

TESIS DOCTORAL

ADITIVOS INNOVADORES PARA MEZCLAS ASFÁLTICAS:
NEGRO DE CARBONO EN MEZCLAS SEMICALIENTES Y
REJUVENECEDORES EMBEBIDOS EN ÁRIDOS POROSOS

PhD THESIS

INNOVATIVE ADDITIVES FOR ASPHALT MIXTURES: CARBON
BLACK IN WARM MIX ASPHALT AND ENCAPSULATED
REJUVENATORS IN POROUS AGGREGATES

AUTORAUTORA

RAQUEL CASADO BARRASA

DIRECTORES

PEDRO LASTRA GONZÁLEZ

DANIEL CASTRO FRESNO

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA

Escuela de **Doctorado** de la Universidad de Cantabria

Santander **2022**

Aditivos innovadores para mezclas asfálticas: negro de carbono en mezclas semicalientes y rejuvenecedores embebidos en áridos porosos

Raquel Casado Barrasa

Programa de Doctorado en Ingeniería Civil

ETS de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos de Cantabria

A mis padres, a los que se lo debo todo.

A mi hermana, por su apoyo incondicional en este camino y siempre.

AGRADECIMIENTOS

Esta tesis no hubiera sido posible sin el apoyo de varias personas e instituciones a las que la autora quiere mostrar su agradecimiento.

En primer lugar, quisiera agradecer a mi director de tesis, Daniel Castro, por darme la oportunidad y confiar en mí para emprender esta aventura. Del mismo modo a mi director Pedro Lastra, por su ayuda incondicional y enseñanzas durante la elaboración de esta investigación. Gracias a los dos por capitanear este barco con paciencia, comprensión y atención y no permitir nunca que se hunda.

También quería agradecer la oportunidad que me ha ofrecido el Centro Tecnológico de ACCIONA Construcción para realizar mi Doctorado Industrial con la investigación llevada a cabo en la empresa. Especialmente quisiera dar las gracias a mis compañeros y excompañeros que han participado en las actividades desarrolladas en esta tesis. A Carlos Martín-Portugués y Víctor Blanco, por su inestimable ayuda y por hacer que este camino fuera más fácil. A Rodrigo García, por toda su dedicación y su buena disposición, sin la cual los resultados de esta investigación no hubieran sido posibles. Y a otros compañeros que no cito expresamente, pero que de algún modo han ayudado a que esta tesis sea hoy una realidad. A todos vosotros muchas gracias.

De igual manera mi más sincero agradecimiento a Lucía Miranda y Francisco José Lucas, de Repsol, por acompañarme y recorrer parte de este camino juntos. Al profesor Rodrigo Miró y a Teresa López, de la Universidad Politécnica de Cataluña, por permitirme aprender de vosotros. Y al profesor Juan Gallego, de la Universidad Politécnica de Madrid, por los conocimientos brindados.

Quisiera agradecer también al Centro para el Desarrollo Industrial (CDTI) por la financiación recibida para realizar parte de la investigación con los desarrollos del proyecto REPARA de la convocatoria CIEN, así como a la Comisión Europea por el soporte financiero recibido en el proyecto DURABROADS (*Grant Agreement* nº 605404).

Pero por encima de todo, gracias a mi familia y amigos, por su cariño, apoyo incondicional y porque siempre puedo contar con ellos. A mi hermana, por hacérmelo todo tan fácil, parte del mérito de esta tesis es suyo. A mis padres y a mis tías que siempre creísteis en mí. Un especial recuerdo a mi tío, que seguro que estaría orgulloso de todo lo que he conseguido y disfrutaría viendo el resultado de todos estos años de esfuerzo. A Belén, por escucharme, darme fuerzas y estar siempre cuando lo he necesitado. A mis chicas de ACCIONA que, aunque empezamos siendo compañeras de trabajo, hoy son amigas y han estado apoyándome en este recorrido. Y a mis amigos de siempre, los de Castellón, por animarme y permanecer cerca desde lejos.

RESUMEN

Las carreteras son el principal medio de transporte, tanto para el desplazamiento de viajeros, como para la distribución de mercancías, siendo uno de los activos esenciales para sustentar la actividad económica del país. Es por ello por lo que resulta fundamental mantener las características de las carreteras de la mejor manera posible.

Las mezclas asfálticas son el material más utilizado para la construcción de carreteras, de ahí la importancia en diseñar mezclas con propiedades mejoradas para preservar los recursos naturales, a la vez que reducir los costes de mantenimiento y conservación de las carreteras.

Son diversos los avances que se están llevando a cabo orientados a mejorar la sostenibilidad de la carretera, explorando materiales que pueden añadirse a la mezcla asfáltica y así mejorar su rendimiento y durabilidad. Entre estos materiales se encuentran los nanomateriales y los materiales autorreparables, que podríamos considerar como materiales de última generación.

Es en estos materiales en los que se centra la presente tesis doctoral, cuyo objetivo es, por una parte, analizar la influencia del negro de carbono en el comportamiento mecánico de las mezclas bituminosas y, por otra, evaluar la eficiencia de rejuvenecedores encapsulados en la mejora del envejecimiento de las mezclas.

En cuanto a la primera de las líneas de investigación, uso de negro de carbono, el estudio además incluye el uso de materiales secundarios y subproductos, como es el material fresado y las escorias negras de acería, así como el aditivo semicaliente Evotherm, para mejorar la huella ambiental de las mezclas.

La segunda línea de investigación se centra en el uso de áridos porosos que contienen un agente rejuvenecedor y que actúan a modo de cápsulas, liberando por difusión el rejuvenecedor y compensando el envejecimiento de las mezclas, aumentando así la durabilidad de los firmes.

La investigación abarca el estudio de la respuesta de estos materiales incorporados a las mezclas bituminosas desde una fase inicial en laboratorio hasta su aplicación real. Así, la tesis se divide en tres fases: la primera incluye la selección y caracterización de los materiales objeto de estudio, la segunda aborda el diseño y caracterización de las mezclas bituminosas incorporando los diferentes aditivos a escala de laboratorio y la tercera es la relativa a la validación de la tecnología mediante la ejecución de un tamo de prueba.

Fruto de la investigación se concluye que el uso de estos aditivos ofrece una ventaja competitiva frente a sus alternativas convencionales, posibilitando el salto tecnológico hacia una nueva generación de materiales para su empleo en mezclas bituminosas.

ABSTRACT

Roads are the main means of transport, both for the movement of travellers and the delivery of goods, being one of the essential assets to support the economic activity of a country. That is why it is fundamental to keep the characteristics of the roads as well as possible.

Asphalt mixtures are the most widely used material for the construction of roads, thus the relevance of designing mixtures with improved properties to preserve natural resources at the same time of reducing costs of maintenance and conservation of roads.

There are a number of advances being carried out in order to improve the sustainability of roads, exploring materials that may added to the asphalt road and so, enhancing their performance and durability. Among such materials there are nanomaterials and self-healing materials, which can be considered as last generation.

It is on these materials that this doctoral thesis is focused on, whose objective is, on the one hand, to analyse the influence of the carbon black on the mechanical behaviour of the bituminous mixtures and, on the other hand, to assess the efficiency of encapsulated rejuvenating agents on the improvement of the aging of the mixtures.

In reference to the first line of research, use of carbon black, the study also includes the use of secondary and derivative products, such as reclaimed asphalt and slags, as well as the war mix additive Evotherm, to enhance the environmental footprint of the mixtures.

The second line of research is about the use of porous aggregates containing a rejuvenating agent and that work as capsules, releasing by diffusion the rejuvenator and compensating the ageing of the mixtures, thus increasing the durability of the road surfaces.

