



RELACIÓN ENTRE EL MODULO DE ENTRECruzAMIENTO (T_{cross}) Y LA QUÍMICA DEL ASFALTO DE ACUERDO CON EL MÉTODO RHEO⁺

Adrián Ramírez¹, Luis Guillermo Loria-Salazar², Víctor Hugo Blancas³, Jazmín Arroyo⁴

¹ Mega Asfaltos, Salamanca, México, adrian_181294@hotmail.com

² Universidad Isaac Newton, San José, Costa Rica, lgloria27@gmail.com

³ Mega Asfaltos, Salamanca, México, mga.mezclas@gmail.com

⁴ Mega Asfaltos, Salamanca, México, laboratorio@megaasfaltos.com.mx

Resumen

La fatiga es una de las fallas más comunes en los pavimentos asfálticos y está fuertemente influenciada por las propiedades del ligante asfáltico. La relación entre la resistencia a la fatiga y el envejecimiento del cemento asfáltico ha sido un tema de discusión y con muchas conclusiones por ser unificadas. Dicho lo anterior, este trabajo de investigación propone una nueva herramienta llamada RHEO-PLUS (RHEO⁺), que permite correlacionar las propiedades mecánicas viscoelásticas medidas en un reómetro de corte dinámico (DSR), con respecto a los cambios en la composición química del asfalto a diferentes grados de oxidación. Recordemos que a medida que el asfalto se oxida, su composición química cambia afectando su reología y aumentando la polaridad de las moléculas. Esto a su vez provoca la aparición de estructuras moleculares más rígidas que afectan directamente la respuesta elástica, la resistencia al agrietamiento y la durabilidad del asfalto. Los productos de oxidación con mayor contribución al endurecimiento del asfalto son los sulfóxidos y carbonilos. Por consiguiente, la determinación y cuantificación de sulfóxidos y carbonilos se realiza mediante un análisis de espectroscopia infrarroja transformada de Fourier (FTIR) utilizando la técnica de reflectancia total atenuada (ATR). Adicionalmente, se complementa con un barrido de temperaturas, a velocidad constante y deformación controlada utilizando un reómetro de corte dinámico (DSR). Ambos parámetros en conjunto te permiten reconocer si el ligante está en óptimas condiciones, envejecido u oxidado.

Palabras Clave: Asfalto, oxidación, reología, química, temperatura de entrecruzamiento (T_{cross}).

1. Introducción

El fenómeno de envejecimiento en ligantes asfálticos afecta el desempeño mecánico del pavimento, principalmente a fatiga, debido a los cambios reológicos y químicos que sufre el asfalto durante su vida útil. El envejecimiento del asfalto ha sido uno de los temas más desafiantes para los investigadores en los últimos años y se han desarrollado nuevos modelos para predecir su comportamiento a corto, mediano y largo plazo. El envejecimiento se ocasiona principalmente por tres mecanismos como son: oxidación, volatilización y endurecimiento estérico [7]. A pesar de que todos cambian las propiedades reológicas del asfalto, solamente la oxidación y volatilización impactan la composición química del asfalto y, por ende, se consideran un proceso irreversible. En el caso del endurecimiento estérico se ocasiona por un reacondicionamiento de moléculas, el cual puede ser reversible con la adición de temperatura y agitación mecánica.

La volatilización es una reacción rápida que consiste en la evaporación de los componentes más ligeros del asfalto y depende principalmente de la temperatura. Por lo tanto, este mecanismo suele presentarse en etapas tempranas, principalmente en el mezclado, transporte, tendido y compactación de la mezcla asfáltica [7].

El proceso de oxidación ocurre de manera más lenta, sin embargo, persiste durante la vida útil del pavimento. Causa un endurecimiento significativo en el asfalto, lo que conduce a un deterioro de propiedades relacionadas con el desempeño mecánico del pavimento [5]. La oxidación es una reacción térmica entre el

oxígeno atmosférico y los compuestos del asfalto. Está directamente relacionada con la temperatura, por ende, entre más temperatura, mayor será el nivel de oxidación. De acuerdo con Tauste et al., por cada incremento de 10 °C en la temperatura del asfalto, el nivel de oxidación se duplica [7].

1.1 Efectos del envejecimiento en la composición química

Los efectos de la oxidación en la parte química del asfalto se observan en los grupos funcionales con más reactividad con el oxígeno. Estos se muestran en la Figura 1, que incluyen ácidos carboxílicos, anhídridos, cetonas, sulfuros y sulfóxidos y están presentes en los componentes polares del asfalto o formados como productos de oxidación [5].

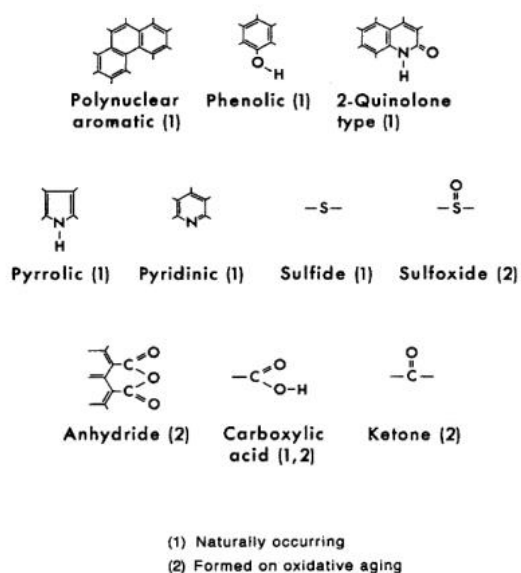


Figura 1. Grupos funcionales presentes o formados durante el proceso de oxidación.

Los efectos de la oxidación en estos grupos funcionales han sido modelados por investigadores como un proceso de dos etapas. [5]. Durante una reacción inicial de velocidad rápida, las reacciones de oxígeno producen hidroperóxidos [7]. Estas funcionalidades son térmicamente inestables y pueden reaccionar de dos maneras: la primera mediante la descomposición de sí mismas para formar radicales libres que desencadenan la segunda etapa de oxidación.

