

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS  
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

**UNIDAD QUERÉTARO**

**Caracterización y Modelación del Envejecimiento de una Carpeta  
Asfáltica**

Tesis que presenta

Luis Elías Chávez Valencia

para obtener el Grado de

Doctor en Ciencias

**CINVESTAV I. P. N.** en la Especialidad de  
**SECCION DE INFORMACION  
Y DOCUMENTACION**

Materiales

**CINVESTAV  
IPN  
ADQUISICION  
DE LIBROS**

Director de la Tesis: Dr. Alejandro Manzano Ramírez

Santiago de Querétaro, Qro.

Abril de 2005

CLASIF.: TA 404.2 .C438 : 2006  
ADQUIS.: CSI - 048  
FECHA: 12 - T - 2006  
PROCED.: Don. 2006

ID : 122074-2001



*Con cariño para  
Claudia e Irepan*

## AGRADECIMIENTOS

- *Al destino*
- *A mis padres Sr. José Luis Chávez Mendoza y Sra. María del Refugio Valencia Alvarado por su amor, comprensión y educación.*
- *A mis hermanos Lourdes, Berenice, Venice, José, Nadia y Rafael que en las buenas y en las malas siempre juntos.*
- *A mis suegros Sra. María del Luz Barriga Pérez, al Arq. Rubén Darío Hernández Rodríguez por gran apoyo y a mi cuñado Plinio por su gran apoyo para esta investigación.*
- *Al Dr. Alejandro Manzano Ramírez, Dr. Francisco Pérez Robles, Dr. Gabriel Luna Barcenas, Dra. Elia Mercedes Alonso Guzmán, Dra. Maria Eugenia de la Salud Contreras García y Dra. Delia Quintana Zavala por su apoyo a esta investigación y a mi persona.*
- *A la M. en C. Guadalupe Barreiro Rodríguez, al M. en C. Guillermo Harlando López Huape, y a la I.Q. Maria del Carmen Delgado Cruz por sus asesorías personales para esta investigación y su amistad.*
- *Al Ing. Luis Enrique De Anda Dabrowski, Ing. Laurentina Trejo Aldape, Ing. Artemio Zamudio, Ing. Richard Poot, Qca. Natividad Panivino por su gran apoyo material y de infraestructura.*
- *Al Centro de Investigaciones y de Estudios Avanzados del IPN, Laboratorio de Materiales de la Facultad de Ingeniería Civil de la UMSNH, Laboratorio Central de la refinería de Salamanca, gto. RIAMA, a la Comisión Estatal de Caminos del Estado de Querétaro, al Laboratorio Central de Instituto Mexicano del Petróleo, a Pavimentos y Triturados del Centro S.A. de C.V. por su apoyo material y de infraestructura.*
- *Al mexicano desconocido que a través del Consejo Nacional para la Ciencia y la Tecnología (CONACYT) me proporcionaron los recursos económicos para realizar mis estudios de Maestría y Doctorado*
- *A los auxiliares de investigación e investigadores del CINVESTAV que durante el desarrollo de esta investigación me dieron su apoyo incondicional, gracias Chely.*
- *A mis maestros de posgrado, a mis amigos y a todos aquellos que sin querer omito.*

En la presente investigación se realizó la caracterización y la modelación del envejecimiento de una carpeta asfáltica. Primero se caracterizaron las materias primas con las que se elabora el cemento asfáltico, las cuales son el asfalto tipo LD y extracto neutro pesado, y después las materias primas con que se elaboró la mezcla asfáltica, las cuales son el agregado pétreo y el cemento asfáltico. Se prepararon mezclas de asfalto tipo LD y extracto neutro pesado para determinar su efecto sobre las fracciones congeladas, los grupos carbonilos, las propiedades reológicas del cemento asfáltico y las propiedades mecánicas de la mezcla asfáltica.

Se elaboraron muestras cilíndricas tipo Marshall, que fueron colocados en una estufa bajo las condiciones de tiempo y temperatura establecidos por medio de la Metodología de la Superficie de Respuesta, con el cual se determinaron los modelos que predicen el cambio de la resistencia a la carga ( $\Delta L$ ) y al flujo ( $\Delta F$ ) y la volatilización del material (VM). Se extrajeron muestras cilíndricas de la carpeta asfáltica para determinar el error de modelación, observando que el material volatilizado predicho por el modelo VM fue muy cercano al real, no así para los modelos de  $\Delta L$  y  $\Delta F$ .

Al cemento asfáltico patrón simulado y al cemento asfáltico recuperado de las muestras cilíndricas con envejecimiento simulado y real, se les determinó el cambio de concentración de las fracciones congeladas y de los grupos carbonilos, y se planteó una cinética de reacción del tipo Arrhenius de primer orden, y se calcularon las energías de activación, con las cuales se dilucidó que el tipo de mecanismo de envejecimiento de la carpeta asfáltica es un proceso de difusión de las fracciones congeladas y de oxidación del cemento asfáltico.

Al cemento asfáltico recuperado de las muestras cilíndricas con envejecimiento simulado y real, se les separó por medio de cromatografía en sus componentes de solubilidad de acuerdo con el modelo micelar, observándose que las fracciones congeladas que se difunden con el envejecimiento del mismo, están conformadas por hidrocarburos saturados, aromáticos nafténicos y aromáticos polares, en contraste; para los grupos carbonilos difundidos no se tienen los elementos necesarios para establecer el tipo de hidrocarburo que se oxida por que el espectrograma muestra la misma concentración de grupos carbonilos para todos los componentes de solubilidad.

Por lo que, el fenómeno de envejecimiento de la carpeta asfáltica sucede principalmente mediante dos mecanismos simultáneos, la difusión de las fracciones congeladas y la oxidación del cemento asfáltico que tienen influencia directa sobre las propiedades reológicas del cemento asfáltico y consecuentemente, sobre las propiedades mecánicas de la mezcla asfáltica.



## ABSTRACT

In this work surface course aging was characterized and modeled. First, the raw materials of the asphalt cement (AC), which were Asphalt (LD) and Extract (ENP), were characterized, then mixes of LD and ENP were made to demonstrate the effect of ENP in the crystallized fraction (CF), carbonyl group (C=O) content and reology of AC and consequently on the mechanic properties of hot mix asphalt (HMA). The ENP fluxes the AC, reduce C=O content, increment CF content and consequently hardness of AC was reduced, adherence of AC was incremented and mechanic properties (Load resistance-L, flow resistance-F) were improved. The raw materials of HMA, which were AC and aggregate (A), were characterized as AC-20 or PG 64-22 and Andesite respectively. HMA was elaborated to construct a surface course pilot and cylindrical specimens.

The specimens were placed in a conventional oven for time and temperature conditions established by an inferential statistics procedure called response surface methodology (RSM). Volatilized material (VM), load resistance increment ( $\Delta L$ ) and flow resistance increment ( $\Delta F$ ) models were developed by RSM. Cylindrical specimens with real aging were extract from the surface course pilot to evaluate the error of the models. VM model was adequate, in contrast ( $\Delta L$ ) and ( $\Delta F$ ) models were almost adequate with an error of 20 %, that was associated with the others environmental factors, which were not considered at the begging of the research.

The reference AC was placed in a conventional oven in the same conditions of the cylindrical specimens and also were designated as RACS. The AC of the laboratory cylindrical specimens (ACS) and the AC of the cylindrical specimens extracted from the surface course (ACR) were recovered to evaluate the CF and C=O content. The kinetic of CF diffusion and C=O formation was made with Arrhenius equation.

Considering the kinetic, the ACS and ACR can be evaporated and oxidized in the same rate; in contrast RACS oxidized slower than them and did not be evaporate. The CF diffusion rate was lower, in two orders of magnitude, than the VM model and it was associated to other macroscopic mechanisms that happens in the surface course. The CF are constituted by saturate, naphtene-aromatics and polar-aromatics hydrocarbons and the C=O are formed for the reactions products of the whole AC.

The phenomenon of the surface course aging succeed meanwhile by two simultaneous mechanisms: crystallized fraction diffusion and AC oxidation, consequently hardness increases, in contrast adherence, load resistance, flow resistance decrease and finally the surface course fails for the aging of the asphalt cement.

# ÍNDICE

RESUMEN	
ABSTRACT	
INTRODUCCIÓN	1
OBJETIVOS	4
HIPÓTESIS	5
ALCANCE	5
JUSTIFICACIÓN	6

## Capítulo I. ANTECEDENTES

I.1. GENERALES	8
I.1.1. Tipos de pavimentos	8
I.1.2. Falla de los pavimentos asfálticos	9
I.1.3. Elaboración del cemento asfáltico	11
I.1.4. Composición química del cemento asfáltico	13
I.1.5. Modelo micelar del cemento asfáltico	14
I.1.6. Modelo micro-estructural del cemento asfáltico	16
I.1.7. Adherencia del cemento asfáltico	18
I.2. PARTICULARES	23

## Capítulo II. DESARROLLO EXPERIMENTAL

II.1. Caracterización de las materias primas	42
II.2. Pruebas Preliminares	43
II.3. Simulación en el laboratorio	44
II.4. Envejecimiento real	45
II.5. Falla funcional del pavimento flexible	46
II.6. Análisis, discusión de los resultados y conclusiones	46

## Capítulo III. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

III.1. Caracterización de las materias primas	
III.1.1. Agregado pétreo	
III.1.1.1. Fases del agregado pétreo	47
III.1.1.2. Origen de la carga eléctrica de las partículas pétreas	47
III.1.1.3. Peso volumétrico del agregado pétreo	48
III.1.1.4. Granulometría del material pétreo	49
III.1.1.5. Equivalente de arena del material pétreo	50
III.1.1.6. Densidad y absorción de agua del agregado pétreo grueso	50
III.1.1.7. Densidad y absorción de agua del agregado pétreo fino	50
III.1.1.8. Desgaste mecánico de agregado pétreo por abrasión	50

III.1.2. Cemento asfáltico, asfalto (LD) y extracto neutro pesado (ENP)	
III.1.2.1. Ductilidad de los materiales asfálticos	52
III.1.2.2. Penetración de materiales asfálticos, 100 g, 5 seg.	52
III.1.2.3. Temperatura de ablandamiento	52
III.1.2.4. Viscosidad Saybolt Furol	52
III.1.2.5. Gravedad específica del cemento asfáltico	52
III.1.2.6. Grado PG	52
III.1.3. Prueba preliminares	
III.1.3.1. Contenido óptimo aproximado de cemento asfáltico	53
III.1.3.2. Contenido óptimo de cemento asfáltico	53
III.1.3.3. Efecto de las materias primas en el cemento asfáltico	57
III.2. Modelación del envejecimiento de la carpeta asfáltica	
III.2.1. Tipo de modelo	67
III.2.2. Factores de experimentación	69
III.2.3. Metodología de la superficie de respuesta (RSM)	72
III.2.3.1. Paso uno	73
III.2.3.2. Paso dos	77
III.2.3.3. Paso tres	78
III.2.4. Envejecimiento real en mezclas asfálticas	85
III.2.5. Oxidación de la mezcla asfáltica	89
III.2.6. Microestructura de la mezcla asfáltica envejecida	93
III.3. Modelación del envejecimiento del cemento asfáltico	
III.3.1. Cemento asfáltico patrón con envejecimiento simulado (CAPS)	96
III.3.2. Cemento asfáltico recuperado (CAR)	96
III.3.3. Propiedades reológicas del cemento asfáltico	98
III.3.4. Cambio de concentración de las FC	105
III.3.5. Oxidación de los CARS, CARR y CAPS	111
III.3.6. Componentes del CA involucrados en el envejecimiento	117
<b>OBSERVACIONES Y CONCLUSIONES</b>	124
<b>PERSPECTIVAS</b>	128
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	129
<b>ANEXOS</b>	
Lista de articulos	134
Sobretiro de articulos	134
Articulo BAE-1	136



# INTRODUCCIÓN.

Las vías terrestres son las arterias vitales de nuestro país porque son el medio principal de transporte de personas y bienes. En las carreteras recientemente proyectadas se realizan mejoras técnicas para tener un tránsito con mejores condiciones de manejo, que redunde en menores tiempos de recorrido y mayor seguridad de viaje. Las mejoras en los caminos se obtienen con un mejor diseño geométrico de la carretera y con el mejoramiento de las características del pavimento. Lo primero se logra atendiendo los procedimientos de diseño de caminos y lo segundo con el conocimiento de las formas de las fallas del pavimento.

El pavimento presenta tres tipos de fallas: estructural (por esfuerzos mecánicos), funcional (por el tránsito) y secundarias (por la edad). Actualmente, el pavimento de 150 000 km de caminos presentan falla por fatiga (estructural y funcional), que son las carreteras por donde circulan un tránsito diario promedio (TDPA), de más de 500 000 vehículos que, en su mayoría, son de carga (camión, trailer, o autobús), la combinación de exceso de vehículos y de peso hace que la carpeta asfáltica se destruya por ciclos de carga antes que por envejecimiento. El cemento asfáltico (CA) y la mezcla asfáltica (MA) han sido modificados por medio de polímeros para mejorar sus propiedades reológicas y mecánicas respectivamente con el fin de reducir la falla por fatiga. En contraste, el resto de la red de caminos del país, 170 000 km, presentan falla por envejecimiento (edad), ya que solo circula el tránsito local, que es menor a 10 000 vehículos diarios, y con una composición del 90 % de vehículos ligeros (automóviles) y 10 % de carga.

Las fallas estructurales se presentan cuando sucede la falla de uno o más de componentes que constituyen la estructura del pavimento, éstas se manifiestan en la superficie como: formación de huellas, fallas por corte, fracturas longitudinales y transversales, consolidación de la base, sangrado, y destrucción por congelamiento, falla de la base, drenaje no adecuado y falla por fatiga. Las fallas funcionales se presentan cuando la carpeta asfáltica del pavimento no puede desempeñar el trabajo para el que fue diseñado, proveer una capa de rodamiento segura, plana, con resistencia al deslizamiento, a la carga y a la deformación permanente. Las fallas funcionales de la carpeta asfáltica están relacionadas

con las deformaciones que ésta presenta, las cuales son: longitudinales, transversales y de irregularidad superficial.

La falla secundaria más importante, que no está asociada a la estructural o funcionalidad de la superficie de rodamiento, es el envejecimiento de la carpeta asfáltica, este fenómeno natural ha sido relacionado con los factores ambientales tales como: agua, ozono, oxígeno, radiación solar y rayos UV. Los componentes del cemento asfáltico se oxidan con rapidez variable al estar expuesto al aire y al sol. Los rayos UV de la radiación solar son un factor importante para estimular la oxidación y la radiación solar produce una evaporación lenta de los materiales volátiles malténicos. La acción de los agentes atmosféricos sobre el cemento asfáltico ocasiona su endurecimiento.

El incremento de la viscosidad o endurecimiento del cemento asfáltico que envuelve al agregado pétreo produce una película bituminosa cuya estructura molecular tiende a encogerse y producir grietas, el cemento asfáltico que se encuentra en las grietas sufre el mismo proceso al quedar expuesto al medio ambiente, con lo que se generan grietas mayores, y se inicia la formación de un bache por envejecimiento de la carpeta asfáltica. Una carpeta asfáltica envejecida es aquella que presenta un deterioro gradual por la acción de los agentes atmosféricos mencionados anteriormente y no cumple con la función para lo cual fue construida, dando por terminada su vida económica de servicio. La formación de huellas por fatiga en la carpeta asfáltica tiene un aspecto visual semejante al de la falla por envejecimiento, pero la primera, a diferencia de la segunda, presenta un flujo o desplazamiento de mezclas asfáltica que sobresale del nivel original del pavimento.

La carpeta asfáltica envejecida puede ser reemplazada por otra nueva (recarpeteado y bacheo) o ser reciclada. En el reciclado, la carpeta asfáltica se recoge y se emplea como material pétreo para construir una carpeta nueva. En el recarpeteado o bacheo se deposita una capa de mezcla asfáltica nueva, como un paliativo para alargar un poco más su vida económica, que varía de 7 a 10 años, después de los cuales tiene una falla funcional y posteriormente, la falta de mezcla asfáltica en la superficie de rodamiento se rellena por medio de un proceso de bacheo.



En la presente investigación se estudió el envejecimiento del cemento asfáltico como parte integral de la mezcla asfáltica con que se construye la carpeta asfáltica de un pavimento flexible, ocasionado por el efecto de los factores ambientales a los cuales la carpeta asfáltica está sujeta durante su servicio. Se determinó el efecto de las materias primas sobre las propiedades reológicas del CA y mecánicas de la MA, además se planteó un modelo estadístico del cambio en las propiedades mecánicas y otro del material volatilizado en función del tiempo de servicio. El cemento asfáltico fue extraído de las mezclas asfálticas de acuerdo con la norma ASTM D 5404<sup>(1)</sup> para generar modelos cinéticos del tipo Arrhenius del material difundido de la carpeta asfáltica y la oxidación del CA. Estos modelos servirán para explicar y predecir la falla funcional del pavimento asfáltico asociada al envejecimiento, y como consecuencia plantear un esquema de acciones de mantenimiento y de planeación de la gestión de los recursos humanos y financieros.

# OBJETIVOS

## OBJETIVOS GENERALES.

Macroscópicamente: caracterizar y generar un modelo estadístico del envejecimiento de la carpeta asfáltica (agregado pétreo + cemento asfáltico) a través del cambio en la resistencia a la carga (estabilidad) y a la deformación radial (flujo) y el cambio en la gravedad específica, debido a la acción de los agentes atmosféricos y las condiciones generales de servicio.

Microscópicamente: caracterizar y modelar el envejecimiento del cemento asfáltico que se encuentra formando la carpeta asfáltica, con una cinética de difusión de fracciones congeladas, una cinética de formación de grupos carbonilos por la oxidación, el incremento en la dureza y disminución de la adherencia, debido a la acción de los agentes atmosféricos.

## OBJETIVOS ESPECÍFICOS.

- Determinar el efecto del asfalto tipo LD y del extracto neutro pesado (ENP) en las propiedades del cemento asfáltico y de la mezcla asfáltica.
- Modelar el envejecimiento de la mezcla asfáltica, a partir del cambio en la resistencia a carga (DL) y al flujo (DF), y la gravedad específica (GE) mediante la metodología de la superficie de respuesta (RSM).
- Validar los coeficientes  $\beta$  y la adecuación del modelo con el cambio en las propiedades (DL, DF, y GE) de corazones cilíndricos de mezcla asfáltica en la carpeta asfáltica.
- Modelar el envejecimiento del cemento asfáltico en función de la difusión de las fracciones congeladas, la formación de grupos carbonilos, el cambio en la dureza y adherencia.
- Relacionar el cambio en la composición química del cemento asfáltico con el cambio en las propiedades mecánicas de la mezcla asfáltica, asociados con el envejecimiento.

# HIPÓTESIS

## HIPÓTESIS GENERALES.

El envejecimiento de la carpeta asfáltica es un proceso en el cual el cemento asfáltico es deteriorado a través de la oxidación y la evaporación de éste, causados por los factores ambientales.

Cuando el cemento asfáltico se envejece pierde su capacidad de adherencia con los agregados pétreos y se incrementa la dureza de éste, provocando la falla frágil de la mezcla asfáltica que conforma a la carpeta asfáltica.

## HIPÓTESIS ESPECÍFICAS.

- El extracto neutro pesado (ENP) es la materia prima que le confiere dureza y adherencia al asfalto tipo LD.
- La disminución de las fracciones congeladas del cemento asfáltico y el incremento en el contenido de grupos carbonilos causa el cambio en la adherencia y dureza del cemento asfáltico.
- La disminución de la adherencia del cemento asfáltico, disminuye las propiedades mecánicas de la mezcla asfáltica.
- El envejecimiento de la carpeta asfáltica se puede caracterizar y modelar estadística y cinéticamente.
- El modelo resultante es representativo del desempeño de la mezcla asfáltica (que conforma la carpeta asfáltica) en servicio.

## ALCANCES

Generar modelos que describan el envejecimiento de la mezcla asfáltica (que conforma la carpeta asfáltica) en función del cambio en su resistencia a la carga (estabilidad) y al flujo, gravedad específica y composición química, para diseñar y predecir la falla por envejecimiento de una carretera.

# JUSTIFICACIÓN

1. Aunque el envejecimiento de la carpeta asfáltica se considera como una falla secundaria de los pavimentos asfálticos, más de la mitad de la red carretera nacional (170,000 km) presenta este tipo falla según los datos reportados por el Instituto Mexicano del Transporte en PT-105, de ahí la importancia de estudiar y analizar este fenómeno para la generación de los conocimientos necesarios para su comprensión y su solución.
2. Los programas de administración de carreteras tales como el HDM-4 de la Federal Highway Administration (FHWA) y GSEP del Instituto Mexicano del Transporte (IMT) no cuentan con un modelo para predecir el envejecimiento de la de la mezcla asfáltica.
3. Las investigaciones que se han realizado hacen un análisis estadístico descriptivo de las propiedades mecánicas de la mezcla asfáltica, pero actualmente es necesario hacer análisis estadísticos deductivos, ya que nos permiten generar modelos para predecir el envejecimiento de la carpeta asfáltica.
4. En el envejecimiento simulado en el laboratorio, las condiciones de tratamiento térmico se han establecido subjetivamente por el investigador, en este estudio, mediante el uso de la metodología de la superficie de respuesta (RSM) por primera vez en este campo de investigación, se generaron los modelos estadísticos a partir de condiciones ambientales de temperatura y tiempo, sin la necesidad de hacer apreciaciones personales para determinar los niveles de tratamiento térmico.
5. Las investigaciones se han realizado por un lado en la mezcla asfáltica y por otro lado al cemento asfáltico sin llegar al establecimiento de relaciones entre ellas y en su mayoría llevadas a cabo completamente en el laboratorio, en este estudio se relacionaron el envejecimiento de la mezcla asfáltica con el del cemento asfáltico y contrastando éstos resultados con los determinados en una carpeta asfáltica en servicio.
6. El envejecimiento del cemento asfáltico ha sido relacionado con el cambio de sus propiedades reológicas, pero siendo un adhesivo natural, la disminución de la adherencia de éste con los agregados pétreos conforme se envejece debe de ser analizada.
7. El envejecimiento de la mezcla asfáltica ha sido relacionado exclusivamente con el cambio en las propiedades mecánicas, por lo que resulta importante encontrar la relación y establecer un modelo del cambio de peso del material o material volatilizado.



8. Al contar con un modelo del material volatilizado, se tendrá una herramienta para calcular el cemento asfáltico necesario para reciclar una carpeta asfáltica. De la misma forma que los modelos estadísticos de las propiedades mecánicas, se podrán predecir las fechas en las cuales una carpeta asfáltica podría presentar falla por envejecimiento a partir de las propiedades iniciales.
9. Al no haber sido propuestos modelos cinéticos de cambios en el cemento asfáltico, es necesario establecer modelos cinéticos del cambio de la concentración y de la oxidación del cemento asfáltico que sucede durante el envejecimiento del tipo Arrhenius.
10. El efecto de las materias primas con que se elabora el cemento asfáltico sobre el envejecimiento no ha sido analizado, por lo que es necesario estudiar la influencia éstos sobre el deterioro del cemento asfáltico y, consecuentemente, sobre las propiedades de la carpeta asfáltica.
11. Esta investigación tendrá como punto final de incidencia, el poder contar con un modelo estadístico del envejecimiento de la carpeta asfáltica para poder programar de manera adecuada y oportuna las acciones, la gestión y la asignación del presupuesto de conservación de las carreteras del país.

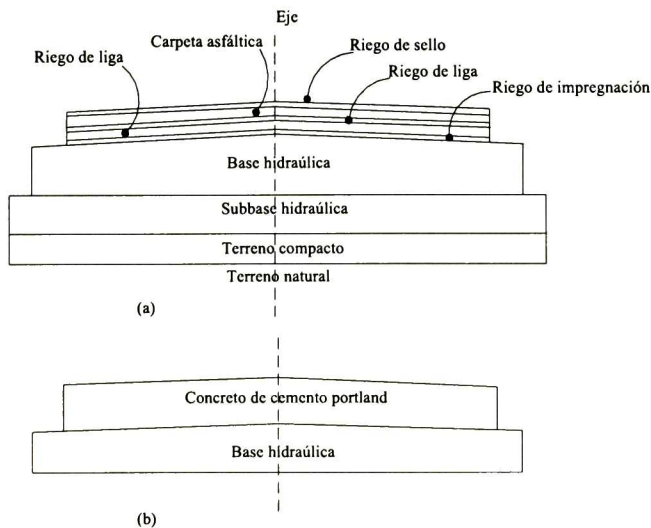
## ANTECEDENTES.

### I.1. GENERALES.

#### I.1.1. Tipos de pavimento.

Los pavimentos de México se pueden clasificar en pavimentos rígidos y flexibles (asfálticos). La estructura de un pavimento flexible puede estar constituida por una sucesión de capas delgadas, a saber: terreno natural, terreno compacto, sub-base hidráulica, base hidráulica y carpeta asfáltica; en contraste, un pavimento rígido puede estar construido sobre el terreno natural o terreno compacto y con concreto hidráulico. La carpeta asfáltica en el pavimento flexible está constituida por cemento asfáltico (CA) y agregados pétreos (APe), mientras que el pavimento rígido está elaborado con cemento Pórtland y agregados pétreos, las capas constitutivas de los pavimentos están colocados como se muestra en la figura I.1.1.1<sup>(2)</sup>.

Fig. I.1.1.1. Sección transversal de un pavimento flexible (a) y un pavimento rígido (b).



El diseño de pavimentos asfálticos consiste en: 1). diseño de las mezclas asfálticas y 2). diseño de los componentes estructurales del pavimento. Para el diseño estructural es necesario conocer la densidad del suelo, contenido de humedad, textura, estructura, valor relativo de soporte y grado de confinamiento. Para el diseño de la mezcla asfáltica es necesario conocer la calidad de los agregados pétreos, del CA, de la mezcla asfáltica elaborada y las características del tránsito<sup>(2,3)</sup>. De los dos rubros que inciden en el diseño de pavimento flexible, esta investigación tiene su campo de estudio en el diseño de mezclas asfálticas aplicadas a la carpeta asfáltica.

### **I.1.2. Falla de los pavimentos asfálticos.**

Los pavimentos asfálticos pueden presentar fallas en los componentes estructurales, los cuales son atendidos por el área de mecánica de suelos, y fallas en la carpeta asfáltica. Las fallas que pueden presentarse en la carpeta asfáltica son de tres tipos<sup>(3)</sup>:

A).- Por esfuerzos mecánicos. La resistencia a los esfuerzos mecánicos que los vehículos inducen al pavimento es considerada para diseñar el espesor de la carpeta asfáltica y de los componentes estructurales<sup>(4)</sup>, de no hacerlo se tendrá una carpeta asfáltica sub-diseñada, por no considerar adecuadamente el tránsito diario promedio anual (TDPA), carga por eje equivalente (EXALs) y el aforo del tipo del tránsito. Se debe observar que la calidad de los materiales, el proceso y la forma de construcción cumplan al menos con las especificaciones de calidad establecidas por la Secretaría de Comunicaciones y Transportes (SCT), corroborado por un laboratorio de control de calidad, de no hacerlo así, se presentará este tipo de falla en las primeras semanas de haber terminado la construcción por causa de los vicios ocultos. Las manifestaciones de la falla estructural en la superficie de rodamiento son: formación de huellas, falla por corte, fracturas longitudinales y transversales, y puede tener influencia en la formación de grietas en la carpeta asfáltica aún cuando el cemento asfáltico no esté totalmente envejecido.

B).- Por el tipo y clasificación del tránsito vehicular. Se presenta cuando los vehículos que circulan tienen dimensiones y pesos mayores que el vehículo con que se diseñó la vía terrestre, provocando la falla funcional de la carpeta asfáltica. La carpeta asfáltica tiene la

función de proveer una capa de rodamiento segura, plana, con resistencia al deslizamiento, a la carga y a la deformación permanente, cuando ésta no puede seguir realizando la función para la que fue diseñada, se presenta una falla funcional, que está relacionada con las deformaciones longitudinales y transversales, daños al acotamiento y la falla de borde. Cuando el vehículo solo excede el peso, provoca un flujo plástico de la carpeta y, consecuentemente, la deformación permanente.

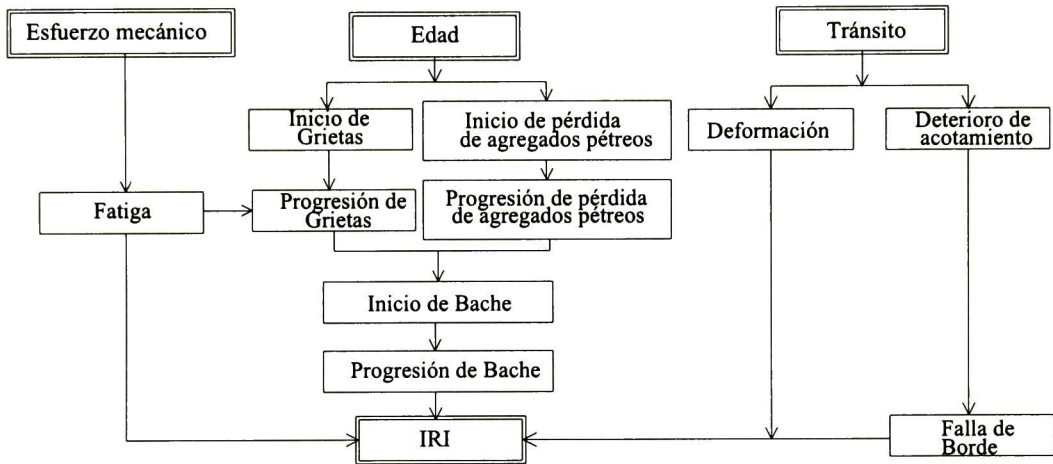
Las deformaciones transversales son las que se presentan en la carpeta asfáltica en zonas de topes (por el frenado), en curvas horizontales con radio de giro muy pequeño (pasos a desnivel, distribuidores viales) y son: 1.- Deformaciones de longitud de onda larga, frecuencia baja y amplitud alta, causadas por los vehículos compactos (clasificación SCT: A, B y C); y 2.- Deformaciones de longitud de onda corta, frecuencia alta y amplitud corta, causadas por los vehículos pesados (clasificación SCT: D, TnSnRn), que se manifiestan en una irregularidad superficial y se mide con índice de regularidad internacional (IRI), y es transmitido al vehículo como ruido y al conductor como incomodidad. Las deformaciones longitudinales son: 1.- Formación de huellas, causadas por un diseño inadecuado de la mezcla asfáltica y 2.- Asentamientos, causados por el exceso de esfuerzos mecánicos transmitidos a la carpeta asfáltica por los vehículos pesados.

C).- Por la edad. Es considerada como una falla secundaria que no está asociada a la falla estructural, ni a la funcional, pero se manifiesta como falla estructural y se puede confundir como una falla por fatiga. Este fenómeno se dá por el intemperismo y la historia del pavimento. La historia del pavimento consiste de las intervenciones tales como: mantenimiento, mejoras y reparaciones. El intemperismo en una carpeta asfáltica es el efecto de los factores ambientales sobre sus propiedades físico-mecano-químicas. Cuando es simulado en el laboratorio se conoce como intemperismo acelerado y, sí sucede durante el transcurso del tiempo de vida de la carpeta asfáltica, como intemperismo natural o envejecimiento. Si el cemento asfáltico se envejece, la carpeta empieza a agrietarse paulatinamente desde grietas milimétricas hasta de varios centímetros y si el ancho de la grieta es mayor que el segmento circular crítico de la rueda del vehículo que circula con mayor frecuencia en la vía, se induce un esfuerzo cortante en el borde de la grieta y sucede



la pérdida de agregado pétreo y como consecuencia el inicio del bache. La interacción de estos tres factores, figura I.1.2.1, tiene como resultado el incremento del índice de rugosidad internacional (IRI), que es la comodidad del camino que percibe el conductor de un vehículo.

*Figura I.1.2.1. Interacción entre los diferentes tipos de deterioro*



Dentro de las tres formas de falla de la carpeta asfáltica, esta investigación tiene su campo de estudio en la falla por edad, llamada envejecimiento de la carpeta asfáltica.

### **I.1.3. Elaboración del cemento asfáltico.**

La destilación del crudo es un proceso complicado y su explicación está fuera del alcance de este texto, la figura I.1.3.1. muestra un esquema de las etapas que involucran este proceso industrial, como un apoyo para descripción de la preparación del cemento asfáltico en la refinería de Salamanca, Gto., RIAMA. Durante el proceso de destilación del petróleo, se obtienen residuos de destilación clasificados como AS, AI, RP1, RP2, LD y U2, los cuatro primeros de baja viscosidad y los últimos de alta, que tienen el aspecto de los cementos asfálticos. También se obtiene el extracto neutro pesado (ENP) que tiene un aspecto entre grasa y aceite automotriz. Cuando no hay demanda de cemento asfáltico, estos residuos se envían a la preparación de combustóleo, empleado principalmente en las termoeléctricas. El cemento asfáltico se prepara con los residuos disponibles y el ENP en

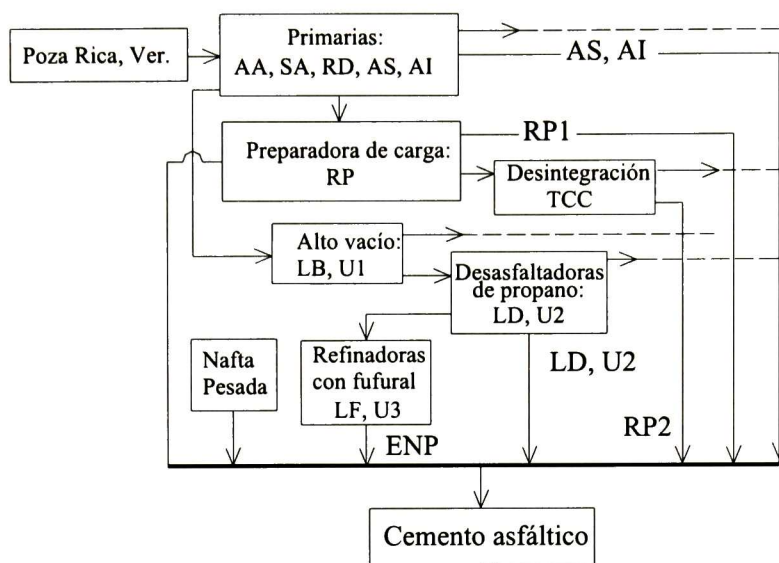
contenedores de 1000 m<sup>3</sup> por medio de recirculación forzada a 200 °C. Para tener una mayor claridad de la forma de preparado del cemento asfáltico, se explicará por medio de un ejemplo. Suponga que se tiene residuo de destilación con viscosidad baja para preparar un cemento asfáltico de clasificación AC-20. Se determina la penetración del residuo (e.g. LD) de acuerdo con la norma ASTM D 5, con ese valor se determina la lectura en la REFUTA (son las iniciales de tipos de viscosidades), que es un nomograma de uso exclusivo de la refinería, donde se presenta la relación de la penetración y las viscosidades Rebook, Furol, de Torsión (Brookfield) y Absoluta, donde también se puede encontrar, la penetración mínima y el valor REFUTA correspondiente del AC-20 y del ENP. Después se obtiene la diferencia y la diferencia relativa de los valores REFUTA. La altura inicial del tanque se divide entre la diferencia relativa de los valores REFUTA del ENP y del AC-20 y se determina la altura de ENP que se le debe agregar al tanque. Después de agregarle la cantidad calculada, se recircula y se vuelve a repetir el procedimiento hasta obtener una penetración mínima del AC-20 de 60 décimas de milímetro.

*Tabla I.1.3.1. Resumen de los valores empleados en la elaboración del AC-20*

Concepto	Penetración	Valor REFUTA	Penetración mínima	Valor REFUTA
LD	21	45.8		
AC-20		44.3	60	44.3
ENP				31.9
Diferencia		1.6		12.4
Diferencia relativa		0.11		0.89
Altura inicial tanque (m)				9.00
Altura final del tanque (m)	9.0/0.89			10.11
Altura de ENP (m)	10.11-9.0			1.11

En algunos casos se disminuye la viscosidad de los residuos al mezclarlos mutuamente o se ajusta la penetración mínima directamente con el procedimiento anterior.

Figura I.1.3.1. Esquema de elaboración del cemento asfáltico AC-20



#### I.1.4. Composición química del cemento asfáltico.

Los cementos asfálticos (CAs) se diferencian en naturales y artificiales. Los CAs naturales se forman del petróleo como resultado de la evaporación de sustancias ligeras y enriquecimiento del residuo con resinas del petróleo y asfáltenos. Se usa el término betumen o betún (en Europa y EE.UU.) para definir a los hidrocarburos de origen natural o pirogénico o combinaciones de ambos, que están acompañados de derivados no metálicos (gases, líquidos, semisólidos o sólidos), solubles en sulfuro de carbono. El alquitrán y la brea son sustancias bituminosas<sup>(5)</sup>.

El CA artificial es el residuo del procesamiento del petróleo, contiene sustancias sólidas naturales o sintéticas, líquidas viscosas que constituyen una mezcla conformada por hidrocarburos que son productos de polimerización y de oxidación y de derivados oxigenados, azufrados y nitrogenados. Los CAs se utilizan ampliamente en: construcción de recubrimiento de caminos, cubiertas, preparación del cartón asfaltado, elaboración de pastas, pegamentos y lacas<sup>(5)</sup>.

La composición y la estructura del CA son de naturaleza compleja, dado que es una fracción residual del petróleo que está formado por una mezcla de sustancias de pesos

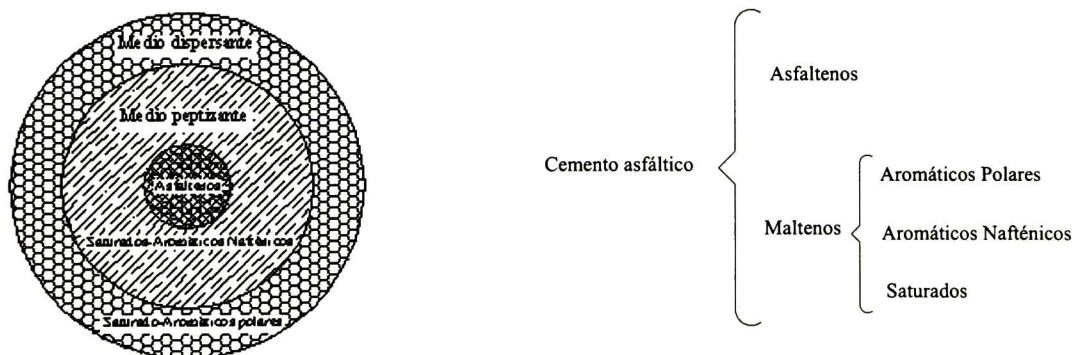


moleculares relativamente altos y bajos (carbono e hidrógeno), además de nitrógeno, azufre, oxígeno (NSO), y otros elementos metálicos. El carbón e hidrógeno se hallan presentes en forma de dos grandes grupos: alifáticos (alcanos, alquenos, alquinos y sus compuestos cíclicos) y aromáticos, además de otros compuestos cíclicos (asfaltenos), que son anillos bencénicos enlazados con NSO. La mayor parte de estas moléculas contienen más de uno de estos grupos básicos, por lo que el CA no puede escindirse en sus constituyentes simples. Consecuentemente, se han empleado métodos de separación por solubilidad y por grado de polaridad. El primero estandarizado en la norma ASTM D 4124 se ha utilizado para establecer el modelo micelar del cemento asfáltico aceptado desde 1910, el segundo estandarizado en la norma ASSHTO TP 74581 con el cual se ha establecido el modelo microestructural del cemento asfáltico aceptado desde 2002<sup>(5)</sup>.

### I.1.5. Modelo micelar del cemento asfáltico.

El cemento asfáltico se puede separar en cuatro fracciones genéricas según el modelo micelar, como se ilustra en la figura I.1.5.1.

Figura I.1.5.1. Esquema del modelo micelar del CA.



Boussingault J.B. (1837)<sup>(5)</sup> describió los constituyentes de algunos CA encontrados en Francia y Perú. El nombre que le dió a los sólidos producto del residuo de la destilación (CA) insolubles en alcohol y solubles en trementina (aguarrás - turpentina) fue asfaltenos por su parecido con el cemento asfáltico original. Recientemente, los asfaltenos están definidos como la parte precipitada por la adición de solvente parafínico de bajo punto de

ebullición tal como un heptano lineal ( $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ ) y solubles en benceno. Los asfáltenos son hipotéticamente formados como resultado de la oxidación de las resinas naturales a temperaturas por encima de 300 a 400 °C. Para temperaturas de 800 °C los asfáltenos no se funden, pero se descomponen formando carbón y productos volátiles, ellos reaccionan con el ácido sulfúrico para formar ácido sulfónico. Los asfáltenos (especialmente los de bajo peso molecular) son liofílicos.

Yen (1974)<sup>(6)</sup> propuso una fórmula hipotética para el asfalteno como  $\text{C}_{74}\text{H}_{87}\text{NS}_{20}\text{O}$ , el tamaño y el peso molecular de los mismos no se han encontrado, pues los reportados varían mucho y dependen del método empleado para cuantificar. Los asfáltenos no están cristalizados y no pueden ser separados en componentes individuales o fracciones menores. Las partículas de asfáltenos pueden asumir varias formas cuando están mezcladas con otras moléculas, dependiendo de los tamaños relativos y las polaridades de las partículas presentes. Debido a la polidispersividad, los efectos entrópicos son importantes en mezclas que contienen asfáltenos, además tienen un comportamiento liofílico y estérico y poseen fuerzas electrostáticas y fuerzas asociadas.

Los asfáltenos consisten de grupos polares de heteroátomos (N, O, S) y grupos planares altamente condensados. Estos, son el producto de resinas desarrollados por el efecto geológico, tienen un peso molecular alto, pero son la fracción más polar, por lo que puede variar su cantidad precipitada según el solvente empleado, que se disminuye al emplear *n*-heptano, ya que la disrupción es menor y las moléculas más polares son precipitadas. Se ha encontrado que los asfáltenos son aglomeraciones de moléculas más polares presentes en el cemento asfáltico y sólo se pueden disociar por disolución, calor o emisión iónica. La polaridad de los asfáltenos se deriva de la presencia de los heteroátomos, por lo que los grupos funcionales son grupos polares.

Los maltenos también llamados petrolenos están constituidos por la fracción Aromáticos Polares (AP), Aromáticos Nafténicos (AN) y Saturados (Sa). La asociación de Sa y AN es polar y permite que los asfaltenos se dispersen. La asociación de Sa y AP con heteroátomos son químicamente similares a los asfaltenos y tienen la función de recubrirlos para que

puedan ser dispersados en la fracción Sa-AN. El modelo micelar del cemento asfáltico representa moléculas de alto peso molecular dispersas en un medio de moléculas con pesos relativamente bajos. La fase dispersa está peptizada por moléculas adsorbidas de menor peso molecular que éstas, las cuales son solubles en el medio dispersante. La fase dispersa es considerada como asfáltenos, los agentes peptizantes son Sa-AP-AN y el medio dispersante son Sa-AN.

#### **I.1.6. Modelo micro-estructural del cemento asfáltico<sup>(7)</sup>**

Según el Strategic Highway Research Program (SHRP) el cemento asfáltico consiste en sólo dos familias funcionales de moléculas: polares (maltenos) y no polares (asfáltenos), su compatibilidad está dada por la relación de aromaticidad (moléculas aromáticas contra alifáticas y cíclicas). Las moléculas polares a la temperatura de servicio participan en la formación de una malla a través de enlaces hidrógeno,  $\pi$ - $\pi$ , que le confiere propiedades elásticas al cemento asfáltico. Las moléculas no polares forman el cuerpo del material en la cual la malla es formada y contribuye a las propiedades viscosas del CA.

Las moléculas polares participan en la formación de la malla de moléculas asociadas y comprende un amplio rango de tipos y tamaños de moléculas. Hay unas moléculas polares que no contribuyen a la formación de la malla, por lo que son consideradas como no polares. La cantidad de materiales polares en el CA se determina por una prueba analítica llamada titulación ácido / base no acuosa. El material es disuelto en un solvente diferente al agua y la cantidad de ácido / base presente son determinadas por titulación del cemento asfáltico o de sus fracciones. Para determinar la cantidad de ácidos, se agrega una pequeña cantidad de base y se permite que reaccione con los ácidos. El exceso de base en solución es la señal de cuando el ácido terminó de reaccionar. La cantidad de base adicionada es proporcional a la cantidad de ácidos iniciales presentes en el cemento asfáltico. Se aplica el proceso inverso para determinar la cantidad de bases presentes. El grado de aromaticidad se determina con resonancia magnético nuclear (NMR). El peso molecular de la fracción polar no es tan importante como parámetro de control en el desempeño de los cementos asfálticos.



En contraste, en las moléculas no polares, sí es importante el peso molecular, ya que está relacionado directamente con la falla a baja temperatura de las propiedades del cemento asfáltico. Si se tienen moléculas no polares con pesos moleculares altos, esto hace que el cemento asfáltico incremente su rigidez y que tenga un desempeño pobre a temperaturas de servicio bajas debido a su fragilidad. La cantidad relativa del carácter aromático de los materiales no polares es importante. Si las moléculas son del tipo cera (molécula alifática), se puede precipitar o cristalizar a baja temperatura contribuyendo a un bajo desempeño del cemento asfáltico. La resistencia de los efectos por la baja temperatura la dan las moléculas alifáticas y cíclicas presentes en las no polares.

El cemento asfáltico tiene carácter anfotérico, esto significa que una molécula de cemento asfáltico puede presentar grupos ácidos y básicos, el cual es determinante en la construcción de enlaces polares que dan al cemento asfáltico propiedades únicas. Se ha demostrado que dos o más grupos funcionales en la molécula de cemento asfáltico son capaces de formar cadenas débiles de interacción polar-polar que son la base de formación de la malla. Una molécula de cemento asfáltico puede tener grupos ácidos y básicos en la misma molécula, pero no en el mismo sitio. Por ejemplo, un ácido carbonílico (COOH) y un sulfóxido (S=O) en una molécula de cemento asfáltico. Una molécula anfotérica puede ser una aromática con tres hetero-átomos en su estructura con grupos fenol (O-H), sulfóxido (S=O) y cetona (C=O), otra puede ser una molécula alifática que contiene ácido carbonílico (COOH) y un grupo mercaptano (SH).

