alta resistencia a la corrosión fotoquímica y su capacidad de llevar a cabo la fotocatalisis a partir de la radiación de los rayos UV (Hashimoto et al., 2005).

Ante esta situación, esta investigación tiene el objetivo de evaluar el comportamiento a fatiga en cementos asfálticos fotocatalíticos, sometidos a periodos de envejecimiento simulados en



*EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO A FATIGA EN CEMENTOS
ASFÁLTICOS MODIFICADOS CON DIÓXIDO DE TITANIO*

laboratorio a corto y largo plazo, además, de determinar los cambios químicos en su estructura generados por el fenómeno de envejecimiento.



1.1 Objetivos de la investigación

Objetivo general

Evaluar el comportamiento a fatiga mediante el ensayo de Barrido de Amplitud Lineal (LAS), en un cemento asfáltico convencional y tres cementos asfálticos modificados con distintos porcentajes de dióxido de titanio (TiO_2), envejecidos a corto y largo plazo.

Alcances

Para lograr el objetivo se plantean los siguientes alcances:

- Se modificará un cemento asfáltico convencional con diferentes porcentajes de TiO_2 .
- Se realizará un proceso de envejecimiento a largo y corto a plazo a los diferentes cementos asfálticos.
- Se ejecutarán pruebas de infrarrojo a los cementos asfálticos para evaluar el comportamiento a nivel químico, bajo condiciones de envejecimiento a corto y largo plazo.
- Se ejecutarán pruebas de fatiga (LAS) en los cementos asfálticos bajo condiciones de envejecimiento a corto y largo plazo.



Capítulo II. Antecedentes

2.1 El fenómeno de fatiga en el campo de los pavimentos asfálticos

El fenómeno de fatiga está directamente relacionado al deterioro que se produce en un material a causa de la aplicación repetida de cargas con una magnitud inferior a la resistencia máxima que el material puede resistir. El daño ocasionado por fatiga en las mezclas asfálticas, surge de la fractura interna de la estructura asfáltica, debido a las cargas ejercidas por los vehículos que circulan sobre este y a los fenómenos climatológicos (Shadman y Ziari, 2017). En la fase inicial, el daño comenzará a crecer con la repetición de las cargas, el desarrollo continuo de este daño originará la degradación estructural y deteriorará su resistencia. Después, en la fase final, el desarrollo del daño generará como resultado un patrón de grietas identificable a simple vista. Este agrietamiento en el pavimento afectará su desempeño y, además, aumentará el costo de su mantenimiento (Chung et al., 2015).

La vida de un pavimento asfáltico depende directamente del fenómeno de fatiga, es por eso que dicho fenómeno debe estudiarse adecuadamente. Se han desarrollado diferentes pruebas para la evaluación de la fatiga en laboratorio, sin embargo, es difícil comparar los resultados obtenidos con los diferentes métodos debido a la diferencia intrínseca que existe entre estos. Los investigadores del Programa de Investigación de Carreteras (SHRP) y Fakhri et al. (2013), encontraron que la vida a fatiga obtenida de la prueba de tensión indirecta fue menor que la obtenida en la prueba de flexión en cuatro puntos. Sreedhar et al. (2018) encontraron que la vida a la fatiga obtenida con el ensayo de la viga de flexión es muy diferente de la obtenida con el ensayo de tensión directa, hallaron que resulta mayor en la viga de flexión. Poulikakos et al. (2015) hallaron diferencias entre la vida de fatiga obtenida en la prueba de flexión en dos puntos y la obtenida en la de flexión en cuatro puntos, siendo mayor aquella obtenida en la de flexión en cuatro puntos. No obstante, la tensión real en las capas asfálticas de un pavimento flexible puede ser diferente a la tensión inducida en las pruebas de laboratorio para la evaluación de la fatiga (Bhattacharjee y Mallick, 2012). Debido a esto, la validez para predecir la vida a la fatiga del pavimento asfáltico con pruebas de laboratorio, es cuestionable. Es por esto que es necesario establecer un modelo de estudio de fatiga que tenga más precisión y razonamiento para conocer el comportamiento ante la fatiga en los pavimentos asfálticos.

Debido a que el cemento asfáltico tiene un impacto importante en el comportamiento de las mezclas asfálticas ante el fenómeno de fatiga, se han desarrollado distintas investigaciones para evaluar este comportamiento. A continuación, se presentan algunos de los ensayos que se suelen emplear para la evaluación de la fatiga en el cemento asfáltico.



2.1.1 Ensayos para la evaluación del fenómeno de fatiga en cementos asfálticos

Desde hace más de 60 años, la búsqueda de la mejor prueba para evaluar el fenómeno a fatiga en el cemento asfáltico ha sido un esfuerzo continuo hasta la actualidad. Anteriormente, la especificación del grado de desempeño (PG) de un cemento asfáltico, utilizaba el parámetro $G^* \text{ sen } \delta$ para cuantificar la resistencia a la fatiga del cemento asfáltico. No obstante, se dejó de utilizar debido a que no brindaba suficiente información para realizar una correcta evaluación del fenómeno.

Actualmente las pruebas más empleadas para evaluar la fatiga en el cemento asfáltico son: la prueba de Barrido de Tiempo, prueba de Recuperación Elástica a Diferentes Esfuerzos (Multiple Stress Creep Recovery, MSCR), prueba de Tensión con Muecas de Doble Filo (Double Edged Notched Tension, DENT) y la última y más relevante debido a su mayor eficiencia para la evaluación de este fenómeno es la prueba de barrido de amplitud lineal (Linear Amplitude Sweep, LAS), ya que permite evaluar el fenómeno de fatiga de una manera más precisa y confiable.

2.1.1.1 Prueba de Barrido de Tiempo

Esta prueba está diseñada para seguir los medios experimentales comunes para analizar el comportamiento a fatiga. Consiste en aplicar a una muestra cilíndrica de cemento asfáltico con diámetro de 8 mm y altura de 2 mm cargas sinusoidales repetidas a frecuencia y amplitud fijas, y bajo condiciones de esfuerzos cortantes controlados o de desplazamiento controlado (Bahía et al., 2001). Comúnmente se realizan ambos modos para poder comparar sus resultados y analizar de mejor manera las características de falla.

Durante la prueba de barrido de tiempo se monitorean simultáneamente el módulo de corte dinámico (G^*) y el ángulo de fase (δ) en función de los ciclos de carga (Wang et al., 2016). Las Figuras 2.1 y 2.2 muestran las tendencias típicas de la evolución de la respuesta del cemento asfáltico en los dos modos de carga, tensión controlada (CS-TS) y desplazamiento controlado (CD-TS).

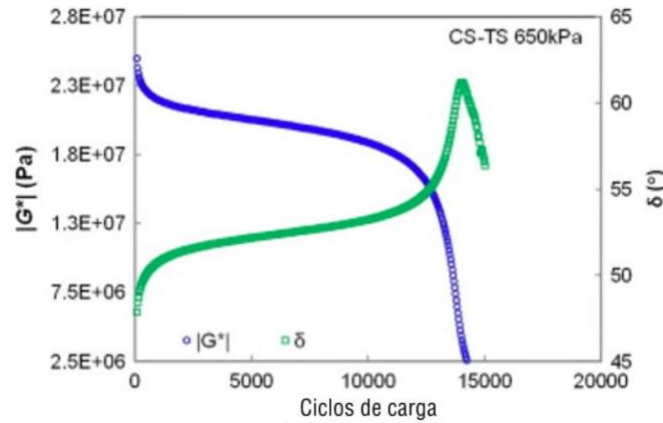


Figura 2.1 Respuesta típica durante el modo de tensión controlada (Wang et al., 2016)

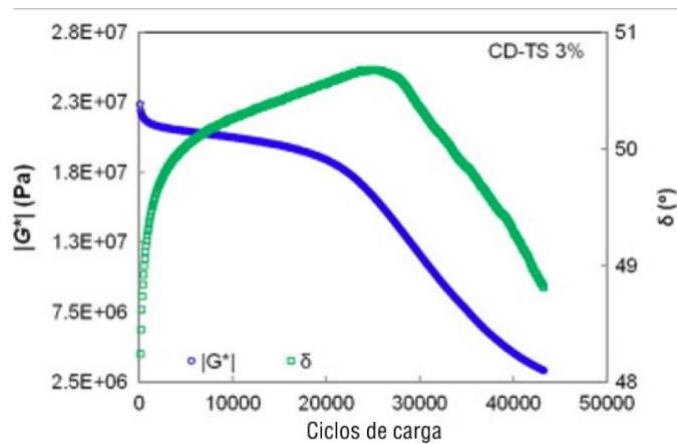


Figura 2.2 Respuesta típica durante el modo de desplazamiento controlado (Wang et al., 2016)

Esta prueba puede interpretarse mediante cinco enfoques diferentes para la definición de la falla por fatiga del cemento asfáltico, entre estos están el enfoque tradicional que se basa en la rigidez, los indicadores fenomenológicos y los parámetros de la energía disipada. Los cuales se describen a continuación.

a) Reducción de la rigidez

Este enfoque define la falla por fatiga como el estado en el que la rigidez inicial del material sufre una degradación del 50%. Los resultados típicos de la determinación de la vida a la fatiga (N_f) basados en una reducción de la rigidez del 50% para CD-TS y CS-TS se muestran respectivamente en la Figura 2.3 (a) y (b). Donde el parámetro S , representa la relación del módulo de corte dinámico S y se calcula con la ecuación 1.



$$S = \frac{|G^*|}{|G^*|_{inicial}}$$

ec.1

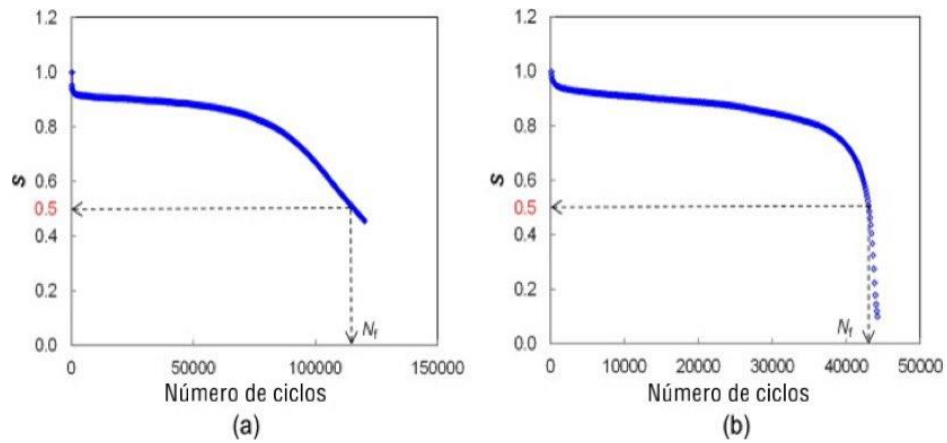


Figura 2.3 Definición de la falla, basada en la reducción de la rigidez (a) CD-TS y (b) CS-TS (Wang et al., 2016)

b) Pico en $S \times N$

El primer indicador fenomenológico que se emplea es el pico en $S \times N$, donde S es la relación del módulo normalizado definido durante la prueba de fatiga y N es el número de ciclos de carga. Para ambas pruebas (CD-TS y CS-TS) la falla por fatiga ocurre en el valor máximo o pico de $S \times N$ cuando se grafica contra el número de ciclos tal como se muestra en la Figura 2.4 (a) y (b). En ambas pruebas se puede ver que el pico en $S \times N$ corresponde a una ubicación de rápido aumento en la tasa de acumulación de daño, esto es evidente por la creciente tasa de disminución en S .

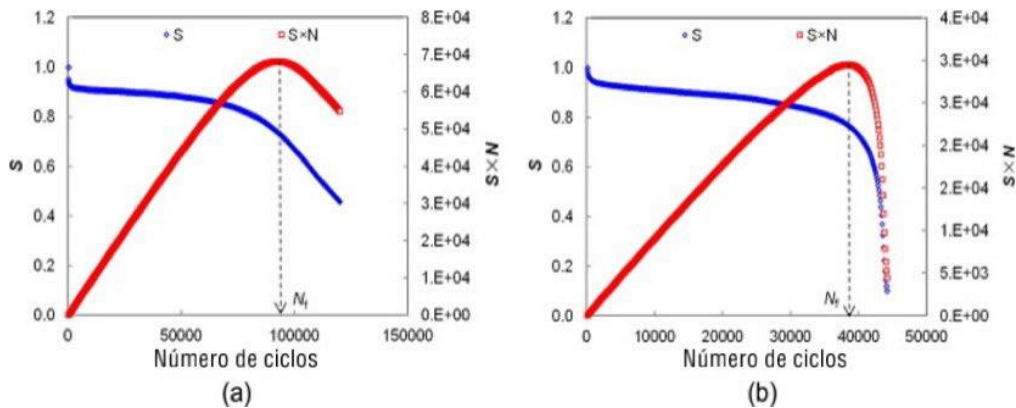


Figura 2.4 Definición de la falla, basada en $\text{Máx } S \times N$ (a) CD-TS (b) CS-TS (Wang et al., 2016)



c) Pico en ángulo de fase

El uso de este enfoque se basa en interpretar las tendencias del ángulo de fase (definido como la diferencia de fase entre el esfuerzo cortante y la deformación), para definir la falla por fatiga se ha utilizado ampliamente (Kim et al., 2002). Las tendencias en PA en comparación con S se muestran en la Figura 2.5 para ambas pruebas (CD-TS y CS-TS). Es evidente que para la prueba CD-TS, el PA cayó después de un aumento constante como se muestra en la Figura 2.5 (a). El pico en PA corresponde a un cambio en la tasa de pérdida de rigidez y, por tanto, parece ser un indicador razonable de falla por fatiga. Sin embargo, para el modo CS-TS, la respuesta del PA padeció un aumento cerca del final de la prueba, momento en el cual las lecturas no son estables ni tampoco confiables. Se concluye que el pico en PA es apropiado sólo para las pruebas CD-TS.

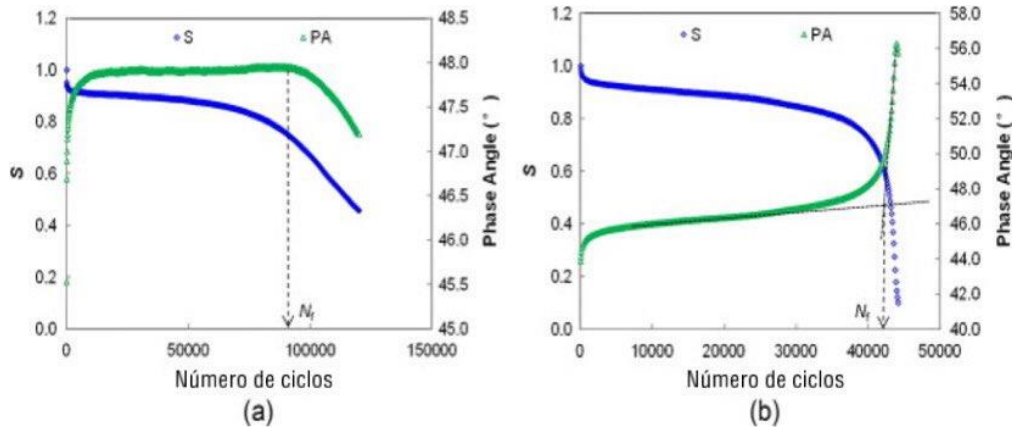


Figura 2.5 Definición de la falla, basada en el ángulo de fase máximo (a) CD-TS (b) CS-TS (Wang et al., 2016)

d) Energía disipada (DER)

Este enfoque es el indicador más popular y ampliamente aceptado en la interpretación de las pruebas de barrido de tiempo. Se basa en la determinación de la energía disipada durante cada ciclo de carga (W_i), se calcula utilizando la ecuación 2.

$$W_i = \pi \sigma_i \varepsilon_i \text{sen}(\delta_i) \quad \text{ec. 2}$$

Donde:

W_i = energía disipada en el ciclo i

σ_i = amplitud de la tensión en el ciclo i

ε_i = amplitud de la deformación en el ciclo i



δ_i = ángulo de fase en el ciclo i

La energía disipada acumulada hasta un ciclo de carga de interés, n , se cuantifica mediante la suma de cada ciclo. Es por esto que la DER se define como la relación entre la energía disipada acumulada hasta el ciclo n y la energía disipada en el ciclo n , como se muestra en la ecuación 3.

$$DER = \frac{\sum_{i=1}^n W_i}{W_n} \quad \text{ec. 3}$$

Donde:

$\sum_{i=1}^n W_i$ = suma total de energía disipada hasta el ciclo n

W_n = energía disipada hasta el ciclo n

Las Figuras 2.6 y 2.7 muestran, respectivamente, que para las pruebas CD-TS y CS-TS, el DER al inicio aumenta linealmente, pero las tendencias se desvían a medida que el daño se va acumulando. Las diferencias en las tendencias de DER entre ambas pruebas (CD-TS y CS-TS) se relacionan con diferentes tendencias en W_i con el número de ciclos de carga. Bonetti et al. (2002) definió el parámetro de N_{p20} para definir la vida a la fatiga como el número de ciclos de carga en los que el DER se desvía de la línea lineal no dañada en un 20%. La definición de N_{p20} se emplea para definir la vida a la fatiga basada en DER.

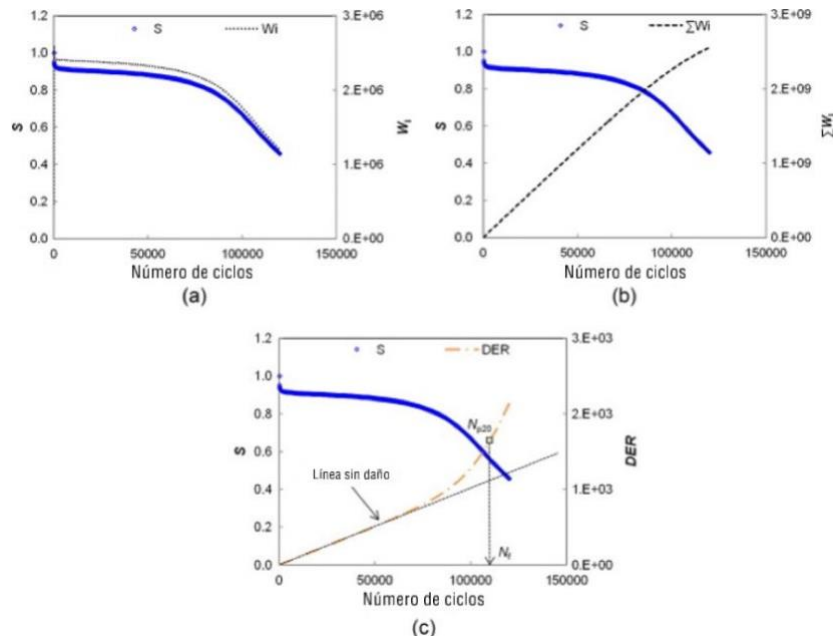


Figura 2.6 Representación del enfoque de energía disipada en la prueba CD-TS (a) energía disipada por ciclo de carga (b) energía disipada acumulada (c) relación de energía disipada (DER) (Wang et al., 2016)

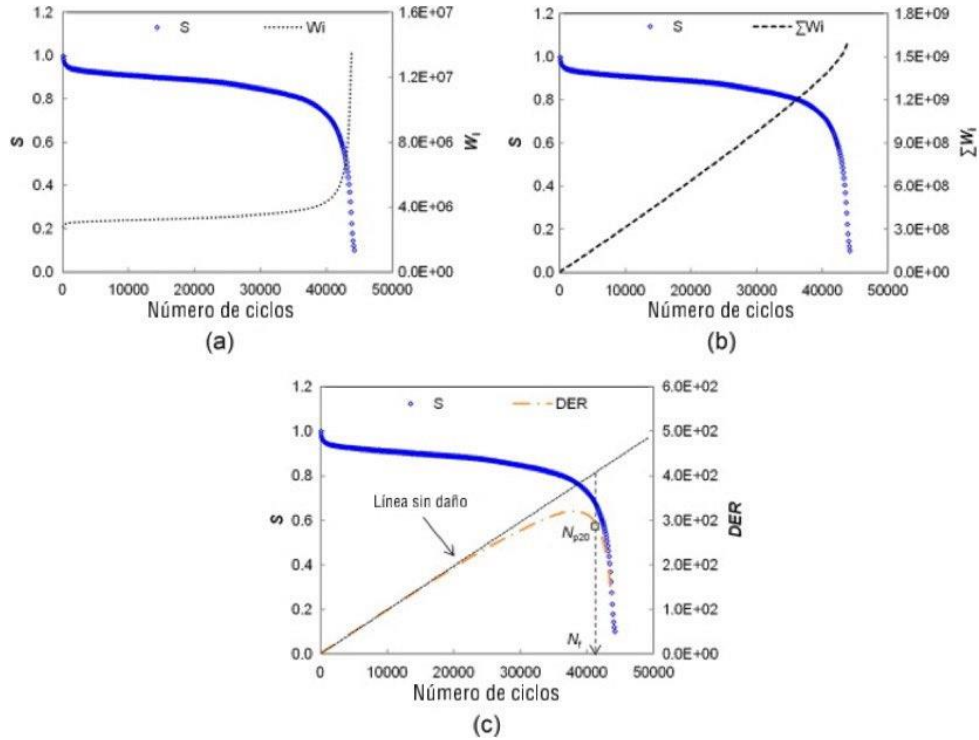


Figura 2.7 Representación del enfoque de energía disipada en la prueba CS-TS (a) energía disipada por ciclo de carga (b) energía disipada acumulada (c) relación de energía disipada (DER) (Wang et al., 2016)

e) Enfoque de la Relación de Cambio de Energía Disipada (RDEC)

El enfoque de la *RDEC* se propuso como un método mejorado para definir la falla por fatiga sobre la base de la evolución de la energía disipada en las pruebas de evaluación de fatiga (Carpenter y Shen, 2006). El *RDEC* está definido en la ecuación 4.

$$RDEC_a = \frac{W_a - W_b}{W_a(b-a)} \quad \text{ec. 4}$$

Donde:

$RDEC_a$ = la relación promedio del cambio de energía disipada en el ciclo a en comparación con el ciclo b .

W_a = energía disipada durante el ciclo de carga a

W_b = energía disipada durante el ciclo de carga b

Al trazar *RDEC* contra los ciclos de carga en la prueba CS-TS como se muestra en la Figura 2.8 (a), se pueden apreciar tres etapas: una inicial de tendencia decreciente, una de meseta y una de rápido aumento. Se promedian los datos a cada diez puntos para obtener una línea de



tendencia de meseta. El final de la etapa de meseta que se determinó por una desviación del 20% de la línea meseta, se utiliza para identificar fallas por fatiga en la muestra. Para el caso de la prueba CD-TS como se muestra en la Figura 2.8 (b), sólo se observan típicamente la etapa de meseta y la de rápido aumento de *RDEC* y se usa el mismo método para la identificación de la vida a la fatiga.

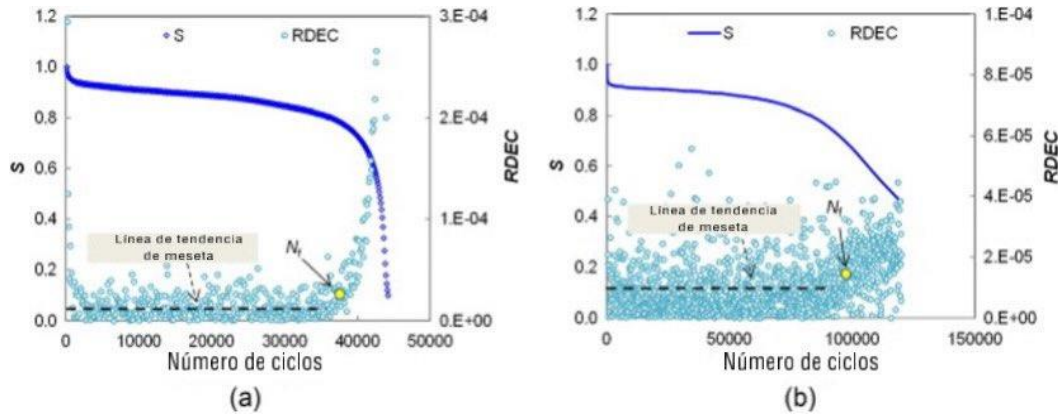


Figura 2.8 Representación de la definición de falla basada en el enfoque RDEC (a) CS-TS (b) CD-TS (Wang et al., 2016)

2.1.1.2 Prueba de Recuperación Elástica a Diferentes Esfuerzos (Multiple Stress Creep Recovery, MSCR).

La formación de roderas es otro de los principales modos de falla de los pavimentos asfálticos. Las roderas aparecen en forma de depresiones longitudinales a lo largo de la trayectoria de las llantas debido a las cargas repetitivas que ejercen los vehículos. El cemento asfáltico, como agente ligante de los agregados pétreos, juega un papel importante en la resistencia general a la formación de roderas. 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 a las diferentes condiciones de envejecimiento utilizando los métodos de prueba recientemente mencionados. La deformación por fluencia no recuperable medida a 3,2 kPa se utiliza como una medida de la resistencia de un ligante asfáltico a la deformación permanente en condiciones de carga repetida. El porcentaje de recuperación se emplea para identificar la presencia de una respuesta elástica y la dependencia del esfuerzo de corte de los ligantes asfálticos probados (Liu et al., 2021).

Algunos investigadores (Zhang et al., 2018; Wang y Wang, 2019; Salim et al., 2019; Zhou et al., 2013) sugirieron que el parámetro del porcentaje de recuperación (% R) a un nivel de esfuerzo de 3.2 kPa obtenido de la prueba de recuperación y fluencia de tensión múltiple



(MSCR) es un buen parámetro indicador de fatiga. Es por esto que se ha relacionado la prueba MSCR con el fenómeno de fatiga.

Esta prueba permite obtener la deformación por fluencia no recuperable, y se utiliza para la caracterización del potencial de formación de roderas de los cementos asfálticos. Consiste en aplicar una serie de ciclos de fluencia y recuperación a diferentes niveles de esfuerzo de corte a una muestra de cemento asfáltico de 25 mm de diámetro y 1 mm de espesor. Esto surge a raíz de la idea que la deformación viscoelástica inducida en la porción de fluencia puede ser recuperada después de quitar el esfuerzo cortante, brindando así un medio para separar la deformación permanente de la deformación total. La prueba de MSCR posee algunas ventajas, entre ellas la aplicación de diferentes niveles de esfuerzo permite evaluar la no linealidad de la respuesta del cemento asfáltico e identificar a los cementos asfálticos que son demasiado sensibles al esfuerzo en el rango no lineal (Soenen et al., 2013) y que no existe la necesidad de un ajuste de grado porque la prueba se lleva a cabo en la temperatura alta del Grado PG. El efecto de las características de la carga de los vehículos en la deformación permanente se tiene en cuenta mediante la especificación de cuatro grados, estos son estándar (S), alto (H), muy alto (V) y extremadamente alto (E), en función del cumplimiento de la fluencia no recuperable medida a 3.2 kPa (AASHTO M 332-14; ASTM D8239-18).

A pesar de que esta prueba ha tenido éxito en la caracterización de la formación de roderas, existen algunos cuestionamientos acerca de su protocolo de prueba. Entre ellos está el tiempo de fluencia y recuperación (Domingos y Faxina, 2014), el número de ciclos de fluencia y recuperación y los niveles de esfuerzo (Golalipour et al., 2017).

De esta prueba se obtiene dos parámetros principales, el cumplimiento de fluencia no recuperable (J_{nr}) y el porcentaje de recuperación, (R) (AASHTO 350-14; ASTM D7405-15). Para tener un panorama más claro de estos parámetros, la Figura 2.9 muestra a manera de ejemplo la respuesta a la deformación de un cemento asfáltico PG 70-22 a 3.2 kPa de esfuerzo y a una temperatura de 70°C.