En la segunda etapa de oxidación los radicales libres reaccionan con carbonos bencílicos para formar carbonilos funcionales como son las cetonas. Adicionalmente, los hidroperóxidos pueden seguir reaccionando con sulfuros para formar sulfóxidos [5]. Por lo tanto, se identifica un envejecimiento doble, primero con una formación inmediata de sulfóxidos y posteriormente la progresión de sulfóxidos para formar cetonas. Es importante identificar que tanto los sulfóxidos como las cetonas contribuyen al aumento de viscosidad del ligante [5].

Por consiguiente, los principales productos de oxidación son carbonilos, también llamados cetonas y sulfóxidos. Se han identificado pequeños rastros de anhídridos dicarboxílicos y ácidos carboxílicos. Para fines de este estudio, los carbonilos y sulfóxidos son el objetivo principal del análisis. Es importante mencionar que la velocidad de aparición y la concentración de las cetonas y sulfóxidos después de los ciclos de envejecimiento dependen del origen y el proceso de fabricación del asfalto [4].



La oxidación del asfalto actúa en las moléculas menos polares de su estructura. Por lo tanto, a medida que el asfalto aumenta su grado de oxidación, las moléculas menos polares disminuyen y, por ende, la cantidad de moléculas con mayor polaridad aumentan. A estas moléculas se denominan productos de oxidación, las cuales son altamente polares, como lo son las cetonas y sulfóxidos.

1.2 Efectos del envejecimiento en reología

Como se mencionó anteriormente, el envejecimiento aumenta la cantidad de componentes polares en el asfalto como lo son las cetonas y sulfóxidos [7]. Las cetonas contienen un enlace C=O altamente polar y, por lo tanto, tienden a atraerse entre sí. Por consiguiente, al aumentar la cantidad de cetonas en el asfalto, las interacciones polares aumentan, ocasionando aglomeraciones moleculares y, por ende, una reducción en la movilidad molecular global. La reducción de la movilidad molecular contribuye directamente al aumento de rigidez en el asfalto. De igual manera, los sulfóxidos aumentan las interacciones polares y por lo tanto también contribuyen a la rigidización del cemento asfáltico [5,7].

A medida que el envejecimiento evoluciona, las interacciones moleculares se vuelven cada vez más fuertes y las aglomeraciones más frecuentes, lo que provoca que las moléculas de asfalto pierdan progresivamente la movilidad y la capacidad de fluir internamente. Por lo tanto, los ligantes asfálticos pierden su capacidad de fluir bajo la aplicación de esfuerzos térmicos (calor) o mecánicos (agitación), mostrando un comportamiento quebradizo y propenso al agrietamiento [3].

1.3 Relación entre la temperatura de entrecruzado (T_{cross}) y la composición química del asfalto

En los últimos años, los investigadores han caracterizado el efecto de rigidización causado por el envejecimiento mediante mediciones en el reómetro de corte dinámico (DSR), a través del módulo complejo (G^*) y el ángulo de fase (δ) [8]. Los estudios han demostrado que el envejecimiento provoca un aumento en el módulo complejo, una disminución en la movilidad molecular y un aumento en la viscosidad del aglutinante. Además, la respuesta viscosa de los aglutinantes cambia hacia un comportamiento más elástico, lo que resulta en un ángulo de fase más bajo [7]. El efecto combinado de módulos complejos altos y ángulos de fase bajos resulta en asfaltos más rígidos, quebradizos y más susceptibles al agrietamiento [1].

Por consiguiente, la metodología RHEO+ consiste en el uso del reómetro de corte dinámico, realizando barridos de temperaturas, a una velocidad constante y una deformación controlada. Con la finalidad de observar el comportamiento viscoso y elástico de cada cemento asfáltico. El módulo de entrecruzamiento es un parámetro reológico útil para cuantificar la susceptibilidad al envejecimiento. El módulo de entrecruzamiento se define como el módulo de corte complejo donde el ángulo de fase (δ) es igual a 45 °C, o bien, cuando el módulo de almacenamiento (G') es igual al módulo de pérdida (G''). De igual manera, si el asfalto tiene un $\delta < 45^\circ$, muestra un comportamiento más sólido. Por otro lado, para $\delta > 45^\circ$, el material experimenta un comportamiento más fluido [2].

La estimación de los cambios químicos en el asfalto producidos por un proceso de oxidación puede determinarse mediante el análisis de espectroscopia infrarroja (FTIR). La espectroscopia infrarroja se basa en la incidencia de radiación infrarroja sobre una muestra, la cual absorberá ciertas longitudes de onda que provocarán vibraciones o rotaciones de los átomos a nivel molecular. La energía incidente será reflejada por la superficie del material. Los diferentes componentes moleculares presentes en la muestra absorberán la energía a diferentes frecuencias para provocar la excitación del átomo. Estas frecuencias representan picos en el espectro de absorción de cada muestra, proporcionando una huella química única del material [6]. La espectroscopia puede ser una herramienta muy poderosa para la caracterización química de materiales.



El objetivo es utilizar la técnica de FTIR para cuantificar el aumento en los productos de oxidación a cada etapa de envejecimiento: RTFO, PAV20, PAV40 y PAV100. Primero se determinará el área bajo la curva de las frecuencias de interés. Para fines de esta investigación, los compuestos químicos de interés son los carbonilos (1700 cm^{-1}) y los sulfóxidos (1030 cm^{-1}) [9]. Posteriormente, se calcularán los índices de aumento para los sulfóxidos y carbonilos en cada una de las etapas de envejecimiento.

Ecuación 1. Índice de envejecimiento de Carbonilos y Sulfóxidos para ligantes después de RTFO.

$$(C = O + S = O) \text{ Indices de Envejecimiento} = \frac{(C = O + S = O \text{ Area}) \text{ RTFO}}{(C = O + S = O \text{ Area}) \text{ Original}}$$

2. Metodología

La metodología RHEO+ se formuló inicialmente para responder a dos preguntas específicas: (1) ¿es posible predecir la temperatura máxima a la que puede ocurrir fatiga en el aglutinante en función de las propiedades mecánicas fundamentales? y (2) ¿Existe una correlación entre los cambios en la composición química del asfalto y su cambio en la respuesta mecánica que permita predecir el nivel de oxidación en el material mediante análisis reológico?