El anfoterismo ha sido relacionado con el envejecimiento del cemento asfáltico como sigue, mientras los cementos asfálticos se envejecen, van incorporando oxígeno en las moléculas donde hay heteroátomos (NOS) o donde hay carbonos químicamente activos, tales como los bencílicos. Estos sitios pueden ser no polares cuando el cemento asfáltico es nuevo, por ejemplo las moléculas de cemento asfáltico que contienen azufre alifático pueden ser no polares, pero cuando este azufre es oxidado el sulfóxido resultante puede ser débilmente básico y puede participar en asociaciones polar-polar. De la misma manera, el carbón no polar puede ser oxidado, convertirse en carbonilo (C=O) y comportarse como un sitio polar en el cemento asfáltico oxidado.

Un cemento asfáltico nuevo tiene moléculas que se mantienen unidas por las interacciones polar-polar ( $\pi$ - $\pi$  en los anillos aromáticos), los enlaces de Van der Waals de cadenas largas de hidrocarburos, son débiles y fácilmente rotos por calentamiento, resultando un comportamiento Newtoniano a temperaturas relativamente elevadas. Cuando el cemento asfáltico es oxidado por el efecto del envejecimiento, sitios potenciales como el hidrógeno bencílico y el azufre alifático son convertidos, a través de una reacción, en carbonilos y sulfóxidos respectivamente. Estos sitios polares adicionales pueden contribuir al incremento de la interacción polar-polar llevando al incremento de la viscosidad a la temperatura de servicio.

El envejecimiento del cemento asfáltico es un proceso complejo e involucra varias reacciones que ocurren simultáneamente, tal como la oxidación de los hetero-átomos y de sitios con carbonos activos; y la pérdida de materiales volátiles con bajo peso molecular que depende de la temperatura y del ambiente. Cuando el cemento asfáltico se envejece, el peso molecular y la cantidad de moléculas no polares “solventes” se reduce, por la volatilización y la conversión de átomos no polares como el hidrógeno bencílico a un grupo carbonilo polar, que a su vez se asocian con materiales polares, haciendo que la molécula a la que se unieron actúe como polar.

El efecto de la volatilización es importante en el envejecimiento del cemento asfáltico, pero no tiene efecto en las propiedades físicas y sus cambios, relacionados con el desempeño del cemento asfáltico, no han sido entendidos. En las mezclas asfálticas, la oxidación del cemento asfáltico es independiente del tipo de agregado, ya que los grupos carbonilos y sulfóxido no presentan cambios para diferentes agregados pétreos.

#### **I.1.7. Adherencia del cemento asfáltico.**

El cemento asfáltico se puede emplear como un adhesivo bidimensional, como en el caso de pegar dos hojas de papel y como un adhesivo tridimensional como en el caso cuando hay un gran número de partículas pétreas que quedan unidas como una masa coherente por la estructura celular tridimensional formada irregularmente por el cemento asfáltico, llamada mezcla asfáltica.



La adherencia del cemento asfáltico puede ser abordada bajo tres aspectos fundamentales:

1. La tensión superficial, propiedad que no depende de su composición química sino de la temperatura de aplicación, según la ecuación:  $\gamma_{LG} = 50 - 0.056T$  en  $\text{erg/cm}^2$ , donde la T es la temperatura en  $^{\circ}\text{K}$ . En contraste, la tensión interfacial si depende de la composición química.
2. El ángulo de contacto, en ausencia del agua es pequeño sobre cualquier sustrato, en avance de  $0^{\circ}$  a  $45^{\circ}$  y en retroceso  $0^{\circ}$ . Esto sucede en agregados pétreos húmedos el ángulo de contacto es alto.
3. Separación por agua, entre los agregados pétreos y el cemento asfáltico se forma una capa del orden de una micra que tiene influencia en la reducción de la resistencia a la compresión de la mezcla asfáltica. Esto sucede en agregados pétreos de alto contenido de cuarzo o feldespato.

La adherencia es una propiedad que es función de la viscosidad, la cual se disminuye por calentamiento (fusión) del cemento asfáltico cuando se aplica en los agregados pétreos. Cuando el cemento asfáltico se calienta, la viscosidad disminuye y, en consecuencia, la tensión superficial y el ángulo de contacto, por lo que se une al agregado pétreo con facilidad. Durante la fusión del cemento asfáltico la viscosidad disminuye tanto que éste pasa de tener un comportamiento viscoelástico de un líquido viscoso newtoniano.

Cuando la mezcla asfáltica ha sido realizada y el cemento asfáltico se ha enfriado a temperatura ambiente, las propiedades viscoelásticas de éste son las que dan su comportamiento como adhesivo. El cemento asfáltico puede exhibir un comportamiento elástico o viscoso o la combinación (viscoelástico) dependiendo de la temperatura y el tiempo de observación. A temperaturas suficientemente bajas y altas velocidades de deformación, el cemento asfáltico presenta comportamiento de sólido elástico. De manera que, la temperatura se va incrementando y/o reduce la velocidad de carga, se incrementa el

comportamiento viscoso. A temperatura suficientemente alta y/o tiempo de carga grande el cemento asfáltico es un líquido newtoniano.

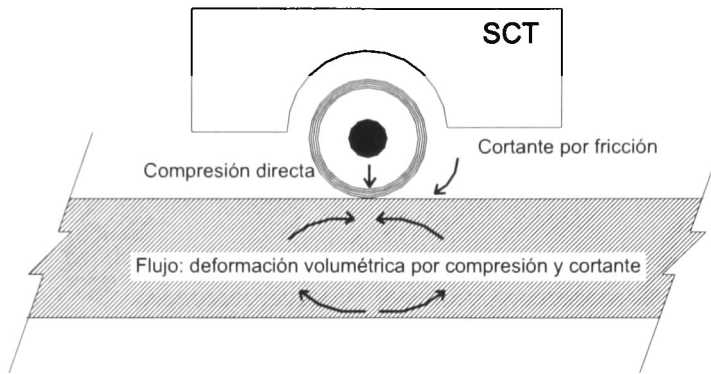
Como se observa, la propiedad fundamental del cemento asfáltico es la adherencia y ésta es función de la tensión superficial e interfacial y del ángulo de contacto que a su vez, están relacionadas con la viscoelasticidad que es función de la temperatura y de los esfuerzos a que está sometido el cemento asfáltico cuando trabaja como adhesivo en la mezcla asfáltica que se encuentra en servicio.

Cuando se elaboran mezclas asfálticas, las fuerzas mecánicas empleadas para vencer la resistencia viscosa del cemento asfáltico son suficientes para tener un recubrimiento completo, además cuando se calienta el cemento asfáltico su tensión superficial llega a un valor más bajo que el inicial y se logra un recubrimiento completo del agregado pétreo. Debido a que el agregado pétreo se calienta a 140 °C se le retira la humedad natural para que el ángulo de contacto no se dé en presencia del agua. Por lo que con el método de elaboración de mezclas asfálticas que se emplea actualmente, no se tienen problemas de falta de recubrimiento del material pétreo

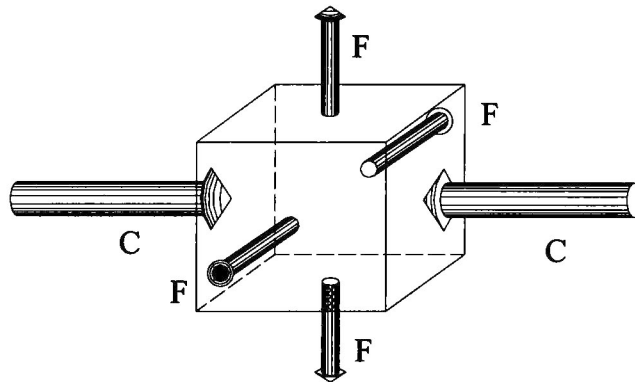
En el diseño de pavimentos se consideran los esfuerzos mecánicos primarios y secundarios a los que está sometido el pavimento asfáltico, actualmente se emplean dos métodos: 1. Principios empíricos, 2. Principios mecano-empíricos. En estos métodos diseño se considera al pavimento asfáltico como un cuerpo sólido, homogéneo e isotrópico completamente apoyado sobre una base de material pétreo. Los elementos mecánicos presentes se muestran en la figura I.1.7.1.

1. Esfuerzos mecánicos primarios: compresión directa y cortante por fricción causados por la llanta.
2. Esfuerzos mecánicos secundarios: flujo de la mezcla asfáltica por esfuerzo de compresión y por el esfuerzo cortante.

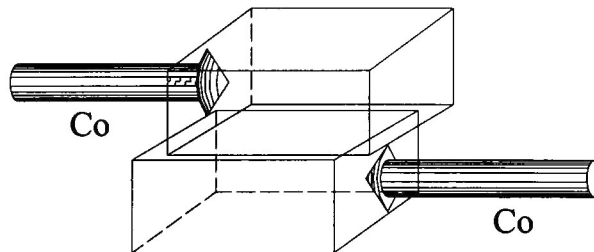
*Figura I.1.7.1. Esfuerzos presentes en el pavimento asfáltico*



*Figura I.1.7.2. Elemento finito a compresión y dirección del flujo*



*Figura I.1.7.3. Elemento finito a corte*



En la figura I.1.7.2. se ilustra un elemento finito con los esfuerzos a compresión y el flujo o deformación; y en la figura I.1.7.3. se muestra un elemento finito con los esfuerzos a corte. El pavimento está constituido por mezcla asfáltica y ésta a su vez, por agregado pétreo y cemento asfáltico. Cuando la mezcla asfáltica está trabajando a compresión, se empieza a deformar y el cemento asfáltico comienza absorber el esfuerzo a través de la adhesión (CA-AP) y su cohesión intermolecular. La resistencia al corte es exclusivamente aportada por el cemento asfáltico a través de la adhesión entre él y el agregado pétreo y su cohesión intermolecular. Después de este análisis general de los esfuerzos mecánicos a que está sometida la mezcla asfáltica, se puede asegurar que la principal función del cemento asfáltico es la de adhesivo de origen natural.

## I.2. PARTICULARES

A continuación se presenta un condensado de las investigaciones sobre el envejecimiento del cemento asfáltico y de la mezcla asfáltica en orden cronológico. Existen varios términos relacionados con el endurecimiento (hardening) de las mezclas asfálticas y cementos asfálticos, tales como endurecimiento por edad (age hardening), envejecimiento (aging) y fragilidad (embrittlement).

En 1903, Dow envejeció cemento asfáltico (CA) por 18 y 24 horas a 163 °C y mezcla asfáltica (MA) por 30 minutos a 149 °C en un horno convencional, determinó el cambio en peso, penetración al CA y al recuperado de la MA, observó una disminución en la penetración y en la pérdida de peso<sup>(7)</sup>.

En 1937, Nicholson envejeció al CA con el paso de una corriente de aire en horno convencional con un gasto de 0.0091 m<sup>3</sup>/minuto, durante 15 minutos a 229 °C, determinó el cambio en penetración y ductilidad. Le dió un tratamiento térmico al CA para envejecerlo hasta tener una penetración de 20 ó 25 (1/10 mm), y determinó su cambio en la ductilidad. Observó un decremento en la ductilidad y la penetración, esta última propiedad presentó un decremento más acentuado que el comportamiento de la penetración presentado por Dow<sup>(8)</sup>.

En 1939, Lang y Thomas prepararon mezclas asfálticas con arena de Ottawa, la envejecieron en horno convencional a la temperatura ambiente y colocaron especímenes en el campo, determinaron el cambio en las propiedades de la mezcla (abrasión y resistencia a compresión), en un total de 12, 000 especímenes, observaron la disminución de la resistencia a compresión<sup>(9)</sup>.

En 1940, Shattuck elaboró mezclas asfálticas y las envejeció en un horno convencional a 163 °C durante 30 minutos. Recuperó el CA de la MA y determinó el cambio en ductilidad, penetración y temperatura de ablandamiento, las propiedades evaluadas presentaron un comportamiento semejante a las presentadas por Dow<sup>(10)</sup>.



En 1940, Welborn y Lewis probaron películas asfálticas delgadas (3000  $\mu\text{m}$ ) en un horno (TFOT), colocaron 50 ml de CA en un contenedor cilíndrico de 140 mm de diámetro y 254 mm de altura a 163 °C durante 5 horas, midieron el cambio en peso, penetración, ductilidad y temperatura de ablandamiento, concluyeron que el TFOT tenía un efecto más severo en el cambio de las propiedades de CA que si se envejece en un horno convencional o con el horno modificado de Nicholson<sup>(11)</sup>.

En 1952, Welborn y Pauls prepararon mezclas asfálticas con arena de Ottawa y las envejecieron en un horno convencional a 163 °C durante 24 horas, recuperaron el CA y los envejecieron en TFOT con moldes cilíndricos de 2 pulgadas de diámetro y de 2 pulgada de altura a 163 °C durante 24 horas. Las propiedades del endurecimiento del CA fueron determinadas por medio de esfuerzos a compresión de especímenes moldeados y envejecidos en el laboratorio o por medio de las pruebas al CA recuperado o por TFOT. Debido a que el método de TFOT es simple, da valores más acertados para predecir el endurecimiento a temperatura alta del CA<sup>(11)</sup>.

En 1955, Griffin, Miles y Penther probaron micropelículas de CA en plato de vidrio (Shell microfilm- SM) de 5  $\mu\text{m}$  a 107 °C durante 2 horas, implementaron el índice de envejecimiento (aging index- AI) como la relación entre viscosidad antes ( $\nu\text{A}$ ) y después ( $\nu\text{D}$ ) del envejecimiento<sup>(12)</sup>

$$AI = \frac{\nu\text{A}}{\nu\text{D}} \dots\dots\dots(1)$$

En 1961, Taxler hizo experimentos en películas de CA de 15  $\mu\text{m}$  a 107 °C durante 2 horas en el TFOT y el SM, comparó la microviscosidad del CA a 25 °C de los dos métodos. Enunció 5 factores que influyen en el envejecimiento del CA, los cuales son (en orden de importancia): 1. Oxidación, 2. Volatilización, 3. Tiempo (desarrollo de estructura interna por envejecimiento), 4. Polimerización (radicales libres) inducida por rayos actínicos, 5. Polimerización por condensación. En 1963 envejeció CA con rayos actínicos y reportó el efecto como una reacción fotoquímica, el efecto se manifestó en las películas de espesores iguales o mayores a 3  $\mu\text{m}$ . Identificó la formación de una estructura molecular y un

comportamiento de flujo tixotrópico como resultado del envejecimiento estérico, que puede ser reversible por la aplicación de calor o trabajo mecánico, pero una parte es permanente y depende de la composición química del CA<sup>(13)</sup>.

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

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

Donde: N significa bases nitrogenadas, A1 significa primeros afinicoacidos, P significa parafinas, A2 significa segundos afinicoacidos. Con la que, a partir de la composición química inicial del CA, puede predecirse la durabilidad<sup>(14)</sup>.

En 1963, Hveem, Zube y Skog investigaron la prueba de Infrared Weathering para mezclas con arena de Ottawa (No. 20 y No. 30 con 2 % de CA) que da una película estadísticamente uniforme de 5 a 7 µm de espesor, la mezcla se probó en estado semicompacto con luz infrarroja controlada para dar una temperatura constante a la masa de 60 °C, con una corriente de aire a 41 °C rodeando al espécimen, encontraron que 1000 horas de exposición de este método corresponden a 5 años de envejecimiento en servicio<sup>(15)</sup>.

En 1965, Rostler y Gotoiski después de envejecer CA en un horno convencional, propusieron su relación Gotoiski (GR) como:

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

Donde: N significa bases nitrogenadas, A1 significa primeros afinicoacidos, P significa parafinas, A2 significa segundos afinicoacidos y A significa asfaltenos. Con la que a partir de la composición química inicial del CA puede predecirse la durabilidad<sup>(14)</sup>.

En 1968, Lee experimentó con CA y con MA en TFOT a 163 °C y después a oxidación por presión (PO) a 65 °C durante 24, 48, 96 y 240 horas a 29 y 132 psi, determinaron la microviscosidad a 25 °C, tiempo de endurecimiento hasta 30 mega poises, índice de corte y

contenido de asfáltenos. Reconoce la necesidad de realizar el envejecimiento en laboratorio por medio de dos pasos: 1. Envejecimiento durante la elaboración de la mezcla asfáltica (adaptó el TFOT para la simulación), 2. Endurecimiento durante el servicio (sugirió el envejecimiento por presión para la simulación). Usó el TFOT con una película de 20  $\mu\text{m}$  a 163 °C durante 24 horas, después sometió al residuo a oxidación por presión en una película de 1/8 de pulgada por 1000 horas a 65 °C y una presión de 300 psi (20 atm) de oxígeno, evaluó el cambio en propiedades fisicoquímicas y propuso la siguiente formula<sup>(16)</sup>:

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

Donde  $\Delta Y$  significa cambio de la propiedad con el tiempo (t) desde cero a 120 meses, a significa valor de la propiedad en t igual a cero, b significa velocidad de cambio de propiedad, 1/b es el último cambio de la propiedad. Para la propiedad de penetración (1/10 mm) a 25 °C obtuvo por correlación de datos que a = 0.353, b = 0.018 en envejecimiento en el campo (t en meses), y a = 0.756 y b = 0.026 para envejecimiento en el laboratorio (t en horas). Para la propiedad de viscosidad (poises) encontró que a = 16.505 y b = 1.866 en campo y a = 26.627 y b = 0.893 en el laboratorio, después de observar un salto de datos encontró que a = 43.10 y b = 0.718 en el laboratorio. También correlacionó el envejecimiento del campo y del laboratorio con los vacíos de la mezcla asfáltica.

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

$$\log T_L = \frac{T_F}{2.599 + 0.54 T_F} \text{ para 4 a 7 \% de vacíos} \dots\dots\dots(6)$$

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

Donde: TL es el tiempo de envejecimiento en el laboratorio en horas y TF es el tiempo de envejecimiento en el campo en meses.



En 1969, Schmidt y Santucci experimentaron películas de CA en el horno de micropelícula rotatoria (RMOT) de 20 μm a 99 °C durante 24 horas, determinaron microviscosidad del residuo. Modificaron el RTOFT disolviendo el CA en benceno, recubriendo el interior de los contenedores cilíndricos, donde el benceno se evaporaba y dejaba una película de 20 μm de CA, después se rotaba a 99 °C durante 24 horas, pero sólo se recuperaba 0.5 gramos de CA de cada botella. Adaptaron la prueba de RTFOT por medio de una inclinación del horno de 1.06°, que prevenía la migración del CA cuando éstas rotaban, la prueba se hacía a 113 °C durante 168 hr. Reconocieron la formación de las acetonas y anhídridos por causa de la oxidación<sup>(17)</sup>.

En 1975, Corbett y Merz determinaron las fracciones saturadas del CA recuperado de las mezclas asfálticas de carreteras con 18 años de servicio del estado de Michigan, encontraron que esta fracción estaba relacionada con los componentes potencialmente volátiles del CA<sup>(18)</sup>.

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

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

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

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

$$a = 0.52 (ORP) - 2 \dots\dots\dots(10)$$

El coeficiente  $b_c$  está relacionado con la curvatura que representa la susceptibilidad de envejecimiento a largo plazo, como no se tiene una ecuación para el coeficiente  $b$  se obtiene mediante la correlación de los datos experimentales. Se encontró que el contenido de poros de las mezclas no está relacionado con la falla y el endurecimiento, y los aditivos investigados no funcionaron<sup>(19)</sup>.

En 1976, Plancher, Green y Petersen experimentaron RTFOT con cilindros de 1.5 pulgadas de diámetro y 1 pulgada de altura, en el horno de micropelículas rotadas (RMFOT) y en la columna de oxidación para CA y mezclas asfálticas tratadas y no tratadas con cal en un horno convencional a 150 °C durante 5 horas. Determinaron la microviscosidad a 25 °C, el contenido de asfaltenos por medio de análisis químico y el módulo resiliente (MR). Las muestras tratadas presentaron menor cambio del MR que las no tratadas<sup>(20)</sup>.

En 1980, Jennings empleó un HP-GPC (cromatografía de alta presión en gel) con THF (tetrahydrofurano). Extrajo el contenido en porcentaje de asfaltenos por solubilidad en n-heptano. Concluyó que el análisis del contenido de los asfaltenos y su análisis por cromatografía, no aportaban datos suficientes para predecir el desempeño de los pavimentos. Los cementos asfálticos con cantidades grandes de LSM (moléculas de tamaño grande), pueden usarse en zonas calientes, y si tienen bajas cantidades, en zonas frías<sup>(21)</sup>.

En 1981, el departamento de transporte del estado de Texas en EE.UU. analizó 10 muestras de cemento asfáltico y sus fracciones Corbett (ASTM 4124) por cromatografía de gel usando THF y tolueno como disolventes. Concluyeron que las moléculas de tamaño molecular grande crecen a expensas de los de las de tamaño molecular mediano conforme los cementos asfálticos se envejecen. Los asfaltenos tienen pesos moleculares mayores con tiempos de retención menores a 21 minutos, los hidrocarburos saturados, nafténicos y aromáticos se traslapan en tiempos de retención de 27 minutos<sup>(22)</sup>.

En 1981, Kemp y Predoehl experimentaron con la prueba de intemperismo con luz actínica con  $1000 \text{ MV} / \text{cm}^2$  con  $\lambda = 3660 \text{ \AA}$  para calentar a  $35 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 18 horas, en emplearon la RMFOT para el envejecimiento de mezclas asfáltica con arena de Ottawa, la SM modificada para intemperismo de mezclas asfálticas en el campo. A la mezcla asfáltica se le determinó el módulo resiliente y al CA se analizó la penetración, ductilidad, microviscosidad a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  y viscosidad a  $60^\circ\text{C}$ . Concluyeron que los efectos climáticos dominan el envejecimiento de la mezclas asfálticas. Elaboraron especímenes de 4 pulgadas de diámetro y 3.5 de alto, los cuales se envejecieron por medio distintos tipos de climas. La temperatura alta empleada para la termoxidación, es el factor más significativo que afecta la velocidad y cantidad del endurecimiento en climas cálidos, la absorción del agregado pétreo es más significativo cuando se tiene mayor cantidad de volátiles en el CA. Para incrementar la durabilidad, se necesita mayor compactación de la mezcla asfáltica, agregados no absorbentes, usar CA de grado suave, aislar la superficie del concreto asfáltico con una capa reflexiva en las áreas calientes<sup>(23)</sup>.

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



molecular y endurecimiento estérico que reduce la velocidad de envejecimiento en los primeros 2 ó 3 años de servicio<sup>(24)</sup>.

En 1985, Edler experimentó en CA con el RTFOT por 8 horas a 65 °C, después lo trató con oxidación a presión a 300 psi (20 atm) a 65 °C durante 96 horas. Evaluó el envejecimiento por microviscosidad de platos deslizantes a una velocidad de corte de 0.05 s<sup>-1</sup> a 45 °C, determinó la absorción del oxígeno y el peso molecular del CA original y envejecido con cromatografía de permeación de gel (GPC). Empleó el Weathermeter (ASTM D 1979) para envejecer películas de CA de 100 μm a 65 °C con ciclos de 102 minutos de luz UV, seguido por ciclos de 18 minutos de luz UV con agua rociada a 300 psi, se envejecieron a 32.5, 73.5 horas, 7 y 14 días<sup>(25)</sup>.

En 1986, Kim experimentó la oxidación del CA por presión a 60 °C y 100 psi desde 1, 2, 3 y 5 días, además, recuperó material envejecido en servicio. Determinó la viscosidad capilar a 60 y 135 °C, el módulo resiliente (MR) y la fatiga, calculó el módulo de envejecimiento (AR) como el MR de la mezcla envejecida entre el MR de la no envejecida, y observó que AR se incrementa con el tiempo de envejecimiento<sup>(26)</sup>.

En 1986, Goodrich realizó pruebas en CAs que se pueden clasificar como: 1. Fraccionización por precipitación (precipitación del solvente), 2. Fraccionización por destilación (destilación al vacío, análisis termogravimétrico), 3. Separación cromatográfica (cromatografía de gas, inversa gas-líquido y líquido), 4. Análisis químico (técnicas de espectroscopía IR, UV viz, NMR, fluorescencia, técnicas gravimétricas y análisis elemental), 5. Análisis de peso molecular (espectroscopía de masas, osmométrica, cromatografía de exclusión de tamaños), 6. Análisis composicional indirecto (pruebas de estabilidad dispersión interna). Observó que la relación de durabilidad Rostler (RDR) no considera el contenido de asfaltenos y presenta una pobre correlación con los datos del campo<sup>(27)</sup>.



En 1986, Brûle resumió el índice de inestabilidad coloidal de Gaestel (IC).

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

Donde: A significa asfaltenos, F significa floculantes (aceites saturados), P significa peptizantes (resinas) y S significa solventes (aceites aromáticos). Para IC altos pertenecen los CA tipo gel y para IC bajos los CA con estabilidad coloidal. Las propiedades de los ligantes varían significativamente con el IC y su composición<sup>(28)</sup>.

En 1988, Von Quintas, investigó el envejecimiento a largo plazo en un horno de tiro forzado (FDO), colocaron 6 especímenes cilíndricos en el horno a 60 °C por 2 días, removió 3 especímenes cilíndricos e incrementó la temperatura a 107 °C, envejecieron los tres restantes durante 5 días. Investigaron el tratamiento de oxidación por presión en 3 especímenes cilíndricos por 5 ó 10 días a 60 °C y 100 psi. Se encontró que los esfuerzos a tensión indirecta fueron mayores para mezclas envejecidas en el horno y que las de fallas fueron menores que la oxidación por presión, por lo que el envejecimiento en el horno es más severo<sup>(29)</sup>.

En 1989, Tuffour presentó datos del IC relacionados con el envejecimiento y propusieron una nueva fórmula:

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

Donde: As significa asfaltenos, Sa significa saturados, NA significa naftenos aromáticos y PA significa polar aromático<sup>(30)</sup>.

En 1992, Jih Min Shiau investigó el envejecimiento de 20 tipos de cementos asfálticos por medio del TFOT y RTFOT a tres niveles de temperatura, evaluó las características de los cementos asfálticos antes y después de ser sometidos al envejecimiento con IR, reómetro, penetración, viscosidad absoluta. El IR indicó que hay un incremento en la absorción de la región de 1700cm<sup>-1</sup>, medida que indica que el nivel de oxidación se incrementa. Las

cetonas y anhídros tienen absorción infrarroja en  $1700\text{ cm}^{-1}$  y los ácidos carbonílicos de  $1730\text{ cm}^{-1}$ , la banda centrada en  $1600\text{ cm}^{-1}$  es constante ya que los dobles enlaces de los carbonos aromáticos son estables. La relación carbonilo presente en  $1700$  y  $1600\text{ cm}^{-1}$  puede ser usada para medir el nivel de oxidación. Las pruebas realizadas en el TFOT y RTFOT a  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  y mayores tienen un incremento marcado en las propiedades del cemento asfáltico. El procedimiento TFOT y RTFOT a  $185\text{ }^{\circ}\text{C}$  representa 3 meses de exposición natural de los especímenes Marshall y de 6 a 9 meses de envejecimiento en el pavimento<sup>(31)</sup>.

En 1994, Bell propuso que el envejecimiento a corto plazo ocurría durante la construcción de la carpeta asfáltica y se debe a la oxidación y a la pérdida de componentes volátiles del CA caliente y el envejecimiento a largo plazo se debía a la oxidación progresiva de la mezcla mientras está en servicio. Empleó un horno de envejecimiento de largo plazo en especímenes de mezcla asfáltica compacta calentada a  $107\text{ }^{\circ}\text{C}$ , con lo que observó un incremento del séxtuplo en el módulo resiliente y un daño a los especímenes por la alta temperatura. El envejecimiento a presión (oxígeno o aire) presentó tendencia a disminuir el módulo resiliente asociado al incremento de la severidad del tratamiento. Recomendó envejecer las mezclas asfálticas en un horno de envejecimiento a  $135\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 4 horas para simular el envejecimiento a corto plazo y envejecer en el horno a mezclas densas a  $85\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 5 días o a  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 2 días para simular el envejecimiento a largo plazo<sup>(32)</sup>.

En 1994, Tarrer observó que la viscosidad de las fracciones pesadas del CA están relacionadas con su composición y con su asociación intermolecular. Supuso que la polimerización puede ocurrir durante la oxidación de las carpetas asfálticas, debido a las temperaturas altas de la mezcla asfáltica o en el TFOT. Propuso que el endurecimiento del CA puede estar relacionado con el incremento de la polaridad de los asfáltenos y otros materiales presentes en el CA que contienen oxígeno, azufre y nitrógeno, ya que se pueden orientar y asociar por medio de enlaces Van der Waals y enlaces hidrógenos. El endurecimiento estérico en función del tiempo, es el cambio de las propiedades viscoelásticas del CA y es un fenómeno térmicamente reversible<sup>(33)</sup>.

En 1995, Li y Nazarian evaluaron el envejecimiento de la mezcla asfáltica como un fenómeno que se manifiesta en el incremento del módulo de elasticidad y fragilidad de la misma. A través de las pruebas de MR, fatiga, Creep, tensión indirecta, módulo dinámico y propagación de ondas concluyeron que los factores que afectan al envejecimiento de los cementos asfálticos son: características del CA, contenido de CA, vacíos en la mezcla (VTM), agregados pétreos y factores ambientales. Los efectos del envejecimiento son directamente proporcionales al VTM y ellos son inversamente proporcionales al contenido del cemento asfáltico <sup>(34)</sup>.

En 1995, Huang empleó 6 tipos de modificadores: gilsonita, carbón, hule de llanta (GTR-80), SBR, EVA y SEBS con tres tipos de cemento asfáltico AC-30, 20 y 5. Las mezclas asfálticas elaboradas se sometieron a 60 °C durante 28 días (equivalente a 6 meses en servicio) y a 60 °C por 90 días (equivalente de 3 a 6 años en servicio). Se determinó el MR al concreto asfáltico. El MR es la razón del esfuerzo aplicado y su correspondiente deformación bajo cargas cíclicas. El MR para mezclas asfálticas modificadas a 25 °C fue mayor que para las no modificadas, pero a 5 °C fue menor. La energía de fractura se incrementa después del tratamiento a 60 °C durante 28 días, pero decrece después de 90 días. Adicionar modificante a los AC-30 los hace más quebradizos cuando se endurecen en servicio, sin embargo en el AC-5 se tiene el efecto contrario <sup>(35)</sup>.

En 1995, Kliwer comparó la razón de envejecimiento en el campo y en el laboratorio de 20 sitios de prueba, 8 cementos asfálticos y 4 tipos de agregados pétreos. Las mezclas asfálticas elaboradas en el laboratorio se envejecieron a baja exposición térmica en un horno a 135 °C durante 4 horas (representativo al envejecimiento durante la elaboración de la mezcla asfáltica en la planta) y para alta exposición térmica en un horno a 85 °C durante 4 días (representativo a 10 años de envejecimiento). La razón de envejecimiento se determinó con el MR del espécimen envejecido entre el MR del no envejecido. Se concluyó que el envejecimiento en mezclas asfálticas expuestas a baja exposición térmica depende del tipo de agregado pétreo, para agregados pétreos básicos, se presentó un envejecimiento bajo y para ácidos fue alto. Para mezclas asfálticas sometidas a exposición térmica alta, el



envejecimiento depende el tipo de agregado y del tipo de cemento asfáltico. Si se tiene mayor adhesión en la mezcla asfáltica se tiene mayor mitigación del envejecimiento<sup>(36)</sup>.

En 1995, Vila determinó que el endurecimiento del cemento asfáltico se debe al sobrecalentamiento del mismo en el tanque de almacenamiento, excesivo calentamiento de los componentes al elaborar la mezcla asfáltica, película de cemento asfáltico delgada sobre los agregados pétreos, tiempo y tipo de mezclado, compactación inadecuada, agregados pétreos con alta absorción, granulometría inadecuada, exceso de agregados finos que producen un recubrimiento parcial. El cambio en la composición química del cemento asfáltico durante el endurecimiento se debe a que los asfáltenos se incrementan a expensas de la reducción de los hidrocarburos nafténicos-aromáticos<sup>(37)</sup>.

En 1995, Polanco empleó técnicas de caracterización tradicionales de IR para determinar los grupos funcionales de 7 tipos de llenantes minerales (< D60) para explicar los cambios que suceden durante el envejecimiento. Los llenantes minerales con metales alcalinos reducen la formación de compuestos que contengan grupos funcionales del grupo carbonilo como cetonas, aldehídos, anhídridos que se forman por las reacciones de oxidación. La arena sílica tuvo un carácter inhibitor de las reacciones de oxidación. El cemento asfáltico bajo la acción de arena azufrada presentó los mayores cambios durante el envejecimiento. Las propiedades físicas de los llenantes minerales afectan el comportamiento reológico del cemento asfáltico, pero no inciden en el envejecimiento del mismo<sup>(38)</sup>.

En 1997, Kim a través del IGLC determinó el índice de interacción (Ip) del cemento asfáltico nuevo y envejecido. Analizó 4 cementos asfálticos y 4 compuestos (tolueno, fenol, ácido propiónico y 1- metilpirrolidina). Los Ip con tolueno interactúan débilmente con los cementos asfálticos por ser un compuesto aromático simple. Los Ip con fenol sí tienen variación por que estos forman enlaces hidrógeno con los heteroátomos. Los Ip con el ácido propiónico son mayores que el tolueno, pero menores que el fenol ya que sólo interactúa con los ácidos carboxílicos del cemento asfáltico. Los Ip del 1-metilpirrolidina no interactúan con el cemento asfáltico ya que sus ácidos están fuertemente asociados. Los 4 cementos asfálticos fueron envejecidos a 130 °C durante 48 horas. Los Ip del fenol se



incrementaron sustancialmente, lo que refleja una incorporación de oxígeno en el cemento asfáltico. Los Ip del ácido propiónico se incrementaron de manera similar al fenol, lo que significa que los sitios fuertemente básicos fueron neutralizados durante el proceso, seguramente, por la generación de especies ácidas. Los Ip del tolueno no tienen incremento ya que no interactúan con el cemento asfáltico envejecido. Los Ip del 1-metilpirrolidina son muy pronunciados, lo que implica la generación de material fuertemente ácido durante el proceso. Los Ip para compuestos polares (fenol y 1-metilpirrolidina) se incrementaron en función del envejecimiento y de la incorporación del oxígeno para formar las moléculas polares básicas y ácidas. Los Ip para el tolueno no tuvieron cambio con la oxidación que sugiere que no se generaron centros aromáticos<sup>(39)</sup>.

En 1997, Huang separó las fracciones del cemento asfáltico con el procedimiento Corbett y después las irradió con luz UV para determinar su cambio estructural y la distribución de peso molecular con FTIR y GPC respectivamente. El análisis de las fracciones del cemento asfáltico oxidado no provee mayor información que el cemento asfáltico total. Como las fracciones aromáticas nafténicas y aromáticas polares son similares es necesario una técnica diferente de separación. La formación de sulfatos durante la fotooxidación significa que diferentes compuestos de oxígeno-azufre coexisten en el cemento asfáltico oxidado que ayudan al deterioro del pavimento asfáltico. Las moléculas de cemento asfáltico no son grandes pero están parcialmente asociadas, el peso molecular del cemento asfáltico se incrementa durante la fotooxidación, lo que está relacionado con el endurecimiento y la fragilidad del mismo<sup>(40)</sup>.

En 1997, Turner separó al cemento asfáltico en sus componentes polares y no polares con IEC con lo cual determinó sus fracciones químicas (ácidos, bases, neutrales y anfotéricas). La fracción no polar del cemento asfáltico constituye del 50 al 60 % del mismo. Los cementos asfálticos fueron separados según su tamaño por medio de cromatografía de exclusión de tamaño (SEC). Un modelo del cemento asfáltico lo considera como una dispersión de moléculas aromáticas polares en solventes menos polares y aromáticos. En algunos cementos asfálticos el componente disperso es largo, pobremente solvatado y forma asociaciones moleculares extensas. Los componentes dispersos de los cementos

asfálticos son iguales a la fracción SEC I y los solventes a la fracción SEC II. Las medidas realizadas con el DSC para las mezclas de asfáltenos–maltenos a varias concentraciones muestran que la temperatura de Tg se incrementa con la adición de los asfáltenos pero tiene poco efecto en la temperatura ONSET. La dispersión del perfil del Tg indica la pérdida de compatibilidad del sistema<sup>(41)</sup>.

En 1998, Claine determinó que los datos cinéticos y la química del cemento asfáltico oxidado sugieren un mecanismo doble para la oxidación del cemento asfáltico, además confirma el modelo microestructural de éste. El cemento asfáltico tiene una oxidación inicial cuando el oxígeno reacciona con los hidrocarburos altamente reactivos presentes en cantidad limitada, teniendo como productos a los sulfóxidos y anillos aromáticos, después se inicia una oxidación lenta (oxidación final) de los carbonos bencílicos y se tienen, como productos finales, cetonas y sulfóxidos, su formación es dependiente de la temperatura y presión de oxígeno. Si se considera al cemento asfáltico como una dispersión fuertemente asociada de moléculas polares inmovilizadas en un medio solvatado compuesto de menor cantidad de moléculas polares de cemento asfáltico; los productos de la oxidación polar alteran grandemente el estado de dispersión de los componentes del cemento asfáltico, cambiando su movilidad y la reactividad química de las moléculas de cemento asfáltico susceptibles a la oxidación. El cemento asfáltico presenta un mecanismo dual de oxidación, primero reaccionan los hidrocarburos altamente reactivos (aromáticos policíclicos) con el oxígeno de la atmósfera para formar hidroperóxidos, que después reaccionan con los sulfuros del cemento asfáltico para formar sulfóxidos con la probable aromatización de los hidro-aromáticos, después, los carbonos bencílicos se oxidan con el suministro de hidrógeno con lo que se producen cetonas y sulfóxidos<sup>(42)</sup>.

En 1998, Planche analizó 70 CA desde -100 a 100 °C en DSC, determinó las propiedades reológicas a través del DSR y Creep. De acuerdo con su origen, los cementos asfálticos presentaron varios comportamientos. A bajas temperaturas, hubo un incremento en la capacidad calorífica debido a la transición vítrea de la matriz (Tg). Por encima del Tg ocurrió un efecto exotérmico debido a la cristalización de las especies, las cuales no cristalizaron durante el enfriamiento. Entre 0 y 100 °C, sucede un efecto exotérmico amplio

debido a la disolución de la fracción cristalizada en la matriz de hidrocarburo, se determinó la magnitud por medio de la integración del pico endotérmico y tomando  $\Delta H$  de disolución de 200 J/gramo. La  $T_g$ , es una transición acompañada por una disminución repentina del módulo de corte y un incremento en calor específico y el coeficiente de expansión. El  $T_g$  muestra su efecto en el punto de fragilidad Fraass (FP), que es la temperatura, por debajo de la cual, el cemento asfáltico es frágil. Las fracciones congeladas (CF) se empiezan a formar a 80 °C y después, se precipitan gradualmente, cuando el cemento asfáltico se enfría. Estas fracciones están relacionadas directamente a las propiedades físicas del cemento asfáltico. Las CF y la  $T_g$ , se incrementan cuando las condiciones de tiempo se incrementan o las de temperatura decrecen. La formación de CF a baja temperatura contribuye al endurecimiento isotérmico. A temperaturas bajas las fracciones cristalizadas (CF) son altamente responsables del endurecimiento físico que ocurre en el tiempo, que depende de la posición del  $T_g$  relacionado con las condiciones de temperatura. De 0 a 80 °C las CF juegan un papel importante en el comportamiento reológico<sup>(43)</sup>.

En 1998, Claudy determinó varias propiedades del cemento asfáltico a través del DSC como temperatura de transición vítrea y contenido de fracción cristalizada. Observó que, a temperatura ambiente el cemento asfáltico es una mezcla de dos líquidos que contienen algunas fracciones congeladas, pero a 80 °C o más es una fase líquida única. Se empleó un cemento asfáltico de bajo contenido de parafina (<2%) y otro con alto contenido (>10%) y n parafina pura de marca Aldrich. El comportamiento térmico para el diesel, keroseno, crudo y bitumen son muy similares, de baja a alta temperatura presenta un  $T_g$ , seguidos por dos pequeños picos exotérmicos y un efecto endotérmico amplio, que es la manifestación de la disolución de las fracciones congeladas que precipita durante el enfriamiento. La cantidad de las fracciones congeladas se incrementan, por que sus solubilidades decrecen con la temperatura, pero no lo suficiente para prevenir la formación de dos líquidos, los cuales proporcionan uno o dos  $T_g$  dependiendo de la temperatura. Los dobles  $T_g$  se presentan como una consecuencia de la disolución del líquido-líquido que ocurre en el AC, cada líquido proporciona un vidrio que es detectado como un  $T_g$ <sup>(44)</sup>.



En 1999, Siddiqui evaluó las propiedades reológicas, físicas y químicas del cemento asfáltico de varias refinerías del medio oriente con envejecimiento en el RTFOT para baja exposición térmica y el PAV para alta exposición térmica. Se determinó la viscosidad, la penetración, punto de reblandecimiento y pérdida de peso, separó las fracciones del cemento asfáltico en asfaltenos, aromáticos polares, aromáticos nafténicos y fracciones saturadas por el método de Corbett. Los asfaltenos y el índice de Gaestel se incrementaron linealmente con el proceso de envejecimiento. El PAV es más severo en las propiedades reológicas y químicas del cemento asfáltico que el RTFOT. Empleando el IR se encontró que el porcentaje de oxígeno en peso presente en el grupo carbonilo y el azufre presente en el grupo sulfóxido presente en los asfaltenos se incrementaron. <sup>(45)</sup>

En 2000, Domke determinó que el cemento asfáltico se oxida en 2 pasos, primero rápidamente y segundo lenta y constantemente, lo que depende del tipo de cemento asfáltico y varía con la presión de oxígeno y temperatura. La cinética de oxidación de los cementos asfálticos está hipotétizada en una ecuación del tipo Arrhenius para la región de la velocidad de oxidación constante y a su vez, esta afectada por difusión del oxígeno a través de los maltenos a los aromáticos polares y a los asfaltenos, sucesivamente. La presión de la oxidación no juega un papel en los modelos cinéticos constantes. La energía de activación y el pre-exponente de la función de Arrhenius dependen de la presión parcial de oxígeno que tiene un valor mínimo a una atmósfera <sup>(46)</sup>.

En 2001, Chips determinó un modelo de la susceptibilidad de endurecimiento (HS) del cemento asfáltico modificado partiendo de la ecuación de Arrhenius aplicable en la velocidad de oxidación constante de la forma siguiente:

$$HS = \frac{\partial \ln \eta}{\partial CA} = \frac{v_{avg} \left( K_1 \frac{\partial \%AS}{\partial CA} + \frac{\partial K_2 P}{\partial CA} \right)}{1 - K_1 \%AS - K_2 P} \dots\dots\dots(13)$$

Donde % AS es el porcentaje de asfaltenos determinados por fracciones del cemento asfáltico, CA es área del pico carbonilo en el espectro el IR,  $v_{avg}$  es el factor de forma de los



asfaltenos,  $K_1$  y  $K_2$  son las constantes de asociación de los asfaltenos y el plástico respectivamente.

Las mezclas de cemento asfáltico-plástico curadas a baja temperatura tienen bajas velocidades de endurecimiento y disminuye su HS, debido a que las partículas de plástico suspendidas elevan la viscosidad. A mayor temperatura de curado de la mezcla, el efecto de las partículas suspendidas disminuye debido a que tiene lugar una migración de éstas hacia el cemento asfáltico. Las mezclas de cemento asfáltico-plástico curadas a temperatura alta tienen mejor resistencia al envejecimiento. El envejecimiento puede disminuir si se utilizan cemento asfáltico de bajo contenido de asfaltenos, aunque esto reduce la resistencia a la formación de huellas<sup>(47)</sup>.

En 2001, Rodríguez observó que el envejecimiento de las mezclas asfálticas está influenciado por la estructura que se forma entre el CA y los agregados pétreos. No existe evidencia que indique que el envejecimiento del CA individualmente, esté relacionado con el envejecimiento de las mezclas asfálticas. El envejecimiento de ciertos CA está fuertemente mitigado por algunos agregados pétreos, pero no por otros. Lo anterior, parece estar relacionado por la adherencia química entre el CA y los agregados pétreos<sup>(48)</sup>.

En 2001, Vassiliev observó que la velocidad de endurecimiento del cemento asfáltico está dada por el cambio de viscosidad que depende del porcentaje de asfaltenos, tiempo de envejecimiento, área del pico carbonilo en el IR, velocidad de formación del grupo carbonilo, velocidad de corte y susceptibilidad de envejecimiento. La oxidación del cemento asfáltico sucede en dos pasos: en el primero, la viscosidad y el área del pico carbonilo se incrementan rápidamente, en el segundo, se produce una oxidación prolongada que ocurre a velocidad constante y la susceptibilidad de endurecimiento permanece constante e independiente de la temperatura de oxidación, para T menores de 100 °C<sup>(49)</sup>.

En 2002, Germinario determinó que el desempeño del cemento asfáltico disminuye por la pérdida de volátiles y, el consecuente incremento de la fracción polar durante el envejecimiento. Cuando se modifica un cemento asfáltico con polímero (plastómeros y

elastómeros) algunas deficiencias del envejecimiento disminuyen, ayuda a incrementar la resistencia a ahuellamiento a temperaturas altas, a las fallas térmicas y por fatiga, a la oxidación y al envejecimiento. El envejecimiento en el cemento asfáltico es un fenómeno dependiente del tiempo como resultado del autordenamiento de los componentes del bitumen (asfáltenos, saturados, aromáticos y resinas) en un nivel micro y nanométrico, que permita la formación de micelas, floculación y formación coloidal esférica. Un incremento en la concentración de asfáltenos induce a un incremento en tamaño de micelas y al endurecimiento del cemento asfáltico<sup>(50)</sup>.

En 2002, Abbas empleó el RTFOT y PAV para simular el envejecimiento durante la construcción y el servicio respectivamente en 3 tipos de cemento asfáltico: PG 64-28, SBS-PG 64-28 y SBS-PG 76-28. Las propiedades reológicas a baja temperatura y las relacionadas con la fatiga se midieron después del envejecimiento por 2 métodos alternativos RTFOT + PAV y PAV con la prueba de BBR y con el DSR. En la prueba de BBR, se observó que los métodos tienen un efecto más pronunciado en el cemento asfáltico modificado altamente. Con la prueba del DSR, se observó que las determinaciones de los tres ligantes fueron más consistentes cuando se envejecieron con RTFOT +PAV. Los dos métodos fueron diferentes para las propiedades a temperatura baja, excepto para las del ligante no modificado y fueron significativos en las mediciones hechas con el DSR para todos los ligantes. El envejecimiento con RTFOT + PAV afecta las propiedades reológicas de manera diferente que el PAV<sup>(51)</sup>.

