

En español

El fenómeno de envejecimiento de los asfaltos

Xiomara Vargas¹ y Freddy Reyes²

RESUMEN

En este trabajo se presenta una revisión actualizada a los resultados del estudio de los procesos de envejecimiento de los asfaltos, encontrados por diversos investigadores, con el fin de profundizar en la comprensión de este fenómeno complejo. Los antecedentes demuestran la evolución del estudio del fenómeno de envejecimiento de los asfaltos, considerado inicialmente como un proceso de endurecimiento físico y progresivamente reconocido como un fenómeno complejo con repercusiones en la durabilidad y las propiedades fisicoquímicas del asfalto. Este documento pretende ser una guía para el emprendimiento de futuras investigaciones relacionadas con el desarrollo de nuevos asfaltos y mezclas asfálticas con propiedades mejoradas.

Palabras clave: envejecimiento, oxidación, asfalto.

Recibido: mayo 20 de 2009

Aceptado: noviembre 11 de 2010

Introducción

El fenómeno de envejecimiento de los asfaltos altera las propiedades fisicoquímicas del material y por ende la durabilidad de los pavimentos asfálticos, ocasionando pérdidas económicas debido a deterioros prematuros de las carpetas asfálticas; en consecuencia, este fenómeno complejo ha sido ampliamente estudiado durante más de cien años y puede definirse como un proceso lento que involucra cambios en la composición química del asfalto. Youtcheff y Jones (1994) definieron el envejecimiento oxidativo como la reacción de grupos lábiles del asfalto con el oxígeno; sin embargo, este proceso involucra otros cambios a nivel estructural.

Las propiedades del asfalto cambian con el tiempo, y debido a esto las especificaciones utilizadas para el diseño de las mallas viales basadas en las propiedades físicas iniciales no aseguran un buen desempeño después que el asfalto ha sido mezclado con el agregado, aplicado y puesto en marcha para soportar los esfuerzos mecánicos propios del transporte. Durante este proceso de elaboración de una mezcla asfáltica, los asfaltos se oxidan por acción del oxígeno del aire y de las altas temperaturas de mezclado, permitiendo que el fenómeno de envejecimiento inicie en forma inmediata, y posteriormente, es inducido por los diversos factores climáticos que inciden en los pavimentos. Por lo tanto, para conseguir carpetas asfálticas con una mayor durabilidad se debe considerar el efecto del cambio en la composición química del cemento asfáltico en el proceso de mezclado en caliente y durante el tiempo de servicio. Para incluir este efecto antes que nada es necesario estudiar el fenómeno de oxidación del asfalto, ya que

In English

Asphalts' aging phenomenon

Xiomara Vargas³ y Freddy Reyes⁴

ABSTRACT

This work presents a state of the art revision of the results from studies of asphalt aging found by researchers aimed at deepening understanding of this complex phenomenon. The background shows the evolution of asphalt aging, initially considering it as physical hardening and progressively recognizing it as a complex phenomenon having repercussions on asphalt durability and physical-chemical properties. This document aims to be a guide for understanding future investigations for developing new types and mixtures of asphalt having improved properties.

Keywords: aging, oxidation, asphalt.

Received: may 20th 2009

Accepted: november 11th 2010

Introduction

Asphalt's physical-chemical properties become altered due to its aging and therefore asphalt pavement durability is affected, causing economic loss due to premature asphalt layer deterioration. This complex phenomenon has consequently been widely studied for over a hundred years and can be defined as a slow process involving changes in the asphalt's chemical composition. Youtcheff and Jones (1994) defined its oxidative aging as a reaction of weak groups of asphalt with oxygen; however, this process involves other changes at structural level.

The properties of asphalt change with time and, due to this, the specifications used for designing road networks based on initial physical properties do not ensure good performance after the asphalt has been mixed with the aggregate, applied and laid to support the mechanical effects of transport. When asphalt is mixed, asphalts become oxidised by reaction with atmospheric oxygen and high mixing temperatures, leading to aging starting immediately and then being induced by various climatic factors affecting road surfaces. Therefore, to find an asphalt layer having longer durability, one has to consider the effect of chemical composition change in asphalt cement during hot mixing and during service time. First of all, it is necessary to study asphalt oxidation to include

¹ PhD. MSc. Ingeniera Química. Programa Ingeniería Ambiental, Facultad de Ingeniería, Universidad Manuela Beltrán. Bogotá D.C., Colombia. Grupo de Investigación Tecnología de Aprovechamiento de Residuos y Energías Renovables. xiomara.vargas@umb.edu.co.

² PhD. MSc. Ingeniero Civil. Departamento de Ingeniería Civil, Facultad de Ingeniería, Pontificia. Centro de Estudios en Carreteras Transporte y Afines (CECATA), Pontificia Universidad Javeriana. fredy.reyes@javeriana.edu.co.

³ PhD. M.Sc., Chemical Engineer. Environmental Engineering Program Faculty of Engineering, Universidad Manuela Beltrán. Bogotá D.C., Colombia. Research Group Tecnología de Aprovechamiento de Residuos y Energías Renovables. xiomara.vargas@umb.edu.co.

⁴ PhD. MSc. Civil Engineer. Civil Engineering Department, Faculty of Engineering, Pontificia. Centro de Estudios en Carreteras Transporte y Afines (CECATA), Pontificia Universidad Javeriana. fredy.reyes@javeriana.edu.co.

En español

de hecho son las características de oxidación del ligante del petróleo las que condicionan el comportamiento y durabilidad del pavimento después de su elaboración, así como la composición química inicial.

El propósito de este artículo es exponer la situación actual del estudio de la influencia del fenómeno de envejecimiento en las propiedades físicoquímicas del asfalto, el cual es irreversible y promueve la tendencia a formar asociaciones moleculares que originan diversos problemas durante la producción, refinación, manejo y aplicación de las fracciones pesadas del petróleo, que hacen de éste un tema de gran interés y objeto de investigaciones en los últimos años.

El fenómeno de envejecimiento del asfalto

La primera documentación acerca del estudio del envejecimiento del asfalto fue realizada por Dow (1903), quien relacionó el calentamiento de asfalto extraído de mezclas asfálticas con la reducción de su peso y de los valores de la penetración.

En 1917 Brooks *et al.* estudiaron el efecto del azufre en la oxidación de hidrocarburos del petróleo y de asfaltos. Encontraron que a elevadas temperaturas los compuestos azufrados aceleran la oxidación de hidrocarburos del petróleo en presencia de aire, y que el tiempo requerido para obtener un asfalto de grado medio de endurecimiento se reducía por la adición de cierta cantidad de azufre.

De otra parte, en la industria del petróleo, Waters (1921) estudió el efecto de varios catalizadores en la oxidación de dos crudos y su relación con la cantidad de depósitos generados en los motores de combustión interna, hallando que metales como el zinc y aluminio no incrementan la cantidad de precipitado y que el bronce y el cobre causan una notable aceleración de la oxidación en contraste con el hierro, níquel cobalto y acero.

En la década de los treinta los investigadores se enfocaron en el estudio del fenómeno de endurecimiento de los asfaltos debido al envejecimiento a corto y largo tiempo. El método de envejecimiento empleado se basó en el calentamiento de los asfaltos sopladados con aire a diferentes tiempos y temperaturas. Los cambios fueron posteriormente detectados mediante la estimación del grado de endurecimiento obtenido a partir de valores de propiedades empíricas como la penetración y la ductilidad de los asfaltos (Welborn, 1979).

En los años cuarenta se introduce el método de envejecimiento en película fina (TFOT, *Thin Film Oven Test*), definiéndose el concepto de índice de envejecimiento que relaciona la viscosidad medida antes y después del envejecimiento de la muestra de asfalto, cuyo uso se extendió por varios años, hasta nuestros días. En esta misma década se empieza a correlacionar el envejecimiento de asfaltos en servicio y en laboratorio. En la Tabla 1 se presenta un resumen de los métodos de envejecimiento y de la evaluación de asfaltos empleados por investigadores a partir del año 1903 hasta 1989.

Paralelo a estas investigaciones, Thurston *et al.* (1941) estudiaron los constituyentes de los asfaltos y su oxidación (fotooxidación) a diversas temperaturas de servicio. La metodología consistió en exponer muestras de asfaltos contenidos en recipientes de pirex sellados y llenos de oxígeno bajo lámparas a temperaturas aproximadas a 77 °C. Identificaron constituyentes como asfaltenos, resinas, parafinas y compuestos nafténicos típicos de los residuos del

In English

this effect since petroleum binder oxidation characteristics are those determining pavement behaviour and durability after it has been prepared, as well as the initial chemical composition.

This article thus explores the current situation of studying the influence of aging on asphalt's physiochemical properties which is irreversible and promotes a tendency to form molecular associations leading to various problems during production, refining, operation and application of heavy petroleum fractions, causing this topic to be of great interest and the object of investigations during the past few years.

Asphalt aging

A. W. Dow first documented the study of asphalt aging (1903); he related the heating of asphalt extracted from asphalt mixtures to weight reduction and penetration values.

Brooks *et al.*, studied the effect of sulphur on hydrocarbon oxidation of petroleum and asphalt hydrocarbons in 1917. They found that sulphur compounds accelerated hydrocarbon oxidation of petroleum in the presence of air at higher temperatures and noted that the time required for obtaining a medium grade of asphalt hardening was reduced by adding a certain amount of sulphur.

On the other hand, in the oil industry, Waters (1921) studied the effect of various catalysts on the oxidation of two crudes and their relationship to the amount of deposits generated in internal combustion engines. He found that metals like zinc and aluminium did not increase the amount of precipitate and that bronze and copper caused a notable acceleration of oxidation by contrast with iron, nickel, cobalt and steel.

Researchers focused on studying the phenomenon of asphalt hardening due to short- and long-term aging during the 1930s. The aging method used was based on the heating of air-blown asphalts at different times and temperatures. Changes were subsequently detected by estimating the degree of hardening obtained from the values of empirical properties such as asphalt penetration and ductility (Welborn, 1979).

The thin film oven test (TFOT) aging method was introduced in the 1940s, defining the aging index concept which relates viscosity measured before and after an asphalt sample's aging and whose use extended for several years up to the present day. In the same decade, asphalt aging in service and in the laboratory began to be correlated. Table 1 presents a summary of asphalt aging and evaluation methods used by researchers from 1903 until 1989.

Parallel to these investigations, Thurston *et al.*, (1941) studied asphalt constituents and its oxidation (photo-oxidation) at various operating temperatures. The methodology consisted of exposing asphalt samples contained in sealed Pyrex containers and filled with oxygen to lamp heating at temperatures of about 77°C. They identified constituents like asphaltenes, resins, paraffins and typical naphthenic compounds from petroleum residues.

En español

petróleo, notando que todos estos compuestos absorbían oxígeno, especialmente los nafténicos y las resinas. Aplicaron este método a asfaltos utilizados en recubrimientos y pavimentación.

Tabla 1. Pruebas de envejecimiento de asfaltos y métodos de evaluación (Bell, 1989)

Fecha	Investigador (es)	Método de envejecimiento	Método de evaluación
1903	Dow	Mezcla asfáltica envejecida durante 18 y 24 h a 163 °C, 30 min a 149 °C	Cambio en el peso y la penetración del residuo recuperado del asfalto
1937	Nicholson	Asfalto soplado con aire durante 15 min a 229 °C	Cambio en la penetración y ductilidad
	Raschig y Duyle	Asfalto soplado con aire durante 15 min a 204 °C	Cambio en la penetración
	Hubbard y Gollomb	Envejecimiento de mezcla asfáltica de Ottawa con variación de tiempo y temperatura	Cambio en la penetración del asfalto recuperado
1939	Lang y Thomas	Envejecimiento en horno de mezcla asfáltica Ottawa y exposición al aire libre	Cambio en las propiedades de la mezcla, abrasión
1940	Shattuck	Envejecimiento de mezcla durante 30 min a 163 °C	Penetración, ductilidad y punto de ablandamiento del asfalto recuperado
	Lewis y Welborn	Envejecimiento acelerado en película fina, TFOT durante 5 h a 163 °C	Cambio en el peso, penetración y ductilidad
1946	Lewis y Halstead	Envejecimiento acelerado en película fina, TFOT durante 50 min a 163 °C	Cambio en el peso, penetración y ductilidad
1952	Pauls y Welborn	Mezcla asfáltica de Ottawa envejecida en TFOT a 163 °C	Fuerza de compresión del asfalto recuperado y residuo TFOT
1955	Griffin, Miles, y Penther	Prueba de envejecimiento de película de asfalto de 0,0002 in durante 2 h a 107 °C	Viscosidad antes y después del envejecimiento, índice de envejecimiento
1957	Vallerga, Monismith y Granthem	Ultravioleta e infrarrojo	Penetración, punto de ablandamiento, ductilidad
	Brown, Sparks y Smith	Enfriamiento rápido de muestras de asfalto	Prueba de tensión en muestras de asfalto
1958	Heithaus y Johnson	Envejecimiento en carretera y pruebas en laboratorio. Envejecimiento de micropelículas	Índice de envejecimiento de micropelículas de asfalto recuperado
1961	Traxler	Prueba TFOT y micropelículas de 0,0006 in durante 2 h a 107 °C	Comparación de viscosidad a 77 °F (25 °C)
	Halstead y Zenewitz	Prueba TFOT y micropelículas de 0,0006 in durante 2 h a 107 °C	Comparación de viscosidad a 77 °F (25 °C) a velocidad de corte constante de 0,05 s ⁻¹
1963	Hveem Zube y Skog	Prueba micropelícula modificada de 0,0008 in durante 24 h a 99 °C Prueba RTFOT y TFOT durante 50 min a 163 °C	Viscosidad a 77 °F (25 °C) antes y después del envejecimiento y comparación de viscosidades de RTFOT, TFOT de asfalto recuperado

In English

They noticed that all these compounds absorbed oxygen, especially the naphthenic compounds and resins. They applied this method to asphalts used in coatings and paving.