The research includes the study of the response of these materials incorporated to the bituminous mixtures from an initial stage in lab to its real application. So, the thesis is divided in three stages: the first includes the selection and characterisation of the materials, the second covers the design and characterisation of the bituminous mixtures incorporating the different additives at lab scale and the third is the one related to the validation of the technology by the construction of a test section.

As a result of the research, it is concluded that the use of these additives offers a competitive advantage in front of the conventional alternatives, making the technical leap possible towards a new generation of materials for their use in bituminous mixtures.

ÍNDICE

RESUMEN	7
ABSTRACT	9
ÍNDICE.....	11
LISTA DE FIGURAS	13
LISTA DE TABLAS	17
1. INTRODUCCIÓN	19
1.1. ANTECEDENTES.....	21
1.2. MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS.....	26
1.3. ARTÍCULOS CONSTITUTIVOS DE LA TESIS	29
2. METODOLOGÍA	33
2.1. DESCRIPCIÓN GENERAL	35
2.2. NEGRO DE CARBONO EN MEZCLAS SEMICALIENTES	35
2.2.1. <i>Materiales</i>	35
2.2.1.1. <i>Betún y áridos convencionales</i>	35
2.2.1.2. <i>Betún experimental</i>	36
2.2.1.3. <i>Áridos alternativos</i>	38
2.2.2. <i>Métodos</i>	40
2.2.2.1. <i>Ensayos para el estudio del comportamiento reológico del betún experimental</i>	40
2.2.2.2. <i>Diseño de las mezclas asfálticas semicalientes</i>	40
2.2.2.3. <i>Ensayos de caracterización de las mezclas bituminosas semicalientes fabricadas con el betún experimental.</i>	41
2.2.3. <i>Aplicación de la tecnología a escala real.</i>	42
2.3. REJUVENECEDORES ENCAPSULADOS EN ÁRIDOS POROSOS	45
2.3.1. <i>Materiales</i>	45
2.3.1.1. <i>Betún y áridos convencionales</i>	45
2.3.1.2. <i>Rejuvenecedor asfáltico</i>	46
2.3.1.3. <i>Áridos porosos</i>	47
2.3.2. <i>Métodos</i>	53
2.3.2.1. <i>Método de encapsulación</i>	53
2.3.2.2. <i>Ensayos de caracterización de las cápsulas</i>	55
2.3.2.3. <i>Diseño de las mezclas asfálticas de referencia y experimentales</i>	57
2.3.2.4. <i>Ensayos de caracterización de las mezclas bituminosas con cápsulas incorporadas</i>	58
2.3.3. <i>Aplicación de la tecnología a escala real</i>	65
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	71
3.1. NEGRO DE CARBONO EN MEZCLAS SEMICALIENTES	73

3.1.1. Ensayos reológicos sobre el betún experimental	73
3.1.2. Propiedades mecánicas de la mezcla bituminosa semicaliente fabricada con el betún experimental.	76
3.1.3. Propiedades dinámicas de la mezcla bituminosa semicaliente fabricada con el betún experimental.	77
3.1.4. Validación de la tecnología en un tramo de prueba	78
3.2. REJUVENECEDORES ENCAPSULADOS EN ÁRIDOS POROSOS	83
3.2.1. Capacidad de impregnación y estabilidad térmica de las cápsulas	83
3.2.2. Espectroscopía de infrarrojos y difusión del rejuvenecedor en la matriz de betún.....	88
3.2.3. Propiedades mecánicas de la mezcla bituminosa incorporando cápsulas con rejuvenecedor.....	90
3.2.4. Estudio del grado de envejecimiento de las mezclas bituminosas.....	95
3.2.4.1. Ensayos de envejecimiento de las mezclas bituminosas mediante el protocolo SHRP Y RILEM.	95
3.2.4.2. Ensayos de envejecimiento de las mezclas bituminosas mediante un procedimiento propio.	98
3.2.4.3. Ensayos de envejecimiento de las mezclas bituminosas mediante el protocolo RILEM extendido	101
3.2.5. Validación de la tecnología en un tramo de prueba	109
4. CONCLUSIONES Y FUTURAS LINEAS DE INVESTIGACIÓN.....	115
4.1. CONCLUSIONES.....	117
4.1.1. Negro de carbono en mezclas semicalientes	117
4.1.2. Rejuvenecedores encapsulados en áridos porosos	118
4.2. FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN	121
5. REFERENCIAS	123
6. ANEXO: ARTÍCULOS PUBLICADOS	135
1.1 ARTÍCULO Nº 1. ASSESSMENT OF CARBON BLACK MODIFIED BINDER IN A SUSTAINABLE CONCRETE MIXTURE.....	137
1.2 ARTÍCULO Nº 2. SYNTHESIS, CHARACTERISATION AND MECHANICAL IMPACT OF NOVEL CAPSULES USING POROUS AGGREGATE CONTAINING ASPHALT REJUVENATOR AS AN EFFECTIVE WAY TO RESTORE AGED BINDER PROPERTIES	157
1.3 ARTÍCULO Nº 3. EVALUATION OF THE REJUVENATION OF ASPHALT BY MEANS OF OIL-SATURATED POROUS AGGREGATE	193

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Concepto de reparación autónoma de grietas en mezclas bituminosas utilizando rejuvenecedores encapsulados (Elaboración propia).	25
Figura 2. Fases de la investigación utilizando negro de carbono.....	29
Figura 3. Planta de laboratorio de modificación de betunes.....	36
Figura 4. Escoria de horno eléctrico.....	38
Figura 5. Curvas granulométricas de las escorias	39
Figura 6. Curvas granulométricas del material fresado en negro y blanco....	39
Figura 7. Curvas granulométricas, en negro y en blanco, del material fresado utilizado en obra	43
Figura 8. Curva granulométrica de la dosificación de la mezcla AC16 utilizando materiales de obra (en azul) y comparación con la definida en los estudios a escala de laboratorio (en verde).....	44
Figura 9. Rejuvenecedor puro (izda.) y en formato emulsión (dcha.)	46
Figura 10. (a) Rejuvenecedor puro bajo luz visible, (b) bajo UV and (c) betún con unas gotas de rejuvenecedor	47
Figura 11. Detalle de los áridos porosos: sepiolita (izda), vermiculita (dcha)47	
Figura 12. Imágenes SEM: sepiolitas a 400 (izda) y 1000 (dcha) aumentos .	48
Figura 13. Imágenes SEM: vermiculitas a 400 (izda) y 1000 (dcha) aumentos	48
Figura 14. Curva TGA de la sepiolita.....	49
Figura 15. Curva TGA de la vermiculita	49
Figura 16. Isotherma de adsorción-desorción de nitrógeno para las sepiolitas	51
Figura 17. Isotherma de adsorción-desorción de nitrógeno para las vermiculitas	51
Figura 18. Representación de BET (N_2 a 77 K): a) sepiolita y b) vermiculita ..	52
Figura 19. Esquema del proceso de encapsulación	53
Figura 20. Detalle de las cápsulas con rejuvenecedor puro: sepiolitas (izda) y vermiculitas (dcha).....	54
Figura 21. Detalle de las cápsulas de sepiolita con rejuvenecedor en formato emulsión.....	54