En 2003, en la National Lime Association retomaron la investigación de agregar cal al cemento asfáltico y encontraron que el beneficio de agregar cal hidratada a los CA es la disminución de la rapidez a la cual los cementos asfálticos se oxidan y envejecen. Las moléculas polares del cemento asfáltico son apaciguadas por adición de la cal evitando que estas reaccionen con el medio ambiente. Se ha observado en la practica, que la adición de 1 % en peso de cal hidratada al cemento asfáltico disminuye su envejecimiento, pero no se ha encontrado el mecanismo de reacción<sup>(51)</sup>.

El envejecimiento es un fenómeno que se dá en dos pasos (Lee-1968):

1.-Envejecimiento a corto plazo o temprano ( $ET_1$ ), éste ocurre durante la elaboración y la construcción de la carpeta asfáltica y se debe a la oxidación y a la pérdida de componentes volátiles del cemento asfáltico en caliente (Bell-1994), el oxígeno de la atmósfera reacciona con los hidrocarburos altamente reactivos para producir peróxidos, que a su vez, reaccionan con los sulfuros presentes en el cemento asfáltico y se tienen como producto final los sulfóxidos (Claine-1998). Este  $ET_1$  se puede simular en el RTFOT según la metodología SHRP o en un horno convencional cuidando que la película de cemento asfáltico sea la más delgada y homogénea posible, no tiene efecto en el desempeño del pavimento en servicio y es ampliamente considerado como beneficioso. El  $ET_1$  depende del tipo del agregado pétreo, para básicos el envejecimiento es bajo, para ácidos es alto (Kliwer-1995).

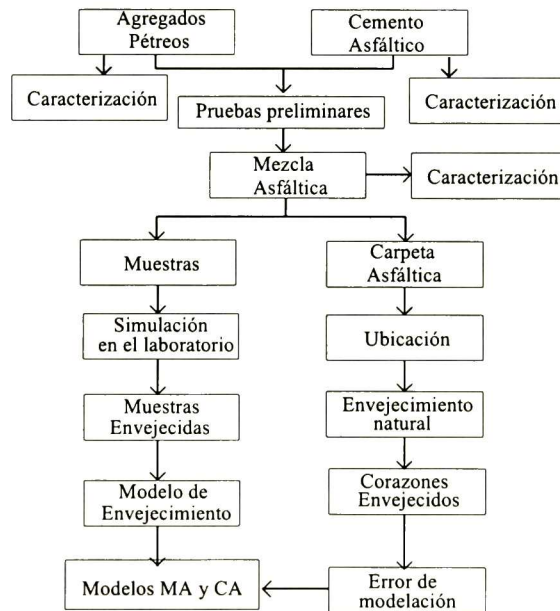
2.- Envejecimiento a largo plazo o tardío ( $ET_2$ ), se debe a la oxidación progresiva de la mezcla asfáltica en servicio (Bell-1994), los asfáltenos se incrementan y hay una reducción de los nafténicos aromáticos que se convierten en polar aromáticos y asfáltenos (Vila-1995), hay oxidación de carbonos bencílicos y se producen sulfóxidos y cetonas independientemente de la presión parcial de oxígeno y de la temperatura (Claine-1998), esta etapa está hipotétizada con una ecuación del tipo Arrhenius que es función de la difusión del oxígeno desde los maltenos a los aromáticos polares y a los asfáltenos sucesivamente (Domke-2000). Este  $ET_2$  se puede simular por el envejecimiento a presión en presencia del oxígeno atmosférico (autoclave) o en el recipiente del envejecimiento a presión (PAV) del SHRP. Durante esta etapa, no hay pérdida de componentes ligeros del cemento asfáltico y además, sucede una gran cantidad de reacciones químicas del cemento asfáltico con el medio ambiente. Se han desarrollado índices de envejecimiento que relacionan a la viscosidad antes y después del envejecimiento (Griffin-1955), también se han obtenido ecuaciones por regresión lineal del cambio de las propiedades reológicas de los cementos asfálticos tales como la penetración y la elongación (Lee-1968 y Benson – 1976). En este proceso, se dá una estructuración molecular que produce efectos tixotrópicos (Petersen-1994) que se conoce como envejecimiento estérico (Taxler-1963) parte de él es reversible con calor o con trabajo mecánico y depende de la composición química del cemento asfáltico. El envejecimiento estérico en función del tiempo es el cambio en las propiedades viscoelásticas del cemento asfáltico.



## DESARROLLO EXPERIMENTAL

El desarrollo experimental de la investigación se basó en el diagrama de bloques que se presenta en la figura II.1, como se observa, se tienen tres grandes ejes en la investigación, el efecto de las materias primas en las propiedades del cemento asfáltico, el envejecimiento de las muestras cilíndricas de mezcla asfáltica en el laboratorio y su correlación con el envejecimiento de la carpeta asfáltica en servicio, para obtener dos modelos del envejecimiento del cemento asfáltico (CA) y tres de la mezcla asfáltica (MA) que sean representativos de las condiciones de servicio de una carpeta asfáltica en la ciudad de Querétaro, Qro.

Figura II.1. Diagrama general de bloques de la metodología de investigación



### II.1. Caracterización de las materias primas.

Se tuvieron cuatro materias primas iniciales: asfalto (LD), extracto neutro pesado (ENP), cemento asfáltico (CA) y los agregados pétreos (APe) de la región. Al CA, LD y ENP se

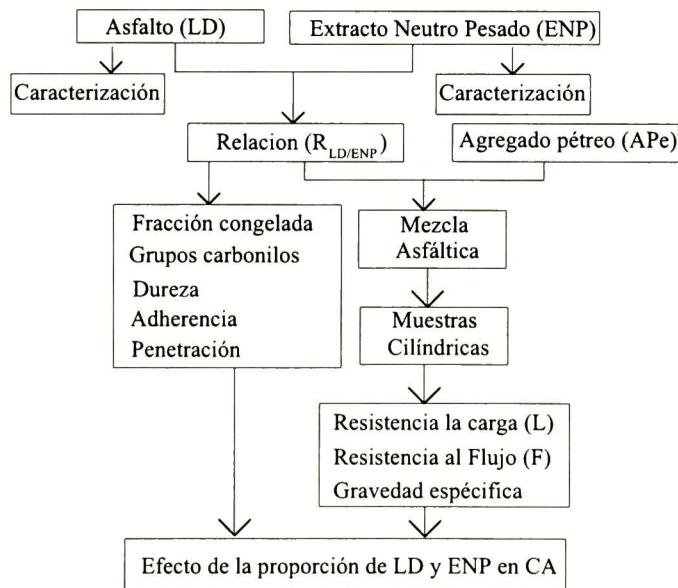


les caracterizó: viscosidad saybol Furol (ASTM D 88), gravedad específica (ASTM D 70), ductilidad (ASTM D 113), penetración (ASTM D 5), y temperatura de ablandamiento (ASTM D 36). Al agregado pétreo (APe) se le caracterizó: peso volumétrico (ASTM C 138), granulometría (ASTM C 136), equivalente de arena (ASTM D 2419), densidad y absorción (ASTM D 127 y 128), resistencia a la abrasión (ASTM C 535), fases por difracción de RX.

## II.2. Pruebas preliminares

Se determinó el contenido óptimo aproximado (COA) y contenido óptimo (CO) de cemento asfáltico de acuerdo con la norma SCT 012-C03 y ASTM D 5581, respectivamente, necesarios para la elaboración de la mezcla asfáltica de esta investigación. Se elaboraron mezclas de LD y ENP en diferentes proporciones para determinar el efecto de las materias primas (LD y ENP) sobre las propiedades reológicas, químicas del CA y mecánicas de la mezcla asfáltica, como se ilustra en el diagrama de bloques de la figura II.2.1.

Figura II.2.1. Diagrama de bloques del efecto de las materias primas

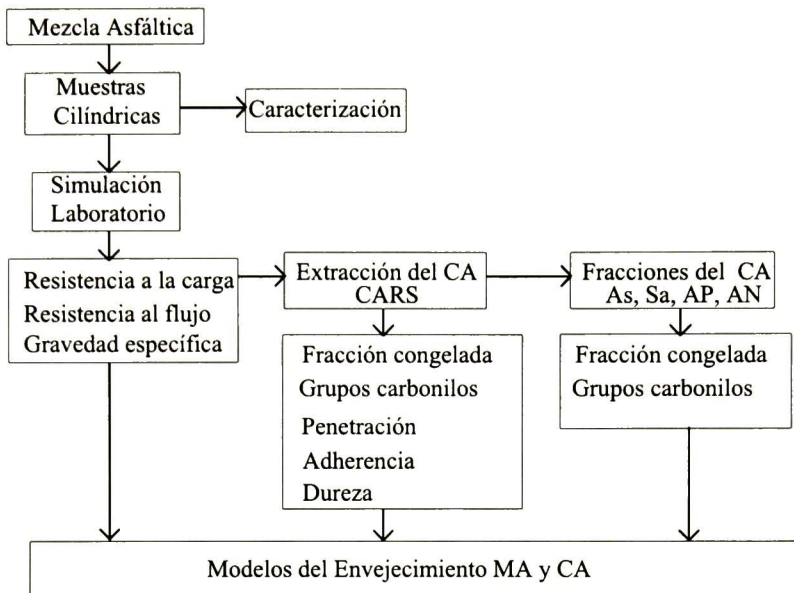


Considerando que el CA patrón tiene 13 % de ENP, Las  $R_{LD/ENP}$  se elaboraron en un rango de 3 a 15 % de contenido de ENP en incrementos de 3 %. A las  $R_{LD/ENP}$  se les caracterizó la fracción congelada por DSC, el grupo carbonilo por FT-IR, la adherencia y dureza con un texturómetro TAXT2 en modo de adherencia y la prueba convencional de la penetración de acuerdo con la norma ASTM D 5. Con las  $R_{LD/ENP}$  se elaboraron muestras cilíndricas de mezcla asfáltica de acuerdo a la norma ASTM D 5581, a los cuales se les evaluaron la gravedad específica (ASTM D 1188), resistencia a la carga y al flujo (ASTM D 5581)

### **II.3. Simulación en el laboratorio**

En la figura II.3.1, se presenta el diagrama de bloques del tratamiento de la mezcla asfáltica y del cemento asfáltico en el laboratorio, el cemento asfáltico empleado es el mismo con que se elaboró la mezcla asfáltica para construir la carpeta asfáltica que se encuentra en servicio. La mezcla asfáltica y el cemento asfáltico patrón se colocaron en un horno convencional según las condiciones de temperatura y tiempo de la simulación por la Metodología de Superficie de Respuesta (RSM por sus siglas en inglés) y se determinó el cambio en las propiedades de resistencia a la carga (ASTM D 5581), al Flujo (ASTM D 5581) y la gravedad específica (ASTM D 1188), microestructura con ESEM, para los pasos uno, dos y tres de la metodología, con el procedimiento RSM anterior se obtuvo el modelo de envejecimiento de la mezcla asfáltica. De los especímenes cilíndricos envejecidos en el laboratorio, se extrajo el cemento asfáltico (CAR) (ASTM D 5404). Al cemento asfáltico inicial (CA), al cemento asfáltico patrón simulado (CAPS) y al cemento asfáltico recuperado de la simulación (CARS) se les determinó la fracción congelada por DSC, el grupo carbonilo por FT-IR, la adherencia y dureza con un texturómetro TAXT2 en modo de adherencia y la prueba convencional de la penetración de acuerdo con la norma ASTM D 5. Con los resultados se plantearon los modelos cinéticos de envejecimiento de cemento asfáltico recuperado. A los CAPS y CARS se les determinó sus componentes por solubilidad (ASTM D 4124) para determinar su efecto en el contenido de las fracciones congeladas y grupos carbonilos observados con DSC y FT-IR respectivamente. Finalmente, se obtuvieron tres modelos estadísticos de envejecimiento de la mezcla asfáltica y dos modelos cinéticos del cemento asfáltico.

Figura II.3.1. Diagrama de bloques de la simulación en el laboratorio



## II.4. Envejecimiento real

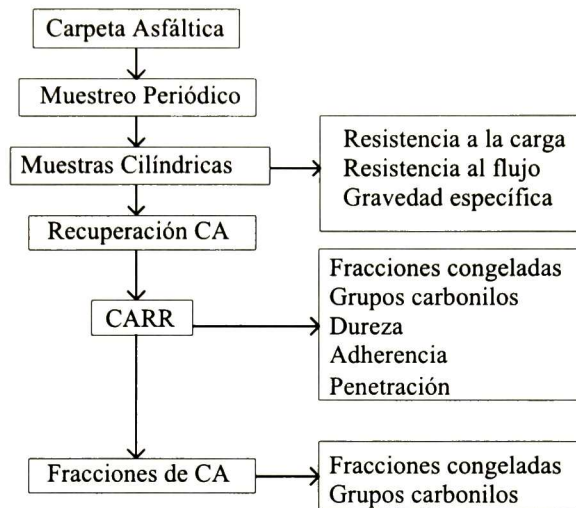
A partir de las materias primas caracterizadas en el apartado anterior se elaboró una mezcla asfáltica en la planta de la empresa Triturados y Pavimentos del Centro, la cual se colocó por el personal de la misma en una calle con condiciones de tránsito, estructurales y ambientales conocidas de la ciudad de Querétaro. Se obtuvieron muestras cilíndricas con envejecimiento natural periódicamente por medio de un extractor de núcleos, a los cuales se les determinó; resistencia a la carga (ASTM D 5581), al Flujo (ASTM D 5581), la gravedad específica (ASTM D 1188) y la microestructura con ESEM..

De la mezcla asfáltica con que están elaborados los núcleos se recuperó el cemento asfáltico (ASTM D 5404) y se designó como CARR, a los cuales se les determinó la fracción congelada por DSC, el grupo carbonilo por FT-IR, la adherencia y dureza con un texturometro TAXT2 en modo de adherencia y la prueba convencional de la penetración, de acuerdo con la norma ASTM D 5. A los CARR se les determinó sus componentes por solubilidad (ASTM D 4124), para determinar su efecto en el contenido de las fracciones cristalizadas y grupos carbonilos observados con DSC y FT-IR, respectivamente. Al finalizar estas pruebas se obtuvieron los errores de los modelos estadísticos determinado en



apartado II.3 para las condiciones locales y las propiedades del CARR para compararlas con las de los CAPS y los CARS.

Figura II.4.1. Diagrama de bloques del envejecimiento real



## II.5. Falla funcional del pavimento flexible.

Se estableció la relación entre los modelos estadísticos y cinéticos del envejecimiento en el laboratorio con los del envejecimiento real y el efecto de las materias primas. Con la determinación del efecto de los factores ambientales en la carpeta asfáltica, se podrá conocer y entender el proceso de envejecimiento de las mezclas asfálticas empleadas en la elaboración superficie de rodamiento, con lo cual se tendrán los conocimientos para determinar y prevenir la falla funcional del pavimento asfáltico.

## II.6. Análisis, discusión de los resultados y conclusiones.

Las conclusiones y el análisis de los resultados se derivaron de las pruebas preliminares y de la relación entre el envejecimiento real y en el laboratorio.

# III

## PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

### III.1. Caracterización de las materias primas

#### III.1.1. Agregado pétreo.

##### III.1.1.1. Fases del agregado pétreo.

El agregado pétreo fue reducido de tamaño hasta la malla 300 (Designación E ASTM) en un molino de bolas. Al polvo de este material se le determinó la composición de sus fases por difracción de Rayos X, se muestra el difractograma en la figura III.1.1.1.1. El material pétreo es una andesita con composición química

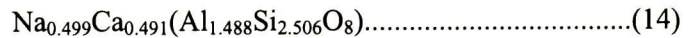
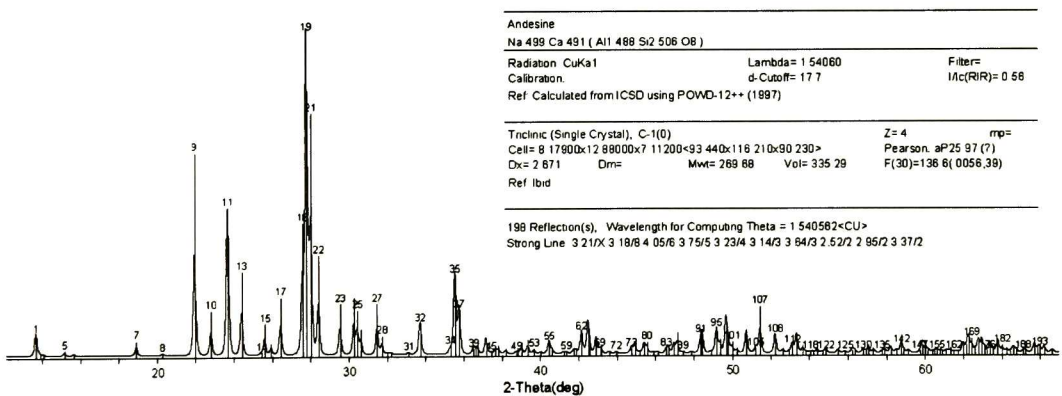


Figura III.1.1.1.1. Diagrama de difracción de Rayos X para el agregado pétreo



##### III.1.1.2. Origen de la carga eléctrica de las partículas pétreas.

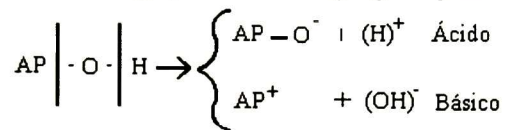
De acuerdo con el contenido de sílice en las rocas, éstas pueden ser clasificadas como; ácidas (más de 66 %), intermedias (55 a 66 %), básicas (45 a 52 %) y ultrabásicas (menos de 45 %)<sup>(52)</sup>. Las rocas ácidas presentan una carga superficial negativa, las rocas básicas

presentan una carga superficial positiva y el cemento asfáltico presenta signo de carga eléctrica superficial negativo. Para este caso, la andesita, presenta un contenido de sílice de 60.19 %, como se muestra en la tabla III.1.1.1.1, por lo que está clasificado en material pétreo intermedio con carga superficial positiva y consecuentemente, se unirá con el cemento asfáltico por enlaces electroestáticos del tipo Van der Waals, los cuales pueden ser destruidos por calor o por solventes polares.

Tabla III.1.1.2.1. Fluorescencia de Rayos X

SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	PXC	Σ (%)
60.19	0.834	17.213	5.907	0.103	3.501	6.098	3.485	1.780	0.218	0.90	100.23

Figura III.1.1.2.1. Origen de la carga positiva del agregado pétreo (APe) básico y ácido



### III.1.1.3. Peso volumétrico del agregado pétreo (ASTM C 138)

Tabla III.1.1.3.1. Calibración del recipiente

Recipiente + vidrio g	Recipiente + vidrio + agua g	Agua a 19°C g	γ agua g/cm <sup>3</sup>	Factor (F)
4 706	14 869	10 163	0.998435	0.000098242

Donde F es la división de la columna 4 y la columna 3

Tabla III.1.1.3.2. Peso volumétrico seco suelto (PVSS)

Muestra	Peso recipiente (g)	Peso tara (g)	Tara (g)	Factor (1/cm <sup>3</sup> )	PVSS (kg/cm <sup>3</sup> )
1	3 749	18 917	15 168	0.000098242	1.4901
2	3 749	18 921	15 172	0.000098242	1.4905
3	3 749	18 875	15 126	0.000098242	1.4860
Promedio =					1.4889

Tabla III.1.1.3.3. Peso volumétrico seco varillado (PVSV)

Muestra	Peso recipiente (g)	Peso tara (g)	Tara (g)	Factor (1/cm <sup>3</sup> )	PVSS (kg/cm <sup>3</sup> )
1	3 749	20 614	16 865	0.000098242	1.6569
2	3 749	20 553	16 804	0.000098242	1.6509
3	3 749	20 350	16 601	0.000098242	1.6460
Promedio =					1.6462

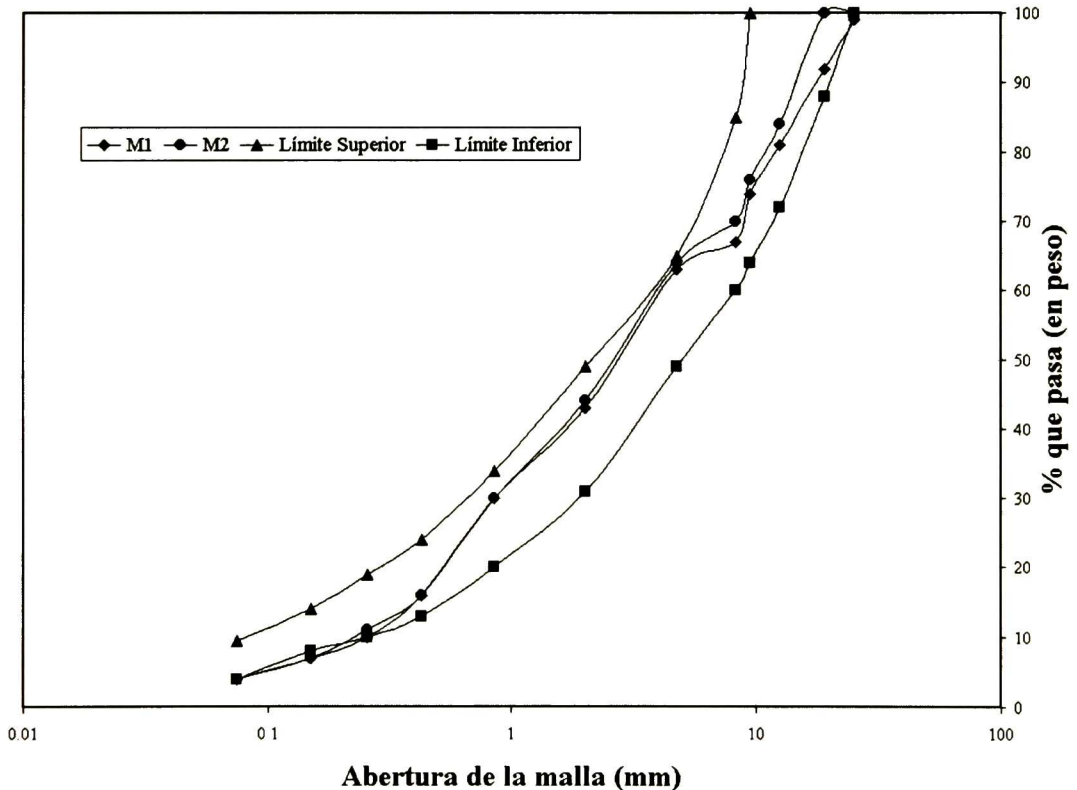


### III.1.1.4. Granulometría del agregado pétreo (ASTM C 136)

Tabla III.1.1.4.1. Análisis granulométrico de la muestra No. 1 (M1) y No.2 (M2)

Número de malla	Abertura (mm)	Peso retenido		Porcentaje				Especificación (% que pasa)	
				Retenido		Que pasa		Límites	
				M1	M2	M1	M2	M1	M2
1'	25	24.20	0	1	0	99	100	100	100
¾'	19	237.2	0	8	0	92	100	100	88
½'	12.5	335.7	525	19	16	81	84	100	72
3/8'	9.5	242.9	256	26	24	74	76	100	64
¼'	8.3	204.9	185	33	30	67	70	85	60
4	4.75	131.0	180	37	36	63	64	65	49
10	2	632.3	632.3	57	56	43	44	49	31
20	0.85	423.0	465	70	70	30	30	34	20
40	0.425	440.2	435	84	84	16	16	24	13
60	0.2555	183.7	175.5	90	89	10	11	19	10
100	0.150	118.7	125.6	93	93	7	7	14	8
200	0.075	81.8	84.6	96	96	4	4	9.5	4
Charola		129.3	135	100	100	0	0		

Figura III.1.1.4.1. Representación gráfica del análisis granulométrico de las muestras



Las curvas de la gráfica anterior marcadas como límite superior y límite inferior delimitan el rango granulométrico que la Secretaría de Comunicaciones y Transportes (SCT) especifica como necesario.

### III.1.1.5. Equivalente de arena del agregado pétreo (ASTM D 2419)

*Tabla III.1.1.5.1 Equivalente de arena del agregado pétreo*

Muestra	Lectura de arcilla (pulgadas)	Lectura de arena (pulgadas)	Equivalente (%)
1	14.95	13.15	87.96
2	14.80	13.05	88.18
3	14.80	13.10	88.51
		Promedio =	88.55

El porcentaje mínimo de equivalente de arena que establece la SCT es de 85 %.

### III.1.1.6. Densidad y absorción de agua del APe grueso (ASTM D 127 y D 128)

*Tabla III.1.1.6. Densidad y absorción de agua del agregado pétreo grueso*

Muestra	Pss (g)	Vd (cm <sup>3</sup> )	Ps (g)	Absorción (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )
1	300	115	295.4	1.5333	2.6592
2	300	115	296.5	1.5666	2.6592
3	300	110	295.2	1.6000	2.7800
			Promedio =	1.56667	2.6995

Donde: Pss significa peso superficialmente seco, Vd volumen desplazado y Ps significa peso seco.

### III.1.1.7 Densidad y absorción de agua del APe fino a 25°C (ASTM D 127 y D 128)

*Tabla III.1.1.7.1. Densidad y absorción de agua del agregado pétreo fino*

Muestra	Pss (g)	Vd (cm <sup>3</sup> )	Ps (g)	Absorción (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )
1	400	180	357.8	10.6500	2.2222
2	400	180	349.8	12.5500	2.2222
3	400	180	349.0	12.7500	2.2222
			Promedio =	12.6500	2.2222

Donde: Pss significa peso superficialmente seco, Vd volumen desplazado y Ps significa peso seco.

### III.1.1.8. Resistencia a la abrasión del agregado pétreo (ASTM C 535)

Los resultados de la granulometría fueron analizados y se observó que el material que está en mayor proporción tiene un diámetro del tamaño de la malla ¾ a la malla 3/8. Este rango granulométrico a la clasificación de la graduación tipo B de la SCT. El agregado pétreo empleado fue 2 500 gramos de los que pasa la malla ¾ y se retienen en la malla ½, y 2 500

gramos de los que pasa la malla ½ y se retiene en la malla 3/8. En el equipo se colocaron 5000 gramos de material pétreo, 11 esferas de acero y se puso en marcha a 33 RPM hasta contar 500 revoluciones (aproximadamente 15 minutos).

*Tabla III.1.1.8.1. Deterioro por desgaste del agregado pétreo*

Muestra	Peso inicial (g)	Peso final (g)	Deterioro (%)
1	5000	4117	17.66
2	5000	4080	18.40
3	5000	4200	16.00
		promedio	17.33

La SCT indica un desgaste máximo del 35 %.

El agregado pétreo cumplió con los requisitos mínimos para elaborar mezclas asfálticas con las cuales se construirá la carpeta asfáltica piloto.



### III.1.2. Cemento asfáltico, LD y ENP.

#### III.1.2.1. Ductilidad de los materiales asfálticos (ASTM D 113)

Muestra	Ductilidad (cm)		
	AC-20	LD	ENP
1	150	30	ND
2	150	30	ND
3	150	30	ND
Promedio	150	30	

La SCT especifica como mínimo 50 cm. ND significa no determinable

#### III.1.2.2. Penetración de materiales asfálticos, 100 g, 5 seg., 25 °C (ASTM D 5)

Muestra	Penetración (dmm)		
	AC-20	LD	ENP
1	67	11	>200
2	65	11	>200
3	63	11	>200
Promedio	65	11	>200

La SCT especifica como mínimo 60 dmm

#### III.1.2.3. Temperatura de ablandamiento (ASTM D 36)

Muestra	Temperatura de reblandecimiento (°C)		
	AC-20	LD	ENP
1	39	90	15
2	40	90	13
3	40	90	15
Promedio	40	90	15

#### III.1.2.4. Viscosidad Saybolt Furol (ASTM D 88)

Muestra	VSF (segundos)		
	AC-20	LD	ENP
1	68	112	15
2	70	120	13
3	72	115	15
Promedio	70	115	14

La SCT especifica como máximo 80 segundos

El cemento asfáltico se clasifica como AC-20 según las especificaciones de la SCT

#### III.1.2.5. Gravedad específica del cemento asfáltico (ASTM D 70)

T (°C)	10	25	60	105	115	130	165	180	200
GS (ton/m <sup>3</sup> )	1.01	1.03	0.98	0.96	0.94	0.93	0.92	0.91	0.90

#### III.1.2.6 Grado PG (ASTM D 6373)

El grado PG (Performance Grade) es PG 64-22

### III.1.3. Pruebas preliminares

#### III.1.3.1. Contenido óptimo aproximado de cemento asfáltico (COA) (SCT 012-C03).

El COA es un parámetro inicial que nos indica el contenido óptimo teórico de cemento asfáltico necesario para que la mezcla asfáltica tenga una resistencia mecánica alta a compresión radial y deformaciones mínimas. De los resultados de la granulometría del agregado pétreo se determinó el porcentaje retenido en las mallas requeridas para el cálculo según la tabla III.1.3.1.1, en ésta se consigna el área superficial y el índice asfáltico como una recomendación de la SCT para la absorción y forma del agregado pétreo registrados en la tabla III.1.3.1.2.

Tabla III.1.3.1.1. Cálculo del contenido óptimo aproximado de cemento asfáltico

Malla (-) No.	Malla (+) No.	Porcentaje Retenido (%)	Área Superficial (m <sup>2</sup> /kg)	Índice Asfáltico (kg/cm <sup>2</sup> ) <sup>1</sup>	P <sub>RA</sub> (%)
37.5	19.0	5	0.27	0.0085	0.011475
19.0	4.75	39	0.41	0.0085	0.135915
4.75	0.425	39	2.05	0.0085	0.679575
0.425	0.075	10	15.38	0.0085	1.307300
0.075	Charola	7	53.30	0.0085	3.17135
				Suma (COA)=	5.305615

Donde: P<sub>RA</sub> significa porcentaje de recubrimiento asfáltico. <sup>1</sup> el material pétreo tiene una absorción de agua de 7.77 % que es mayor a 5 %, y es material pétreo triturado por lo que se puede considerar sub-anguloso, por lo que tiene un índice asfáltico de 0.0085 según la tabla III.1.3.1.2.

Tabla III.1.3.1.2. Índices asfálticos para agregados pétreos con tres formas de partículas

Forma de los agregado pétreos	Índices asfálticos en kg/cm <sup>2</sup>		
	Absorción 0.0 a 2.5 %	Absorción 2.6 a 5.0 %	Absorción Mayor a 5 %
Redondeadas	0.0055	0.0065	0.0075
Sub-angulosas	0.0065	0.0075	<u>0.0085</u>
Angulosas	0.0075	0.0085	0.0100

Por lo tanto el contenido óptimo aproximado de cemento asfáltico (COA) es igual a 5.3 %

#### III.1.3.2. Determinación del contenido óptimo de cemento asfáltico (CO).

El contenido óptimo aproximado de cemento asfáltico (COA) según la prueba anterior es de 5.3 %, éste se aproximó a 5.5 %, para estudiar los siguientes contenidos mínimos según las recomendaciones de la SCT.

Primer contenido	(COA) - 1.0 %	4.50
Segundo contenido	(COA) - 0.5 %	5.00
Tercer contenido	(COA) - 0.0 %	5.50
Cuarto contenido	(COA) + 0.5 %	6.00
Quinto contenido	(COA) + 1.0 %	6.50
Sexto contenido	(COA) + 1.5 %	7.00
Séptimo contenido	(COA) + 2.0 %	7.50
Octavo contenido	(COA) + 2.5 %	8.00

Tabla III.1.3.2.1. Condiciones de elaboración de los especímenes cilíndricos

Condición	T (°C)	AP (g)	CA (%)	CA (g)
1	140	1200	4.50	54
2	140	1200	5.00	60
3	140	1200	5.50	66
4	140	1200	6.00	72
5	140	1200	6.50	78
6	140	1200	7.00	84
7	140	1200	7.50	90
8	140	1200	8.00	96

Donde; AP significa agregado pétreo, CA significa cemento asfáltico, T es la temperatura de elaboración de los especímenes cilíndricos

Las muestras cilíndricas se elaboraron de acuerdo con la norma ASTM D 5581, en las condiciones que indican la tabla III.1.3.2.1. Las muestras de mezcla asfáltica en caliente se prepararon y se colocaron en los moldes cilíndricos, después se compactaron con 75 golpes por cada cara del cilindro con el pisón Marshall. A los especímenes cilíndricos se le midió su espesor, su gravedad específica (ASTM D 1188), después se probaron según la norma ASTM D 5581 para determinarles su resistencia a la carga (L) y al flujo (F), los resultados están resumidos en la tabla III.1.3.2.2.

Tabla III.1.3.2.2. Propiedades de las muestras cilíndricas

Condición	Muestra	CA (%)	Espesor (cm)	Gravedad Específica (GE en g/cm <sup>3</sup> )	Flujo (F en mm)	Carga (L en kg)
1	1	4.50	6.2	2.06	2.41	749
1	2	4.50	6.3	2.05	2.54	732
1	3	4.50	6.2	2.08	2.46	780
2	1	5.00	6.2	2.19	2.67	1000
2	2	5.00	6.1	2.17	2.79	966
2	3	5.00	6.2	2.18	2.74	1020
3	1	5.50	6.2	2.29	2.92	888
3	2	5.50	6.2	2.31	3.07	831
3	3	5.50	6.3	2.28	2.84	908
4	1	6.00	6.3	2.40	3.25	1136
4	2	6.00	6.3	2.37	3.43	1159



4	3	6.00	6.2	2.40	3.18	1186
5	1	6.50	6.3	2.32	3.35	1271
5	2	6.50	6.3	2.37	3.25	1227
5	3	6.50	6.3	2.37	3.43	1261
6	1	7.00	6.4	2.31	3.45	1227
6	2	7.00	6.4	2.31	3.56	1237
6	3	7.00	6.4	2.35	3.51	1254
7	1	7.50	6.1	2.34	3.61	1102
7	2	7.50	6.2	2.28	3.71	1088
7	3	7.50	6.1	2.24	3.51	1159
8	1	8.00	6.3	2.26	3.94	1024
8	2	8.00	6.3	2.32	4.06	1034
8	3	8.00	6.4	2.23	4.01	1000

Con el promedio de las propiedades de las tres muestras cilíndricas probadas para cada condición se obtuvieron los valores promedios de las propiedades para cada contenido de cemento asfáltico, los cuales fueron representados en las figuras III.1.3.2.1 a la III.1.3.2.3. En la figura III.1.3.2.1, en el eje de las abscisas se consigna el contenido de cemento asfáltico con respecto al contenido de agregado pétreo en porcentaje, en el eje de las ordenadas se consigna la resistencia a la carga en kg. Según la recomendación de la SCT, el valor del contenido óptimo de cemento asfáltico (CO) se localiza en la parte media entre primer mínimo y el segundo máximo de esta gráfica. Se trazaron líneas auxiliares y de base para encontrar que  $CO = 6.0 \%$ . En la Figura III.1.3.2.2, en el eje de las abscisas se consigna el contenido de cemento asfáltico con respecto al contenido de agregado pétreo en porcentaje, en el eje de las ordenadas se consigna la resistencia al flujo en milímetros, también se representa el valor de esta propiedad para el CO. En la Figura III.1.3.2.3, en el eje de las abscisas se consigna el contenido de cemento asfáltico con respecto al contenido de agregado pétreo en porcentaje, en el eje de las ordenadas se consigna la gravedad específica en  $g/cm^3$ , también se representa el valor de esta propiedad para el CO.

Figura III.1.3.2.1. Resistencia a la carga (L) en kg

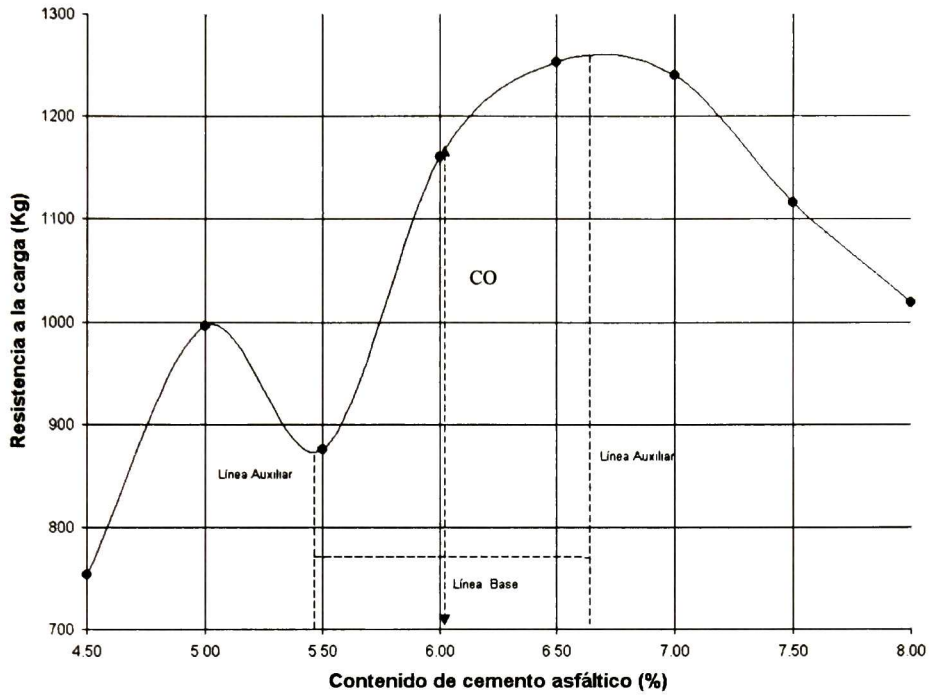


Figura III.1.3.2.2. Resistencia al flujo (F) en mm

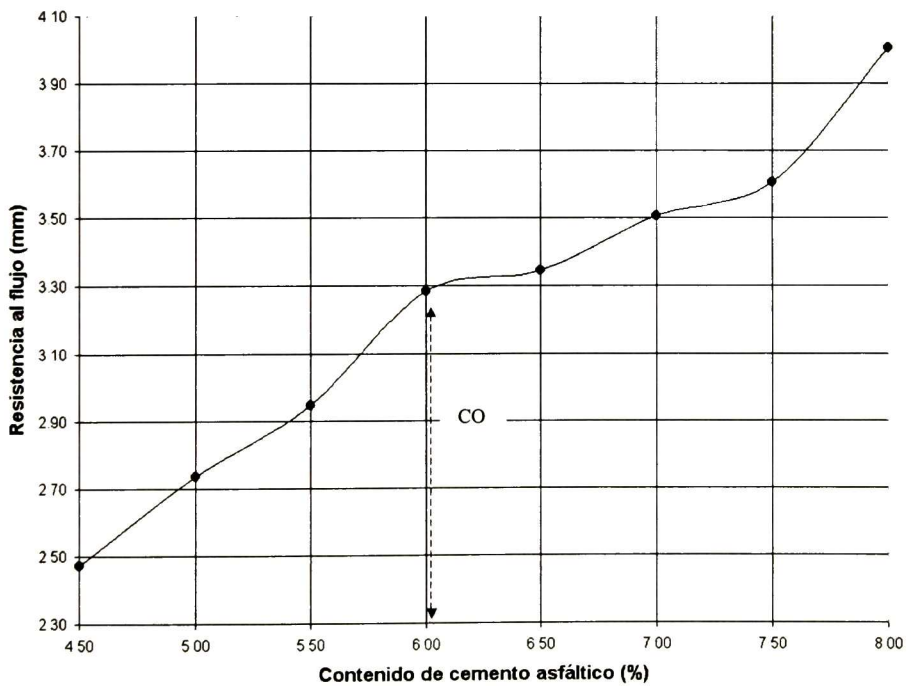
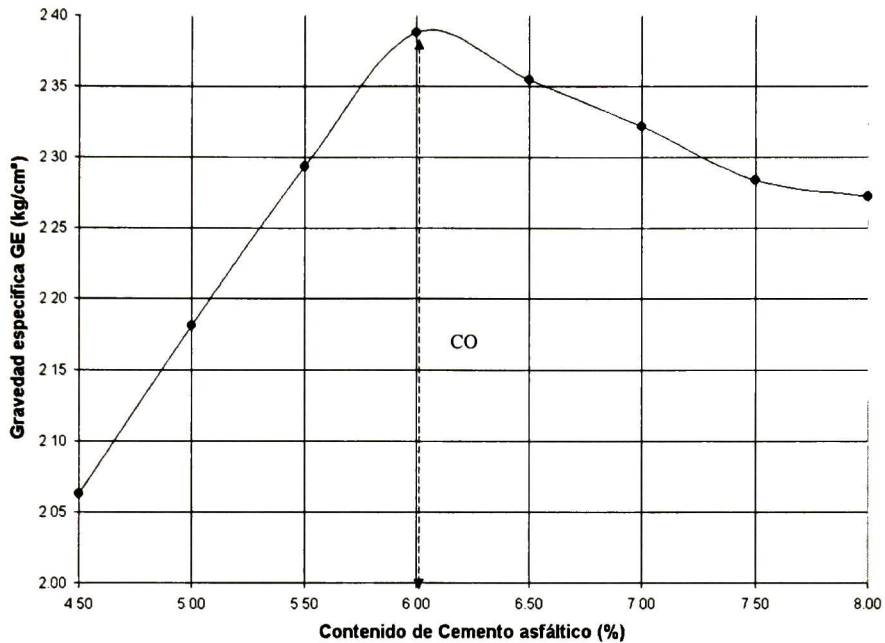


Figura III.1.3.2.3. Gravedad específica (GE) en  $\text{g/cm}^3$



### III.1.3.3. Efecto de las materias primas en las propiedades del cemento asfáltico

El asfalto (LD) o residuo de destilación de alto vacío es fracción de mayor densidad del petróleo, que debido al proceso de refinación presenta una alta oxidación determinada por el contenido de grupos carbonilos presentes y bajo contenido de fracciones congeladas y, consecuentemente, adherencia y penetración bajas, dureza alta (ver tabla III.1.3.3.1) por lo que no se puede emplear en la elaboración de mezclas asfálticas ya que éstas serían muy frágiles (ver tabla III.1.3.3.2). En contraste, el ENP tiene baja oxidación y alto contenido de fracciones congeladas y, consecuentemente, valores bajos de adherencia y dureza, y penetraciones altas, por lo que tampoco se pueden elaborar mezclas asfálticas ya que los agregados pétreos no se mantendrían unidos. En la refinería RIAMA, se elabora el cemento asfáltico que se utiliza en la construcción de caminos con la mezcla de LD y ENP en proporciones que dependen del valor de la penetración de cada materia prima. El CA de esta investigación se elabora con una relación en peso de LD/ENP igual a 87/13 para obtener un valor de la penetración de 60 décimas de milímetro (1/10 mm). Para determinar el efecto de las materias primas con que se elabora el cemento asfáltico en sus propiedades, se prepararon mezclas de LD y ENP en proporciones de 97/3, 94/6, 91/9, 88/12 y 85/15 en

porcentaje en peso con agitación magnética a 200 °C, a las cuales se les determinaron su propiedades reológicas, que se muestran en la tabla III.1.3.3.1.

*Tabla III.1.3.3.1. Propiedades de las muestras preparadas en el laboratorio*

Nombre	R <sub>LD/ENP</sub>	ENP	Reológicas			Mecánicas		Físicas
			Adherencia (A)	Dureza (D)	Penetración (P)	Flujo (F)	Carga (L)	Gravedad Específica (GE)
		%	kg	kg	1/10 mm	mm	kg	g/cm <sup>3</sup>
LD <sub>100</sub>	100/0	0	0.08	3.00	11	1.26	2263	2.25
LD <sub>97</sub>	97/3	3	0.14	2.17	25	1.59	2054	2.28
LD <sub>94</sub>	94/6	6	0.26	1.30	36	2.03	1681	2.30
LD <sub>91</sub>	91/9	9	0.31	0.89	46	2.59	1545	2.33
LD <sub>88</sub>	88/12	12	0.34	0.65	55	3.06	1331	2.37
AC-20	87/13	13	0.38	0.54	60	3.29	1160	2.39
LD <sub>85</sub>	85/15	15	0.43	0.48	67	3.44	983	2.41
LD <sub>0</sub>	0/100	100	0.00	0.008	>200	-	-	-

Donde: Los valores presentados son el promedio de tres determinaciones, R<sub>LD/ENP</sub> es la relación entre LD y ENP en peso, 1/10 mm significa décimas de milímetro y los valores AC-20 son las determinadas para el cemento asfáltico patrón.

Para evaluar las propiedades de la mezcla asfáltica (L, F y GE) se elaboraron 3 especímenes cilíndricos de acuerdo a la norma ASTM D 5581 para cada uno de los cementos asfálticos preparados considerando un contenido óptimo de cemento asfáltico CO = 6 % para comparar los resultados con los obtenidos en el III.1.31. El comportamiento de los resultados de las propiedades reológicas y de las mecánicas se presentan en las figuras III.1.3.3.1 y III.1.3.3.2, respectivamente.