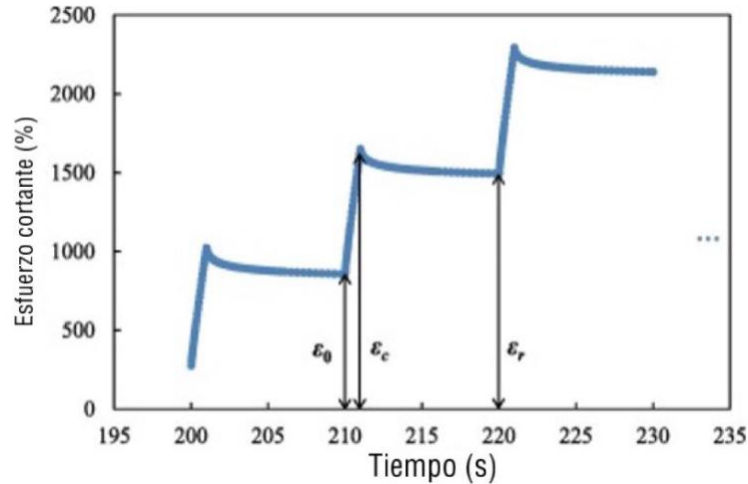


Figura 2.9 Respuesta a la deformación de un cemento asfáltico PG 70-22 a 3.2 kPa y 70°C (Liu et al., 2021)

En la Figura 2.9, sólo se presentan los datos de deformación de los primeros tres ciclos medidos a 3.2 kPa, en los cuales ϵ_0 es la deformación cortante medida al inicio de una porción de fluencia, ϵ_c es la deformación cortante medida al término de una porción de fluencia y ϵ_r es la deformación por cortante medida al término de una porción de recuperación (Liu et al., 2021).

El protocolo de la prueba indica que hay 20 ciclos de fluencia y recuperación repetidos a 0.1 kPa, de estos ciclos, los primeros 10 son para acondicionar la muestra y los siguientes 10 para analizar los datos.

Así que, el cumplimiento de fluencia no recuperable promedio, $J_{nr\ 0.1}$, y el porcentaje promedio de recuperación, $R_{0.1}$, se calculan utilizando las ecuaciones 5 y 6 respectivamente.

$$J_{nr\ 0.1} = \frac{\sum_{N=11}^{20} J_{nr}(0.1,N)}{10} \quad \text{ec. 5}$$

$$R_{0.1} = \frac{\sum_{N=11}^{20} R(0.1,N)}{10} \quad \text{ec. 6}$$

Respecto al nivel de deformación de 3.2 kPa, se repiten 10 ciclos de fluencia y recuperación, el cumplimiento de fluencia no recuperable promedio correspondiente, $J_{nr\ 3.2}$, y el porcentaje promedio de recuperación, $R_{3.2}$, se determinan con las ecuaciones 7 y 8 respectivamente.

$$J_{nr\ 3.2} = \frac{\sum_{N=1}^{10} J_{nr}(3.2,N)}{10} \quad \text{ec. 7}$$

$$R_{3.2} = \frac{\sum_{N=1}^{10} R(3.2,N)}{10} \quad \text{ec. 8}$$

Donde: N = número de ciclos



2.1.1.3 Prueba de tensión con muescas de doble filo (*Double Edged Notched Tension, DENT*)

Esta prueba para cementos asfálticos fue desarrollada hace aproximadamente 20 años como reemplazo del módulo de pérdida Superpave, $G^* \text{sen } \delta$ (Andriescu et al., 2004; Andriescu et al., 2006). Como prueba reológica, no considera las propiedades de alta deformación que pueden tener un rol importante en el agrietamiento del pavimento. Este ensayo se realiza con probetas de cemento asfáltico de 5, 10 y 15 mm de longitud, un espesor de 10 mm y 30 mm de ancho.

La prueba DENT fue diseñada para ensayar el material en estado dúctil, muy cerca de la transición del estado dúctil a frágil. Es posible realizar la prueba tanto en cementos asfálticos como en mezclas bajo la restricción que el ensayo se debe realizar mientras se enfrían hasta alcanzar la falla (Hesp et al., 2000; Roy y Hesp, 2001), o en tensión directa en la zona de transición de dúctil a frágil o bien, en estado frágil (Zofka y Marasteanu, 2007). La prueba se realiza utilizando un dispositivo de prueba de tensión directa (DT) existente y moldes modificados para preparar las muestras de prueba. De esta prueba se determina un trabajo esencial de falla (w_e), un término de trabajo plástico o no esencial de falla (βw_p) y un desplazamiento crítico aproximado de la apertura de la punta de grieta (*CTOD*), este último proporciona una medida de tolerancia a la deformación. Los valores más altos brindan la posibilidad de que el pavimento se flexione más antes de alcanzar la falla, por lo tanto, debería ser más larga la vida a la fatiga. Hasta la actualidad, sólo se ha utilizado el *CTOD* para la clasificación de especificaciones, aunque se reconoce que w_e y βw_p también podrían tener importancia en especificaciones futuras.

El *CTOD* ha sido validado en múltiples ocasiones, la Tabla 2.1 muestra los resultados de correlación de la instalación de carga acelerada de la Administración Federal de Carreteras, FHWA ALF (Gibson et al., 2012). El diseño del estudio fue hecho para la validación de métodos de ensayo para el agrietamiento por fatiga. Los hallazgos indican que el *CTOD* obtuvo la puntuación más alta en términos de su capacidad para correlacionarse con la fatiga.

Tabla 2.1 Validación de la FHWA ALF de pruebas de evaluación de fatiga (Gibson et al., 2012)

Prueba en cemento asfáltico para agrietamiento por fatiga	Puntuación compuesta
<i>CTOD</i> aproximado	0.99
Energía de rendimiento del cemento asfáltico	0.88
Barrido de tiempo en DSR	0.88
Tensión de falla en TDT	0.81
Superpave $G^* \text{sen } \delta$	0.75
Gran barrido de tiempo de tensión	0.67
We	0.55
Valor m de BBR	0.54



De la prueba DENT ha surgido una validación adicional en muchas ocasiones (Hesp et al., 2009; Hesp y Shurvell, 2012). Constantemente se ha hallado que los cementos asfálticos de bajo rendimiento mantienen CTOD bajos, mientras que los de alto rendimiento conservan una alta tolerancia a la deformación.

2.1.1.4 Barrido de Amplitud Lineal (*Linear Amplitude Sweep, LAS*)

El ensayo LAS es un método que simula el comportamiento del daño por fatiga en cementos asfálticos con base en el principio del modelo de daño continuo viscoelástico (VECD), la prueba incluye un barrido de amplitud de tensión oscilatoria para inducir daños por fatiga acelerada. La temperatura de prueba recomendada para la prueba LAS en AASHTO TP101-14 es la temperatura intermedia del pavimento determinada a partir del grado de rendimiento (PG) del cemento asfáltico, que se define como el promedio de las temperaturas alta y baja.

Este ensayo se lleva a cabo en dos etapas, la primera es un barrido de frecuencias y la segunda un barrido de amplitud. Para obtener las propiedades reológicas de la muestra, mediante un reómetro de corte dinámico (DSR) se realiza un barrido de frecuencia a una deformación de 0.1% en un rango de frecuencias de 0.2-30 Hz, que se realiza directamente antes del barrido de amplitud de deformación en la misma muestra a una frecuencia de 10 Hz, la deformación va aumentando linealmente de 0 a 30% en un lapso de 3100 ciclos, se registra la deformación y el esfuerzo de corte pico, el ángulo de fase (δ) y el módulo de corte dinámico (G^*). Para capas asfálticas menores a 4" se recomienda hacer el análisis del parámetro N_f (vida a la fatiga) a 5% de deformación, mientras que para capas mayores a 4" se recomienda realizar dicho análisis a 2.5% de deformación (AASHTO TP101-14). El ensayo LAS es congruente con el Grado PG cuando el cemento asfáltico se encuentra en un estado líquido viscoso, esto significa que está en un estado superior al punto de transición. La temperatura intermedia del pavimento indicada en el Grado PG no siempre se encuentra debajo de la temperatura de transición del cemento asfáltico residuo de PAV, para poder garantizar un estado sólido viscoelástico, por lo que el criterio del Grado PG podría resultar no adecuado cuando se utilicen cementos asfálticos con modificadores. La temperatura de transición es el punto en el cual el ligante comienza a entrar en un estado sólido viscoelástico y se podría considerar como la temperatura máxima para evaluar la resistencia a la fatiga de un ligante (Ayala et al., 2016).

Los resultados obtenidos en este ensayo permiten determinar el parámetro α , tal como se describe a continuación:

A partir de los valores del módulo dinámico [$|G^*(\omega)|$] y el ángulo de fase [$\delta(\omega)$] para cada frecuencia se calcula el módulo de almacenamiento, $G'(\omega)$, tal como lo muestra la ecuación 9.



$$G'(\omega) = |G^*|(\omega) \times \cos \delta(\omega) \quad \text{ec. 9}$$

Posteriormente, se realiza un ajuste lineal a la gráfica que contenga en el eje horizontal al valor de $\log(\omega)$ y en el eje vertical al valor de $\log G'(\omega)$, tal como se indica en la ecuación 10.

$$\log G'(\omega) = m(\log \omega) + b \quad \text{ec. 10}$$

Con los resultados del barrido de amplitud, se calcula la acumulación de daño en la muestra utilizando las ecuaciones 11 y 12.

$$\alpha = 1/m \quad \text{ec. 11}$$

$$D(t) \cong \sum_{i=1}^N [\pi \gamma_0^2 (C_{i-1} - C_i)]^{\frac{\alpha}{1+\alpha}} (t_i - t_{i-1})^{\frac{\alpha}{1+\alpha}} \quad \text{ec. 12}$$

Donde:

$D(t)$ = acumulación de daño; $C(t) = \frac{|G^*(t)|}{|G^*|_{inicial}}$ y representa la integridad del material cuantificada mediante la rigidez; γ_0 = deformación aplicada para un punto de datos dado en %; $|G^*|$ = módulo de corte dinámico, en MPa; α = valor obtenido del barrido de frecuencia a una deformación constante; t = tiempo de la prueba, en segundos.

Para cada punto de datos en valor de tiempo dado, se registran los valores de $C(t)$ y $D(t)$ (se asume que C en $D(0)$ es igual a uno y $D(0) = 0$). La relación entre $C(t)$ y $D(t)$ puede ser ajustada con la ecuación 13. El valor inicial sin daño de $|G^*|$ es el del segundo punto de datos de la información que se obtiene al final del ensaye, esto se debe a que en el primer punto de datos después del cambio de la condición del material desde el reposo, difiere del módulo complejo sin daño del material a la frecuencia de carga objetivo.

La sumatoria de la acumulación de daño comienza con el primer punto de datos. El valor de incremento de $D(t)$ en cada punto siguiente se suma al valor de $D(t)$ del punto anterior. Esto se realiza hasta llegar al punto final de datos de la prueba en 30% de deformación aplicada. La figura 2.10 muestra las gráficas de intensidad de daño contra el $|G^*| \cdot \sin \delta$.

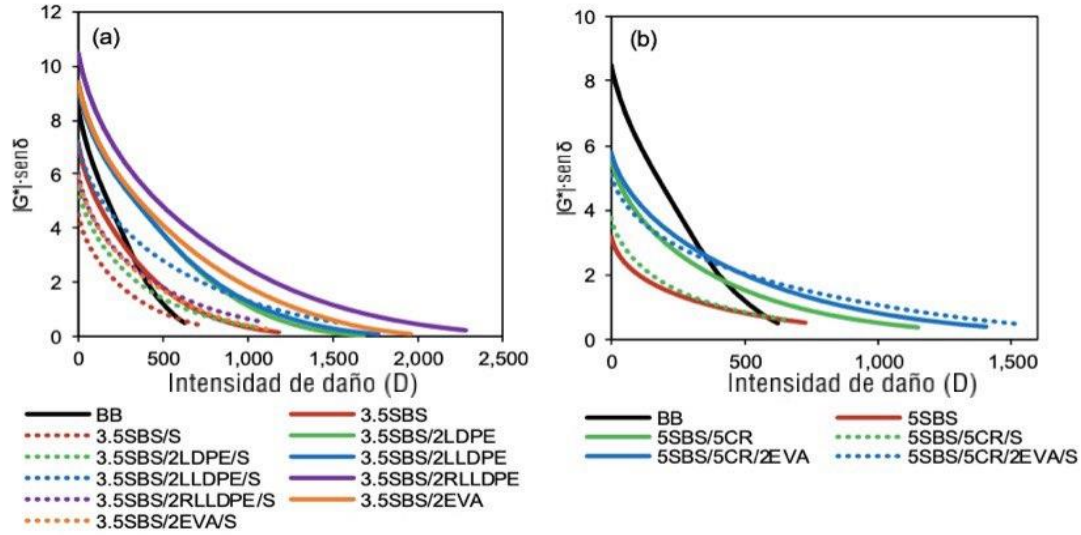


Figura 2.10 Intensidad de daño contra $|G^*| \cdot \text{sen } \delta$ (Binti y Giustozzi, 2022)

$$C(t) = C_0 - C_1(D)^{C_2} \quad \text{ec.13}$$

Donde:

$C_0 = 1$, el valor inicial de C , C_1 y $C_2 =$ coeficientes de la curva ajustada que se derivan a través de la linealización de la ley de potencia adaptada de Hintz, como se muestra en la ecuación 14.

$$\log(C_0 - C(t)) = \log(C_1) + C_2 \cdot \log(D(t)) \quad \text{ec. 14}$$

Donde, C_1 y C_2 representan respectivamente el intercepto y la pendiente de la línea formada al graficar los valores de $\log(C_0 - C(t))$ contra los valores de $\log(D(t))$. Para el cálculo tanto de C_1 como de C_2 , se ignoran los datos correspondientes a daños que sean inferiores a 10, ya que no son tan representativos en el comportamiento. La Figura 2.11 muestra las gráficas de la deformación cortante efectiva contra el esfuerzo cortante efectivo.

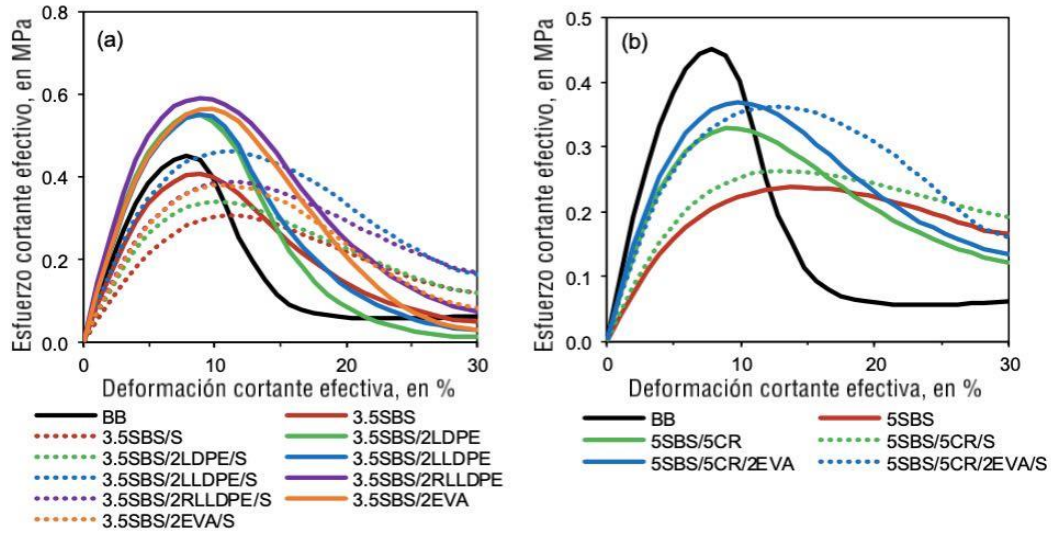


Figura 2.11 Deformación cortante efectiva contra esfuerzo cortante efectivo (Binti y Giustozzi, 2022)

El valor de $D(t)$ en la falla, denominado D_f , representa la reducción en $|G^*|$ inicial en el esfuerzo cortante máximo, tal como lo muestra la ecuación 15.

$$D_f = \left(\frac{C_0 - C_{en\ el\ esfuerzo\ máximo}}{C_1} \right)^{1/C_2} \quad \text{ec. 15}$$

Finamente, el parámetro de rendimiento a fatiga del cemento asfáltico, N_f definido como el número de ciclos hasta la falla del material, se obtiene a partir de las ecuaciones 16 y 17.

$$N_f = A(\gamma_{máx})^{-B} \quad \text{ec. 16}$$

$$A = \frac{f(D_f)^k}{k(\pi C_1 C_2)^\alpha} \quad \text{ec. 17}$$

Donde:

$\gamma_{máx}$ = deformación máxima esperada en el material, en % ; f = frecuencia de carga (10 Hz); $k = 1 + (1 - C_2) \alpha$; $B = 2\alpha$; k es un coeficiente que depende de C_2 y de α ; B es un parámetro del modelo y depende de α .

La Figura 2.12 muestra las gráficas de la deformación cortante aplicada contra el parámetro de vida a la fatiga (N_f).

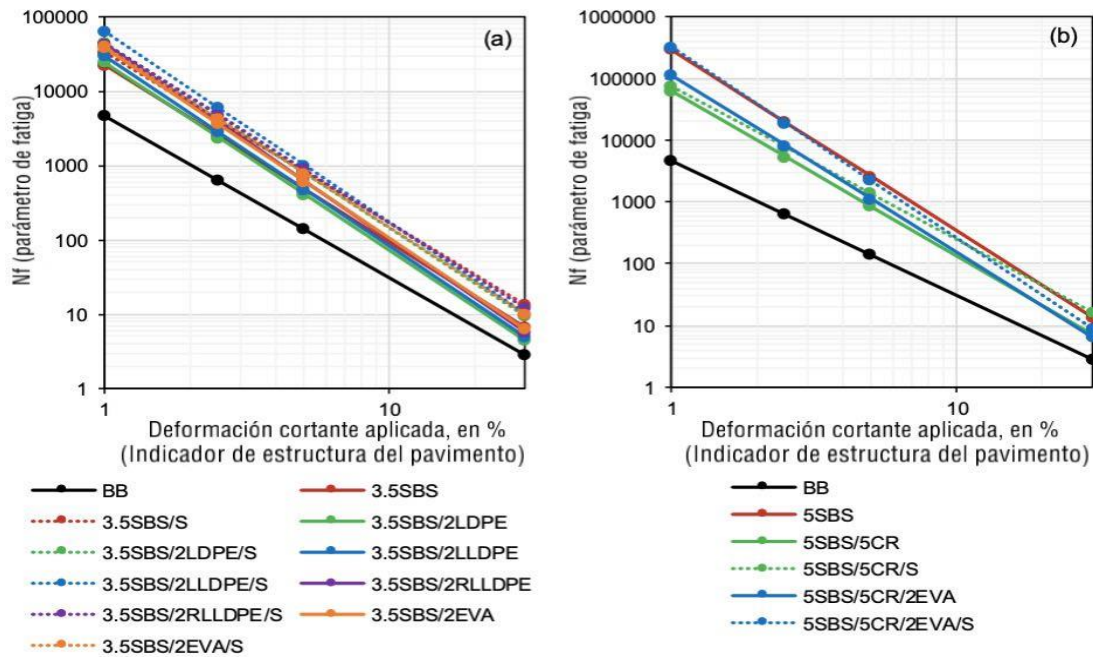


Figura 2.12 Deformación cortante aplicada contra parámetro de vida a la fatiga (Binti y Giustozzi, 2022)

Este ensaye (LAS) evita con éxito el problema de cumplimiento de hacer cambios abruptos en la amplitud de la tensión entre los pasos de carga, tal como ocurre en el barrido de tiempo. Además, en el ensaye LAS se aplica la teoría del daño continuo viscoelástico (VECD) para analizar los resultados de la prueba. Esta teoría ha tenido mucho éxito en la caracterización del comportamiento a fatiga de cementos asfálticos. El beneficio principal de usar la teoría VECD es que los resultados de una sola prueba en un conjunto específico de condiciones se pueden usar para predecir el comportamiento de ese material bajo cualquier variedad de condiciones alternativas (Zhang et al., 2020).

2.1.2 Mecanismos de fatiga en ligantes asfálticos

Durante el proceso de evaluación de la fatiga, se consideran dos fases, la primera corresponde a una degradación en la cual aparece un procedimiento de micro fisuración, lo que conlleva a una reducción de su módulo complejo, y la segunda corresponde a una propagación de la fisuración en todo el volumen del material. Estas dos fases se conocen comúnmente como iniciación y propagación, y aparecen sucesivamente durante las pruebas para evaluar la fatiga (Di Benedetto et al., 2004). El daño por fatiga no debe confundirse con el de la deformación permanente, la Figura 2.13 muestra de manera gráfica la diferencia entre fatiga y deformación permanente, “T” significa tensión y “C” compresión.

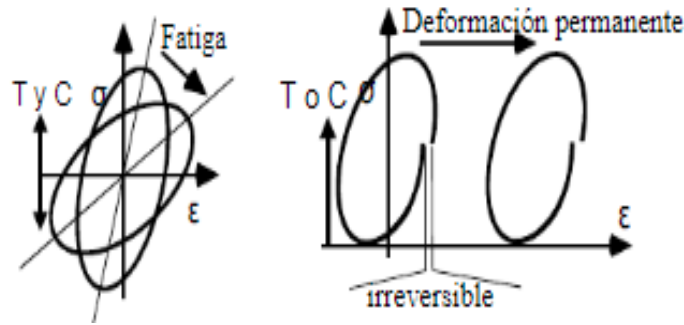


Figura 2.13 Diferencia entre fatiga y deformación permanente (Di Benedetto et al., 2004)

Cuando sólo la compresión es aplicada, la tensión acumulada irreversible puede llegar a ser muy grande, lo que haría menos evidentes los daños por fatiga.

En un pavimento asfáltico, es normal que las capas superiores tengan deformaciones, siempre y cuando sean de un rango tolerable, a pesar de los grandes esfuerzos que en ellas actúan. Las deformaciones excesivas, están relacionadas a estados de falla. Las cargas producidas por los vehículos provocan deformaciones de dos tipos, elásticas y plásticas, las elásticas son de recuperación instantánea, y las plásticas son las que permanecen en el pavimento. Con una carga móvil y con cierto número de repeticiones, las deformaciones plásticas tienen una tendencia a hacerse acumulativas e incluso alcanzar valores inadmisibles. La Figura 2.14 muestra un mecanismo de acumulación de deformaciones irreversibles en un pavimento asfáltico.

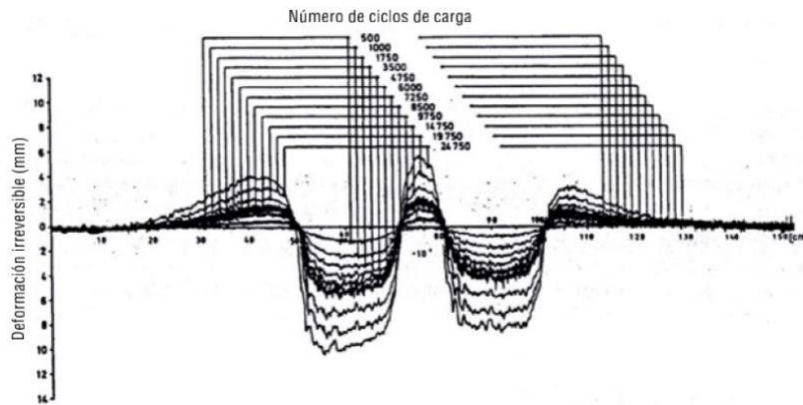


Figura 2.14 Mecanismo de acumulación de deformaciones irreversibles (Hofstra y Klomp, 1972)

La descripción y el análisis del fenómeno de fatiga es un proceso complejo, ya que aún no existe un enfoque unificado que permita un claro entendimiento de los diferentes efectos que ocurren en el material.



2.2 Calidad del aire

El problema de la contaminación del aire en las grandes ciudades tiene una tendencia creciente, y esto es resultado principalmente por las emisiones que realizan los vehículos motorizados y las industrias (Seol et al., 2022). La Figura 2.15 muestra el tráfico vehicular que se presenta cada día en la Ciudad de México.



Figura 2.15 Tráfico vehicular en hora pico en la Ciudad de México (New York Times, 2016)

Un gran porcentaje de enfermedades respiratorias están relacionadas con diversos tipos de exposición a la contaminación del aire, dichas enfermedades respiratorias van desde alergias hasta diferentes tipos de cáncer (Organización Panamericana de la Salud, 2016). Las personas más vulnerables son los infantes y los adultos mayores, la Organización Mundial de la Salud (OMS), señala que en muchas regiones del mundo se presentan cada año alrededor de 800,000 muertes prematuras que son atribuidas a la contaminación del aire de áreas urbanas (UNEP, 2006).

Debido a esto, mitigar el problema de la contaminación del aire, es de vital importancia, por la gravedad de los riesgos para la salud que provocan los contaminantes atmosféricos como son dióxido y monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno y azufre, partículas suspendidas, entre otros (Amable et al., 2017). Siendo uno de los principales contaminantes el óxido de nitrógeno (NOx), este es causante de otros problemas ambientales, como la lluvia ácida y el calentamiento global (Solarin et al., 2021).

En diferentes ciudades del país como lo son la Ciudad de México, Guadalajara, Monterrey, Toluca y las fronteras como Mexicali, las medidas implementadas por los gobiernos



(programa “hoy no circula”, doble “hoy no circula”, uso de vehículos híbridos, uso de combustibles de origen vegetal, etc.) para combatir la contaminación del aire no son suficientes para lograr cumplir con los estándares de calidad del aire establecidos por la Organización Mundial de la Salud (OMS). La Figura 2.16 muestra la contaminación de la Ciudad de México.



Figura 2.16 Contaminación en Ciudad de México (Boletín informativo “Al momento”, 2020)

Debido a que estas medidas implementadas no han tenido el éxito que se desea, una alternativa es utilizar materiales fotocatalíticos, que tienen la capacidad de transformar los contaminantes del aire en partículas inocuas (no dañinas), a través de un proceso fotoquímico llamado fotocatalísis.

2.2.1 Mecanismo fotocatalítico

La fotocatalísis es una reacción de oxidación-reducción, reacción química que sucede entre una sustancia oxidante y una sustancia reductora, que ocurre cuando la radiación solar activa al fotocatalizador, con presencia de oxígeno (Athanasekou et al., 2018). Este proceso químico elimina los contaminantes y partículas dañinas presentes en el aire que respiramos.

Existen diversos fotocatalizadores, por mencionar algunos, el dióxido de titanio (TiO_2), óxido de wolframio (WO_3), óxido de estaño (SnO_2), óxido de bismuto (Bi_2O_3), óxido de zinc (ZnO), óxido de cadmio (CdO). El inconveniente que existe con algunos de estos fotocatalizadores es que no son estables bajo la radiación, esto quiere decir que tienen espacios de bandas estrechas alterando su comportamiento químico, perdiendo sus propiedades, esto se debe a



la poca radiación que entra por sus bandas. Sin embargo, el dióxido de titanio tiene una peculiaridad que lo hace diferente a todos los demás fotocatalizadores, ya que este tiene un buen comportamiento químico (la radiación no afecta su estructura ni tampoco sus propiedades y se adapta a las diferentes condiciones de temperatura) y además se activa con luz solar.