2.1. Etapa 1: Temperatura de entrecruzamiento (T_{cross}) como indicador de susceptibilidad a la fatiga.

Las propiedades mecánicas del asfalto se midieron con un DSR utilizando una geometría de 8 mm. Específicamente, mediante un barrido de temperatura de $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ con una velocidad de calentamiento de $0.5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, una velocidad angular de 10 rad/s y una deformación controlada de 1% . Se analizaron un total de diez asfaltos en estado original (control), a corto plazo envejecido (RTFO) y uno, dos y cinco ciclos de envejecimiento a largo plazo (PAV20, PAV40 y PAV100, respectivamente). Es importante mencionar, que el asfalto empleado es asfalto convencional (PG 64-16 y PG 64-22) proveniente de diez obras diferentes en todo México. Estas muestras serán rotuladas como M1, M2, M3, M4, M5, M6, M7, M8, M9, M10.

2.2. Etapa 2: Relación entre el entrecruzamiento y la composición química del asfalto

La estimación de los cambios químicos en el asfalto producidos por un proceso de oxidación puede determinarse mediante análisis de espectroscopia infrarroja (FTIR), calculando el área bajo la curva de distintas frecuencias de interés. Para fines de esta investigación, los compuestos químicos de interés son los carbonilos (1700 cm^{-1}) y los sulfóxidos (1030 cm^{-1}).

3. Resultados

3.1. Temperatura de entrecruzamiento (T_{cross})

Como ya se mencionó anteriormente, el asfalto es un compuesto orgánico que reacciona con el oxígeno aumentando su rigidez y su temperatura de entrecruzamiento (T_{cross}). Esto se comprueba en la Tabla 1, donde a medida que avanzan las etapas de envejecimiento en laboratorio, también aumentan las temperaturas de entrecruzado (T_{cross}). Es importante mencionar que este comportamiento se mantiene para las diez muestras evaluadas.



En la Figura 2 se observan las curvas de entrecruzado para las etapas de envejecimiento de Original, RTFO, PAV20, PAV40 y PAV100 correspondiente a la muestra 3. En fase original el asfalto tiene una temperatura de entrecruzado de $T_{cross} = 8^{\circ}\text{C}$, lo que sugiere que a temperaturas por debajo de 8°C el asfalto tendrá un comportamiento sólido elástico. Es decir, la temperatura del pavimento deberá ser menor a 8°C para que el asfalto sea más propenso al agrietamiento. Por arriba de los 8°C , el asfalto tendrá un comportamiento líquido viscoso capaz de disipar energía, reduciendo considerablemente la posibilidad de agrietarse. Cuando el asfalto se somete a la prueba de RTFO, una prueba a temperatura alta y con inyección directa de oxígeno, el valor de T_{cross} pasa de 8°C a 20°C como se muestra en la Figura 2. Lo que sugiere que el rango de comportamiento sólido elástico ha aumentado y que el asfalto ahora es más propenso a agrietarse a temperaturas por debajo de 20°C . Una vez sometida a la prueba de PAV, en presencia de temperatura, presión y oxígeno, el valor de entrecruzamiento pasa de 20°C a 46°C en PAV20, a 62°C en PAV40 y 140°C en PAV100. Como se observa, el grado oxidación y la temperatura de entrecruzado (T_{cross}) están directamente relacionadas, es decir, a medida que el grado de oxidación del asfalto aumenta, la temperatura de entrecruzamiento también lo hace. Lo que nos dice que el asfalto se vuelve más propenso al agrietamiento a medida que el grado de oxidación avanza.

Table 1. Temperatura de entrecruzamiento (T_{cross}) de acuerdo con las diferentes etapas de envejecimiento

Muestra	Original T_{cross} ($^{\circ}\text{C}$)	RTFO T_{cross} ($^{\circ}\text{C}$)	PAV20 T_{cross} ($^{\circ}\text{C}$)	PAV40 T_{cross} ($^{\circ}\text{C}$)	PAV100 T_{cross} ($^{\circ}\text{C}$)
M1	13	26	53	77	140
M2	10	27	49	76	138
M3	8	20	46	62	140
M4	7	24	49	68	145
M5	10	27	50	75	139
M6	7	12	23	36	80
M7	8	14	25	40	85
M8	11	16	26	36	73
M9	4	11	21	38	74
M10	8	16	30	52	95