Table 1. Evidence of asphalt aging and evaluation methods (Bell, 1989)

Date	Researcher (s)	Aging method	Evaluation method
1903	Dow	Asphaltic mixture aged for 18 and 24 h at 163°C, 30 min at 149°C	Weight and penetration change of residues recovered from asphalt
1937	Nicholson,	Air-blown asphalt for 15 min at 229°C	Penetration and ductility change
	Raschig and Duyle	Air-blown asphalt for 15 min at 204°C	Penetration change
	Hubbard and Gollomb	Aging of a mixture of Ottawa asphalt with time and temperature variation	Penetration change of recovered asphalt
1939	Lang and Thomas	Oven aging of Ottawa asphalt mixture and exposure to outdoor air	Change in mixture, abrasion properties
1940	Shattuck	Aging of mixture for 30 min at 163°C	Penetration, ductility and softening point of the recovered asphalt
	Lewis and Welborn	Accelerated thin film aging, TFOT for 5h at 163°C	Weight, penetration and ductility change
1946	Lewis and Halstead	Accelerated thin film aging, TFOT for 50 min at 163°C	Weight, penetration and ductility change
1952	Pauls and Welborn	Ottawa asphalt mixture, aged in TFOT at 163°C	Compression force of the recovered asphalt and TFOT residue
1955	Griffin, Miles, and Penther	Aging test of 0.0002 asphalt film for 2h at 107°C	Viscosity before and after aging, aging index
1957	Vallerga, Monismith and Granthem	Ultraviolet and infrared	Penetration, softening point, ductility
	Brown, Sparks and Smith	Quenching asphalt samples	Tension test in asphalt samples
1958	Heithaus and Johnson	Aging in road and laboratory samples. Microfilm aging.	Aging index for recovered asphalt microfilm
1961	Traxler	TFOT test and 0.0006 microfilm for 2 h at 107°C	Viscosity comparison at 77°F (25°C)
	Halstead and Zenewitz	TFOT test and 0.0006 microfilm for 2 h at 107°C	Viscosity comparison at 77°F (25°C) at constant 0.05 s ⁻¹ shear rate
1963	Hveem Zube and Skog	Modified 0.0008 microfilm test for 24 h at 99°C RTFOT and TFOT test for 50 min at 163°C	Viscosity at 77°F (25°C) before and after aging and comparison of recovered asphalt RTFOT, TFOT viscosities

En español

1968	Lee	Prueba TFOT a 163 °C en asfaltos y mezclas asfálticas	Viscosidad a 77 °F (25 °C) Tiempo de endurecimiento a 30 megapois. Índice de corte. Contenido de asfaltenos
1969	Schmidt y Santucci	Prueba de micropelícula giratoria de 0,0008 in a 99 °C	Viscosidad del residuo de asfalto
1973	Lee	Prueba TFOT a 65,56 °C y 20 atm. Materiales envejecidos recuperados de campo	Viscosidad a 77 °F (25°) Viscosidad capilar a 140 °F Ductilidad Prueba Fraass Contenido de asfaltenos Porcentaje de oxígeno Análisis Rostler
1976	Benson	Prueba TFOT. Luz actínica (efecto de reacción foto-química). Mezclas envejecidas en campo	Viscosidad a 77 °F Penetración a 77 °F
	Plancher, Green y Petersen	Prueba RTFOT. Columna de oxidación. Mezcla envejecida durante 5 h, 150 °C. Asfaltos y mezclas tratadas con y sin cal	Viscosidad a 77 °F (25 °C) Determinación de asfaltenos Análisis químico Módulo elástico
1977	Kumar y Goetz	Permeación por aire a 60 °C con una cabeza de 0,02 in de agua (0,5 mm) durante 1, 2, 4, 6 y 10 días	Pruebas de fluencia a 70 °F $\pm$ 3°, 5 psi durante 5 min La pendiente y el intercepto de la curva de fluencia es usada para indicar el progreso de la oxidación El intercepto a X días de la pendiente inicial se considera como el índice de durabilidad
1981	Kemp y Predoehl	Luz actínica (efecto de reacción foto-química). Prueba de micropelícula rotatoria. Envejecimiento de mezclas asfálticas. Mezclas recuperadas de campo	Penetración a 77 °F Ductilidad a 77 °F Módulo elástico Microviscosidad a 77 °F Viscosidad capilar a 140 °F
	Santucci, Goodrich y Sundberg	Prueba de durabilidad a 235 °F durante 168 h y a 115 °C durante 100 h	Viscosidad a 60 °C y 135 °C Penetración a 4 °C y 25 °C Ductilidad a 25 °C
1983	Mc Hattie	Prueba RTFOT durante 100 h a 115 °C	Penetración a 77 °F Viscosidad cinemática a 275 °F. Módulo elástico EAL (eje equivalente de carga)
1985	Edler et al.	Envejecimiento de película de asfalto de 100 micras en weatherometer. Prueba RTFOT durante 8 h. Presión de oxidación de 300 psi durante 96 h a 149 °F. Prueba TFOT modificada – película de asfalto de 100 micras durante 24 h	Viscosidad a 113 °F microviscosímetro de plato, velocidades de corte de 0,05 s ⁻¹ Nivel de oxidación, espectro infrarrojo Constituyentes de peso molecular alto
	Hugo y Kennedy	Horno de envejecimiento por endurecimiento de mezclas a 100 °C. Exposición de mezclas a ultravioleta durante 54 h y 14 días	Viscosidad a 77 °F compresión de vigas de mezcla

In English

1968	Lee	TFOT test of asphalt and asphalt mixtures at 163°C	Viscosity at 77°F (25°C) Hardening time at 30 mega poises Cut index Asphaltene content
1969	Schmidt and Santucci	Rotary 0.0008 microfilm test at 99°C	Asphalt residue viscosity
1973	Lee	TFOT test at 65, 56°C and 20 atm Aged materials recovered in the field	Viscosity at 77°F (25°C) Capillary viscosity at 140°F Ductility Fraass test Asphaltene content Percentage of oxygen Rostler analysis
1976	Benson	TFOT test Actinic light (photo-chemical reaction effect) Aged mixture in field	Viscosity at 77°F Penetration at 77°F
	Plancher, Green and Peters	RTFOT Test Oxidation column Mixture aged for 5 h, 150°C Asphalts and mixtures treated with and without lime	Viscosity at 77°F (25°C) Determination of asphaltenes Chemical analysis Elastic modulus
1977	Kumar and Goetz	Air permeation at 60°C with a head of 0.02 in of water (0.5 mm) for 1, 2, 4, 6 and 10 days	Creep test at 70°F $\pm$ 3°, 5 psi for 5 min The slope and the intercept of the yield curve was used to indicate the progress of oxidation The initial slope's intercept at X days is considered as the durability rating
1981	Kemp and Predoehl	Actinic light (photo-chemical reaction effect) Rotary microfilm test Aging of asphalt mixtures Mixtures recovered from field	Penetration at 77°F Ductility at 77°F Elastic modulus Microviscosity at 77°F Capillary viscosity 140°F
	Santucci, Goodrich and Sundberg	Durability test at 235°F for 168 h and at 115°C for 100 h	Viscosity at 60°C and 135°C Penetration at 4°C and 25°C Ductility at 25°C
1983	Mc Hattie	RTFOT test for 100 h at 115°C	Penetration at 77°F Kinematic viscosity at 275°F Elastic modulus EAL (equivalent axle load)
1985	Edler et al.	Aging of asphalt film of 100 micron with weatherometer RTFOT test for 8 h Oxidation pressure of 300 psi for 96 h at 149°F Modified TFOT test – 100 micron asphalt film for 24 h	Viscosity at 113 °F plate micro viscometer, 0.05 s ⁻¹ shear rate Level of oxidation, infrared spectrum High molecular weight constituents
	Hugo and Kennedy	Oven aging for mixture hardening at 100°C UV exposure of mixtures for 54 h and 14 days	Viscosity at 77°F Beam compression of mixture

En español

1986	Kim et al.	Presión de oxidación a 140 °F y 100 psi, de 0 a 5 días. Recuperación de materiales envejecidos en campo.	Viscosidad capilar a 140 y 275 °F Pruebas de penetración y Fraass Módulo elástico y fatiga Análisis de Corbett-Swerbrick
1988	Von Quintas et al.	Envejecimiento en el horno durante corto tiempo a 135 °C durante 8, 16, 24 y 36 h. Oxidación bajo presión durante tiempo largos a 60 °C y 100 psi. Envejecimiento en horno durante 2 días a 57, 22 °C. Después de 5 días a 107 °C.	Módulo de elasticidad Prueba de fluencia bajo tensión indirecta (<i>Indirect tensile strain Creep</i>)
	Tia et al.	Envejecimiento en horno convectivo a 140 °F (60 °C) durante 1, 7, 28 y 90 días. Envejecimiento forzado en horno a 140 °F (60 °C) durante 1, 7, 28 y 90 días. Envejecimiento con ultravioleta a 140 °F (60 °C) durante 1, 7, 28 y 90 días. Envejecimiento bajo condiciones naturales durante 1, 2 y 3 años.	Módulo elástico Resistencia a la tracción indirecta Propiedades de asfaltos recuperados como: viscosidad a 140 °F (60 °C), penetración a 77 °F (25 °C) Reómetro Schwyer a 77 °F y 59 °F (15 °C) Análisis infrarrojo Análisis Corbett-Swarbrick
1989	Petersen	Prueba de envejecimiento en película fina (TFOT)	Pérdida de peso debida a la volatilización Contenido de cetonas Viscosidad

In English

1986	Kim et al.	Oxidation pressure at 140°F and 100 psi, from 0 to 5 days Recuperation of aged materials in field	Capillary viscosity at 140 and 275°F Fraass and penetration test Elastic modulus and fatigue test Corbett-Swerbrick analysis
1988	Von Quintas et al.	Short time oven aging at 135°C for 8, 16, 24 and 36 h Long time oxidation under pressure at 60°C and 100 psi Oven aging for 2 days at 57, 22°C After 5 days at 107°C	Elastic modulus Indirect tensile strain creep
	Tia et al.	Convective oven aging at 140°F (60°C) for 1, 7, 28 and 90 days Forced oven aging at 140°F (60°C) for 1, 7, 28 and 90 days Ultraviolet aging at 140°F (60°C) for 1, 7, 28 and 90 days. Aging under natural conditions for 1, 2 and 3 years	Elastic modulus Indirect tensile strength Properties of recovered asphalt as: viscosity at 140°F (60°C) penetration at 77°F (25°C) Schwyer rheometer at 77°F and 59°F (15°C) Infrared analysis Corbett-Swarbrick analysis
1989	Petersen	Thin film aging test (TFOT)	Weight loss due to volatilization Ketone content Viscosity

Un año más tarde, y con base en el hecho de que el estudio del envejecimiento de los materiales bituminosos se enfocaba solamente en el endurecimiento,⁵ Ebberts (1942) complementó el del envejecimiento de los asfaltos considerando la oxidación como el factor más influyente de este fenómeno. Oxidó películas delgadas de asfaltos con permanganato de potasio descartando la utilización de luz ultravioleta empleada por otros investigadores en la misma década, y confirmó que las fracciones de resinas y nafténicos del asfalto se oxidan rápidamente, notando que la demanda de oxígeno decrecía marcadamente en asfaltos con más alta viscosidad.

Anderson et al. (1942) midieron la estabilidad de muestras de asfalto a diferentes temperaturas de uso mediante dos métodos: prueba de calentamiento y estudio de la acción del oxígeno a elevadas presiones en soluciones de asfalto en benceno. Calcularon la resistencia al endurecimiento y el índice de deterioro a partir de valores de penetración obtenidos a dos tiempos y temperaturas de oxidación bajo condiciones estandarizadas, encontrando que asfaltos con valores de índice de deterioro inferior a 15 tienen buen desempeño en servicio; valores iguales o superiores a 20 lo relacionaron con asfaltos de pobre durabilidad.

Rescorla et al. (1956) describieron una metodología para optimizar el tiempo de oxidación de asfaltos utilizando para tal fin un agitador mecánico. Estudiaron el efecto de la velocidad del agitador en el tiempo de oxidación a varias temperaturas de operación, hallando que la calidad de los asfaltos producidos era mejor que los obtenidos por métodos convencionales en términos de propiedades

One year later, based on the fact that the study of bituminous material aging only focused on hardening⁶, Ebberts (1942) complemented studies of asphalt aging considering oxidation as the most influential factor in this phenomenon. He oxidized thin films of asphalt with potassium permanganate, discarding the use of ultraviolet light applied by other researchers in the same decade. He confirmed that asphalt resins and naphthenic fractions oxidized quickly and noted that the oxygen demand decreased significantly in asphalts having high viscosity.