En las últimas décadas, la fotocatalisis ha experimentado un gran desarrollo (Cassar, 2004). La estructura de un fotocatalizador permite la absorción de moléculas contaminantes y las neutraliza a través de las siguientes reacciones (Zhao y Yang, 2003; Agrios y Pichat, 2006):



Los OH^- , H^+ y O_2 se encuentran disponibles en el aire. Una vez que estas reacciones han sido realizadas, los contaminantes NO_x se transforman en nitratos solubles en agua y posteriormente son arrastrados por el agua de lluvia. A lo largo de todo este proceso, es necesaria la radiación UV, para lograr desencadenar la reacción fotocatalítica. La Figura 2.17 muestra a manera de ejemplo un esquema del mecanismo fotocatalítico en una partícula de semiconductor en la que se ilustran los procesos para la creación de los reactivos (OH y O_2).

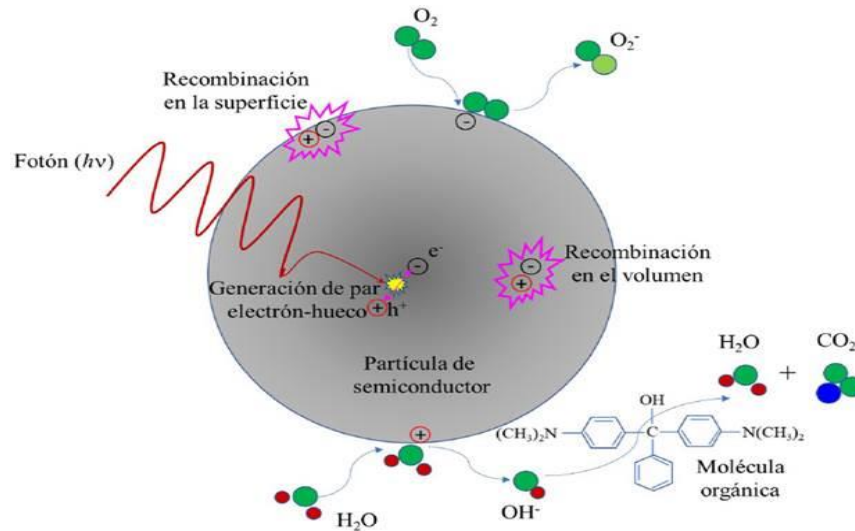


Figura 2.17 Esquema del mecanismo fotocatalítico en una partícula de semiconductor (Escobar y Solís, 2021)

2.2.2 Dióxido de titanio

El dióxido de titanio (TiO_2) es una sustancia de origen natural, y es el resultado de la oxidación del titanio, es un polvo brillante y muy fino de color blanco, que se asemeja a un tipo de talco. Posee una buena capacidad de absorción de radiación solar para llevar a cabo la fotocatalisis y un buen comportamiento a nivel químico (Yanqin et al., 2019). La Figura 2.18 muestra la apariencia física del dióxido de titanio.

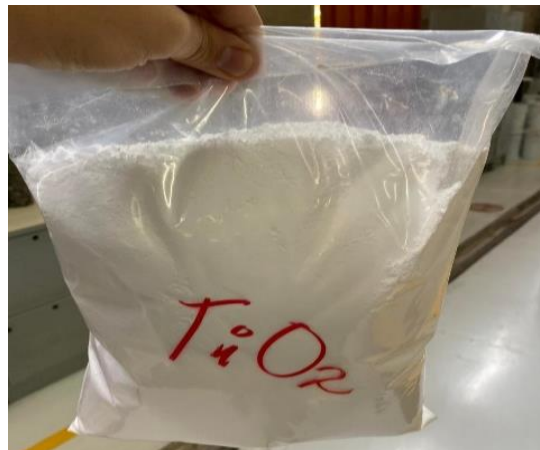


Figura 2.18 Dióxido de titanio



Su estructura está compuesta por un átomo de titanio (Ti) y dos átomos de oxígeno (O), como se muestra en la Figura 2.19, el dióxido de titanio posee propiedades antioxidantes, es por eso que tiene un gran campo de aplicación en diversos productos de uso personal como lo son: cremas, mascarillas, lociones corporales, entre otros. Dichas propiedades antioxidantes favorecen también a retrasar el fenómeno de envejecimiento en el cemento asfáltico.

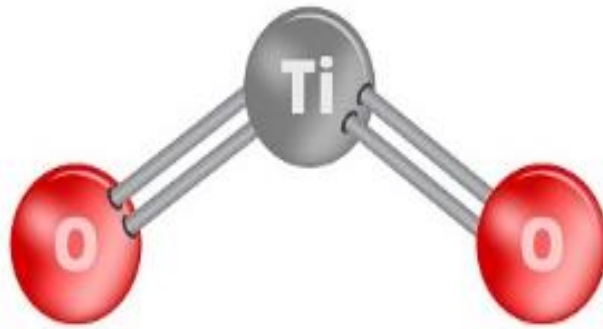


Figura 2.19 Estructura molecular del dióxido de titanio

El dióxido de titanio tiene tres formas polimórficas principales en la naturaleza, anatasa, rutilo y brookita. La anatasa y el rutilo son polimorfos de gran importancia por su alto índice de refracción y sus buenas propiedades fotocatalíticas (Hanaor y Sorrell, 2011). Las nanopartículas de TiO_2 exhiben energías de banda prohibida óptica sintonizables que oscilan entre 2.2 y 3.2 eV (electronvoltio) a través de los porcentajes de las fases anatasa y rutilo, y pertenece a la familia de los óxidos de metales de transición (Yang et al., 2019). La banda prohibida es la diferencia de energía existente entre el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción (Rojas et al., 2007).

Las fases mixtas de nanopartículas de anatasa y rutilo muestran propiedades adaptables en diversas aplicaciones, tales como almacenamiento de energía, sensores, actividad fotocatalítica y biotecnología (Yang et al., 2019; Almashhori et al., 2020). La Figura 2.20 muestra el proceso de la actividad fotocatalítica que lleva a cabo el dióxido de titanio utilizado en pavimentos flexibles, el TiO_2 está incorporado en el cemento asfáltico, por lo tanto, no es posible observarlo en la imagen.

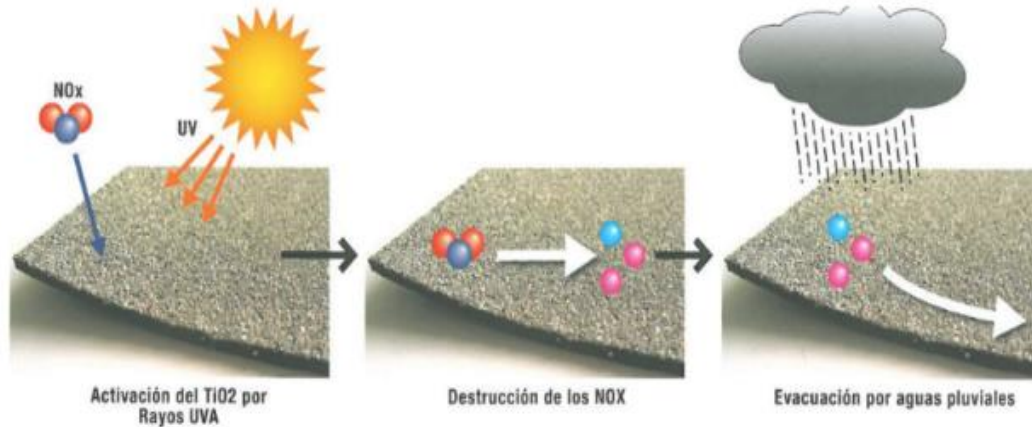


Figura 2.20 Actividad fotocatalítica de un pavimento asfáltico purificador (Faraldos, 2012)

El TiO_2 está formado por una estructura electrónica de dos bandas, la primera es de valencia y está llena de electrones, la segunda es de conducción y esta no cuenta con electrones. Existe una diferencia energética entre las dos bandas, entonces cuando un fotón con una energía superior entra en contacto directo con la fotoactividad del material, un electrón de la banda de valencia pasa a la banda de conducción, dejando un hueco. Una parte del par fotoexcitado se traslada a la superficie del material, donde es retenido e inicia las reacciones químicas con las moléculas de oxígeno y agua que están presentes en el ambiente. En la superficie del dióxido de titanio se producen radicales hidroxilos (oxidantes) y aniones (reductores), estos son los que degradan las partículas contaminantes.

El uso de dióxido de titanio como fotocatalizador en los cementos asfálticos es una metodología implementada con el objetivo de purificar el aire del ambiente. Diversos autores (Ângelo et al., 2013; Fan et al., 2018; Trujillo, 2021; Si et al., 2021; Banasiewicz et al., 2022) han demostrado que la actividad fotocatalítica reduce la concentración de gases contaminantes.

La evaluación de la eficiencia fotocatalítica del cemento asfáltico se puede llevar a cabo de dos métodos, el primero es a través de una configuración típica de degradación de colorantes orgánicos (espectrometría de absorción) y la segunda mediante la evaluación de la degradación de óxidos de nitrógeno (NO_x). En el primer método, la combinación de reactivos se somete a una exposición a la luz con agitación constante, se toma una parte proporcional del reactivo cada media hora y se analiza la concentración de la solución de colorante por medio de un espectrofotómetro UV-vis. Este método permite conocer si la actividad fotocatalítica del fotocatalizador aún sigue activa (Carneiro et al., 2013). En el segundo método se utiliza una cámara en donde se pone en contacto el cemento asfáltico con una



concentración conocida de óxidos de nitrógeno. La lámpara de luz ultravioleta se enciende para poner a prueba la eficiencia fotocatalítica, los cambios de concentración de gases se registran mediante un sensor de gases (Hu et al., 2021).

2.3 Cemento asfáltico

El cemento asfáltico es un material de color negro, puede ser sólido o semisólido y tiene propiedades cementantes, se obtiene del proceso de destilación del petróleo y se emplea en la elaboración de riegos, estabilizaciones, carpetas asfálticas, entre otros usos. La Figura 2.21 muestra la apariencia típica del cemento asfáltico. Los cementos asfálticos aglutinan los materiales pétreos utilizados en la estructura de los pavimentos asfálticos, ya que unen las diferentes capas de estos. También suele llegar a utilizarse para estabilizar bases o sub-bases y en algunas obras complementarias como las de drenaje.



Figura 2.21 Cemento asfáltico

Principalmente está constituido por asfaltenos y maltenos, estos maltenos a su vez se dividen en resinas y aceites. Los asfaltenos son partículas sólidas que normalmente se precipitan del petróleo crudo, estos le dan al cemento asfáltico las propiedades de elasticidad y rigidez a distintas temperaturas, el color y el nivel de dureza. Por otra parte, los maltenos son un dispersante coloidal y se encargan de controlar las propiedades químicas de los cementos asfálticos, los maltenos se dividen en resinas y aceites, las resinas son las encargadas de brindar las características cementantes, mientras que los aceites influyen directamente en la consistencia del cemento asfáltico (Asphalt Institute, 1992). La Figura 2.22, muestra la composición química del cemento asfáltico.

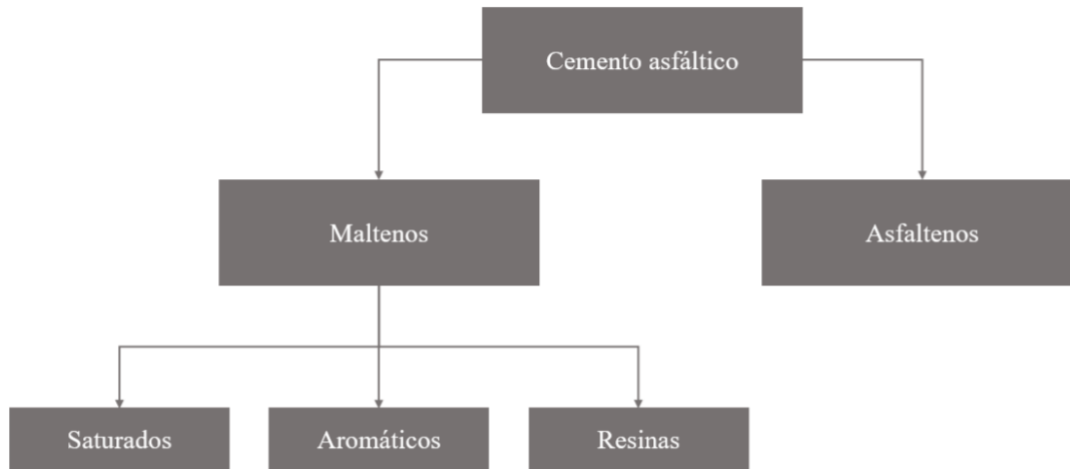


Figura 2.22 Esquema de la composición química del cemento asfáltico (Bejarano y Caicedo, 2017)

El comportamiento que tendrá el cemento asfáltico depende principalmente de tres factores: la temperatura, la magnitud de la carga y el tiempo de aplicación y la frecuencia de carga. Tanto en la temperatura como en el tiempo, se pueden encontrar dos variables diferentes, temperatura baja y temperatura alta, así como tiempo corto y tiempo largo, respectivamente. La Figura 2.23 muestra un ejemplo del comportamiento del flujo del cemento asfáltico.

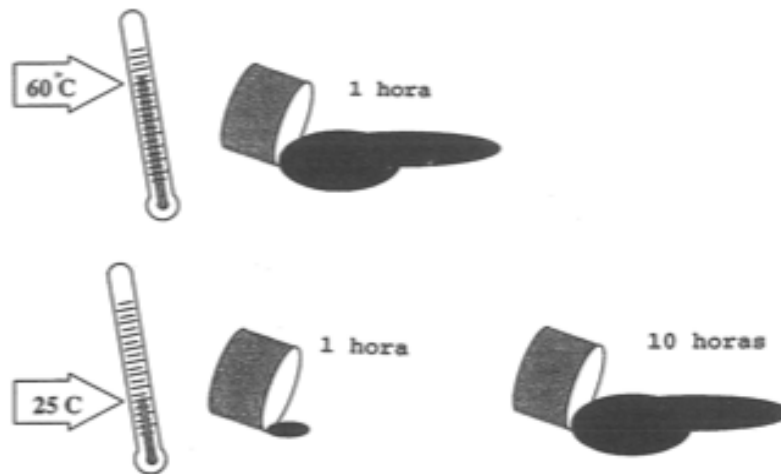


Figura 2.23 Comportamiento del flujo del cemento asfáltico (“Antecedentes de los métodos de ensayo de ligantes asfálticos Superpave”, 1998)

En el factor de la temperatura, existen dos variantes, la primera es el comportamiento a alta temperatura y la segunda es el comportamiento a baja temperatura. En el comportamiento a



alta temperatura, el cemento asfáltico actúa como un líquido viscoso y fluye, la viscosidad es la capacidad de resistencia a fluir de un líquido. Algunos líquidos viscosos como el cemento asfáltico caliente, también son llamados plásticos, esto se debe a que una vez que comienzan a fluir, no vuelven a su posición original. Debido a esto, en los climas cálidos algunos pavimentos asfálticos fluyen bajo cargas repetidas y se forman roderas, sin embargo, las roderas en los pavimentos asfálticos que se encuentran en climas cálidos también pueden deberse a las propiedades de los agregados.

Mientras que, en el comportamiento a baja temperatura, el cemento asfáltico tiende a comportarse como un sólido elástico. Los sólidos elásticos actúan como bandas de goma, esto significa que se deforman al ser cargados y vuelven a su forma original al ser descargados. La Figura 2.24 muestra el comportamiento de los sólidos elásticos. Los sólidos elásticos pueden romperse si se les aplica una carga excesiva. A pesar de que el cemento asfáltico es un sólido elástico a baja temperatura, puede volverse frágil y tener una tendencia hacia el agrietamiento bajo una carga excesiva.

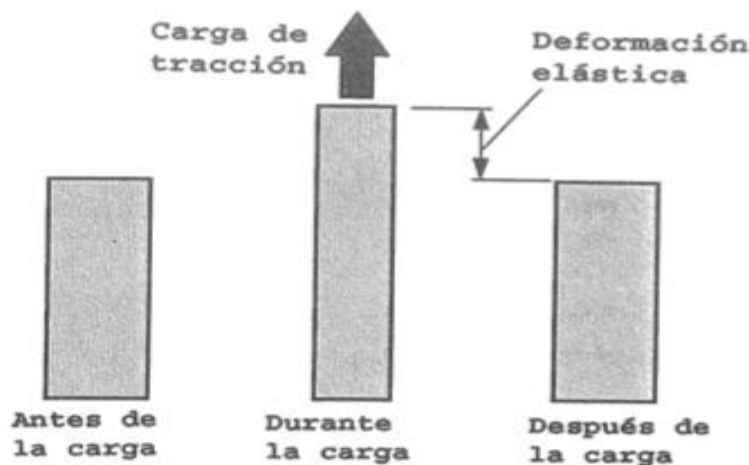


Figura 2.24 Comportamiento de los sólidos elásticos (“Antecedentes de los métodos de ensayo de ligantes asfálticos Superpave”, 1998)

Para evaluar este comportamiento en el cemento asfáltico, se realizó una caracterización reológica y pruebas de espectrometría infrarroja por transformada de Fourier.

2.3.1 Modificación del cemento asfáltico

Existen muchos enfoques para mejorar los beneficios que brindan los pavimentos asfálticos, uno de ellos es la modificación del cemento asfáltico con el que son construidos, ya que su



comportamiento dentro de la mezcla definirá el comportamiento mecánico del pavimento ante la formación de roderas, agrietamiento y su susceptibilidad al envejecimiento.

Actualmente, las nanopartículas se utilizan normalmente para modificar materiales como es el caso del cemento asfáltico y otros materiales de construcción. El rendimiento de los materiales modificados con nanopartículas es generalmente superior al de aquellos sin nanopartículas, especialmente en edades tempranas, y la mejora es excelente (Ghile, 2006; Buzea et al., 2007; Goh et al., 2011). Las nanopartículas de dióxido de titanio TiO_2 se utilizan comúnmente como materiales complementarios para mejorar las propiedades de los materiales cementantes, los beneficios del cemento asfáltico modificado con nanopartículas incluyen la mejora de la resistencia a la formación de roderas, de grietas y al fenómeno de fatiga. Fu et al. (2017) modificaron el cemento asfáltico con diferentes proporciones de TiO_2 (2, 4, 6 y 8 %) y fibra de basalto, con el objetivo de reducir el efecto de la temperatura en los pavimentos asfálticos y retrasar el fenómeno de envejecimiento.

Por otra parte, Hu et al. (2022) modificaron cemento asfáltico con nanopartículas de TiO_2 de diferentes tamaños (5 nm, 10 nm y 20 nm) en diferentes proporciones de TiO_2 (5, 10 y 20%) respecto al peso total del cemento asfáltico, esta modificación se realizó con la ayuda de un mezclador de cizallamiento a una velocidad de 5000 rpm durante 30 minutos, con el objetivo de eliminar partículas contaminantes presentes en el aire.

Los resultados de muchas investigaciones indican que, en las mezclas asfálticas en caliente modificadas con nanopartículas, se mejoró la resistencia a la formación de roderas en comparación con mezclas fabricadas con cementos asfálticos convencionales. Tanto a bajas como a altas temperaturas, se pueden diseñar estos cementos asfálticos modificados para mejorar sus propiedades y aumentar la vida útil de los pavimentos. De acuerdo con los hallazgos de Goh et al. (2011), los nanoaditivos mejoran el rendimiento de la susceptibilidad a la humedad de la mezcla o disminuyen el potencial de daño por humedad. Según los resultados de un estudio realizado en los Países Bajos, se mejoraron algunas propiedades de los cementos asfálticos y las mezclas asfálticas mediante la adición de aditivos de nanopartículas, sin embargo, se necesita utilizar el método a gran escala para lograr un mayor conocimiento. En China, también se han llevado a cabo varias investigaciones sobre el cemento asfáltico modificado con dióxido de titanio. Con base en los resultados de estos estudios, tanto la resistencia a la formación de roderas como las propiedades del cemento asfáltico mejoraron al agregar TiO_2 . Los resultados muestran que la adición de TiO_2 al cemento asfáltico forma una mezcla uniforme y estable, a la vez mejora la susceptibilidad del cemento asfáltico a altas temperaturas (Liu et al., 2007; Ma et al., 2007). De acuerdo con los resultados del estudio realizado por Wu et al. (2009), los aditivos de nanomateriales pueden mejorar las propiedades del cemento asfáltico y reducir los costos.



2.3.2 Envejecimiento en cementos asfálticos

El cemento asfáltico como cualquier otro material, se ve afectado por factores naturales como la temperatura, el oxígeno, los rayos ultravioleta (UV), entre otros. Durante su vida útil a corto y largo plazo, los efectos que generan estos factores provocan cambios en las propiedades químicas y físicas que afectan su comportamiento mecánico, en ocasiones de manera irreversible. Específicamente, ocurre un endurecimiento y aumento de la fragilidad (aumento de la viscosidad y la rigidez) en el cemento asfáltico (Lu e Isacson, 2002). Este fenómeno se conoce como envejecimiento u oxidación.

El envejecimiento del cemento asfáltico se relaciona directamente con la pérdida de los componentes volátiles y la oxidación (Airey, 2003), lo que representa un cambio en su estructura molecular, ya que se crean moléculas polares de mayor tamaño. La oxidación ocurre cuando el oxígeno actúa sobre los constituyentes más reactivos (carbonilos, hidroxilos y sulfóxidos) del cemento asfáltico. Al hablar de oxidación en un cemento asfáltico significa que se han alterado sus propiedades reológicas (Módulo G^* y ángulo de fase, δ), el módulo complejo de corte (G^*) es el cociente entre la tensión máxima, τ , y la deformación máxima, γ , ante una carga oscilatoria sinusoidal. Mientras que el ángulo de fase (δ) es la diferencia de fase entre la tensión y la deformación durante el ensayo. Esta alteración en sus propiedades reológicas representa cambios en las características del cemento asfáltico, que se podrían traducir en una rigidización.

De manera general, el envejecimiento del cemento asfáltico se divide en dos procesos: uno es el envejecimiento a corto plazo, que se ve influenciado principalmente por las altas temperaturas durante la mezcla en caliente del cemento asfáltico con el agregado, el transporte, el almacenamiento, la colocación y la compactación en sitio; el segundo es el envejecimiento a largo plazo, que ocurre durante la vida útil del pavimento (Zeng et al., 2015; Jiang et al., 2021; Tian et al., 2021). Estos procesos de envejecimiento pueden simularse mediante diferentes enfoques. Entre ellos, la prueba del horno rotatorio de película delgada (RTFO) que es un método estandarizado ampliamente utilizado como envejecimiento a corto plazo. Después del procedimiento RTFO, el cemento asfáltico generalmente se somete a la prueba de la vasija de envejecimiento a presión (PAV) para simular el envejecimiento a largo plazo.

2.3.2.1 Horno Rotatorio de Película Delgada (*Rolling Thin Film Oven, RTFO*)

El envejecimiento oxidativo a corto plazo del cemento asfáltico ocurre principalmente durante las operaciones de mezclado, pavimentación y, potencialmente, en los primeros meses después de la construcción (Glover et al., 2009). Estudios previos muestran que las



propiedades viscoelásticas de un cemento asfáltico pueden variar significativamente durante el envejecimiento a corto plazo (Zhu et al., 2020).

El envejecimiento a corto plazo en laboratorio es simulado mediante el ensayo RTFO (ASTM D2872), que consiste en someter al cemento asfáltico a condiciones de temperatura y presión de aire constantes. Para ello se introduce el material al interior de un horno (ver Figura 2.25) durante 85 minutos a 163 °C, el cual cuenta con un suministro de aire a una presión de 4000 ml/min, durante la prueba el cemento asfáltico se coloca en ocho vasos de vidrio (35 g en cada vaso) que giran dentro del horno en un carrusel, permitiendo que se forme al interior de cada recipiente, una película delgada del ligante.



Figura 2.25 Horno Rotatorio de Película Delgada

Al finalizar la simulación de este envejecimiento, para cada vaso se compara la masa inicial con respecto a la final después del envejecimiento en el horno RTFO, de tal manera que el resultado puede expresarse como ganancia (+) o pérdida (-) de masa, a través de la ecuación 24.

$$W_{cm} = \frac{W_{inicial} - W_{final}}{W_{inicial}} \times 100 \quad \text{ec. 24}$$

Donde:

W_{cm} = cambio de masa

$W_{inicial}$ = masa inicial (antes del envejecimiento)



W_{final} = masa final (después del envejecimiento)

2.3.2.2 Vasija de Envejecimiento a Presión (*Pressure Aging Vessel, PAV*)

El envejecimiento a largo plazo genera un continuo endurecimiento del cemento asfáltico, debido a un aumento en la viscosidad. El envejecimiento de los cementos asfálticos durante su vida de servicio es afectado por la temperatura del ambiente y por las variables que se asocian a la mezcla asfáltica, como la permeabilidad de la mezcla y las características de los agregados. El cemento asfáltico endurecido por la edad tiende a presentar una falla cohesiva, la cual ocurre dentro de la estructura del material y genera la pérdida de adhesión. Esta falla da como resultado un agrietamiento por fatiga y un agrietamiento por flexión porque la deformación por tensión en la parte inferior de la capa superficial del pavimento (es decir, <60 mm de espesor) es mayor para el asfalto rígido envejecido que para el asfalto blando sin envejecer cuando están bajo la misma carga de tránsito (Harvey y Tsai, 1997; Zhang et al., 2020). Por lo tanto, la evaluación del mecanismo de envejecimiento beneficia el análisis del comportamiento ante la fatiga (Chávez et al., 2007). Para investigar el endurecimiento por envejecimiento a largo plazo en laboratorio se utiliza comúnmente la vasija de envejecimiento a presión (PAV). El envejecimiento en PAV se realiza colocando 50 g de cemento asfáltico previamente envejecido en horno RTFO, en bandejas de acero inoxidable, que se introducen en la vasija de envejecimiento a presión y se someten a una temperatura específica de acuerdo a la norma AASHTO M320, que se basa en el clima en el que se espera que se utilice el cemento asfáltico, tal como se indica en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2 Temperaturas de prueba de la vasija de envejecimiento a presión

Grado de desempeño (PG)	Temperatura
52 o inferior	90 °C
58 o superior	100 °C
Para climas desérticos	110 °C

El ensaye dura 20 horas y se aplica una presión de aire de 2.10 MPa. Posteriormente la muestra se retira de la vasija y se introduce en un horno de desgasificación al vacío. La Figura 2.26 muestra una vasija de envejecimiento a presión y un horno con sistema de vacío.

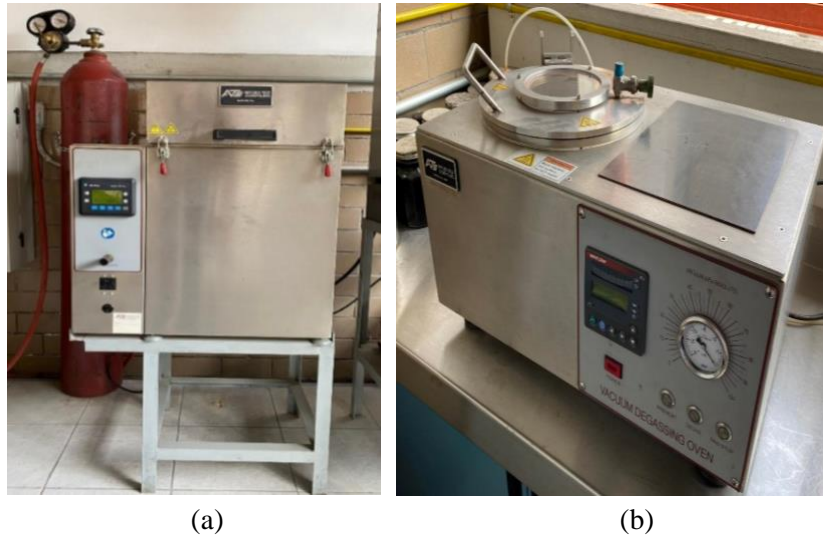


Figura 2.26 (a) Vasija de Envejecimiento a Presión (b) Horno con sistema de vacío

2.4 Caracterización reológica y química del cemento asfáltico

Las características reológicas del cemento asfáltico están directamente relacionadas con la composición química del material. El fenómeno de envejecimiento afecta significativamente a las propiedades reológicas y químicas del cemento asfáltico, provocando mayor susceptibilidad a la fatiga.