Figura 22. Cápsulas de sepiolita inducidas a rotura, examinadas bajo luz visible (izda) y ultravioleta (dcha)	55
Figura 23. Diagrama de flujo de los ensayos de envejecimiento realizados..	59
Figura 24. Ensayo módulos a tracción indirecta	61
Figura 25. Curva carga-desplazamiento y representación esquemática del ensayo Fénix.....	62
Figura 26. Configuración del ensayo: a) antes y b) tras el ensayo	63
Figura 27. Localización del tramo de prueba en un ramal de la obra A-44: Enlace Santa Fé-Las Gabias	65
Figura 28. Tramos de ensayo mezclas autorreparables.....	65
Figura 29. Diferencia en volumen de las cápsulas de sepiolita (centro), frente a las vermiculitas (dcha) y las fibras (izda) para un peso determinado.	66
Figura 30. Curvas granulométricas, en negro y en blanco, del material fresado utilizado en obra	67
Figura 31. Curva granulométrica de la mezcla AC22S.....	68
Figura 32. Curva granulométrica de la mezcla AC16S.....	68
Figura 33. Módulo complejo (G^*) de los ligantes investigados: a) PMB 45/80-60, b) PMB 45/80-60 + Evotherm, c) Negro de carbono, d) Negro de carbono + Evotherm.....	73
Figura 34. Ángulo de fase (δ) de los ligantes investigados: a) PMB 45/80-60, b) PMB 45/80-60 + Evotherm, c) Negro de carbono, d) Negro de carbono + Evotherm.....	74
Figura 35. Diagrama de Black de los ligantes investigados	75
Figura 36. Susceptibilidad térmica de los ligantes investigados	75
Figura 37. Planta de modificación de betunes a escala industrial	79
Figura 38. Muestra tomada del betún experimental fabricado in situ en una planta de modificación de betunes.....	79
Figura 39. Fotos durante la etapa de fabricación de la mezcla asfáltica	80
Figura 40. Fotos de la puesta en obra del tramo de prueba (extendido, compactación y vista final).....	81
Figura 41. Curvas granulométricas para la mezcla AC16SurfS experimental utilizando material de obra: en azul, dosificación obtenida en laboratorio, en verde, áridos recuperados de la muestra tomada de la mezcladora.....	82
Figura 42. Curva TGA de las cápsulas de sepiolita con rejuvenecedor puro..	84

Figura 43. Curva TGA de las cápsulas de vermiculita con rejuvenecedor puro	84
Figura 44. Curva TGA de las cápsulas de sepiolita con rejuvenecedor en emulsión	85
Figura 45. Curva TGA de las cápsulas de vermiculita con rejuvenecedor en emulsión	85
Figura 46. Curva TGA del rejuvenecedor.....	86
Figura 47. Comparativa del porcentaje de impregnación: rejuvenecedor puro frente rejuvenecedor en emulsión.....	87
Figura 48. Coeficientes de difusión del rejuvenecedor embebido en sepiolitas en el betún.	89
Figura 49. Coeficientes de difusión del rejuvenecedor embebido en vermiculitas en el betún.....	89
Figura 50. Detalle del aspecto del grado de difusión antes (izda.) y después (dcha.) del ensayo	90
Figura 51. Densidades de las mezclas BBTM11B	91
Figura 52. Huecos en aire de las mezclas BBTM11B	91
Figura 53. Resistencia a tracción indirecta (seco y húmedo) de las mezclas BBTM11B.....	92
Figura 54. Resistencia conservada a tracción indirecta de las mezclas BBTM11B.....	93
Figura 55. Valores de pista de las mezclas BBTM11B	94
Figura 56. Evolución de los módulos en probetas BBTM11B sin envejecer y envejecidas por el procedimiento SHRP	96
Figura 57. Evolución de los módulos en probetas BBTM11B sin envejecer y envejecidas por el procedimiento RILEM.....	97
Figura 58. Índices de envejecimiento por los protocolos SHRP y RILEM	98
Figura 59. Evolución de los módulos en probetas BBTM11B envejecidas a largo plazo a 50 °C.....	99
Figura 60. Índices de envejecimiento tras un envejecimiento a 50 °C	99
Figura 61. Evolución de la penetración del betún recuperado de las mezclas bituminosas envejecidas a largo plazo.....	100
Figura 62. Evolución del punto de reblandecimiento del betún recuperado de las mezclas bituminosas envejecidas a largo plazo.....	100

Figura 63. Valores medios de módulos de rigidez de la mezcla BBTM 11B (Método RILEM)	102
Figura 64. Índices de envejecimiento tras el procedimiento de envejecimiento RILEM: 9 días y 19 días.	103
Figura 65. Curvas tensión-desplazamiento obtenidas a partir del ensayo Fénix. Mezcla BBTM11B a) sin envejecer, b) corto plazo, c) largo plazo (9 días) y d) 19 días	104
Figura 66. Valores medios de la resistencia a tracción de la mezcla BBTM11B	106
Figura 67. Valores medios del indicador de rigidez a tracción de la mezcla BBTM11B.....	106
Figura 68. Valores medios del desplazamiento de tenacidad de la mezcla BBTM11B.....	107
Figura 69. Diagrama de Fénix de la mezcla BBTM11B	108
Figura 70. Detalle de las cápsulas preparadas en los cubilotes para su descarga en el dosificador.....	110
Figura 71. Fotografías tomadas de la planta asfáltica donde se ve el dosificador de aditivos sólidos	110
Figura 72. Fotos de la puesta en obra del tramo de prueba: extendido, compactación mezcla AC22binS (arriba) y AC16SurfS (abajo)	111
Figura 73. Curvas granulométricas para la mezcla AC16SurfS experimental utilizando material de obra: en azul, dosificación obtenida en laboratorio, en verde, áridos recuperados de la muestra tomada de la mezcladora.....	112
Figura 74. Curvas granulométricas para la mezcla AC22binS experimental utilizando material de obra: en azul, dosificación obtenida en laboratorio, en verde, áridos recuperados de la muestra tomada de la mezcladora.....	113
Figura 75. Comparativa de las curvas granulométrica de la muestra de material fresado utilizado en la investigación a escala de laboratorio (en azul) y la muestra extraída de la tova (en verde) durante la ejecución del tramo de prueba.	113

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Granulometría de la arena caliza 0/6.	36
Tabla 2. Propiedades de la arena caliza 0/6.	36
Tabla 3. Principales propiedades de los betunes utilizados en el estudio	37
Tabla 4. Densidades y granulometrías de las escorias	38
Tabla 5. Propiedades de las escorias.....	39
Tabla 6. Principales propiedades del material fresado	40
Tabla 7. Curva granulométrica de la mezcla asfáltica AC16.....	41
Tabla 8. Principales propiedades del material fresado de la obra	43
Tabla 9. Densidades y granulometrías de los materiales utilizados en obra .	44
Tabla 10. Propiedades de la mezcla AC16S para su aplicación a escala real .	45
Tabla 11. Granulometrías de los áridos utilizados	45
Tabla 12. Principales propiedades de los áridos porfídicos utilizados	46
Tabla 13. Granulometrías de los áridos porosos utilizados en la investigación	48
Tabla 14. Curva granulométrica de la mezcla asfáltica BBTM11B	57
Tabla 15. Programa de envejecimiento I: SHRP y RILEM	60
Tabla 16. Programa de envejecimiento II: 50 °C y diferentes tiempos	61
Tabla 17. Programa de envejecimiento III: RILEM extendido	62
Tabla 18. Granulometrías de los áridos de obra: calizo, ofítico y material fresado	66
Tabla 19. Principales propiedades del material fresado de la obra.....	67
Tabla 20. Dosificación teórica para la mezcla AC22S y AC16S experimentales	69
Tabla 21. Propiedades de la mezcla AC22binS y AC16SurfS para su aplicación a escala real.....	69
Tabla 22. Propiedades volumétricas de la mezcla AC16S	76
Tabla 23. Resultados del ensayo de sensibilidad al agua de la mezcla AC16S76	
Tabla 24. Nivel de significación del ensayo de sensibilidad al agua.....	77
Tabla 25. Resultados del ensayo de pista de la mezcla AC16S	77
Tabla 26. Rigidez de la mezcla experimental a diferentes temperaturas	78