Anderson et al., (1942) used two methods for measuring the stability of asphalt samples at different processing temperatures: the heating test and the study of oxygen reaction at higher pressure in asphaltic benzene solutions. They calculated the resistance to hardening and the deterioration index from penetration values obtained at two oxidation periods and temperatures in standard conditions. They found that asphalts having deterioration index values less than 15 had good performance in service, and related values equal to or greater than 20 to asphalts having poor durability.

Rescorla et al., (1956) described a methodology for optimising asphalt oxidation time using a mechanical stirrer for this purpose. They studied the effect of stirring speed on oxidation time at various operating temperatures. They found that produced asphalt quality was better than that obtained by conventional methods in terms of properties like penetration and softening point. In 1957,

⁵ Hubbard, P., Gollomb, H., Assoc. Asphalt Paving Tech., Proc. Tech. Sessions 9, 165 (Dee, 1937).

⁶ Hubbard, P., Gollomb, H., Assoc. Asphalt Paving Tech., Proc. Tech. Sessions 9, 165 (Dee, 1937).

En español

como penetración y punto de ablandamiento. En 1957 Vallerga *et al.* reportaron estudios de utilización de luz ultravioleta e infrarrojo para envejecer películas de asfaltos. El tratamiento con luz ultravioleta resultó ser más efectivo en términos de cambio del punto de ablandamiento, ductilidad y penetración de los asfaltos después de la oxidación.

En 1959 Griffin y Simpson evaluaron la influencia de la composición química del pavimento asfáltico en la viscosidad, la susceptibilidad a la temperatura y la durabilidad, relacionando el peso molecular de los asfaltos con su viscosidad. Concluyeron que debido a la complejidad de la composición química de los asfaltos no es fácil establecer a partir de ésta un simple método de especificación de los asfaltos.

Hughes (1962) oxidó películas delgadas del asfalto a temperaturas elevadas ($> 165^{\circ}\text{C}$) y estudió los efectos combinados del tiempo y temperatura de oxidación, así como el espesor de las películas de asfalto en el cambio, en porcentaje en peso, de las fracciones de asfaltenos y resinas, saturados y material insoluble, detectado mediante cromatografía líquida, así como en el cambio del contenido de oxígeno mediante análisis elemental. Logró relacionar los efectos de temperatura y tiempo mediante una expresión tipo Arrhenius. Definió tres etapas de la oxidación en el rango de temperaturas estudiadas, así: la descomposición de peróxidos, la difusión de oxígeno y la deshidrogenación.

En 1961, Traxler listó cinco factores que influyen en el endurecimiento de los asfaltos en orden de importancia: oxidación, volatilización, tiempo, polimerización inducida por reacciones con radicales libres y por condensación. En 1963 amplió la lista de factores: oxidación (en la oscuridad), fotooxidación (luz directa y reflejada), volatilización, fotoquímica (luz directa y reflejada), polimerización, desarrollo de una estructura interna (tixotropía), exudación de parafinas (sinéresis), cambios por energía nuclear, acción de la intemperie, absorción por sólidos, adsorción de componentes a la superficie sólida, reacciones químicas o catalizadas, efectos en la interfase y deterioro microbiológico. Así mismo, enunció dónde ocurre el fenómeno de endurecimiento, en la superficie o en todo el material; si es influenciado por el tiempo, calor, oxígeno o la luz solar, y las maneras de retardar estos efectos.

Davis y Petersen (1966) adaptaron la técnica de cromatografía inversa gas-líquido para predecir la durabilidad de los asfaltos sometidos a la oxidación. Campbell y Wright (1965, 1966) estudiaron los productos de la oxidación de los asfaltos sopladados con aire mediante espectroscopia de infrarrojo, microviscosimetría y con el cambio del punto de ablandamiento. Behl, Traxler *et al.* (1969) emplearon la técnica de luz dispersa para oxidar películas de asfalto. Encontraron una relación directa entre el índice de envejecimiento y la proporción de luz dispersa de un asfalto. Se resalta así la utilización de técnicas analíticas instrumentales combinadas con la determinación de propiedades empíricas como el punto de ablandamiento y la viscosidad de los asfaltos antes y después del proceso oxidativo.

Por su parte, Sisko y Burnstrum (1968, 1969) fueron los primeros en comparar los efectos del envejecimiento oxidativo de asfaltos en el laboratorio con los efectos del envejecimiento bajo condiciones reales mediante técnicas de caracterización de propiedades viscoelásticas. Usaron un reómetro con geometría de cono y plato para medir el módulo complejo de asfaltos envejecidos y sin envejecer en un amplio rango de temperaturas y frecuencias, concluyendo que la oxidación cambia la dependencia de la temperatura

In English

Vallerga *et al.*, reported studies using ultraviolet and infrared light for aging asphalt films. Treatment with ultraviolet light resulted in more effective change of asphalt softening point, ductility and penetration after oxidation.

Griffin and Simpson evaluated the influence of the asphaltic pavement's chemical composition on viscosity, temperature susceptibility and durability in 1959, relating asphalt's molecular weight to its viscosity. They concluded that, due to the complexity of the chemical composition of asphalt, it is not easy to establish a simple method for its specification from it.

Hughes (1962) oxidized thin films of asphalt at high temperatures ($>165^{\circ}\text{C}$) and studied the combined effects of oxidation time and temperature, as well as asphalt film thickness in change, percentage of weight, the fractions of asphaltenes and resins, saturates and insoluble material, detected by liquid chromatography as well as oxygen content change by elemental analysis. He managed to relate the effects of temperature and time to an Arrhenius-type expression and defined three stages of oxidation in the range of temperatures studied: peroxide decomposition, oxygen diffusion and dehydrogenation.

Traxler listed five factors influencing asphalt hardening in 1961; in order of importance, they were oxidation, volatilization, time, polymerization induced by reactions with free radicals and condensation. In 1963 he expanded the list of factors by oxidation (in darkness), photo-oxidation (under direct and reflected light), volatilization, photochemistry (direct and reflected light), polymerization, internal structure development (thixotropy), paraffin exudation (syneresis), changes in nuclear energy, outdoor conditions, absorption by solids, adsorption of components on the solid surface, chemical and catalyzed reactions, effects on the interface and microbiological spoilage. He thus enunciated where the hardening phenomenon occurred, on the surface or in the complete material, if it is influenced by weather, heat, oxygen or sunlight, and ways of slowing down these effects.

Davis and Petersen (1966) adapted the inverse gas-liquid chromatography technique to predict the durability of asphalts exposed to oxidation. Campbell and Wright (1965, 1966) studied the oxidation products of air-blown asphalts using infrared spectroscopy, microviscosimetry and the change of softening point. Behl, Traxler *et al.*, (1969) used the scattered light technique to oxidize asphalt films. They found a direct relationship between the aging index and the proportion of scattered light from the asphalt. It highlights the use of analytical instruments combined with the determination of empirical properties like the softening point and the asphalt's viscosity before and after oxidation.

Meanwhile, Sisko and Burnstrum (1968, 1969) were the first to compare the effects of oxidative asphalt aging in the laboratory with those of aging in real conditions using viscoelastic property characterisation techniques. They used a rheometer with cone and plate geometry to measure the complex modulus of aged and non-aged asphalts in a wide range of temperatures and frequencies, concluding that oxidation changed the material's dependency on temperature and that the changes tended to increase with increa-

En español

del material y que los cambios tienden a aumentar con el incremento de la temperatura, coincidiendo con los resultados encontrados por Majidzadeh (1969). Dickinson y Witt (1969), y más adelante Maccarrone (1987), concluyeron que el envejecimiento oxidativo resulta en una distorsión de la forma de la respuesta viscoelástica de las curvas maestras de los asfaltos al ser comparadas con las curvas de muestras sin envejecer. Tales cambios dependen de la temperatura, y más importante aún, del tipo de envejecimiento.

Investigadores como Speros, Speight y Moschopedis (1974, 1975, 1978) hicieron valiosos aportes al estudio de la oxidación de los crudos, petróleos y sus fracciones pesadas desde un punto de vista químico, analizando la influencia de los grupos funcionales oxigenados presentes en las fracciones de resinas y asfaltenos, el peso molecular de asfaltenos, así como su relación con las resinas y la influencia de estos factores en las operaciones de recuperación, conversión y transporte de los crudos, petróleos y sus derivados. Estudiaron, asimismo, la influencia de metales en la oxidación de bitúmenes, la sulfoxidación de muestras de asfalto y la descomposición térmica de asfaltenos.

De otra parte, Dorrence y Petersen (1974) reportaron la formación de cantidades significativas de cetonas durante el envejecimiento de los asfaltos, así como la presencia detectable de aldehídos con base en las interpretaciones hechas a las bandas de absorción en el infrarrojo de asfaltos antes y después de la oxidación. Un año más tarde identificaron anhídridos dicarboxílicos en asfaltos oxidados determinados mediante reactividad química selectiva y espectroscopia de infrarrojo. Reconocieron que los principales productos de la oxidación de los asfaltos son los grupos funcionales tipo carbonilos, los cuales son una mezcla de varias clases de compuestos químicos.

En las décadas de los setenta y ochenta el uso de las pruebas de envejecimiento de asfaltos en película fina se hizo extensivo, presentándose variadas modificaciones del método hasta finales de los años ochenta. Los investigadores notaron que el nivel de envejecimiento por endurecimiento de las pruebas desarrolladas era menor que el ocurrido bajo condiciones reales. Dentro de los métodos de evaluación empleados en estas dos décadas se incluyen parámetros como el contenido de asfaltenos, porcentaje de oxígeno y análisis químico, así como la evaluación de módulos elásticos, pruebas de fluencia y cálculo de la relación de módulos estimados antes y después del envejecimiento.

Gorshkov *et al.* (1980) estudiaron los cambios que toman lugar en las fracciones genéricas de asfaltos envejecidos en película fina evaluados a partir de microcromatografía y espectroscopia de infrarrojo. Encontraron que el envejecimiento de cada componente del asfalto (como resinas y asfaltenos) está acompañado de conversiones químicas significativas que son específicas de dichos componentes, detectaron incrementos en el contenido de heteroestructuras y una acumulación de estructuras aromáticas en el espectro infrarrojo de la fracción de asfaltenos, y concluyeron que en el proceso de envejecimiento de los asfaltos los materiales más reactivos son las estructuras aromáticas y que la reactividad incrementa con el descenso del grado de condensación y el peso molecular de los componentes.

En 1984 Petersen listó tres factores importantes que causan endurecimiento en los asfaltos y sus mezclas, como la pérdida de componentes del petróleo por volatilidad y absorción, cambios en la composición por reacciones con oxígeno atmosférico y estructura-

In English

sing temperature, coinciding with the results obtained by Majidzadeh (1969). Dickinson and Witt (1969), and later Maccarrone (1987), concluded that oxidative aging results in a distortion in the form of asphalt's master curve viscoelastic response when compared to the curves of samples without aging. Such changes depend on temperature and, more importantly, the type of aging.

Researchers like Speros, Speight and Moschopedis (1974, 1975, 1978) made important contributions to the study of the oxidation of crude, petroleum and its heavy fractions from a chemical point of view, analyzing the influence of oxygenated functional groups present in resin and asphaltene fractions, the asphaltene's molecular weight and its relationship with resins and these factors' influence on the operations of recuperation, conversion and transport of crudes, petroleum and its derivatives. Likewise, they studied the influence of metals on bitumen oxidation, asphalt sample sulfoxidation and asphaltene thermal decomposition.

On the other hand, Dorrence and Petersen (1974) reported the formation of significant amounts of ketones during asphalt aging and the detectable presence of aldehydes based on the interpretations made for absorption bands in asphalt infrared spectra before and after oxidation. A year later, they identified dicarboxylic anhydrides in oxidised asphalts, determined by chemical reactivity and infrared spectroscopy. They recognised that the main products of asphalt oxidation are carbonyl type functional groups which are a mixture of several kinds of chemical compounds.

The use of asphalt aging tests on thin film was extended during the 1970s and 1980s, presenting various modifications of the method until the late 1980s. The researchers noticed that the level of aging caused by the hardening of the developed samples was less than under real conditions. The evaluation methods used in these two decades included parameters like asphaltene content, percentage of oxygen and chemical analysis, as well as elastic modulus, creep tests and calculation of modules estimated before and after aging

Gorshkov *et al.*, (1980) studied the changes taking place in the generic fractions of aged thin film asphalt evaluated by micro-chromatography and infrared spectroscopy. They found that the aging of each asphalt component (such as resins and asphaltenes) was accompanied by significant chemical conversions which are specific to those components. They found increments in hetero-structure content and an accumulation of aromatic structures in the asphaltene fraction's infrared spectrum. They concluded that aromatic structures were the most reactive materials in asphalt aging and that reactivity increased with the components' degree of condensation and molecular weight.