2.4.1 Determinación del Grado de Desempeño (PG)

Una mezcla asfáltica es un material compuesto, que consta de cemento asfáltico, agregados pétreos y vacíos de aire. Es ampliamente utilizado como material de pavimentación para la construcción de caminos urbanos y carreteras. Los pavimentos asfálticos experimentan varios problemas que se manifiestan en diferentes tipos de fallas, como deformaciones, agrietamiento por fatiga y agrietamiento térmico, debido al efecto combinado de las cargas de tránsito y las condiciones ambientales (McGennis et al., 1994). Estas fallas deterioran la condición del pavimento y reducen su vida útil. Como agente de unión entre las partículas de agregado pétreo, el cemento asfáltico juega un papel importante en la resistencia general de la mezcla asfáltica a la degradación del pavimento. Por lo tanto, las propiedades reológicas del cemento asfáltico se deben caracterizar antes de utilizarlo en campo. Generalmente, se emplea un sistema de clasificación para evaluar el rendimiento y seleccionar el cemento asfáltico adecuado. Existen tres sistemas principales de clasificación: sistema de clasificación de penetración, sistema de clasificación de viscosidad y sistema de clasificación de desempeño Superpave PG (ASTM, 2018).



El sistema de clasificación de penetración y el sistema de clasificación de viscosidad toman la prueba de penetración y la prueba de viscosidad como base de la caracterización, respectivamente (ASTM 2018). La prueba de penetración es de naturaleza empírica y se realiza en baño María, colocando 100 g de cemento asfáltico en un molde y se aplica una carga de 100 g durante 5 segundos a una temperatura constante de 25 °C o 60 segundos a 4°, el resultado se expresa en décimas de milímetro. El comportamiento no newtoniano de los cementos asfálticos probados a 25 °C influye en los resultados de la prueba de penetración debido a la velocidad de corte variable observada durante la prueba (Zeiada et al., 2022). A diferencia de la profundidad de penetración, la viscosidad es un parámetro de ingeniería fundamental más que un parámetro empírico. Sin embargo, diferentes tipos de cementos asfálticos originales pueden exhibir comportamientos sustancialmente diferentes después de la construcción del pavimento debido a las variaciones de viscosidad inducidas por el envejecimiento a corto plazo (Zeiada et al., 2022). Se ha identificado que el sistema de clasificación de penetración y el sistema de clasificación de viscosidad tienen tres limitaciones principales, que se describen brevemente a continuación (Zeiada et al., 2022).

- I. Ambos sistemas de clasificación utilizan muchas pruebas empíricas. No existe una relación directa establecida entre las propiedades físicas medidas y el rendimiento en campo. Además, es necesario tener experiencia archivada para interpretar los resultados de la prueba.
- II. Ni el sistema de clasificación de penetración ni el sistema de clasificación de viscosidad consideran el envejecimiento a largo plazo. La simulación del envejecimiento a largo plazo en el laboratorio es crucial para la investigación del agrietamiento por fatiga y el agrietamiento térmico de los pavimentos asfálticos después de un largo periodo de servicio.
- III. Las condiciones del pavimento, que incluyen la temperatura, la velocidad y el volumen del tránsito y la estructura del pavimento, no se consideran en su totalidad. Sin embargo, las condiciones del pavimento tienen un gran efecto en el desempeño del pavimento.

Conscientes de las limitaciones de estos sistemas de clasificación, el sistema Superpave PG se desarrolló en los Estados Unidos como parte del Programa de Investigación de Carreteras Estratégicas (SHRP) a principios de la década de 1990. El sistema Superpave PG tiene dos límites de temperatura, por ejemplo PG XX-YY, en los que la temperatura superior XX y la temperatura inferior –YY están determinadas por la temperatura máxima de diseño del pavimento promedio de siete días, en °C, y la temperatura mínima de diseño del pavimento,



en °C también (Zeida et al., 2022). El sistema Superpave PG hizo el primer intento de relacionar directamente las propiedades físicas medidas de los cementos asfálticos con el rendimiento de campo de los pavimentos asfálticos considerando el envejecimiento y las condiciones del pavimento. Se diseñaron nuevas pruebas y especificaciones para abordar los requisitos de rendimiento, incluida la resistencia a la formación de roderas, la resistencia al agrietamiento por fatiga y la resistencia al agrietamiento térmico (AASHTO, 2012; ASTM, 2012; ASTM, 2018). Diversas investigaciones han demostrado que el uso del sistema Superpave PG puede caracterizar los cementos asfálticos de manera más precisa y completa.

Las curvas de profundidad de penetración versus tiempo de dos cementos asfálticos se presentan en la Figura 2.27 como un ejemplo para ilustrar la desventaja de clasificar por el sistema de penetración, ya que es un parámetro que cambia con el tiempo aún en pequeños intervalos.

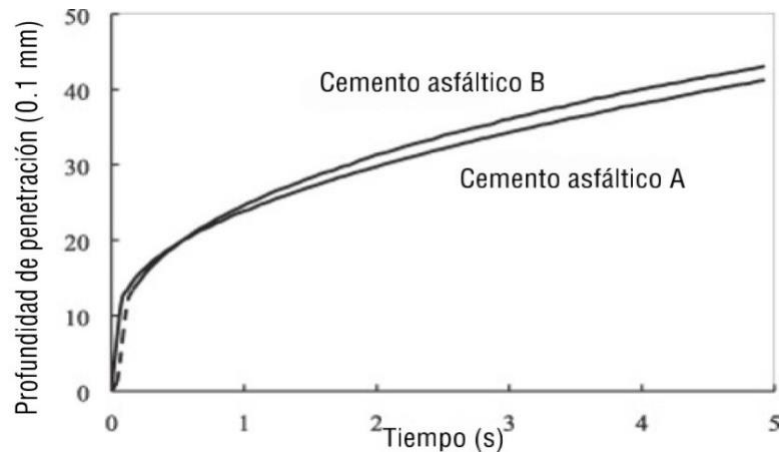


Figura 2.27 Curvas de profundidad de penetración versus tiempo de dos cementos asfálticos a 25 °C (Zeida et al., 2022)

De estos dos cementos asfálticos, el cemento asfáltico A es un cemento asfáltico convencional y el cemento asfáltico B es un cemento asfáltico modificado con SBS (estireno-butadieno-estireno). La Figura 2.27, muestra que los cementos asfálticos A y B tienen una profundidad de penetración similar a una temperatura intermedia de 25 °C. Cuando se adopta el sistema de clasificación por penetración, se puede esperar erróneamente que los dos cementos asfálticos tengan las mismas características a temperaturas altas y bajas porque el sistema de clasificación por penetración no proporciona información para todo el rango de temperaturas típicas del pavimento. Sin embargo, el sistema Superpave PG muestra un resultado diferente. De acuerdo con la especificación PG, los cementos asfálticos A y B se clasifican como PG 64-10 y PG 76-22, respectivamente. Los diferentes PG indican que el cemento asfáltico B supera al cemento asfáltico A en términos de resistencia a la formación



de roderas y resistencia al agrietamiento térmico. Este ejemplo destaca explícitamente las ventajas del sistema Superpave PG sobre el sistema de nivelación tradicional (Charoentham y Kanitpong, 2012; Khalil et al., 2009; Abbas et al., 2010; Saleh y Trad, 2011; Kriz et al., 2012; Ghuzlan y Al-Khatheeb, 2013; Choi, 2016; Lee et al., 2018; Bearsley y Bosma, 2019; Delgadillo et al., 2020; Zhang et al., 2020).

Con la implementación del sistema Superpave PG se han identificado algunas deficiencias con respecto a los métodos de prueba y los indicadores de evaluación (Bahía et al., 1997; Bahía et al., 1999; D' Angelo y Dongr, 2002; Delgadillo et al., 2006). La mayoría están relacionadas con la evaluación del rendimiento de los cementos asfálticos modificados porque el sistema Superpave PG se desarrolló principalmente con base en el estudio de cementos asfálticos convencionales sin polímeros (D' Angelo, 2009). Por lo tanto, se desarrollaron muchos métodos de prueba nuevos para abordar estas deficiencias debido a los cementos asfálticos modificados con polímeros. Debido a esto, la importancia del sistema Superpave PG no radica en los métodos de prueba específicos, sino en la idea de que las propiedades que se relacionan directamente con el desempeño deben usarse para clasificar y caracterizar los cementos asfálticos. El grado de desempeño es una característica que se ve afectada por el envejecimiento, es por eso que también es importante realizar una caracterización por Grado PG a los cementos asfálticos. La Figura 2.28 muestra los requisitos de calidad por Grado PG que se deben cumplir para clasificar un cemento asfáltico.



EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO A FATIGA EN CEMENTOS ASFÁLTICOS MODIFICADOS CON DIÓXIDO DE TITANIO

Grado de comportamiento	PG 64				PG 70				PG 76			PG 82			PG 88		
	-22	-28	-34	-40	-22	-28	-34	-40	-22	-28	-34	-22	-28	-34	-22	-28	-34
Temperatura máxima de diseño del pavimento (promedio de 7 días), °C	64				70				76			82			88		
Temperatura mínima de diseño del pavimento, °C	>-22	>-28	>-34	>-40	>-22	>-28	>-34	>-40	>-22	>-28	>-34	>-22	>-28	>-34	>-22	>-28	>-34
Asfalto original																	
Punto de inflamación Cleveland ^[1] , °C, mín.	230																
Viscosidad dinámica a 135°C ^[1] , Pa·s (P ^[2]), máximo	3																
Módulo reológico de corte dinámico (G'·sen δ) ^[1] ^[2] , kPa, mínimo	1																
• Temperatura de prueba @ 10 rad/s; °C	64				70				76			82			88		
Después de prueba de película delgada y aire de horno ^[1]																	
Pérdida por calentamiento; %, máximo	1																
Módulo reológico de corte dinámico (G'·sen δ) ^[1] , kPa, mínimo	2,2																
• Temperatura de prueba @ 10 rad/s; °C	64				70				76			82			88		
Después de envejecimiento en vasija de presión temperatura y aire																	
Temperatura de envejecimiento PAV; °C																	
• En climas normales	100				100				100			100			100		
• En climas desérticos	100				110				110			110			110		
Índice de endurecimiento físico ^[4] , máximo	Reportar																
Módulo reológico de corte dinámico (G'·sen δ) ^[1] , kPa, máximo	5 000																
• Temperatura de prueba @ 10 rad/s; °C	25	22	19	16	28	25	22	19	31	28	25	34	31	28	34	31	28
Rigidez de Flexión S _(t) ^[1] ^[2] , MPa, máximo (m=0,3 min)	300																
• Temperatura de prueba @ 60 s; °C	-12	-18	-24	-30	-12	-18	-24	-30	-12	-18	-24	-12	-18	-24	-12	-18	-24

Figura 2.28 Requisitos de calidad por Grado PG (N·CMT·4·05·004/05)



2.4.2 Espectrometría Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

El principio fundamental de la Espectrometría Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) consiste en la excitación de grupos moleculares por un haz de luz infrarroja que causa movimientos vibracionales en los enlaces de las moléculas (Carr y Williams, 1997; Kowalskaa y Gajdab, 2012). Estos movimientos vibracionales se identifican por el tipo de desplazamiento que se genera en los enlaces, y se conocen como vibraciones de tensión o flexión. Las vibraciones de tensión provocan un estiramiento en el enlace, mientras que las de flexión causan una deformación en este. En esta prueba se utiliza radiación de sincrotrón RS (generada por partículas cargadas que han sido aceleradas hasta casi la velocidad de la luz y que se ven forzadas a seguir una trayectoria curva y por tanto a emitir dicha radiación), el hecho de utilizarla brinda algunas ventajas en términos de brillantez. En la FTIR se pueden alcanzar resoluciones en la escala de los micrómetros y la imagen óptica que se genera brinda la posibilidad de delimitar áreas de estudio, y de esta manera poder detectar los movimientos vibracionales que ocurren en los grupos funcionales presentes en la muestra que se esté estudiando. Todas las moléculas pueden manifestar una serie de bandas de absorción, cada banda corresponde con un movimiento de vibración de un enlace específico dentro de la molécula (Colagar et al., 2011; Matthäus et al., 2008; Miller y Dumas, 2006). La radiación es absorbida por un enlace cuando la frecuencia vibracional de la onda electromagnética usada es la misma que la del propio enlace, esto hace que sea posible la asignación de picos de absorción a grupos funcionales específicos (Bonda et al., 2011; Didonna et al., 2011). La interpretación de los resultados depende del conocimiento de las propiedades espectroscópicas de la muestra en estudio. Los resultados que arroja este procedimiento, brindan un espectro de absorción de infrarrojo el cual proporciona información de la concentración y estructura molecular del material que se esté estudiando.

Para los cementos asfálticos, especialmente aquellas estructuras asociadas con el envejecimiento oxidativo, es decir, la absorción de oxígeno, han estado en el centro de atención de la investigación. Para la evaluación del envejecimiento en el cemento asfáltico mediante la FTIR, se utilizan dos índices, el índice carbonilo ($I_{C=O}$) y el índice sulfóxido ($I_{S=O}$), la Figura 2.29 muestra un espectro típico de un cemento asfáltico convencional.

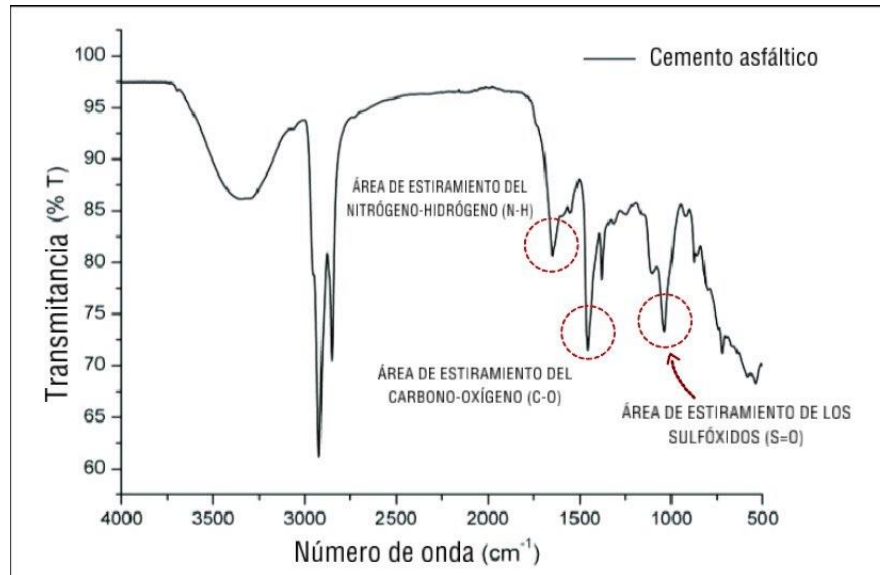


Figura 2.29 Espectro típico de un cemento asfáltico convencional obtenido con espectrometría infrarroja (Yuanita et al., 2017)

El índice carbonilo y el índice sulfóxido representan una relación entre las áreas que definen el grupo carbonilo (pico 1495 cm^{-1}) y el grupo sulfóxido (pico 1030 cm^{-1}) con las bandas características del cemento asfáltico. Para el caso del grupo carbonilo, se ha utilizado para caracterizar el nivel de oxidación en el cemento asfáltico. Mientras que el grupo sulfóxido a menudo se produce en cantidades mayores 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 comportamiento químico-mecánico (Petersen y Glaser, 2011).

Para la interpretación de los resultados de la prueba FTIR, existen diferentes métodos, que a continuación se describen de manera breve.

a) Método de integración

Este método toma en cuenta el área por debajo del espectro de absorbancia alrededor de un máximo de banda y se consideran dos enfoques en términos de la línea base: el primer enfoque es que la línea de base absoluta tiene un valor de absorbancia de 0, y el segundo es 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. Primero se obtienen los espectros y mediante un software de integración, se genera una curva por “zonas” donde al menos tres bandas del espectro que muestren evidencia de cambio serán las consideradas para la integración. Una vez



obtenido un coeficiente de correlación aceptable para el método, se evalúa la muestra desconocida bajo la misma metodología que los patrones de la curva. En este método, el indicador de envejecimiento es capaz de demostrar que cuanto mayor sea el tiempo de envejecimiento, mayor será el índice de oxidación. En la Figura 2.30 se presenta un ejemplo de espectro de FTIR que indica todos los grupos estructurales considerados, además, muestra ejemplos del análisis de integración base y tangencial.

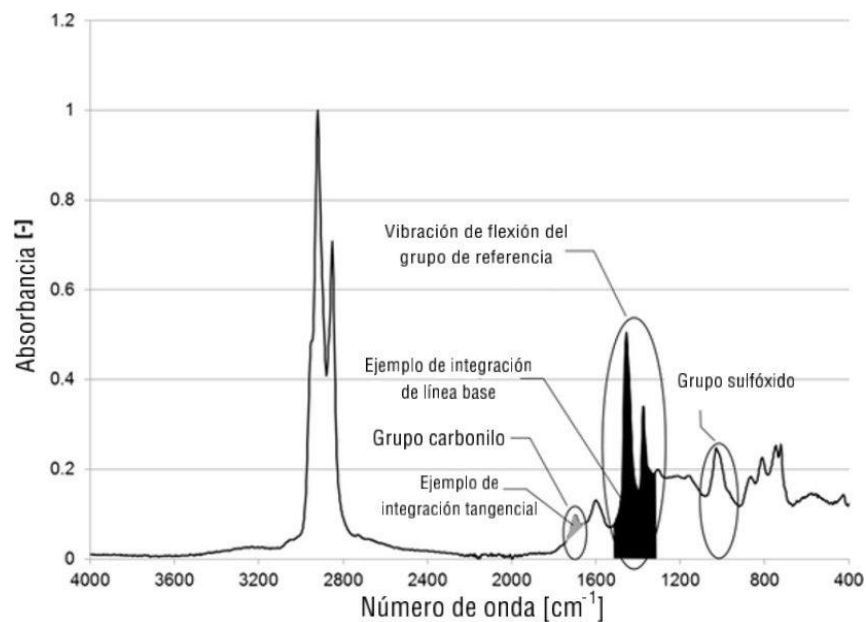


Figura 2.30 Ejemplo de espectro de absorbancia FTIR para una muestra de cemento asfáltico envejecido en RTFO y PAV (Hofko et al., 2018)

b) Método “valle a valle”

En este método el área del pico del grupo a analizar no está delimitada por límites fijos, está delimitada por los valles más cercanos situados alrededor del pico (Michalica et al., 2008). El método consiste en dividir el espectro en tres zonas de análisis, determinando límites de longitudes de onda en cada zona, y en cada zona se realiza una línea base individual que se debe extender desde la base del primer valle hasta la base del último valle de cada una de las bandas involucradas en el intervalo, Figura 2.31. Posteriormente se calculan los índices entre las áreas que han sido utilizadas para determinar y comparar la composición química de la muestra en estudio. Para el cálculo de los índices $I_{C=O}$ e $I_{S=O}$, se utilizan las ecuaciones 25 y 26 mostradas a continuación (Lamontagne et al., 2001).

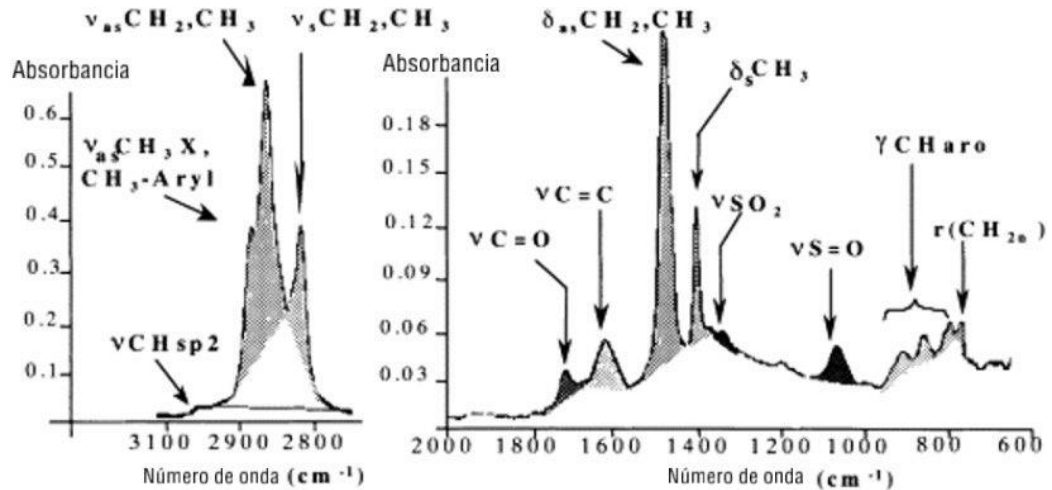


Figura 2.31 Espectro FTIR de un cemento asfáltico original de 3100–600 cm^{-1} . Visualización de la integración del área de valle a valle. (Lamontagne et al., 2001)

$$I_{C=O} = \frac{A_{1695}}{A_{1375} + A_{1460}} \quad \text{ec. 25}$$

$$I_{S=O} = \frac{A_{1030}}{A_{1375} + A_{1460}} \quad \text{ec. 26}$$

c) Método RILEM

Este método consiste en calcular los límites de áreas fijas y una línea de base que se traza entre los valores de esos límites (Mouillet et al. 2018). El método se utilizaba inicialmente para el cálculo del área de la banda de carbonilo, es un método de área con límites de áreas fijos. Sólo se toman en cuenta las áreas por encima de la línea base (área positiva). La Figura 2.32 muestra un ejemplo de este método.

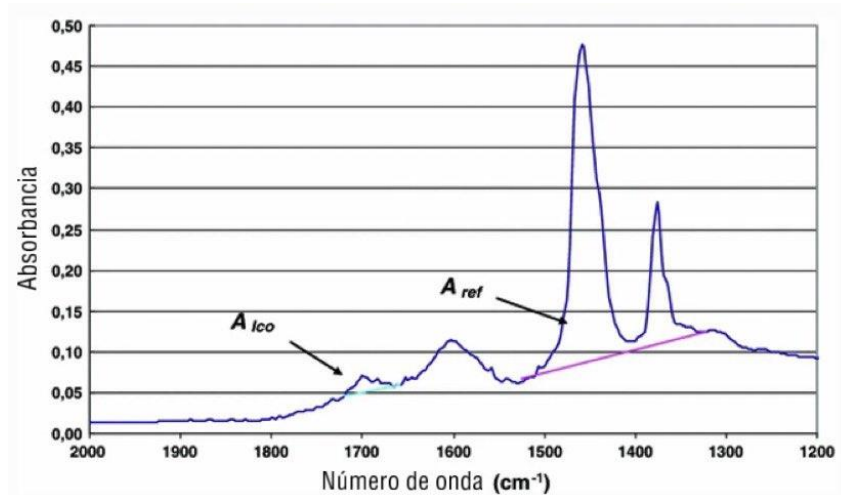


Figura 2.32 Ejemplo del método RILEM (Marsac et al., 2014)

d) Método BRRC

Este método toma en cuenta la altura del pico y el área definida en límites fijos. Para esto, se corrige la línea de base de cada espectro y el valor de las intensidades de cada pico se eleva a un coeficiente de absorción de 1.2 (Marsac et al. 2014). El método consta de dos pasos: el primero es la eliminación de la zona ciega, en el cual se corrige la línea base para eliminar la pendiente en la zona de interés, esta pendiente se debe a la dispersión del haz infrarrojo por parte de la muestra. El segundo paso es la normalización de la parte de interés del espectro, aquí se estandarizan las intensidades de cada pico en el espectro, tomando la absorbancia del pico con una intensidad máxima en la zona de normalización de 1.2 (este valor ya está estandarizado en el método) y recalculando los demás valores del espectro aplicando en mismo factor de corrección. La Figura 2.33 muestra un ejemplo del método BRRC en el cual se puede apreciar el procedimiento de estandarización de este método, la línea punteada es el espectro antes de la normalización y la línea continua es después de la normalización.

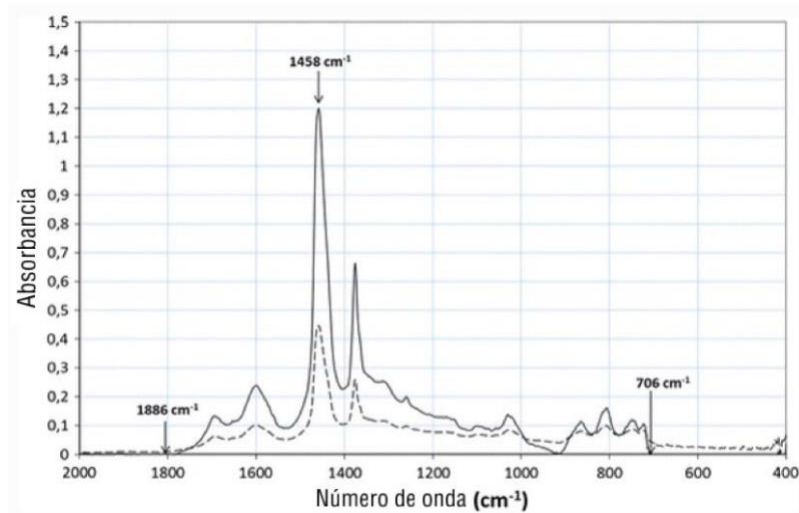


Figura 2.33 Ejemplo del método BRRC (Marsac et al., 2014)

e) Método Decon (desconvolución)

Este método consiste en realizar un ajuste del espectro con una serie de 5 funciones Loretzianas (ecuación 27), centradas en los números de onda 1700, 1460, 1375, 1600 y 1340 cm^{-1} y una función parabólica.

$$y = \frac{2A}{\pi} \left(\frac{\omega}{4(v-v_c)^2 + \omega^2} \right) \quad \text{ec. 27}$$

Donde:

A = área de la función

ω = es el ancho a la mitad de la altura máxima

v_c = es la ubicación del pico (moda de la distribución)

La combinación de estas funciones (parabólica y Loretziana centrada en 1340 cm^{-1}) pretende ajustar la curva base de los espectros, mientras que las otras cuatro funciones Loretzianas se utilizan para ajustar los picos específicos. Los parámetros A_i y ω_i de las 5 funciones Loretzianas (ver ecuación 27), así como también los parámetros de la función parabólica se determinan empleando un método de ajuste por mínimos cuadrados. La Figura 2.34 muestra un ejemplo de este método.

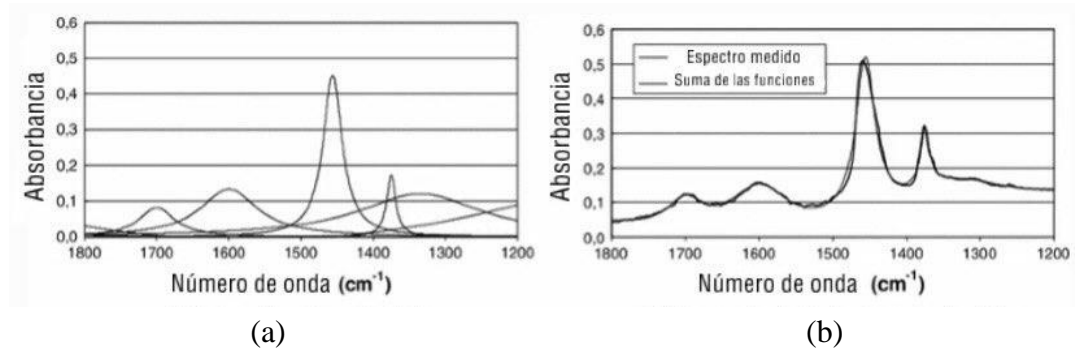


Figura 2.34 Ejemplo del método Decon, (a) Serie de funciones después del ajuste (b) Espectros medidos y calculados después del ajuste (Marsac et al., 2014)



Capítulo III. Metodología

3.1 Introducción

Para realizar esta investigación se modificó un cemento asfáltico convencional con distintos porcentajes de TiO_2 con respecto a la masa total del cemento asfáltico. Posteriormente, los cementos asfálticos se envejecieron en laboratorio para simular un envejecimiento a corto y largo plazo, y se evaluó su comportamiento mecánico, específicamente, la respuesta a la fatiga. Además, se analizó la influencia de los distintos porcentajes de TiO_2 en el envejecimiento de los cementos asfálticos. La Figura 3.1 muestra un resumen de la metodología descrita anteriormente.