Figura III.1.3.3.1. Dependencia de las propiedades reológicas (A, D y P) con respecto al ENP

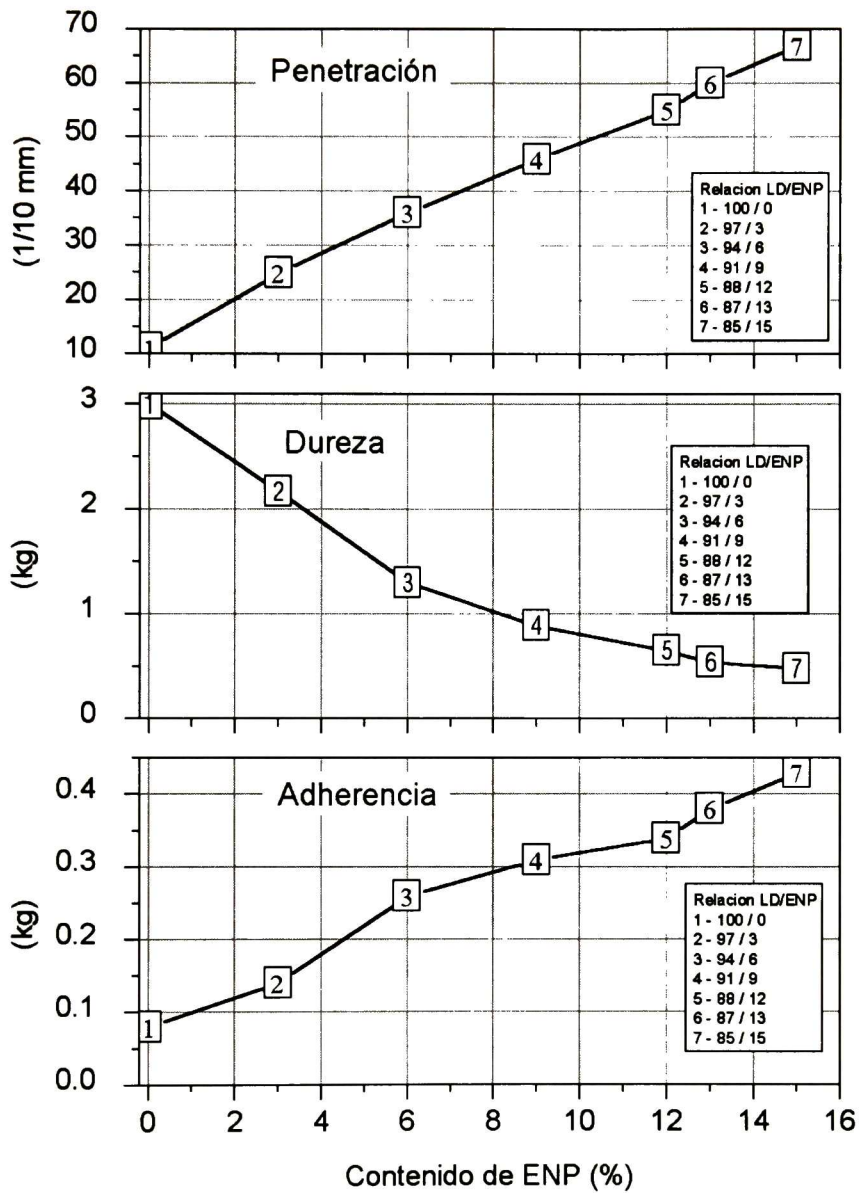
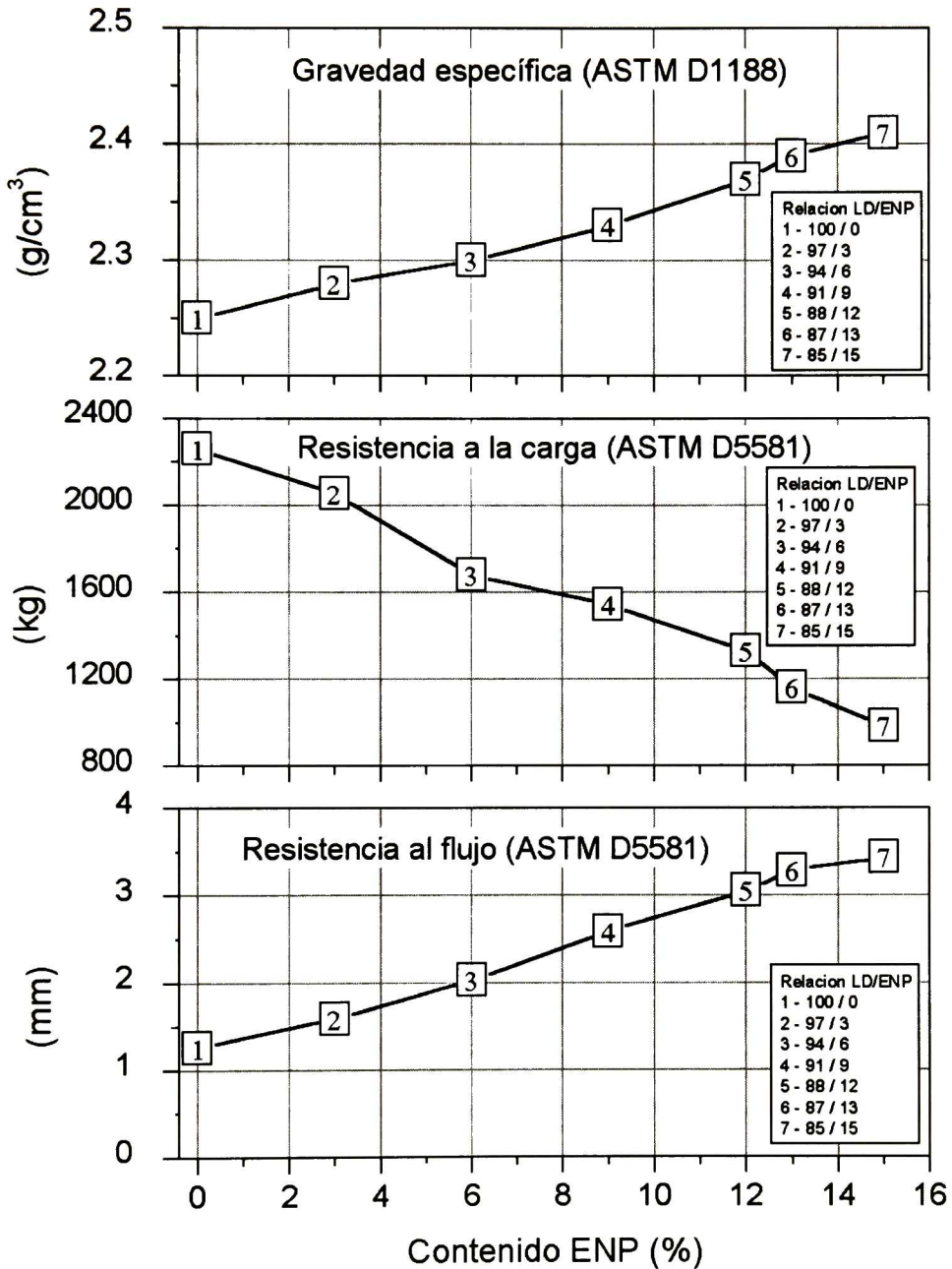


Figura III.1.3.3.2. Propiedades resistencia a la carga, al flujo y la gravedad específica con respecto al ENP



En las figuras III.1.3.3.1 y III.1.3.3.2, en el eje de las abscisas se consignan el contenido de ENP en porcentaje, para el cemento asfáltico utilizado en esta investigación, este contenido es de 13 %, mientras que en el eje de las ordenadas se consignan las propiedades determinadas a las relaciones  $R_{LD/ENP}$  y a los especímenes cilíndricos elaborados con 6 % como contenido óptimo de cemento asfáltico. De la gráfica de las propiedades reológicas se observa que la adherencia y la penetración aumentan, mientras que la dureza disminuye con respecto al contenido de ENP, esto significa que el LD es fluidificado. De acuerdo con lo anterior y con el apartado I.1.3, se puede decir que el ENP es empleado en la refinería como un material de relleno que permite bajar la viscosidad del asfalto (LD) para poder aplicarse en la construcción de pavimentos asfálticos, la cual es conocida indirectamente por la prueba de la penetración (ASTM D 5) por realizarse en tiempos menores. De la gráfica de las propiedades L, F y GE, se observa que la resistencia a la carga de las muestras cilíndricas disminuye mientras que el flujo se incrementa con respecto al contenido de ENP, esto es que la mezcla asfáltica pasa de ser un material frágil a uno que se puede deformar con el paso de los vehículos (viscoelástica), de ahí el nombre de pavimento “flexible” que se maneja en el “argot” de los constructores de caminos. También se observa que la gravedad específica no se ve afectada relativamente por el porcentaje de ENP.

A cada una de las relaciones  $R_{LD/ENP}$  se les determinó fracción congelada por medio de DSC de  $-70$  a  $200$  °C, con un gradiente de temperatura de  $5$  °C/minuto para  $5$  mg de muestra, en un crisol de aluminio de  $40$   $\mu$ L y además se les determinó la respuesta a la excitación vibracional por energía infrarroja mediante la transformada rápida de Fourier (FT-IR). Para realizar el FT-IR a las relaciones  $R_{LD/ENP}$  en el modo de transmitancia, se depositó un gramo de material en un sustrato de silicio puro que es transparente a la energía infrarroja, se colocó en un horno convencional a  $120$  °C inclinado con un ángulo de  $30$  grados durante media hora, para permitir que el asfalto formara una capa delgada que permitiera realizar mediciones a través del sustrato y tener una determinación cuantitativa de la banda característica del grupo carbonilo. Los termogramas y espectrogramas típicos se muestran en las figuras III.1.3.3.3 y III.1.3.3.4, respectivamente. Con la ayuda de un software comercial se evaluaron las áreas sobre las curvas para cada diagrama para calcular el

cambio de concentración de las fracciones congeladas [FC] y del grupo carbonilo [C=O], los resultados se resumen en la tabla III.1.3.3.2.

Tabla III.1.3.3.2. Cambio de concentración de los grupos carbonilos y de las fracciones congeladas

Nombre	ENP	[FC]	[FC]/[FC] <sub>o</sub>	[C=O]	[C=O]/[C=O] <sub>o</sub>	IF
	%					kg/mm
LD <sub>100</sub>	0	0.5035	1.0000	1638.81	1.0000	1796
LD <sub>97</sub>	3	0.5123	1.0175	1454.25	0.8874	1292
LD <sub>94</sub>	6	0.5198	1.0324	1294.65	0.7900	828
LD <sub>91</sub>	9	0.5235	1.0397	942.21	0.5749	597
LD <sub>88</sub>	12	0.5301	1.0528	881.75	0.5380	435
AC-20	13	0.5325	1.0576	744.58	0.4543	353
LD <sub>85</sub>	15	0.5536	1.0681	648.12	0.3955	286

Figura III.1.3.3.3. Termogramas típicos de las relaciones  $R_{LD}/ENP$

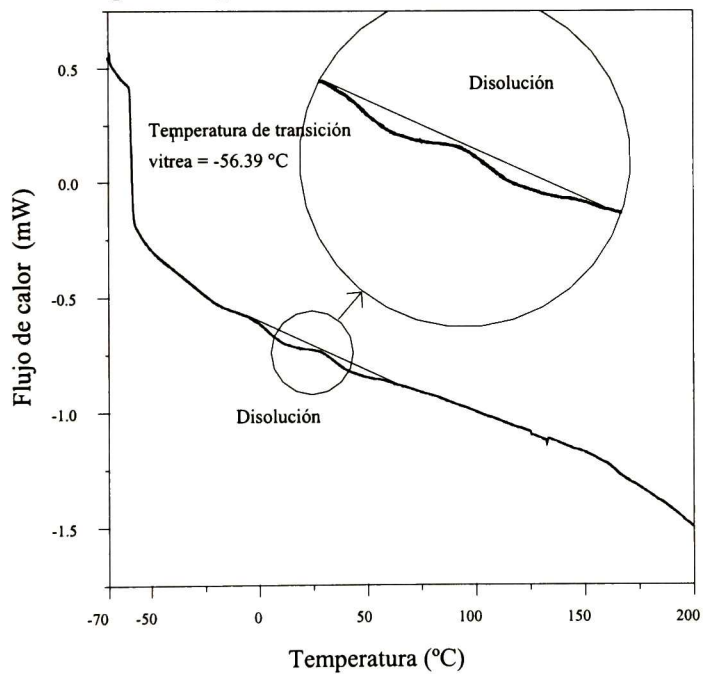
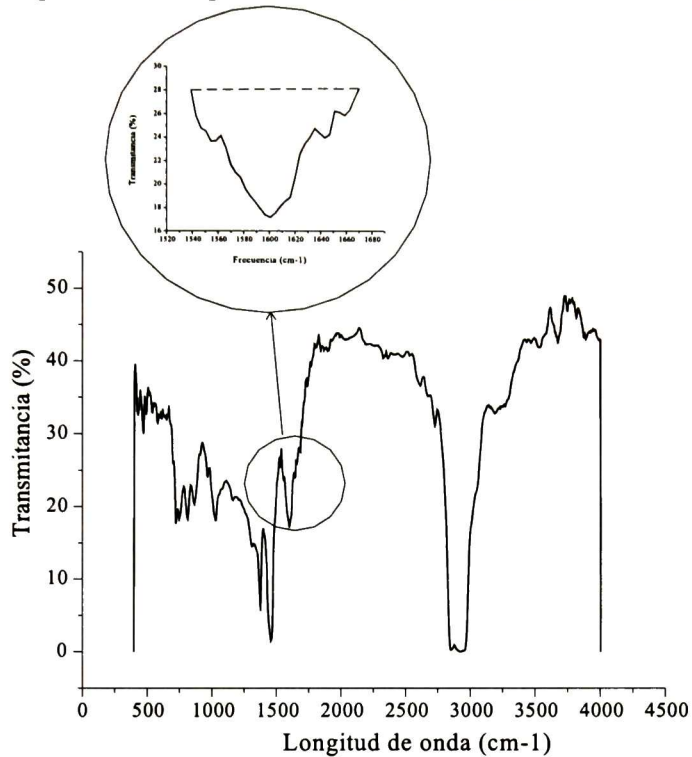


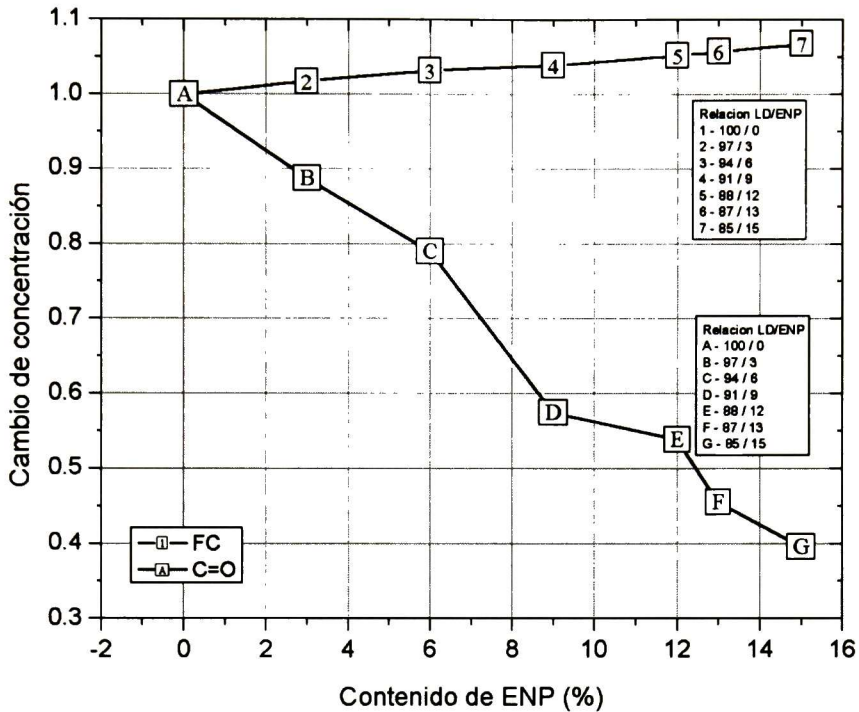


Figura III.1.3.3.4. Espectro de IR típico de las relaciones  $R_{LD/ENP}$



La dependencia del cambio de concentración de FC y C=O con respecto al contenido del ENP se representa en la figura III.1.3.3.5. En el eje de las abscisas se consigna el contenido de ENP en %, en el de las ordenadas el cambio en la concentración. Se observa que mientras se le adiciona ENP al LD, además de lograr tener propiedades reológicas adecuadas, el contenido de grupos carbonilos disminuye, lo que es consecuencia del contenido de C=O de cada uno de los componentes de la proporción y la concentración de fracciones congeladas se incrementa lentamente.

Figura III.1.3.3.5. Dependencia del cambio de concentración de FC y C=O con respecto del ENP



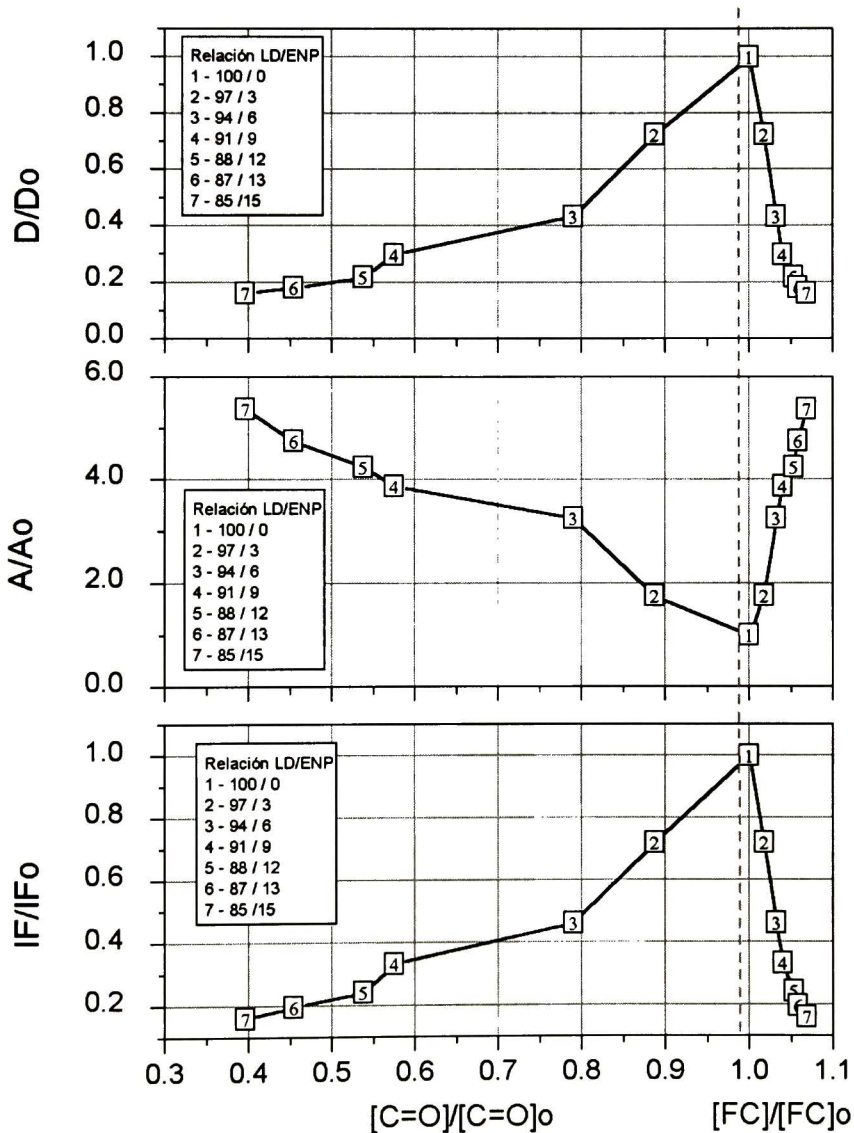
Para mostrar el efecto que tienen las FC y los C=O sobre las propiedades reológicas y mecánicas del cemento asfáltico y de la mezcla asfáltica respectivamente de la tabla III.1.3.3.3, en la figura III.1.3.3.6, se representa el comportamiento de la adherencia (A), dureza (D) y el índice de fragilidad (IF) con respecto al cambio de concentración de FC y C=O respectivamente.

Tabla III.1.3.3.3. Propiedades reológicas y mecánicas

Nombre	ENP	[FC]/[FC] <sub>0</sub>	[C=O]/[C=O] <sub>0</sub>	A/A <sub>0</sub>	D/D <sub>0</sub>	IF/IF <sub>0</sub>
	%					
LD <sub>100</sub>	0	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
LD <sub>97</sub>	3	1.0175	0.8874	1.7500	0.7233	0.7193
LD <sub>94</sub>	6	1.0324	0.7900	3.2500	0.4333	0.4611
LD <sub>91</sub>	9	1.0397	0.5749	3.8750	0.2967	0.3321
LD <sub>88</sub>	12	1.0528	0.5380	4.2500	0.2167	0.2422
AC-20	13	1.0576	0.4543	4.7500	0.1800	0.1963
LD <sub>85</sub>	15	1.0681	0.3955	5.3750	0.1600	0.1591

Donde, IF es el índice de fragilidad que resulta de dividir la resistencia a la carga y la resistencia al flujo. El IF, también conocido como índice Marshall, es una medida de la fragilidad de la carpeta, entre mayor sea este valor, la falla es frágil. Los valores recomendados son: para el límite menor es de 250 para evitar que la carpeta presente defectos de formación de huellas y el límite mayor es de 450 para que no falle por fragilidad.

Figura III.1.3.3.6. Comportamiento de las propiedades reológicas y mecánicas



Como en las figuras no se puede apreciar el efecto asociado al cambio de concentración de FC y C=O, las graficas se ajustaron a una línea por regresión de mínimos cuadrados, los resultados se muestran en la tabla III.1.3.3.4.

Tabla III.1.3.3.4. Ecuaciones resultantes

Propiedad independiente (y) =	m	Propiedad dependiente (x)	+ b	R <sup>2</sup>
IF/IF <sub>o</sub>	-12.7532	[FC]/[FC] <sub>o</sub>	13.6860	0.9548
IF/IF <sub>o</sub>	1.3006	[C=O]/[C=O] <sub>o</sub>	-0.4179	0.9274
A/A <sub>o</sub>	66.0139	[FC]/[FC] <sub>o</sub>	-65.0782	0.9812
A/A <sub>o</sub>	-6.7692	[C=O]/[C=O] <sub>o</sub>	7.9515	0.9635
C/Co	-12.9378	[FC]/[FC] <sub>o</sub>	13.8633	0.9364
C/Co	1.3221	[C=O]/[C=O] <sub>o</sub>	-0.4464	0.9133

De la tabla anterior, se observa que el efecto del cambio de concentración de FC y C=O se nota en la sensibilidad o dependencia de las propiedades, determinada matemáticamente por la pendiente de la línea ajustada. Cuando al pendiente es mayor el efecto del cambio de concentración es mayor. Para todas las propiedades (IF/IF<sub>o</sub>, A/A<sub>o</sub>, C/Co) se observa que son más sensibles al cambio en la concentración de las FC que al de los C=O en un orden de magnitud.

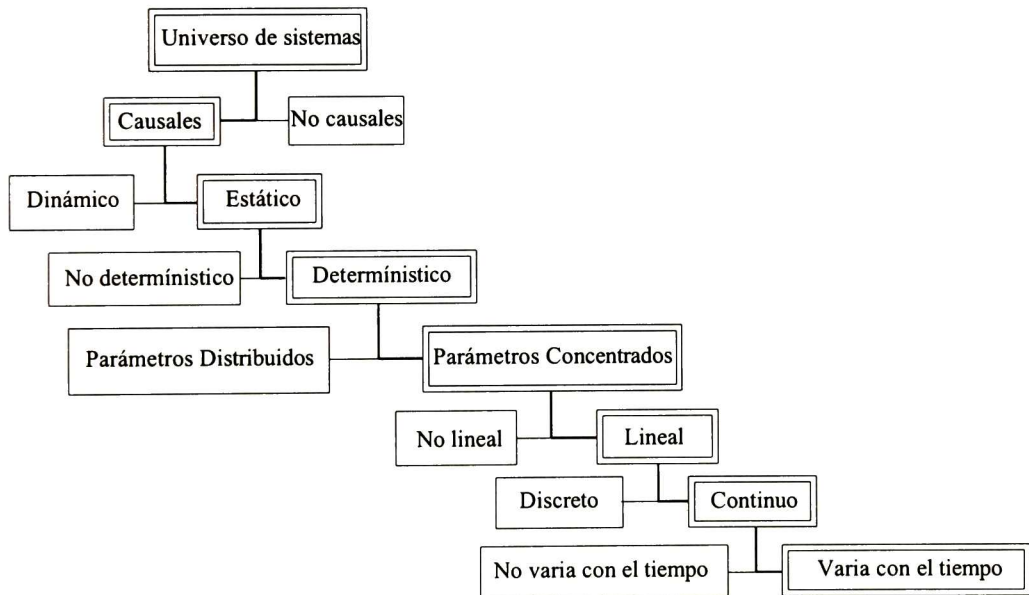


## III.2. Modelación del envejecimiento de la carpeta asfáltica

### III.2.1. Tipo de Modelo

A través de un conjunto particular de propiedades del sistema físico que representa la carpeta asfáltica, que sean suficientes para predecir el comportamiento bajo condiciones de operación, se elaboró un modelo estadístico de su envejecimiento. En el siguiente diagrama, figura III.2.1.1, se muestra la posición que guarda el modelo de envejecimiento respecto al universo de sistemas.

Figura III.2.1.1. Universo de sistemas



III.2.1.1.- Principio de causalidad. Para que la salida producida por un sistema cambie de un estado a otro se requiere que la entrada aplicada a éste cambie con anterioridad. Todo sistema físico es un sistema causal.

III.2.1.2.- Dinámica del sistema. Se pueden subdividir como:

III.2.1.2.1.- Dinámicos. Son aquellos en los que la salida en un tiempo  $t$ , depende de la entrada aplicada en ese mismo tiempo y tiempos anteriores y se representa por ecuaciones diferenciales.

III.2.1.2.2. Estáticos. Son aquellos en los que la salida producida en un tiempo determinado depende de forma única de la entrada aplicada en ese mismo tiempo, se representa por ecuaciones algebraicas, tales como modelos estadísticos por regresión lineal múltiple.

III.2.1.3.- Sistemas estáticos. Estos se pueden subdividir considerando las características de correspondencia entre las entradas y las salidas del sistema, de lo cual resultan dos tipos:

III.2.1.3.1.- Determinísticos. Son aquellos en los que la salida producida por el sistema depende de una y solo una entrada, es decir para dos entradas diferentes el sistema producirá dos salidas distintas.

III.2.1.3.2.- No determinísticos. Son aquellos en las que la salida producida depende de una o más entradas, esto es, al aplicar a este tipo de sistemas dos o más entradas distintas, la salida será la misma, se representan por ecuaciones diferenciales que incluyen funciones aleatorias y / o probabilísticas.

III.2.1.4.- Sistemas determinísticos. Se puede subdividir:

III.2.1.4.1. Parámetros concentrados. Son aquellos en los que el número de variables que intervienen en el modelo es finito.

III.2.1.4.2. Parámetros distribuidos. Interviene un número infinito de variables en los modelos matemáticos empleados para describir su comportamiento se representa como ecuaciones parciales.

III.2.1.5.- Sistemas de parámetros concentrados.

III.2.1.5.1.- Lineales. La salida producida por un sistema que ha sido alimentado por varias entradas en forma simultánea es equivalente a la suma de las salidas producidas por el sistema cuando las entradas se aplican en forma individual.

III.2.1.5.2.- No lineales. Son todos aquellos en los que sus modelos matemáticos no cumplen de manera satisfactoria con el principio de superposición. Este tipo de sistemas se representa por medio de ecuaciones ordinarias no lineales.

III.2.1.6.- Sistemas lineales. Se dividen según las características de las variables según:

III.2.1.6.1.- Continuas. Las variables son funciones del tiempo continuo, es decir, la variable tiempo puede tomar todos los valores del conjunto de los números reales.

III.2.1.6.2.- Discretas. Las variables que intervienen en sus modelos matemáticos son funciones del tiempo discreto, es decir, la variable tiempo no puede tomar todos los valores del conjunto de los numero reales.

III.2.1.7.- Sistemas continuos. Son objeto de estudio en dinámica de sistemas físicos, y se puede hacer una distinción entre ellos tomando en cuenta las características de tiempo de los parámetros que intervienen en los modelos matemáticos empleados para representar el comportamiento del sistema, los tipos de sistema son:

III.2.1.7.1.- Invariantes con el tiempo. Los parámetros que intervienen en sus modelos matemáticos presentan características estáticas o fijas (no dependen del tiempo).

III.2.1.7.2.- Variante con el tiempo. Los parámetros que intervienen presentan características dinámicas (son función del tiempo).

El modelo de envejecimiento de la carpeta asfáltica es un modelo estático determinístico de parámetros concentrados y lineales que toma valores continuos y varia con el tiempo, el cual se puede obtener de manera ordenada y adecuada por la Metodología de Superficie de Respuesta (RSM) como se plantea en III.2.3.

### **III.2.2. Factores de experimentación.**

Los tipos de deterioro que presenta una carpeta asfáltica se deben al tipo de vehículo, esfuerzos mecánicos y edad (ver I.1.2). El vehículo crítico que ocasiona el daño mayor al pavimento por esfuerzo mecánicos inducidos, se considera un T2-S2-R4 (Secretaría de Comunicaciones y Transportes SCT) con un eje equivalente de 10 toneladas según las

estadísticas de los centros SCT, asumimos que la estructura del pavimento y la carpeta asfáltica fueron diseñadas para soportar los esfuerzos mecánicos primarios de este vehículo crítico, y que la calidad de los materiales y la construcción fueron al menos los especificados por las normas de la SCT, por lo tanto la edad es el tipo de deterioro que se considera de mayor importancia para la carpeta asfáltica.

La edad, a su vez depende de la historia del pavimento y del interperismo. Si asumimos que el pavimento no ha tenido intervenciones, la variable de mayor importancia es el interperismo; que a su vez depende los factores ambientales de la zona donde se construyen carreteras con el AC-20 producido en la refinería Ing. Antonio M. Amor (RIAMA), de la ciudad de Salamanca, Guanajuato que abarca: Colima, Nayarit, S.LP., Jalisco, Michoacán, Guerrero, Hidalgo, Tlaxcala, Guanajuato, Querétaro y parte de los estados de Puebla, Zacatecas, Oaxaca, Cd. de México y del estado de México. Los factores ambientales de la zona geográfica mencionada que causan interperismo a la carpeta asfáltica son: radiación térmica, tiempo de radiación, temperatura de día y de noche, rayos UV, ozono, oxígeno, evapo-transpiración y precipitación, y humedad relativa. El ozono, oxígeno y los rayos UV son factores que existen, pero no varían, los demás factores ambientales tiene interdependencia: la humedad relativa, es un indicador de la evapo-transpiración y precipitación y depende de la temperatura, la variación de la temperatura del día a la noche es función de la radiación térmica del sol y del tiempo de radiación.

Entonces los factores importantes que describen las condiciones ambientales a la que está sujeto el pavimento son: la temperatura (T en grados Celsius) y la Humedad relativa (H en porcentaje) ya que todos los demás están relacionados con estos dos. Si continuamos asumiendo que la carpeta asfáltica fue construida con materiales y procedimiento especificados, esta tendrá una impermeabilidad mínima establecida por la SCT del 95 al 100 %, por lo que la humedad relativa no tiene influencia en el envejecimiento. Concluyendo que, de todos los factores ambientales, solo la temperatura tiene una influencia marcada en el envejecimiento, lo cual coincide con todos lo investigadores citados en el capítulo II.

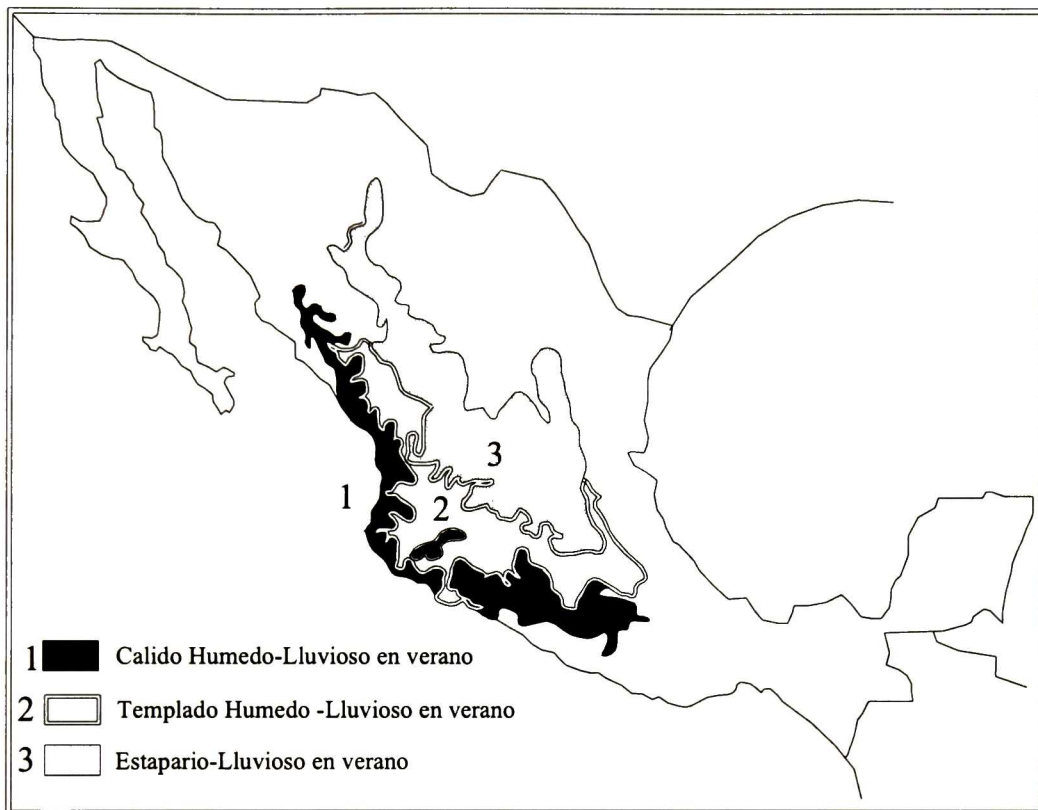


Se está asumiendo que los demás factores tienen una influencia mínima, para aceptar o rechazar esta suposición, se tomarán muestras del campo previamente caracterizadas y se compararán los resultados de las propiedades evaluadas con las predichas por el modelo, la diferencia, que se espera sea muy pequeña, corresponde a la influencia de los factores ambientales que fueron considerados con una influencia despreciable en el envejecimiento del pavimento asfáltico.

Si consideramos el envejecimiento del asfalto en dos etapas: a corto plazo (cuando se elabora la mezcla) y a largo plazo (representativo del servicio), las unidades experimentales ya presentan el envejecimiento a corto plazo y solo resta analizar el envejecimiento a largo plazo ( $t$  en días) que sucede en el campo y se simuló con un interperismo acelerado en un horno convencional.

De lo expuesto anteriormente, se determinan 2 factores de experimentación, la temperatura ( $T$ ), y el tiempo ( $t$ ), sus niveles de aplicación se determinan de acuerdo con las zonas climáticas. Para el factor temperatura, la zona geográfica de modelación citada presenta tres tipos de climas con la distribución que se muestra en la figura III.2.2.1. Para el factor tiempo ( $t$ ) las mejores condiciones de experimentación se establecen conforme se realiza la modelación por medio de la RSM.

Figura III.2.2.1 Tipos de climas presentes en la zona geográfica de modelación.



Los climas son templado-húmedo, cálido-húmedo y estepario todos con lluvia en verano, con las temperaturas promedio máximo diario anual de la tabla III.2.2.1.

### III.2.2.1. Registros de las temperaturas de la zona geográfica

Clima	Tipo 1	Tipo 2	Tipo 3
Temperatura (T) (°C)	30	25	20

Registros desde 1955 a 1995 del Servicio Meteorológico Nacional de la Comisión Nacional del Agua

### III.2.3. Metodología de la Superficie de Respuesta (RSM).

Este es un procedimiento estadístico inferencial que no ha sido empleado en la investigación de materiales de construcción y tampoco para monitorear el efecto del medio ambiente sobre la carpeta asfáltica. Este procedimiento permite generar modelos

estadísticos del envejecimiento con rapidez ya que reduce razonablemente el número de muestras necesarias para la modelación.

La RSM es un método que consiste en tres pasos<sup>(54)</sup>, el primero llamado *Prediseño*, un diseño factorial  $2^2$  se implementa para generar un modelo lineal que es necesario para el segundo paso, llamado *Ascenso por la trayectoria de mayor pendiente*, donde una línea recta trazada de manera tangente al modelo lineal es la auxiliar para encontrar el máximo o mínimo de la propiedad monitoreada. El tercer paso, llamado *Superficie de respuesta*, se implementa un diseño factorial  $3^2$  para generar un modelo de segundo orden. Este procedimiento es secuencial, ó sea, el primer paso debe de haber sido terminado completamente, para hacer el segundo y el tercero.

Las propiedades de la mezcla asfáltica que se emplearán como funciones de salida fueron  $\Delta L$  (cambio en la resistencia a la carga del espécimen cilíndrico colocado en el horno y el patrón de referencia según ASTM D 5581),  $\Delta F$  (cambio en el flujo del espécimen cilíndrico colocado en el horno y el patrón de referencia según ASTM D 5581) y VM (cambio en la gravedad específica del espécimen cilíndrico colocado en el horno y el patrón de referencia según ASTM D 1188).

### III.2.3.1.Paso uno

En este paso, la temperatura fue considerada como la variable independiente que causa la volatilización del cemento asfáltico. La metodología recomienda plantear un diseño experimental que puede generar un modelo lineal, por lo que fue implementado un diseño experimental factorial  $2^2$  para verificar la selección adecuada de los factores y sus niveles. Se propuso 20 °C y 30 °C como el nivel bajo y alto del factor temperatura respectivamente, de acuerdo con las temperaturas registradas en la tabla III.2.2.1, y 2 días y 4 días como el nivel bajo y alto del factor tiempo respectivamente. Si  $t$ , denota la variable independiente tiempo y  $T$  la variable independiente temperatura, entonces la variable codificadas se pueden calcular con las ecuaciones siguientes:

$$X_1 = \frac{t-3}{2} \dots\dots\dots(15)$$

$$X_2 = \frac{T - 25}{5} \dots\dots\dots(16)$$

El diseño factorial 2<sup>2</sup>, es empleado para recolectar los datos de ΔL, ΔF y MV, por medio de cuatro corridas (condiciones t y T para la prueba), aumentado en 5 puntos centrales para evaluar el error experimental y verificar el ajuste adecuado del modelo lineal<sup>(55)</sup>. Treinta y tres especímenes cilíndricos fueron elaborados con el contenido óptimo de cemento asfáltico de acuerdo a la norma ASTM D 5581, se conservaron 6 como muestras de referencia y el resto, se colocaron en un horno convencional, en grupos de 3 (réplicas) según las condiciones de prueba para t y T, mostradas en la tabla III.2.3.1.1. Después de terminar el interperismo acelerado, los especímenes fueron enfriados hasta temperatura ambiente y se les determinó ΔL, ΔF y VM.

*Tabla III.2.3.1.1. Datos empleados para el ajuste del modelo lineal de ΔL, ΔF y VM.*

Corridas	Replica	V. Cod.		t días	T °C	Li kg	Lf Kg	ΔL kg	Fi mm	Ff mm	ΔF mm
		X1	X2								
1	1	1	1	4	30	950	1200	250	3.1	3.5	0.4
2	1,	1	-1	4	20	950	1195	245	3.1	4	0.9
3	1	-1	1	2	30	950	1190	240	3.1	3.8	0.7
4	1	-1	-1	2	20	950	1188	238	3.1	4.2	1.1
5 (Centro)	1	0	0	3	25	950	1192	242	3.1	3.85	0.75
6 (Centro)	1	0	0	3	25	950	1193	243	3.1	3.87	0.77
7 (Centro)	1	0	0	3	25	950	1193	243	3.1	3.87	0.77
8 (Centro)	1	0	0	3	25	950	1192	242	3.1	3.85	0.75
9 (Centro)	1	0	0	3	25	950	1192	242	3.1	3.86	0.76
1	2	1	1	4	30	950	1200	250	3.1	3.55	0.45
2	2	1	-1	4	20	950	1196	246	3.1	3.97	0.87
3	2	-1	1	2	30	950	1194	244	3.1	3.81	0.71
4	2	-1	-1	2	20	950	1187	237	3.1	4.15	1.05
5 (Centro)	2	0	0	3	25	950	1192	242	3.1	3.85	0.75
6 (Centro)	2	0	0	3	25	950	1193	243	3.1	3.87	0.77
7 (Centro)	2	0	0	3	25	950	1193	243	3.1	3.87	0.77
8 (Centro)	2	0	0	3	25	950	1192	242	3.1	3.85	0.75
9 (Centro)	2	0	0	3	25	950	1192	242	3.1	3.86	0.76
1	3	1	1	4	30	950	1201	251	3.1	3.6	0.5
2	3	1	-1	4	20	950	1197	247	3.1	4.1	1



3	3	-1	1	2	30	950	1191	241	3.1	3.86	0.76
4	3	-1	-1	2	20	950	1187	237	3.1	4.12	1.02
5 (Centro)	3	0	0	3	25	950	1192	242	3.1	3.85	0.75
6 (Centro)	3	0	0	3	25	950	1193	243	3.1	3.87	0.77
7 (Centro)	3	0	0	3	25	950	1193	243	3.1	3.87	0.77
8 (Centro)	3	0	0	3	25	950	1192	242	3.1	3.85	0.75
9 (Centro)	3	0	0	3	25	950	1192	242	3.1	3.86	0.76

Donde: V cod. significa variables codificadas, Li significa resistencia a la carga inicial que es el promedio de la resistencia a la carga de los 6 especímenes de referencia y Lf es la resistencia a la carga de los especímenes cilíndricos después de haber sido tratados térmicamente en el horno, de manera semejante para Fi y Ff, solo que aquí la propiedad determinada es el flujo. Los cambios en las propiedades  $\Delta L$  y  $\Delta F$  es la resta de Lf-Li y Ff-Fi respectivamente.

El material volatilizado (VM) no presentó cambio, por que los días de prueba fueron pocos. Siguiendo el procedimiento de resolución de experimento factoriales de dos niveles (algoritmo de Yates), los datos experimentales fueron ajustados por mínimos cuadrados a un modelo lineal, con la ayuda de software comercial. Este programa comercial fue empleado para ajustar los datos y para generar el análisis de varianza del modelo que verifica su ajuste. Las tablas III.2.3.1.2 y III.2.3.1.3 muestran el análisis de varianza de los modelos lineales.

*Tabla III.2.3.1.2. Análisis de varianza de  $\Delta L$  del ajuste de primer orden.*

Fuente de Variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio cuadrados	F	P-Valor
Modelo ( $\beta_1, \beta_2$ )	281.6666	2	140.8333	397.2222	9.4E-09
Residual	15.6222				
Interacción	0.0000	1	0	0	1.000
Cuadrático	0.0222	1	0.0222	0.03133	0.9765
Error	15.6000	22	0.7091		
Total SC	297.2888	26			

*Tabla III.2.3.1.3. Análisis de varianza de  $\Delta F$  del ajuste de primer orden.*

Fuente de Variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio cuadrados	F	Valor P
Modelo ( $\beta_1, \beta_2$ )	0.6121	2	0.30604	647.3782	9.6742E-11
Residual	0.0355				
Interacción	0.0147	1	0.01470	15.5481	0.000693

Cuadrático	0.0000	1	0.00000	0.0000	1
Error	0.0208	22	0.00095		
Total SS	0.6476	26			

Para verificar si el modelo  $\Delta L$  es adecuado, se emplean los resultados de la Tabla III.2.3.1.2 como sigue: si usamos  $\alpha$  (probabilidad de error) = 0.05, el valor crítico del valor F (prueba de estadística) es  $F_{0.05, 2, 22} = 3.05$ . Entonces para el valor  $F = 397.22 > 3.05$  de la fuente de variación *Modelo*, se observa que t y T tienen efecto sobre el modelo de  $\Delta L$ . El valor P 9.4E-09 (probabilidad del valor F) para *Modelo es cero*. En contraste, el valor F para la fuente de variación *Interacción* y para *Cuadrático* están muy cercanos a cero, se observa que (t)(T) - interacción, y  $t^2$ ,  $T^2$  - cuadráticos, no tienen efecto en el modelo de  $\Delta L$ . Los valores P para *Interacción* y *Cuadrático* están muy cercanos a uno. Como el efecto de *Interacción* y *Cuadrático* no son significantes y el valor F del modelo es significativo, entonces el modelo lineal (modelo de primer orden) es adecuado para modelar los resultados del cambio en la resistencia a la carga ( $\Delta L$ ). Se emplean los resultados de la tabla III.2.3.1.3 para verificar si el modelo  $\Delta F$  es adecuado, como sigue: si usamos  $\alpha = 0.05$  el valor crítico de F es  $F_{0.05, 2, 22} = 3.05$ . Entonces el Valor F para *Modelo es*  $647.3782 > 3.05$ , se observa que t y T tienen efecto sobre el modelo de  $\Delta F$ . El valor P = 9.6742E-11 para *Modelo es cero*. En contraste el valor F para la fuente de variación *Interacción* no es cero (15.5481), entonces, es significativo y el valor F para la fuente de variación Cuadrático están muy cerca de cero, por lo que, no es significativo, se observa que (t)(T)-interacción tienen efecto sobre el modelo  $\Delta F$ , aun cuando los términos cuadráticos no tienen efecto y el Modelo es significativo, los términos de interacción tienen el efecto suficiente para considerar el modelo lineal no adecuado, quizás un modelo de segundo orden podría tener un ajuste mejor, pero como en este paso de la metodología no es objetivo, no se realizó. Por lo que el modelo lineal de  $\Delta L$  fue el único adecuado. En la tabla III.2.3.1.4, se presenta la estimación de los efectos de los términos del modelo obtenidos con el uso de un programa comercial.

Tabla III.2.3.1.4. Estimación de los efectos de los términos del modelo de  $\Delta L$ .

Términos	Coefficientes en variables codificadas	Valor-P	Coefficientes de Regresión	Valor -P	R <sup>2</sup>	R <sup>2</sup> adj
Promedio	243.8333	0.0	219.2037	3E-25	0.94983	0.94071
Tiempo (t)	4.3333	1E-14	4.3333	0.002		
Temperatura (T)	2.1667	9E-09	0.4333	0.010		
Interacción (T*t)	0.0000	1.0	0.0000	1.00		

El valor P del termino T igual a 0.00 y el valor P del termino t igual a 0.00 indican que los coeficientes de regresión son significantes, en contraste el valor P del termino (t)(T) igual a 1.00 indica que este coeficiente de regresión no es significativo, para  $\alpha = 0.05$  con un 95 % de intervalo de confianza<sup>(56)</sup>. Entonces el modelo lineal es:

$$\Delta L = 219.20 + 4.33t + 0.433T \dots \dots \dots (17)$$

donde,  $\Delta L$  es el modelo que describe el efecto de las variables t y T sobre el cambio de la resistencia a la carga en kilogramos y se observa que dicho efecto no existe para los términos de interacción y cuadráticos, entonces t y T podrían ser los principales factores causantes de la volatilización. Como en este paso se estableció el modelo lineal para  $\Delta L$ , el cual se empleará en el paso dos, éste puede empezar.

### III.2.3.2. Paso dos

En este paso se traza una línea tangente al modelo, con la cual podemos encontrar la respuesta máxima del cambio en las propiedades ( $\Delta L$ ,  $\Delta F$  y VM) que se están determinando a los especímenes cilíndricos. De los coeficientes en variables codificadas de la Tabla III.2.3.1.4, se puede observar que si establecemos el punto de origen en la coordenadas  $X1=0$  y  $X2=0$  y considerando un desplazamiento de 4.333 unidades en la dirección X1 y de 2.1666 en la dirección X2 se da una pendiente de ascenso de 0.5. Se decidió utilizar un paso de ascenso para la variable T de 15 °C. Para cada uno de los pasos se elaboraron tres especímenes cilíndricos con el contenido óptimo de cemento asfáltico de acuerdo con la norma ASTM D 5581, para las condiciones de tiempo y temperatura mostrados en la tabla III.2.3.2.1. y 6 especímenes de referencia.



Tabla III.2.3.2.1. Experimento del ascenso por la máxima pendiente.