Tabla 27. Parámetros de la resistencia a fatiga de la mezcla experimental ..	78
Tabla 28. Propiedades del betún experimental fabricado a escala industrial	79
Tabla 29. Dosificación de la mezcla AC16SSurfS	80
Tabla 30. Granulometrías de los áridos recuperados de las mezclas AC16SurfS implementadas en la obra	81
Tabla 31. Ensayos de la mezcla AC16SurfS implementadas en el tramo de prueba	82
Tabla 32. Ensayos de calcinación de cápsulas con rejuvenecedor puro y en emulsión	87
Tabla 33. Índices de carbonilo (ICO) y sulfóxido (ISO)	88
Tabla 34. Nivel de significación para el contenido en huecos de las mezclas BBTM11B.....	92
Tabla 35. Nivel de significación del ensayo de sensibilidad al agua de las mezclas BBTM11B comparadas con la referencia	93
Tabla 36. Nivel de significación del ensayo de pista de las mezclas BBTM11B	95
Tabla 37. Índices de envejecimiento tras un envejecimiento a 50 °C.....	101
Tabla 38. Parámetros del ensayo Fénix.....	105
Tabla 39. Dosificaciones en blanco de las mezclas experimentales	111
Tabla 40. Granulometrías de las mezclas AC16S y AC22S implementadas en obra (UNE-EN 12697-2, UNE-EN 933-1)	112
Tabla 41. Ensayos sobre las mezclas asfálticas AC16SurfS y AC22binS implementadas en el tramo de prueba	114
Tabla 42. Parámetros de la resistencia a fatiga de la mezcla experimental AC16	114

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Antecedentes

La economía circular es un concepto económico que se interrelaciona con la sostenibilidad, y cuyo objetivo es que el valor de los productos, los materiales y los recursos (agua, energía y materias primas, principalmente) se mantengan en la economía durante el mayor tiempo posible, y que se reduzca al mínimo la generación de residuos. Este concepto aplicado en el sector de la construcción, uno de los principales consumidores de materias primas en Europa, supone un cambio en la forma de trabajar, desde el diseño hasta el fin de vida de la infraestructura.

Actualmente en el sector de la construcción existen muy pocos casos específicos donde se hayan desarrollado modelos holísticos de economía circular, pero sí se han realizado multitud de proyectos y estudios para identificar residuos y subproductos adecuados para fines constructivos. Ejemplo de ello es el Catálogo de Residuos Utilizables en Construcción publicado como monografía por el Ministerio de Medio Ambiente en colaboración con el CEDEX el año 2002 y actualizado en 2007 [1] que reúne los más significativos, referencias a normativa nacional o internacional (si la hubiere), y los resultados registrados hasta la fecha y en la página web del CEDEX se encuentran las actualizaciones de los distintos residuos evaluados.

En el campo particular de las carreteras, la incorporación de estrategias sostenibles en el desarrollo de mezclas bituminosas está cada vez más presente. Dos son las vías principales para la consecución de este objetivo, por una parte, la incorporación de materiales reciclados durante la etapa de fabricación de las mezclas mediante la utilización, por ejemplo, de subproductos [2] o residuos [3-5] y por otra, el aumento de la durabilidad del firme, bien mediante la incorporación de nuevos materiales, que incorporados como aditivos permiten mejorar las propiedades de las mezclas [6-9] o bien mediante el empleo de ligantes con mejores prestaciones [10]. Sin embargo, el uso de estos materiales solo puede resultar exitoso tras una completa investigación de sus fuentes y propiedades, siendo generalmente viable bajos porcentajes de incorporación y llevando a cabo un continuo seguimiento del comportamiento final de la carretera.

Dentro del empleo de materiales reciclados, las escorias negras de acería de horno de arco eléctrico (EAF) y el material fresado (RAP) se encuentran entre los materiales más comúnmente utilizados para reemplazar los áridos naturales. Las escorias ofrecen grandes propiedades como árido grueso [11-14] y el material fresado permite reducir, además, la cantidad de ligante virgen [15], dependiendo de las propiedades del fresado y del método de incorporación [16,17].

Aparte de los áridos, el betún tiene una gran influencia en el impacto ambiental de la mezcla, primero porque es un material finito derivado del

1. Introducción

petróleo y segundo, porque sus propiedades están directamente ligadas a la temperatura de fabricación de la mezcla asfáltica, la cual tiene una correlación exponencial con las emisiones de gases [18]. Existen tres técnicas ampliamente conocidas para disminuir la temperatura de fabricación, lo que se conoce como mezclas semicalientes y templadas: el uso de ceras para modificar la viscosidad del ligante, el proceso de espumado basado en la adición de agua y la incorporación de aditivos químicos que mejoran la trabajabilidad de la mezcla. Estos últimos son los más nuevos en el campo de las mezclas semicalientes, cuyo uso se ha extendido sobre todo en Estados Unidos, pero también en países europeos como Francia y Noruega. Y dentro de estos, la marca comercial Evotherm parece ser uno de los aditivos químicos más prometedores. Inicialmente se comercializó como un producto en base agua, desarrollado como aditivo libre de agua, disminuyendo las temperaturas de fabricación en alrededor de 40 °C de las mezclas asfálticas en caliente [19]. Posteriormente se comercializó como un producto en ausencia de agua, utilizándose en mezclas con ligantes modificados y consiguiendo buenas propiedades mecánicas, a pesar de que la reducción de la temperatura de fabricación fue ligeramente menor (30 °C) [20].

La modificación del betún es uno de los métodos más utilizados para mejorar las prestaciones mecánicas y aumentar la vida útil de las mezclas. En un estudio realizado por el *Asphalt Institute* se demostró que la vida útil de las mezclas en caliente puede extenderse entre 3 y 6 años cuando se usa un betún modificado con polímeros [21]. Entre los polímeros más utilizados destacan el estireno-butadieno-estireno (SBS), el caucho de estireno-butadieno (SBR), caucho o etileno acetato de vinilo (EVA). La incorporación de estos materiales generalmente tiene como objetivo aumentar la resistencia frente a las deformaciones plásticas, disminuir el riesgo de fisuración aumentando la resistencia a fatiga, mejorar la adhesividad árido-ligante y de la cohesión y ofrecer una mayor susceptibilidad térmica [22].

Recientemente, además del uso de polímeros para fabricar betunes modificados, existe una tendencia a incorporar nanomateriales como aditivos para modificar el ligante, como los materiales derivados del carbón, por ejemplo, el negro de carbono, más conocido por su terminología en inglés como *carbon black*, grafito o grafeno. Estos materiales pueden modificar la estructura interna del asfalto y mejorar sus propiedades a alta temperatura, aumentando la resistencia a la deformación plástica y la elasticidad, además de influir sobre otras propiedades como la conductividad eléctrica [23-27].

La producción de mezclas asfálticas puede incluir una o más de las tecnologías anteriormente mencionadas, ya sea para evaluar el comportamiento de la mezcla, el impacto ambiental o una combinación de ambas. En este sentido, algunos autores han estudiado la viabilidad técnica del uso combinado de mezclas semicalientes con material fresado y escorias negras o ligantes

1. Introducción

modificados [28-30] pero todavía hay una falta de conocimiento sobre el efecto de estos materiales en las propiedades mecánicas de las mezclas.