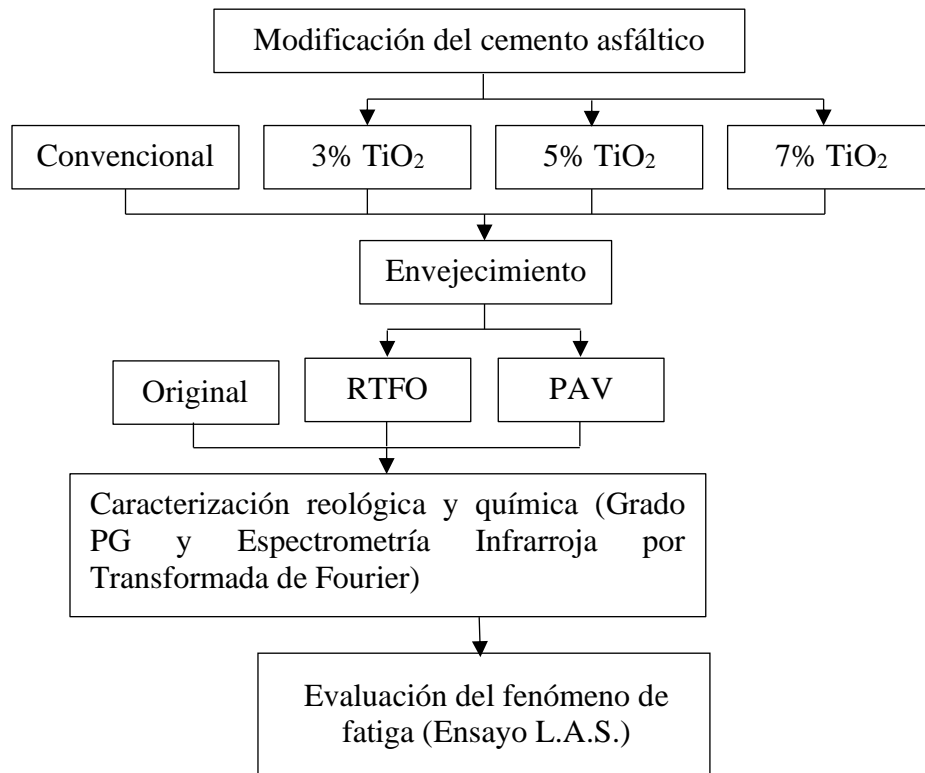


Figura 3.1 Diagrama de la metodología empleada en la investigación



3.2 Materiales

Los materiales utilizados en el desarrollo de esta investigación son los siguientes: cemento asfáltico convencional y nanopartículas de dióxido de titanio TiO_2 , como modificador del cemento asfáltico convencional en distintos porcentajes: 3, 5 y 7 % respecto al peso del cemento asfáltico.

3.2.1 Cemento asfáltico

El cemento asfáltico utilizado en esta investigación fue un cemento asfáltico convencional con un grado de desempeño PG 70-22, y se realizaron tres modificaciones con dióxido de titanio, 3, 5 y 7% de acuerdo a la masa total del ligante. La Tabla 3.1, muestra la caracterización de estos cementos asfálticos.

Tabla 3.1 Caracterización de los cementos asfálticos (Trujillo, 2021)

Prueba	Convencional	Mod. 1 (3% de TiO_2)	Mod. 2 (5% de TiO_2)	Mod. 3 (7% de TiO_2)	Norma 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
Cambio de masa, promedio en %	-0.724	-0.719	-0.721	-0.717	
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 Dióxido de titanio

El dióxido de titanio empleado para esta investigación fue nanopartículas Aeroxide P25 Quimidroga cuyas propiedades se presentan en la Tabla 3.2 La Figura 3.2 muestra la apariencia del dióxido de titanio utilizado para la modificación de los cementos asfálticos.



Figura 3.2 Dióxido de titanio (TiO_2)

Tabla 3.2 Caracterización de las propiedades del TiO_2 (Ergon Asfaltos México, 2016)

Información general	
Apariencia	Estado físico, sólido (polvo)
Color	Blanco
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



3.3 Modificación del cemento asfáltico

Se realizaron tres modificaciones, primeramente, se añadió la cantidad de dióxido de titanio correspondiente al porcentaje de modificación, ver Figura 3.3 (a). Previamente fue necesario realizar una incorporación manual, debido a que el dióxido de titanio es un material muy volátil y podría perderse en el proceso de agitación. La Figura 3.3 (b) muestra este procedimiento de incorporación.

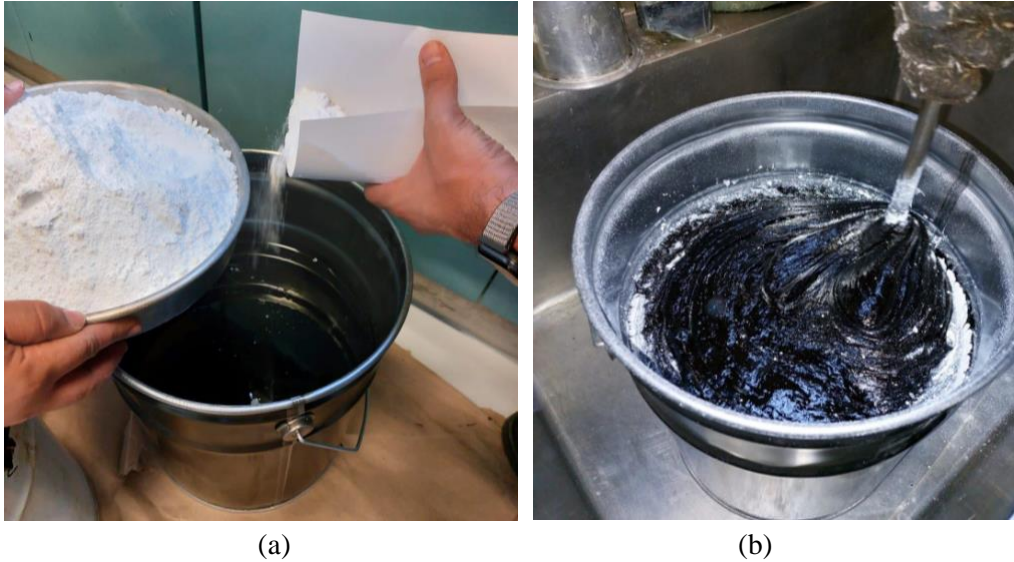


Figura 3.3 (a) Incorporación del TiO_2 en el cemento asfáltico (b) Mezclado manual

Para el proceso de agitación se utilizó un taladro mezclador a 300 rpm durante un tiempo de 30 minutos a una temperatura controlada de $120 \pm 5^\circ \text{C}$. La Figura 3.4 muestra el proceso de agitación.



Figura 3.4 Proceso de agitación a temperatura controlada

3.4 Envejecimiento del cemento asfáltico

Se realizó en laboratorio la simulación de dos tipos de envejecimiento, el primero a corto plazo y el segundo a largo plazo, llevados a cabo en Horno Rotatorio de Película Delgada (RTFO) y Vasija de Envejecimiento a Presión (PAV) respectivamente.

3.4.1 Horno Rotatorio de Película Delgada (RTFO)

Para simular el envejecimiento a corto plazo se empleó el equipo RTFO, para la ejecución de la prueba se debió precalentar el horno durante dos horas a la temperatura de prueba 163 ± 0.5 °C, durante este proceso el ventilador permaneció encendido para uniformizar la temperatura en el interior del horno. La Figura 3.5 muestra el horno rotatorio utilizado para el envejecimiento de los cementos asfálticos.



Figura 3.5 Horno Rotatorio de Película Delgada del Laboratorio de Vías Terrestres del Instituto de Ingeniería UNAM



El equipo cuenta con 8 vasos, la prueba requiere de $35 \text{ g} \pm 0.5 \text{ g}$ de cemento asfáltico por cada uno, de los cuales dos se consideran para el cálculo del cambio de masa. Después de vaciar el cemento asfáltico al interior de los vasos, se dejaron enfriar a temperatura ambiente en posición horizontal durante 60 minutos. La Figura 3.6 muestra el proceso de enfriamiento.



Figura 3.6 Proceso de enfriamiento de los vasos del RTFO

Una vez que el equipo alcanzó la temperatura de prueba, se procedió a colocar los vasos en el carrusel del RTFO. Es necesario esperar a que la temperatura sea estabilizada debido a la pérdida de calor, este proceso no debe tardar más de 5 minutos. La prueba comenzó aplicando un flujo de aire, a razón de 4 lt/min y una rotación del carrusel de $15 \pm 0.2 \text{ rpm}$, durante 85 minutos. Al finalizar la prueba, se retiraron los ocho vasos (Fig. 3.7 a) obteniendo el residuo de cemento asfáltico de seis vasos, agitándolos para garantizar la homogeneidad de la muestra y sin raspar (Fig. 3.7 b), los dos vasos restantes dejaron enfriar por lo menos 60 minutos a temperatura ambiente para ser pesados en una báscula con precisión de 0.0001 g , y calcular el cambio de masa. Es recomendable que el retiro de los vasos del horno se realice en un tiempo máximo de 5 minutos, esto para evitar un mayor envejecimiento del cemento asfáltico contenido en los vasos que aún sigan dentro del horno.



Figura 3.7 (a) Interior del RTFO con los 8 vasos (b) Obtención de residuo de cemento asfáltico

3.4.2 Vasija de Envejecimiento a Presión (PAV)

Para el envejecimiento a largo plazo del cemento asfáltico, se precalentó el equipo por un tiempo de 2 hr a una temperatura de 100 ± 5 °C, la cual se seleccionó de acuerdo a la Norma AASHTO M320 (ver Tabla 2.2), la temperatura de prueba está en función del grado de desempeño del cemento asfáltico. La Figura 3.8 muestra la Vasija de Envejecimiento a Presión (PAV) que se utilizó para este proceso.



Figura 3.8 Vasija de Envejecimiento a Presión (PAV)

El cemento asfáltico que se utilizó en esta prueba, es el residuo obtenido del RTFO. El equipo cuenta con 10 bandejas a las cuales se agregaron 50 ± 0.5 g de cemento asfáltico en cada una, para esta investigación se utilizaron dos charolas por cada tipo de cemento asfáltico



estudiado. Una vez que se tuvieron listas las muestras, se colocaron en la rejilla dentro de la vasija de envejecimiento a presión, cuidando hacer este procedimiento en un lapso de tiempo muy corto para evitar pérdida de temperatura. La Figura 3.9 muestra las charolas y la rejilla en la cual se colocaron las charolas con los cementos asfálticos.

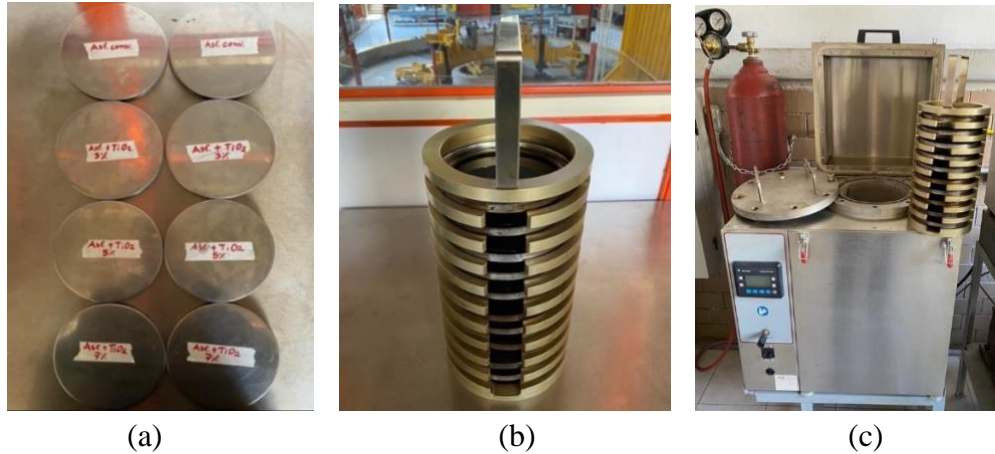


Figura 3.9 (a) Charolas de acero, (b) Rejilla porta charolas y (c) PAV y rejilla

La prueba se ejecutó aplicando a la vasija de envejecimiento una presión regulada de 2.1 MPa, con una duración de 20 hr \pm 10 minutos. Al finalizar la prueba usualmente se requiere entre 8 a 10 min para liberar gradualmente la presión. Si la presión disminuye en menor tiempo, podrían aparecer excesivas burbujas de aire en la muestra.

La rejilla que contiene las bandejas con el cemento asfáltico envejecido se retiró del PAV y se colocó en un horno ajustado a 163°C durante el tiempo mínimo necesario para que el cemento asfáltico esté lo suficientemente líquido para vaciarlo en cápsulas de aluminio, para posteriormente introducirlas en un horno de vacío, el proceso inició acondicionando previamente el cemento asfáltico a la temperatura de ensaye durante 15 minutos sin aplicar vacío, después de los 15 minutos, se aplica el vacío de manera constante a 30 ± 2.5 kPa a una temperatura de $163 \pm 5^\circ$ C por 30 min. En este paso se eliminó el aire atrapado en las muestras, Figura 3.10. Posteriormente las muestras fueron almacenadas a la espera de ser ensayadas.



Figura 3.10 Horno de vacío

3.5 Determinación del Grado de Desempeño (PG)

El cemento asfáltico utilizado en esta investigación fue un PG 70-22, esto significa que dicho cemento asfáltico tendrá un desempeño satisfactorio cuando trabaje en un rango de temperaturas entre 64° a -22° C. Para poder llevar a cabo las secuencias de determinación de grado de desempeño, se fabricaron probetas circulares planas de cemento asfáltico en condición Original, envejecidas en RTFO y envejecidas en PAV para cada tipo de cemento asfáltico (Convencional, 3%, 5% y 7% TiO_2), con una repetitividad de 3 probetas por cada tipo y condición de cemento asfáltico. Para las condiciones Original y RTFO las dimensiones de las probetas de cemento asfáltico fueron de 25 mm de diámetro y 1 mm de altura, para la condición PAV fueron probetas de cemento asfáltico de 8 mm de diámetro y 2 mm de altura. La elaboración de las probetas se realizó en moldes de silicón, para evitar la adherencia del cemento asfáltico y lograr la geometría deseada. La Figura 3.11 muestra las probetas elaboradas en moldes de silicón utilizadas para la ejecución de las pruebas.

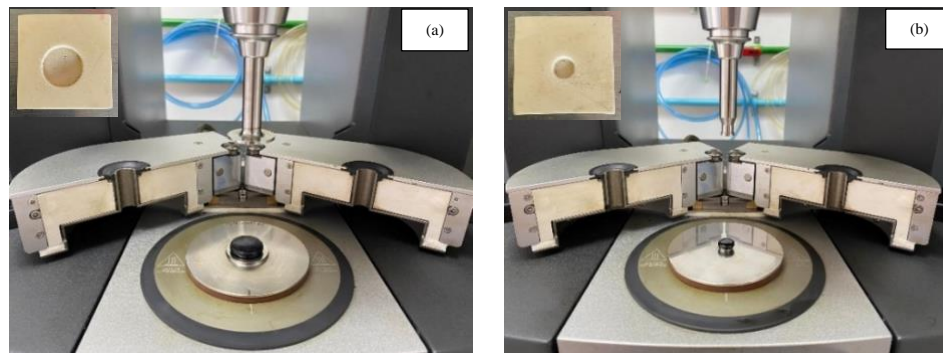


Figura 3.11 (a) Probeta de cemento asfáltico de 25 mm y (b) 8 mm



Las pruebas se realizaron en un reómetro de corte dinámico (DSR) Kinexus Ultra+, Figura 3.12. Durante el ensaye, el equipo aplica a la probeta una carga sinusoidal a una frecuencia angular constante de 10 rad/s. Como resultado de esta prueba, se obtuvieron valores del módulo de corte dinámico (G^*) y el ángulo de fase (δ). De estos dos parámetros, el módulo de corte dinámico indica la rigidez, mientras que el ángulo de fase indica el retraso entre el esfuerzo cortante y la deformación cortante. La secuencia limita el valor de $|G^*|/\text{sen } \delta$ hasta un mínimo de 1 kPa para el cemento asfáltico original, para el envejecimiento en RTFO establece hasta un mínimo de 2.2 kPa y hasta un máximo de 5000 kPa para el envejecimiento en PAV. La condición que cumpla con este parámetro, se adopta como la temperatura alta del grado de desempeño, en caso de que dos condiciones se acerquen en el cumplimiento de esas condiciones, el más bajo se adopta como el grado final de alta temperatura del Grado PG.



Figura 3.12 Reómetro de corte dinámico (DSR) Kinexus Ultra+

3.6 Espectrometría Infrarroja por Transformada de Fourier

Para el análisis de Espectrometría Infrarroja por Transformada de Fourier se empleó un espectrómetro Thermo Scientific Nicolet 6700 FTIR. El procedimiento de prueba consistió en colocar una pequeña muestra de cemento asfáltico en la superficie del lector del espectrómetro, equipado con accesorios de reflectancia de difusión. La Figura 3.13 (a) muestra el espectrómetro utilizado para llevar a cabo esta caracterización a los cementos



asfálticos y la Figura 3.13 (b) muestra el cemento asfáltico colocado en el lector de dicho equipo.

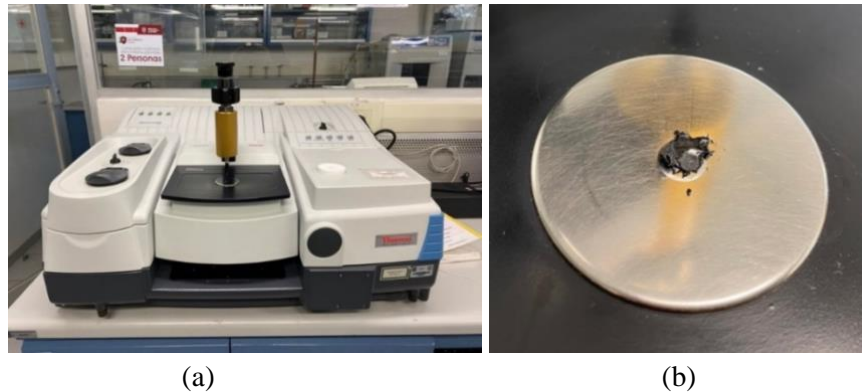


Figura 3.13 (a) Espectrómetro de infrarrojo Nicolet 6700 (b) Muestra de cemento asfáltico colocada en el cristal lector del equipo

La muestra se fijó con un penetrador de metal, esto es para mantener en contacto al cemento asfáltico y al cristal lector. La Figura 3.14 muestra el dispositivo penetrador de metal antes y después de haber fijado la muestra. Posteriormente, se inició el escaneo, el cual tuvo una duración menor a 60 segundos. Una vez terminado el escaneo, se procedió a limpiar el cristal lector y la punta del penetrador con acetona. Se realizaron un total de 36 escaneos dentro de un rango de 4000 a 500 cm^{-1} , esto es, 3 escaneos por cada cemento asfáltico, esto con el fin de poder verificar los resultados. Dicho procedimiento, se realizó para las tres condiciones de envejecimiento de los cementos asfálticos (Original, RTFO y PAV), incluyendo todas sus variantes (convencional, 3, 5 y 7% TiO_2).

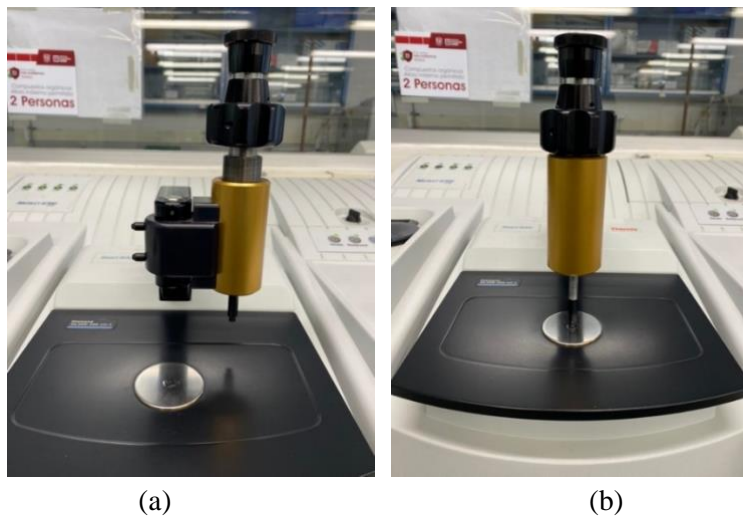


Figura 3.14 (a) Penetrador de metal antes de fijar la muestra (b) Muestra fijada por el dispositivo



3.7 Barrido de Amplitud Lineal (LAS)

3.7.1 Fabricación de especímenes

Los especímenes se elaboraron haciendo uso de un molde de silicón de 8 mm de diámetro de acuerdo a lo que se establece en la norma AASHTO T 315. La Figura 3.15 muestra el molde de silicón utilizado para la elaboración de las probetas de cemento asfáltico.



Figura 3.15 Molde de silicón de 8 mm

Se realizó el vaciado del cemento asfáltico a 130°C en el molde de silicón, las probetas fueron elaboradas una a una, se esperó un tiempo de aproximadamente 10 minutos para desmoldar cada probeta. Se elaboraron 15 probetas de cada uno de los cementos asfálticos en las tres condiciones (Original, RTFO y PAV), con un total de 180 especímenes.

3.7.2 Procedimiento de ensayo

Para llevar a cabo los ensayos de Barrido de Amplitud Lineal (LAS) se utilizó un reómetro de corte dinámico (DSR) Kinexus Ultra+, se utilizaron los cuatro cementos asfálticos en estudio (Convencional, 3, 5 y 7% TiO₂), en su condición original, RTFO y PAV. La secuencia LAS se realizó a tres temperaturas intermedias diferentes (10, 20 y 40° C) para cada cemento asfáltico.

Se acondicionó el equipo a la temperatura de prueba y posteriormente se cargó la muestra. La Figura 3.16 muestra una probeta que se cargó durante una de las secuencias LAS. Debido a que el principio de la prueba es evaluar el comportamiento a fatiga a partir de la capacidad del cemento asfáltico para resistir el daño mediante la aplicación de cargas cíclicas con una amplitud que aumenta de manera lineal para acelerar el daño, la secuencia primero realizó el



barrido de frecuencia y se obtuvo el parámetro α , esto se hizo dentro de un rango de frecuencia de 0.1 a 30 Hz con una deformación aplicada constante de 0.1 %. Una vez que finalizó el barrido de frecuencia, la secuencia continuó con el barrido de amplitud con una frecuencia constante de 10 Hz. La deformación se incrementó del 0.1 % al 30 % para un total de 3100 ciclos de carga. En el análisis de los resultados se empleó el enfoque de Daño Continuo Viscoelástico (VECD), ya que es el enfoque que utiliza el DSR para llevar a cabo las secuencias, posteriormente se realizó el análisis de datos mediante el uso de una hoja de cálculo de Excel y se obtuvo el parámetro N_f .

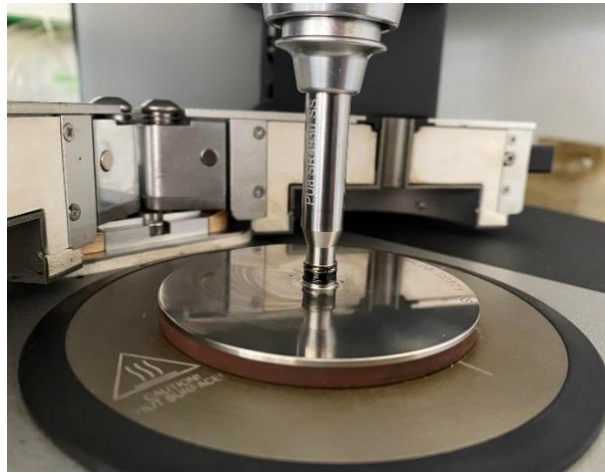


Figura 3.16 Colocación de una probeta de cemento asfáltico de 8 mm de diámetro durante una secuencia LAS



Capítulo IV. Presentación y análisis de resultados

4.1 Caracterización reológica y química de los cementos asfálticos

A continuación, se presentan los resultados de las pruebas de caracterización reológica (Grado PG) y química (FTIR) del cemento asfáltico convencional y los tres modificados con 3, 5 y 7% TiO_2 .

4.1.1 Determinación del Grado de Desempeño (PG)

La Tabla 4.1 muestra los resultados obtenidos durante las secuencias para la determinación de Grado PG realizadas en el laboratorio para los cementos asfálticos estudiados. Las secuencias se realizaron a una temperatura inicial de 58°C , para la condición original y RTFO. Para la condición PAV, las secuencias se realizaron en un rango de temperaturas de 31° a 25°C , descrito en la Figura 2.28 de este documento.

Tabla 4.1 Resultados de las secuencias de Grado de Desempeño

Cemento asfáltico	[G* / sen δ], en kPa		[G* sen δ], en kPa	
	Mín. 1	Mín. 2.2	Máx. 5000	Grado PG
Conventional	1.72	3.68	3304	70-22
3% TiO_2	1.70	3.87	3780	70-22
5% TiO_2	1.75	4.28	3953	70-22
7% TiO_2	1.73	5.24	4289	70-22

La temperatura inferior del grado de desempeño (PG) se consideró que no cambió, manteniéndose en -22, ya que no se realizó la prueba de reómetro de viga a flexión (BBR).

4.1.2 Prueba de Análisis Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

La Figura 4.1 muestra los espectros FTIR obtenidos del cemento asfáltico convencional en sus tres condiciones estudiadas (original, RTFO y PAV). Las bandas de absorción que corresponden al estiramiento C-H (Carbono-Hidrógeno), se pueden observar en los números de onda 2919 , 2850 , 1454 y 1376 cm^{-1} , estas bandas presentaron cambios no significativos a pesar del envejecimiento al que fue sometido el cemento asfáltico. Respecto a las bandas correspondientes al grupo carbonilo ($\text{C}=\text{O}$, 1690 cm^{-1}) y al grupo de los sulfóxidos ($\text{S}=\text{O}$, 1025 cm^{-1}) presentaron un incremento debido al envejecimiento en ambos casos. El aumento



de estos picos se debe a que el envejecimiento tuvo lugar en el ligante y esto permitió que los sulfóxidos y carbonilos se formaran gradualmente.