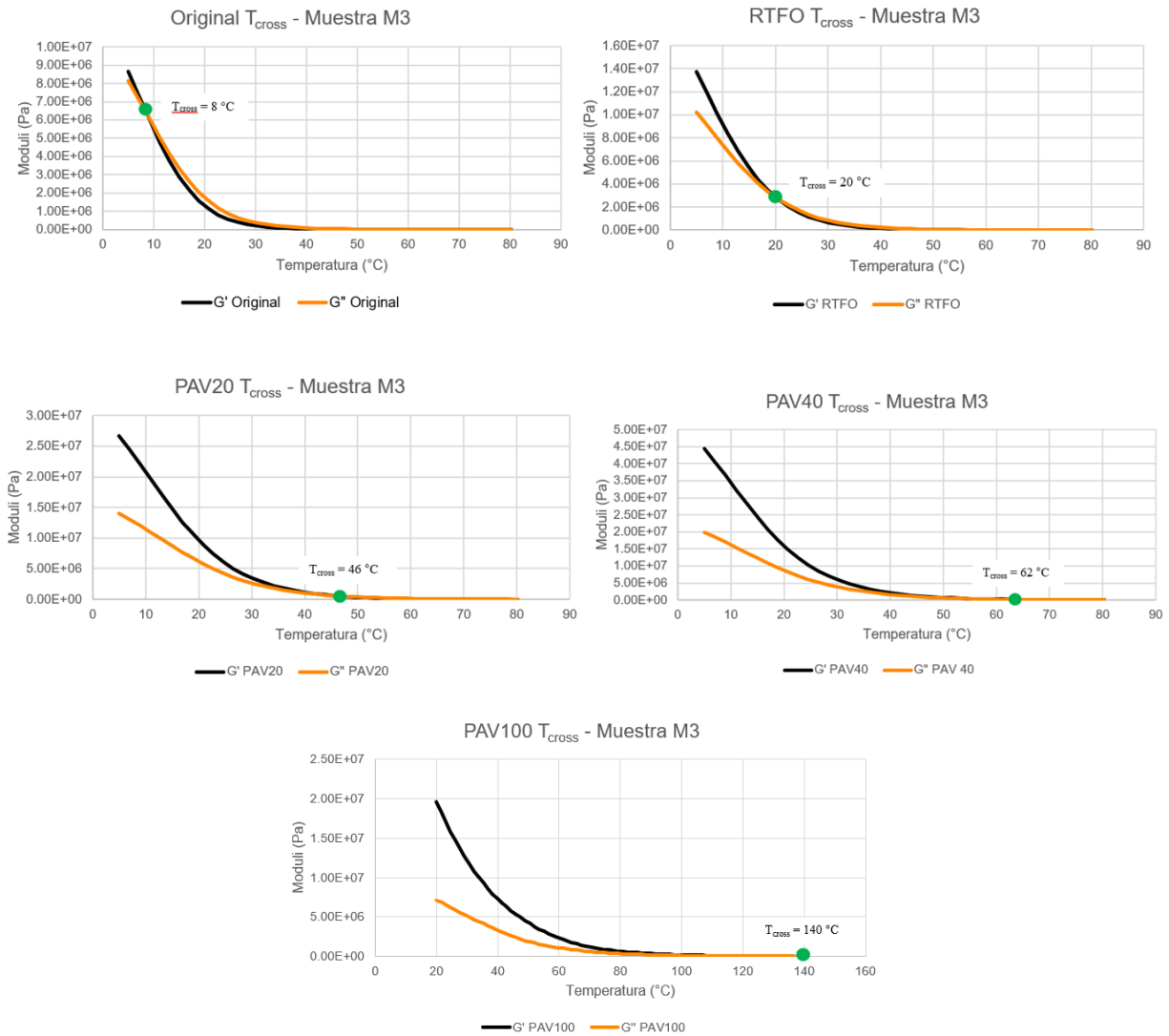


Figura 2. Temperaturas de entrecruzamiento (T_{cross}) a diferentes etapas de envejecimiento correspondiente a la muestra 3.

3.2. Composición química del asfalto

La estimación de los cambios químicos en el asfalto producidos por un proceso de oxidación se determinó mediante el análisis de espectroscopia infrarroja (FTIR). En donde se busca generar la huella única para cada asfalto en cada una de sus etapas de envejecimiento. En la Figura 3 se observan cinco espectros FTIR correspondientes a la muestra 3 a diferentes etapas de envejecimiento. A medida que el envejecimiento avanza, el porcentaje de absorbancia aumenta y, por consiguiente, un nuevo espectro se crea por encima del anterior. Es decir, el espectro PAV100 tendrá mayores valores de absorbancia que un espectro PAV40. De igual manera un espectro PAV40 tendrá mayor absorbancia que un espectro PAV20 y así sucesivamente. Mayor absorbancia representa mayor concentración del compuesto químico en estudio, el cual dependerá de las frecuencias analizadas. Es importante mencionar que el espectro en la Figura 3 corresponde a frecuencias de $600 - 4000 \text{ cm}^{-1}$, permitiendo analizar una gran cantidad de compuestos químicos en ese rango. Como ya se mencionó anteriormente, los compuestos de interés son los carbonilos y sulfóxidos, los cuales se buscan en los rangos de frecuencias ($1695 - 1705 \text{ cm}^{-1}$) y ($1000 - 1050 \text{ cm}^{-1}$), respectivamente. Estos espectros son

mostrados en las Figuras 4 y 5, donde se observa claramente el aumento en la concentración de carbonílos y sulfóxidos al aumentar el nivel de oxidación en el asfalto.

Espectros FTIR - Muestra 3

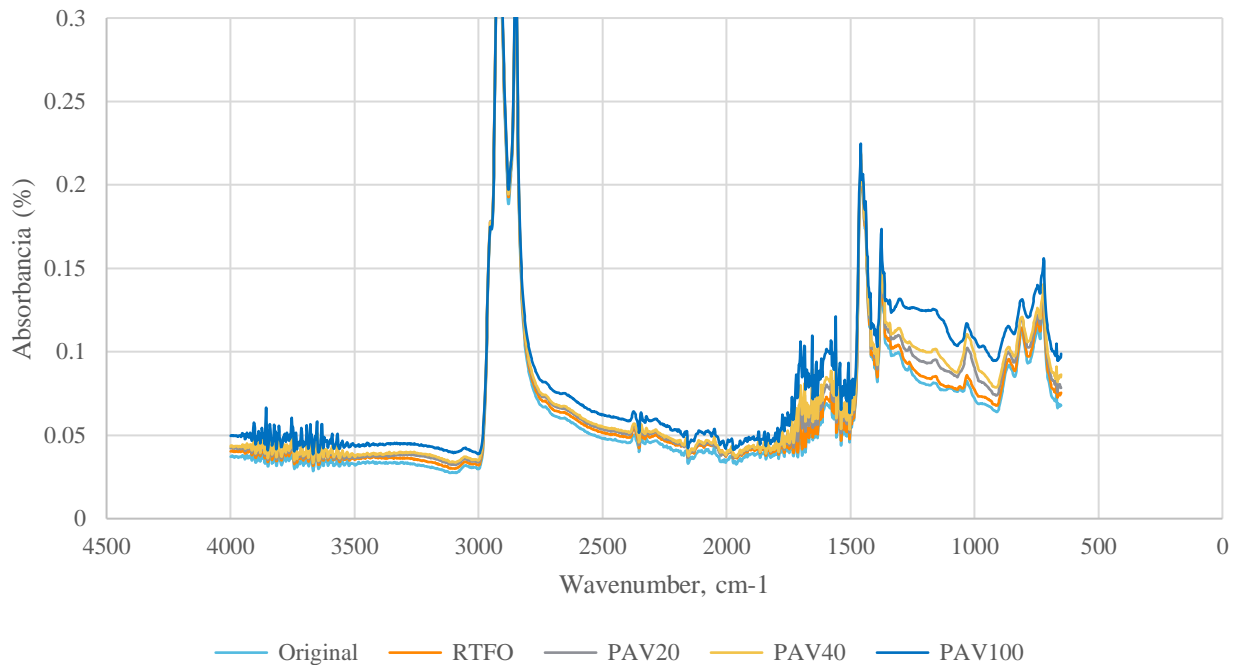


Figura 3. Espectros FTIR para la muestra 3 a diferentes etapas de oxidación.