Pasos	Variables codificadas		t (días)	T (°C)	Li Kg	Lf Kg	$\Delta L$ (kg)
	X1	X2					
Origen	0	0.0	3	25			242.4
$\Delta$	1	0.5	30	15			
Origen + 1 $\Delta$	1	0.5	33	40	986	1855	869
Origen - 2 $\Delta$	2	1.0	36	43	986	1903	917
Origen + 3 $\Delta$	3	1.5	39	68	986	2041	1055
Origen - 4 $\Delta$	4	2.0	42	93	986	2228	1242
Origen - 5 $\Delta$	5	2.5	45	118	986	2091	1105
Origen - 6 $\Delta$	6	3.0	48	143	986	-	Los especímenes fueron destruidos por el exceso de calor
Origen - 7 $\Delta$	7	3.5	51	168	986	-	
Origen - 8 $\Delta$	8	4.0	54	193	986	-	
Origen + 9 $\Delta$	9	4.5	57	218	986	-	
Origen + 10 $\Delta$	10	5.0	60	243	986	-	

Donde: Li significa resistencia a la carga inicial que es el promedio de la resistencia a la carga de los 6 especímenes de referencia y Lf es promedio de la resistencia a la carga de tres especímenes cilíndricos después de haber sido tratados térmicamente en el horno, de manera semejante para Fi y Ff, solo que aquí la propiedad determinada es el flujo. Los cambios en las propiedades  $\Delta L$  y  $\Delta F$  es la resta de Lf-Li y Ff-Fi respectivamente.

Los especímenes cilíndricos fueron retirados del horno, se dejaron enfriar a temperatura ambiente y se les determinó su resistencia a la carga, se calculó  $\Delta L$  y se observó su comportamiento hasta que se notó un cambio. Los resultados están resumidos en la tabla III.2.3.2.1, donde se observa un valor máximo en el cambio de  $\Delta L$  en el cuarto paso y todos los demás valores son menores o fueron destruido por el calor. El valor óptimo se encuentra en  $X_1 = 4$  y  $X_2 = 2$ , para variables codificadas que son  $t = 42$  días y  $T = 93$  °C para variables independientes. Al igual que el paso uno de ésta metodología, las variables t y T parecen ser las variables que tienen mas influencia en cambio de propiedades del material. Como ya se determinó el valor óptimo de  $\Delta L$ , el paso tres de la metodología puede empezar.



### III.2.3.3. Paso tres

Como ya se conoce el valor óptimo de  $\Delta L$ , se recomienda un modelo que incorpore curvatura ya puede describir mejor la superficie de respuesta. Un diseño factorial de tres niveles para los dos factores (t y T) fue propuesto ( $3^2$ ). Como el valor óptimo de  $\Delta L$  fue observado para t = 42 días y T = 93 °C, entonces se propondrán los niveles de los factores en valores cercanos a éstos para que se tenga una buena descripción de la superficie del modelo y consecuentemente un mejor ajuste. Los valores para los niveles de la temperatura propuestos son 60, 80 y 100 °C para el nivel bajo, medio y alto, respectivamente, y para los niveles de tiempo son 24, 36 y 48 días para el nivel bajo, medio y alto, respectivamente, lo que da un total de nueve corridas con seis replicas y nueve especímenes cilíndricos como referencia, dando un total final de 54 especímenes cilíndricos elaborados, con el contenido óptimo de cemento asfáltico, según la norma ASTM D5581 y colocados en un horno convencional de acuerdo a las condiciones mostradas en la tabla III.2.3.3.1.

Las muestras fueron retiradas del horno, después de su tratamiento térmico, se dejaron enfriar a temperatura ambiente y se les determinó, la resistencia a la carga (Lf), al flujo (Ff) y la gravedad específica (GEf), con los datos de las muestras de referencia se calculó  $\Delta L$ ,  $\Delta F$  y VM, los resultados se resumen en la tabla III.2.3.3.1

*Tabla III.2.3.3.1 Datos para el ajuste a modelos de segundo orden de  $\Delta L$ ,  $\Delta F$  y VM*

Corrida	Replica	T	t	Li	Lf	$\Delta L$	Fi	Ff	$\Delta F$	GEi	GEf	VM
		°C	días	kg	kg	kg	mm	mm	mm	kg/m <sup>3</sup>	kg/m <sup>3</sup>	%
1	1	60	24	1089	1119	30	3.12	8.37	5.25	2359	2259.7	4.21
2	1	60	36	1089	1634	545	3.12	8.51	5.39	2359	2245.3	4.82
3	1	60	48	1089	1041	-48	3.12	8.61	5.49	2359	2254.0	4.45
4	1	80	24	1089	1898	809	3.12	8.61	5.49	2359	2255.0	4.41
5	1	80	36	1089	2068	979	3.12	8.68	5.56	2359	2223.6	5.74
6	1	80	48	1089	2305	1216	3.12	8.83	5.71	2359	2244.6	4.85
7	1	100	24	1089	2905	1816	3.12	8.29	5.17	2359	2242.2	4.95
8	1	100	36	1089	3397	2308	3.12	8.32	5.20	2359	2200.9	6.7
9	1	100	48	1089	4752	3663	3.12	8.37	5.25	2359	2228.8	5.52
1	2	60	24	1089	1095	6	3.12	8.38	5.26	2359	2259.2	4.23

2	2	60	36	1089	1397	308	3.12	8.51	5.39	2359	2243.9	4.88
3	2	60	48	1089	1186	97	3.12	8.53	5.41	2359	2255.0	4.41
4	2	80	24	1089	1661	572	3.12	8.56	5.44	2359	2255.2	4.4
5	2	80	36	1089	1854	765	3.12	8.64	5.52	2359	2226.4	5.62
6	2	80	48	1089	2407	1318	3.12	8.68	5.56	2359	2245.1	4.83
7	2	100	24	1089	2936	1847	3.12	8.27	5.15	2359	2241.5	4.98
8	2	100	36	1089	3600	2511	3.12	8.33	5.21	2359	2196.7	6.88
9	2	100	48	1089	4800	3711	3.12	8.37	5.25	2359	2238.0	5.13
1	3	60	24	1089	1166	77	3.12	8.35	5.23	2359	2260.2	4.19
2	3	60	36	1089	1383	294	3.12	8.46	5.34	2359	2244.4	4.86
3	3	60	48	1089	1339	250	3.12	8.56	5.44	2359	2255.2	4.4
4	3	80	24	1089	2041	952	3.12	8.61	5.49	2359	2255.4	4.39
5	3	80	36	1089	2115	1026	3.12	8.73	5.61	2359	2227.8	5.56
6	3	80	48	1089	2359	1270	3.12	8.78	5.66	2359	2246.2	4.78
7	3	100	24	1089	3366	2277	3.12	8.28	5.16	2359	2241.3	4.99
8	3	100	36	1089	3464	2375	3.12	8.32	5.20	2359	2201.7	6.67
9	3	100	48	1089	4617	3528	3.12	8.34	5.22	2359	2237.5	5.15
1	4	60	24	1089	1210	121	3.12	8.37	5.25	2359	2260.4	4.18
2	4	60	36	1089	1288	199	3.12	8.48	5.36	2359	2245.8	4.8
3	4	60	48	1089	1186	97	3.12	8.51	5.39	2359	2255.9	4.37
4	4	80	24	1089	1915	826	3.12	8.58	5.46	2359	2255.0	4.41
5	4	80	36	1089	2312	1223	3.12	8.68	5.56	2359	2224.3	5.71
6	4	80	48	1089	2017	928	3.12	8.78	5.66	2359	2245.1	4.83
7	4	100	24	1089	2966	1877	3.12	8.28	5.16	2359	2238.9	5.09
8	4	100	36	1089	3498	2409	3.12	8.31	5.19	2359	2197.9	6.83
9	4	100	48	1089	4861	3772	3.12	8.34	5.22	2359	2237.5	5.15
1	5	60	24	1089	1441	352	3.12	8.36	5.24	2359	2259.2	4.23
2	5	60	36	1089	1193	104	3.12	8.48	5.36	2359	2244.4	4.86
3	5	60	48	1089	1159	70	3.12	8.49	5.37	2359	2256.6	4.34
4	5	80	24	1089	1966	877	3.12	8.53	5.41	2359	2255.9	4.37
5	5	80	36	1089	2536	1447	3.12	8.61	5.49	2359	2222.4	5.79
6	5	80	48	1089	1881	792	3.12	8.73	5.61	2359	2245.1	4.83
7	5	100	24	1089	2722	1633	3.12	8.29	5.17	2359	2243.2	4.91
8	5	100	36	1089	4136	3047	3.12	8.31	5.19	2359	2204.0	6.57
9	5	100	48	1089	4458	3369	3.12	8.32	5.20	2359	2235.6	5.23
1	6	60	24	1089	1210	121	3.12	8.35	5.23	2359	2260.2	4.19
2	6	60	36	1089	1102	13	3.12	8.48	5.36	2359	2246.2	4.78
3	6	60	48	1089	1180	91	3.12	8.48	5.36	2359	2256.1	4.36



4	6	80	24	1089	2078	989	3.12	8.51	5.39	2359	2254.5	4.43
5	6	80	36	1089	2102	1013	3.12	8.64	5.52	2359	2223.4	5.75
6	6	80	48	1089	1864	775	3.12	8.83	5.71	2359	2246.0	4.79
7	6	100	24	1089	2627	1538	3.12	8.28	5.16	2359	2244.4	4.86
8	6	100	36	1089	3671	2582	3.12	8.33	5.21	2359	2205.2	6.52
9	6	100	48	1089	5458	4369	3.12	8.33	5.21	2359	2237.7	5.14

Donde:  $L_i$  significa resistencia a la carga inicial que es el promedio de la resistencia a la carga de los 9 especímenes de referencia y  $L_f$  es la resistencia a la carga de los especímenes cilíndricos después de haber sido tratados térmicamente en el horno, de manera semejante para  $F_i$  y  $F_f$ , solo que aquí la propiedad determinada es el flujo. Los cambios en las propiedades  $\Delta L$  y  $\Delta F$  es la resta de  $L_f - L_i$  y  $F_f - F_i$  respectivamente.  $GE_i$  es la gravedad específica de las muestras de referencia y  $GE_f$  es la gravedad específica de los especímenes cilindros después de haber sido tratados térmicamente,  $VM$  es la resta  $GE_i - GE_f$ .

Siguiendo el método de resolución para diseños de tres niveles y con la ayuda de un programa comercial, los datos de la tabla III.2.3.3.1 se ajustaron a un modelo de segundo orden y calculó el análisis de varianza. Los términos del modelo se separaron en principales y de interacción. Se determinaron los valores P para cada grupo como se muestran en la tabla III.2.3.3.2. El valor P del grupo de los términos principales ( $T$ ,  $T^2$ ,  $t$ ,  $t^2$ ) están más cercanos al cero que los términos de interacción ( $Tt$ ,  $Tt^2$ ,  $T^2t$ ,  $T^2t^2$ ), debido a que los coeficientes principales contribuyen más significativamente<sup>(57)</sup> y para tener un modelo con los términos necesarios para un uso práctico, se seleccionaron solo los coeficientes principales. Los datos de la tabla III.2.3.3.1 se volvieron a ajustar por mínimos cuadrados con la ayuda de un programa comercial y se realizó el análisis de varianza para comprobar si el modelo es el adecuado, los resultados se muestran en las tablas III.2.3.3.3 y III.2.3.3.4, respectivamente.

Tabla III.2.3.3.2. Valores P para el grupo de factores principales y de interacción

Modelo	Factor	SC	PSC	(GL)	SC/GL	Valor-F	Valor-P
$\Delta L$ Principales	T	5.85E+07	6.52E+07	4	2E+07	326.1009	1.666E-27
	T T	2312945					
	t	4373675					
	t t	878					
Interacción	T t	581561	1123921	4	280980	5.61938	6.63E-03
	T t t	293633					
	T T t	157543					
	T T t t	91184					

<b>ΔF</b> Principales	T	0.191547	1.335442	4	0.3339	288.4573	2.179E-26
	T T	0.953824					
	t	0.187893					
	t t	0.002178					
	T t	0.01862	0.038606	4	0.0097	8.338949	8.31E-04
	T t t	0.002638					
Interacción	T T t	0.015258					
	T T t t	0.00209					
<b>VM</b> Principales	T	11.914	26.59059	4	6.6476	1021.442	3.191E-38
	T T	0.07521					
	t	0.73388					
	t t	13.8675					
Interacción	T t	0.00807	0.36159	4	0.0904	13.27793	2.936E-05
	T t t	0.27556					
	T T t	0.07736					
	T T t t	0.0006					

Donde: SC significa suma de cuadrados, PSC significa promedio de suma de cuadrados, GL significa grados de libertad.

Tabla III.2.3.3.3. Coeficientes de regresión de  $\Delta L$ ,  $\Delta F$  y  $VM$

Modelo	Factor	Coefficientes en variables codificadas	Valor- P	Coefficientes de regresión	Valor-P	R <sup>2</sup>	R <sup>2</sup> adj
<b>ΔL</b>	Promedio	1280.4170	0.0000	1798.0000	0.1231	0.8755	0.8654
	T(L)	1275.1390	0.0000	-112.0000	0.0001		
	T(Q)	-219.5140	0.0000	0.9200	0.0000		
	t(L)	348.5560	0.0000	33.0000	0.3096		
	t(Q)	4.2780	0.8951	-0.1000	0.8951		
<b>ΔF</b>	Promedio	5.3610	0.0000	1.0008	0.0000	0.9364	0.9312
	T(L)	-0.0729	0.0000	0.1091	0.0000		
	T(Q)	0.1410	0.0000	-0.0007	0.0000		
	t(L)	0.0722	0.0000	0.0128	0.0130		
	t(Q)	0.0067	0.1769	-0.0001	0.1769		
<b>VM</b>	Promedio	5.0244	0.0000	-5.4494	0.0000	0.9088	0.9014
	T(L)	0.5753	0.0000	-0.0029	0.7626		
	T(Q)	-0.0396	0.0018	0.0002	0.0018		
	t(L)	0.1428	0.0000	0.5494	0.0000		
	t(Q)	0.5375	0.0000	-0.0037	0.0000		



Tabla III.2.3.3.4. Análisis de varianza de  $\Delta L$ ,  $\Delta F$  y VM

Modelo	Factor	SC	PSC	Valor-F	Valor-P
<b><math>\Delta L</math></b>	T(L+Q)	6.08E+07	30424100	608.46	0.0000
	t(L+Q)	4.37E+06	2187277	43.74	0.0000
	Error de ajuste	7.02E+06	1755981	35.12	0.0000
	Error puro	2.25E+06	50002		
	Total SC	7.45E+07			
<b><math>\Delta F</math></b>	T(L+Q)	1.1454	0.5727	494.80	0.0000
	t(L+Q)	0.1901	0.0950	82.11	0.0000
	Error de ajuste	0.0386	0.0097	8.34	0.0000
	Error puro	0.0521	0.0012		
	Total SC	1.4261			
<b>VM</b>	T(L+Q)	11.9892	5.9946	880.51	0.0000
	t(L+Q)	14.6014	7.3007	1072.35	0.0000
	Error de ajuste	2.3616	0.5904	86.72	0.0000
	Error puro	0.3064	0.0068		
	Total SC	29.2585			

Donde: SC significa suma de cuadrados, PSC significa promedio de suma de cuadrados, GL significa grados de libertad, L significa lineal y Q cuadrático.

De la tabla III.2.3.3.4, se verificó lo adecuado de los modelos  $\Delta L$ ,  $\Delta F$ , VM como sigue<sup>(58)</sup>: usando  $\alpha = 0.05$ , el valor crítico de F es  $F_{0.05, 4, 45} = 2.55$ . Los valores F iguales a 608.46, 494.80 y 880.51 para el factor T de los modelos  $\Delta L$ ,  $\Delta F$ , VM respectivamente, y los valores F iguales a 43.74, 82.11 y 1072.35 para el factor t de los modelos  $\Delta L$ ,  $\Delta F$ , VM respectivamente son mayores que 2.55, entonces los factores T y t son significantes, además los valores F de error de ajustes son más pequeños que los de los factores T y t, entonces el error de ajuste es no significativo para el modelo. Se realizaron las graficas de probabilidad del residuo contra el valor normal esperado, mostradas en las figuras III.2.3.3.1 a la III.2.3.3.3 para  $\Delta L$ ,  $\Delta F$ , VM respectivamente, donde se observa que la distribución del residuo se acerca a una línea recta lo que significa que el modelo de segundo orden es adecuado ya que el valor predicho por el modelo no presenta dispersión de los valores reales.

Figura III.2.3.3.1. Gráfica de residuo contra el valor normal esperado para el modelo  $\Delta L$

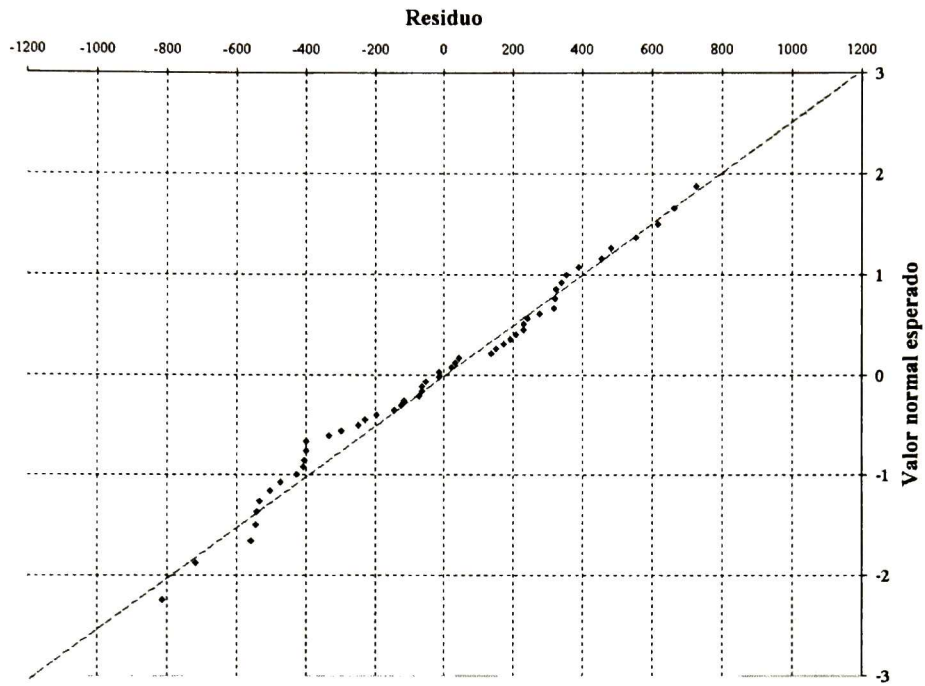


Figura III.2.3.3.2. Gráfica de residuo contra el valor normal esperado para el modelo  $\Delta F$

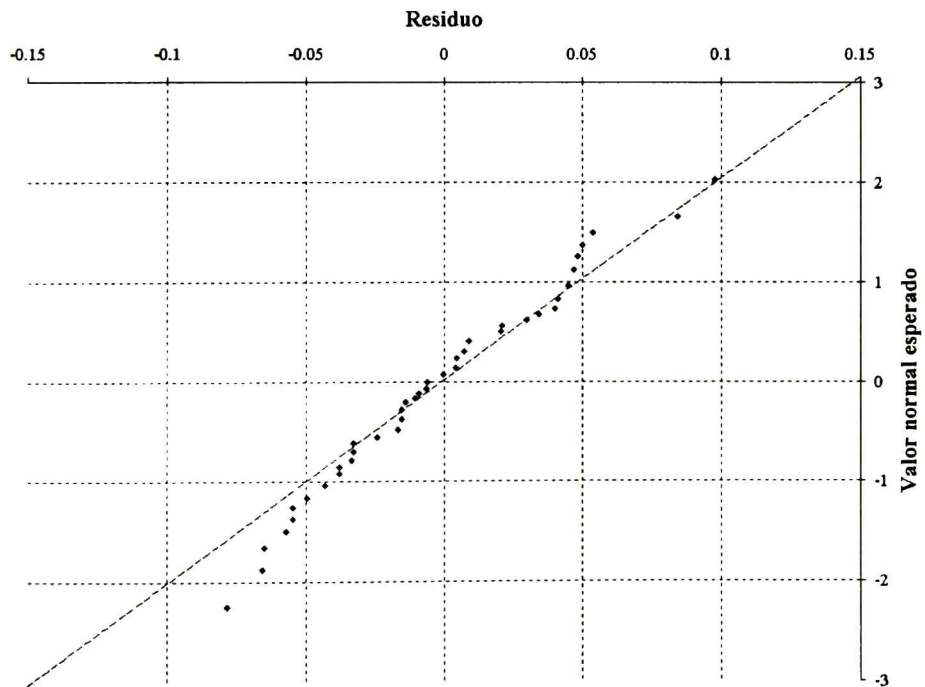
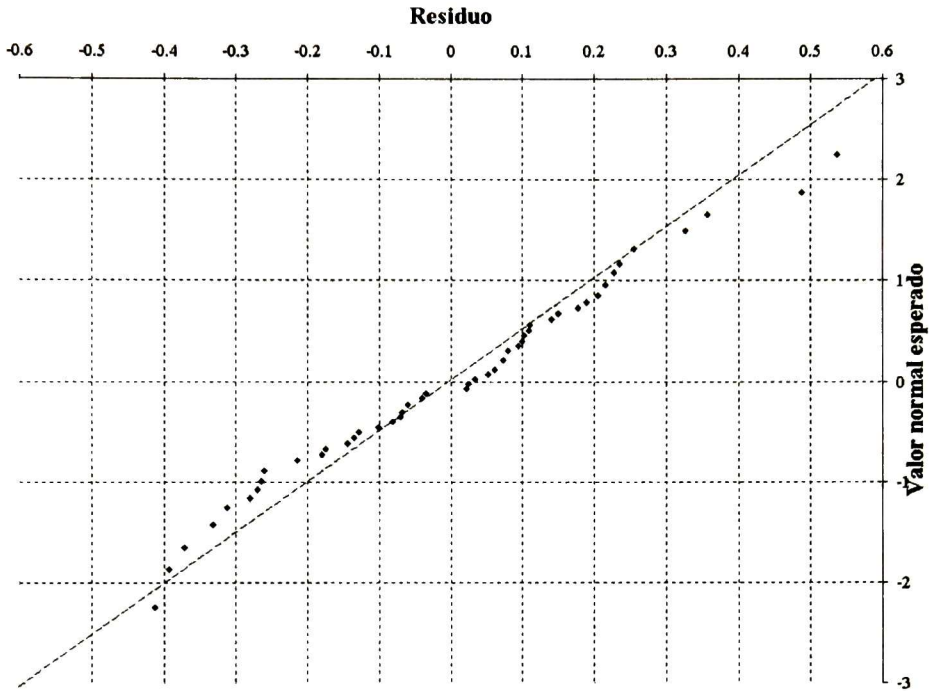


Figura III.2.3.3.3. Gráfica de residuo contra el valor normal esperado para el modelo VM



Los modelos de  $\Delta L$ ,  $\Delta F$ , VM son los siguientes de acuerdo con los coeficientes de regresión de la tabla III.2.3.3.3, donde T es la temperatura ambiente en °C y t es el tiempo de envejecimiento en meses:

$$\Delta L \text{ (Kg)} = 1798 - 112 T + 0.92T^2 + 33 t - 0.1 t^2 \dots\dots\dots(18)$$

$$\Delta F \text{ (mm)} = 1.0008 + 0.1091 T - 0.0007 T^2 + 0.0128 t - 0.0001 t^2 \dots\dots\dots(19)$$

$$VM \text{ (\%)} = -5.4494 - 0.0029 T + 0.0002 T^2 + 0.5494 t - 0.0037t^2 \dots\dots\dots(20)$$

**III.2.4. Envejecimiento real en mezclas asfálticas**

Para conocer los coeficientes  $\beta$  de regresión de estos modelos para la ciudad de Querétaro, se extrajeron especímenes cilíndricos (corazones) de la carpeta asfáltica construida en la avenida Revolución, de acuerdo con la norma ASTM D 5361. Se extrajeron tres corazones

de la carpeta asfáltica con 0, 12, 24, 36, 48 y 60 meses de envejecimiento real, mientras que en los modelos se sustituyó el valor de la temperatura promedio de esta zona igual a 20 °C y los tiempos 0, 12, 24, 36, 48 y 60 meses. El promedio de los resultados del cambio en la resistencia a la carga, al flujo y el material volátil, así como la comparación en el valor predicho y el real se muestran en la tabla III.2.4.1. a la III.2.4.3, mientras que las figuras III.2.4.1 a la III.2.4.3 muestran el comportamiento de los valores predichos contra los reales para  $\Delta L$ ,  $\Delta F$  y VM respectivamente.

Tabla III.2.4.1. Valores predichos y reales para el modelo  $\Delta L$ .

$\Delta L = 1798 - 112 T + 0.92 T^2 + 33 t - 0.1 t^2$ (kg)						
T (°C)	t (meses)	$\Delta L$ Predicho	Li kg	Lf kg	$\Delta L$ real kg	Diferencia %
20	0	0	1089	1089	0	0
20	12	379	1089	1401	312	17.81
20	24	732	1089	1691	602	17.80
20	36	1056	1089	1946	857	18.88
20	48	1351	1089	2209	1120	17.14
20	60	1618	1089	2414	1325	18.11
Promedio :						<b>17.95</b>

Tabla III.2.4.2. Valores predichos y reales para el modelo  $\Delta F$ .

$\Delta F = 1.00082 + 0.109125 T - 0.000705 T^2 + 0.012756 t - 0.000094 t^2$ (mm)						
T (°C)	t (meses)	$\Delta F$ Predicho	Fi mm	Ff mm	$\Delta F$ real mm	Diferencia %
20	0	2.90	3.12	5.42	2.30	20.73
20	12	3.03	3.12	5.51	2.39	21.23
20	24	3.13	3.12	5.61	2.49	20.37
20	36	3.18	3.12	5.68	2.56	19.47
20	48	3.19	3.12	5.69	2.57	19.46
20	60	3.16	3.12	5.67	2.55	19.37
Promedio:						<b>20.11</b>

Tabla III.2.4.3. Valores predichos y reales para el modelo VM.

$VM = -5.44944 - 0.0029 T + 0.0002 T^2 + 0.5494 t - 0.003747 t^2$ (%)						
T (°C)	t (meses)	VM Predicho	GEi	GEf	VM real %	Diferencia %
20	0.0	0.00	2359	2359	0.00	0.00
20	12	0.63	2359	2345	0.61	2.52



20	24	5.60	2359	2230	5.46	2.50
20	36	9.49	2359	2142	9.20	3.11
20	48	12.31	2359	2076	12.00	2.52
20	60	14.05	2359	2037	13.65	2.83
Promedio:						2.7

Figura III.2.4.1. Comportamiento de los valores predichos y reales para el modelo  $\Delta L$

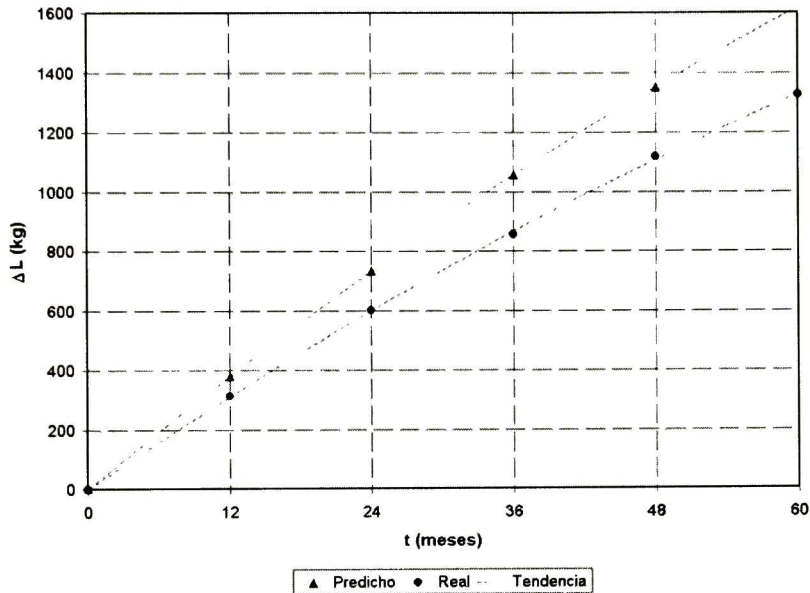


Figura III.2.4.2. Comportamiento de los valores predichos y reales para el modelo  $\Delta F$

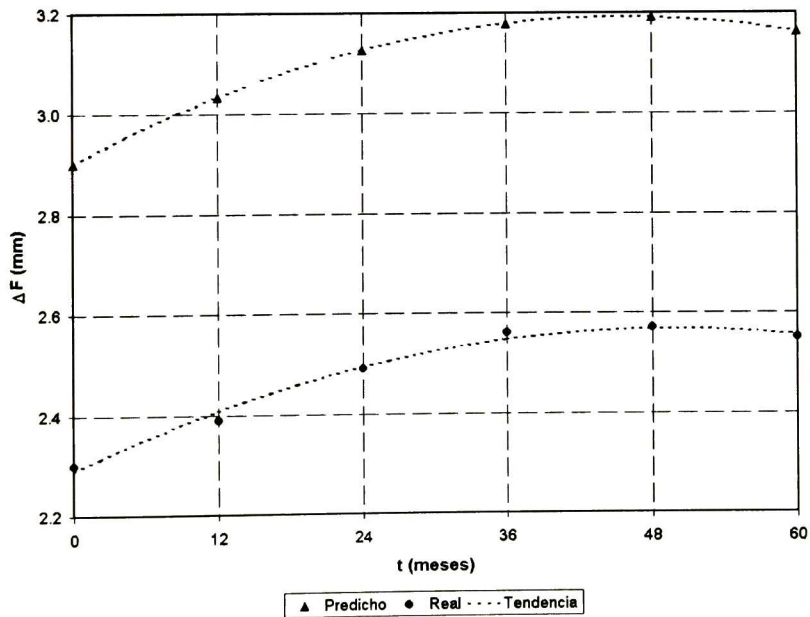
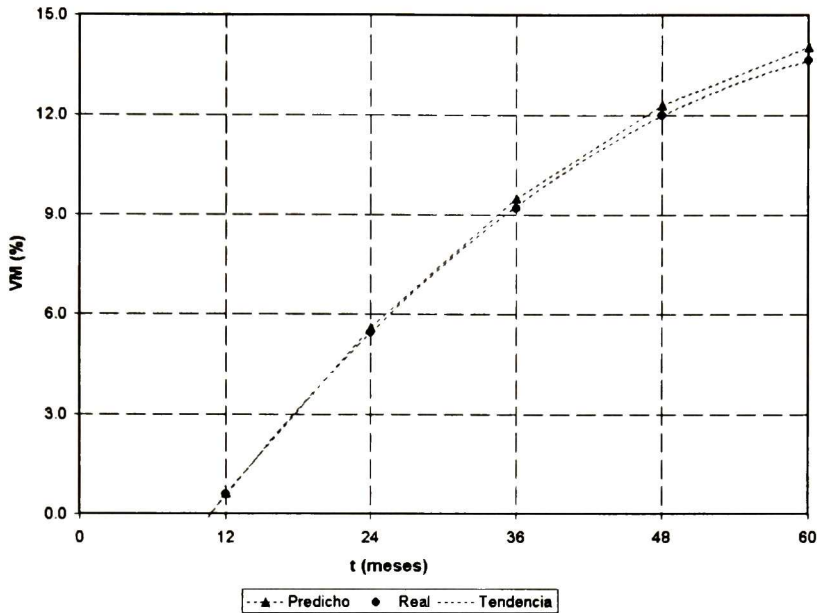


Figura III.2.4.3. Comportamiento de los valores predichos y reales para el modelo VM



La diferencia entre el valor predicho y el real para  $\Delta L$  y  $\Delta F$  son 18 % y 20 % respectivamente y dicha diferencia puede estar relacionada con las deficiencias en la construcción, el exceso de tránsito y posiblemente con los factores climáticos que no fueron considerados al inicio de la investigación. En contraste la diferencia entre el valor predicho y el real del modelo VM es de 3 % lo que indica que el procedimiento de envejecimiento simulado implementado en esta investigación es representativo de las condiciones reales y que la temperatura y el tiempo son los factores ambientales que tienen la mayor influencia sobre la cantidad de material que se volatiliza en la carpeta asfáltica en servicio. Como se detalló en los antecedentes, la volatilización y la oxidación son para esta investigación los factores más importantes del envejecimiento de la carpeta asfáltica, hasta aquí se ha desarrollado el modelo estadístico que cuantifica y predice la cantidad de material que se volatiliza de una carpeta asfáltica para una cierta temperatura y tiempo.

Como se observa la RSM es un procedimiento que permite conocer las condiciones de prueba para obtener el valor máximo de la resistencia a la carga, al flujo y material volátil de la mezcla asfáltica para las peores condiciones de envejecimiento de manera ordenada y sin tener que hacer apreciaciones personales, para establecer los factores más importantes,

así como sus límites y niveles. Es importante denotar que el factor T de los modelos desarrollados en esta investigación tiene como límite inferior 15 °C y superior 30°C que son los establecidos por las condiciones ambientales de los registros meteorológicos, y que el factor t tiene como límite 120 meses que es el tiempo de duración registrado en una carpeta en servicio que falla por envejecimiento. En resumen los modelos se presentan en la tabla III.2.4.4.

Tabla III.2.4.4. Modelos estadísticos determinados

Modelo	Límite de T (°C)	Límite de t (meses)	Error (%)
$\Delta L \text{ (Kg)} = 1798 - 112 T + 0.92T^2 + 33 t - 0.1 t^2$	15 < T < 30	0.1 < t < 120	± 20
$\Delta F \text{ (mm)} = 1.0008 + 0.1091 T - 0.0007 T^2 + 0.0128 t - 0.0001 t^2$	15 < T < 30	0.1 < t < 120	± 20
$VM \text{ (%) } = -5.4494 - 0.0029 T + 0.0002 T^2 + 0.5494 t - 0.0037t^2$	15 < T < 30	0.1 < t < 120	± 3

### III.2.5. Oxidación de la mezcla asfáltica.

A las muestras con envejecimiento simulado, con envejecimiento real y a las muestras de referencia se les analizó la microestructura y análisis químico puntal con EDAX del ESEM, y se agruparon en las series mostradas en la tabla III.2.5.1.

Tabla III.2.5.1. Series con envejecimiento simulado (S) y real (R)

60 °C	60	60	80	80	80	100	100	100					
24 d	36	48	24	36	48	24	36	48	12 m	24 m	36 m	48 m	60 m
1-1	2-1	3-1	4-1	5-1	6-1	7-1	8-1	9-1	1-12	1-24	1-36	1-48	1-60
1-2	2-2	3-2	4-2	5-2	6-2	7-2	8-2	9-2	1-12	1-24	1-36	1-48	1-60
1-3	2-3	3-3	4-3	5-3	6-3	7-3	8-3	9-3	1-12	1-24	1-36	1-48	1-60
1-4	2-4	3-4	4-4	5-4	6-4	7-4	8-4	9-4					
1-5	2-5	3-5	4-5	5-5	6-5	7-5	8-5	9-5					
1-6	2-6	3-6	4-6	5-6	6-6	7-6	8-6	9-6					
<b>S1</b>	<b>S2</b>	<b>S3</b>	<b>S4</b>	<b>S5</b>	<b>S6</b>	<b>S7</b>	<b>S8</b>	<b>S9</b>	<b>R1</b>	<b>R2</b>	<b>R3</b>	<b>R4</b>	<b>R5</b>

S1 significa simulado 1, que son los especímenes cilíndricos con envejecimiento simulado que se probaron en la corrida 1 para todas las replicas (1...6) según la tabla III.2.3.3.1, de manera semejante para S2 hasta S6. R1 significa real 1, que son los especímenes cilíndricos con envejecimiento real según la tabla III.2.4.1, de manera semejante para R2 hasta R5. d significa días y m significa meses.

En las hipótesis se plantea que los factores ambientales, la temperatura y el tiempo, tienen la mayor influencia sobre el envejecimiento y que la volatilización y la oxidación son los efectos mayores que el medio ambiente tiene sobre el cemento asfáltico que forma la carpeta asfáltica. En el apartado III.2.4 se demostró que algún o algunos componentes del cemento asfáltico abandonan a la mezcla asfáltica conforme ésta se envejece, se estableció el modelo que lo describe, además se comparó con los resultados reales de una carpeta en servicio, y se compró la exactitud de la predicción, ya que solo se tuvo un error de 3 %. Alternamente a la volatilización del material (VM) que sucede durante el envejecimiento, la mezcla asfáltica va incorporando oxígeno, ó sea, se va oxidando paulatinamente, en este apartado se muestra el fenómeno.

De las series mostradas en la tabla III.2.5.1. se tomaron muestras representativas de mezcla asfáltica de la superficie y del interior de los especímenes cilíndricos, para cada una de las series con envejecimiento simulado (S) y real (R). Las muestras de mezcla asfáltica fueron observadas en el ESEM y se les realizó un análisis químico elemental con el cual se pudo medir cualitativamente el oxígeno incorporado a la mezcla asfáltica. Como el cemento asfáltico es el componente de las mezclas asfálticas que se oxida, primero se analizó la microestructura de las mezclas asfálticas con el modo de electrones secundarios del ESEM, posteriormente se cambió al modo de electrones retro-dispersados para tener una imagen composicional de la muestra con lo cual se tenía un alto contraste entre el cemento asfáltico y el agregado pétreo, y se logró hacer un análisis químico elemental del cemento asfáltico, sin tener señal del agregado pétreo. Las muestras que presentaban interferencia del agregado pétreo tenían una señal alta de silicio y se incrementaba la señal de oxígeno. En la tabla III.2.5.2 se muestra el oxígeno incorporado en el cemento asfáltico para las series de prueba.



Tabla III.2.5.2. Incremento de oxígeno en el cemento asfáltico

Serie	T	t (días)	Oxígeno (%)	
			I	E
		0		
LD	Ambiente	0	1.8	1.8
CA	Ambiente	0	5.0	5.0
MA	Ambiente	0	11.0	11.0
S1	60	24	11.4	11.8
S2	60	36	11.7	11.8
S3	60	48	12.1	12.6
S4	80	24	12.0	12.2
S5	80	36	12.3	13.3
S6	80	48	12.5	13.7
S7	100	24	13.1	14.1
S8	100	36	13.7	14.4
S9	100	48	14.2	15.0
		t(meses)		
R1	20	12	11.57	11.70
R2	20	24	11.64	11.84
R3	20	36	11.80	11.96
R4	20	48	11.90	12.04
R5	20	60	12.00	12.24

Donde: T significa temperatura a la cual fueron tratados térmicamente, t significa tiempo de la duración del tratamiento, E significa exterior o superficie del espécimen cilíndrico e I significa interior del espécimen cilíndrico.

La figura III.2.5.1 presenta el incremento del oxígeno en la mezcla asfáltica de los especímenes cilíndricos recuperados de la carpeta en servicio, determinado cualitativamente mediante análisis químico puntual, ya que la morfología de la muestra no permitió hacer un análisis químico por área. La figura III.2.5.2 muestra el incremento de oxígeno en la mezcla asfáltica tratada térmicamente en el horno convencional. Los valores representados en estas gráficas ya se les restó el valor inicial de oxígeno de la muestra de referencia (MA = 11.00). Se observa que el incremento en el oxígeno incorporado en las mezclas asfálticas, para el caso real y simulado, es mayor en el exterior, ya está expuesto al medio ambiente, en contraste al interior de la muestra el oxígeno se incorpora con mayor dificultad ya que son mezclas asfálticas de densidades relativamente altas. También se observa, que para el caso de simulado, a temperaturas mayores el incremento de oxígeno es mayor, el cual es hasta de 3 veces mas que dicho valor para el caso real.

Figura III.2.5.1. Incremento cualitativo del oxígeno para envejecimiento real

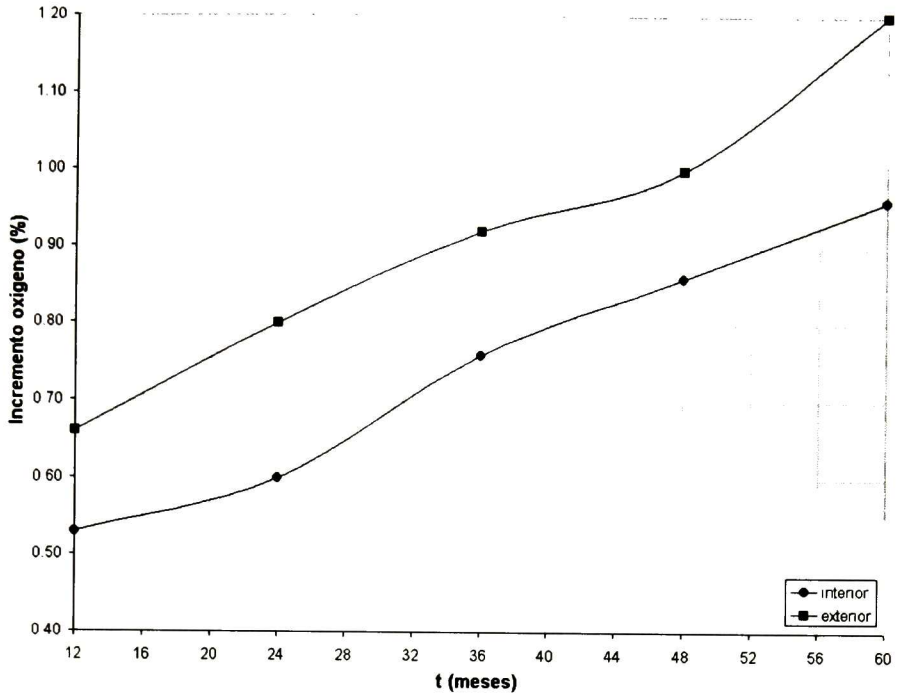
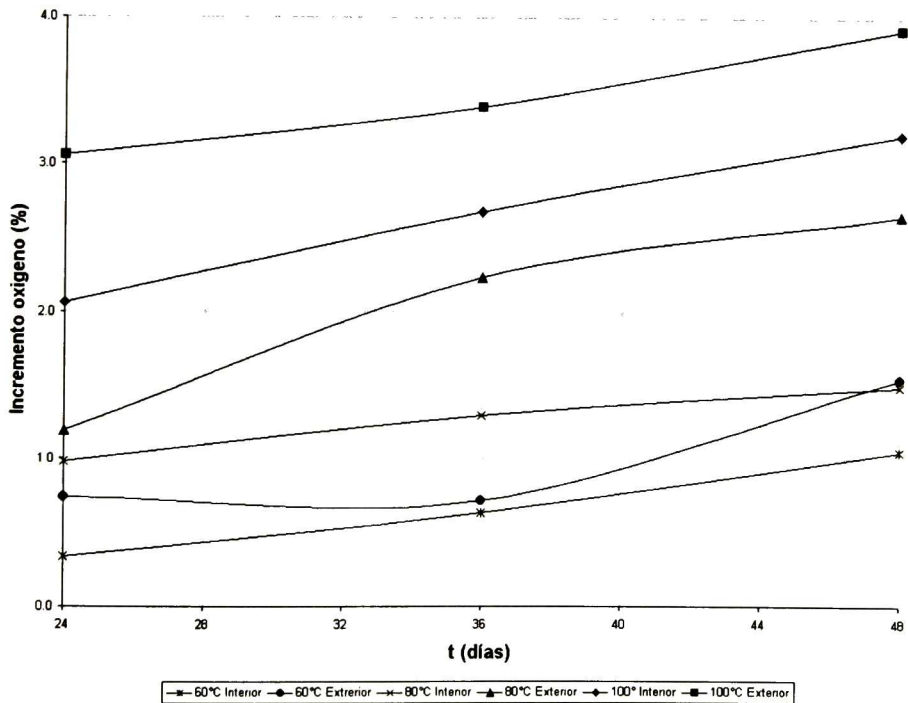


Figura III.2.5.2 Incremento cualitativo del oxígeno para envejecimiento simulado

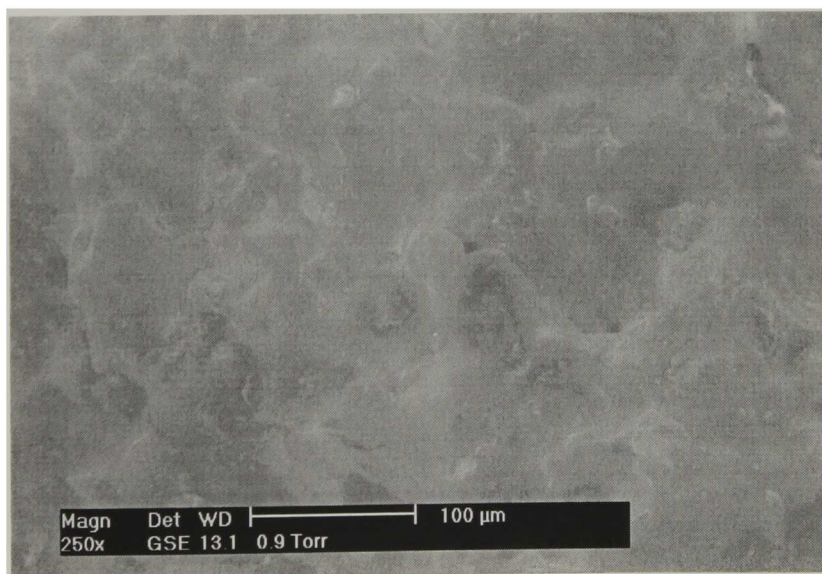


### III.2.6. Microestructura de la mezcla asfáltica envejecida.

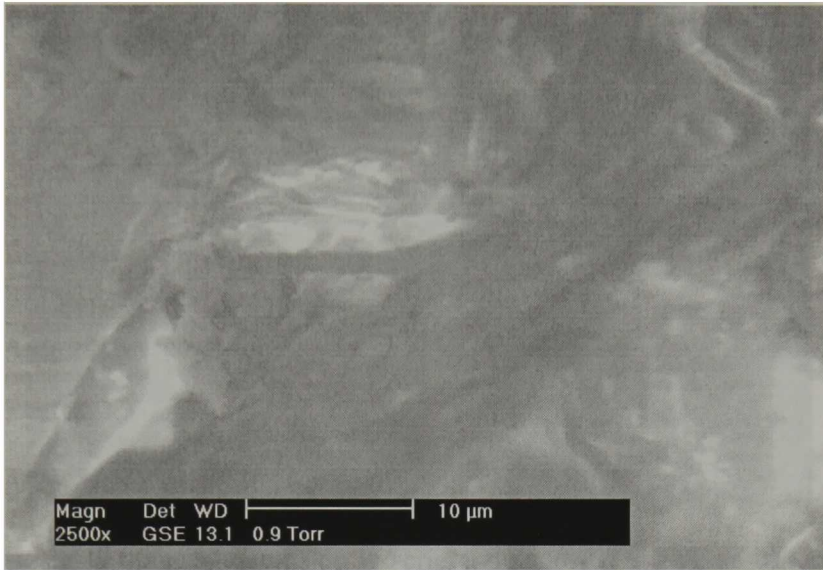
La microestructura de la mezcla asfáltica fue analizada por medio de un microscopio electrónico de barrido ambiental. Se tomó una muestra representativa de la serie simulada (S1 a S9) y de la serie real (R1 a R5).