Petersen listed three important factors in 1984 that caused asphalt hardening and its mixtures like the loss of petroleum components by volatility and absorption, changes in the composition of atmos-

En español

ción molecular que produce efectos tixotrópicos (endurecimiento estérico).

Goodrich (1985) listó algunos métodos comúnmente utilizados para el análisis de composición de los asfaltos, por considerarlos potenciales indicadores del desempeño de los ligantes. Éstos son: fraccionamiento por precipitación (precipitación por solventes), fraccionamiento por destilación (destilación al vacío, análisis termogravimétrico), separación cromatográfica (cromatografía de gases, inversa gas-líquido, líquida (adsorción, intercambio iónico, exclusión por tamaño, láminas delgadas)), análisis químico con técnicas espectrofotométricas (ultravioleta, infrarrojo, resonancia magnética nuclear, rayos X, emisión, fluorescencia), técnicas gravimétricas y análisis elemental, análisis de peso molecular por espectrometría de masas, osmometría y cromatografía por exclusión de tamaño. La mayoría de estos análisis se siguen empleando para la caracterización de los asfaltos.

Jakubowicz, en 1987, aplicó análisis termomecánico como una técnica novedosa para evaluar las características de envejecimiento de asfaltos aplicados a recubrimientos. Analizó los efectos del calor y la radiación ultravioleta en la velocidad de degradación de los asfaltos estudiados.

En 1989 Petersen oxidó muestras de asfalto mediante pruebas de envejecimiento acelerado en película fina (TFOT) y observó que el contenido de la fracción de saturados estimado mediante fraccionamiento Corbett permaneció constante al final del proceso oxidativo y que el nivel de envejecimiento oxidativo (índice de envejecimiento) y de endurecimiento en las pruebas aceleradas era menor con respecto a la oxidación alcanzada en condiciones reales de servicio, deduciendo que estas pruebas oxidativas simuladas reflejan el envejecimiento que ocurre a los asfaltos en las plantas de mezcla en caliente. Adicionalmente, expuso que la cinética de envejecimiento simulado de los asfaltos es diferente a la que se lleva a cabo bajo condiciones reales.

Simultáneamente, Bell (1989) estudió el envejecimiento de sistemas asfalto-agregado y concluyó que los métodos más recomendados para evaluar la durabilidad a largo tiempo son envejecimiento en horno, oxidación bajo presión, tratamiento con luz ultravioleta, tratamiento con humedad, y para corto tiempo son calentamiento y tratamiento con microondas. Adicionalmente, dividió las pruebas para evaluar las mezclas asfalto-agregado, en pruebas destructivas y no destructivas, siendo algunas de estas últimas el módulo dinámico, el módulo elástico y la prueba de tensión indirecta. Por su parte, Vankeerbergen y Thryrion (1989) estudiaron la oxidación de asfaltos del petróleo y asfaltenos a 85 °C, concluyendo que la velocidad de oxidación de los asfaltos depende del origen de éstos y la velocidad de reacción de oxidación disminuye con la extensión de la reacción.

En 1990 Quddus y Khan evaluaron y optimizaron algunos efectos, como son, el diseño de reactor, la temperatura y el flujo de aire en el tratamiento de asfaltos soplados con aire, con el fin de obtener asfaltos industriales de alto punto de ablandamiento. Las reacciones fueron evaluadas con los cambios observados en el punto de ablandamiento y penetración a varios intervalos.

En 1994 Bell *et al.* reportaron los resultados de investigación del estudio de pruebas de envejecimiento aplicadas a mezclas asfalto-agregado en el marco del programa SHRP (*Strategic Highway Research Program*). Presentaron y discutieron el efecto de la temperatura y la duración del envejecimiento a partir de determinaciones del módulo elástico. Encontraron que con los ensayos de

In English

pheric oxygen reactions and the molecular structuring that produces thixotropic effects (steric hardening)

Goodrich (1985) listed some commonly-used methods for analysing asphalt composition, considering them potential binder performance indicators. These methods are fractionation by precipitation (precipitation by solvents), fractionation by distillation (vacuum distillation, thermogravimetric analysis), chromatographic separation (gas, inverse gas-liquid and liquid (adsorption, ion interchange, size exclusion, thin films) chromatography), chemical analysis with spectrophotometric techniques (ultraviolet, infrared, nuclear magnetic resonance, x-ray, emission, fluorescence), gravimetric techniques and elementals analysis, molecular weight analysis by mass spectrometry, osmometry and size-exclusion chromatography. Most of these methods are still used for characterising asphalts.

Jakubowicz used thermo-mechanical analysis in 1987 as a new evaluation technique for asphalt aging characteristics applied to coatings. He analysed the effects of heat and ultraviolet radiation on the degradation rate of the asphalts being studied.

Petersen oxidized asphalt samples in 1989, using accelerated TFOT and observed that saturate fraction content estimated by Corbett fractionation remained constant at the end of oxidation and that the level of oxidative aging (aging index) and hardening in accelerated aging was lower regarding oxidation in actual service conditions, deducing that these simulated oxidative tests reflected the aging occurring in hot mixture asphalts. He also stated that the simulated aging kinematics of asphalt were different from those carried out in real conditions.

Simultaneously, Bell (1989) studied the aging of asphalt-aggregate systems and concluded that the most recommended methods for evaluating durability over a longer period of time were oven-aging, pressure oxidation, treatment with ultraviolet light, treatment with humidity and heating and microwave treatment for a short period of time. He also divided the tests for evaluating asphalt-aggregate mixtures into destructive and non-destructive experiments, some of the latter being the dynamic modulus, elastic modulus and the indirect tension test. Meanwhile, Vankeerbergen and Thryrion (1989) studied the oxidation of petroleum asphalt and asphaltenes at 85°C. They concluded that the asphalt oxidation rate depended on its origin and that the oxidation rate decreased by extending the reaction.

In 1990, Quddus and Khan evaluated and optimised some effects, such as reactor design, temperature and air flow, on the treatment of air-blown asphalts to obtain high softening point industrial asphalts. The reactions were evaluated with the changes observed at the softening and penetration point at various intervals.

Bell *et al.*, reported the research results of a study in 1994 of aging tests applied to asphalt-aggregate mixtures under the strategic highway research programme (SHRP). They presented and discussed the effect of aging temperature and duration from elastic modulus measurements. They found that asphalt mixtures presented an increased elastic modulus value with short- and long-term

En español

envejecimiento en horno a corto y largo tiempo las mezclas asfálticas presentan incremento en el valor del módulo elástico, en contraste con las pruebas de oxidación hechas bajo presión.

En estudios realizados por Anderson *et al.* (1994) y Petersen *et al.* (1994) se desarrollaron funciones obtenidas mediante barridos de deformación a 10 rad/s en reómetros de corte dinámico (DSR), que relacionan datos de esfuerzo y de deformación con el módulo complejo G^* (Pa) para un rango de asfaltos envejecidos bajo diferentes condiciones. En la literatura se encuentran numerosos modelos que describen la respuesta viscoelástica del asfalto en función de la frecuencia y temperatura, en su mayoría obtenidos con base en el desarrollo de las curvas maestras propuestos por autores como Vinogradov (1977), Christensen y Anderson (1992), Stastna y Zanzotto (1994), Lesueur *et al.* (1997) y Polacco *et al.* (2003).

Lin (1995) estudió la formación de asfaltenos y su impacto en las propiedades fisicoquímicas de los asfaltos. Propuso un modelo para describir el incremento de la viscosidad de muestras de asfaltos sometidas a envejecimiento estándar en función de la formación de asfaltenos y de grupos carbonilos propios de la oxidación. De otra parte, Liu y coautores (1996) examinaron el efecto del contenido de asfaltenos en la viscosidad, concluyendo que el envejecimiento de asfaltos convencionales en servicio resulta del crecimiento del grupo carbonilo y que esta reacción produce asfaltenos, los cuales endurecen el material.

Herrington y Ball (1996) examinaron la dependencia de la temperatura del mecanismo de oxidación de asfaltos por cromatografía de permeación por gel y espectroscopia de infrarrojo. No encontraron correlaciones entre la concentración de grupos carbonilos y especies que contienen sulfóxidos. Adicionalmente, reportaron que los asfaltos oxidados que presentan la misma viscosidad a diferentes temperaturas tienen diferentes productos de oxidación detectados por cromatografía por permeación con gel y confirmaron que el mecanismo de oxidación depende de la temperatura.

Afanasieva y Álvarez, en 1997, empezaron el estudio del envejecimiento de asfaltos colombianos bajo condiciones naturales a partir de la evaluación de cambios de las propiedades físicas y mecánicas como viscosidad, ductilidad, penetración, punto de ablandamiento y densidad iniciales, y después de los procesos termooxidativos durante un período de tres años. Utilizaron técnicas instrumentales como difracción de rayos X, espectroscopia de infrarrojo, ultravioleta y visible, cromatografía líquida y resonancia magnética nuclear con el fin de estimar cambios químicos y estructurales ocurridos durante la termooxidación natural, logrando detectar el aumento del contenido de la fracción de asfaltenos y cambios en su estructura reflejados en los parámetros del cristalito. Adicionalmente, reportaron variaciones en los grupos funcionales característicos de los asfaltos (aromaticidad relativa, grado de ramificación y condensación, contenido relativo de cetonas) y del contenido de las fracciones genéricas como son saturados, aromáticos y resinas.

En 1998 Lin *et al.* publicaron los resultados del estudio de la cinética de oxidación de las fracciones genéricas de asfaltos y la relación entre la oxidación y la composición de asfaltos estudiados en el programa SHRP. Envejecieron muestras a varias temperaturas para obtener parámetros cinéticos, y concluyeron que las características cinéticas de la oxidación de un asfalto son determinadas, no sólo por las características cinéticas de sus fracciones, sino también por las interacciones y asociaciones moleculares que se dan entre ellas.

In English

oven aging tests by contrast with the oxidation tests carried out at low pressure.

In their studies, Anderson *et al.*, (1994) and Petersen *et al.*, (1994) developed functions obtained by 10 rad/s strain sweeps in dynamic shear rheometer (DSR) which relate stress and deformation data in the complex modulus G^* (Pa) for a range of aged asphalts in various conditions. The pertinent literature lists numerous models describing asphalt's viscoelastic response regarding frequency and temperature, mostly based on developing master curves as proposed by authors like Vinogradov (1977), Christensen and Anderson (1992), Stastna and Zanzotto (1994), Lesueur *et al.*, (1997) and Polacco *et al.*, (2003).

Lin (1995) studied the formation of asphalt and its impact on the physical-chemical properties of asphalt. He proposed a model for describing the increased viscosity of asphalt samples intended for standard aging regarding asphalt formation and oxidation of carbonyl groups. On the other hand, Liu *et al.*, (1996) examined the effect of asphaltene content on viscosity. They concluded that the aging of conventional asphalt in service results from the increase of carbonyl groups and that this reaction produces asphaltenes, which harden the material.

Herrington and Ball (1996) examined asphalt oxidation temperature dependency by gel permeation and infrared spectroscopy. They did not find any correlation between the concentration of carbonyl groups and species containing sulfoxides. Additionally, they reported that asphalt presenting the same viscosity at different temperatures had different oxidation products detected by gel permeation chromatography. They confirmed that the oxidation mechanism depended on temperature.

Afanasieva and Álvarez began a study of the aging of Colombian asphalt in natural conditions in 1997 by evaluating changes in physical and mechanical properties like viscosity, ductility, penetration, softening point and initial density, as well as after thermo-oxidative processes for a period of 3 years. They used instrumental techniques like x-ray diffraction, infrared, ultraviolet and visible spectrometry, liquid chromatography and nuclear magnetic resonance for estimating chemical and structural changes occurring during natural thermo-oxidation and detected an increase in the content of asphaltene fractions and changes in its structure, reflected in crystallite parameters. They also reported variations in asphalt functional group characteristic (relative aromaticity, branching and degree of condensation, relative ketone content) and in generic fraction content, such as saturates, aromatics and resins.

Lin *et al.*, published the results of a study of generic asphalt fractions' oxidation kinetics as well as the relationship between oxidation and the composition of the asphalt being studied in the SHRP programme in 1998. They aged samples at various temperatures to obtain kinetic parameters and concluded that the kinetic characteristics of asphalt oxidation were determined by the kinetic characteristics of their fractions and the molecular interactions and associations between them.

En español

En el mismo año, Herrington logró describir la velocidad de reacción de oxidación de asfaltos a concentración constante de oxígeno mediante una ecuación simple de primer orden en términos de incremento de viscosidad y contenido de grupos carbonilos presentes. Los parámetros estimados los utilizó para comparar la durabilidad de los asfaltos oxidados a diferentes temperaturas de aplicación.

Bonemazzi y Giavarini (1999) evaluaron cambios en la estructura coloidal sol-gel de asfaltos oxidados y tratados con ácidos a pesar de no ser aceptada universalmente, siguiendo variaciones de diagramas Cole-Cole (η'' componente viscosa de la viscosidad compleja η^* vs. η' componente elástica de la viscosidad compleja) y la tangente de pérdidas ($\tan\delta = G'''/G''$) que es un indicador de la relación entre los módulos viscoso y elástico del asfalto obtenidos mediante análisis reológico en reómetro de corte dinámico. Reportaron que los asfaltos sopladados con aire y tratados con ácidos muestran el mismo cambio de estructura coloidal sol a gel deducido a partir de los datos de $\tan\delta$ vs. temperatura y diagramas Cole-Cole; asimismo, determinaron que la estructura gel garantiza un mejor desempeño a altas temperaturas en términos de deformación permanente.