Grupo Funcional Carbonílos, Muestra 3

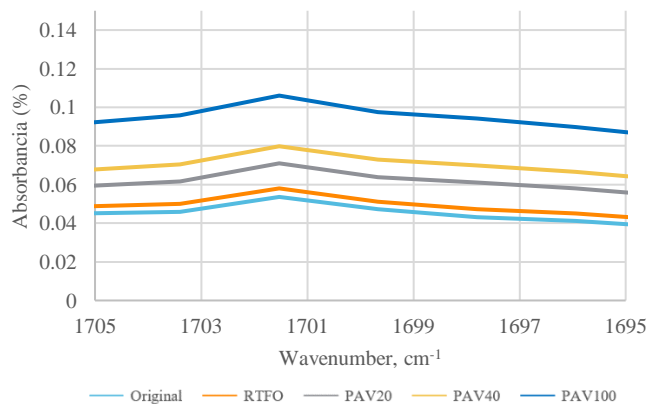


Figura 4. Espectro FTIR para muestra 3 a frecuencias de 1695-1705 cm^{-1} para la cuantificación de Carbonílos

Grupo Funcional Sulfóxidos, Muestra 3

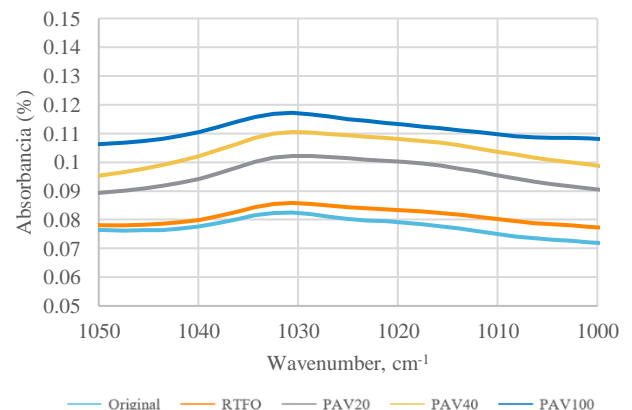


Figura 5. Espectro FTIR para muestra 3 a frecuencias de 1000-1050 cm^{-1} para la cuantificación de Sulfóxidos

El objetivo es determinar el aumento de carbonílos y sulfóxidos al envejecer el asfalto en las diferentes etapas de oxidación. Esto se realiza cuantificando el área bajo la curva para cada etapa de envejecimiento mediante la suma de áreas de polígonos y posteriormente, se calcula el incremento de una etapa a otra de acuerdo con la Ecuación 1 y 2.



Tabla 2. Cuantificación de áreas para determinar concentración de Sulfóxidos

Muestra	Original	RTFO	PAV20	PAV40	PAV100
M1	3.7479	4.0703	4.7967	5.0986	5.6724
M2	3.9147	4.1703	5.1383	5.2765	5.7790
M3	4.0537	4.2424	5.0187	5.4241	5.8082
M4	3.8629	4.3600	5.2748	5.4788	5.9962
M5	3.8157	4.3781	5.2368	5.4318	5.9433
M6	4.1943	4.3425	4.8795	5.2114	5.6147
M7	3.8575	4.2919	4.7683	5.0733	5.4474
M8	3.8379	4.0679	6.1263	5.2100	5.8937
M9	3.7802	4.0034	4.6712	5.2915	6.1264
M10	2.9120	3.2228	3.9679	4.1426	4.8198

Como se observa en la Tabla 2, el área aumenta conforme avanza el envejecimiento del asfalto. Por lo tanto, la concentración de sulfóxidos también va aumentando conforme avanza el envejecimiento. Los índices de aumento de sulfóxidos se determinan mediante la Ecuación 2:

Ecuación 2. Determinación de índices de sulfóxidos por etapa de envejecimiento:

$$(S = O) \text{ Índices de Envejecimiento} = \frac{(S = O \text{ Area}) \text{ RTFO}}{(S = O \text{ Area}) \text{ Original}}$$