Para la microestructura de la serie real se observa que para temperaturas ambientales en el primer año de servicio, la carpeta asfáltica tiene una fractura a través de la matriz (cemento asfáltico) del material compuesto (mezcla asfáltica) en una área limitada al valor del esfuerzo de ruptura, sin que el agregado pétreo quede sin recubrimiento, ver figura III.2.6.1, el mismo fenómeno se observa para el segundo y tercer año de servicio, pero para el cuarto año, el cemento asfáltico además de presentar una fractura por área, posiblemente ciertas zonas empiezan a perder adherencia con el agregado pétreo y consecuentemente a encogerse y a formar “hilos” (caramelización) que se mantienen adheridos al agregado pétreo por los extremos, como se muestra en la figura III.2.6.2. El fenómeno descrito anteriormente ha sido interpretado por varios autores<sup>(59,60)</sup> como un fenómeno de polimerización o endurecimiento estérico (Steric Hardening).

*Figura III.2.6.1. Fractura por área para el primer año de servicio de la carpeta asfáltica (R1)*

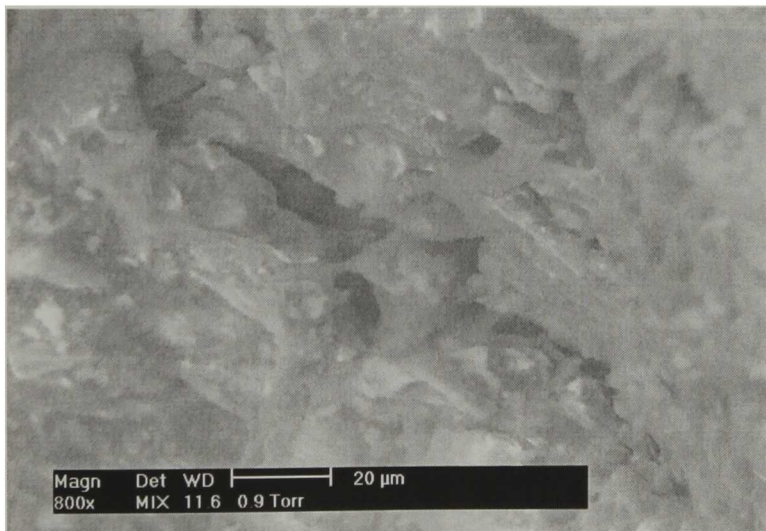


*Figura III.2.6.2. Formación de “hilos” para el cuarto año de servicio de la carpeta asfáltica (R4)*



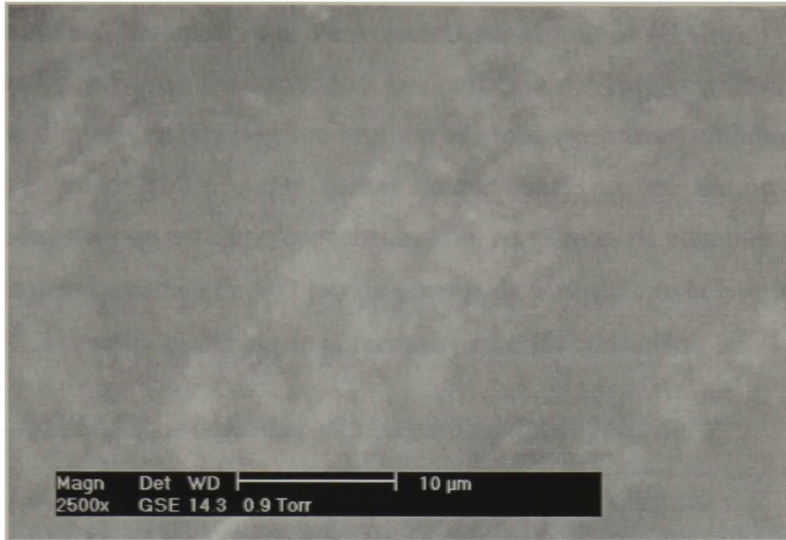
Conforme transcurre el tiempo de servicio de la carpeta asfáltica, el contenido de “hilos” se incrementa (ver figura III.2.6.3) hasta llegar el momento en que la presencia de éstos, es suficiente para que al someterse a una carga mínima, el cemento asfáltico tenga una fractura puntual (ver figura III.2.6.4) y por ende se da la falla por envejecimiento.

*Figura III.2.6.3. Microestructura para el quinto año de servicio de la carpeta asfáltica (R5)*



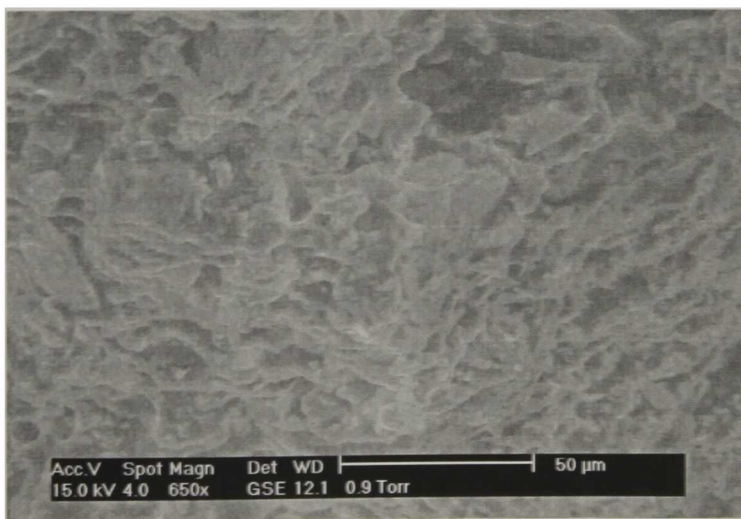


*Figura III.2.6.4. Fractura puntual del cemento asfáltico*



En contraste, en la microestructura de la serie simulado (S1 a S9), se observa que para cualquier condición (T y t) de prueba, el cemento asfáltico presenta una fractura por área y nunca se llega a la formación de los “hilos”, como se muestra en la figura III.2.6.5. y que se refleja en la diferencia entre los valores predichos por el modelo y los reales (ver figura III.2.4.1)

*Figura III.2.6.5. Microestructura típica para cualquier temperatura y tiempo de la serie (S1 a S9)*



### III.3. Modelación del envejecimiento del cemento asfáltico

#### III.3.1. Cemento asfáltico patrón con envejecimiento simulado (CAPS)

El cemento asfáltico patrón fue sometido a la simulación del envejecimiento acelerado en las mismas condiciones de tiempo y temperatura que los especímenes cilíndricos de mezcla asfáltica del capítulo III.2.3.3, que fueron determinadas por un diseño experimental factorial  $3^2$ , colocados en un horno convencional, en recipientes de aluminio formando una película de cemento asfáltico de 900  $\mu\text{m}$  de espesor de acuerdo con la norma ASTM D 6. La tabla III.3.1.1 muestra el cambio en porcentaje para cada condición.

Tabla III.3.1.1. Pérdidas de cemento asfáltico para un diseño factorial  $3^2$

Serie PS	T (°C)	t (días)	PC (%)
CAPS1	60	24	0.00
CAPS2	60	36	0.00
CAPS3	60	48	0.00
CAPS4	80	24	0.14
CAPS5	80	36	0.15
CAPS6	80	48	0.17
CAPS7	100	24	0.41
CAPS8	100	36	0.43
CAPS9	100	48	0.48

Donde: CAPS significa cemento asfáltico patrón simulado, PC significa pérdida por calentamiento.

Se observa que la pérdida de material por calentamiento tiene mayor dependencia de la temperatura que del tiempo, el porcentaje de pérdida por calentamiento máximo permitido es 1.1 %, por lo que este cemento asfáltico es adecuado para elaborar mezclas asfálticas.

#### III.3.2. Cemento asfáltico recuperado (CAR)

La extracción del cemento asfáltico de las muestras de la mezcla asfáltica se realizó de acuerdo con la norma ASTM D 5404, ya que se obtiene un cemento asfáltico recuperado (CAR) que no presenta cambios con respecto a cuando se encontraba formando la mezcla asfáltica. Los especímenes cilíndricos de la serie RS y los corazones con envejecimiento real de las series RR fueron destruidos sobre una superficie metálica limpia por medio de golpes con un martillo.

A las mezclas resultantes de cada miembro de la serie RS y RR, se les colocó en un recipiente y se les agregó cloruro de metileno hasta cubrir las completamente, se colocó bajo una campana de extracción y se dejó un tiempo de 30 minutos para permitir que el reactivo separara el cemento asfáltico del agregado pétreo. Cuando el agregado pétreo se observó limpio de cemento asfáltico se hizo pasar por un tamiz para retenerlo y obtener la solución de cemento asfáltico-cloruro de metileno.

*Tabla III.3.2.1. Cantidad de cemento asfáltico recuperado (CAR)*

Serie RS	Mezcla Asfáltica (g)	Cantidad recuperada (g)
CARS1	3600	120
CARS2	3600	120
CARS3	3600	120
CARS4	3600	120
CARS5	3600	120
CARS6	3600	120
CARS7	3600	120
CARS8	3600	120
CARS9	3600	120
Serie RR		
CARR1	1800	60
CARR2	1800	60
CARR3	1800	60
CARR4	1800	60
CARR5	1800	60

Donde: CAR significa cemento asfáltico recuperado, S significa Simulado y R significa real. CARS1 es el cemento asfáltico recuperado de la condición de simulación para tiempo y temperatura no. 1.

La solución fue colocada en un matraz de bola de 500 mL de capacidad, se instaló el sistema de evaporación como lo indica la norma ASTM D 5404, a saber; inicialmente el baño de aceite a 140 °C, 5.3 KPa de vacío, 500 mL/min de gas nitrógeno a 40 rpm. Cuando visualmente no se observaba condensación de cloruro de metileno, se cambiaron las condiciones por 15 minutos a 80 KPa de vacío, 600 mL/min de gas nitrógeno y 45 rpm. Finalmente se colocó el matraz de bola en un horno convencional a 165 °C para poder vaciar el cemento asfáltico a un recipiente para posteriormente realizar las pruebas necesarias para la caracterización y modelación del envejecimiento, la cantidad de CAR se muestra en la tabla III.3.2.1.

### III.3.3. Propiedades reológicas del cemento asfáltico

A los CA de la serie RS, RR y PS se colocaron en moldes de aluminio para realizar pruebas de adherencia, dureza y penetración. La adherencia y dureza se midieron en un Texturometro TAX-T2 a 25 °C, y la penetración en el equipo citado en la norma ASTM D 5 a 25 °C. Existen otras pruebas convencionales que se le hacen la cemento asfáltico para caracterizarlo (ver III.1), pero en este estudio no se realizaron, ya que en todas éstas se necesita calentar a los CA, y consecuentemente, el calor puede alterar el contenido de las FC y de los C=O.

Tabla III.3.3.1. Resultado de las propiedades reológicas de los CAR

Nombre	Adherencia (kg)	Dureza (kg)	Penetración (dmm)
CA	0.38	0.54	60
CARS1	0.32	0.60	60
CARS2	0.27	0.67	50
CARS3	0.23	0.72	43
CARS4	0.27	0.65	50
CARS5	0.23	0.70	45
CARS6	0.20	0.80	40
CARS7	0.25	0.71	45
CARS8	0.20	0.80	40
CARS9	0.15	0.90	35
CARR1	0.38	0.55	55
CARR2	0.35	0.63	50
CARR3	0.25	0.71	40
CARR4	0.20	0.80	35
CARR5	0.20	0.91	30
CAPS1	0.37	0.55	60
CAPS2	0.36	0.60	58
CAPS3	0.35	0.64	55
CAPS4	0.36	0.69	52
CAPS5	0.35	0.72	48
CAPS6	0.34	0.75	46
CAPS7	0.35	0.78	43
CAPS8	0.34	0.81	41
CAPS9	0.33	0.83	40

Donde: Los valores presentados son el promedio de tres determinaciones, dmm significa décimas de milímetro.

La prueba de penetración (ASTM D 5) para 100 g, 5 segundos a 25 °C es una medida indirecta de la viscosidad del cemento asfáltico, para valores altos de penetración, en



décimas de milímetro, se tiene valores bajos de viscosidad y, viceversa. Lee en 1968 extrajo cemento asfáltico de especímenes cilíndricos tipo Marshall envejecidos a 65 °C en un horno convencional y en carreteras del estado de Texas (ver I.2), el comportamiento de las propiedades reológicas de esta investigación y los resultados de Lee se muestran en la figura III.3.3.1 y III.3.3.2 para la simulación y el real respectivamente.

Figura III.3.3.1. Comparación del cambio en la penetración ( $\Delta P$ ) en muestras simuladas

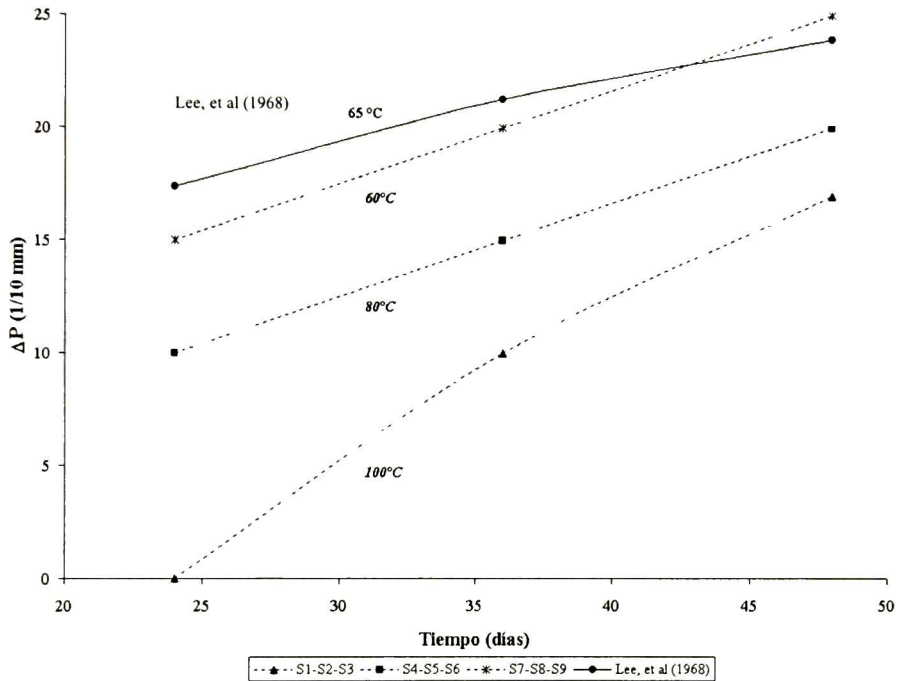
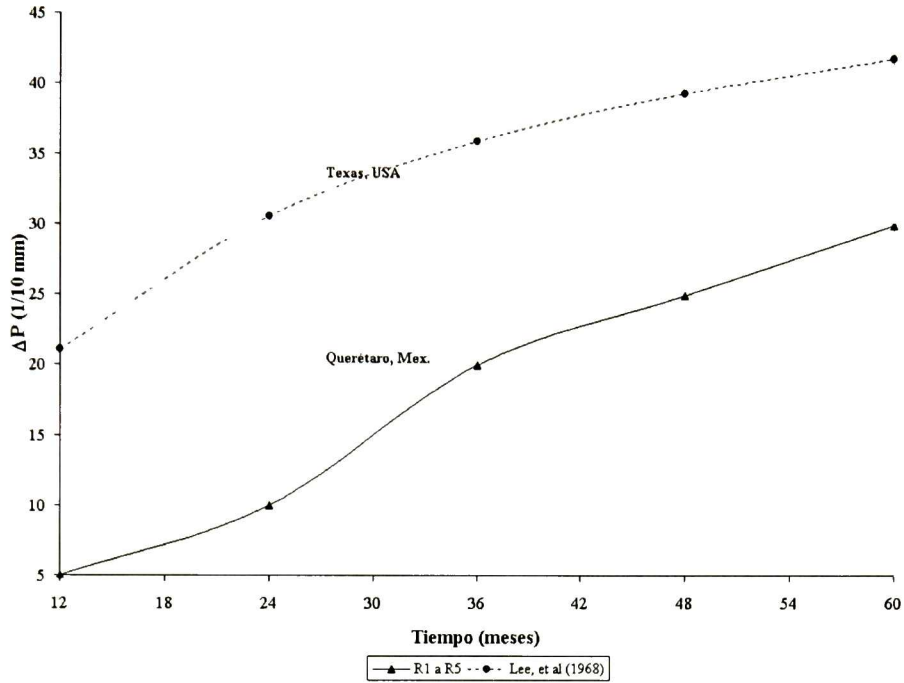


Figura III.3.3.2. Comparación del cambio en la penetración ( $\Delta P$ ) en muestras reales



En el eje de las abscisas se consigna el tiempo de envejecimiento real en meses y en días para el simulado, en el eje de las ordenadas se consigna el cambio en la penetración, como  $\Delta P = P_i - P_f$ , donde  $P_i$  es el valor de la penetración para la muestra de referencia y  $P_f$  es el valor de la penetración de las muestras de las series RS y RR. Se debe considerar que las muestras de referencia para esta investigación y para la de Lee, tenían valores iniciales de penetración diferentes por ser climas distintos y que los datos reportados por Lee fueron el cambio en la penetración. Se observa en las graficas que la tendencia de ( $\Delta P$ ) para las muestras simuladas y reales son semejantes, entonces el procedimiento de simulación empleado en esta investigación fue el adecuado. El cemento asfáltico tiene valores menores de penetración y consecuentemente valores mayores de viscosidad conforme se envejecen.

Como el cemento asfáltico es un adhesivo natural, es importante determinar el cambio en la dureza y en la adherencia del cemento asfáltico con el agregado pétreo, mientras éste se envejece. El comportamiento del incremento de la dureza y la adherencia se muestran en la figura III.3.3.3, III.3.3.4 y III.3.3.5 para los CARS, CAPS y CARR respectivamente.

Figura III.3.3.3. Incremento de la dureza y la adherencia para CARS

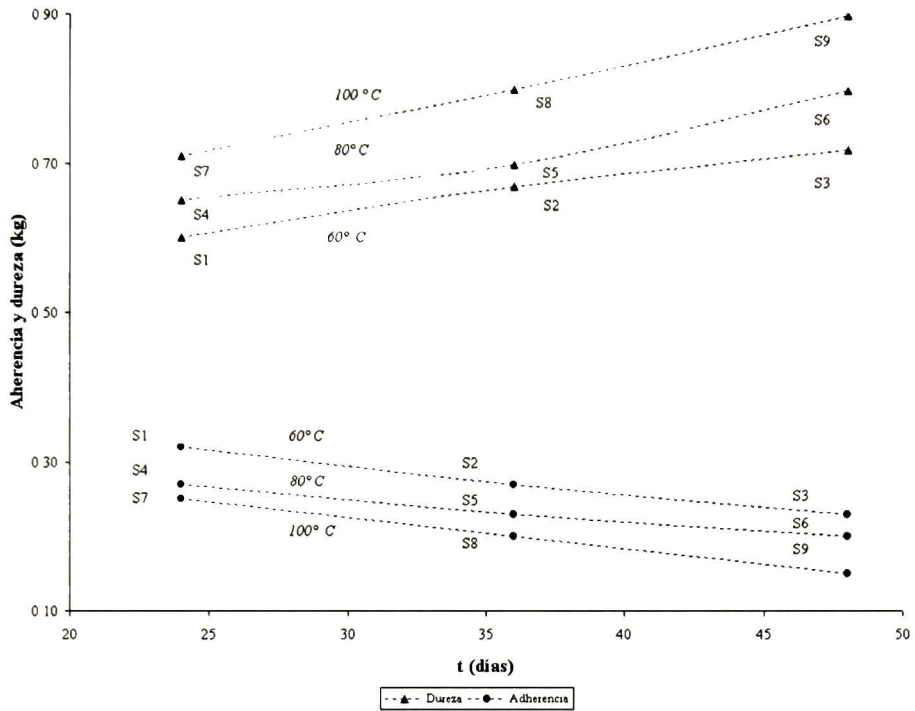


Figura III.3.3.4. Incremento en la dureza y la adherencia para CAPS

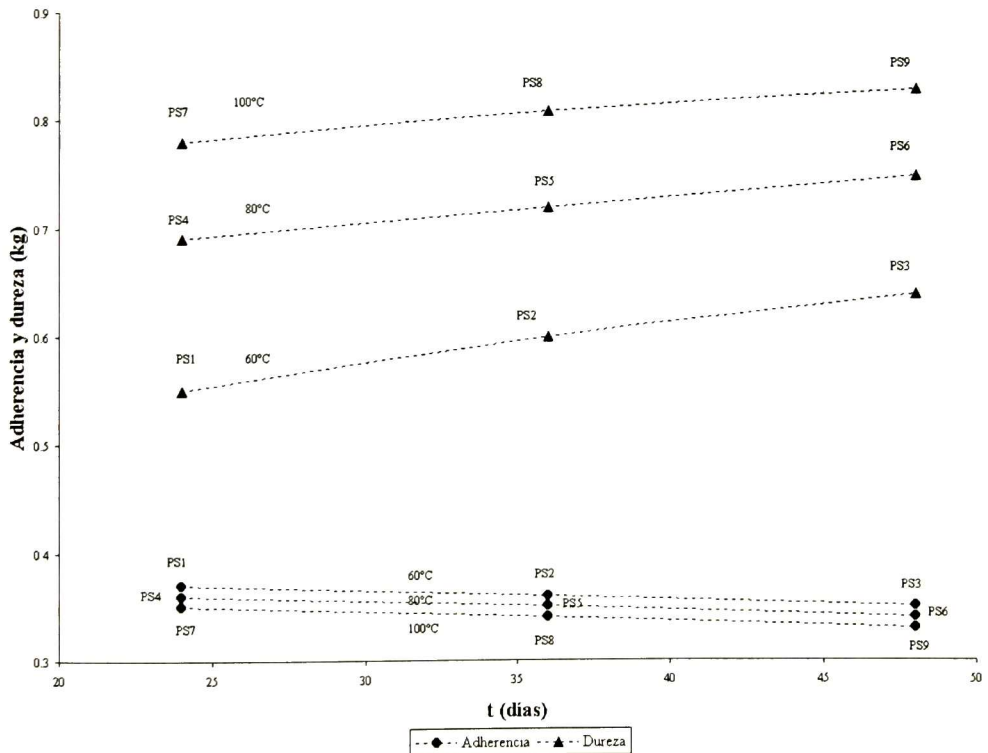
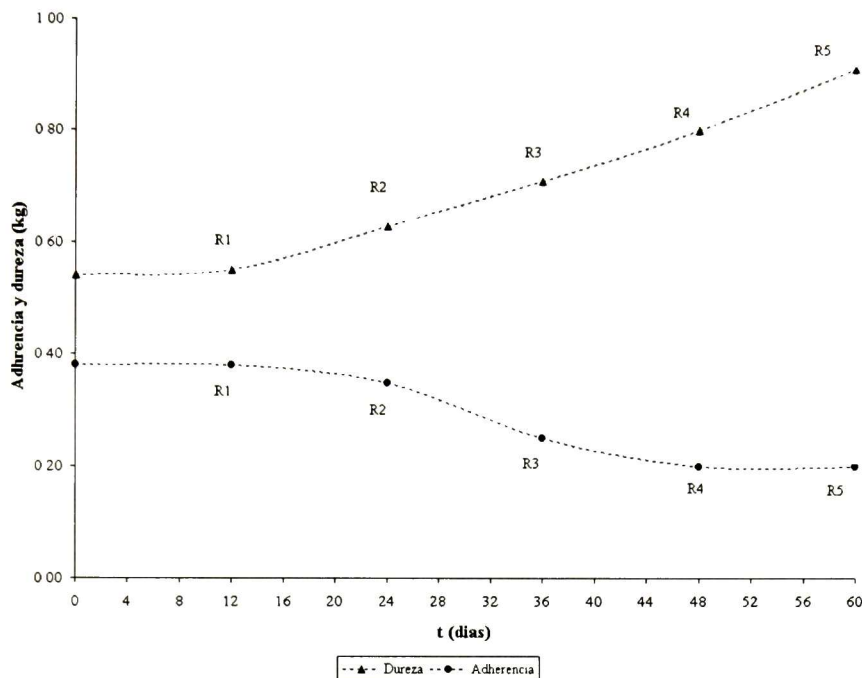


Figura III.3.3.5. Incremento en la dureza y la adherencia para CARR



En el eje de las abscisas se consigna el tiempo de envejecimiento real en meses y en días para el simulado, en el eje de las ordenadas se consigna el incremento en la dureza y la adherencia en kilogramos. En la figura III.3.3.3. se puede observar que la adherencia tiende a disminuir y la dureza a incrementarse conforme transcurre el tiempo de tratamiento, en contraste, en la figura III.3.3.5 se observa que la adherencia tiende a disminuir, pero tiene un valor mínimo donde se estabiliza, y la dureza sigue incrementándose hasta que posiblemente se estabilice en un valor máximo. Las series simuladas no presentaron un valor máximo y mínimo de las propiedades reológicas del material en donde se estabilizan. De la figura III.3.3.5 se observa que la adherencia tiende a un valor mínimo a los 60 meses, en contraste la dureza alcanza su máximo valor, evaluando la tendencia de los datos, hasta los 100 meses. De la figura III.3.3.4. se observa que los CAPS se vuelven más cohesivos para condiciones de tiempo y temperatura más severas, en contraste su adherencia no se ve modificada.



Para determinar el efecto de las propiedades reológicas del cemento asfáltico sobre las mecánicas de la mezcla asfáltica se pueden considerar los cambios de dichas propiedades durante el tiempo, para la serie RR.

Tabla III.3.3.2. Cambio en las propiedades mecánicas y reológicas

Tiempo (mes)	$\Delta L$	$\Delta F$	$\Delta A$	$\Delta C$
0	0	2.30	0.00	0.00
12	312	2.39	0.00	0.01
24	602	2.49	0.03	0.09
36	857	2.56	0.13	0.17
48	1120	2.57	0.18	0.26
60	1325	2.55	0.18	0.37

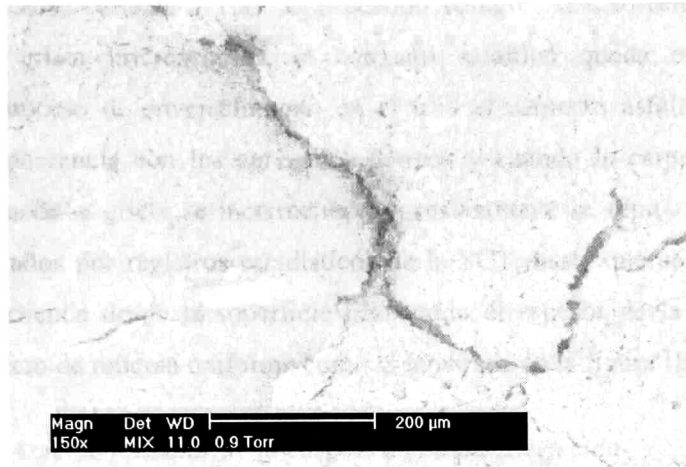
Donde  $\Delta L$  es el cambio en la resistencia a la carga,  $\Delta F$  es el cambio al flujo copiadas de la tabla III.2.5.1 y III.2.5.2. respectivamente.  $\Delta A$  es el cambio en la adherencia y  $\Delta C$  es el cambio en la dureza calculadas de la tabla III.3.2.1 como  $\Delta A (o C) = A(o C)_i - A(o C)_f$ , donde  $A(o C)_i$  es el valor de la adherencia(o dureza) para la muestra de referencia y  $A(o C)_f$  es el valor de la adherencia(o dureza) de la muestras con envejecimiento real. Los datos de la tabla III.3.3.2 se ajustaron por regresión de mínimos cuadrados a una línea recta. Las ecuaciones resultantes del ajuste se muestran en la tabla III.3.3.3.

Tabla III.3.3.3. Ecuaciones resultantes del ajuste

Propiedad independiente (y) =	m	Propiedad dependiente (x)	+ b	R <sup>2</sup>
$\Delta L$	5440	$\Delta A$	227	0.8945
$\Delta L$	3302	$\Delta C$	198	0.9362
$\Delta F$	0.9038	$\Delta A$	2.4251	0.8415
$\Delta F$	0.9592	$\Delta C$	2.3578	0.8347

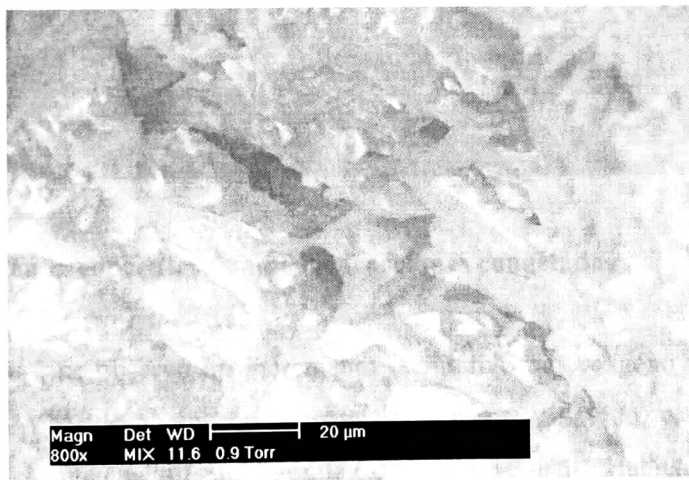
De la tabla anterior se observa que la resistencia a la carga es más “sensible” o dos veces más dependiente de la adherencia que de la dureza del cemento asfáltico y que la resistencia al flujo depende en la misma magnitud de la adherencia y de la dureza. Conforme pasa el tiempo de servicio de la carpeta asfáltica, el cemento asfáltico va perdiendo la propiedad de mantener ligados a los agregados pétreos (ver III.2.6), consecuentemente cuando es sometida a esfuerzo de compresión debido al paso de vehículos, los agregados pétreos se separan e inician una grieta microscópica como la mostrada en la figura III.3.3.6.

*Figura III.3.3.6. Formación de una grieta microscópica debida a la perdida de adherencia*



Dentro de la grieta microscópica el cemento asfáltico empieza a desprenderse del agregado pétreo en sitios localizados y permanece adherido a sitios preferenciales de alta área superficial (angulares o rugosos), e incrementa su fuerza de dureza intermolecular, donde los extremos se ven perfectamente adheridos al agregado pétreo, como se muestra en la figura III.3.3.7

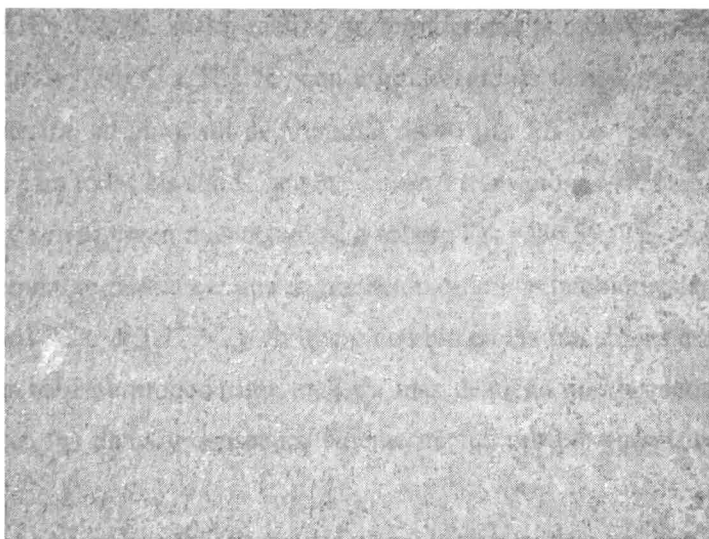
*Figura III.3.3.7. Sitios preferenciales de adherencia del cemento asfáltico*



Los hilos de cemento asfáltico están anclados al agregado pétreo por fuerzas intermoleculares tipo Van der Waals de baja energía, debido a las cargas superficiales del

agregado pétreo y del cemento asfáltico (ver III.1.1.2), los cuales son destruidos cuando se la mezcla asfáltica se calienta a 100 °C o cuando se agregan disolventes polares como  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . En la grieta microscópica, el cemento asfáltico queda expuesto e inicia nuevamente el proceso de envejecimiento en el cual el cemento asfáltico disminuye su propiedad de adherencia con los agregados pétreos y cuando la carpeta es sometida a carga, la abertura de la grieta se incrementa y sucesivamente se repite este proceso, que puede tomar 10 años por registros estadísticos de la SCT, hasta que se forma una grieta mayor que se extiende desde la superficie hasta todo el espesor de la carpeta asfáltica, dándole una aspecto de retícula uniforme como la mostrada en la figura III.3.2.8.

*Figura III.3.3.8. Aspecto reticular de la carpeta asfáltica envejecida*



#### **III.3.4. Cambio en la concentración de las fracciones congeladas**

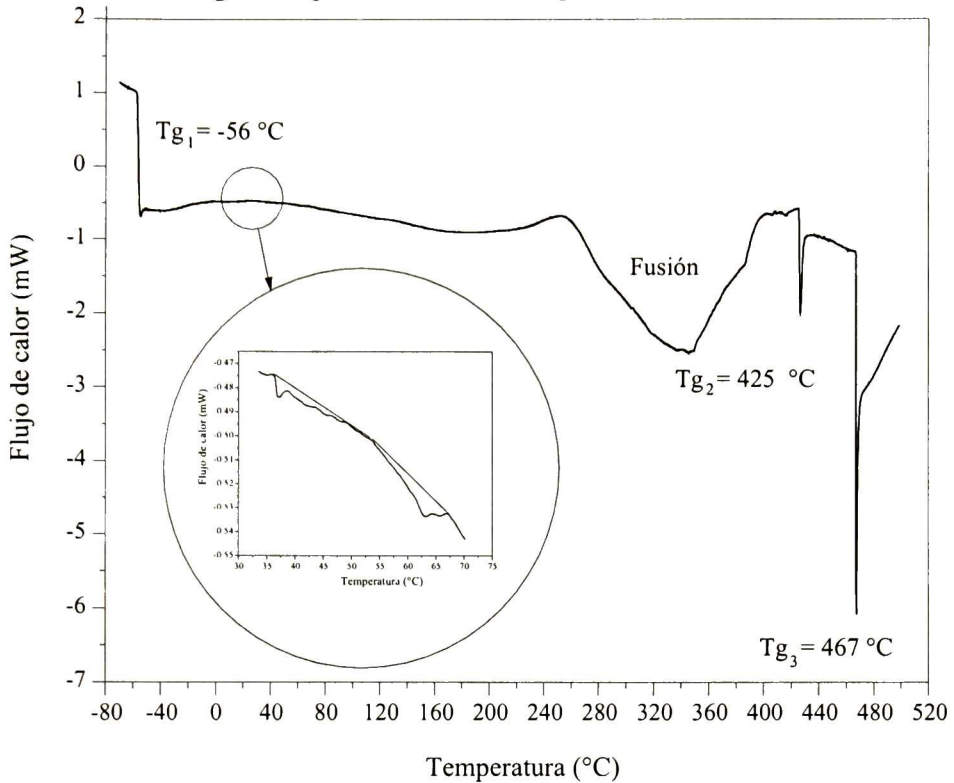
En el capítulo III.2 se observó un incremento cualitativo de oxígeno y la evaporación, determinado por VM, de algún componente del cemento asfáltico, el cual no se pudo conocer, para el envejecimiento simulado ni para real. Habiendo conocido el comportamiento macroscópico de la mezcla asfáltica, el hecho de identificar su comportamiento microscópico, se torna muy importante. Se han empleado técnicas de difracción de rayos X para medir cristalinidad del cemento asfáltico a temperatura de  $-0^{\circ}\text{C}$  a  $-70^{\circ}\text{C}$ , encontrando que todas las fracciones de solubilidad (asfaltenos, aromáticos

polares, aromáticos nafténicos y saturados) presentan cierto grado de cristalinidad, aunque mayoritariamente es un material amorfo asociado a las diferentes fracciones<sup>(62)</sup>. La técnica de calorimetría de barrido diferencial (DSC) ha sido ampliamente usada para la caracterización las propiedades térmicas y la fusión de las fracciones congeladas del cemento asfáltico con resultados muy precisos y reproducibles. Las fracciones cristalinas han sido relacionadas con las propiedades reológicas del cemento asfáltico<sup>(43)</sup>, además se ha establecido que las fracciones congeladas que se funden están conformadas por hidrocarburos de pesos moleculares bajos<sup>(44)</sup> (alrededor de 1200 Daltons) los cuales están presentes en las fracciones de aromáticos polares, aromáticos nafténicos y saturados.

Para tener un panorama general del comportamiento térmico de los cementos asfálticos, a los CARS, CARR y CAPS, se les realizó un termograma por calorimetría diferencial de barrido (DSC) desde  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , con un gradiente de temperatura de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$  con 1 mg de muestra, en un crisol de aluminio de  $40\text{ }\mu\text{L}$ . En los termogramas resultantes (figura III.3.4.1) para todas las series, se observaron 3 transiciones vítreas, las cuales no han sido reportadas y se requieren mas estudios, a saber;  $T_{g1} = -56.39$ ,  $T_{g2} = 425.71\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{g3} = 467.18\text{ }^{\circ}\text{C}$ , sin embargo podría ser una degradación química, también está presente un pico de fusión de  $116.5\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $403.37\text{ }^{\circ}\text{C}$  y un ligero cambio en las fracciones congeladas ( $-0^{\circ}\text{C}$  a  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), pero por haberse probado una muestra más pequeña que la recomendada se tuvo baja resolución en los datos y consecuentemente no fue posible cuantificar las fracciones congeladas.

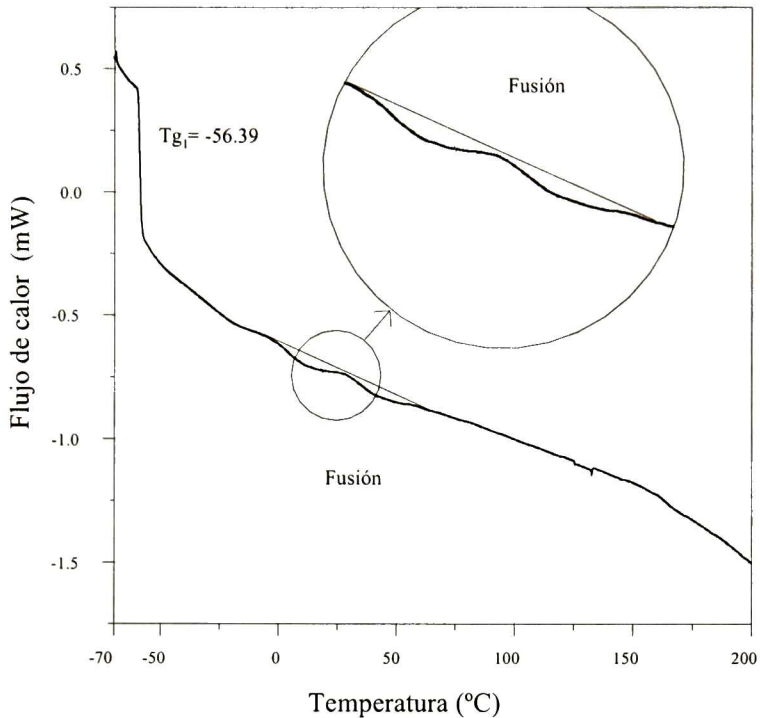


Figura III.3.4.1. Termograma típico de las series de prueba -70 a 500 °C



Tomando en cuenta que la primera transición vítrea ocurre en un intervalo de temperatura baja ( $-56\text{ °C}$ ) y que el cambio de concentración de FC se da en el intervalo de 0 a  $80\text{ °C}$ , además la temperatura media sobre la carpeta asfáltica en servicio es  $50\text{ °C}$  y en los especímenes cilíndricos tratados en el horno a  $100\text{ °C}$  como máximo. Un termograma a temperatura menor a  $200\text{ °C}$  es adecuado para cuantificar la concentración de FC, por lo que el intervalo de las nuevas corridas fue de  $-70$  a  $200\text{ °C}$ , con un gradiente de temperatura de  $5\text{ °C/minuto}$  y  $5\text{ mg}$  de muestra, en un crisol de aluminio de  $40\text{ }\mu\text{L}$ . En los termogramas resultantes (figura III.3.4.2) para todas las series (S1a S9, R1a R5 y PS1 a PS9) se observó la transición vítrea,  $T_{g1} = -56.39$  y un cambio más claro en el área de las fracciones congeladas con una buena resolución en los datos, que fue posible cuantificarlas.

Figura III.3.4.2. Termograma típico de las series de prueba -70 a 200 °C



Se observó que el área de los dos picos endotérmicos traslapados, conocidos como fracciones congeladas, disminuye para tiempos mayores de envejecimiento real o tratamiento más severos en el horno. Al tener una disminución en esta señal significa que algún componente del cemento asfáltico que forma la carpeta asfáltica, disminuye su concentración, por lo que se propuso una cinética de cambio de concentración de las fracciones congeladas [FC] para conocer la energía de activación, la velocidad de reacción y ponderar el tipo de mecanismo de la reacción.

Para la serie RS se puede plantear una cinética del cambio de concentración de las FC ( $[FC]/[FC]_0$ ) por efecto de la temperatura del tipo Arrhenius, los datos de [FC] se agruparon de acuerdo a la temperatura (T) y tiempos (t) de tratamiento térmico, como se muestra en la Tabla III.3.4.1. Para plantear la cinética se graficó el tiempo (t) en días contra el cambio de concentración ( $[FC]/[FC]_0$ ), se ajustó por regresión de mínimos cuadrados, se determinó k como la pendiente de la ecuación ajustada, se calculó  $\ln k$  y se graficó contra el inverso de la temperatura en grados Kelvin, los datos se muestran en la Tabla III.3.4.2. Para

la serie PS y RR no se pudo plantear una cinética de cambio de concentración de FC, ya que los PS no presentaron ningún cambio y los RR solo tenían datos para la temperatura ambiente de Querétaro,  $T = 20^{\circ}\text{C}$ .

*Tabla III.3.4.1. Cambio de concentración del cemento asfáltico*

Serie	T ( $^{\circ}\text{C}$ )	t (días)	[FC]	[FC]/[FC] <sub>o</sub>
CA	Ambiente	0	[A] <sub>o</sub> = 0.5325	
S1	60	24	0.5315	0.9981
S2	60	36	0.5305	0.9962
S3	60	48	0.5297	0.9947
S4	80	24	0.5305	0.9962
S5	80	36	0.5293	0.9940
S6	80	48	0.5280	0.9915
S7	100	24	0.5295	0.9944
S8	100	36	0.5282	0.9919
S9	100	48	0.5265	0.9887
		t (meses)		
R1	20	12	0.5305	0.9962
R2	20	24	0.5265	0.9887
R3	20	36	0.5215	0.9793
R4	20	48	0.5185	0.9737
R5	20	60	0.5132	0.9638
		t (días)		
CAPS1	60	24	0.5325	1.0000
CAPS2	60	36	0.5325	1.0000
CAPS3	60	48	0.5325	1.0000
CAPS4	80	24	0.5325	1.0000
CAPS5	80	36	0.5325	1.0000
CAPS6	80	48	0.5325	1.0000
CAPS7	100	24	0.5325	1.0000
CAPS8	100	36	0.5325	1.0000
CAPS9	100	48	0.5325	1.0000

Donde: T significa temperatura a la cual fueron tratados térmicamente, t significa tiempo de la duración del tratamiento y [FC] concentración de la fracción congeladas.

Tabla III.3.4.2. Datos para la cinética de cambio de concentración de la serie RS

Serie	T (°C)	t (días)	k	R <sup>2</sup>	ln k	1/T (1/°K)
S1	60	24	1.41E-04	0.9959	-8.86675	0.0030
S2	60	36				
S3	60	48				
S4	80	24	1.97E-04	0.9994	-8.53231	0.0028
S5	80	36				
S6	80	48				
S7	100	24	2.37E-04	0.9939	-8.86675	0.0027
S8	100	36				
S9	100	48				
R1	20	365	2.24E-05	0.9946	K=Ko	0.0034
R2	20	730				
R3	20	1095				
R4	20	1460				
R5	20	1825				

De la gráfica ln k y 1/T para las series S, se ajustó a una ecuación lineal por mínimos cuadrados, los resultados se muestran en la tabla III.3.4.3.

Tabla III.3.4.3. Energías de activación para [FC] de los RS

Ecuación	R <sup>2</sup>	-Ea/R °K	R J/°K-mol	Ea J/mol	Ea KJ/mol	Ea Kcal/mol
ln k = -1620.963 1/T - 3.982	0.9826	1620.963	8.314	13476.69	13.48	3.22

La energía de activación para esta reacción es de 13.48 KJ/mol que equivalen a 3.22 Kcal/mol, la ecuación para calcular la velocidad de reacción específica dependiente de la temperatura (T en °K) es:

$$\ln K = -3.9823 + \frac{-1621}{T}; R^2 = 0.9826 \dots \dots \dots (21)$$

$$K = 0.0186 e^{\frac{-1621}{T}} \text{ (día}^{-1}\text{)} \dots \dots \dots (22)$$

$$r_{FC} = 0.0186 e^{\frac{-1621}{T}} \frac{dFC}{dt} \text{ (mol/día)} \dots \dots \dots (23)$$

Para valores de energía de activación de 0 a 10 Kcal/mol, el mecanismo de reacción propuesto<sup>(61)</sup> es una difusión superficial, por lo que el fenómeno que se presenta al disminuir la concentración de las FC determinado en los termogramas es la *difusión de las Fracciones Congeladas (D<sub>FC-MA</sub>)* en mol/día, descrita por la ecuación 23.



Para los valores del cambio en la concentración de la FC de las series RR, se realizó la gráfica del tiempo en días contra  $[FC]/[FC]_0$ , donde se determinó la constante de reacción a  $T = 293.15 \text{ °K}$  ( $20^\circ\text{C}$ ), después se evaluó la constante de reacción para la misma temperatura en la ecuación 22, los resultados se muestran en la tabla III.3.4.4.