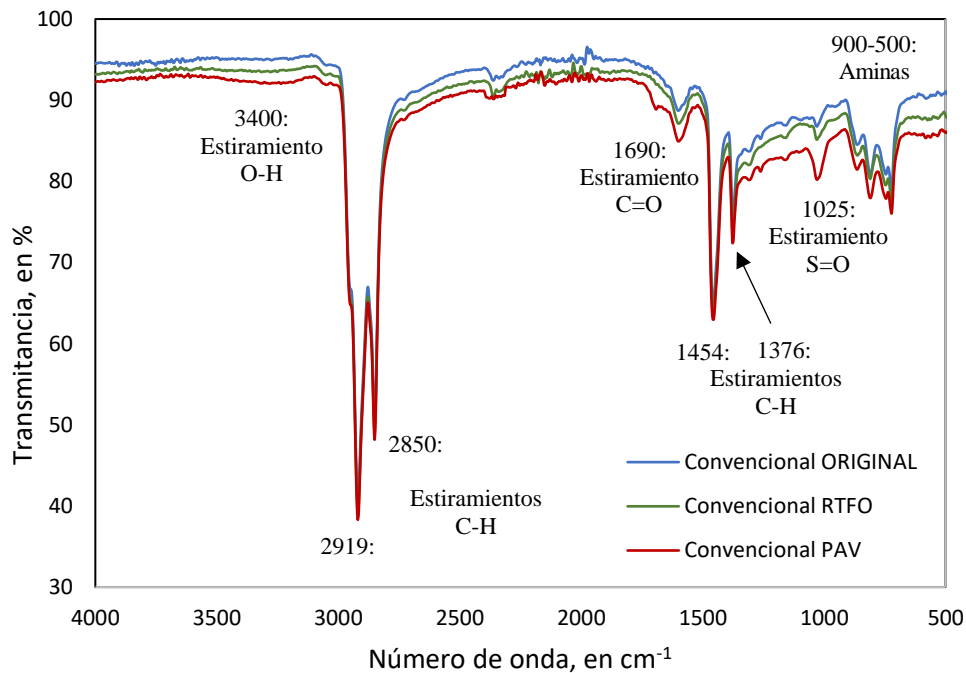


Figura 4.1 Espectros FTIR obtenidos del cemento asfáltico convencional en tres condiciones (original, RTFO y PAV)

La Figura 4.2 muestra los espectros FTIR obtenidos del cemento asfáltico modificado con 3% de TiO_2 en sus tres condiciones (original, RTFO y PAV). Las bandas de absorción que corresponden al estiramiento C-H se pueden observar en los números de onda 2919, 2850, 1454 y 1376 cm^{-1} , estas bandas al igual que el cemento asfáltico convencional, no presentaron un incremento importante a pesar del envejecimiento al que fue sometido el cemento asfáltico. Respecto a las bandas correspondientes al grupo carbonilo ($\text{C}=\text{O}$, 1690 cm^{-1}) y al grupo de los sulfóxidos ($\text{S}=\text{O}$, 1025 cm^{-1}) presentaron un ligero incremento debido al envejecimiento, lo que representa que hubo oxidación en el ligante, este incremento no fue significativo debido a la influencia de las propiedades anti envejecimiento del dióxido de titanio.

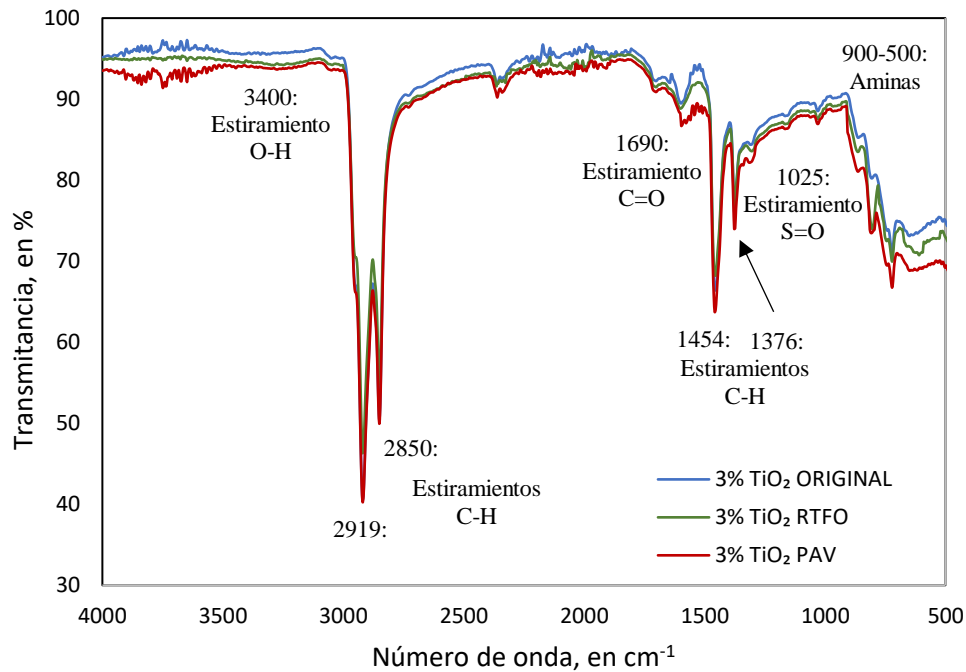


Figura 4.2 Espectros FTIR obtenidos del cemento asfáltico modificado con 3% de TiO_2 en tres condiciones (original, RTFO y PAV)

La Figura 4.3 muestra los espectros FTIR obtenidos del cemento asfáltico modificado con 5% de TiO_2 en sus tres condiciones (original, RTFO y PAV). Las bandas de absorción que corresponden al estiramiento C-H se pueden observar en los números de onda 2919, 2850, 1454 y 1376 cm^{-1} , estas bandas al igual que el cemento asfáltico modificado con 3% de TiO_2 , no presentaron un crecimiento a pesar del envejecimiento al que fue sometido el cemento asfáltico. Respecto a las bandas correspondientes al grupo carbonilo ($\text{C}=\text{O}$, 1690 cm^{-1}) y al grupo de los sulfóxidos ($\text{S}=\text{O}$, 1025 cm^{-1}) presentaron un crecimiento irrelevante a pesar del envejecimiento.

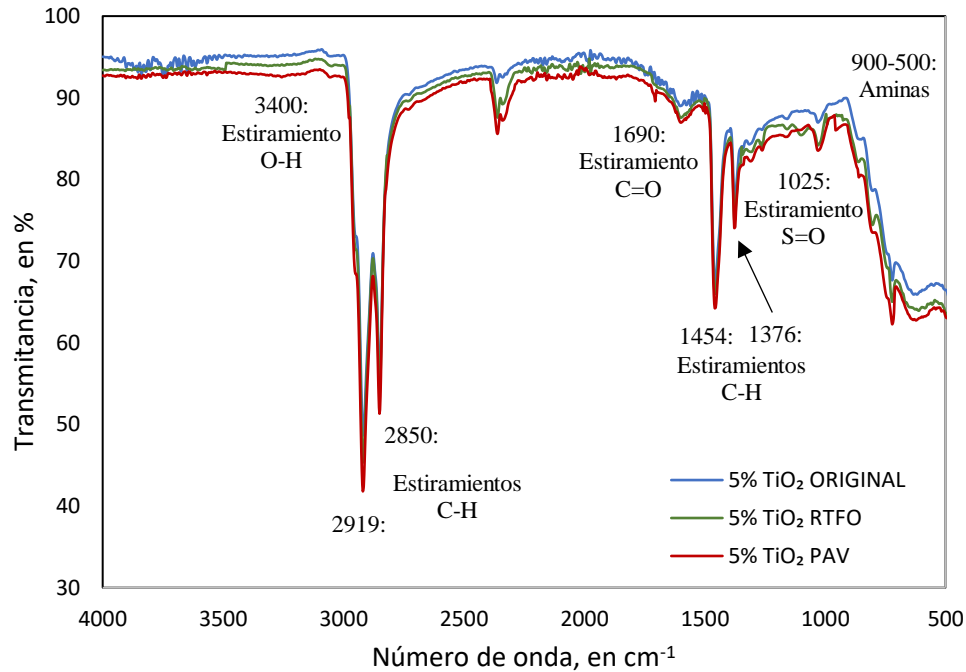


Figura 4.3 Espectros FTIR obtenidos del cemento asfáltico modificado con 5% de TiO_2 en tres condiciones (ORIGINAL, RTFO y PAV)

La Figura 4.4 muestra los espectros FTIR obtenidos del cemento asfáltico modificado con 7% de TiO_2 en sus tres condiciones (original, RTFO y PAV). Las bandas de absorción que corresponden al estiramiento C-H se pueden observar en los números de onda 2919, 2850, 1454 y 1376 cm^{-1} , estas bandas al igual que el cemento asfáltico modificado con 5% de TiO_2 , no presentaron un crecimiento a pesar del envejecimiento al que fue sometido el cemento asfáltico. Respecto a las bandas correspondientes al grupo carbonilo ($\text{C}=\text{O}$, 1690 cm^{-1}) y al grupo de los sulfóxidos ($\text{S}=\text{O}$, 1025 cm^{-1}) presentaron crecimientos irrelevantes. Esta tendencia de comportamiento se mantuvo en prácticamente los tres cementos asfálticos modificados (3%, 5% y 7% de TiO_2), y se debe a las propiedades anti-envejecimiento con las que cuenta el dióxido de titanio.

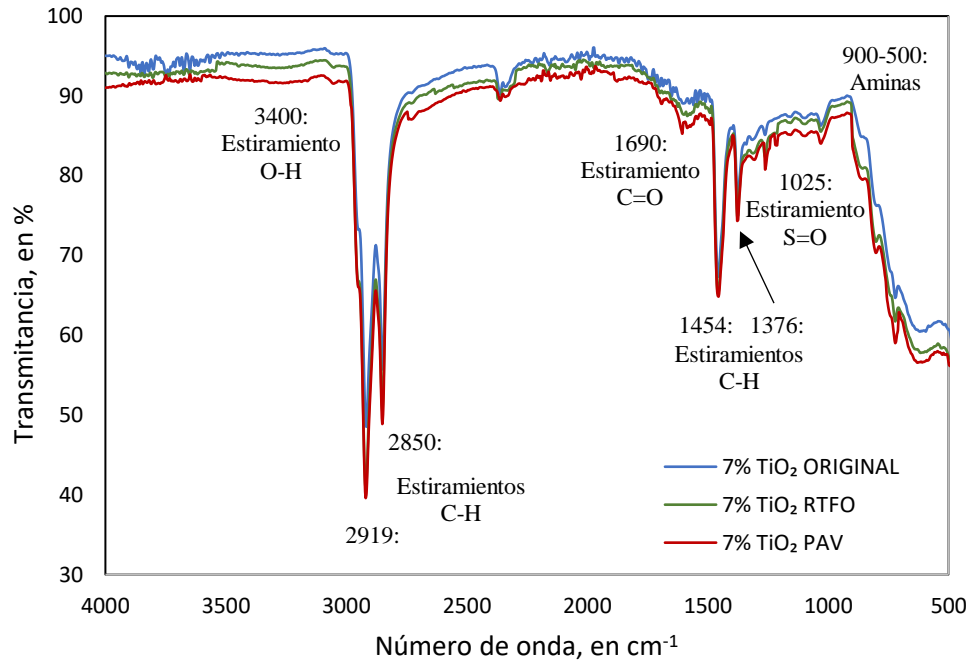


Figura 4.4 Espectros FTIR obtenidos del cemento asfáltico modificado con 7% de TiO₂ en tres condiciones (original, RTFO y PAV)

Las Figuras 4.5 y 4.6 muestran los valores de los índices del grupo de los sulfóxidos y del grupo carbonilo medidos en los espectros FTIR y calculados a partir de las ecuaciones 25 y 26 indicadas en la sección 2.4.2 de este documento, para los cuatro cementos asfálticos (convencional, 3%, 5% y 7% de TiO₂). Se puede observar que los sulfóxidos (S=O) aumentaron conforme al envejecimiento en todos los cementos asfálticos, esto se debe a que hubo oxidación y esto permitió su formación gradual. Se observa que el índice $I_{s=O}$ es similar para cada estado de envejecimiento en todos los cementos asfálticos, lo cual indica que el TiO₂ no influye en este parámetro (ver Fig. 4.5). Por otra parte, el grupo carbonilo (C=O) tuvo un comportamiento similar a los sulfóxidos, los cuales aumentaron conforme al envejecimiento en todos los cementos asfálticos. En los cementos asfálticos modificados, se puede notar que el TiO₂ sí permitió el crecimiento de este índice ($I_{c=O}$), pero en menor proporción que en el cemento asfáltico convencional. En el cemento asfáltico convencional se puede notar un aumento más considerable debido a la formación de cetonas, ésteres, ácidos carboxílicos y anhídridos.



EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO A FATIGA EN CEMENTOS ASFÁLTICOS MODIFICADOS CON DIÓXIDO DE TITANIO

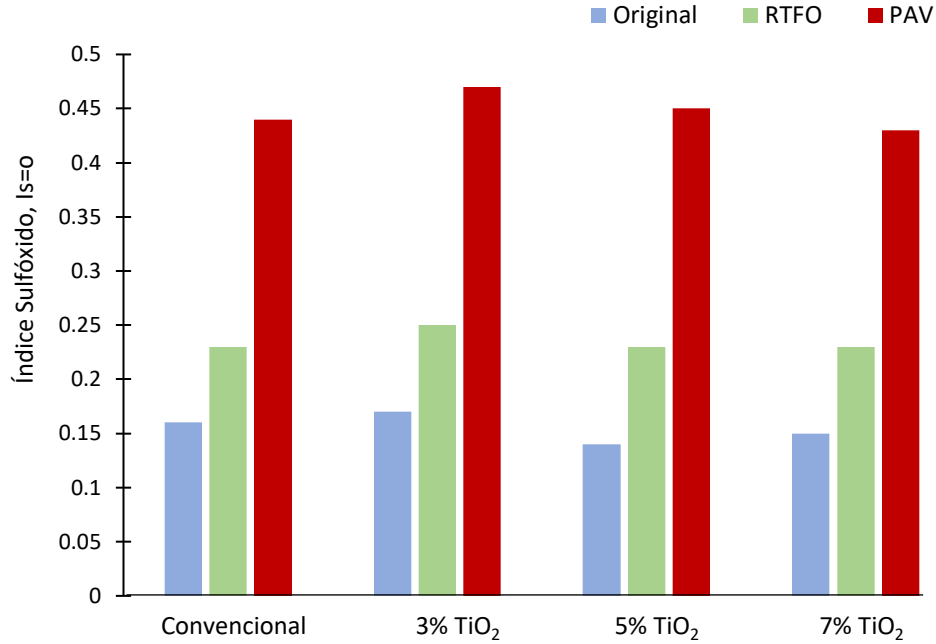


Figura 4.5 Valores de los índices del grupo de los sulfóxidos ($I_{S=O}$) de los cuatro cementos asfálticos (convencional, 3%, 5% y 7% de TiO_2)

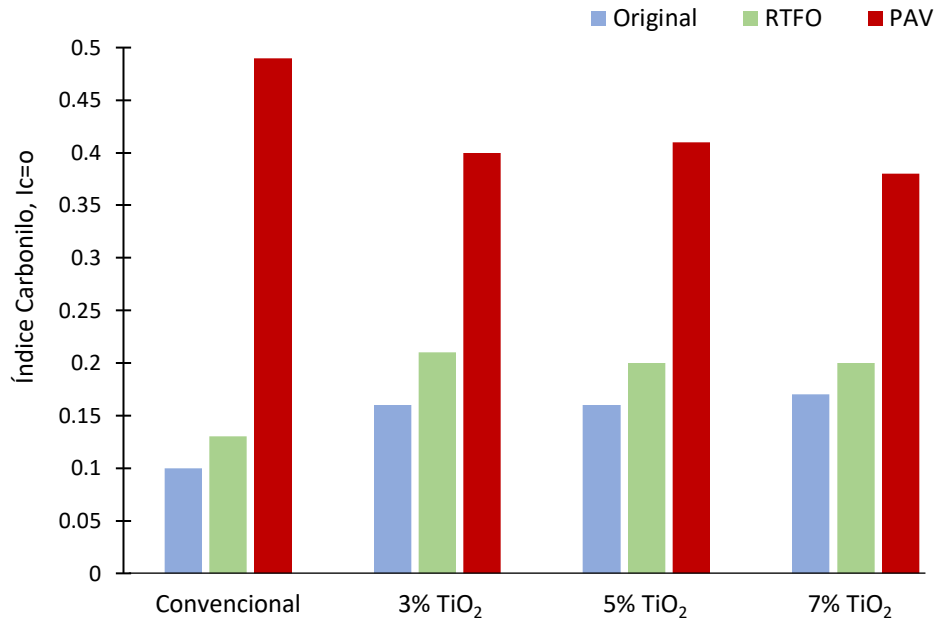


Figura 4.6 Valores de los índices del grupo carbonilo ($I_{C=O}$) de los cuatro cementos asfálticos (convencional, 3%, 5% y 7% de TiO_2)



Se puede notar que los valores de los índices $I_{s=0}$ e $I_{c=0}$ tienen una tendencia a crecer menos ante la presencia del dióxido de titanio en el cemento asfáltico, esto es un claro indicativo de que la presencia de este fotocatalizador retrasa el proceso de oxidación en los cementos asfálticos debido a sus propiedades anti envejecimiento, además de brindar la capacidad de llevar a cabo la fotodegradación de contaminantes.

En términos generales, los valores de $I_{s=0}$ e $I_{c=0}$ tuvieron una tendencia a crecer, pero en menor proporción debido a la presencia del TiO_2 . Esto explica que la presencia de este compuesto minimiza la reacción de oxidación al mantener los ligantes más resistentes al proceso del fenómeno de envejecimiento y además hacer más estable su estructura química.

4.2 Evaluación del fenómeno de fatiga por medio del Barrido de Amplitud Lineal (LAS)

A continuación, se presentan los resultados de las pruebas LAS, las cuales tienen como objetivo evaluar la vida a fatiga de los cementos asfálticos, las Figuras 4.7 a 4.9 muestran los valores de α obtenidos para cada uno de los cuatro cementos asfálticos estudiados, en sus respectivas tres condiciones (original, RTFO y PAV). Se puede observar que, el comportamiento de los cuatro cementos asfálticos es similar para cada condición de envejecimiento y temperatura evaluadas. Sin embargo, α aumenta con el nivel de envejecimiento y disminuye conforme aumenta la temperatura. Este parámetro (α) está relacionado con el módulo de almacenamiento, y al mismo tiempo, este módulo está relacionado con la rigidez en el material.

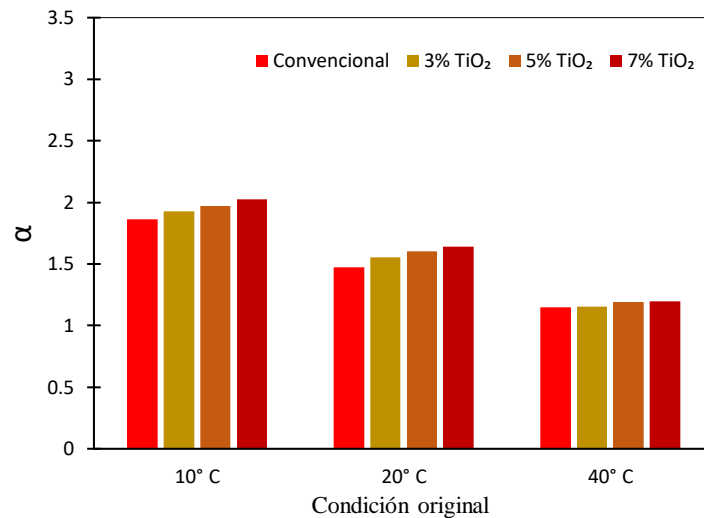


Figura 4.7 Parámetro α del barrido de frecuencia de los cementos asfálticos sin envejecer (condición original)

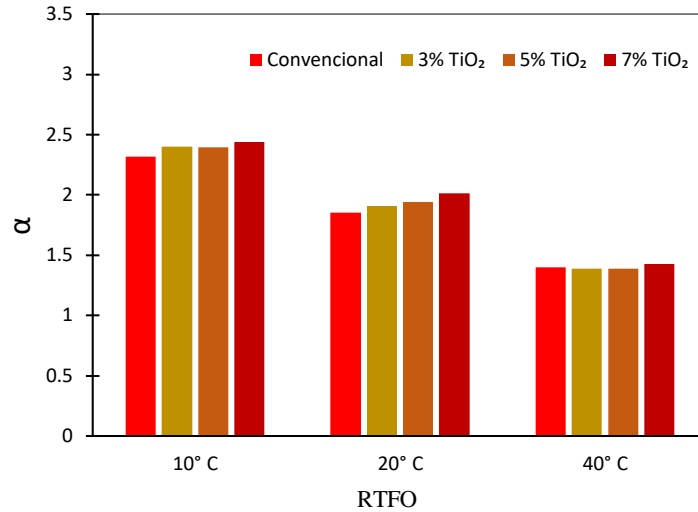


Figura 4.8 Parámetro α del barrido de frecuencia de los cementos asfálticos envejecidos en el RTFO

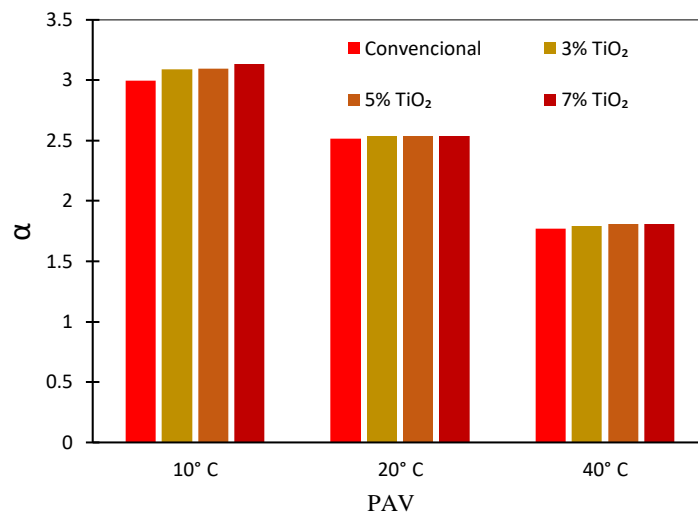


Figura 4.9 Parámetro α del barrido de frecuencia de los cementos asfálticos envejecidos en PAV

En las Figuras 4.10 a 4.12 se presentan las curvas de intensidad de daño de los cementos asfálticos sin envejecer (condición original) y bajo condiciones de envejecimiento RTFO y PAV. En ellas se observa que en términos generales todos los cementos asfálticos presentan el mayor daño con la temperatura y el envejecimiento. Para todas las condiciones evaluadas, los cementos asfálticos modificados con TiO₂ son los que presentaron ligeramente una mayor resistencia al daño, dicha resistencia a su vez aumentó con el contenido de TiO₂.

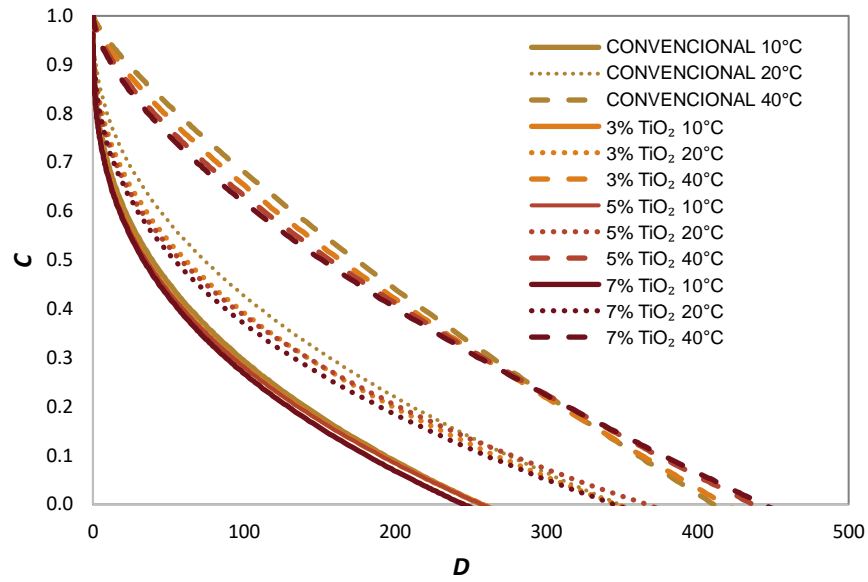


Figura 4.10 Intensidad de daño de los cementos asfálticos sin envejecer (condición original)

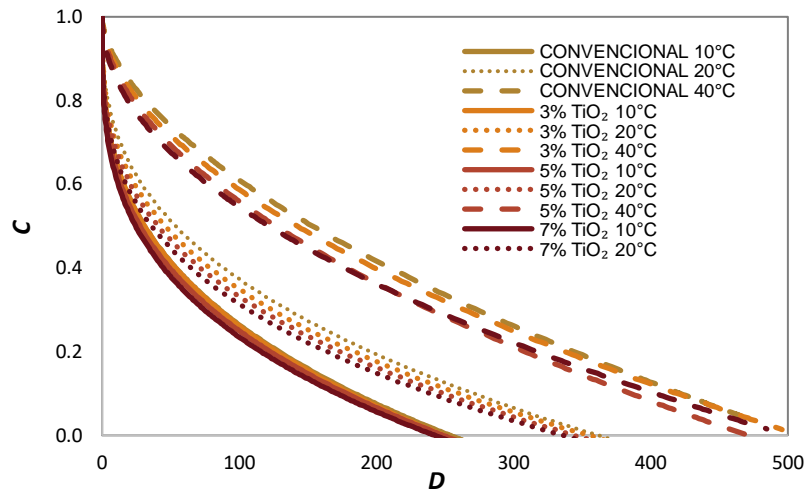


Figura 4.11 Intensidad de daño de los cementos asfálticos envejecidos en RTFO

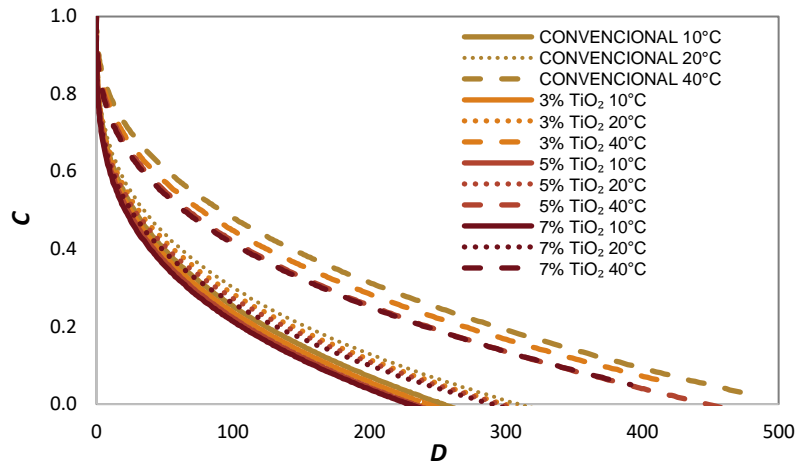


Figura 4.12 Intensidad de daño de los cementos asfálticos envejecidos en PAV

En la Tabla 4.2, se presentan los parámetros del modelo de vida a fatiga para cada uno de los cementos asfálticos en sus tres condiciones (original, RTFO y PAV) y tres temperaturas. En la fórmula para calcular el N_f , el valor de $\gamma_{m\acute{a}x}$ será el % de la deformación al cual se desee conocer el número de ciclos necesarios para alcanzar la falla.