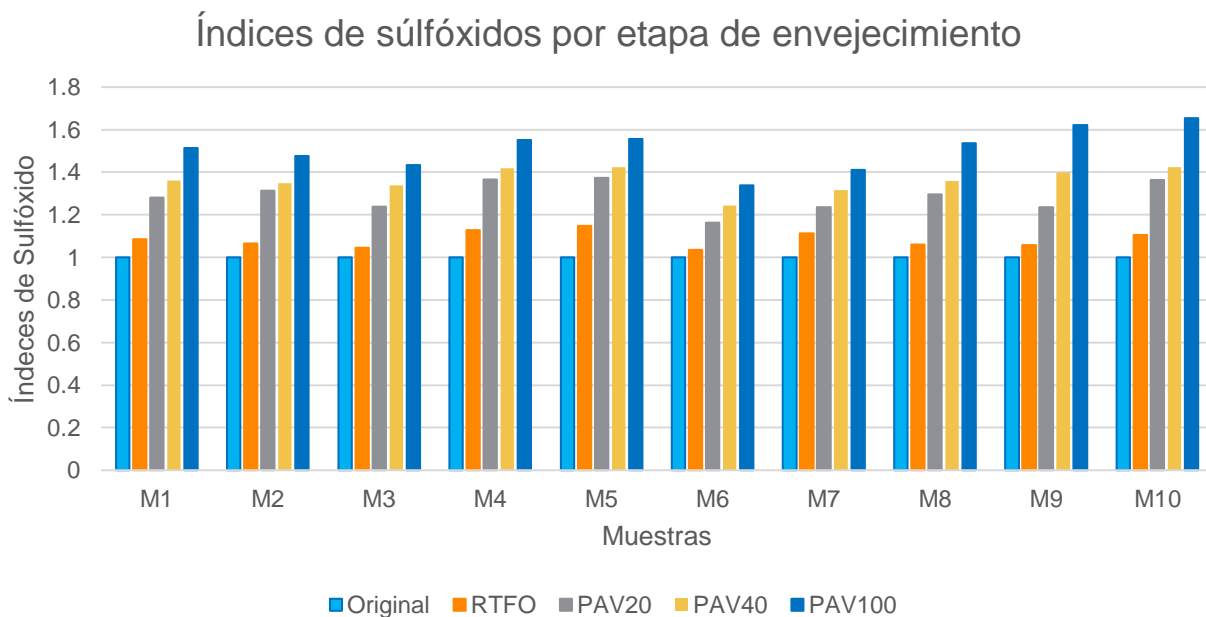


Figura 6. Índices de Sulfóxidos por etapa de envejecimiento.

La Figura 6 muestra el incremento de sulfóxidos a cada etapa de envejecimiento. De igual manera, nos permite observar la etapa de envejecimiento que genera mayor concentración de sulfóxidos por asfalto. Sin embargo, lo interesante es determinar una ley de oxidación causada por sulfóxidos para cada asfalto. Eso se logra mediante una regresión lineal, considerando los índices de sulfóxidos para cada etapa de envejecimiento como se observa en la Figura 7. Las regresiones con mayor pendiente generan mayor concentración de sulfóxidos a medida que el asfalto se va envejeciendo, por ende, se oxidan con mayor velocidad y son más propensos al agrietamiento. Por lo tanto, se buscan asfaltos con pendientes bajas, con poca generación de sulfóxidos y menos propensos al agrietamiento. Dicho lo anterior, se espera un mejor comportamiento en asfaltos M6, M7 y M3, mientras que los asfaltos más propensos a la oxidación y por ende al agrietamiento son los asfaltos M4, M9 y M10 como se observa en la Figura 8.

Ley de oxidación por sulfóxidos

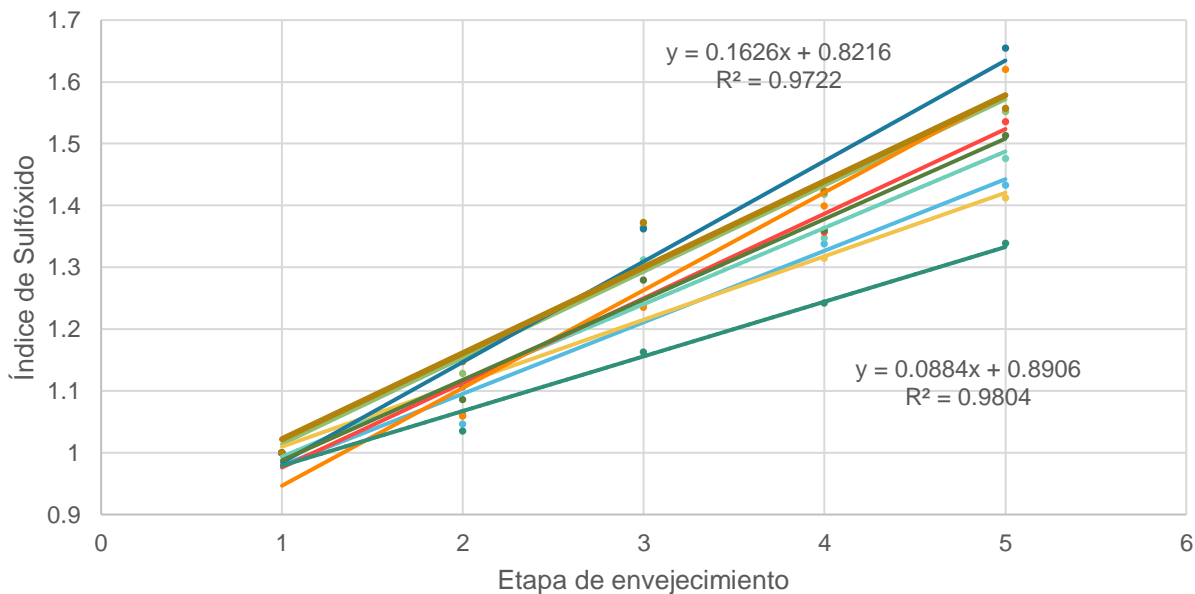


Figura 7. Ley de oxidación por sulfóxidos para cada asfalto.

Clasificación de asfaltos con base a su capacidad de generación de sulfóxidos ante el envejecimiento

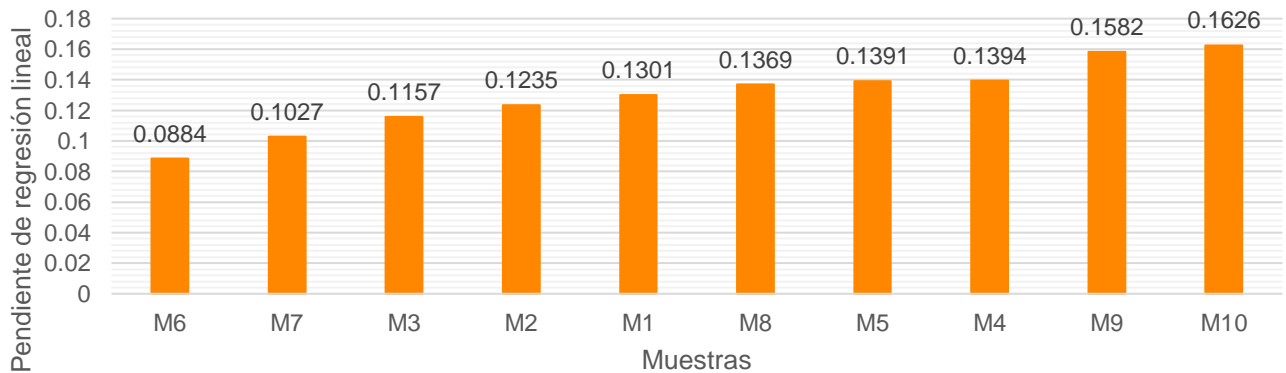


Figura 8. Clasificación de asfaltos con base a su capacidad de generación de sulfóxidos ante el envejecimiento.