*Tabla III.3.4.4. Velocidad de reacción simulada y real*

Condición	T (°C)	T(K)	-Ea/T	exp(Ea/T)	K (mol/día)
Real	20	293.15			2.24E-05
Calculada	20	293.15	-5.5296	3.97E-03	7.38E-05

Donde se observa que  $K_{\text{calculada}} = 3 K_{\text{real}}$ , ósea, que la velocidad de difusión de las FC cuando fue tratado térmicamente en el horno es 3 veces más rápido que cuando se encuentra en servicio en el medio ambiente como constituyente de la carpeta asfáltica en servicio, lo cual coincide con 3 ciclos de 8 horas diarias a que esta expuesta al sol la carpeta asfáltica.

### **III.3.5. Oxidación de los CARS, CARR y CAPS**

De manera alterna a la difusión de las FC al medio ambiente, cierta cantidad de oxígeno es incorporado al cemento asfáltico, tal como se detectó de manera cualitativa en II.6.2, por lo que al cemento asfáltico de las series RS, RR y PS se les determinó la respuesta a la excitación vibracional por energía infrarroja mediante la transformada rápida de Fourier (FT-IR). La técnica de FT-IR ha sido empleada para monitorear el crecimiento de la señal en la banda del grupo carbonilo como una forma de conocer el envejecimiento. Se decidió emplear esta técnica para conocer, cuantificar, generar un modelo cinético y ponderar un mecanismo de la oxidación del cemento asfáltico asociada al envejecimiento.

Tabla III.3.5.1. Área del grupo carbonilo para las condiciones de envejecimiento

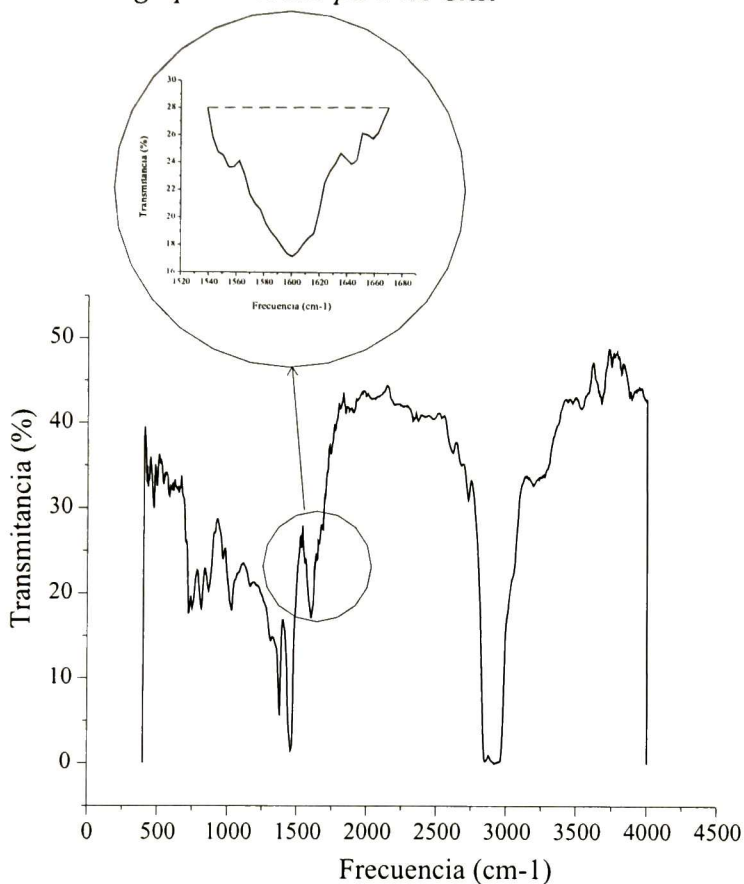
Serie	T	t (días)	[C=O]	[C=O]/[C=O] <sub>o</sub>
CA	Ambiente	0	[A] <sub>o</sub> = 744.58	
S1	60	24	761.86	1.0125
S2	60	36	765.48	1.0130
S3	60	48	770.56	1.0136
S4	80	24	764.12	1.0129
S5	80	36	770.12	1.0137
S6	80	48	775.36	1.0145
S7	100	24	786.10	1.0359
S8	100	36	793.35	1.0374
S9	100	48	802.25	1.0381
		t(meses)		
R1	20	12	762.23	1.0093
R2	20	24	775.36	1.0750
R3	20	36	786.35	1.1273
R4	20	48	794.15	1.1527
R5	20	60	810.25	1.2049
		t (días)		
CAPS1	60	24	753.86	1.0125
CAPS2	60	36	757.25	1.0170
CAPS3	60	48	759.72	1.0203
CAPS4	80	24	764.16	1.0263
CAPS5	80	36	767.75	1.0311
CAPS6	80	48	776.35	1.0427
CAPS7	100	24	781.31	1.0493
CAPS8	100	36	787.45	1.0576
CAPS9	100	48	795.95	1.0690

Donde: T significa temperatura a la cual fueron tratados térmicamente, t significa tiempo de la duración del tratamiento.

Para realizar el FT-IR a los CARS, CARR y CAPS en el modo de transmitancia, se depositó un gramo del CA en un sustrato de silicio puro que es transparente a la energía infrarroja, se colocó en un horno convencional a 120 °C inclinado con un ángulo de 30 grados durante media hora, para permitir que el asfalto formara una capa delgada, para una misma cantidad de CA, que permitiera realizar mediciones a través del sustrato y tener una determinación cuantitativa de la banda característica del grupo carbonilo. De los espectrogramas resultantes se observó un cambio en la señal de 1540 cm<sup>-1</sup> a 1670 cm<sup>-1</sup>, como se muestra en la figura III.3.5.1, la cual se identificó con la base de datos como el grupo carbonilo. Como éste grupo es el resultado de la oxidación de algunos componentes del cemento asfáltico, se planteó una cinética de oxidación considerando que la concentración de grupos carbonilos en el cemento asfáltico [C=O] cambia conforme cambia el área de la señal del pico en el espectrograma. Con la ayuda de un software

comercial se cuantificó el área sobre la curva, los datos resultantes se muestran en la tabla III.3.5.1.

Figura III.3.5.1. Señal del grupo carbonilo para los CAR



Para los CARS y CAPS se puede plantear una cinética del cambio de concentración por efecto de la temperatura del tipo Arrhenius, los datos se agruparon de acuerdo a la temperatura (T) y tiempo (t) de tratamiento térmico. Para plantear la cinética se graficó el tiempo (t) en días contra el cambio de concentración ( $[C=O]/[C=O]_0$ ), se ajustó por regresión de mínimos cuadrados, se determinó k como la pendiente de la ecuación ajustada, se calculó  $\ln k$  y se graficó contra el inverso de la temperatura en grados Kelvin. Se calculó

la cinética para los CAPS, los datos se muestran en la Tabla III.3.5.2, y después se hizo para los CARS y los CARR, los datos de muestran en la tabla III.3.5.4.

Tabla III.3.5.2. Datos para la cinética de oxidación para los CAPS

Serie	T (°C)	t (días)	K	R <sup>2</sup>	ln K	1/T (1/°K)
PS1	60	24	3.28E-04	0.9919	-8.02272	0.0030
PS2	60	36				
PS3	60	48				
PS4	80	24	6.82E-04	0.9467	-7.29026	0.0028
PS5	80	36				
PS6	80	48				
PS7	100	24	8.19E-04	0.9914	-7.10712	0.0027
PS8	100	36				
PS9	100	48				

De la grafica ln k y 1/T para la serie PS, se ajustó a una ecuación lineal por mínimos cuadrados, los resultados se muestran en la tabla III.3.5.3.

Tabla III.3.5.3. Energías de activación para los CAPS

Ecuación	R <sup>2</sup>	-Ea/R °K	R J/°K-mol	Ea J/mol	Ea KJ/mol	Ea Kcal/mol
ln k= -2874.748 1/T + 0.6844	0.9122	2874.748	8.314	23900.65	23.90	5.71

La energía de activación para esta reacción es de 23.90 KJ/mol que equivalen a 5.71 Kcal/mol, la ecuación para calcular la velocidad de reacción específica dependiente de la temperatura (T en °K) es:

$$\ln K = 0.6844 + \frac{-2875}{T} \quad R^2 = 0.9768 \dots \dots \dots (24)$$

$$K = 2 e^{\frac{-2875}{T}} \text{ (día}^{-1}\text{)} \dots \dots \dots (25)$$

$$r_{C=O} = 2 e^{\frac{-2875}{T}} \frac{d(C=O)}{dt} \text{ (mol/día)} \dots \dots \dots (26)$$

Para valores de energía de activación de 0 a 10 Kcal/mol, el mecanismo de reacción propuesto<sup>(61)</sup> es una difusión superficial, por lo que el fenómeno que se presenta al



incrementarse la concentración de grupos carbonilos detectada en los termogramas es la difusión del oxígeno al cemento asfáltico ( $D_{O_2-CA}$ ) en mol/día, descrita por la ecuación 26.

Tabla III.3.5.4. Datos para la cinética de oxidación para los CARS

Serie	T (°C)	t (días)	K	R <sup>2</sup>	ln K	1/T (1/°K)
S1	60	24	4.81E-05	0.9971	-9.94170	0.0030
S2	60	36				
S3	60	48				
S4	80	24	6.66E-05	0.9999	-9.61692	0.0028
S5	80	36				
S6	80	48				
S7	100	24	9.18E-05	0.9517	-9.29618	0.0027
S8	100	36				
S9	100	48				
R1	20	365	1.07E-05	0.9807	K=Ko	0.0034
R2	20	730				
R3	20	1095				
R4	20	1460				
R5	20	1825				

De la gráfica ln k y 1/T para las series S, se ajustó a una ecuación lineal por mínimos cuadrados, los resultados se muestran en la tabla III.3.5.5.

Tabla III.3.5.5. Energías de activación para los CARS

Ecuación	R <sup>2</sup>	-Ea/R °K	R J/°K-mol	Ea J/mol	Ea KJ/mol	Ea Kcal/mol
ln k = -2004.285 1/T - 3.931	0.9992	2004.285	8.314	16664.62	16.66	3.98

La energía de activación para esta reacción es de 16.66 KJ/mol que equivalen a 3.98 Kcal/mol, la ecuación para calcular la velocidad de reacción específica dependiente de la temperatura (T en °K) es:

$$\ln K = -3.9306 + \frac{-2004}{T} \quad R^2 = 0.9992 \dots \dots \dots (27)$$

$$K = 0.0196 e^{\frac{-2004}{T}} \text{ (día}^{-1}\text{)} \dots \dots \dots (28)$$

$$r_{C=O} = 0.0196 e^{\frac{-2004}{T}} \frac{d(C=O)}{dt} \text{ (mol/día)} \dots \dots \dots (29)$$

Para valores de energía de activación de 0 a 10 Kcal/mol, el mecanismo de reacción propuesto<sup>22</sup> es una difusión superficial, por lo que el fenómeno que se presenta al incrementarse la concentración de grupos carbonilos detectada en los termogramas es la difusión del oxígeno al cemento asfáltico de la mezcla asfáltica (D<sub>OX-CAMA</sub>) en mol día, descrita por la ecuación 29.

Para los valores del incremento en la concentración del grupo carbonilo de la serie RR, se realizó la gráfica del tiempo en días contra [C=O]/[C=O]<sub>0</sub>, donde se determinó la constante de reacción a T = 293.15 °K (20°C), después se evaluó la constante de reacción para la misma temperatura en la ecuación 28, los resultados se muestran en la tabla III.3.5.6.

Tabla III.3.5.6. Velocidad de reacción simulada y real

Condición	T (°C)	T (K)	-Ea/T	exp(-Ea/T)	K (mol día)
D <sub>OX-CAMA</sub> Real	20	293.15			1.07E-05
D <sub>FC-MA</sub> Calculada	20	293.15	-6.8361	1.07E-03	2.11E-05
D <sub>OX-CA</sub> Calculada	20	293.15	-9.8073	5.50E-05	1.10E-04

Donde se observa que  $K_{\text{calculada}} = 2 K_{\text{real}}$ , ósea, que la velocidad de oxidación del cemento asfáltico que fue tratado térmicamente en el horno es 2 veces más rápido que cuando se encuentra en servicio en el medio ambiente como constituyente de la carpeta asfáltica en servicio.

La energía de difusión de las fracciones congeladas al medio ambiente, D<sub>FC-MA</sub> de Ea = 3.22 Kcal/mol y la energía de difusión de oxígeno al cemento asfáltico de la mezcla asfáltica, D<sub>OX-CAMA</sub> de Ea = 3.98 Kcal/mol, se observa que la carpeta asfáltica tiene la misma capacidad para evaporarse que para oxidarse. La energía de difusión del oxígeno al cemento asfáltico, Ea = 5.71 Kcal/mol, se observa que es 1.5 veces mayor que la Ea = 3.98 Kcal/mol, por lo que el agregado pétreo promueve la oxidación del cemento asfáltico.

Las constantes de reacción  $K\text{-D}_{\text{FC-MA}} = 7.38\text{E-}05$  y  $K\text{-D}_{\text{OX-CAMA}} = 2.11\text{E-}05$  para el caso simulado y  $K\text{-D}_{\text{FC-MA}} = 2.24\text{E-}05$  y  $K\text{-D}_{\text{OX-CAMA}} = 1.07\text{E-}05$  para el caso real indican que el cemento asfáltico tiene mayor facilidad para difundirse al medio ambiente que para oxidarse mientras se envejece en forma simulada o real dentro de la mezcla asfáltica. En

contraste la constante de reacción del cemento asfáltico  $K-D_{OX-CA} = 1.10E-04$  y  $K-D_{FC-MA} = 0$ , indican que tiene mayor facilidad para oxidarse que para difundirse al medio ambiente y que se oxida más cuando está conformando la mezcla asfáltica.

Para relacionar la respuesta macroscópica de la volatilización del material (VM) con la respuesta microscópica  $D_{CA-MA}$  y  $D_{OX-CA}$  se graficaron los valores del cambio en el peso determinado en las muestras recuperadas de carpeta asfáltica contra el tiempo de envejecimiento en días, se determinaron las pendientes de las gráficas, ya que representan la velocidad con la cual algún material se sale. Los resultados se muestran en la tabla III.3.5.7.

*Tabla III.3.5.7. Constante de reacción simulada, real y VM*

t (años)	t (días)	T(°K)	Pendiente	K $D_{CA-MA}$	K $D_{OX-CA}$
0	0	293.15			
1	365	293.15	2.71 E-02	Simulado	Simulado
2	730	293.15	2.25 E-02	7.38E-05	2.11E-05
3	1095	293.15	1.72 E-02		
4	1460	293.15	1.24 E-02	Real	Real
5	1825	293.15	7.6 E-03	2.24E-05	1.07E-05
6	2190	293.15	7.6 E-03		

Como se observa en la gráfica III.2.4.3, la ecuación que describe la volatilización de material es de segundo grado dependiente del tiempo y de la temperatura por lo que se tiene una pendiente para cada dos coordenadas. Se observa que la pérdida de material en peso se estabiliza hasta el quinto año después de haber sido construida la carpeta asfáltica, el valor de la velocidad de pérdida macroscópica de material es dos ordenes de magnitud mayor que las determinadas por las cinéticas de difusión, por lo que el cambio de peso determinado en los especímenes cilíndricos podría estar asociado a otros procesos de pérdida de material como puede ser la consolidación de carpeta asfáltica por el paso de los vehículos, el arrastre de material por medios mecánicos como agua y fricción de las llantas, y por infiltración de minerales desde la base hidráulica a la carpeta asfáltica y evidentemente a los procesos de difusión de las FC y de difusión de oxígeno hacia el cemento asfáltico.

### **III.3.6. Componentes del cemento asfáltico involucrados en el envejecimiento**

Para conocer los componentes que están asociados a la difusión de materia, debemos considerar el modelo micelar del cemento asfáltico, ya que no se le puede escindir en los



elementos químicos. Las series de prueba RS y RR fueron separadas en sus cuatro fracciones de solubilidad de acuerdo con la norma ASTM D 4124. La serie PS se omitió por que no presento difusión de las fracciones congeladas.

Considerando que el promedio del contenido de asfaltenos es de 10 %, y atendiendo a la recomendación de la norma, 5 g de cemento asfáltico fueron disueltos en 200 mL n-Heptano en un matraz Erlenmeyer de 500 mL de capacidad, se calentó a 100 °C durante ½ hora con agitación magnética lenta a reflujo, se dejó enfriar y se le colocó un tapón de hule, se dejó reposar 12 horas. Como después del tiempo de reposo, se observó la precipitación de los asfaltenos, la solución fue filtrada por medio de un tamiz de papel a través de crisol Goodch, con lo que se separaron los asfaltenos y los maltenos (petrolenos) según el modelo micelar expuesto en el capítulo de los antecedentes. Los asfaltenos fueron retenidos en el filtro de papel y posteriormente fue secado en un horno a 104 °C hasta peso constante. La solución de maltenos y n-C<sub>7</sub> fueron concentrados hasta 20 mL en un matraz Erlenmeyer de 100 mL de capacidad por destilación del n-C<sub>7</sub>. La solución n-C<sub>7</sub>-petrolenos fue vaciada lentamente por la pared en una columna cromatografía de alumina calcinada F-20 previamente ensamblada como lo indica la norma y humedecida con 20 mL de n-C<sub>7</sub>, después se adicionaron 100 mL del primer reactivo de separación (n-C<sub>7</sub>), se reguló el flujo de la columna a de 2 mL/minuto para recuperar la fracción de saturados (de color amarillo), después se adicionaron 10 mL de una mezcla de metanol y tolueno al 50 % para recuperar los fracción de Aromáticos Nafténicos (de color amarillo a rojo ocre) y finalmente se adicionaron 200 mL tricloroetileno para recuperar la fracción Aromáticos Polares (de color negro). Las fracciones fueron recuperadas en vasos de precipitados al final de la columna, para después separar el solvente por medio de destilación y recuperar la fracción de solubilidad para realizarle las pruebas correspondientes.

Las fracciones por solubilidad del cemento asfáltico que se obtuvieron fueron Asfaltenos (As), Saturados (Sa), Aromáticos Nafténicos (AN) y Aromáticos Polares (AP) en los porcentajes relativos que se muestran en las tablas III.3.6.1 a la III.3.6.3.



Tabla III.3.6.1. Fracciones recuperadas del cemento asfáltico (CA) patrón

Fracción	Reactivo	Solubilidad	Recuperado
		(%)	(%)
As	n-C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	0.00	11.0
PA	CH <sub>3</sub> -CCl <sub>3</sub>	100	36.8
NA	CH <sub>3</sub> OH/C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>3</sub> (50%)	100	39.9
Sa	n-C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	100	12.3

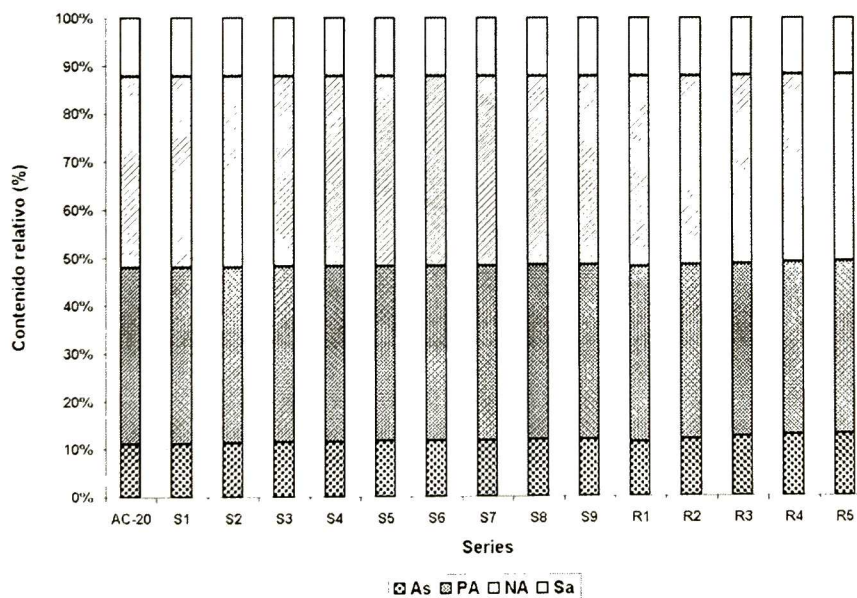
Tabla III.3.6.2. Fracciones recuperadas de la serie RS

Fracción	Recuperado (%)								
	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9
As	11.0	11.2	11.4	11.4	11.6	11.6	11.6	11.7	11.8
AP	36.8	36.7	36.6	36.6	36.5	36.5	36.5	36.5	36.4
AN	39.9	39.8	39.8	39.8	39.7	39.7	39.7	39.6	39.6
Sa	12.3	12.3	12.2	12.2	12.2	12.2	12.2	12.2	12.2

Tabla III.3.6.3. Fracciones recuperadas para la serie RR

Fracción	Recuperado (%)				
	R1	R2	R3	R4	R5
As	11.2	11.8	12.2	12.6	12.9
PA	36.7	36.5	36.3	36.1	36.0
NA	39.8	39.5	39.4	39.3	39.1
Sa	12.3	12.2	12.1	12.0	12.0

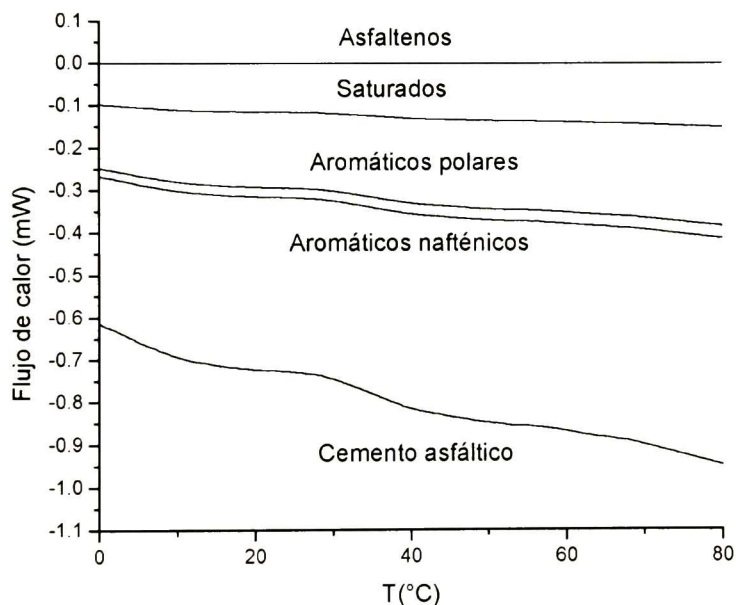
Figura III.3.6.1. Cambio en el contenido de As, PA, NA y Sa para los CARS, CARR y CA



En la figura III.3.6.1, se observa que el contenido de maltenos disminuye y los asfaltenos se incrementan conforme el cemento asfáltico se envejece. Es importante aclarar que esta prueba permite caracterizar el porcentaje relativo de las fracciones de solubilidad del CA, pero no determina el cambio de concentración de cada uno ellos, por lo que es necesario medirlo mediante las técnicas ya empleadas para el mismo fin en el apartado III.3.4 y III.3.5.

A las fracciones (tabla III.3.6.1 a la tabla III.3.6.3) de solubilidad de las series RS y RR, se les determinó las propiedades térmicas por medio de DSC de  $-70$  a  $200$  °C, con un gradiente de temperatura de  $5$  °C/minuto para  $5$  mg de muestra, en un crisol de aluminio de  $40$   $\mu$ L. Los termogramas típicos obtenidos del cemento asfáltico total y de sus componentes de solubilidad se muestran en la figura III.3.6.2.

Figura III.3.6.2. Termogramas para los componentes del cemento asfáltico  $-70$  a  $200$  °C



Como se observa en la figura anterior, las fracciones congeladas que cambian están presentes en las fracciones Aromáticos Nafténicos (AN), Aromático Polares (AP) y Saturados (Sa), lo que se conoce como maltenos o petrolenos. La  $Tg_1 = -56.39$  también está presente en los termogramas de las fracciones NA, PA y Sa, y se registra a la misma

temperatura que para el CA. Se nota que los asfaltenos no tienen influencia sobre fracciones congeladas, ni tampoco sobre la  $Tg_1$ .

La suma del contenido de fracciones congeladas para los AN, AP y Sa son iguales al contenido de las FC de todo el CA, ver tabla III.3.6.4, por lo que se puede decir en términos más específicos que la cinética de difusión de las fracciones congeladas determinada en III.3.4 corresponde a la difusión de fracción de los maltenos (AN, AP y Sa) del cemento asfáltico según el modelo micelar. Lo cual coincide con los resultados encontrados por Siddiqui<sup>(62)</sup> por medio de difracción de rayos X.

*Tabla III.3.6.4. Área de las fracciones congeladas para las condiciones de envejecimiento*

Serie	Contenido de [FC] para las fracciones de solubilidad				[FC]
	As	AP	AN	Sa	
CA					0.5325
S1	0	0.2151	0.2316	0.0848	0.5315
S2	0	0.2147	0.2311	0.0847	0.5305
S3	0	0.2144	0.2308	0.0845	0.5297
S4	0	0.2147	0.2311	0.0847	0.5305
S5	0	0.2142	0.2306	0.0845	0.5293
S6	0	0.2137	0.2300	0.0843	0.5280
S7	0	0.2143	0.2307	0.0845	0.5295
S8	0	0.2138	0.2301	0.0843	0.5282
S9	0	0.2131	0.2294	0.0840	0.5265
R1	0	0.2147	0.2311	0.0847	0.5305
R2	0	0.2131	0.2294	0.0840	0.5265
R3	0	0.2111	0.2272	0.0832	0.5215
R4	0	0.2098	0.2259	0.0828	0.5185
R5	0	0.2077	0.2236	0.0819	0.5132

A las fracciones de solubilidad (tabla III.3.6.1 a la tabla III.3.6.3) para las series RS y RR, se les determinó la respuesta a la excitación vibracional por energía infrarroja mediante la transformada rápida de Fourier (FT-IR). Para realizar el FT-IR a los CA de las series RS y RR en el modo de transmitancia, se depositó un gramo del CA en un portamuestras de silicio puro que es transparente a la energía infrarroja, se colocó en un horno convencional a 120 °C inclinado con un ángulo de 30 grados durante media hora, para permitir que el asfalto formara una capa delgada, para una misma cantidad de CA, que permitiera realizar mediciones a través del portamuestras y tener una determinación cuantitativa de la banda característica del grupo carbonilo. El diagrama típico para cada fracción y para el CA se muestra en figura III.3.6.3.



Figura III.3.6.3. Diagramas de FT-IR para los componentes del cemento asfáltico

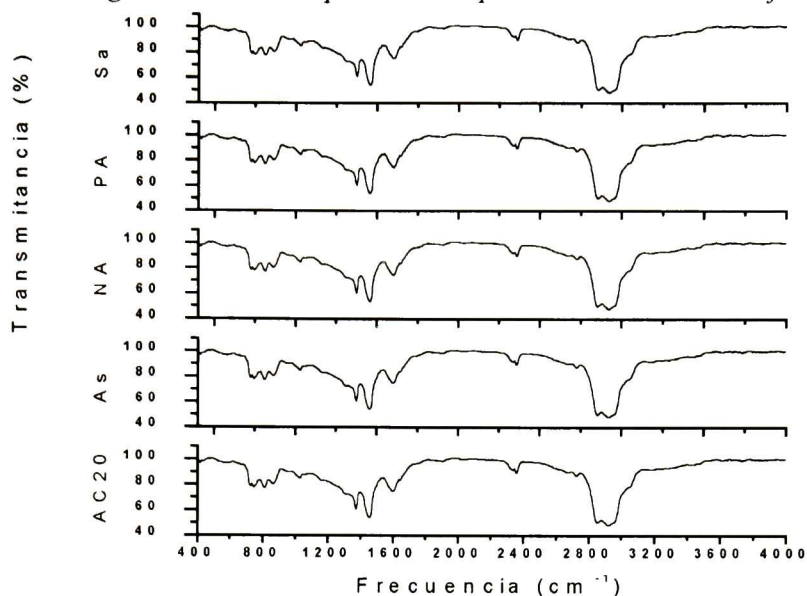


Tabla III.3.6.5. Área del grupo carbonilo para las condiciones de envejecimiento

Serie	Contenido de [C=O] para las fracciones				[C=O] Total
	As	AP	AN	Sa	
CA	744.58	744.58	744.58	744.58	744.58
S1	761.86	761.86	761.86	761.86	761.86
S2	765.48	765.48	765.48	765.48	765.48
S3	770.56	770.56	770.56	770.56	770.56
S4	764.12	764.12	764.12	764.12	764.12
S5	770.12	770.12	770.12	770.12	770.12
S6	775.36	775.36	775.36	775.36	775.36
S7	786.10	786.10	786.10	786.10	786.10
S8	793.35	793.35	793.35	793.35	793.35
S9	802.25	802.25	802.25	802.25	802.25
R1	762.23	762.23	762.23	762.23	762.23
R2	775.36	775.36	775.36	775.36	775.36
R3	786.35	786.35	786.35	786.35	786.35
R4	794.15	794.15	794.15	794.15	794.15
R5	810.25	810.25	810.25	810.25	810.25

De los espectros resultantes se observó que la señal de  $1540\text{ cm}^{-1}$  a  $1670\text{ cm}^{-1}$ , identificada como el grupo carbonilo, está presente con la misma intensidad en las cuatro fracciones. Los investigadores han demostrado que todas las fracciones del cemento asfáltico se oxidaban y que la respuesta de todas ellas es cuantitativamente igual a la respuesta de todo el cemento asfáltico<sup>(63)</sup>. Como las cuatro fracciones de solubilidad presentan la misma área sobre la curva en la señal de la banda correspondiente al grupo carbonilo evaluada por



medio de un programa comercial, ver tabla III.3.6.5, no se tienen los elementos para decir en términos más específicos si la cinética de difusión determinada en III.3.5 corresponde a la difusión de alguna fracción del cemento asfáltico. Como el grupo carbonilo es soluble en todos los reactivos empleados en la separación de las fracciones de cemento asfáltico (tabla III.3.61.1), es necesaria una técnica mejor de separación de estas fracciones<sup>(42)</sup>.

## OBSERVACIONES Y CONCLUSIONES

Con base a los resultados de esta investigación, se pueden hacer las siguientes observaciones y conclusiones:

1. Al aumentar el contenido de extracto neutro pesado (ENP), la dureza del asfalto tipo LD, disminuye y su adherencia se incrementa, con lo cual se pueden elaborar mezclas asfálticas menos frágiles y con mejores propiedades mecánicas. Además incrementa el contenido de fracciones congeladas (FC), las cuales tiene mayor influencia sobre la adherencia que el contenido de grupos carbonilos (C=O). Como el factor de cambio de las propiedades mecánicas de la mezcla asfáltica y reológicas del cemento asfáltico es más dependiente del factor de cambio de [FC] que del factor de cambio de [C=O], entonces el contenido de las fracciones congeladas, es la propiedad del cemento asfáltico de mayor importancia en el fenómeno de envejecimiento.
2. Como los modelos desarrollados para  $\Delta L$  y  $\Delta F$  presentan una diferencia de 18 y 20 % respectivamente comparados con los valores reales y éstas a su vez están relacionadas con las deficiencias de la construcción, el exceso de tránsito, es así como posiblemente los factores climáticos que no fueron considerados al inicio de esta investigación nos han llevado a errores de modelación, por lo anterior si se quiere disminuir esta diferencia o error de modelación se deben considerar los demás factores que fueron omitidos al plantear el diseño. En contraste, como el modelo para VM presentó una diferencia o error de modelación de 3 %, entonces el procedimiento de simulación del envejecimiento empleado en esta investigación es representativo de las condiciones de tiempo y temperatura reales, y la temperatura es el factor ambiental que tiene mayor efecto sobre la cantidad de material que se volatiliza en la mezcla asfáltica.
3. Cuando se determina cualitativamente el incremento de oxígeno en la mezcla asfáltica de las muestras cilíndricas con envejecimiento real y simulado, se observa que este parámetro es mayor en el exterior de la muestra que en el interior de la

misma, porque las muestras tienen alta densidad y el oxígeno se incorpora con mayor dificultad. También se observa que las muestras cilíndricas con envejecimiento simulado tienen hasta dos veces más contenido de oxígeno que las muestras con envejecimiento real, por lo anterior se puede concluir que el efecto combinado de la temperatura y el tiempo es un factor que además de volatilizar al cemento asfáltico (determinado por el modelo VM), favorece su oxidación.

4. Cuando la mezcla asfáltica se envejece en un horno convencional (estufa), el cemento asfáltico presenta una fractura por área. Este fenómeno es igual al observado en muestras de mezcla asfáltica con envejecimiento real para los primeros años. Después se observa una pérdida de adherencia del cemento asfáltico con el agregado pétreo en muestras de mezcla asfáltica sometida a condiciones reales, más aún se observa la formación de hilos que provocan una fractura puntual además de una caramelización o steric hardening. En el envejecimiento real la suma de los esfuerzos de ruptura para generar la fractura por área y puntal tiene un valor similar al esfuerzo de ruptura para generar la fractura por área en el envejecimiento simulado en edades menores y diferentes para edades mayores, de aquí se infiere que las propiedades mecánicas de las muestras cilíndricas con envejecimiento simulado tienen valores similares a aquellas muestras envejecidas en condiciones reales a edades tempranas, pero dichas propiedades empiezan a diferir a edades mayores de 36 meses, lo cual se refleja en la validación de los modelos.
5. Como el cambio en la penetración (DP) de las muestras del cemento asfáltico recuperado de las muestras cilíndricas tienden a incrementarse tanto para condiciones de temperatura y tiempo en el horno como para diversos tiempos de servicio y ésta propiedad tiende a estabilizarse en un máximo para muestras de cemento asfáltico en condiciones reales, ambos casos coinciden con lo reportado por Lee, et al (16), entonces se infiere que el tratamiento térmico que se les dio en la simulación del envejecimiento fue adecuado.
6. Como el porcentaje de pérdida por calentamiento del cemento asfáltico patrón simulado (CAPS) fue menor al 0.5 %, y no presenta cambios en la concentración de fracciones congeladas, entonces se concluye que la volatilización de material (VM)

está directamente relacionado con el cambio de concentración de las fracciones congeladas.

7. Como el cemento asfáltico patrón simulado no presentó cambios en la concentración de fracciones congeladas, pero si un cambio muy marcado en la concentración de grupos carbonilos con energías de activación relativamente altas, al ser comparadas éstas con las energías de activación del cemento asfáltico recuperado de las muestras cilíndricas con envejecimiento simulado, se puede concluir que el agregado pétreo promueve la oxidación y la evaporación del cemento asfáltico.
8. Si consideramos que el valor de la constante de reacción inicial ( $K_0$ ) para el modelo VM (macroscópico) es menor en dos ordenes de magnitud a la constante de difusión de las fracciones congeladas, entonces los cilindros extraídos de la carpeta asfáltica tienen influencia por otros factores que pueden ser: la consolidación, el arrastre de material y la infiltración de minerales por osmosis desde el subsuelo.
9. La suma de las fracciones congeladas (FC) de los hidrocarburos aromáticos-nafténicos (PM =1,045 daltons), aromáticos-polares (PM=1,309 daltons) y saturados (PM=1,217 daltons), es igual a la suma de todo el cemento asfáltico (CA), ya que los asfaltenos (PM=13,093 daltons) no presentaron contribución alguna. Si conforme el CA se envejece, las FC disminuyen, entonces se puede inferir que las FC que cambian de concentración están constituidas por compuestos aromáticos-nafténicos, aromáticos-polares y saturados.
10. La concentración de grupos carbonilos [C=O] en los hidrocarburos aromáticos-nafténicos, aromáticos-polares, saturados y asfaltenos, fue la misma como ha sido reportado por Peterson<sup>(63)</sup>, por lo que hasta ahora no se tienen elementos para puntualizar que componente del cemento asfáltico se oxida y resulta necesario una técnica mejor de separación de estas fracciones.



Entonces como descripción general se puede decir que el fenómeno de envejecimiento de la carpeta asfáltica sucede principalmente mediante dos mecanismos simultáneos, la difusión de las fracciones cristalizadas y la oxidación del cemento asfáltico. El asfalto (LD) tiene un bajo o nulo contenido de fracciones congeladas y un alto contenido de grupos carbonilos, pero cuando se le adiciona extracto neutro pesado, las fracciones congeladas se incrementan y consecuentemente se disminuye la dureza, se incrementa la adherencia y la penetración, solo así se pueden elaborar MA para construir carpetas asfálticas que son la superficie de rodamiento del 95 % de los caminos de México. Conforme pasa el tiempo de servicio de las carpetas asfálticas, éstas empiezan a difundir las fracciones congeladas e inicia la oxidación (formación de grupos carbonilos), consecuentemente la adherencia y la penetración bajan, y la dureza se incrementa, el cemento asfáltico se empieza a desprender del agregado pétreo, pero se mantiene unido a sitios preferenciales mediante la formación de “hilos”. Si el envejecimiento continúa, la adherencia sigue reduciéndose hasta que se presenta la fractura por área y la dureza sigue aumentándose y consecuentemente la formación “hilos” hasta que se presenta la fractura puntual, formándose una grieta microscópica, en la cual se repite el mismo proceso, hasta que la carpeta asfáltica falla por envejecimiento y tiene un aspecto reticular.

## PERSPECTIVAS

1. Realizar la modelación del envejecimiento de la carpeta asfáltica para otras materias primas (agregado pétreo y cemento asfáltico) y otros climas de regiones de todo el país con la finalidad de contar con varios modelos para evaluar el envejecimiento de los pavimentos asfálticos y asignar adecuadamente el presupuesto de conservación.
2. Mediante un análisis estadístico determinar el efecto de los demás factores ambientales, rayos UV, ozono, oxígeno, evapo-transpiración y precipitación, humedad relativa, clasificación de vehículos, carga máxima por eje, tránsito diario promedio anual y calidad de construcción que sí tienen influencia en las propiedades mecánicas de la carpeta asfáltica envejecida.
3. Preparar muestras de mezcla asfáltica con la morfología adecuada para hacer análisis químico por área y poder determinar el cambio cuantitativo de concentración de oxígeno en la mezcla asfáltica, plantear una cinética de reacción y compararla con la cinética de formación de los grupos carbonilos en el cemento asfáltico.
4. Evaluar el efecto de la consolidación, arrastre de material e infiltración de minerales en el modelo de volatilización de material (VM) para disminuir la diferencia que presenta con la cinética de difusión de las fracciones cristalizadas.
5. Determinar un polímero que pueda sustituir al extracto neutro pesado, que incremente el contenido de fracciones cristalizadas y disminuya la oxidación del asfalto (LD) y consecuentemente mejores propiedades reológicas del cemento asfáltico y de la mezcla asfáltica.
6. Refinar las fracciones de solubilidad (Asfaltenos, Saturados, Aromáticos-Nafténicos y Aromáticos polares) para que la respuesta en la señal del FT-IR sea adecuada y se pueda determinar cuál de éstas es la responsable del envejecimiento del cemento asfáltico.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Annual Book of ASTM Standards. Section Four. Construction. Volume 04.03. Roads and paving material; vehicle-pavement systems. ASTM. USA. 2000
2. Yoder and Witczak. Wheel loads and design factors. En: Principles of pavement design. Edition 2. John Wiley and Sons Inc. NY. USA. 1975. 3 a 23 pp.
3. Yoder and Witczak. Stresses in flexible pavement. En: Principles of pavement design. Edition 2. John Wiley and Sons Inc. NY. USA. 1975. 24 a 27 pp.
4. Yoder and Witczak. Bituminous surfaces. En: Principles of pavement design. Edition 2. John Wiley and Sons Inc. NY. USA. 1975. 384 a 403 pp.
5. <http://www.petrochemicals.atofina.com> (10/04/03)
6. <http://tigger.vic.edu/~mansoori/asphaltenemolecule.html> (04/05/03)
7. Dow A. W. Asphalt experiment at Washington. Engineering Record. Vol. 47. No. 18. 1903. 20-25 pp.
8. Nicholson V. A. Laboratory oxidation test for asphaltic bitumen. Proceeding Association of Asphalt Paving Technologist. Vol. 9. 1937. 208-214 pp.
9. Lang F.C. and Thomas T.W. Laboratory studies of asphalt cement. University of Minnesota. Engineering experiment station. Bull. 55. Vol. XLII. 1940.50-59 pp.
10. Shattuck C.L. Measurement of the resistance of oil asphalt (50 a 60 pen). Proceedings Association of Asphalt Paving Technologist. Vol. II. AAPT. USA. 1940. 186-203 pp.
11. Welborn and Pauls. Studies of hardening properties of asphaltic materials. Proceedings Association of Asphalt Paving Technologist. Vol. 21. AAPT. USA. 1952. 48-75 pp.
12. Griffin R.L., Miles T.K. and Penther C.J. Microfilm durability test for asphalt. Proceedings Association of Asphalt Paving Technologist. Vol. 24. AAPT. USA. 1955. 31-621 pp.
13. Taxler R.N. Relation between asphalt composition and hardening by volatilization and oxidation. Proceedings Association of Asphalt Paving Technologist. Vol.30. AAPT. USA. 1961. 359-377 pp.
14. Rostler. F.S. and White R.M. Composition and changes in composition of highway asphalt (85-10 pen). Proceedings Association of Asphalt Paving Technologist. Vol. 31. AAPT. USA. 1962. 35-89.
15. Hveem F.N., Zube E. And J. Skog. Proposed new test and specifications for paving grade asphalt. Proceedings Association of Asphalt Paving Technologist. Vol. 32. AAPT. USA. 1963. 247-327 pp.
16. Lee D.Y. Development of a laboratory durability test for asphalt. Highway research Board Record 231. HBR. USA. 1968. 34-49 pp.
17. Schmidt R.J. and Santucci. The effect of asphalt properties on the fatigue cracking of asphalt concrete on the Zacawigmore test project. Proceedings Association of Asphalt Paving Technologist. Vol. 38. 1969. 38-39 pp.
18. Corbett L.W. and Merz R.E. Asphalt binder hardening in the Michigan test road after 18 years of service. Transportation Research Record 554. Transportation Research Board. USA. 1975. 27-34 pp.



19. Benson P.E. Low temperature transverse cracking of asphalt concrete pavement in central and west Texas. Texas Transportation Institute and State Department of highways and Public Transportation. Cooperative research project. Report 175-2F.
20. Placher H., Green E.L. and Peterson J.C. Reduction of oxidative hardening of asphalt by treatment with hydrated lime- A mechanist Study. Proceedings Association of Asphalt Paving Technologist. Vol.45. AAPT. USA. 1976. 1-24 pp.
21. Jennings P.W. HPLC as a method of measuring asphalt composition. State of Montana Department of highways. Research report No. FHWA-MT-7930. Ca. USA. 1990.
22. Margot T. Y. Literature review of HP-GPC and asphalt characterization. Research report SHRP-A/UIR-91-503. Ca. USA. 1991.
23. Kemp G.R: and Predoehl N.H. A comparison field and laboratory environments of asphalt durability. Proceedings Association of Asphalt Paving Technologist. Vol. 50. 1981. 492-537 pp.
24. Petersen J.C. Chemical composition of asphalt as related to asphalt durability: state of the art. Transportation Research Record 999. Transportation Research Board. USA. 1984. 13-30 pp.
25. Edler A.C. Use of aging test to determine the efficacy of hydrated lime addition to asphalt in retarding its oxidative hardening. Proceedings Association of Asphalt Paving Technologist. Vol. 54. AAPT. USA. 1985. 118-139 pp.
26. Kim O.X. Effect of moisture and aging on asphalt pavement life. Part2- effect of aging. PHWA-OR-RD-86-01-2. Final report to Oregon department of Transportation and the FHWA. Or. USA.1986.
27. Goodrich J.L. Study relating asphalt composition to road performance. Chevron. USA. Asphalt Division. 1985.
28. Brule B. Relationship between composition, structure and properties of road asphalt: state of research at French public works central laboratory. Transportation Research Record 1096. Transportation Research Board. USA. 1986. 2-34 pp.
29. Von Quintas. Asphalt Aggregate mixture analysis systems. Final report to NCHRP. USA. 1988
30. Tuffour Y.A. Relating asphalt aging and durability to its composition changes. Proceedings Association of Asphalt Paving Technologist. Proceedings Association of Asphalt Paving Technologist. Vol. 68. AAPT. USA. 1989. 25-32 pp.
31. Jih Min Shiau. Evaluation of aging characteristics of asphalt by using TFOT and RTFOT at different temperature levels. In: Asphalt and asphalt additives. Transportation research. Record. No. 1342. Materials and construction. Washington DC. 1992. 58 a 66 pp.
32. Bell C.A., Abraham M.E. and Christi D. S. Selection of laboratory aging procedures for asphalt-aggregate mixtures. SHRP. 1994. Washington D.C.
33. Terror A.R. and Vinay Wagh. Factors influencing mix setting characteristics and test to predict mix-setting characteristics. SHRP. 1994. Washington D.C.
34. Li. Y. and Nazarian S. Evaluation of aging of hot-mix asphalt using wave propagation techniques. Engineering properties of asphalt mixtures and relationship to their performance. ASTM STP 1265. Gerald A. Huber and Dale S. Decker Eds. American Society for Testing and Materials. Philadelphia. USA. 1995.
35. Huang S. C. Evaluation of aging characteristics of modified asphalt mixtures. Engineering properties of asphalt mixtures and relationship to their performance.