Por otra parte, dentro de la estrategia sostenible de aumento de la durabilidad, son muchos los estudios y avances que se están llevando a cabo, siendo uno de los que mayor interés está suscitando la tecnología de autorreparación [31]. El objetivo de los materiales autorreparables consiste en minimizar el daño de un firme y prolongar en el tiempo su funcionalidad y vida útil, resultando una alternativa novedosa al mantenimiento preventivo.

Por su composición el asfalto tiene la capacidad inherente de recuperarse de un fallo, así pues, se puede considerar que el asfalto en sí es un material autorreparador. Fue Bazin et al. quienes investigaron por primera vez el fenómeno de la autorreparación en mezclas bituminosas [32]; sin embargo, este proceso de reparación intrínseca o natural es muy lento, pues requiere de temperaturas muy altas y suficientes periodos de descanso [33], lo que es difícil de lograr en la práctica debido a las continuas cargas de tráfico y cambios de temperatura que se dan en la carretera. Más recientemente otros autores evaluaron la capacidad de autorreparación de las mezclas bituminosas mediante ensayos a fatiga con periodos de descanso, presentando conclusiones contradictorias. Por una parte, los estudios realizados por Baaj et al. mostraron que la resistencia a fatiga de las muestras ensayadas con periodos de descanso era mayor que las muestras sin periodos de descanso, ensayadas bajo las mismas condiciones [34] y, por otra, Oliveria et al. no encontraron una relación directa entre los periodos de descanso y mejora de la resistencia a fatiga de las mezclas [35]. Además, Pérez-Jiménez et al., concluyeron que la mejora en la fatiga de la mezcla bituminosa sometida a periodos de descanso se debe a la respuesta tixotrópica del material, no como consecuencia de su capacidad de autorreparación [36].

Esto sugiere que resulta crucial encontrar otros métodos que maximicen y aceleren la capacidad de autorreparación. Es por ello por lo que otros investigadores se centraron en el desarrollo de métodos de reparación extrínsecos, entre los que destacan dos: el primero, basado en el calentamiento de una mezcla bituminosa y el segundo, en el que se incorporan microcápsulas que contienen un agente reparador a la mezcla [37-40].

En el primer método se aplica calor, bien por medio de inducción [41,42] o microondas [43,44], que se favorece añadiendo partículas metálicas (fibras o lana de acero) a la mezcla bituminosa o incluso, en investigaciones posteriores, se ha examinado el potencial de añadir escorias siderúrgicas de horno eléctrico, bien solas o combinadas con nanomateriales, para incrementar la susceptibilidad de las mezclas a las microondas [45-46]. Sin embargo, en este método, las altas temperaturas a las que puede llegar la

1. Introducción

mezcla podrían acelerar el envejecimiento del ligante, comprometiendo en definitiva la durabilidad del firme.

El segundo método consiste en la incorporación de unas cápsulas que contienen un agente reparador en su interior a la mezcla bituminosa, de forma que cuando una microgrieta aparezca en el interior del firme, la cápsula se rompa y libere el agente reparador que contiene en su interior, reparando la microfisura y limitando su crecimiento. Como agente reparador se utilizan rejuvenecedores (asfálticos o de origen natural) [47-50] pues son materiales que están diseñados para conseguir recuperar las características originales a los ligantes envejecidos y actuar para reponer la composición química perdida, de manera que se restaure, en gran medida, la proporción original de asfaltenos a maltenos [51,52]. Esto hace que el betún se vuelva menos frágil y viscoso, así como más dúctil [53].

La aplicación de rejuvenecedores se emplea actualmente sobre todo en actuaciones donde se incorpora material fresado en la fabricación de nuevas mezclas bituminosas, consiguiendo mejorar las propiedades originales del ligante envejecido y recuperado de mezclas bituminosas de la carretera [54-58], así como también ha demostrado ser un método eficaz para el mantenimiento y conservación de firmes [59,60]. En este sentido, el uso de rejuvenecedores puede contribuir a alargar la vida útil del firme 8 años, lo que supone un ahorro del 29% sobre el coste total del pavimento tratado [61]. Sin embargo, para que estos tratamientos sean efectivos y permitan de este modo prolongar el estado del firme en las mejores condiciones y durante el mayor tiempo posible, deben realizarse mucho antes de lo que suele ser la práctica habitual, esto es, durante los primeros indicios de deterioro en la superficie de la carretera [62] y además deben repetirse en el tiempo.

Además, para una correcta aplicación de los rejuvenecedores sobre la capa de rodadura del firme resulta necesario, por una parte, que el rejuvenecedor penetre unos centímetros en la capa de mezcla bituminosa [63] y, por otra, permitir tiempo suficiente de actuación antes de la apertura al tráfico, con objeto de que el rejuvenecedor difunda en la matriz bituminosa sin comprometer las propiedades de la mezcla, de modo que no se generen defectos prematuros, tales como roderas, originados por tener una capa más blanda y menos estable [64].

Así, el encapsulamiento de rejuvenecedores se presenta recientemente como una alternativa prometedora al mantenimiento preventivo de las carreteras [65]. Para ello, es importante seleccionar los rejuvenecedores adecuados, pues la eficiencia de autorreparación depende, en gran medida, del tipo de rejuvenecedor empleado. Recientemente, Xu et al. evaluaron y clasificaron tres rejuvenecedores en función de su respuesta de autorreparación [66]. El estudio recomienda, además, considerar el tipo de rejuvenecedor para la

1. Introducción

selección de la técnica óptima de encapsulado, entendiendo como encapsulación el proceso de cubrir el rejuvenecedor con una corteza.

Uno de los requerimientos principales para la preparación de las cápsulas es que sean capaces de resistir las altas temperaturas que se dan durante la fabricación de la mezcla. Generalmente, el método más ampliamente utilizado es la encapsulación del rejuvenecedor en una cubierta polimérica, mediante la técnica de polimerización in situ y utilizando resinas amino (por ejemplo, metanol-melamina-formaldehído (MMF), urea-formaldehído (UF), melamina-urea-formaldehído (MUF), fenol-formaldehído (PF)) [67-71], pues resisten temperaturas de 200 °C sin degradarse. Estudios más recientes muestran un método alternativo para la preparación de las cápsulas, utilizando alginato cálcico como medio para encapsular el rejuvenecedor y empleando el método de gelificación iónica [72,73]. En ambos casos se obtienen cápsulas esféricas, resultando en el primer caso de tamaño micrométrico, normalmente por debajo de las 100 micras y, en el segundo, de tamaño mayor, a nivel nanométrico (2-7 mm) [74]. Finalmente, otro de los primeros métodos reportados en bibliografía para la preparación de las cápsulas se basa en utilizar arena porosa, con tamaño de partícula de entre 1 – 1.7 mm y densidad de 2.08 g/cm³, en la que se embebe el rejuvenecedor y recubre con una resina epoxy y filler para asegurar su resistencia durante el proceso de mezclado y compactación una vez incorporadas en la mezcla [75-77].

Independientemente del método de encapsulación y los materiales utilizados, el mecanismo de acción para que se dé la autorreparación es el mismo, la cápsula se rompe al encontrarse una grieta debido a la tensión ejercida por los vehículos, liberando el rejuvenecedor, que por capilaridad se difunde en la matriz bituminosa reparando la grieta (Figura 1).