La misma clasificación se puede realizar evaluando la presencia de carbonílos como se observa en la Figura 9. Al igual que los sulfóxidos, la concentración de carbonílos aumenta con base al grado de envejecimiento. Por lo tanto, se buscan asfaltos con pendientes bajas, con poca generación de carbonílos y, por consiguiente, menos propensos al agrietamiento. Dicho lo anterior, se espera un mejor comportamiento en asfaltos M6, M7 y M9, mientras que los asfaltos más propensos a la oxidación por carbonílos son los asfaltos M3, M2 y M10 como se observa en la Figura 9.

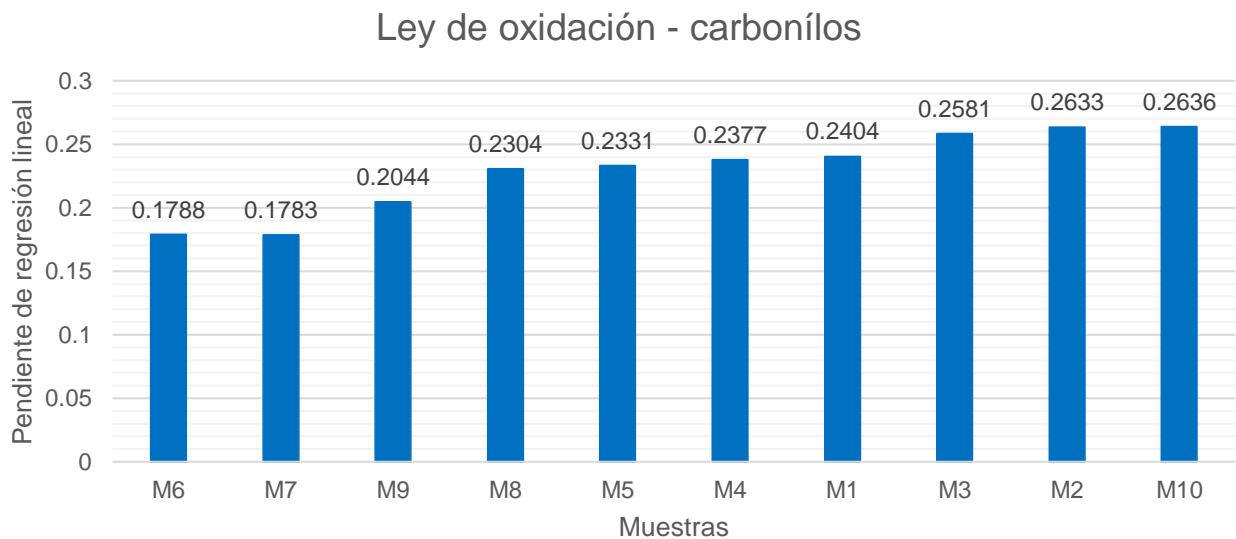
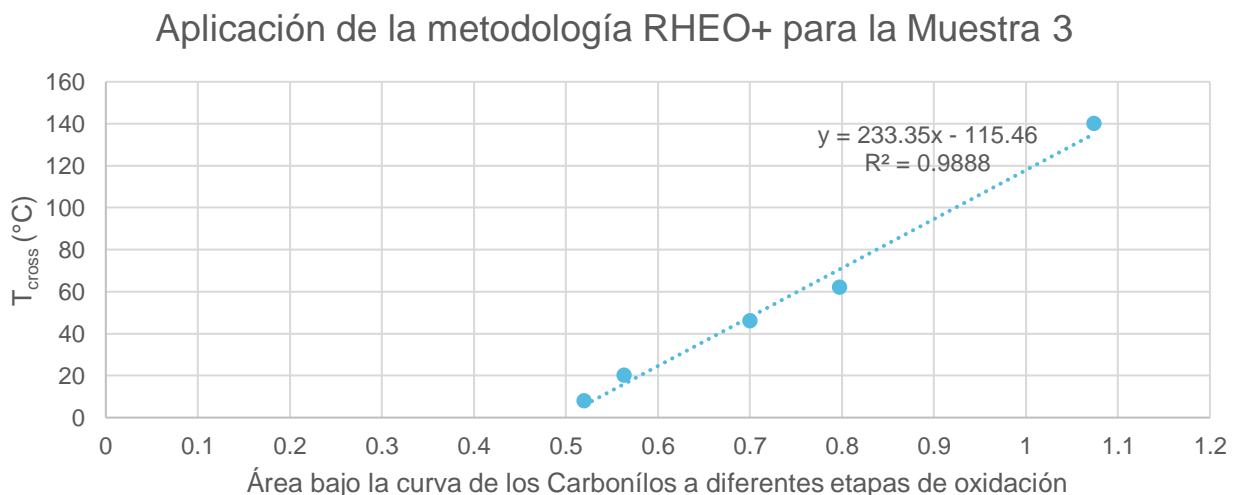
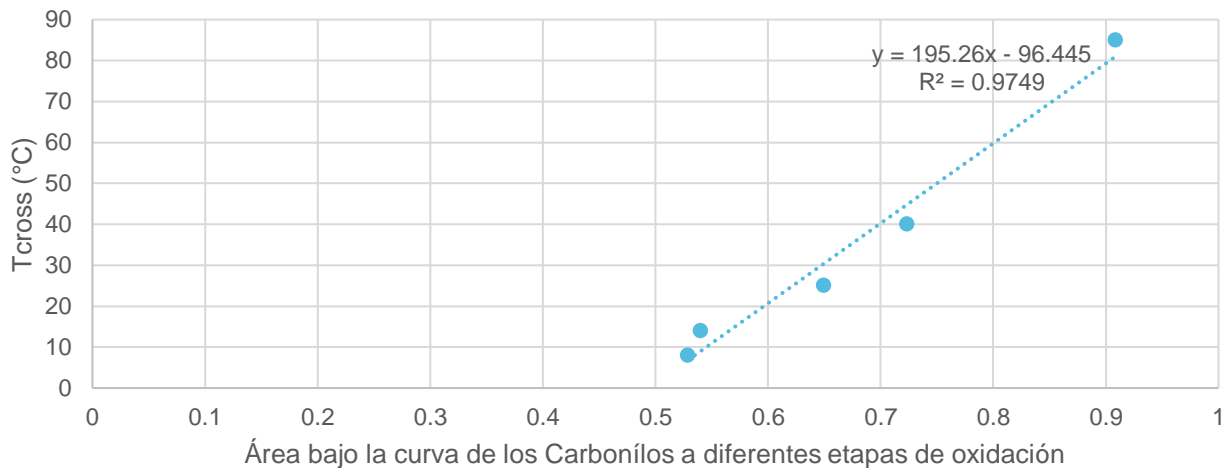