- ASTM STP 1265. Gerald A. Huber and Dale S. Decker Eds. American Society for Testing and Materials. Philadelphia. USA. 1995.
36. Kliewer J. E. Investigation of relationship between field performance and laboratory aging properties of asphalt mixtures. Engineering properties of asphalt mixtures and relationship to their performance. ASTM STP 1265. Gerald A. Huber and Dale S. Decker Eds. American Society for Testing and Materials. Philadelphia. USA. 1995 3 –20 pp.
  37. Rolando Vila Romani. Criterios sobre el fenómeno de endurecimiento de los asfaltos para carreteras. En resumen de Octavo congreso ibero-latinoamericano del asfalto. 12-14 de nov. de 1995. Santa Cruz de la Sierra-Bolivia. 1 a 7 pp.
  38. Margarita Polanco de H. Análisis mediante espectroscopia infrarroja del envejecimiento del asfalto bajo la acción de diferentes llenantes. En resumen de octavo congreso ibero-latinoamericano del asfalto. 12-14 de nov. de 1995. Santa Cruz de la Sierra-Bolivia. 1 a 11 pp.
  39. Sang Soo Kim. Detection of strongly acidic compounds in extensively aged asphalt. In: Asphalt science and technology. Edition 1. Arthur M. Usmani editor. Marcel Decker Inc. NY. USA. 1977. 80 –92 pp.
  40. Jinmo Huang. Oxidation of asphalt. In: Asphalt science and technology. Edition 1. Arthur M. Usmani editor. Marcel Dekker Inc. NY USA. 1997. 119-133 pp.
  41. Thomas F. Turner. DSC studies of asphalts and asphalts components. In: Asphalt science and technology. Edition 1. Arthur M. Usmani editor. Marcel Decker Inc. NY. USA. 1977. 120-125 pp.
  42. Petersen J.C. Asphalt aging. Dual oxidation mechanism and its interrelationship with asphalt composition and oxidative age hardening. In: Asphalt mixture components. Transportation research. Record No. 1638. Materials and construction. National academic press. Washington. DC. 1998. 47 a 55 pp.
  43. Planche J.P. Using thermal analysis methods for better understand asphalt reology. Thermochemica Acta. No. 324. Elsevier Science. B.V. 1998. 223-227 pp.
  44. Claudy P. M. Thermal Behavior of asphalt cement. Thermochemica Acta. No. 324. Elsevier Science. B. V. 1998. 203 a 231 pp.
  45. M. N. Siddiqui and M. F. Ali. Studies on aging behavior of Arabian asphalts. Fuel. Elsevier Science Ltd. Volumen 78. Issue 9. 1999. 1005-1015 pp.
  46. Christopher H. Domke. Effect of oxygen pressure on asphalt oxidation kinetics. Ind. Eng. Chem. Res. Issue 39. American Chemical Society. 2000. 592-598 pp.
  47. Jason F. Chipps. A model for oxidative aging of rubber modified asphalts applications to performance analysis. Energy and Fuels. Vol 15. American Chemical Society. 2001. 637-647 pp.
  48. <http://www.mop.gob.su/uidv/articulos-y-publicaciones/documentos.html> (01/01/03)
  49. Nicolai Y. Vassiliev. Air Blowing of supercritical asphalt fraction. Ind. Eng. Chem. Res. Issue 40. American Chemical Society. II. USA. 2001. 1773-1780 pp.
  50. Louis T. Germinario. Aging effects on compatibility, stability and morphology of asphalt-polymer blends. Eastman Chemical Company. Kingsport. TN. USA. 2002.
  51. A la Abbas. The influence of laboratory aging on the rheological properties of asphalt binders. Journal of Testing and Evaluation. JTEVA. Vol. 30. No. 2. March 2002. 171-176 pp.
  52. <http://www.lime.org>. (01/01/03)

53. Phillips N. and Phillips W.J. An introduction to Mineralogy for geologist. University College of Wales. John Wiley and Sons INC. 1985. USA.
54. Douglas C. Montgomery. Response surface Methodology. John Wiley and Sons INC. 1995.
55. Douglas C. Montgomery. Design and Analysis of Experiments. John Wiley and Sons INC. 2001
56. George E. P. Box. Empirical model-building and response surfaces. John Wiley and Sons INC. 1987
57. Ronald E. Walpole. Probability and statistic for engineers and scientists. Prentice-Hall, Inc. 1998
58. George E.P. Box. Statistics for Experimenters. An introduction to design, data analysis and model building. John Wiley & Sons. 2000.
59. Meng Liu, K. M. Lunsford, R. R. Davison, C. J. Glover \*, J. A. Bullin. Reactors, Kinetics, and Catalysis, the kinetics of carbonyl formation in asphalt. AIChE Journal. Volume 42. Issue 4. Wiley Inter Science. 2004.
60. Jinmo Huang. Oxidation of asphalt fractions. In: Asphalt science and technology. Edition 1. Arthur M. Usmani editor. Marcel Dekker Inc. NY. USA. 1997. 159-163 pp.
61. Fathi Habashi. Extractive Metallurgy. Vol. I. General Principles. Science Publishers. N.Y. 1965. 143 pp.
62. Siddiqui M., Farhat M.A., Shirokoff J. Use of X-ray diffraction in assessing the aging pattern of asphalt fractions. Fuel. 2002. Vol. 81, Issue1. 51-58 pp.
63. Peterson J.C. Quantitative Functional Group Analysis of asphalts using differential infrared spectrometry and selective chemical relations-Theory and applications. Transportation Research Record. 1096. 1986. 1-36 pp.

# **ANEXOS**

# LISTA DE ARTICULOS

**1. Modeling of the performance of asphalt pavement using response surface methodology.** L. E. Chávez-Valencia, A. Manzano-Ramírez. G. Luna-Barcenas. E. Alonso-Guzmán. Building and Environment. Elsevier. Vol. 40. Issue 8. pp. 1140-1149. 2005. **ACEPTADO**

**2. Improving the compressive strengths of cold-mix asphalt using asphalt emulsion modified by polyvinyl acetate .** L. E. Chávez-Valencia, A. Manzano-Ramírez, F. Perez-Robles, E. Alonso-Guzmán, M Contreras-García. Construction and Building Materials. Elsevier. **ACEPTADO-EN CORRECCIÓN**

**3. Modeling of the performance of asphalt pavement using response surface methodology-the kinetics of the aging.** L. E. Chávez-Valencia, A. Manzano-Ramírez, F. Perez-Robles, E. Alonso-Guzmán. Building and Environment. Elsevier. **ENVIADO**



**1. Modeling of the performance of asphalt pavement using response surface methodology.** L. E. Chávez-Valencia, A. Manzano-Ramírez. G. Luna-Barcenas. E. Alonso-Guzmán. Building and Environment. Elsevier. Vol. 40. Issue 8. pp. 1140-1149. 2005. **ACEPTADO**



# Modelling of the performance of asphalt pavement using response surface methodology

L.E. Chávez-Valencia<sup>a,\*</sup>, A. Manzano-Ramírez<sup>a</sup>, G. Luna-Barcenas<sup>a</sup>, E. Alonso-Guzmán<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Student at Centro de Investigaciones y Estudios Avanzados-IPN, Libramiento Norponiente No. 2000, Fraccionamiento Real de Juriquilla, Unidad Querétaro, Querétaro, México

<sup>b</sup>Researcher fellow at Facultad de Ingeniería Civil, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Morelia, Michoacán, México

Received 7 July 2004; received in revised form 27 August 2004; accepted 6 September 2004

## Abstract

Response surface methodology (RSM) is a practical and useful statistical procedure to develop empirical models for predicting asphalt pavement properties. In this work three empirical models were developed to predict the load and the flow resistance increment ( $\Delta L$  and  $\Delta F$ , respectively) according to ASTM D 5581 [Annual Book of ASTM Standards, Section 4, Construction, vol. 04.03, Roads and Paving Material; Vehicle-pavement Systems] and the "volatilised material" (VM) according to ASTM D 1188 [Annual Book of ASTM Standards, Section 4, Construction, vol. 04.03, Roads and Paving Material; Vehicle-pavement Systems] via RSM using the obtained properties of the specimens placed in a conventional oven for laboratory aging. In addition a mechanistic-empirical (M-E) model was proposed to describe the increment and decrement in surface course properties due to aging (A). The adequacy of the predicted properties by the models was demonstrated with the cores properties extracted from a pilot road. © 2004 Elsevier Ltd. All rights reserved.

**Keywords:** Surface course aging; Volatilised material; Recycling asphalt; Pavements empirical model; Response surface methodology

## 1. Introduction

Nowadays response surface methodology (RSM) has not been used to measure the environment effects on building materials. This inferential statistic procedure allows generating empirical and mechanistic-empirical (M-E) models for several aged, non-aged, modified and non-modified asphalt pavements properties, and for building materials properties in general. Since these models are built with significant reduction of the number of specimens, the results of the behaviour of the specimens are determined quickly. Flexible pavement is built with several layers; the above layer, called surface course, which is made by hot mixture asphalt (HMA), show three different types of failure: structural, functional and secondary failures. Surface course aging

is considered as non-load secondary failure caused by climate [2]. Water, ozone, thermal radiation, diurnal-nocturnal temperature, UV rays and oxygen are environment factors causing surface course damage [2]; however Taxler [3] and Petersen [3] listed several factors causing asphalt aging in HMA, which are in order of importance, volatilisation, oxidation and steric hardening; therefore in this research, volatilisation, caused by temperature and exposure time, was considered as the most important factor, while oxidation and steric hardening as the most important direct consequences.

RSM can be used for developing M-E models for construction and maintenance of a surface course of an asphalt pavement. In the construction of a surface course of an asphalt pavement, the slow decay of surface course in the field, as the load resistance increment ( $\Delta L$ ) and flow resistance increment ( $\Delta F$ ) associated to "volatilised material" (VM) owing to environment temperature and exposure time during the pavement

\*Corresponding author. Tel.: +011 52 442 441 49 00x4918; fax: +011 52 442 441 49 38.

E-mail address: [lchavez@qro.cinvestav.mx](mailto:lchavez@qro.cinvestav.mx) (L.E. Chávez-Valencia)

service life, would be predicted by the M–E model developed in this research as well as it will allow adjusting several characteristics of the surface course such as: the surface course design, thickness, optimum asphalt content and material quality, to improve the durability of the road. In the maintenance of a surface course of an asphalt pavement, currently, in Tacoma [4] and Duriez [5] design methods of recycling asphalt pavements, only the 50% of the cement asphalt efficiency, as a binder, is considered that remain independently of the temperature and exposure time. The asphalt content for asphalt pavement in recycling methods, as a function of VM, would be estimated by the M–E model developed in this research for each temperature and exposure time of a specific road. In the maintenance planning of surface course of an asphalt pavement, this model can be used to specify the flexible pavement maintenance activities scheme and to plan the human and financial management, because of the probable maintenance dates would be known prior to the surface course aging failure.

In the present work, the load resistance increment ( $\Delta L$ ), developed in phase zero of RSM, was the response function that showed a lineal or first-order model and it was used in the phase one to find the optimum response of  $\Delta L$ , then in the phase two a  $3^2$  factorial experiment

design was implemented to develop  $\Delta L$ ,  $\Delta F$  and VM empirical models as second-order models and a M–E model of increment and decrement aged surface course properties. The adequacy of these models was widely demonstrated first of all by the hypothesis test (significance testing) and then by experimental data from the pilot road.

## 2. Experimental method

### 2.1. Raw materials

The binder employed in this research was supplied by refinery of Salamanca, Guanajuato, Mexico. This asphalt is classified as AC-20, while its performance grade is classified as PG 64-22 according to ASTM D 6373 [1] and it has a specific gravity = 1.0345 g/cm<sup>3</sup> according to ASTM D 70 [1]. A local aggregate was used in this study, geochemically identified as Andesine by X-rays diffraction, as shown in Fig. 1, with 26.04 wt% of silica content [6]. Aggregate properties are shown in Table 1 according to the America Society of Testing Materials (ASTM), while the particle size distribution for HMA aggregates is shown in Table 2.

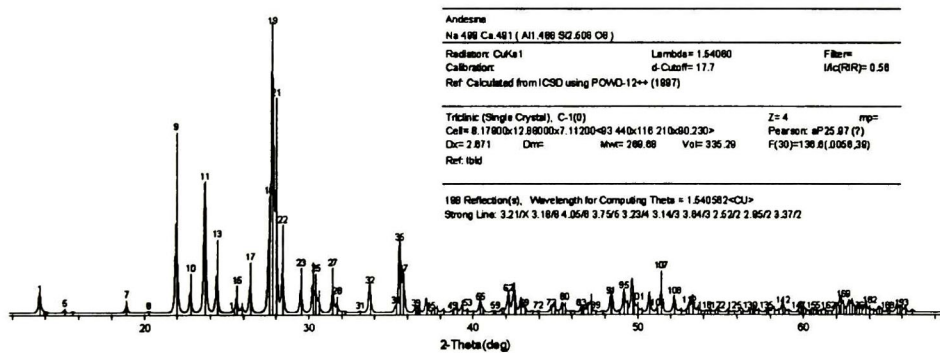


Fig. 1. XRD path.

Table 1  
Aggregate quality

Standard method	Designation	Units	Results
Specific gravity and absorption of fine aggregate	ASTM C 128	g/cm <sup>3</sup> %	2.2105 12.65
Specific gravity and absorption of coarse aggregate	ASTM C 127	g/cm <sup>3</sup> %	2.6995 1.57
Sand equivalent value of soils and fine aggregate	ASTM D 2419	%	88.5
Unit weight and voids in aggregate	ASTM C 29	kg/cm <sup>3</sup>	1.57
Resistance to abrasion of small size coarse aggregate by use of the Los Angeles machine	ASTM C 131	%	17.33
Resistance to abrasion of large size coarse aggregate by use of the Los Angeles machine	ASTM C 535	%	12.56



Table 2  
Particle size distribution of aggregates

ASTM standard sieve		Percent by weight
Passing (mm)	Retained (mm)	
25	12	16
12.5	4.75	20
4.75	0.425	48
0.425		16

## 2.2. Experimental units

Two hundred and fifty-eight specimens, 152.4 mm in diameter and 114.3 mm in height were prepared using Marshall apparatus with 75 compaction blows according to ASTM D 5581 [1]. The optimum asphalt content by weight of total mixture, which was 6%, was determined by the Marshall procedure ASTM D 5581 [1], that is the amount of asphalt cement used in the field. Twenty-seven and six non-aged specimens were tested for the phase zero, 30 and nine non-aged specimens were tested for the phase one and 54 and nine non-aged specimens were tested for the phase two with the optimum asphalt content. Fifty-four and nine non-aged specimens with one point above the optimum (7 wt%) and 54 and nine non-aged specimens with one point below the optimum (5 wt%) of asphalt content were tested for the phase two to demonstrate the effect of the asphalt content in the  $\Delta L$ ,  $\Delta F$  and VM responses.

## 2.3. Specimen test methodology

The response functions were: load resistance increment ( $\Delta L$ ), as the difference between load resistance of aged specimen and non-aged specimen ASTM D 5581 [1] and  $\Delta F$ , as the difference between Flow resistance of aged specimen and non-aged specimen ASTM D 5581 [1]. The VM, as the difference of bulk specific gravity of aged specimen and non-aged specimen ASTM D1188 [1].

## 2.4. RSM methodology

RSM is a procedure that consist of three phases [7], in the first step, called screening design [8], a  $2^2$  factorial design was implemented to develop a lineal model necessary to the second step, called path of steepest ascent, because the lineal form allows drawing a tangent line that helps to find the optimum value of a response and in the third step a  $3^2$  factorial design was implemented to know the form of the surface response and the second order model. This is a sequential method, since the prior step is necessary to be completed before the next is started [9].

## 3. Results and discussion

### 3.1. Phase zero of response surface study

In the RSM first step, temperature and pressure were considered as the independent variable causing volatilisation; an experiment design was implemented to investigate these factors with a view toward eliminating the unimportant ones [10]. Pressure cannot be represented in coded variables, because there is not a region or range of exploration for environment pressure, this is constant for the research geographic zone. Due to this the binder is used to build surface course in a limited geographic region of Mexico (12/31 of states); there is a low mean temperature and high mean temperature. Two levels of exposure time were tested to implement a  $2^2$  factorial experiment design, because this allows identifying the most important independent variables and their levels.

Thirty-three specimens, six as reference samples, were elaborated and placed in a conventional oven according to the levels of the coded variables shown in Table 3, which are at 20 °C as the low mean temperature and at 30 °C as the high mean temperature, 2 and 4 days were tested as exposure time. If  $t$  denotes the independent variable time and  $T$  denotes the independent variable temperature, then the coded variables were calculated by

$$X_1 = \frac{t - 3}{2}, \quad (1)$$

$$X_2 = \frac{T - 25}{5}. \quad (2)$$

A  $2^2$  factorial design, shown in Table 3, was used to collect this data, led to four runs (test conditions of  $t$  and  $T$ ), but it was augmented by five-centred point with three replicates (number of specimens in a series) to evaluate the experimental errors and check the adequacy of the first-order model.

The specimens were cooled at room temperature, before  $\Delta L$ ,  $\Delta F$  and VM were determined. Because the small exposure time (2 or 4 days) led to a small amount of VM, it was not detectable in this step. Following the methods for solving two level factorial designs [11], a first-order model may be fitted to experimental data by least square. Statistica™ software was used to fit the data and summarize the analysis of variance for the first-order model, shown in Table 4 for  $\Delta L$  response and shown in Table 5 for  $\Delta F$  response.  $\Delta L$  model adequacy could be checked from the analysis of variance [11], which is shown in Table 4, is as follows: using  $\alpha$  (probability of error)=0.05 the critical value of  $F$  (test statistic) is  $F_{0.05,2,22} = 3.05$ . Since the Model  $F$ -value = 397.22 > 3.05, it can be pointed out that  $t$  and  $T$  affect  $\Delta L$  values. The  $P$ -values (probability value of  $F$ ) for the test is also quite small. In contrast, interaction  $F$ -



Table 3  
Data of  $\Delta L$  and  $\Delta F$  for fitting the first-order model

Run	Replicat	Coded variables		$t$ days	$T$ (°C)	$\Delta L$ (kg)	$\Delta F$ (mm)
		$X_1$	$X_2$				
1	1,2,3	1	1	4	30	250	0.45
2	1,2,3	1	-1	4	20	246	0.92
3	1,2,3	-1	1	2	30	242	0.72
4	1,2,3	-1	-1	2	20	237	1.06
5 (Centred)	1,2,3	0	0	3	25	242	0.75
6 (Centred)	1,2,3	0	0	3	25	243	0.77
7 (Centred)	1,2,3	0	0	3	25	243	0.77
8 (Centred)	1,2,3	0	0	3	25	242	0.75
9 (Centred)	1,2,3	0	0	3	25	242	0.76

Table 4  
Analysis of variance of  $\Delta L$  response for first-order model

Source of variation	Sum of square	Degrees of freedom	Mean square	$F$	$P$ -value
Model ( $\beta_1, \beta_2$ )	281.6666	2	140.8333	397.2222	9.4E-09
Residual	15.6222				
Interaction	0.0000	1	0	0	1.000
Pure quadratic	0.0222	1	0.0222	0.03133	0.9765
Pure error	15.6000	22	0.7091		
Total SS	297.2888	26			

Table 5  
Analysis of variance of  $\Delta F$  response for first-order model

Source of variation	Sum of square	Degrees of freedom	Mean square	$F$	$P$ -value
Model ( $\beta_1, \beta_2$ )	0.6121	2	0.30604	647.3782	9.6742E-11
Residual	0.0355				
Interaction	0.0147	1	0.01470	15.5481	0.000693
Pure quadratic	0.0000	1	0.00000	0.0000	1
Pure error	0.0208	22	0.00095		
Total SS	0.6476	26			

value and pure quadratic  $F$ -value is close to zero, it can be pointed out that  $(t)(T)$ , and  $t^2$ ,  $T^2$  do not affect  $\Delta L$  values. The  $P$ -values for the test are close to 1.00. If the interaction and pure quadratic effect is not significant while the model  $F$ -value is significant, then the lineal model (first-order model) is adequate for  $\Delta L$  response.  $\Delta F$  model adequacy could be checked from the analysis of variance, which is shown in Table 5, is as follows: using  $\alpha = 0.05$  the critical value of  $F$  is  $F_{0.05,2,22} = 3.05$ . Since the model  $F$ -value of  $647.3782 > 3.05$ , it can be pointed out that  $t$  and  $T$  affect  $\Delta F$  values. The  $P$ -values for the test is also quite small. In contrast, interaction  $F$ -value, further from zero (15.5481), is significant and pure quadratic  $F$ -value, close to zero, is not significant, it can be pointed out that  $(t)(T)$  affects  $\Delta F$  values, however even in this case there is not a pure quadratic effect and

a significant model  $F$ -value, the interaction effect is big enough to consider the lineal model (first-order model) inadequate, as a result of this a second-order model could be fitted. Then for  $\Delta L$  the unique adequate first-order model with regard to regression coefficients shown in Table 6 is

$$\Delta L = 219.20 + 4.33t + 0.433T. \quad (3)$$

$T$   $P$ -value of 0.00 and  $t$   $P$ -value of 0.00 indicate that coefficients are significant, on the contrary a  $(t)(T)$   $P$ -value of 1.00 indicate that the coefficient is not significant using  $\alpha = 0.05$  for 95% of confidence interval. As it is well known by the road builders, the influence of the time in the service pavement life is bigger than the influence temperature as shown in Eq. (3), in which the influence of the temperature ( $T$ ) variable is

Table 6  
Effect estimates of  $\Delta L$  response

Factor	Coefficients coded variables	P-value	Regression coefficients	P-value	$R^2$	$R^2$ adj
Mean	243.8333	0.0	219.2037	3E-25		
Time	4.3333	1E-14	4.3333	0.002		
Temperature	2.1667	9E-09	0.4333	0.010	0.94983	0.94071
$T \times t$	0.0000	1.0	0.0000	1.00		

Table 7  
Steepest ascent experiment

Steps	Coded variables		$t$ (days)	$T$ (°C)	$\Delta L$ (kg)
	$X_1$	$X_2$			
Origin	0	0.0	3	25	Mean = 242.4
$\Delta$	1	0.5	30	15	
Origin + 1 $\Delta$	1	0.5	33	40	869.56
Origin + 2 $\Delta$	2	1.0	36	43	917.2
Origin + 3 $\Delta$	3	1.5	39	68	1055.78
Origin + 4 $\Delta$	4	2.0	42	93	1242.62
Origin + 5 $\Delta$	5	2.5	45	118	1105.45
Origin + 6 $\Delta$	6	3.0	48	143	Specimens were destroyed by excess of heat
Origin + 7 $\Delta$	7	3.5	51	168	
Origin + 8 $\Delta$	8	4.0	54	193	
Origin + 9 $\Delta$	9	4.5	57	218	
Origin + 10 $\Delta$	10	5.0	60	243	

10% of the time ( $t$ ) variable. In this way  $\Delta L$ , is a first-order model and the  $T$  and  $t$  effects on surface course aging seem to be the principal factors causing volatilisation, as a result of this the phase one of RSM can be started.

### 3.2. Phase one of response surface study

As it was discussed in previous section,  $\Delta F$  response did not fit a lineal model; therefore in the present work a first-order model of  $\Delta L$  response is used to obtain the path of steepest ascent slope. Hence, if 4.3333 units are counted in the  $X_1$  direction, in coded variable, for 2.1666 units counted in the  $X_2$  direction, and path of steepest ascent is passed through the origin ( $X_1=0$  and  $X_2=0$ ), such path has a slope equal to 0.5. It was decided to use a temperature of 15 °C as the basic step size. Three specimens with optimum asphalt content, replicates, were elaborated and placed in a conventional oven in the conditions of time and temperature shown in Table 7 to evaluate each point along this path. The specimens were cooled at room temperature before  $\Delta L$  values were obtained and their behaviour was observed until a decrement of  $\Delta L$  values were detected. The results are summarized in Table 7. The optimum value of  $\Delta L$  response (1242.62) is observed at the fourth step; and all subsequent steps showed lower values than this point or were destroyed by the excess of heat. The optimum

value of  $\Delta L$  response is the point,  $X_1=4$  and  $X_2=2$ , in coded variables or the point,  $t=42$  days and  $T=93$  °C in independent variables. As in the phase zero, the influence of  $T$  and  $t$  factors seem to be the principal variables causing volatilisation, as well as the optimum value of  $\Delta L$  was determined, therefore the second phase of the RSM can be started.

### 3.3. Phase two of response surface study

Once the optimum value of  $\Delta L$  is known, a model, which incorporates curvature, would have better fit than a lineal model or another order model. Hence a  $3^2$  factorial experiment design was incorporated to fit the second-order (quadratic) model. How the optimum response of  $\Delta L$  was observed at 42 days and 93 °C, it was decided that exposure time levels were: 24 days as low, 36 days as centre and 48 days as high, and temperature levels were: 60 °C as low, 80 °C as centre and 100 °C as high. Nine runs with six replicates were determined by the design, leading to 54 specimens, which were prepared in the laboratory and placed in a conventional oven according to the conditions of time and temperature shown in Table 8, and also nine specimens, were elaborated as the reference sample (non-aged specimens) for each asphalt content (5, 6 and 7 wt%). The specimens were cooled at room temperature, before  $\Delta L$ ,  $\Delta F$  were determined. The independent



Table 8  
Data of  $\Delta L$ ,  $\Delta F$  and VM of 5, 6 and 7 wt% asphalt content for fitting second-order model

Run	Replicat mean	Time days	Temp (°C)	$\Delta L$ (kg)	Asphalt content = 5 wt%			Asphalt content = 6 wt%			Asphalt content = 7 wt%	
					VM (%)	$\Delta F$ (mm)	$\Delta L$ (kg)	VM (%)	$\Delta F$ (mm)	$\Delta L$ (kg)	VM (%)	$\Delta F$ (mm)
1	1,2,3,4,5,6	60	24	126.399	4.992	4.459	117.954	4.205	5.241	116.094	5.203	6.240
2	1,2,3,4,5,6	60	36	202.482	5.578	4.559	243.954	4.833	5.367	192.724	5.827	6.379
3	1,2,3,4,5,6	60	48	77.429	5.150	4.600	92.954	4.388	5.412	74.882	5.379	6.428
4	1,2,3,4,5,6	80	24	695.225	5.173	4.633	837.621	4.402	5.449	661.984	5.398	6.469
5	1,2,3,4,5,6	80	36	885.572	6.395	4.721	1075.621	5.695	5.545	843.552	6.687	6.575
6	1,2,3,4,5,6	80	48	872.845	5.568	4.803	1049.954	4.818	5.652	834.994	5.814	6.692
7	1,2,3,4,5,6	100	24	1524.810	5.745	4.383	1831.454	4.963	5.163	1453.301	5.978	6.154
8	1,2,3,4,5,6	100	36	2105.949	7.342	4.415	2538.788	6.695	5.197	2004.457	7.686	6.192
9	1,2,3,4,5,6	100	48	3093.095	5.945	4.437	3735.454	5.220	5.222	2944.031	6.213	6.220

Table 9  
Group  $P$ -value of principal and interaction terms

Factor	$P$ -value of 5 wt%			$P$ -value of 6 wt%			$P$ -value of 7 wt%		
	$\Delta L$	$\Delta F$	VM	$\Delta L$	$\Delta F$	VM	$\Delta L$	$\Delta F$	VM
$T$									
$T T$	1.76E-27	1.95E-26	6.04E-34	1.666E-27	2.179E-26	3.191E-38	9.398E-14	2.657E-22	6.932E-37
$t$									
$t t$									
$T t$									
$T t t$	9.47E-03	2.58E-03	8.84E-09	6.63E-03	8.31E-04	2.94E-05	8.90E-03	8.81E-03	1.57E-04
$T T t$									
$T T t t$									

variables ( $t$ ,  $T$ ) and the response functions ( $\Delta L$ ,  $\Delta F$  and VM) for the three asphalt content are shown in Table 8.

Following the methods for three levels designs [12], a quadratic model can be fitted to data by least square. Statistica™ software was used to fit the data and to summarize the analysis of variance for the second-order model. Group  $P$ -value of principal terms ( $T$ ,  $T^2$ ,  $t$ ,  $t^2$ ) and group  $P$ -values of interaction terms ( $Tt$ ,  $Tt^2$ ,  $T^2t$ ,  $T^2t^2$ ) were determined and shown in Table 9. On this it can be observed that the  $P$ -values of principal terms are closer to zero than those of the interaction terms. Since the principal coefficients contribute more significantly and for practical use, a model with only principal coefficients was chosen. As a result of this data are fitted to second order model for principal terms ( $T$ ,  $T^2$ ,  $t$ ,  $t^2$ ) shown in Table 10. Analysis of variance for response functions ( $\Delta L$ ,  $\Delta F$  and VM) for 5, 6 and 7 wt% asphalt content is shown in Table 10. Using  $\alpha = 0.05$  the critical value of  $F$  is  $F_{0.05,4,45} = 2.55$ , the model adequacy of the three asphalt content models can be checked from the analysis of the variance as follows: for response functions ( $\Delta L$ ,  $\Delta F$  and VM) of three the asphalt content (5, 6 and 7 wt%), for the pair of values  $T$   $F$ -value and  $t$   $F$ -value, shown in Table 10, imply that the response functions are significant and the lack of fit is not

significant relative to the Model  $F$ -value ( $t$  and  $T$   $F$ -value) while the probability plot of the residual approximate along a straight line, see Figs. 2–4, therefore there is any reason to question the adequacy of second-order models. First- and third-order models were tested, but second-order models were the best fitted.  $T$  and  $t$  variables could be the principal variables causing volatilisation.

Then second-order models and their correlation coefficients are:

$$\Delta L_{5 \text{ wt}\%} = 1688 - 96T + T^2 + 23t - 0.09t^2; R^2 = 0.8744, \quad (4)$$

$$\Delta F_{5 \text{ wt}\%} = 0.7870 + 0.09T - 0.0006T^2 + 0.0112t - 0.0009t^2; R^2 = 0.9415, \quad (5)$$

$$\text{VM}_{5 \text{ wt}\%} = -4.0087 - 0.0043T + 0.0002T^2 + 0.5152t - 0.0037t^2; R^2 = 0.9063, \quad (6)$$

$$\Delta L_{6 \text{ wt}\%} = 1798 - 112T + 0.92T^2 + 33t - 0.1t^2; R^2 = 0.8755, \quad (7)$$

Table 10  
Analysis of variance for  $\Delta L$ ,  $\Delta F$  and VM of 5, 6 and 7wt% asphalt content

Factor	DF	SS	5 wt%			6 wt%			7 wt%							
			MS	F	P-value	MS	F	P-value	MS	F	P-value					
$\Delta L$ (kg)	$T(L+Q)$	2	4.16E+07	20779200	1168.430	0.0000	6.08E+07	30424100	608.460	0.0000	3.77E+07	18846800	613.170	0.0000		
	$t(L+Q)$	2	2.88E+06	1439795	84.300	0.0000	4.37E+06	2187277	43.740	0.0000	2.63E+06	1316302	42.820	0.0000		
	Lack of fit	4	4.85E+06	1211836	35.480	0.0000	7.02E+06	1755981	35.120	0.0000	4.35E+06	1088488	35.410	0.0000		
	Pure error	45	1.54E+06	34158			2.25E+06	50002			1.38E+06	30737				
Total SS	53	5.08E+07				7.45E+07				4.61E+07						
$\Delta F$ (mm)	$T(L+Q)$	2	0.8608		0.4304	501.01	0.0000	1.1454		0.5727	494.800	0.0000	1.3859	0.6929	312.520	0.0000
	$t(L+Q)$	2	0.1356		0.0678	78.900	0.0000	0.1901		0.0950	82.110	0.0000	0.2300	0.1150	51.860	0.0000
	Lack of fit	4	0.0233		0.0058	6.770	0.0000	0.0386		0.0097	8.340	0.0000	0.0467	0.0117	5.270	0.014
	Pure error	45	0.0387		0.0009			0.0521		0.0012			0.0998	0.0022		
Total SS	53	1.0583			1.4261					1.7624						
VM (%)	$T(L+Q)$	2	11.0434		5.5217	603.510	0.0000	11.9892		5.9946	880.510	0.0000	12.1063	6.0531	811.160	0.0000
	$t(L+Q)$	2	12.7953		6.3976	699.250	0.0000	14.6014		7.3007	1072.350	0.0000	14.3986	7.1993	964.750	0.0000
	Lack of fit	4	2.0540		0.5135	56.120	0.0000	2.3616		0.5904	86.720	0.0000	2.3197	0.5799	77.710	0.0000
	Pure error	45	0.4117		0.0091			0.3064		0.0068			0.3358	0.0075		
Total SS	53	26.3043			29.2585					29.1604						

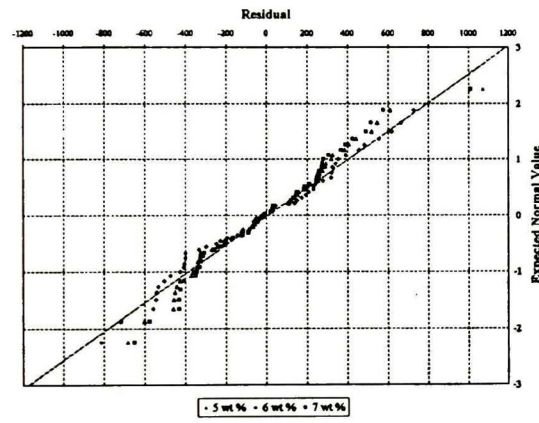


Fig. 2. Probability plot of residual  $\Delta F$  of 5, 6 and 7wt% asphalt content.

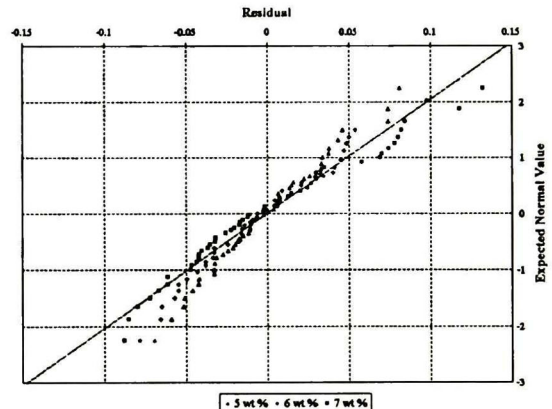


Fig. 3. Probability plot of residual  $\Delta L$  of 5, 6 and 7wt% asphalt content.

$$\Delta F_{6\text{wt}\%} = 1.0008 + 0.1091T - 0.0007T^2 + 0.0128t - 0.0001t^2; R^2 = 0.9364, \quad (8)$$

$$VM_{6\text{wt}\%} = -5.4494 - 0.0029T + 0.0002T^2 + 0.5494t - 0.0037t^2; R^2 = 0.9088, \quad (9)$$

$$\Delta L_{7\text{wt}\%} = 1573 - 90T + 0.9T^2 + 22t - 0.06t^2; R^2 = 0.8755, \quad (10)$$

$$\Delta F_{7\text{wt}\%} = 1.0759 + 0.12T - 0.0008T^2 + 0.014t - 0.0001t^2; R^2 = 0.9169, \quad (11)$$

$$VM_{7\text{wt}\%} = -4.3653 - 0.0037T + 0.0002T^2 + 0.546t - 0.0037t^2; R^2 = 0.9089. \quad (12)$$

$T$   $P$ -value of 0.00 and  $t$   $P$ -value of 0.00, for every model shown in Table 10, indicate that coefficients are significant, using  $\alpha = 0.05$  for 95% of confidence interval.

The terms  $T$ ,  $T^2$ ,  $t$ ,  $t^2$  are present in each empirical models developed, ( $\Delta L$ ,  $\Delta F$ , VM) for the three asphalt content, but the regression coefficients ( $\beta_0, \beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4$ ) are different for each of them. Every empirical models showed above can be represented by a general polynomial expression such as



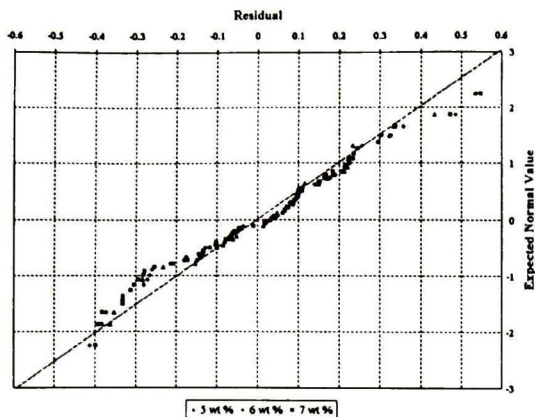


Fig. 4. Probability plot of residual MV of 5, 6 and 7 wt% asphalt content.

$$A = \beta_0 + \beta_1 T + \beta_2 T^2 + \beta_3 t + \beta_4 t^2 \quad (13)$$

The latter polynomial expression is considered as the M-E model that describes the increment and decrement in surface course properties due to aging (*A*), where the independent variable *T* is the environment temperature in °C; the independent variable *t* is the exposure time in months of surface course service and  $\beta$  coefficients must be fitted by field parameters obtained experimentally for a specific road. As it was discussed previously, every model performs the same geometric tendency (quadratic form), but the effect of the asphalt content (5, 6 and 7 wt%) is observed when  $\Delta L$  shows the highest value for the optimum asphalt content. In contrast  $\Delta F$  and VM present their highest value as the asphalt content increases.

### 3.4. Relationship between field and laboratory aging properties

A surface course was built with the optimum asphalt content (6 wt%) and the local aggregate, in a limited geographic zone with a mean temperature of 20 °C to compare the predicted values of the  $\Delta L$ ,  $\Delta F$  and VM models, and the field values. Six cores of the surface course, with 0, 12, 24, 36, 48 and 60 months of field aging, were extracted. Temperature of 20 °C and time of 0, 12, 24, 36, 48 and 60 months were evaluated in the models. Table 11 summarizes the predicted values of  $\Delta L$ ,  $\Delta F$  and VM and field values, while the plots of  $\Delta L$ ,  $\Delta F$  and VM for predicting and field aging are shown in Figs. 5–7, respectively.

In the present work the predicting models for load and flow increment were very close to the field behaviour. The variance of the predicted and field aging, with a mean of 18% and 20%, for  $\Delta L$  and  $\Delta F$ ,

Table 11  
 $\Delta L$ ,  $\Delta F$  and VM of cores of surface course with natural aging versus predicted values by model

$T$ (°C)	$T$ (months)	$\Delta L$ cores Change (%)	$\Delta L$ predicted	$\Delta F$ cores	$\Delta F$ predicted	$\Delta F$ cores Change (%)	$\Delta F$ predicted	$t$ (months)	$T$ (°C)	VM Predicted	VM Cores Change (%)
20	0	0.0	0.0	2.30	2.90	20.73	2.30	0	20	0.0	0.0
20	12	379.6	312	2.39	3.03	21.23	2.39	12	20	0.63	0.61
20	24	732.4	602	2.49	3.13	20.37	2.49	24	20	5.6	5.46
20	36	1056.4	857	2.56	3.18	19.47	2.56	36	20	9.49	9.2
20	48	1351.6	1120	2.57	3.19	19.46	2.57	48	20	12.31	12
20	60	1618	1325	2.55	3.16	19.37	2.55	60	20	14.05	13.65
Mean: 17.95									Mean: 2.7		

$$\Delta L = 1798 - 112 \cdot T + 0.92 \cdot T^2 + 33 \cdot t - 0.1 \cdot t^2 \quad (kg) \quad \Delta F = 1.00082 + 0.1091257 \cdot T - 0.0007057 \cdot T^2 + 0.0127561 \cdot t - 0.0000942 \cdot t^2 \quad (mm) \quad VM = -5.44944 - 0.00297 \cdot T + 0.00027 \cdot T^2 + 0.54944 \cdot t - 0.0037477 \cdot t^2 \quad (\%)$$

57  
59  
61  
63  
65  
67  
69  
71  
73  
75  
77  
79  
81  
83  
85  
87  
89  
91  
93  
95  
97  
99  
101  
103  
105  
107  
109  
111

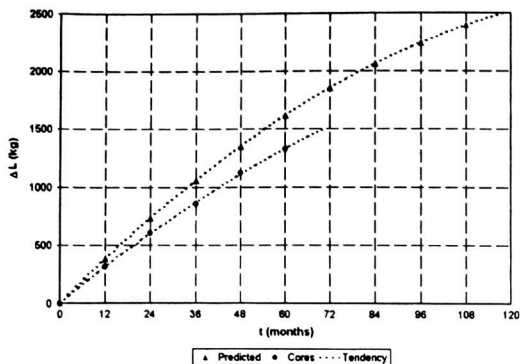


Fig. 5. Plot of predicted and in situ values of  $\Delta L$  at 6wt% asphalt content.

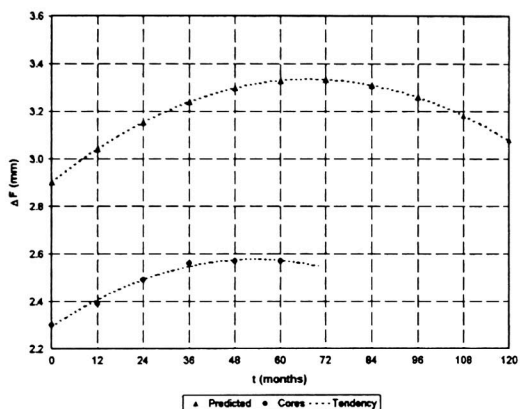


Fig. 6. Plot of predicted and in situ values of  $\Delta F$  at 6wt% asphalt content.

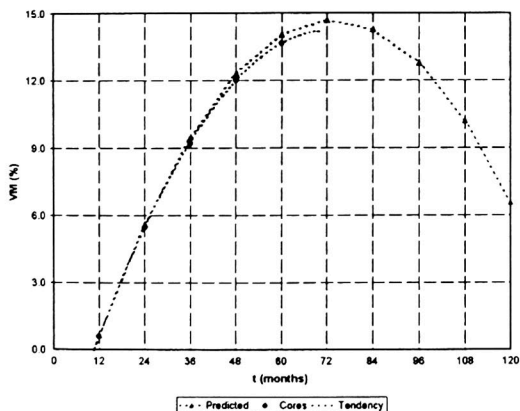


Fig. 7. Plot of predicted and in situ values of VM at 6wt% asphalt content.

respectively, was related to the structural, functional and secondary failures. It was observed that the cores performance was lower than that demonstrated by the laboratory samples probably because of the deficiencies in the construction of the road and the excess of transit; also there might be some other climate effects that were not foreseen in this research. In contrast the variance between predicted and experimental VM value, a mean of 2.7% indicates that the laboratory aging procedure implemented is representative of the field aging. In RSM, the data generated in the laboratory can be fitted to an equation which is corroborated to its adequacy with HMA aging field data. In contrast the logistic function gave a close fit with experimental data from a variety of pavement-aging studies [13]. Under experimental conditions and the methodology used in the present work, the models developed have similar geometric tendencies as the observed for Kliewer [14].

#### 4. Conclusions

The conclusions may be drawn as follows:

1. RSM is a practical and useful procedure, which allows finding quick results of HMA aging, with a reasonable number of specimens and can be well modelled by both statistics procedures and a differential equation.
2. The model developed in the phase zero of RSM (Eq. (3)) denoted a bigger influence of time than of temperature (an order of magnitude) in the service life of the asphalt pavement, for moderate environment temperature.
3. The models developed (Eqs. (4)–(12)) in phase two of RSM have a maximum value that denotes the instant at which the material fails and also  $T$  and  $t$  effects can be evaluated independently since the interaction terms were considered as non-significant with regard to their group  $P$ -value.
4. In the present work the variance between predicted and experimental  $\Delta L_{6\text{wt}\%}$ ,  $\Delta F_{6\text{wt}\%}$  values are 20%, due to additional failure factors of the surface course, which were not considered in this research; in contrast the variance between predicted and experimental  $VM_{6\text{wt}\%}$  values is close to zero which emphasize the fact that the “volatilized material” of a surface course is caused only by the temperature and exposure time.

#### Acknowledgements

The research project was funded jointly by Centro de Investigaciones y Estudios Avanzados-IPN and Comi-

1 sión Estatal de Caminos del Estado de Querétaro,  
 3 México. The authors want to thank them for their  
 5 support and collaboration, also thank the support of  
 7 Grupo de Agregados Petreos Inc. and Laboratorio de  
 9 Materiales of Universidad Michoacana de San Nicolás  
 de Hidalgo, Michoacan, Mexico. L.E. Chávez-Valencia  
 wants to thank Consejo Nacional para la Ciencia y la  
 Tecnología (CONACYT) México for scholarship.

## 11 References

- 13 [1] Annual Book of ASTM Standards. Section Four. Construction.  
 15 Volume 04.03. Roads and paving material; vehicle-pavement  
 systems. ASTM. 2000.
- 17 [2] Yoder, Witczak. Climate, environment. principles of pavement  
 19 design. New York: Wiley; 1985.
- [3] Bell, Chris A. Summary report on aging of asphalt-aggregate  
 systems. Report No. SR-OSU-A-003A-89-2, Oregon State Uni-  
 21 versity. Prepared for Strategic Highway Research Program  
 23 (SHRP), 1990.
- [4] Austroads incorporated. Asphalt recycling guide. Austroads and  
 Australian Asphalt Pavement Association, Sidney. 1997.
- [5] Bardesi A, Echevarria O. Ligantes bituminosos para mezclas  
 recicladas en caliente. Jornadas sobre mezclas bituminosas

- recicladas en caliente. Asociación Española de Carreteras,  
 Barcelona, Spain.2001. 25
- [6] WJ, Phillips N. An introduction to mineralogy for geologist.  
 University College of Wales. New York: Wiley; 1985. 27
- [7] Douglas CM. Design and analysis of experiments. New York:  
 Wiley; 2001. 29
- [8] Douglas CM. Response surface methodology. New York: Wiley;  
 1995. 31
- [9] George EPB. Empirical model-building and response surfaces.  
 New York: Wiley; 1987. 33
- [10] Paul B. A guide to simulation. Berlin: Springer; 1987. 35
- [11] Ronald EW. Probability and statistic for engineers and scientists.  
 Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall; 1998. 37
- [12] George EPB. Statistics for experimenters. An introduction to  
 design, data analysis and model building. New York: Wiley; 2000. 39
- [13] Norman WG. Nonlinear differential equation for modelling  
 asphalt aging. Journal of Materials and Civil Engineering, ASCE  
 1995;7(4):265-8. 41
- [14] Kliewer P, Julie E, Bell CA, Sosnovske DA. Investigation of the  
 relationship of field performance and laboratory aging properties  
 of asphalt mixtures. In: Gerald A. Huber, Dale S Decker, editors.  
 Engineering properties of asphalt mixtures and the relationship to  
 their performance, ASTM STP 1265. Philadelphia: American  
 Society of Testing and Materials; 1995. p. 3-19. 43

EL JURADO DESIGNADO POR LA UNIDAD QUERÉTARO DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL, APROBÓ LA TESIS DEL C. Luis Elías Chávez Valencia TITULADA: "Caracterización y Modelación del Envejecimiento de una Carpeta Asfáltica", FIRMAN AL CALCE DE COMÚN ACUERDO LOS INTEGRANTES DE DICHO JURADO, EN LA CIUDAD DE QUERÉTARO, QRO., A LOS CATORCE DIAS DEL MES DE ABRIL DEL AÑO DOS MIL CINCO.

**Dr. Alejandro Manzano Ramírez**  
**Investigador CINVESTAV 3C**

**Dr. Juan Francisco Pérez Robles**  
**Investigador CINVESTAV 3B**

**Dr. J. Gabriel Luna Bárcenas**  
**Investigador CINVESTAV 3A**

**Dra. Elia Mercedes Alonso Guzmán**  
**Profesor investigador Titular C**  
**Facultad de Ingeniería Civil**  
**Laboratorio de Materiales "Ing. Luis Silva Ruelas"**  
**Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo**

**Dra. María Eugenia de la Salud Contreras García**  
**Profesor investigador Titular C**  
**Instituto de Investigaciones Metalúrgicas**  
**Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo**





CINVESTAV  
BIBLIOTECA CENTRAL



SS1T000008183