Mastrofini y Scarsella (2000) utilizaron análisis reológico para evaluar tres fondos de vacío envejecidos. Estudiaron la influencia del envejecimiento en las propiedades reológicas, en la susceptibilidad térmica de los residuos de vacío y su fracción de maltenos. Concluyeron que el envejecimiento produce modificaciones fundamentales en la estructura coloidal de los fondos de vacío y los maltenos y que los asfaltenos y la fracción de maltenos desempeñan un papel importante en la respuesta viscoelástica de los fondos de vacío.

Chippes *et al.* (2001) propusieron un modelo para el envejecimiento oxidativo de asfaltos modificados con caucho y analizaron el desempeño de las muestras mediante análisis reológico, así como la susceptibilidad al endurecimiento, que relaciona cambios en la viscosidad con el crecimiento del área del grupo carbonilo en el espectro infrarrojo. Los asfaltos modificados con caucho presentaron características de envejecimiento superiores como baja velocidad de oxidación en el rango de envejecimiento simulado.

Yutai (2002) evaluó el envejecimiento de asfaltos de petróleo y de sus compuestos mediante la determinación de la distribución del peso molecular y la estructura molecular, concluyendo que los asfaltenos y las resinas son las fracciones más inestables y que hay asfaltos que absorben más oxígeno que otros al comparar las muestras de asfalto entre sí. En el mismo año Yutai estudió la cinética de reacción y cambio de composición de asfaltos durante envejecimiento continuo con calentamiento y en presencia de aire, hallando que la fracción de saturados se mantiene, el contenido de aromáticos desciende y el de asfaltenos se incrementa gradualmente durante el envejecimiento continuo. Calculó constantes de velocidad y energías de activación aparentes y explicó los cambios observados mediante un modelo cinético de reacción en serie.

Afanasieva, Álvarez y Ortiz (2002) realizaron la caracterización de propiedades reológicas de tres tipos de asfaltos industriales producidos en Colombia después de ser sometidos durante dieciocho meses a envejecimiento natural, expuestos a las condiciones ambientales de Piedecuesta (Santander). Midieron el módulo complejo en función de la deformación aplicada y reportaron una dismi-

In English

The same year, Herrington described the asphalt oxidation reaction rate at constant oxygen concentration by a simple first-order equation in terms of increased viscosity and the content of the carbonyl groups present. The estimated parameters were used for comparing the durability of oxidised asphalt at different operating temperatures.

Bonemazzi and Giavarini (1999) evaluated changes in the sol-gel colloidal structure of acid-treated oxidised asphalt, although not being universally accepted, following variations of the Cole-Cole diagram (η'' viscous component of complex viscosity η^* vs. η' elastic component of complex viscosity) and loss tangent ($\tan\delta = G'''/G''$), which is an indicator of the relationship between the viscous and elastic modules of asphalt obtained by rheological analysis in dynamic shear rheometer. They reported that air-blown and acid-treated asphalt shows the same colloidal sol to gel structure deduced from $\tan\delta$ vs. temperature and Cole-Cole diagram data, so they concluded that the gel structure ensured a better performance at high temperatures in terms of permanent deformation.

Mastrofini and Scarsella (2000) used rheological analysis to evaluate three vacuum-aged bottoms. They studied the influence of aging on rheological properties, vacuum residue thermal susceptibility and their malthe fractions. They concluded that aging produces fundamental changes in the colloidal structure of vacuum and malthe bottoms and that the asphalts and the malthe fraction play an important role in the viscoelastic response of the vacuum bottoms.

Chippes *et al.*, (2001) proposed a model for oxidative aging of rubber modified asphalt and analysed the sample's performance using rheological analysis as well as susceptibility to hardening, which relates changes in viscosity with an increase in the area of carbonyl groups in infrared space. The rubber modified asphalts showed superior aging characteristics, like low oxidation rate in the range of simulated aging.

Yutai (2002) evaluated the aging of petroleum asphalt and its compounds by determining their molecular weights and structure. He concluded that asphaltenes and resins were the most instable fractions and found that there some types of asphalt absorb more oxygen than others by comparing the asphalt samples. Yutai studied asphalt reaction kinetics and composition changes during continuous aging with heating and the presence of air during the same year. He found that the fraction of saturates remained constant, aromatic content decreased and asphaltene content increased gradually during continuous aging. He calculated apparent activation energy and velocity constants and explained the changes observed through a series of kinetic models.

Afanasieva, Alvarez and Ortiz (2002) characterised the rheological properties of three types of industrial asphalt produced in Colombia after being exposed to 18 months of natural aging in the environmental conditions of the Piedecuesta area (Santander department). They measured the complex modulus regarding applied deformation and reported a decrease in complex flow index, regar-

En español

nución del índice de flujo complejo considerado como un indicador del cambio del estado coloidal de los ligantes envejecidos.

Shenoy (2002) propuso una metodología para predecir las propiedades reológicas de asfaltos envejecidos a altas temperaturas a partir de datos de flujo de muestras de asfaltos sin envejecer, con el fin de eliminar el tratamiento de envejecimiento en laboratorio. El método propuesto involucra el uso de curvas unificadas para cada función reológica y velocidades de flujo volumétrico, a partir de las cuales Shenoy logró predecir las propiedades dinámicas reológicas de asfaltos envejecidos.

Ruan, Davison y Glover (2003) analizaron el efecto de la oxidación a largo tiempo en las propiedades reológicas de asfaltos modificados con polímeros, encontrando que la modificación con polímeros incrementa el módulo complejo de los asfaltos a altas temperaturas y lo disminuye a bajas temperaturas; así mismo, concluyeron que el envejecimiento oxidativo disminuye la susceptibilidad al envejecimiento de los asfaltos, deteriora la red del polímero y reduce su efectividad en el incremento de la ductilidad del asfalto.

X. A. Vargas (2004) logró describir el comportamiento de flujo pseudoplástico mediante el modelo de Sisko de muestras de asfalto y de su fracción de maltenos envejecidos naturalmente. Los parámetros del modelo calculados los utilizó para evaluar la influencia de la concentración de asfaltenos y la temperatura, determinando que el cambio de la estructura compleja de la fracción de asfaltenos puede influir en el comportamiento de flujo de las fracciones pesadas del petróleo termooxidadas.

Hasta aquí se ha expuesto la manera de abordar el estudio del fenómeno de envejecimiento oxidativo por algunos investigadores a lo largo del tiempo desde los puntos de vista químico, físico y reológico, los cuales se pueden resumir así:

El proceso de envejecimiento de los materiales asfálticos inicialmente se consideró como un fenómeno de endurecimiento del material y fue evaluado con los cambios observados en la ductilidad, disminución de la penetración y del peso del asfalto. En la década de los años cuarenta los investigadores identificaron los constituyentes de los asfaltos como la fracción de asfaltenos, resinas, nafténicos y parafinas, y concluyeron, así mismo, que el envejecimiento no se debe solamente al endurecimiento físico, sino también a procesos oxidativos.

En la década siguiente se introdujo el concepto de índice de envejecimiento, evaluado a partir de valores de viscosidad capilar estimados antes y después del proceso de oxidación. Se buscó, de igual modo, encontrar una relación entre la composición química de los asfaltos y su viscosidad. Diez años más tarde se estudió el efecto de la oxidación en el cambio del contenido de las fracciones genéricas de los asfaltos apoyado en resultados de espectroscopia de infrarrojo.

En los setenta se empezó a implementar la evaluación reológica de los asfaltos a partir de determinaciones del módulo de elasticidad y curvas de fluencia. Se continuó con la estimación de las viscosidades capilares, ductilidad y la penetración como indicadores de cambio de los procesos oxidativos pese a que estas pruebas son totalmente empíricas e inadecuadas para describir las propiedades viscoelásticas lineales de los asfaltos.

En la década de los ochenta los investigadores continuaron con mediciones de penetración y ductilidad, y utilizaron el viscosímetro

In English

ded as an indicator of the change of the colloidal change of aged binders.

Shenoy (2002) proposed a methodology for predicting the rheological properties of asphalt aged at high temperatures using flow data from non-aged asphalt to eliminate the aging treatment in the laboratory. The proposed method involved the use of unified curves for each rheological function and volumetric flow rates from which Shenoy managed to predict the dynamic rheological properties of aged asphalt.

Ruan, Davison and Glover (2003) analysed the effect of long-term oxidation on the rheological properties of polymer-modified asphalt. They found that polymer modification increased the complex modulus of asphalt at high temperatures and decreased it at low temperatures, as well as the fact that oxidative aging decreased susceptibility to aging in asphalts, deteriorated the polymer network and reduced its effectiveness in increased asphalt ductility.

X. A. Vargas (2004) described the behaviour of pseudoplastic flows using the Sisko model of asphalt samples and their naturally-aged malthene fraction. The model parameters so calculated were used to evaluate the influence of asphaltene concentration and temperature. She concluded that change in asphaltene fraction complex structure can influence the flow of thermo-oxidised petroleum heavy fractions.

So far, the approach to describing the study of oxidative aging by some researchers has been described from chemical, physical and rheological points of view. They can be summarised as follows.

Asphalt material aging was initially considered as material hardening and was evaluated by the changes observed in ductility and penetration and asphalt weight reduction. Researchers identified the constituents of asphalt as the fraction of asphaltenes, resins, naphthenics and paraffins in the 1940s and likewise concluded that aging was not only due to physical hardening but also to oxidation.

The concept of the aging index was introduced in the following decade and evaluated from the capillary viscosity values estimated before and after oxidation. A way to find a relationship between the asphalt's chemical composition and its viscosity was also sought. Ten years later, researchers studied the effect of oxidation on the change of generic fraction content in asphalt, relying on infrared spectroscopy results.

The implementation of asphalt's rheological evaluation from elastic modulus and yield curve measurements began in the 1970s. It was continued by estimating capillary viscosities, ductility and penetration as indicators of oxidation change, although these tests were entirely empirical and inadequate for describing asphalt's linear viscoelastic properties.

Researchers continued measuring penetration and ductility in the 1980s and used plate viscosimeter to take viscosity measurements.

En español

tro de plato para hacer determinaciones de viscosidad. Años más tarde se empezó a evaluar la respuesta viscoelástica de los materiales bituminosos con el fin de relacionar sus propiedades físicas y químicas, y fundamentalmente para desarrollar una especificación de los asfaltos que se relacionara con su desempeño a partir de propiedades mecánicas determinadas con reómetros de corte dinámico.

En el marco del programa SHRP se desarrollaron nuevos procedimientos y equipos para evaluar las propiedades reológicas de los materiales bituminosos. El viscosímetro rotacional Brookfield reemplazó los viscosímetros de tubo capilar con el fin de determinar curvas de viscosidad-temperatura para estimar las propiedades de los asfaltos a temperaturas de mezclado, compactación y bombeo. El reómetro de corte dinámico (DSR) fue seleccionado para medir la rigidez de los asfaltos a temperaturas altas e intermedias alcanzadas en los pavimentos, y el reómetro de viga de torsión fue elegido para medir las propiedades de flujo de los pavimentos asfálticos a bajas temperaturas. Con estos dos dispositivos se intenta medir las propiedades reológicas de los asfaltos en un amplio rango de temperaturas y tiempo de carga y han sido utilizados por diversos investigadores.

Por su parte, Choplin y Marchal (1996, 1997, 1999) desarrollaron el concepto de reorreactor para hacer el seguimiento *in situ* de procesos físicos y químicos. La metodología aplicada se basa en la reproducción o simulación de un proceso o de una de sus partes en mini o microrreactores acoplados a reómetros, y el instrumento equipado de esta forma se denomina reómetro de procesos. En las investigaciones realizadas la primera etapa consiste en la búsqueda de informaciones reológicas pertinentes, y posteriormente, en un seguimiento reológico *in situ*.

Una de las aplicaciones del reorreactor llevada a cabo por Choplin y Marchal (1999) es la formulación de un asfalto modificado con polímero y azufre evaluada a través del cambio de la viscosidad a partir del uso de un mezclador tipo cinta helicoidal bajo rotación estable. Los investigadores lograron seguir el efecto de la incorporación de otros compuestos durante el proceso de formulación, que en este caso consiste en la dispersión y el entrecruzamiento mediante el monitoreo de valores absolutos de la viscosidad. Una vez finalizado el proceso de formulación, evaluaron el desempeño del material mediante pruebas oscilatorias con el mismo dispositivo de mezclado y el módulo complejo (G^*) fue determinado como una función de la temperatura, logrando obtener los datos del criterio de deformación permanente (*rutting*) propuesto por SHRP en un tiempo mínimo y sin necesidad de muestreo.