Figura 9. Clasificación de asfaltos con base a su capacidad de generación de sulfóxidos ante el envejecimiento.

Adicionalmente, se ha identificado una excelente correlación entre el área bajo la curva del carbonílos y la temperatura de entrecruzado (T_{cross}) para los diferentes asfaltos. Esto verifica la aplicación del método RHEO+.



Aplicación de la metodología RHEO+ para la Muestra 7



Para poder identificar si el asfalto está en óptimas condiciones, envejecido u oxidado se recomienda evaluar la temperatura de entrecruzamiento (T_{cross}) y el área bajo la curva para los carbonílos. Es importante utilizar rangos de frecuencia de $1695 - 1705 \text{ cm}^{-1}$ para la determinación del área bajo la curva para carbonílos. De acuerdo con este estudio, el parámetro T_{cross} puede variar dependiendo del origen del asfalto, sin embargo, el área bajo la curva para los carbonílos se mantiene constante, a pesar del origen del aglutinante. Por consiguiente, para rangos de área inferiores a 0.53 se considera un asfalto en excelentes condiciones, en rangos de 0.53-0.58 se considera un asfalto ligeramente envejecido, para rangos de 0.58-0.70 se considera un asfalto altamente envejecido y valores por encima de 0.70 se consideran un asfalto oxidado.

4. Conclusiones

De acuerdo con los resultados obtenidos, se puede concluir lo siguiente:

1. La temperatura de entrecruzamiento (T_{cross}) determina la vulnerabilidad de un asfalto para disipar su energía ya sea por deformación permanente o por fatiga. Es importante señalar que la temperatura a la que $G' = G''$ determina una región donde el comportamiento del asfalto es predominantemente elástico, lo que aumenta la probabilidad de experimentar fisuración por fatiga.
2. El grado oxidación y la temperatura de entrecruzamiento (T_{cross}) son directamente proporcionales, es decir, a medida que el grado de oxidación del asfalto aumenta, la temperatura de entrecruzamiento también lo hace. Lo que nos dice que el asfalto se vuelve más propenso al agrietamiento a medida que el grado de oxidación avanza.
3. Existe una fuerte relación entre la oxidación y los cambios en la composición química del asfalto. Especialmente, en el grupo carbonilo y sulfóxido. Asimismo, el grupo carbonilo presenta una excelente correlación con la temperatura de entrecruzamiento (T_{cross}) y puede ser utilizada para determinar si un asfalto está en excelentes condiciones, envejecido u oxidado.
4. La temperatura de entrecruzamiento (T_{cross}) puede utilizarse como un parámetro de control de calidad para evitar el uso de asfaltos envejecidos u oxidados en la producción de mezcla asfáltica.
5. La contribución más importante del método RHEO+ es que relaciona la composición química del ligante bituminoso con la respuesta reológica.



5 Referencias

- [1] Al-Khateeb, G., & Ramadan, K. (2015). Investigation of the effect of rubber on rheological properties of asphalt binders using superpave DSR. *KSCE Journal of Civil Engineering*, 19. doi:10.1007/s12205-012-0629-2
- [2] Jing, R., Varveri, A., Liu, X., Scarpas, A., & Erkens, S. (2020). Rheological: Fatigue and relaxation properties of aged bitumen. *International Journal of Pavement Engineering*, 21(8), 1024–1033. <https://doi.org/10.1080/10298436.2019.1654609>
- [3] Miró, R., Martínez, A. H., Moreno-Navarro, F., & del Carmen Rubio-Gámez, M. (2015). Effect of ageing and temperature on the fatigue behaviour of bitumens. *Materials & Design*, 86, 129-137.
- [4] Petersen, J. C. (2009). A Review of the Fundamentals of Asphalt Oxidation. *Transportation Research Circular E-C140*. *Transportation Research Record*.
- [5] Petersen, J. C., & Glaser, R. (2011). Asphalt oxidation mechanisms and the role of oxidation products on age hardening revisited. *Road Materials and Pavement Design*, 12(4), 795-819.
- [6] Ren, R., Han, K., Zhao, P., Shi, J., Zhao, L., Gao, D., Yang, Z. (2019). Identification of asphalt fingerprints based on ATR-FTIR spectroscopy and principal component-linear discriminant analysis. *Construction and Building Materials*, 198, 662-668.
- [7] Tauste, R., Moreno-Navarro, F., Sol-Sánchez, M., & Rubio-Gámez, M. (2018). Understanding the bitumen ageing phenomenon: A review. *Construction and Building Materials*, 192, 593-609.
- [8] Villegas-Villegas, R. E., Baldi-Sevilla, A., Aguiar-Moya, J. P., & Loria-Salazar, L. (2018). Relationship between crossover modulus and asphalt chemistry to oxidation process based on the RHEO+ method. 1–12. <https://doi.org/10.1080/14680629.2023.2203758>
- [9] Walas, S. M. (2013). *Reaction kinetics for chemical engineers: Butterworths series in chemical engineering*. Butterworth-Heinemann