Tabla 4.2 Parámetros del modelo de vida a fatiga para los cementos asfálticos utilizados

Condición	Cemento asfáltico	Temperatura de prueba	Coeficientes		Modelo de vida a la fatiga
			A	-B	$N_f = (A)(\gamma_{m\acute{a}x})^{-B}$ $\gamma_{m\acute{a}x}$ en %
Original	Convencional		1284105.12	3.73	$N_f = (1284105.12) (\gamma_{m\acute{a}x})^{-3.728}$
	3% TiO ₂		1504400.79	3.86	$N_f = (1504400.79) (\gamma_{m\acute{a}x})^{-3.86}$
	5% TiO ₂		1753789.12	3.94	$N_f = (1753789.12) (\gamma_{m\acute{a}x})^{-3.94}$
	7% TiO ₂		2167873.01	4.05	$N_f = (2167873.01) (\gamma_{m\acute{a}x})^{-4.05}$
RTFO	Convencional	10°C	2918252.71	4.63	$N_f = (2918252.71) (\gamma_{m\acute{a}x})^{-4.63}$
	3% TiO ₂		4171024.25	4.80	$N_f = (4171024.25) (\gamma_{m\acute{a}x})^{-4.80}$
	5% TiO ₂		3484870.07	4.79	$N_f = (3484870.07) (\gamma_{m\acute{a}x})^{-4.79}$
	7% TiO ₂		4536960.79	4.88	$N_f = (4536960.79) (\gamma_{m\acute{a}x})^{-4.88}$
PAV	Convencional		21757100.43	5.99	$N_f = (21757100.43) (\gamma_{m\acute{a}x})^{-5.99}$
	3% TiO ₂		29386250.79	6.18	$N_f = (29386250.79) (\gamma_{m\acute{a}x})^{-6.18}$
	5% TiO ₂		30557512.01	6.20	$N_f = (30557512.01) (\gamma_{m\acute{a}x})^{-6.20}$
	7% TiO ₂		34155149.98	6.26	$N_f = (34155149.98) (\gamma_{m\acute{a}x})^{-6.26}$

Continúa...



Continuación Tabla 4.2 Parámetros del modelo de vida a fatiga para los cementos asfálticos utilizados

Condición	Cemento asfáltico	Temperatura de prueba	Coeficientes		Modelo de vida a la fatiga
			A	-B	$Nf = (A)(\gamma_{m\acute{a}x})^{-B}$ $\gamma_{m\acute{a}x}$ en %
Original	Convencional	20°C	673460.79	2.95	$Nf = (673460.79) (\gamma_{m\acute{a}x})^{-2.95}$
	3% TiO ₂		1185530.38	3.11	$Nf = (1185530.38) (\gamma_{m\acute{a}x})^{-3.11}$
	5% TiO ₂		1796987.91	3.21	$Nf = (1796987.91) (\gamma_{m\acute{a}x})^{-3.21}$
	7% TiO ₂		2037036.33	3.28	$Nf = (2037036.33) (\gamma_{m\acute{a}x})^{-3.28}$
RTFO	Convencional	20°C	5145329.30	3.70	$Nf = (5145329.30) (\gamma_{m\acute{a}x})^{-3.70}$
	3% TiO ₂		6945725.17	3.82	$Nf = (6945725.17) (\gamma_{m\acute{a}x})^{-3.82}$
	5% TiO ₂		7025577.85	3.88	$Nf = (7025577.85) (\gamma_{m\acute{a}x})^{-3.88}$
	7% TiO ₂		9165196.30	4.02	$Nf = (9165196.30) (\gamma_{m\acute{a}x})^{-4.02}$
PAV	Convencional	20°C	22225328.59	5.03	$Nf = (22225328.59) (\gamma_{m\acute{a}x})^{-5.03}$
	3% TiO ₂		24059270.79	5.07	$Nf = (24059270.79) (\gamma_{m\acute{a}x})^{-5.07}$
	5% TiO ₂		24377911.53	5.08	$Nf = (24377911.53) (\gamma_{m\acute{a}x})^{-5.08}$
	7% TiO ₂		24874710.51	5.08	$Nf = (24874710.51) (\gamma_{m\acute{a}x})^{-5.08}$
Original	Convencional	40°C	130218.16	2.29	$Nf = (130218.16) (\gamma_{m\acute{a}x})^{-2.29}$
	3% TiO ₂		147532.44	2.30	$Nf = (147532.44) (\gamma_{m\acute{a}x})^{-2.30}$
	5% TiO ₂		186942.82	2.39	$Nf = (186942.82) (\gamma_{m\acute{a}x})^{-2.39}$
	7% TiO ₂		213846.82	2.39	$Nf = (213846.82) (\gamma_{m\acute{a}x})^{-2.39}$
RTFO	Convencional	40°C	782674.78	2.80	$Nf = (782674.78) (\gamma_{m\acute{a}x})^{-2.80}$
	3% TiO ₂		792786.56	2.78	$Nf = (792786.56) (\gamma_{m\acute{a}x})^{-2.78}$
	5% TiO ₂		784785.59	2.78	$Nf = (784785.59) (\gamma_{m\acute{a}x})^{-2.78}$
	7% TiO ₂		1171096.07	2.85	$Nf = (1171096.07) (\gamma_{m\acute{a}x})^{-2.85}$
PAV	Convencional	40°C	8259736.34	3.54	$Nf = (8259736.34) (\gamma_{m\acute{a}x})^{-3.54}$
	3% TiO ₂		8912743.80	3.59	$Nf = (8912743.80) (\gamma_{m\acute{a}x})^{-3.59}$
	5% TiO ₂		8806094.58	3.62	$Nf = (8806094.58) (\gamma_{m\acute{a}x})^{-3.62}$
	7% TiO ₂		9581017.38	3.62	$Nf = (9581017.38) (\gamma_{m\acute{a}x})^{-3.62}$

A continuación, en las Figuras 4.13 a 4.15, se muestran los gráficos del ciclo de carga hasta la falla (Nf) a la deformación aplicada. La vida a la fatiga va disminuyendo conforme aumenta la deformación aplicada. La Figura 4.13 muestra las gráficas correspondientes a los cementos asfálticos en condición original (sin envejecer).

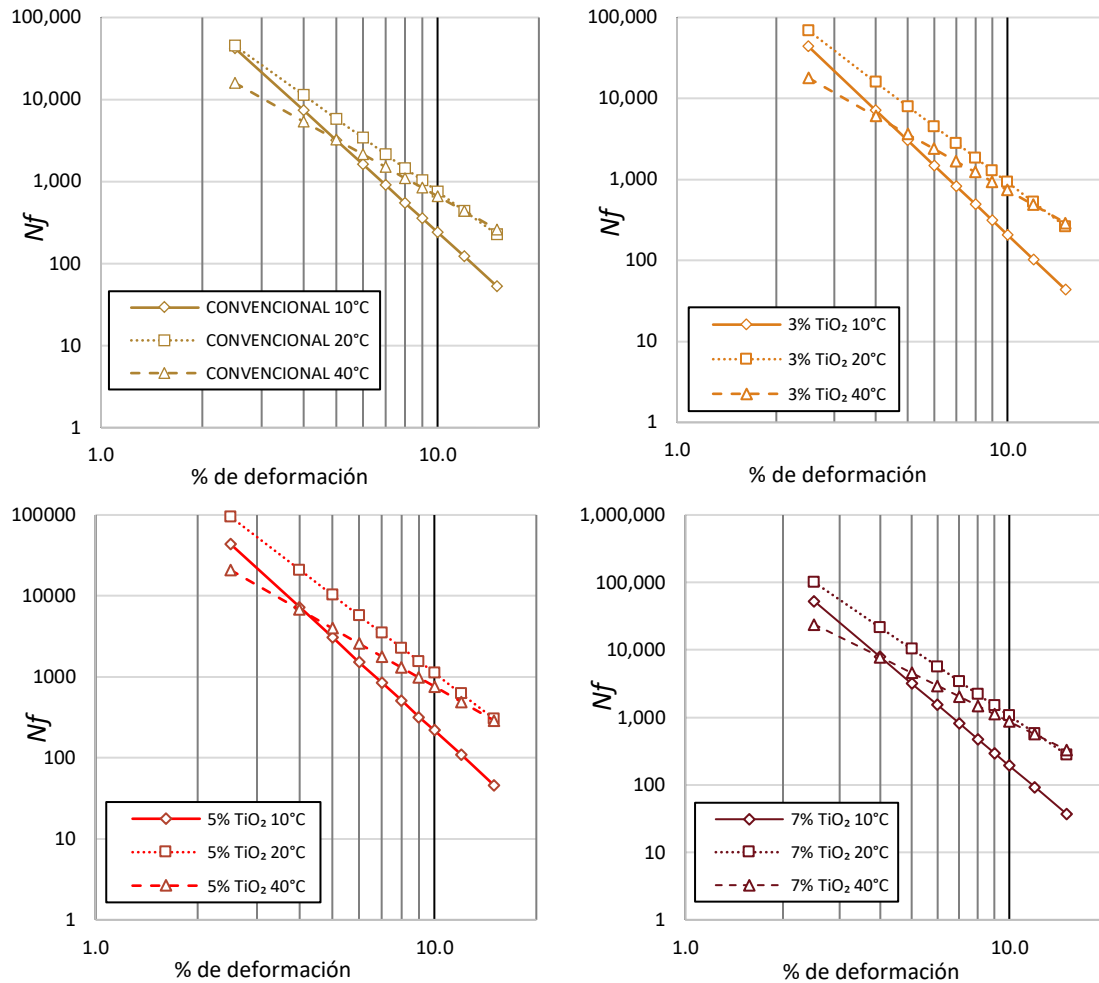


Figura 4.13 Vida a fatiga a diferentes niveles de deformación de los cementos asfálticos sin envejecer (condición original)

La Figura 4.14 muestra las gráficas de vida a fatiga correspondientes a los cementos asfálticos envejecidos por RTFO, en las cuales se observa que los cementos asfálticos ensayados a 20°C presentaron una mayor vida a fatiga, esto se interpreta en que se requiere un mayor número de ciclos para alcanzar la falla. Se mantuvo la misma tendencia de comportamiento que los cementos asfálticos en condición original. Se puede observar que a 10° C los cementos asfálticos requieren un menor número de ciclos para llegar a la falla, esto pasa porque existe mayor rigidez en el material a diferencia de temperaturas más altas.

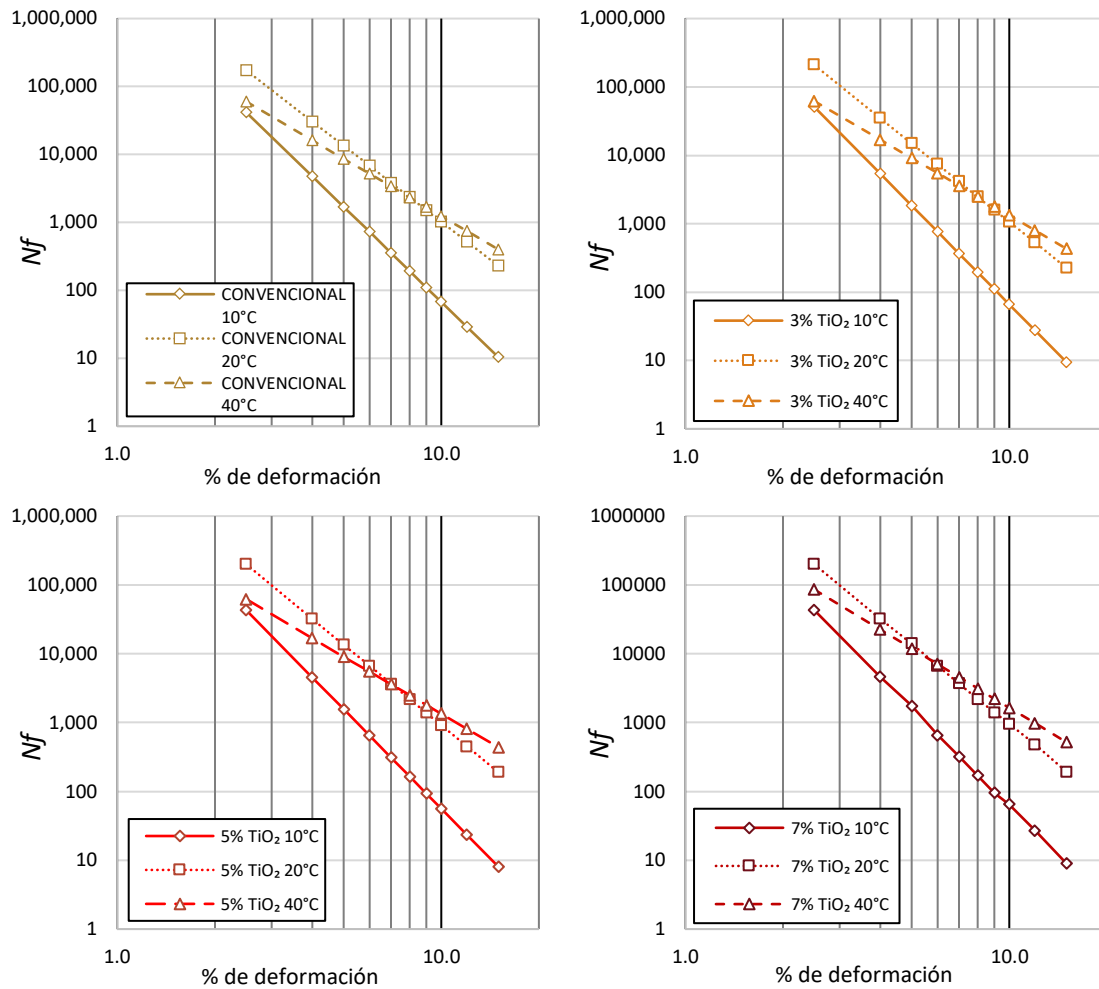


Figura 4.14 Vida a fatiga a diferentes niveles de deformación de los cementos asfálticos envejecidos en RTFO

La Figura 4.15 muestra las gráficas correspondientes a los cementos asfálticos envejecidos por PAV, en las cuales la tendencia cambió, ya que ahora los cementos asfálticos ensayados a 40° C son los que obtuvieron una mayor vida a fatiga, a diferencia de los ensayados a 10° y 20° C, esto se debe a la interacción entre el grado de oxidación y la temperatura, ambos actúan directamente en los principales componentes del cemento asfáltico, como lo son los grupos carbonilo y sulfóxidos.

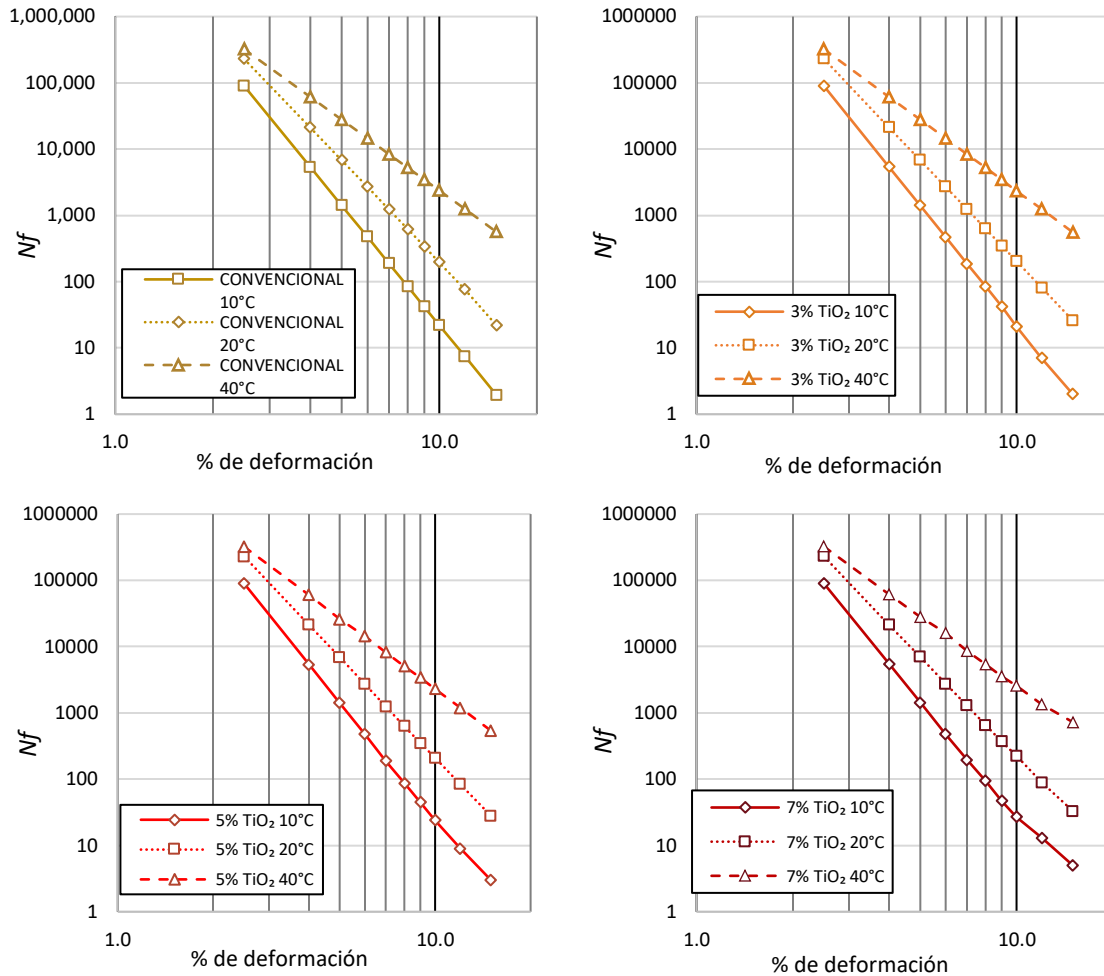


Figura 4.15 Vida a fatiga a diferentes niveles de deformación de los cementos asfálticos envejecidos en PAV

En las Figuras 4.16 a 4.18 se presentan los valores de vida a fatiga (N_f) para las diferentes temperaturas evaluadas y una deformación del 5%, para el cemento asfáltico convencional y los tres modificados, en sus tres condiciones (original, RTFO y PAV). En ellas se puede identificar que a la temperatura baja de 10°C (ver Fig. 4.16) la vida a fatiga representada por los valores de N_f , tiende a disminuir conforme el envejecimiento es mayor, esto en todos los cementos asfálticos debido a que a esa temperatura la rigidez en el material aún es alta, a pesar de la presencia del TiO_2 los resultados muestran cambios no significativos. Mientras que a la temperatura media de 20°C (ver Fig. 4.17) los valores de N_f aumentan con el envejecimiento a corto plazo (RTFO) y posteriormente bajan con el envejecimiento a largo plazo (PAV), esto se debe a que a mayor envejecimiento existe mayor rigidización en el ligante y los 20°C del ensaye aún no toman mayor impacto que el envejecimiento, se puede observar que la presencia del TiO_2 no está disminuyendo la vida a fatiga. Para el caso de la temperatura alta de 40°C (ver Fig. 4.18) los valores de N_f aumentan con el envejecimiento y



con la presencia del TiO_2 en todos los cementos asfálticos, a pesar de que a mayor envejecimiento existe mayor rigidez, la temperatura de $40^\circ C$ del ensaye, ya tiene mayor impacto que el grado de envejecimiento y esto se debe a que los cementos asfálticos ya se están comportando como materiales viscoelásticos, esto significa que están siendo ensayados en su zona de transición.

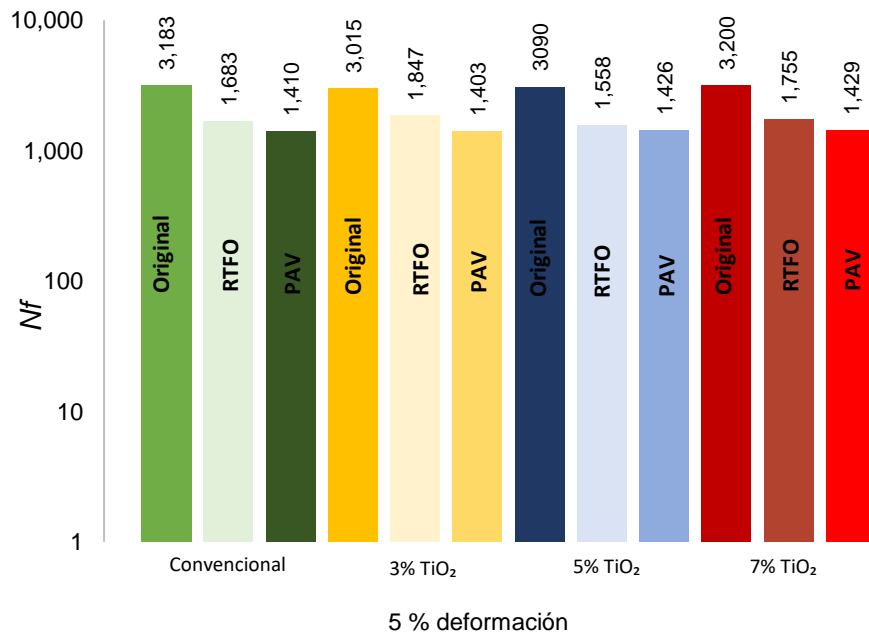


Figura 4.16 Vida a fatiga (N_f) a $10^\circ C$ y 5% de deformación



EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO A FATIGA EN CEMENTOS ASFÁLTICOS MODIFICADOS CON DIÓXIDO DE TITANIO

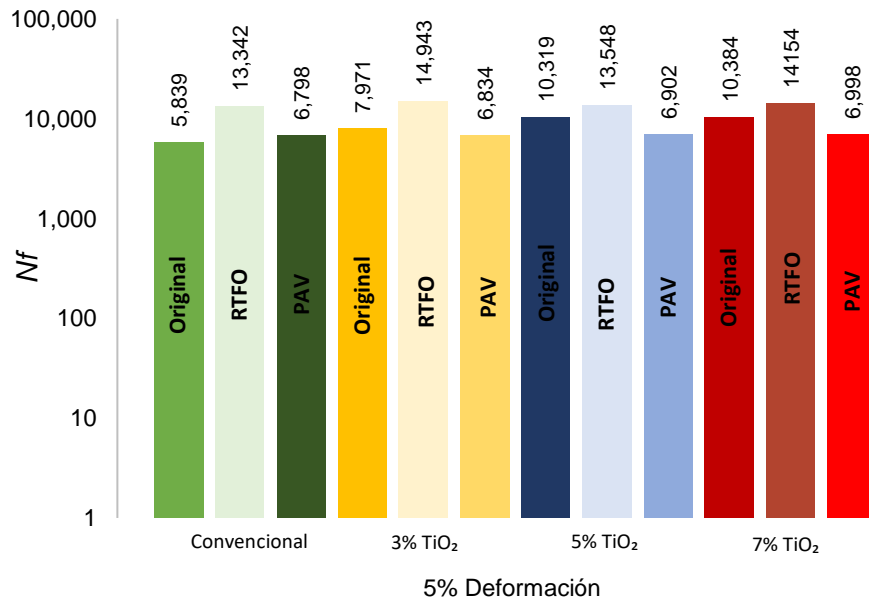


Figura 4.17 Vida a fatiga (N_f) a 20° C y 5% de deformación

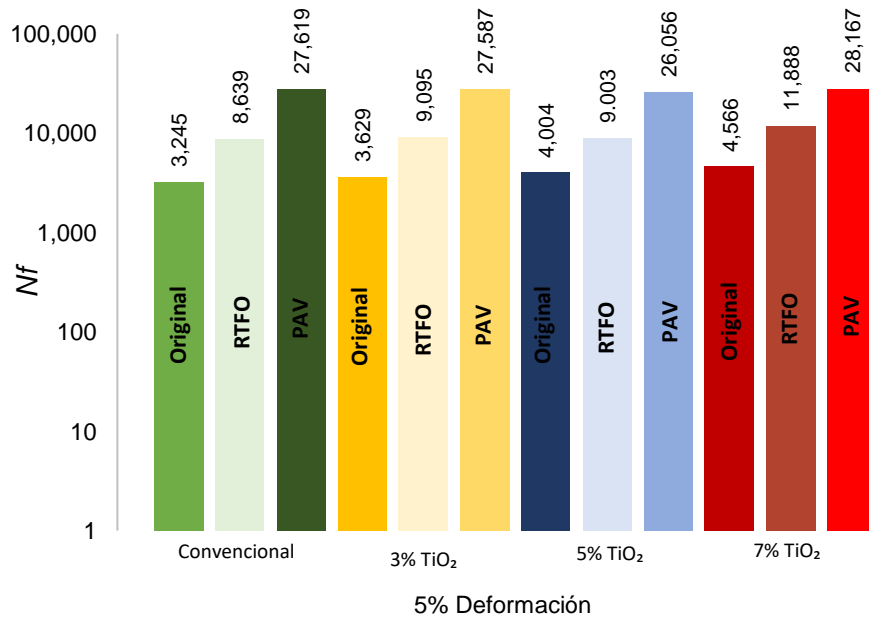


Figura 4.18 Vida a fatiga (N_f) a 40° C y 5% de deformación

En términos generales, la vida a fatiga evaluada a largo plazo a una temperatura (40° C) que se encuentre en la zona de transición, resulta mayor que la vida a fatiga evaluada a corto



plazo a la misma temperatura, esto se debe a la influencia del nivel de oxidación que tiene el ligante.



Capítulo V. Conclusiones y recomendaciones

5.1 Conclusiones

En esta investigación se realizó la evaluación del comportamiento a fatiga de un cemento asfáltico convencional y tres cementos asfálticos fotocatalíticos, los cuales fueron sometidos a periodos de envejecimiento a corto y largo plazo en laboratorio. Los cambios en su estructura química por el efecto de envejecimiento, se estudiaron mediante la determinación del Grado de desempeño PG y con Espectrometría Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR), y la evaluación del fenómeno de fatiga se realizó mediante el Barrido de Amplitud Lineal (LAS).

A continuación, se presentan las conclusiones particulares para cada una de los rubros abordados:

I. Comportamiento a fatiga

Los resultados experimentales mostraron que el uso del dióxido de titanio TiO_2 no cambia significativamente el comportamiento de vida a fatiga del cemento asfáltico modificado, bajo condiciones de envejecimiento a largo plazo, y, por lo tanto, su uso como agente fotocatalizador para la disminución de la presencia de Óxidos de Nitrógeno (NO_x) en el aire, no perjudicará el comportamiento a fatiga de los concretos asfálticos que se elaboren a partir de ligantes asfálticos modificados con dicho compuesto.

Si bien los resultados de las pruebas LAS sugieren que, bajo condiciones de envejecimiento a largo plazo y a temperaturas bajas la vida a fatiga de los cementos asfálticos modificados con TiO_2 , podría disminuir, deberá analizarse en función de la eficiencia fotocatalítica de estos cementos asfálticos, comprobar si a estas temperaturas el uso de estos materiales es una opción viable para la reducción de contaminantes en el aire.

II. Caracterización reológica y química

Respecto al Grado de desempeño PG, los cementos asfálticos modificados conservaron su grado de desempeño original (PG 70-22).

Los espectros FTIR obtenidos, no mostraron incrementos importantes en los principales grupos funcionales del cemento asfáltico, esto se debe a la presencia del dióxido de titanio (TiO_2) y sus propiedades antioxidativas. El TiO_2 beneficia al cemento asfáltico, ya que le aporta propiedades que retrasan levemente la aparición del fenómeno de envejecimiento a largo plazo.



5.2 Recomendaciones

Los siguientes temas son sugeridos para investigaciones futuras:

- a) Evaluar el comportamiento a fatiga en concretos asfálticos fotocatalíticos en los periodos de envejecimiento utilizados en esta investigación, mediante el ensaye de flexión en cuatro puntos.
- b) Caracterizar las propiedades viscoelásticas lineales de los cementos asfálticos fotocatalíticos en estado original y en los periodos de envejecimiento (RTFO y PAV) utilizados en esta investigación.



Referencias

- 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. 2012. Standard Method of Test for Estimating Damage Tolerance of Asphalt Binders Using the Linear Amplitude Sweep. AASHTO TP 101-14. 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. 2021. Standard Specification for Performance-Graded Asphalt Binder. AASHTO M 320. Washington. <https://www.transportation.org/>
- Abbas, A.S., Albayati, A.H., Alani, H.M. 2010. The transition to a PG grading system for asphalt cement in Iraq. *J. Eng.*, Volume 16, pp. 5911-5931.
- Agrios, AG., Pichat, P. 2006. Recombination rate of photogenerated charges versus surface area: Opposing effects of TiO₂ sintering temperature on photocatalytic removal of phenol, anisole, and pyridine in water. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Volume 180, pp. 130-135.
- Airey, G. 2003. State of the art report on ageing test methods for bituminous pavement materials. *Int. J. Pavement Eng.* Volume 4, pp. 165-176. <https://doi.org/10.1080/1029843042000198568>
- Almashhori, K., Ali, T., Saeed, A., Alwafi, R., Alye, M., Al-Hazmia, F. 2020. Antibacterial and photocatalytic activities of controllable (anatase/rutile) mixed phase TiO₂ nanophotocatalysts synthesized via a microwave-assisted sol-gel method. *New Journal of Chemistry*.
- Amable, I., Méndez, J., Bello, B.M., Benítez, B., Escobar, L.M., Zamora, R. 2017. Influencia de los contaminantes atmosféricos sobre la salud. *Revista médica electrónica*, Volumen 39, 5, páginas 1160-1170.
- Anderson, D. A., Kennedy, T. W. 1993. Development of SHRP binder specification. *Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists*, Volume 62, pp. 481-507.