Investigadores como Airey *et al.* (2004), Navarro *et al.* (2004, 2005) y Ruan *et al.* (2003), entre otros, encontraron que las respuestas reológicas de los asfaltos puros y modificados dependen de las condiciones de oxidación, y coincidieron con otros autores en que la oxidación del asfalto en el laboratorio a altas temperaturas puede influir en la reología del material de manera diferente que cuando la oxidación es alcanzada bajo condiciones reales.

Los resultados del estudio del efecto de la oxidación TFOT (*Thin Film Oven Test*) y RTFOT (*Rolling Thin Film Oven Test*) en la reología de asfaltos puros y modificados reportados en otras publicaciones (Lu y Isacsson, 2002; Polacco *et al.*, 2004; Shenoy, 2002; Navarro *et al.*, 2004; Cortizo *et al.*, 2004; Airey *et al.*, 2004; Pérez-Lepe *et al.*, 2003) coinciden en un incremento del módulo complejo (G^*), del módulo de almacenamiento (G'), del módulo de.

In English

Several years later, they began to evaluate the viscoelastic response of bituminous materials to relate their physical and chemical properties and, fundamentally, to develop a specification of asphalt types related to their performance from dynamic mechanical properties determined by dynamic shear rheometer.

New procedures and equipment for evaluating bituminous materials' rheological properties were developed by the SHRP. The Brookfield rotational viscosimeter replaced capillary tube viscosimeters for determining viscosity-temperature curves to estimate asphalt properties at mixing, compactation and pumping temperatures. The dynamic shear rheometer (DSR) was selected for measuring asphalt stiffness at high and intermediate temperatures reached in pavements and the torsion beam rheometer was chosen to measure asphalt pavement flow properties at low temperatures. These two devices were used for measuring the rheological properties of asphalt at a wide range of temperatures and loading times and have been used by various researchers.

Meanwhile, Choplin and Marchal (1996, 1997, 1999) developed the concept of the rheo-reactor for *in situ* monitoring of physical and chemical processes. The methodology was based on reproducing or simulating a process or one of its parts in mini or micro-reactors coupled to rheometers and the instrument equipped this way was called a process rheometer. The first step consisted of searching for relevant rheological information, followed by rheological follow-up *in situ*.

One of the rheo-reactor applications conducted by Choplin and Marchal (1999) was the formulation of a polymer and sulphur modified asphalt through viscosity change by using helical ribbon type mixing under stable rotation. The researchers were able to follow the effect of incorporating other compounds during formulation which, in this case, consisted of dispersion and cross-linking by monitoring absolute viscosity values. Once formulation was finished, they evaluated the material's performance by oscillatory tests with the same mixing device; the complex modulus (G^*) was determined as a function of temperature, obtaining permanent (rutting) deformation criteria data proposed by SHRP in minimum time and without the need for sampling.

Researchers such as Airey *et al.*, (2004), Navarro *et al.*, (2004, 2005) and Ruan *et al.*, (2003), found that the rheological responses of pure and modified asphalt depended on oxidation conditions and agreed with other authors that asphalt oxidation in the laboratory at high temperatures may influence the material's rheology differently than when oxidation is achieved in real conditions.

The results of the study on the effect of TFOT and rolling thin film oven test (RTFOT) oxidation on the rheology of pure and modified asphalt reported in other publications (Lu and Isacsson (2002); Polacco *et al.*, (2004); Shenoy (2002); Navarro *et al.*, (2004); Cortizo *et al.*, (2004); Airey *et al.*, (2004); Pérez-Lepe *et al.*, (2003)) agree on an increase in complex modulus (G^*), storage modulus (G') and decrease in phase angle (δ) after oxidation aging. They found that

En español

pérdidas (G'') y una disminución del ángulo de fase (δ) después del envejecimiento por oxidación. Adicionalmente detectaron que el envejecimiento tiene un efecto mínimo en los valores de los módulos de los asfaltos obtenidos a bajas temperaturas ($< 0^\circ\text{C}$) pero a temperaturas superiores ($0-70^\circ\text{C}$), observando un marcado descenso del ángulo de fase y concluyendo que los módulos dinámicos de los asfaltos son menos susceptibles a la temperatura después del envejecimiento (Lu y Isacsson, 2002).

Lesueur (2002) planteó que las propiedades reológicas de los asfaltos requeridas para obtener un buen desempeño del material deben incluir buena facilidad de bombeo a altas temperaturas (160°C), suficiente rigidez a elevadas temperaturas de servicio (60°C) para evitar el flujo viscoso, y ser adecuadamente blando a bajas temperaturas de servicio para resistir a las fisuras por fatiga del material. Conseguir estas características de manera simultánea en los materiales bituminosos no es fácil, por eso se recurre a la modificación de los asfaltos y se seguirá planteando en futuras investigaciones.

Autores como Sirin *et al.* (1998, 2000) encontraron inconvenientes cuando intentaron evaluar asfaltos modificados con polímeros mediante la técnica RTFOT, como son, envejecimiento irregular, formación de películas en la superficie del asfalto y no homogeneidades en los sistemas asfalto-polímero. En 1998 Bahia *et al.* Documentaron un nuevo protocolo RTFOT para asfaltos modificados. Otra alternativa de método de envejecimiento ha sido propuesta por Glover *et al.* (2003), quienes plantearon un nuevo método para simular el envejecimiento al que es sometido el asfalto en las plantas de mezclado en caliente, denominado SAFT (*Stirred Air-Flow Test*), el cual oxida los asfaltos mediante agitación y soplado con aire, evitando los problemas encontrados en los asfaltos modificados. Con este nuevo método los autores intentan eliminar inconvenientes como inconsistencias debidas a la formación de pieles en la superficie del asfalto, dificultades en el procesamiento de asfaltos modificados con polímeros y en la recuperación del asfalto, y limpieza de equipos después del ensayo. El procedimiento dura la mitad del tiempo requerido en RTFOT.

Por su parte, X. A. Vargas (2007) y X. A. Vargas *et al.* (2008) relacionaron cambios estructurales de muestras de asfalto sometidas a procesos termooxidativos *in situ* a temperaturas elevadas en un reorreactor con cambios en sus propiedades viscoelásticas para obtener información acerca de la evolución de la estructura compleja de los asfaltos inducida por el envejecimiento a partir del seguimiento de propiedades fáciles de determinar, como las propiedades viscoelásticas del material. En la investigación se propuso una nueva metodología de envejecimiento de asfaltos bajo agitación continua en un reorreactor mediante la cual fue posible hacer un seguimiento *in situ* del cambio de la viscosidad del asfalto a medida que se iba envejeciendo bajo condiciones controladas. Este proceso de envejecimiento *in situ* en el reorreactor permitió simular los procesos de mezclado en caliente del asfalto bajo condiciones controladas próximas a la realidad. El autor encontró que la respuesta viscoelástica del asfalto inicial y envejecido pudo ser representada por primera vez en la ventana de frecuencia experimental por una ley de potencia cuyos valores decrecientes del exponente ' n ' sugirieron el grado de envejecimiento alcanzado por el asfalto. En esta investigación se demostró que la variación de los valores de dicho exponente ' n ' es un indicador de la evolución de la estructura del asfalto promovida por el envejecimiento y por el descenso de la temperatura, que inducen un cambio en el comportamiento viscoelástico del asfalto. El nuevo modelo reológico

In English

aging has a minimal effect on the modulus of the asphalt obtained at low temperatures ($<0^\circ\text{C}$), but at higher temperatures ($0-70^\circ\text{C}$) they observed a sharp decrease of phase angle and concluded that the dynamic modulus of asphalt are less susceptible to temperature after aging (Lu and Isacsson 2002).

Lesueur (2002) suggested that the rheological properties of asphalt needed to obtain good material performance should include good pumping facility at high temperatures (160°C), sufficient stiffness at moderate service temperatures (60°C) to avoid viscous flow and should be properly soft at low service temperatures to resist material fatigue cracks. Achieving these properties simultaneously in bituminous materials is not easy and therefore it is used for asphalt modification and will continue to be part of future investigations.

Authors such as Sirin *et al.*, (1998, 2000) found difficulties when they tried to evaluate polymer-modified asphalts using the RTFOT technique like irregular aging, formation of films on the asphalt's surface and no homogeneity in the asphalt-polymer systems. In 1998, Bahia *et al.*, documented a new RTFOT protocol for modified asphalts. Another alternative to the aging method was proposed by Glover *et al.*, (2003), who proposed a new method for simulating aging, in which asphalt is exposed to hot-mixing plants called stirred air-flow test (SAFT) which oxidise asphalt by agitation and air-blow thereby avoiding the problems encountered in the modified asphalts. With this new method, the authors attempted to eliminate problems like inconsistencies due to the formation of membranes on asphalt surface, difficulties in processing polymer-modified asphalt and in asphalt recuperation and cleaning of the equipment after the experiments. The procedure takes half the time required for RTFOT.

X.A. Vargas (2007), X.A. Vargas *et al.*, (2008) associated structural changes in asphalt samples exposed to *in situ* thermo-oxidation in a rheo-reactor with changes in its viscoelastic properties to obtain information on the evolution of the complex structure of asphalts induced by aging. The study proposed a new asphalt aging methodology using continuous agitation in a rheo-reactor in which it was possible to monitor *in situ* viscosity changes of asphalt as it was aging in controlled conditions. Such *in situ* aging in a rheo-reactor allowed simulating hot mixing asphalt in controlled conditions close to reality. The author found that the asphalt's initial and aged viscoelastic response could be represented by a power law in the experimental frequency window for the first time; its decreasing exponent ' n ' values suggested the asphalt's degree of aging. This research proved that variation in this exponent ' n ' value was an indicator of the evolution of the asphalt structure caused by aging and the decrease of temperature inducing a change in asphalt's viscoelastic behaviour. The new rheological model represents the

En español

co representa el incremento de la conectividad entre las moléculas de asfalto termoenvejecido. Un punto de 'pseudo-gel' y un exponente de relajación crítico 'n' análogo al observado en los polímeros mediante el denominado criterio de Winter-Chambon, fueron observados por primera vez en las muestras de asfalto termooxidadas en el reorreactor. El mínimo del ángulo de fase observado en el diagrama Black del asfalto envejecido manifestó una relajación hacia una mayor estructuración del asfalto debida al envejecimiento.

Sin embargo, los ensayos TFOT (*Thin Film Oven Test*) y RTFOT (*Rolling Thin Film Oven Test*) se siguen empleando en la actualidad como ensayo estándar para evaluar el efecto de algunos modificadores del asfalto en la resistencia al envejecimiento. Algunos ejemplos son: Chunfa *et al.* (2006), Feng *et al.* (2010), Jian-Ying *et al.* (2009), Peiliang *et al.* (2010).

Conclusiones

Los antecedentes demuestran la evolución del estudio del fenómeno de envejecimiento de los asfaltos, el cual se consideraba inicialmente como un proceso de endurecimiento físico, que con el devenir de los años se ha elucidado reconociendo la complejidad del fenómeno, intentando inicialmente estimarlo indirectamente a partir del cambio de propiedades fisicoquímicas y ensayos empíricos como ductilidad, penetración, anillo y bola, y los índices de penetración, susceptibilidad a la temperatura, etcétera, hasta llegar a las determinaciones reológicas como las propiedades viscoelásticas del material una vez que los autores entendieron el comportamiento reológico complejo del asfalto. Los ensayos desarrollados para simular el envejecimiento oxidativo de los asfaltos, de igual modo, han venido evolucionando hasta llegar a pruebas de envejecimiento bajo agitación continua con mediciones *in situ* de las propiedades viscoelásticas, puesto que algunos autores han demostrado que los ensayos tradicionales no son adecuados para simular el envejecimiento de asfaltos puros ni modificados.

El proceso de envejecimiento *in situ* bajo condiciones de agitación controladas puede ser extendido con el fin de reemplazar las técnicas convencionales de envejecimiento, puesto que además de poder hacer reología *in situ* es posible hacer estudios de cinéticas en condiciones de agitación controladas de envejecimiento y de modificación del asfalto bajo diferentes condiciones de interés.

En cuanto a los análisis de la composición química del asfalto, en la actualidad se siguen empleando las técnicas de espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), difracción de rayos X, ultravioleta y visible, resonancia magnética nuclear, cromatografía líquida, análisis termogravimétrico, entre otras, para estimar cambios en la composición química del asfalto antes y después del envejecimiento y de la modificación del material.

Como perspectivas de trabajo a futuro se encuentra la búsqueda de nuevos modificadores de asfaltos que permita, no solamente mejorar sus propiedades reológicas, sino lograr una mayor durabilidad. El desarrollo de asfaltos nanocompuestos está en perfeccionamiento a nivel mundial y en Colombia es una línea de investigación casi inexplorada.

In English

increasing connectivity between thermo-aged asphalt molecules. A pseudo-gel point and critical 'n' relaxation exponent similar to that observed in the polymers by the so-called Winter-Chambon criterion were observed in samples of thermo-oxidised asphalt in the rheo-reactor for the first time. The minimum phase angle observed in the aged asphalt's Black diagram showed relaxation towards a higher structuring of asphalt due to aging.

However, the TFOT and RTFOT tests are still used today as standard tests for evaluating the effect of some asphalt modifiers on resistance to aging. Some examples would be Chunfa *et al.*, (2006), Feng *et al.*, (2010), Jian-Ying *et al.*, (2009) and Peiliang *et al.*, (2010).