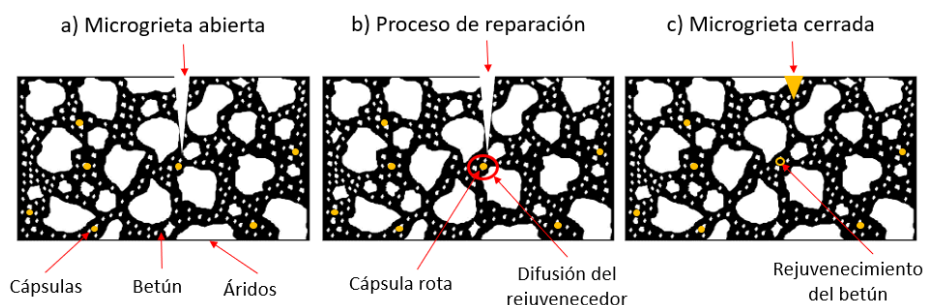


Figura 1. Concepto de reparación autónoma de grietas en mezclas bituminosas utilizando rejuvenecedores encapsulados (Elaboración propia).

Con una idea similar, pero un funcionamiento diferente, Casado et al. investigaron el potencial de usar áridos porosos como portadores del rejuvenecedor [78]. En este método, los áridos porosos que actúan como

1. Introducción

cápsulas no se rompen, sino que el rejuvenecedor se libera de los poros de los sustratos porosos con el paso del tiempo, difundándose en la matriz bituminosa y compensando el envejecimiento. A diferencia de las cápsulas tradicionales, en las que el rejuvenecedor se libera de una vez tras la rotura de la cápsula, resultando, por tanto, efectivas solo para el sellado de las primeras grietas, este método presenta la ventaja de ser una solución a largo plazo, pues el rejuvenecedor se libera de las cápsulas gradualmente a medida que avanza el envejecimiento de la mezcla.

1.2. Motivación y objetivos

Uno de los retos principales en la construcción y explotación de carreteras es conseguir aumentar la durabilidad de los firmes, contribuyendo con ello con el reto de sostenibilidad que cada vez se exige más. Pese a que muchos son los avances que se están llevando a cabo con objeto de aumentar esta durabilidad, como es el caso del uso de aditivos para dotar a los ligantes de propiedades mejoradas y para formular mezclas más duraderas, la mayoría de los estudios se centran en evaluar el comportamiento de los materiales y/o tecnologías a escala de laboratorio; sin embargo, resulta necesario validar su comportamiento también a escala real.

En general, las carreteras están diseñadas para que duren hasta 20 años, siempre y cuando se construyan según las especificaciones y se ejecuten por operarios con experiencia [79]. No obstante, en la práctica, los firmes se deterioran con el paso del tiempo, principalmente debido a la combinación de diferentes factores, como la temperatura, el clima y las cargas de tráfico [80]. Esto hace que las mezclas asfálticas pierdan sus propiedades, volviéndose menos flexibles, presentando una menor resistencia a fatiga y siendo más susceptibles a deformaciones plásticas [81].

La incorporación de aditivos a los ligantes, como por ejemplo el polímero estireno-butadieno-estireno (SBS) o caucho (NFUs), es una práctica común utilizada hoy en día para la modificación de betunes, que se encuentra normalizada y que permite diseñar ligantes con mejores prestaciones. Sin embargo, la modificación de betunes con polímeros no es una tecnología nueva, nace a finales de los años 70 y supuso un salto cualitativo en el mercado de las carreteras. Desde entonces, la evolución de los ligantes ha sido más lenta, si bien se están investigando otros aditivos, entre ellos, los nanomateriales, tales como nanoarcillas y negro de carbono, que adicionados a los ligantes permiten una mejora del comportamiento mecánico de las mezclas bituminosas desarrolladas [82-84]. En cuanto a estos estudios, muy limitados en cantidad y extensión, se centran en el estudio en laboratorio de las propiedades de los ligantes modificados y las mezclas bituminosas

1. Introducción

desarrolladas, no encontrándose referencias en cuanto a la implantación de los mismos en obra.

Por otra parte, en cuanto a los áridos, son cada vez más las prácticas sostenibles que existen en la actualidad para desarrollar mezclas bituminosas con una mejor huella ambiental. La mayoría de ellas se basan en la sustitución de árido virgen por materiales secundarios. Una de las mejores prácticas ambientales recientes en este campo son las mezclas MASAI, abreviatura de Materiales asfálticos sostenibles, automatizados e inteligentes, desarrolladas por el Laboratorio de Ingeniería de la Construcción de la Universidad de Granada, que se caracterizan por incluir la valorización de residuos y subproductos de otras industrias, reutilización de fresado, mezclas a baja temperatura y que integren además sensores u otros dispositivos capaces de recibir y enviar información para ofrecer diferentes funciones que mejoren la seguridad vial, evalúen el estado de deterioro, etc [85]. Esto pone en valor que las tecnologías y medios ya existen, se conocen, pero todavía existen barreras que limitan la maximización del empleo de estos materiales, tales como miedo a lo desconocido, falta de normativa, bajo impulso por parte de la administración, etc. Para romper estas barreras la colaboración entre universidad, empresa y administración resulta fundamental.

Además de los aditivos, materiales y tecnologías previamente mencionados, existe la tecnología de autorreparación, que está capturando la atención de muchos investigadores en los últimos años, tal y como se muestra en la sección anterior. Esta tecnología nace para dar respuesta a la búsqueda de soluciones eficientes que permitan alargar la vida útil de las mezclas bituminosas, siendo, en definitiva, una alternativa innovadora al mantenimiento preventivo.

De entre los métodos que se encuentran en bibliografía en el campo de la autorreparación de mezclas bituminosas es el método de rejuvenecedores encapsulados el que ocupa nuestra atención por ser objeto de esta tesis doctoral. Existen diferentes tipos de cápsulas, utilizando técnicas de encapsulación y materiales diferentes, pero en todos ellos el proceso de reparación es el mismo, la cápsula se rompe y se libera el rejuvenecedor, que por difusión en la matriz bituminosa sella la fisura (Figura 1). Sin embargo, esta tecnología es pasiva, esto significa que una vez se rompe la cápsula se libera todo el rejuvenecedor, por lo que este método resulta efectivo solo para cerrar las primeras microfisuras. Es por ello por lo que surge la necesidad de encontrar un método alternativo que ofrezca una solución en el tiempo, como es el caso de los rejuvenecedores encapsulados en sustratos porosos [78].

Además, la mayoría de los ensayos para evaluar la eficiencia de reparación, se basan en ensayos de imagen sobre una película de ligante o en ensayos mecánicos en mezclas con las cápsulas incorporadas. Sin embargo, se ha

1. Introducción

encontrado limitada información sobre la eficiencia de reparación, medida como el rejuvenecimiento del ligante o de la mezcla bituminosa tras someterse a un proceso de envejecimiento, lo que se acercaría más a lo que ocurre en campo.

En este contexto se enmarca el **objetivo general** de la presente tesis doctoral, que es la evaluación del comportamiento de las mezclas bituminosas en caliente atendiendo a la respuesta de dos aditivos innovadores empleados. Así pues, por una parte, se pretende analizar la potencial mejora del comportamiento mecánico al incluir negro de carbono en el diseño de las mezclas y, por otra, el posible incremento de la vida útil al incorporar agentes rejuvenecedores en las mezclas.

Para alcanzar este objetivo general se plantean los siguientes **objetivos específicos**, que se dividen por cada uno de los aditivos objeto de la investigación.

En cuanto al uso de negro de carbono:

- Diseñar un ligante modificado con negro de carbono y con bajo contenido de polímero SBS que presente propiedades mejoradas o al menos comparables con las de un betún modificado con polímeros comercial (PMB).
- Evaluar el efecto del aditivo semicaliente comercial Evotherm sobre las propiedades reológicas del ligante modificado con negro de carbono.
- Desarrollar y caracterizar las mezclas asfálticas semicalientes utilizando el betún modificado con negro de carbono, e incorporando, además, escorias y material fresado en sustitución parcial de áridos naturales con objeto de fabricar mezclas más sostenibles.
- Analizar las propiedades dinámicas de la mezcla bituminosa semicaliente fabricada con el betún experimental para garantizar su comportamiento a escala real.
- Validar la tecnología mediante la ejecución de un tramo de prueba.