- Andersson, J.T., Hegazi, A.H., Roberz, B. 2006. Polycyclic aromatic sulfur heterocycles as information carriers in environmental studies. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, Volume 386, pp. 891-905. <https://doi.org/10.1007/s00216-006-0704-y>
- Andriescu, A., Gibson, N., Hesp, S., Xicheng, Q., Youtcheff, J. 2006. Validation of the Essential Work of Fracture Approach to Fatigue Grading of Asphalt Binders. *Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists*, Volume 75, pp. 1016-1052.
- Andriescu, A., Hesp, S., Youtcheff, J. 2004. Essential and Plastic Works of Ductile Fracture in Asphalt Binders. *Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board*, Volume 1875, 1, pp. 1-7. <https://doi.org/10.3141/1875-01>
- Ângelo, J., Andrade, L., Madeira, L., Mendes, A. 2013. An overview of photocatalysis phenomena applied to NOx abatement. *Journal of Environmental Management*, Volume 129, pp. 522-539. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.08.006>
- Asphalt Institute. 1992. Antecedentes de los métodos de ensayo en ligantes asfálticos de SUPERPAVE. Asphalt Institute. Lexington, KY. <https://www.asphaltinstitute.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 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 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 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
- Athanasekou, C., Likodimos, V., Falaras, P. 2018. Recent developments of TiO₂ photocatalysis involving advanced oxidation and reduction reactions in water. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Volume 6, 6, pp. 7386-7394. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.07.026>



- Ayala del Toro, Y., Garnica, P., Delgado, H. 2016. Efecto de la temperatura en la evaluación de la fatiga en ligantes asfálticos. *Revista Infraestructura Vial*, Volumen 18, 31, pp. 05-13.
- Bahia, H.U., Hanson, D.I., Zeng, M. 2001. Characterization of modified asphalt binders in superpave mix design. NCHRP Report 459. Transportation Research Board, National Research Council
- Bahia, H.U., Huachun, Z., Menglan, Z., Yu, H., Pamela, T. 2001. Development of binder specification parameters based on characterization of damage behavior. *Proceedings of the Association of Asphalt Paving Technologists*, Volume 70, pp. 442-470.
- Bahia, H.U., Perdomo, D., Turner, P. 1997. Applicability of Superpave binder testing protocols to modified binders. *Transp. Res. Rec.*, Volume 1586, pp. 16-23. <https://doi.org/10.3141/1586-03>
- Bahia, H.U., Zhai, H., Bonnetti, K., Kose, S. 1999. Non-linear viscoelastic and fatigue properties of asphalt binders. *J. Assoc. Asphalt Paving Technol.*, Volume 68, pp. 1-34.
- Banasiewicz, A., Janicka, A., Michalak, A., Włostowski, R. 2022. Photocatalysis as a method for reduction of ambient NO_x in deep underground mines. *Measurement*, Volume 200, 15, 111453. <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2022.111453>
- Bearsley, S., Bosma, G. 2019. Implementation of the AASHTO performance graded asphalt binder specification in the New Zealand operating environment. 18th AAPA International Flexible Pavements Conference Sydney, New South Wales, Australia.
- Bejarano, J., Caicedo, C. 2017. Análisis del comportamiento físico-mecánico de la mezcla asfáltica tipo mdc.19 con fibra natural de caña de azúcar. Tesis de licenciatura, Universidad Católica de Colombia.
- Bhattacharjee, S., Mallick, R.B. 2012. Determination of Damage Development in Asphalt Concrete Using Small-Scale Accelerated Pavement Testing via Frequency Domain Analysis Approach. *Journal of Transportation Engineering*, Volume 138, 6. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)TE.1943-5436.0000376](https://doi.org/10.1061/(ASCE)TE.1943-5436.0000376)
- Binti, I., Giustozzi, F. 2022. Oscillatory shear rheometry of hybrid polymer-modified bitumen using multiple stress creep and recovery and linear amplitude sweep tests. *Construction and Building Materials*, Volume 315. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.125791>
- Bonda, M., Perrin, V., Vileno, B., Runne, H., Kretlow, A., Forró, L., Luthi-Carter, R., Miller, L., Jeney, S. 2011. Synchrotron Infrared Microspectroscopy Detecting the Evolution of Huntington's Disease Neuropathology and Suggesting Unique Correlates of Dysfunction in White versus Gray Brain Matter. *Analytical chemistry*, Volume 83, 7712-20.



- Bonetti, K., Nam, K., Bahia, H.U. 2002. Measuring and Defining Fatigue Behavior of Asphalt Binders. *Transportation Research Record*, Volume 1810, 1, pp. 33–43. <https://doi.org/10.3141/1810-05>
- Buzea, C., Pacheco, I., Robbie, K. 2007. Nanomaterials and nanoparticles: sources and toxicity. *Biointerphases*, Volume 2, 4. <https://doi.org/10.1116/1.2815690>
- Carneiro, J.O., Azevedo, S., Teixeira, V., Fernandes, F., Freitas, E., Silva, H., Oliveira, J. 2013. Development of photocatalytic asphalt mixtures by the deposition and volumetric incorporation of TiO₂ nanoparticles. *Construction and Building Materials*, Volume 38, pp. 594-601. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.09.005>
- Carpenter, S.H., Shen, S. 2006. A dissipated energy approach to study HMA healing in fatigue. *Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board*, Volume 1970, pp. 178-185. <https://doi.org/10.1177/0361198106197000119>
- Carr, G., Williams, G. 1997. Infrared Microspectroscopy with Synchrotron Radiation. *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*, Volume 3153.
- Cassar, L. 2004. Photocatalysis of Cementitious Materials: Clean Buildings and Clean Air. *MRS Bulletin*, Volume 29, 5, pp. 328-331. doi:10.1557/mrs2004.99
- Charoentham, N., Kanitpong, K. 2012. Development of a performance grading system for asphalt binders used in Thailand. *Asian Transp. Stud.*, Volume 2, pp. 121-138.
- Chávez, L.E., Manzano, A., Alonso, E., Contreras, M.E. 2007. Modelling of the performance of asphalt pavement using response surface methodology—the kinetics of the aging. *Building and Environment*, Volume 42, 2, pp. 933-939. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2005.10.013>
- Choi, Y. 2016. Review of Australasian and overseas Specifications and Performance Tests for Bitumen. Technical report AP–T308–16.
- Chung, K., Lee, S., Park, M., Yoo, P. 2015. Preparation and characterization of microcapsule-containing self-healing asphalt. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Volume 29, pp. 330-337. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.04.011>
- Colagar, A., Chaichi, M., Khajvand, M. 2011. Fourier transform infrared microspectroscopy as a diagnostic tool for distinguishing between normal and malignant human gastric tissue. *Journal of biosciences*, Volume 36, pp. 669-77.
- D'Angelo, J. 2009. Current status of Superpave binder specification. *Road Mater. Pavement Des.*, Volume 10, pp. 13-24.



- D'Angelo, J., Dongr, R., 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.
- Delgadillo, R., Arteaga, L., Wahr, C., Alcaful. R. 2020. The influence of climate change in Superpave binder selection for Chile. Road Mater. Pavement Des., Volume 21, pp. 607-622. <https://doi.org/10.1080/14680629.2018.1509803>
- Delgadillo, R., Nam, K., Bahia, H. 2006. Why do we need to change $G^*/\sin \delta$ and how? Road Mater. Pavement Des., Volume 7, pp. 7-27.
- Di Benedetto, H., Olard, F., Sauzéat, C., Delaporte, B. 2004. Linear viscoelastic behavior of bituminous materials: From binders to mixes. Road Materials and Pavement Design, Volume 5, pp. 163-202. <https://doi.org/10.1080/14680629.2004.9689992>
- Didonna, A., Vaccari, L., Bek, A., Legname, G. 2011. Infrared Microspectroscopy: A Multiple-Screening Platform for Investigating Single-Cell Biochemical Perturbations upon Prion Infection. ACS chemical neuroscience, Volume 2, 160-74.
- Domingos, M.D., Faxina, A.L. 2014. Creep-Recovery Behavior of Asphalt Binders Modified with SBS and PPA. Journal of Materials in Civil Engineering, Volume 26, 4, pp. 781-783. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0000869](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0000869)
- Escobar, L., Solís, D.A. 2021. Desarrollo de fotocatalizadores basados en TiO_2 en forma de película delgada para la degradación de moléculas orgánicas en solución acuosa. Mundo nano: Revista interdisciplinaria en nanociencias y nanotecnología, Volumen 14, 26. <https://doi.org/10.22201/ceiich.24485691e.2021.26.69646>
- Fakhri, M., Reza, A., Omrani, H. 2013. Comparison of Fatigue Resistance of HMA and WMA Mixtures Modified by SBS. Procedia - Social and Behavioral Sciences, Volume 104, pp. 168-177. <https://doi.org/10.1016/j.sbspro.2013.11.109>
- Fan, W., Chan, K.Y., Zhang, C., Zhang, K., Ning, Z., Leung, M. 2018. Solar photocatalytic asphalt for removal of vehicular NO_x : A feasibility study. Applied Energy, Volume 225, pp. 535-541. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.04.134>
- Faraldos, M. 2012. Guía Práctica de la Fotocatálisis Aplicada a Infraestructuras Urbanas. Asociación Ibérica de Fotocatálisis (AIF).
- Fu, W., Li, G., Wang, Y., Zeng, S., Yan, Z., Wang, J., Xin, S., Zhang, L., Shiwei, W., Zhang, Z. Facile formation of mesoporous structured mixed-phase (anatase/rutile) TiO_2 with enhanced visible light photocatalytic activity. Chemical Communications, Volume 54. <https://doi.org/10.1039/C7CC05750D>



- Ghile, D.B. 2006. Effects of Nanoclay Modification on Rheology of Bitumen and on Performance of Asphalt Mixtures. Road and Railway Engineering, Structural Engineering. Delft University of Technology.
- Ghuzlan, K.A., Al-Khateeb, G.G. 2013. Selection and verification of performance grading for asphalt binders produced in Jordan. *Int. J. Pavement Eng.*, Volume 14, pp. 116-124.
- Gibson, N., Qi, X., Shenoy, A., Al-Khateeb, G., Kutay, M. E., Andriescu, A., Harman, T. 2012. Performance testing for superpave and structural validation. FHWA-HRT-11-045. United States. Federal Highway Administration.
- Glover, C.J., Martin, A.E., Chowdhury, A., Han, R., Prapaitrakul, N., Jin, X., Lawrence, J. 2009. Evaluation of Binder Aging and Its Influence in Aging of Hot Mix Asphalt Concrete. Texas Department of Transportation Research and Technology Implementation Office.
- Goh, S.W., Akin, M., You, Z., Shi, X. 2011. Effect of deicing solutions on the tensile strength of micro- or nano-modified asphalt mixture. *Construction and Building Materials*, Volume 25, 1, pp. 195-200. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.06.038>
- Golalipour, A., Bahia, H.U., Tabatabaee, H. 2017. Critical Considerations toward Better Implementation of the Multiple Stress Creep and Recovery Test. *Journal of Materials in Civil Engineering*, Volume 29, 5. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0001803](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0001803)
- Guo, D., Feng, D., Zhang, Y., Zhang, Ya., Zhao, Y., Zhou, Z., Sun, J., Quan, C., Chang, G., Sun, S. 2022. Carbon material-TiO₂ for photocatalytic reduction of CO₂ and degradation of VOCs: A critical review. *Fuel Processing Technology*, Volume 231, 107261. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2022.107261>
- Hanaor, D.A., Sorrell, C.C. 2011. Review of the anatase to rutile phase transformation. *Journal of Materials Science*, Volume 46, pp. 855–874. <https://doi.org/10.1007/s10853-010-5113-0>
- Harvey, J., Tsai, B.W. 1997. Long-Term Oven-Aging Effects on Fatigue and Initial Stiffness of Asphalt Concrete. *Transportation Research Record*, 1590, 1, pp. 89–98. <https://doi.org/10.3141/1590-11>
- Hashimoto, K., Irie, H., Fujishima, A. 2005. TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects. *Japanese Journal of Applied Physics*, Volume 44, 12R, pp. 8269. <https://doi.org/10.1143/JJAP.44.8269>
- Hesp, S., Genin, S.N., Scafe, D., Shurvell, H., Subramani, S.K. 2009. Five Year Performance Review of a Northern Ontario Pavement Trial: Validation of Ontario's Double-Edge-Notched Tension (DENT) and Extended Bending Beam Rheometer (BBR) Test Methods. *Proc., Canadian Technical Asphalt Association*, Volume 54, pp. 99-126.



- Hesp, S., Shurvell, H. 2012. Waste engine oil residue in asphalt cement. 7th International Conference on Maintenance and Rehabilitation of Pavements and Technological Control, MAIREPAV.
- Hesp, S., Terlouw, T., Vonk, W. 2000. Low temperature performance of SBS-modified asphalt mixes. *Asphalt Paving Technology*, Volume 69, pp. 540-573.
- Hintz, C., Velásquez, R., Johnson, C., Bahía, H. 2011. Modification and Validation of Linear Amplitude Sweep Test for Binder Fatigue Specification. *Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board*, Volume 2207, pp. 99-106. <https://doi.org/10.3141/2207-13>
- Hofko, B., Porot, L., Falchetto, A. 2018. FTIR spectral analysis of bituminous binders: reproducibility and impact of ageing temperature. *Mater Struct.*, Volume 51. <https://doi.org/10.1617/s11527-018-1170-7>
- Hofstra, A., Klomp, A.J. 1972. Permanent Deformation of Flexible Pavements Under Simulated Road Traffic Conditions, *Proceedings. Third International Conference on the Structural Design of Asphalt Pavements*, Volume 1, pp. 613-621.
- Hu, J., Li, Y., Ma, T., Zhang, C. 2022. Characteristics of highly reflective and fluorescent TiO₂ quantum dots modified asphalt binder. *Construction and Building Materials*, Volume 343, 128101. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.128101>
- Hu, Z., Xu, T., Liu, P., Oeser, M. 2021. Developed photocatalytic asphalt mixture of open graded friction course for degrading vehicle exhaust. *Journal of Cleaner Production*, Volume 279, 123453. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123453>
- Jiang, W., Bao, R., Lu, H., Yuan, D., Lu, R., Sha, A., Shan, J. 2021. Analysis of rheological properties and aging mechanism of bitumen after short-term and long-term aging. *Construction and Building Materials*, Volume 273, 121777. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121777>
- Khalil, N., Bahia, H.U., Clopotel, C. 2009. Developing a Performance Grading System for Asphalt Binders in Lebanon. *Transportation Research Board*.
- Kim, Y., Little, D.N., Lytton, R.L. 2002. Use of dynamic mechanical analysis to evaluate the fatigue and healing potential of asphalt binders in sand asphalt mixtures. *Association of Asphalt Paving Technologists-Proceedings of the Technical Sessions*, Volume 71, pp. 175-206.
- Kowalska, J., Gajda, Ma., Kwiatek, W., Franczyk-Zarow, M., Kostogrys, R.B., Chlopicki, S., Sandt, C., Dumas, P. 2012. Chemical Composition of Atherosclerotic Plaques of apoE/LDLR-Double Knockout Mice by Synchrotron Radiation FTIR Microspectroscopy. *Acta Physica Polonica Series A*, Volume 121, pp.555-560.



- Kriz, P., Grant, D., Gale, M., Sokol, K., Dickson, S., Brownie, J., Blahey, A. 2012. Transition to Superpave performance grades in Western Canada. CTAA Annual Conference Proceedings-Canadian Technical Asphalt Association, pp. 291-319.
- Lamontagne, J., Dumas, P., Mouillet, V., Kister, J. 2001. Comparison by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy of different ageing techniques: application to road bitumens, Volume 80, 4, pp. 483-488. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(00\)00121-6](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(00)00121-6)
- Lee, J.S., Kim, J.H., Kwon, O.S., Lee, B.D. 2018. Asphalt binder performance grading of North Korea for Superpave asphalt mix-design. *Int. J. Pavement Res. Technol.*, Volume 11, pp. 647-654. <https://doi.org/10.1016/j.ijprt.2018.06.004>
- Liu, D.L., Yao, H.B., Bao, S.Y. 2007. Performance of nano-calcium carbonate and SBS compound modified asphalt. *Zhongnan Daxue Xuebao (Ziran Kexue Ban)/Journal of Central South University (Science and Technology)*, Volume 38, pp. 579-582.
- Liu, H., Zeiada, W., Al-Khateeb, G., Shanableh, A., Samarai, M. 2021. Use of the multiple stress creep recovery (MSCR) test to characterize the rutting potential of asphalt binders: A literature review. *Construction and Building Materials*, Volume 269. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121320>
- Lu, X., Isacson, U. 2002. Effect of ageing on bitumen chemistry and rheology. *Construction and Building Materials*, Volume 16, 1, pp. 15-22. [https://doi.org/10.1016/S0950-0618\(01\)00033-2](https://doi.org/10.1016/S0950-0618(01)00033-2)
- Ma, F., Zhang, C., Fu, Z. 2007. Performance and modification mechanism of nano-CaCO₃ modified asphalt. *Wuhan Ligong Daxue Xuebao (Jiaotong Kexue Yu Gongcheng Ban)/J. Wuh Univ. Technol. (Transp. Sci. Eng.)*, Volume 37, 1, pp. 88-91.
- Marsac, P., Piérard, N., Porot, L. 2014. Potential and limits of FTIR methods for reclaimed asphalt characterisation. *Mater Struct.*, Volume 47, pp. 1273–1286. <https://doi.org/10.1617/s11527-014-0248-0>
- Matthäus, C., Bird, B., Miljković, M., Chernenko, T., Romeo, M., Diem, M. 2008. Chapter 10 Infrared and Raman Microscopy in Cell Biology. *Methods in cell biology*, Volume 89, pp. 275-308.
- McGennis, R.B., Shuler, S., Bahía, H.U. 1994. Background of Superpave Asphalt Binder Test Methods, final report.
- McGennis, R.B., Shuler, S., Bahía, H.U. 1998. Antecedentes de los métodos de ensayo de ligantes asfálticos de SUPERPAVE. Lexington.



- Michalica, P., Kazatchkov, I.B., Stastna, J., Zanzotto, L. 2008. Relationship between chemical and rheological properties of two asphalts of different origins, Volume 87, pp. 3247-3253. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.05.021>
- Miller, L., Dumas, P. 2006. Chemical Imaging of Biological Tissue with Synchrotron Infrared Light. *Biochimica et biophysica acta*, Volume 1758, pp. 846-57.
- Mouillet, V., Lamontagne, J., Durrieu, F., Planche, J.P., Lapalu, L. 2018. Infrared microscopy investigation of oxidation and phase evolution in bitumen modified with polymers, Volume 87, pp. 1270-1280. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.06.029>
- N·CMT·4·05·004/05. 2005. Características de los materiales: materiales para pavimentos. Secretaría de Comunicaciones y Transportes, México.
- Pérez, F., Valdés, G., Botella, R., Miró, R., Martínez, A. 2011. Evaluación del proceso de fatiga de mezclas asfálticas mediante un nuevo procedimiento cíclico de barrido de deformaciones – EBADE. *Revista de la Construcción*, Vol. 10, núm. 2, pp. 55-65. <http://dx.doi.org/10.4067/S0718-915X2011000200006>
- Petersen, J.C., Glaser, R. 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>
- Poulikakos, L., Pittet, M., Duomont, AG., Partl, M. 2015. Comparison of the two point bending and four point bending test methods for aged asphalt concrete field samples. *Materials and Structures*, Volume 48, pp. 2901-2913. <https://doi.org/10.1617/s11527-014-0366-8>
- Rojas, I., Mora, C., Herrera, H. 2007. Bandas de energía, origen y consecuencias. *Latin-American Journal of Physics Education*.
- Roy, S.D., Hesp, S.A. 2001. Low-temperature binder specification development: Thermal stress restrained specimen testing of asphalt binders and mixtures. *Transportation research record*, Volume 1766, 1, pp. 7-14.
- Saleh, A.M., Trad, M.A. 2011. Generation of asphalt performance grading map for Egypt based on the SUPERPAVE™ program. *Constr. Build. Mater.*, Volume 25, pp. 2248-2253. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.11.009>
- Salim, R., Gundla, A., Underwood, B.S., Kaloush, K.E. 2019. Effect of MSCR percent recovery on performance of polymer modified asphalt mixtures. *Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board*, Volume 2673. <https://doi.org/10.1177/0361198119841283>
- Seol, E., Yoo, E., Lee, C., Kim, M., Cho, M., Choi, W., Song, H.H. 2022. Well-to-wheel nitrogen oxide emissions from internal combustion engine vehicles and alternative fuel



- vehicles reflect real driving emissions and various fuel production pathways in South Korea. *Journal of Cleaner Production*, Volume 342. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.130983>
- Shadman, M., Ziari, H. 2017. Laboratory evaluation of fatigue life characteristics of polymer modified porous asphalt: A dissipated energy approach. *Construction and Building Materials*, Volume 138, pp. 434-440. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.02.043>
- Si, H., Zhou, M., Fang, Y., He, J., Yang, L., Wang, F. 2021. Photocatalytic concrete for NOx degradation: Influence factors and durability. *Construction and Building Materials*, Volume 298, 123835. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123835>
- Soenen, H., Blomberg, T., Pellinen, T., Laukkanen, O. 2013. The multiple stress creep-recovery test: a detailed analysis of repeatability and reproducibility. *Road Materials and Pavement Design*, Volume 14, pp. 2-11. <https://doi.org/10.1080/14680629.2013.774742>
- Solarin, S., Yilanci, V., Gorus, M. Convergence of aggregate and sectoral nitrogen oxides in G7 countries for 1750–2019: Evidence from a new panel Fourier threshold unit root test. *Journal of Cleaner Production*, Volume 324. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.129298>
- Sreedhar, S., Coleri, E., Haddadi, S. 2018. Selection of a performance test to assess the cracking resistance of asphalt concrete materials. *Construction and Building Materials*, Volume 179, pp. 285-293. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.05.258>
- Tian, Y., Li, H., Zhang, H., Yang, B., Zuo, X., Wang, H. 2021. Comparative investigation on three laboratory testing methods for short-term aging of asphalt binder. *Construction and Building Materials*, Volume 266, Part B, 121204. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121204>
- Trujillo, M. 2021. Evaluación del comportamiento mecánico de pavimentos fotocatalíticos. Tesis doctoral, UNAM.
- Valdés, G., Pérez, F., Botella, R. 2009. Ensayo Fénix, una Nueva Metodología para Medir la Resistencia a la Fisuración en Mezclas ASFÁLTICAS. *Revista de la construcción*, Vol. 8, núm. 1, pp. 114-125.
- Valdés, G., Pérez, F., Botella, R. 2013. Nuevo procedimiento para evaluar el comportamiento a fatiga en pavimentos asfálticos a través del ensayo Fénix. *Ingeniare, revista chilena de ingeniería*, Vol. 21, núm. 3, pp. 362-371. <https://dx.doi.org/10.4067/S0718-33052013000300006>
- Wang, C., Zhang, H., Castorena, C., Zhang, J., Richard, Y. 2016. Identifying fatigue failure in asphalt binder time sweep tests. *Construction and Building Materials*, Volume 121, pp. 535-546. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.06.020>



- Wang, C., Wang, Y. 2019. Physico-chemo-rheological characterization of neat and polymer-modified asphalt binders. *Construction and Building Materials*, Volume 119, pp. 471-482. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.12.064>
- Wu, S., Ling, P., Mo, I., Chen, Y., Zhu, G. 2009. Influence of aging on the evolution of structure, morphology and rheology of base and SBS modified bitumen. *Constr. Build. Mater.* Volume 23, pp. 1005-1010. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2008.05.004>
- Yang, Z., Peng, C., Meng, R., Zu, L., Feng, Y., Chen, B., Mi, Y., Zhang, C., Yang, J. 2019. Hybrid Anatase/Rutile Nanodots-Embedded Covalent Organic Frameworks with Complementary Polysulfide Adsorption for High-Performance Lithium-Sulfur Batteries. *ACS Cent. Sci.* Volume 5, 11, pp. 1876-1883. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.9b00846>
- Yanqin, L., Wang, W., Wang, F., Di, L., Yang, S., Zhu, S., Yao, Y., Ma, C., Dai, B., Yu, F. 2019. Enhanced Photocatalytic Degradation of Organic Dyes via Defect-Rich TiO₂ Prepared by Dielectric Barrier Discharge Plasma. *Nanomaterials*, Volume 9, pp. 720.
- Yuanita, E., Hendrasetyawan, B., Firdaus, D., Chalid, M. 2017. Improvement of polypropylene (PP)-modified bitumen through lignin addition. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, Volume 223, 012028.
- Zeiyada, W., Liu, H., Ezzat, H., Al-Khateeb, G.G., Underwood, B.S., Shanableh, A., Samarai, M. 2022. Review of the Superpave performance grading system and recent developments in the performance-based test methods for asphalt binder characterization. *Construction and Building Materials*, Volume 319, 126063. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.126063>
- Zeng, W., Wu, S., Wen, J., Chen, Z. 2015. The temperature effects in aging index of asphalt during UV aging process. *Construction and Building Materials*, Volume 93, pp. 1125-1131. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.05.022>
- Zhang, H., Ma, T., Xu, G., Huang, X., Ling, M., Chen, X., Xue, J. 2018. Fatigue Resistance Evaluation of Modified Asphalt Using a Multiple Stress Creep and Recovery (MSCR) Test. *Achievements and Prospects of Functional Pavement: Materials and Structures*. <https://doi.org/10.3390/app8030417>
- Zhang, H., Gong, M., Huang, Y., Miljković, M. 2020. Study of the high and low-temperature behavior of asphalt based on a performance grading system in Northeast China. *Constr. Build. Mater.*, Volume 254, Article 119046. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119046>
- Zhang, H., Shen, K., Xu, G., Tong, J., Wang, R., Cai, D., Chen, X. 2020. Fatigue resistance of aged asphalt binders: An investigation of different analytical methods in linear amplitude sweep test. *Construction and Building Materials*, Volume 241, 118099. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118099>



- Zhao, J., Yang, X. 2003. Photocatalytic oxidation of indoor air purification: A literature review. *Build Environ*, Volume 38, pp. 645–654. [https://doi.org/10.1016/S0360-1323\(02\)00212-3](https://doi.org/10.1016/S0360-1323(02)00212-3)
- Zhou, F., Mogawer, W., Li, H., Andriescu, A., Copeland, A. 2013. Evaluation of Fatigue Tests for Characterizing Asphalt Binders. *Journal of Materials in Civil Engineering*, Volume 25. [http://dx.doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0000625](http://dx.doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0000625)
- Zhu, J., Ma, T., Dong, Z. 2020. Evaluation of optimum mixing conditions for rubberized asphalt mixture containing reclaimed asphalt pavement. *Construction and Building Materials*, Volume 234, 117426. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117426>
- Zofka, A., Marasteanu, M. 2007. Development of double edge notched tension (DENT) test for asphalt binders. *Journal of Testing and Evaluation*, Volume 35, 3, pp. 259-265.