Conclusions

The background shows the evolution of the study of asphalt aging which was initially considered a physical hardening process; over time, the phenomenon's complexity has become recognised, trying at first to estimate it indirectly from the change in physicochemical properties and empirical tests like ductility, penetration, ring and ball, and penetration indices, temperature susceptibility etc., until reaching rheological determinations like the material's viscoelastic properties once the authors understood the complex rheological behaviour of asphalt. Tests developed for simulating asphalt oxidative aging have been similarly evolving to aging tests in continuous agitation with *in situ* measures of the viscoelastic properties, since some authors have proved that the traditional tests are not suitable for aging simulations of either pure or modified asphalt.

In situ aging in controlled agitation conditions may be extended to replacing conventional aging techniques which, besides permitting *in situ* rheology, allow kinetic studies in controlled agitation conditions for asphalt aging and modification in different conditions of interest.

Analysis of asphalt's chemical composition is still used in the Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), x-ray, ultraviolet and visible diffraction, nuclear magnetic resonance, liquid chromatography and thermogravimetric analysis to estimate chemical composition changes in asphalt before and after aging and material modification.

Future work will be aimed at searching for new asphalt modifiers leading to improving its rheological properties and durability. Nanocomposite asphalt is being developed on a global level but remains a largely unexplored area of research in Colombia.

Bibliografía / References

- Afanasyeva, N., Álvarez, M., Estudio del Envejecimiento de los Asfaltos Bajo la Acción de Algunos Factores Climáticos., Ediciones UIS, 2004, ISBN 958-3371351.
- Afanasyeva, N., Álvarez, M., Ortíz, M. Rheological Characterization of Aged Asphalt., *Ciencia, Tecnología y Futuro*, Vol. 2, No. 3, 2002, pp. 121-134.
- Anderson, A. P., Stross, F. H. Ellings, A., Measurement of Oxidation Stability of Road Asphalts., *Shell Development Company*, Emeryville, Calif. Vol. 14, No.1, 1942, pp. 45-49.
- Anderson, D. A., Christensen, D. W., Bahia, H. B., Dongre, R., Sharma, M.G., Antle, Ch. H., Binder Characterization and Evaluation., Vol. 3: Physical Characterization. SHRP A-369 Strategic Highway Research Program, National Research Council, Washington, D.C., 1994.
- Airey, G. D., Rheological evaluation of ethylene vinyl acetate polymer modified bitumens. *Construction and Building Materials*, Vol. 16, 2002, pp.473-487.
- Airey, G. D., Rahimzadeh, B., Combined bituminous binder and mixture linear rheological properties., *Construction and Building Materials*, Vol. 18, 2004, pp. 535-548.
- Bahia, H., Zhai, H., Rangel, A., Evaluation of stability, nature of modifier, and short-term aging of modified binders using new tests: LAST, PAT, and modified TFOT., *Transportation Research Record 1638*, Transportation Research Board, National Research Council, Washington, D.C.1998, pp.64-71.
- Behl, B. A, Scrivner, F. H, Traxler R. N., Oxidation of Asphalt Films Measured by Light Scattering., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* Vol. 8 No. 4, 1969, pp. 453-459.
- Bell, Chris A., Abwahab, Y., Cristo, M.E and Sosnovske, D. Selection of Laboratory Aging Procedures for Asphalt-Aggregate Mixtures, SHRP A-383., Strategic Highway Research Program, National Research Council, Washington, D.C. 1994.
- Bell, Ch. A., Sosnovske, D., Aging: Binder Validation. SHRP A-384. Strategic Highway Research Program., National Research Council, Washington, D.C. 1994.
- Bell, Ch. A., Aging of Asphalt-Aggregate Systems. SHRP A-305. Strategic Highway Research Program., National Research Council, Washington, D.C. 1989.
- Benson, P. E., Low Temperature Transverse Cracking of Asphalt Concrete Pavements in Central and West Texas., Texas Transportation Institute State Department of Highways and Public Transportation, Cooperative Research Project, Report 175-2F, 1976.
- Bonemazzi, F., Giavarini, C., Shifting the bitumen structure from sol to gel., *Journal of Petroleum Science and Engineering*, Vol. 22, 1999, pp. 17-24.
- Brooks, B. T., Humphrey, I. W., The Oxidation of Mineral Oils by Air, the Effect of Sulfur on the Oxidation of Hydrocarbons with Particular Reference to Asphalt., *The Journal of Industrial and Engineering Chemistry* Vol.9, No. 8, 1917, pp.746-748.
- Brown, A. B., Sparks, J. W., Smith, F. M., Steric Hardening of Asphalts., *Proceedings, Association of Asphalt Paving Technologists*, Vol. 26, 1957, pp. 486-494.
- Campbell, P. G., Wright, J. R., Oxidation of Asphalt Flux with Oxides of Nitrogen., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* Vol. 4, No. 2, 1965, pp.121-128.
- Campbell, P. G., Wright, J. R., Oxidation Products in Oxygen-Blown Kuwait Asphalt., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* Vol. 5, No. 4, 1966, 319-323.
- Chippis, J. F., Davison, R.R., Glover, C. J., A Model for Oxidative Aging of Rubber-Modified Asphalts and Implications to Performance Analysis., *Energy & Fuels*, Vol. 15, No. 3, 2001, pp. 637-647.
- Christensen, D. W., Anderson, D. A., Interpretation of dynamic mechanical test data for paving grade asphalt cements., *J. Assoc. Asphalt Paving Techn.*, Vol. 61, 1992, pp. 67-98.
- Choplin, L., Marchal, P. H., *Proceedings XIIth Int. Congr. On Rheology.*, A. Ait-Kadi et al. (eds), 1996, pp. 665-666.
- Choplin, L., Marchal, P. H., *Proceedings Ist Int. Symp. on food Rheology and Structure.*, E. J. Windhab (eds), 1997, pp.40-44.
- Choplin, L., Marchal, P. H., Rheo-reactor for In Situ Rheological follow-up of Chemical or Physical Processes., *Annual Trans. Nordic Rheol. Soc* Vol. 7, 1999, pp. 5-12.
- Cong, P., Chen, Sh., Yu, J., Wu, Sh., Effects of aging on the properties of modified asphalt binder with flame retardants., *Construction and Building Materials*, Vol. 24, No. 12, 2010, pp. 2554-2558.
- Cortizo, M., Larsen, D., Bianchetto, H., Alessandrini, J. Effect of the thermal degradation of SBS copolymers during the ageing of modified asphalts., *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 86, 2004, pp. 275-282.
- Davis, T. C., Petersen, J. C., An Adaptation of Inverse Gas-Liquid Chromatography to Asphalt Oxidation Studies., *Analytical Chemistry* Vol. 38, No. 13, 1966, pp.1938-1940.
- Dickinson, E. J., Witt, H. P., The Viscoelastic Behavior of Confined Thin Films of Bitumen in Tension Compression., *Transactions of the Society of Rheology*, 13, 1969, pp.485-515.
- Dorrence, S. M, Barbour, F. A, Petersen, J. C., Direct Evidence of Ketones in Oxidized Asphalt., *Analytical Chemistry*, Vol. 46, No. 14, 1974, pp. 2242-2244.
- Dow, A. W., Asphalt Experiments at Washington. *Engineering Record*, Vol. 47, No.18, 1903.
- Ebberts, A. R., Oxidation of Asphalt in Thin Films., *Ind. Eng. Chem.* Vol. 34, No.9, 1942, pp.1048-1051.
- Edler, A. C., Use of Aging Tests to Determine the Efficacy of Hydrated Lime Additions to Asphalt in Retarding Its Oxidative Hardening., *Proceedings, Association of Asphalt Paving Technologists*, Vol. 54, 1985, pp.118-139.
- Glover, J., Davison, R. R., Vassiliev, N., New look for asphalt aging device., *Texas Transportation, Researcher*, Vol. 39, No.1, 2003, pp.15 -19.
- Glover, J., Davison, R. R., Vassiliev, N., A New Method for Simulating Hot-Mix Plant Asphalt Aging., *Project Summary Report 1742-S Project 0-1742: Improved Hmac Plant Binder Aging Simulation*. Texas Transportation Institute, the Texas A&M University System, 2003.
- Goodrich, J. L., Studies Relating Asphalt Composition to Road Performance., *Chevron, USA, Asphalt Division*, 1985.
- Gorshkov, V. S., Kats, B. I., Glotova, N.A., Chemical Conversions of Asphalt Group Components upon Aging., *Chem. Techno. Fuels OMS*, Plenum Publishing Corporation, Vol. 16, 1980, pp.65-68.
- Griffin, R. L., Miles, T. K., Penther, C. J., Microfilm Durability Test for Asphalt., *Proceedings, Association of Asphalt Paving Technologists*, Vol. 24, 1955, pp. 31-62.
- Griffin, R. L., Simpson, W. C., Miles, T. K., Influence of Composition of Paving Asphalt on Viscosity, Viscosity-

- Temperature Susceptibility, and Durability., J. Chem. Eng. Data Vol. 4(4), 1959, pp. 349-354.
- Halstead, W.J., Zenewitz, J. A., Changes in Asphalt Viscosities during Thin-Film Oven and Microfilm Durability Tests., Public Roads Vol. 31, No. 11, 1961, pp. 211-218.
- Heithaus, J. J., Johnson, R.W., A Microviscometer Study of Road Asphalt Hardening in the Field and Laboratory., Proceedings, Association of Asphalt Paving Technologists, Vol. 27, 1958, pp. 17-34.
- Herrington, P. R., Bitumen Oxidation in the Presence of Oxygen. Petroleum Science and Technology, Vol. 16, 1998, pp. 743-765.
- Herrington, P.R., Ball, G. F., Temperature Dependence of Asphalt Oxidation Mechanism., Fuel, Vol. 75, No. 9, 1996, pp. 1129-1131.
- Hubbard, P., Gollomb, H., The Hardening of Asphalt with Relation to Development of Cracks in Asphalt Pavements., Proceedings, Association of Asphalt Paving Technologists Vol. 9, 1937, pp. 165-194.
- Hugo, F., Kennedy, T. W., Surface Cracking of Asphalt Mixtures in Southern Africa., Proceedings, Association of Asphalt Paving Technologists Vol. 54, 1985, pp. 454-501.
- Hughes, F. J., Asphalt Oxidation Studies at Elevated Temperatures. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. Vol. 1, No. 4, 1962, pp. 290-293.
- Hveem, F. N., Zube, E., Skog, J., Proposed New Tests and Specifications for Paving Grade Asphalts., Proceedings, Association of Asphalt Paving Technologists, Vol. 32, 1963, pp. 247-327.
- Jakubowicz, I., Evaluation of aging characteristics of bituminous roof coverings by thermo-mechanical analysis (TMA)., Polymer Testing, Vol. 7, No. 6, 1987, pp.419-420.
- Kumar, A., Goetz, W. H., Asphalt Hardening as Affected by Film thickness, Voids, and Permeability in Asphaltic Mixtures., Proceedings, Association of Asphalt Paving Technologists Vol. 46, 1977, pp. 571-605.
- Kemp, G. R., Predoehl, N. H., A Comparison of Field and Laboratory Environments on Asphalt Durability., Proceedings, Association of Asphalt Paving Technologists, Vol. 50, 1981, pp.492-537.
- Kim, O.K, Bell, C. A, Wilson, J., Boyle, G., Effect of Moisture and Aging on Asphalt Pavement Life, Part 2 – Effect of Aging. FHWA-OR-RD-86-01-2., Final Report to Oregon Department of Transportation and the Federal Highway Administration, 1986.
- Lang, F. C., Thomas, T.W., Laboratory Studies of Asphalt Cements., University of Minnesota Engineering Experiment Station, Bull Vol. XLII, 1936, pp. 55-59.
- Lee, D. Y., Development of a Laboratory Durability Test for Asphalts., Highway Research Board, Record 231, 1968, pp. 34-49.
- Lee, D. Y., Asphalt Durability Correlation in Iowa., Highway Research Board, Record, 468, 1973, pp. 43-60.
- Lesueur, D., La Rhéologie des Bitumes: Principes et Modification., Rhéologie, Vol. 2, 2002, pp. 1-30.
- Lesueur, D., Gerard J.-F., Claudy, P., Relationships between the structure and the mechanical properties of paving grade asphalt cements., J. Assoc. Asphalt Paving Techn., Vol. 66, 1997, pp. 486-507.
- Lewis, R. H., Welbom, J. Y., Report on the Properties of the Residues of 50-60 and 85-100 Penetration Asphalts from Oven Tests and Exposure., Proceedings, Association of Asphalt Paving Technologists, Vol. 11, 1940, pp. 86-157.
- Lewis, R. H., Halstead, W. J., Behavior of Asphalts in Thin Film Oven Test., Public Roads, Vol. 24, No. 8, 1946, pp.220-226.
- Lin, M. S., The formation of asphaltenes and its impact on the chemical and physical properties of asphalts., Ed. UMI, 1995.
- Lin, M. M, Liu, M. S, Chaffin, J. M, Davinson, R. R, Glover, C. J., Bullin, J. A., Oxidation Kinetics of Asphalt Corbett Fractions and Compositional Dependence of Asphalt Oxidation., Petroleum Science and Technology, Vol. 16, 1998, pp. 827-850.
- Liu, M., The Kinetics of Carbonyl Formation in Asphalt., AIChE Journal, Vol. 42, No.4, 1996, pp.1069-1076.
- Lu, X., Isacsson, U., Effect of ageing on bitumen chemistry and Rheology., Construction and Building Materials, Vol. 16, 2002, pp.15-22.
- Maccarrone, S., Flow and Deformation Properties of Bitumens Service Weathered to Near Distress Level., Research Memorandum, Australian Road Research Board, Vol. 28, 1987, pp. 34.
- Majidzadeh, K., Rheological Aspects of Aging. Nat. Acad., Sciences-Nat Research Council-Highway Research Rec., Vol. 273, 1969, pp. 28-41.
- Mastrofini, D., Scarsella, M., The application of rheology to the evaluation of bitumen ageing., Fuel, Vol. 79, No. 9, 2000, pp.1005-1015.
- Mchattie, R. L., Estimating the Durability of Chem-Crete Modified Paving Asphalt., Alaska Department of Transportation, 1983.
- Moschopedis, S. E., Speight, J. G., Oxidation of Bitumen in Relation to its Recovery from Tar-sand Formations, Fuel, Vol. 53, No. 1, 1974, pp. 2-6.
- Moschopedis, S. E., Speight, J. G., Oxidation of a Bitumen., Fuel, Vol. 54, No. 3, 1975, pp. 210-212.
- Moschopedis, S. E., Fryer, J. F., Speight, J. G., Investigation of the Carbonyl Functions in a Resin Fraction from Athabasca Bitumen., Fuel, Vol. 55, No. 3, 1976, pp. 184-186.
- Moschopedis, S. E, Fryer, J. F., Speight, J. G., Investigation of Asphaltenes Molecular Weights., Fuel, Vol. 55, No. 3, 1976, pp. 227-232.
- Moschopedis, S. E., Speight, J. G., Influence of metal salts on Bitumen Oxidation., Fuel, Vol. 57, No. 4, 1978, pp. 235-240.
- Moschopedis, S. E., Speight, J. G., Sulphoxidation of Athabasca Bitumen., Fuel, Vol. 57, No. 10, 1978, pp. 647-649.
- Navarro, F., Partal, P., Martínez-Boza, F., Gallegos, C., Thermo-rheological behaviour and storage stability of ground tire rubber-modified bitumens., Fuel, Vol. 83, 2004, pp.2041-2049.
- Navarro, F., Partal, P., Martínez-Boza, F., Gallegos, C., Effect of composition and processing on the linear viscoelasticity of synthetic binders., European Polymer Journal, Vo. 41, No. 6, 2005, pp. 1429-1438.
- Navarro, F., Partal, P., Martínez-Boza, F., Gallegos, C., González, N., González, O., Muñoz, M. E., Viscous properties and microstructure of recycled eva modified bitumen., Fuel, Vol. 83, 2004, pp.31-38.
- Nicholson, V., A Laboratory Oxidation Test for Asphaltic Bitumens., Proceedings, Association of Asphalt Paving Technologists Vol. 9, 1937, pp. 208-214.
- Ouyang, Ch., Wang, Sh., Zhang, Y., Zhang, Y., Improving the aging resistance of styrene-butadiene-styrene tri-block copolymer modified asphalt by addition of antioxidants., Polymer Degradation and Stability, Vol. 91, No. 4, 2006, pp.795-804.