En cuanto al uso de agentes rejuvenecedores encapsulados:

- Diseñar un método de encapsulamiento que destaque por su sencillez y permita la liberación progresiva del rejuvenecedor para compensar el envejecimiento de las mezclas bituminosas.
- Caracterizar las cápsulas con rejuvenecedor incorporado mediante la evaluación de sus propiedades térmicas y de difusión.
- Evaluar la viabilidad técnica del uso de estas cápsulas en mezclas bituminosas mediante el análisis de sus propiedades mecánicas.
- Evaluar la eficiencia de reparación medida a través del grado de rejuvenecimiento de las mezclas bituminosas, sometiendo a las

1. Introducción

mezclas a ensayos de envejecimiento y analizando la evolución de sus propiedades con el tiempo.

- Validar la tecnología mediante la ejecución de un tramo de prueba.

1.3. Artículos constitutivos de la tesis

Esta tesis doctoral está constituida por una compilación de tres artículos científicos enmarcados en dos líneas de investigación, si bien tienen un eje central común pues en ambas se hace un estudio en profundidad de la influencia de los aditivos innovadores empleados, negro de carbono y rejuvenecedores encapsulados, sobre las propiedades de una mezcla bituminosa en caliente. De los tres artículos, el primero corresponde a la línea de investigación de negro de carbono y los dos restantes a la de rejuvenecedores encapsulados.

La primera publicación con el título “Assessment of carbon black modified binder in a sustainable asphalt concrete mixture” [86], presenta un análisis exhaustivo de una mezcla de hormigón bituminoso tipo AC, que incorpora un betún experimental modificado con negro de carbono, cuyos resultados se comparan con los ofrecidos para una mezcla fabricada con betún modificado con polímeros comercial. Además, para intentar normalizar el uso de residuos en mezclas bituminosas y mejorar su impacto ambiental (aunque este no es el núcleo del estudio), se añadieron escorias negras de horno de arco eléctrico y material fresado como sustitución parcial de los áridos, además del uso de Evotherm para reducir la temperatura de fabricación. Para ello, la investigación se dividió en tres fases, tal y como se muestra en la Figura 2.

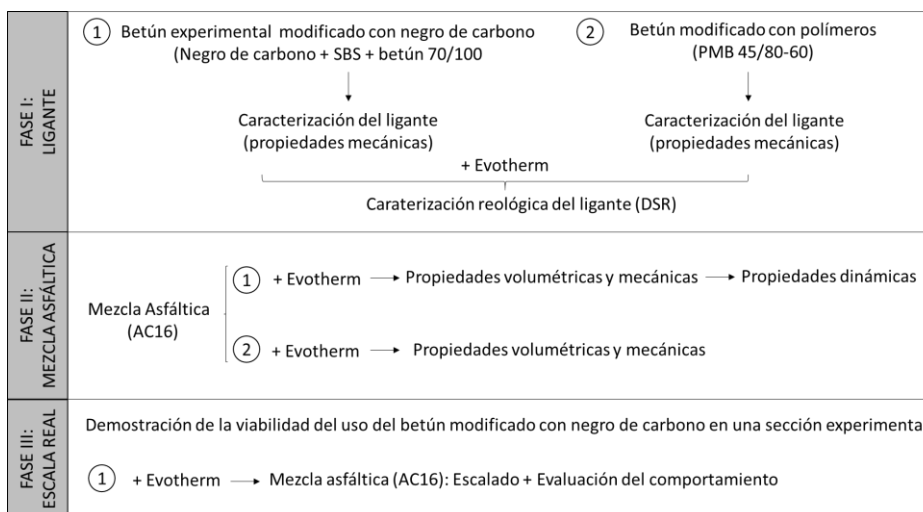


Figura 2. Fases de la investigación utilizando negro de carbono

1. Introducción

En la primera fase, se desarrolló el ligante experimental utilizando negro de carbono junto con un porcentaje relativamente bajo de polímero SBS. Además, se añadió el aditivo semicaliente comercial Evotherm por vía húmeda y se analizó el impacto de estos dos aditivos sobre las propiedades reológicas de los betunes. En una segunda fase, se diseñaron y caracterizaron las mezclas bituminosas AC semicalientes fabricadas con el ligante experimental y maximizando el uso de material fresado y escorias en su composición. Los resultados mecánicos de estas mezclas se compararon con los de una mezcla fabricada con betún con polímeros comercial, pero utilizando los mismos áridos. Además, se evaluaron las propiedades dinámicas de la mezcla fabricada con el betún experimental a fin de garantizar su comportamiento a escala real. En la última fase, y como prueba de concepto de la tecnología, la mezcla experimental desarrollada se implementó en un tramo de prueba. Como principal conclusión de este trabajo destaca el buen comportamiento mecánico de las mezclas diseñadas con el betún experimental, ofreciendo resultados similares al de la mezcla fabricada con betún modificado con polímeros comercial.

La segunda publicación tiene por título, “Synthesis, characterisation and mechanical impact of novel capsules using porous aggregates containing asphalt rejuvenator as an effective way to restore aged binder properties” [87], y presenta un sistema de regeneración del ligante envejecido con la incorporación, dentro de la mezcla bituminosa, de una serie de cápsulas que contienen un agente rejuvenecedor cuya composición permite recuperar las propiedades originales del betún en la mezcla. El objetivo de este artículo es, por tanto, demostrar el uso potencial de las nuevas cápsulas desarrolladas, que utilizan áridos porosos conteniendo rejuvenecedor en su interior, como una forma eficiente de mejorar las propiedades del ligante envejecido tras aplicar diferentes niveles de envejecimiento. Para ello, primero se examinaron dos tipos de áridos porosos, sepiolitas y vermiculitas, que presentaban diferente tamaño de partícula, morfología y superficie específica. Una vez seleccionados los materiales, se prepararon las cápsulas mediante un proceso de impregnación a vacío con temperatura y se evaluaron sus propiedades principales. Por un lado, se investigó la estabilidad térmica y la eficiencia del proceso de impregnación mediante análisis termogravimétricos y, por otro, se evaluó la capacidad de difusión del rejuvenecedor en la matriz bituminosa mediante técnicas espectroscópicas. Posteriormente, las cápsulas desarrolladas se incorporaron en una mezcla asfáltica discontinua (BBTM 11B) y se evaluó su impacto en las propiedades volumétricas y mecánicas. A efectos comparativos, los resultados se compararon con dos tipos de mezcla, fabricadas utilizando los mismos áridos y betún, una mezcla de referencia (sin cápsulas) y otra en la que el rejuvenecedor se añadió directamente al ligante durante su proceso de fabricación. Finalmente, se investigó el efecto de la adición de cápsulas sobre la regeneración de las propiedades del ligante

1. Introducción

envejecido mediante la evolución del punto de reblandecimiento y penetración del ligante recuperado de la mezcla antes y después de someterse a un proceso de envejecimiento acelerado en laboratorio. Los resultados de este trabajo demostraron la efectividad de la tecnología, observándose una mejor respuesta frente al envejecimiento en los ligantes con cápsulas incorporadas que en la de referencia.