- Pauls, J. T., Welborn, J. Y., Studies of the hardening properties of asphaltic materials., The Association of Asphalt Paving Technologists, Minnesota, USA. Proceedings of the Association of Asphalt Paving Technologists, Vol. 21, 1952, pp. 48-75.
- Pérez-Lepe, A., Martínez-Boza, F., Gallegos, C., Influence of the processing conditions on the rheological behaviour of polymer-modified bitumen., *Fuel*, Vol. 82, 2003, pp. 1339-1348.
- Petersen, J. C., A Thin-Rim Accelerated Aging Test for Evaluating Asphalt Oxidative Aging., Proceedings, Association of Asphalt Paving Technologists, Preprint Volume, 1989.
- Petersen, J. C., Chemical Composition of Asphalt as Related to Asphalt Durability: State of the Art., Transportation Research Record 999, Transportation Research Board, 1984, pp.13-30.
- Petersen, J. C., Robertson, R. E., Branthaver, J. F., Harnsberger, P. M., Duvall, J. J., Kim, S. S., Anderson, D. A., Christiansen, D.W., Bahia, H.U., Binder Characterization and Evaluation, Vol. 1, SHRP A-367. Strategic Highway Research Program, National Research Council, Washington, D.C. 1994.
- Petersen, J. C., Barbour, F. A., Dorrence, S. M., Identification of Dicarboxylic Anhydrides in Oxidized Asphalts., *Analytical Chemistry* Vol. 47, No. 1, 1975, pp.107-111.
- Plancher, H., Green, E. L., Peterson, J. C., Reduction of Oxidative Hardening of Asphalts by Treatment with Hydrated Ume-A Mechanistic Study., Proceedings, Association of Asphalt Paving Technologists, Vol. 45, 1976, pp.1-24.
- Polacco, G., Stastna, J., Biondi, D., Rheology of asphalts modified with glycidylmethacrylate functionalized polymers., *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 280, 2004, pp. 366-373.
- Polacco, G., Vacin, O. T., Biondi, D., Stastna, J., Zanzotto, L., Dynamic Master Curves of Polymer Modified Asphalt from Three Different Geometries., *Appl. Rheol.*, 13, 2003, pp.118-124.
- Quddus, M.A., Khan, F., Factors Influencing Asphalt Oxidation. *Fuel*, Vol. 69, No. 4, 1990, pp. 509-511.
- Raschig, F. L., Doyle, P. C., A Laboratory Oxidation Test. Proceedings., Association of Asphalt Paving Technologists, Vol. 9, 1937, pp. 215-217.
- Rescorla, A. R., Forney, W. E., Blakey, A. R., Frino, M. J., Asphalt Oxidation with Agitation., *Ind. Eng. Chem.* Vol. 48, No. 3, 1956, pp. 378-380.
- Ruan, Y., Davison, R. R., Glover, C. J., The effect of long-term oxidation on the rheological properties of polymer modified asphalts., *Fuel*, Vol. 82, No. 14, 2003, pp. 1763-1773.
- Ruan, Y., Davinson, R., Glover, C., The effect of long-term oxidation on the rheological properties of polymer modified asphalts., *Fuel*, Vol. 82 2003, pp. 1763-1773.
- Santucci, L. E., Goodrich, J. E., Sundberg, J. E., The Effect of Crude Source and Additives on the Long Term Oven Aging of Paving Asphalts., Proceedings, Association of Asphalt Paving Technologists, Vol. 50, 1981, pp. 560-571.
- Schmidt, R. J., Santucci, L. E., The Effect of Asphalt Properties on the Fatigue Cracking of Asphalt Concrete on the Zaca-Wigmore Test Project., Proceedings, Association of Asphalt Paving Technologists, Vol. 38, 1969, pp. 39-64.
- Shattuck, C. L., Measurement of the Resistance of Oil Asphalts (50-60 Pen) to Changes in Penetration and Ductility at Plant Mixing Temperatures., Proceedings, Association of Asphalt Paving Technologists Vol. 11, 1940, pp.186-203.
- Shenoy, A., Prediction of High Temperature Rheological Properties of Aged Asphalts from the Flow Data of the Original Unaged Samples., *Construction and Building Materials*, Vol. 16, 2002, pp. 509-517.
- Shenoy, A., Prediction of high temperature rheological properties of aged asphalts from the flow data of the original unaged samples., *Construction and Building Materials* Vol. 16, No. 8, 2002, pp. 509-517.
- Sirin, O., Shih, C.-T., Tia, M., Ruth, B., Development of a modified Rotavapor apparatus and method for short-term aging of modified asphalts., *Transportation Research Record* 1638, Transportation Research Board, National Research Council, Washington, D.C., 1998, pp.72-81.
- Sirin, O., Tia, M., Ruth, B., Evaluation of an improved Rotavapor aging apparatus using a Morton flask for simulation of hot-mixing on modified asphalts., Annual meeting of the Transportation Research Board, Washington, D.C. 2000.
- Sisko, A. W., Brunstrum, L. C., Relation of Asphalt Rheological Properties to Pavement Durability., NCHRP Report 67. Washington, D.C.: TRB, National Research Council, 1969.
- Speros, E., Moschopedis, J., Speight, G., Oxidation of bitumen in relation to its recovery from tar-sand formations., *Fuel*, Vol. 53, 1974, pp.21-25.
- Speros, E., Moschopedis, J., Speight, G., Oxidation of a bitumen., *Fuel*, Vol. 54, 1975, pp.210-212.
- Speros, E., Moschopedis, J., Speight, G., Introduction of oxygen functions into asphaltenes and resins., *Fuel*, Vol. 57, 1978, pp. 25-28.
- Stastna, J., Zanzotto, L., Ho, K., Fractional complex modulus manifested in asphalt., *Rheol. Acta*, Vol. 33, 1994, pp. 344-354.
- Tia, M., Ruth, B. E., Charai, C. T., Shiau, J. M., Richardson, D., Williams, J., Investigation of Original and In-Service Asphalt Properties for the Development of Improved Specifications- Final Phase of Testing and Analysis., Final Report, Engineering and Industrial Experiment Station, University of Florida, Gainesville, FL, 1988.
- Thurston, R. R., Knowles, E. C., Asphalt and Its Constituents. Oxidation at Service Temperatures., *Ind. Eng. Chem.* Vol. 33, No. 3, 1941, pp. 320-324.
- Traxler, R. N., Durability of Asphalt Cements., Proceedings, Association of Asphalt Paving Technologists, Vol. 32, 1963, pp. 44-58.
- Traxler, R. N., Relation between Asphalt Composition and Hardening by Volatilization and Oxidation., Proceedings, Association of Asphalt Paving Technologists, Vol. 30, 1961, pp. 359-377.
- Vallerga, B. A. Monismith, C. L., Granthem, K., A Study of Some Factors Influencing the Weathering of Paving Asphalts., Proceedings, Association of Asphalt Paving Technologists, Vol. 26, 1957, pp.126-150.
- Vankeerbergen-Ronvaux, A., Thyron, F. C., Oxidation of petroleum asphalts and asphaltenes., *Fuel*, Vol. 68, No. 6, 1989, pp. 793-796.
- Vargas, X. A., Determinación de la evolución reológica de las fracciones pesadas del petróleo sometidas a envejecimiento in situ en un reo-reactor., Tesis presentada a la Universidad Industrial de Santander para optar el título de Doctor en Ingeniería Química, 2007.
- Vargas, X. A., La Formación de Asfaltenos y su Contribución a las Propiedades Reológicas de las Fracciones Pesadas del Petróleo Sometidas a Termo-oxidación Natural., Tesis presentada a la Universidad Industrial de Santander para optar el título de Magister en Ingeniería Química, 2004.

- Vargas, X. A., Afanasjeva, N., Álvarez, M., Marchal, P. H., Choplin, L., Asphalt rheology evolution through thermo-oxidation (aging) in a rheo-reactor., *Fuel*, 87, 2008, pp. 3018–3023.
- Vinogradov G. V., Isayev I., Zolotarev V. A., Rheological properties of road bitumens., *Rheol. Acta*, Vol. 16, 1977, pp. 266-281.
- Von Quintas, H., Scherocman, J., Kennedy, T., Hughes, C. S., Asphalt Aggregate Mixture Analysis System., Final Report to NCHRP, 1988.
- Waters, C. E., The Catalytic Oxidation of Petroleum Oils., *The Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 13, No. 10, 1921, pp. 901-903.
- Welbom, J. Y., Relationship of Asphalt Cement Properties to Pavement Durability., National Cooperative Highway Research Program, Synthesis 59 Washington, D.C, 1979.
- Youtcheff, J. S., Jones, D. R., Guideline for Asphalt Refiners and Suppliers., SHRP A-686. Strategic Highway Research Program, National Research Council, Washington, D.C. 1994.
- Yu, J.-Y., Feng, P.Ch., Zhang, H.-L., Wu, Sh.P., Effect of organo-montmorillonite on aging properties of asphalt., *Construction and Building Materials*, Vol. 23, Issue 7, 2009, pp. 2636-2640.
- Yutai, Q., Study of serial reaction kinetics and changes of group compositions of petroleum asphalts in continuous heat and air aging., *Petroleum Science and Technology*, Vol. 18, No. 7, 2002, pp.929-944.
- Yutai, Q., Fengxiu, W., Study and evaluation of aging performance of petroleum asphalts and their constituents during oxygen absorption. II. Chemical group composition and structure changes., *Petroleum Science and Technology*, Vol. 22, No. 3, 2002, pp. 263-274.
- Zhang, F., Yu, J., Wu, Sh., Effect of ageing on rheological properties of storage-stable SBS/sulfur-modified asphalts., *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 182, No. 1-3, 15, 2010, pp. 507-517.