La tercera y última publicación, “Evaluation of the rejuvenation of asphalt by means of oil-saturated porous aggregates” [88], se centra en el análisis de la capacidad de rejuvenecimiento de las mezclas envejecidas en laboratorio, tras haber incorporado un agente rejuvenecedor aplicándolo de dos formas diferentes: directamente sobre el betún (antes de fabricar la mezcla) o en forma de cápsulas (que se incorporaran durante la fabricación de las mezclas). Para llevar a cabo este análisis se seleccionaron dos métodos de ensayo, el primero de ellos es un método bien establecido y evalúa la rigidez de una mezcla (UNE-EN 12697-26, Anexo C), mientras que el segundo, más novedoso, evalúa la resistencia a la fisuración mediante el ensayo Fénix (NLT- 383-20) [89-91]. Los resultados de este trabajo mostraron que el envejecimiento provoca una disminución de la ductilidad, un aumento de la resistencia y un incremento del módulo de rigidez de la mezcla; siendo este envejecimiento menos acusado cuando se incorpora rejuvenecedor. Sin embargo, el añadir rejuvenecedor en formato cápsulas, presenta la ventaja de que es capaz de compensar el envejecimiento de forma gradual, durante la vida en servicio de la carretera.

2. METODOLOGÍA

2.1. Descripción general

La metodología general seguida durante el desarrollo de la tesis doctoral para la consecución de los objetivos propuestos se ha estructurado en dos partes diferenciadas, atendiendo a cada uno de los aditivos innovadores empleados, negro de carbono y rejuvenecedores en mezclas bituminosas, si bien comparten una misma estructura que se divide en tres fases. En una primera fase, se seleccionaron los materiales objeto de estudio, posteriormente se diseñaron y caracterizaron las mezclas bituminosas incorporando los diferentes aditivos y/o materiales alternativos y finalmente se validó la tecnología mediante la ejecución de un tramo de prueba.

Como se ha indicado en el capítulo anterior, la primera línea de investigación desarrollada consiste en analizar la influencia de negro de carbono en sustitución parcial al polímero SBS y evaluar sus propiedades comparadas con un betún modificado con polímeros comercial. Además, intentando normalizar el uso de residuos en mezclas bituminosas y mejorar su impacto ambiental, las mezclas se diseñaron empleando material fresado (RAP) y escorias negras como alternativa al uso de áridos naturales, y se fabricaron a menor temperatura utilizando el aditivo semicaliente comercial Evotherm.

La segunda línea de investigación desarrollada consiste en analizar la influencia de rejuvenecedores asfálticos encapsulados en áridos porosos para compensar el envejecimiento de las mezclas bituminosas y alargar así la durabilidad de las mismas.

A continuación, se presenta una descripción de los materiales utilizados y los métodos más relevantes empleados para el desarrollo de la tesis doctoral, así como su aplicación en un tramo de prueba, divididos por cada una de las líneas de investigación objeto de estudio.

2.2. Negro de carbono en mezclas semicalientes

2.2.1. Materiales

2.2.1.1. Betún y áridos convencionales

Se utilizó un betún modificado con polímeros comercial tipo PMB 45/80-60, con una penetración de 46,1 dmm, una temperatura de reblandecimiento 64,3 °C y una recuperación elástica a 25 °C de 67%.

En la composición de los áridos, las fracciones gruesas se reemplazaron por árido reciclado (escorias y material fresado, que se presentan a continuación en el apartado 2.2.1.3), empleándose únicamente arena 0/6 caliza como árido natural, cuya granulometría y principales características se presentan en la Tabla 1 y Tabla 2, respectivamente.

2. Metodología

Tabla 1. Granulometría de la arena caliza 0/6.

Tamiz (mm)	22	16	8	4	2	0,5	0,25	0,063
Pasa (%)	100	100	99,7	82,4	57,4	28,6	19,7	10,2

Tabla 2. Propiedades de la arena caliza 0/6.

Propiedad	Norma de ensayo	Resultado
Densidad (g/cm ³)	UNE-EN 1097-6	2,661
Equivalente de arena	UNE-EN 933-8	69
Índice de las	UNE-EN 933-3	10
Caras de fractura (%)	UNE-EN 933-5	100
Coeficiente de los Ángeles	UNE-EN 1097-2	19

2.2.1.2. Betún experimental

El betún experimental se fabricó utilizando como material de partida un betún de penetración 70/100 que se modificó con porcentajes crecientes de negro de carbono del 1.5% al 9% y con una proporción establecida de polímero SBS de un 3%. Los resultados obtenidos se compararon con los de un betún modificado con polímeros comercial (PMB 45/80-60).

Para ello se utilizó una planta de laboratorio de modificación de betunes provista de un molino de alta cizalla para asegurar la correcta dispersión de los aditivos en la matriz del ligante (Figura 3).



Figura 3. Planta de laboratorio de modificación de betunes

En una primera etapa se cargó el betún previamente precalentado a 175°C en la cámara de premezcla. Seguidamente se añadieron lentamente el resto de los componentes, primero el negro de carbono y luego el SBS. Posteriormente se mantuvo la mezcla recirculando y agitando durante 1 h y 30 min a una

2. Metodología

velocidad de 300-500 rpm. Como paso final, la mezcla se pasó por el molino a 200 Hz durante 15-30 minutos.

Finalmente, de todas las mezclas preparadas se seleccionó como óptima la que contenía un 6% de negro de carbono y un 3% de SBS. Esta selección se hizo en base a los resultados de las propiedades fundamentales de los ligante modificados. Las principales características de este betún, así como los valores aceptables establecidos en el Artículo 212 del PG3 para betunes modificados con polímeros se presentan en la Tabla 3.

Tabla 3. Principales propiedades de los betunes utilizados en el estudio

Propiedad	Norma de ensayo	Betún experiment al	PMB 45/80-60
Penetración a 25°C (0.1 mm)	UNE-EN 1426	45,3	45-85
Punto de reblandecimiento AyB (°C)	UNE-EN 1427	71,0	≥ 60
Punto de fragilidad Fraass (°C)	UNE-EN 12593	-12	≤ -12
Fuerza-ductilidad a 5°C, 50 mm/min (J/cm²)	UNE-EN 13589	14,2	≥ 2
Recuperación elástica a 25°C (%)	UNE-EN 13398	91	≥ 50
Viscosidad dinámica a 135°C (cP)	UNE-EN 13302	2283	-
Viscosidad dinámica a 150°C (cP)	UNE-EN 13302	1150	-
Viscosidad dinámica a 185°C (cP)	UNE-EN 13302	367	-
<i>Estabilidad al almacenamiento</i>			
Diferencia de punto de reblandecimiento (°C)	UNE-EN 1426	6	≤ 9
Diferencia de penetración (0.1 mm)	UNE-EN 1427	1,6	≤ 5
<i>Determinación de la resistencia al endurecimiento por efecto del calor y del aire (RTFOT)</i>			
Cambio de masa (%)	UNE-EN 12607-1	0,04	≤ 1.0
Penetración retenida (%)	UNE-EN 1426	87	≥ 60
Incremento del punto de reblandecimiento	UNE-EN 1427	3,6	≤ 10

2. Metodología

2.2.1.3. Áridos alternativos

Se utilizaron escorias de acería de horno eléctrico suministradas por una compañía local de Cantabria, quien las trató previamente para cumplir con los requisitos exigidos de lixiviados y expansividad. Estas escorias se emplearon fundamentalmente en sustitución parcial de árido grueso (Figura 4), divididas en tres fracciones (0/6, 6/12 y 12/18), cuyas densidades y granulometrías se presentan en la Tabla 4 y Figura 5, así como un resumen de sus propiedades, junto con los valores exigidos en el PG3 para la categoría más exigente de tráfico (T00), se muestran en la Tabla 5.



Figura 4. Escoria de horno eléctrico

Tabla 4. Densidades y granulometrías de las escorias

Propiedad	Escoria 0/6	Escoria 6/12	Escoria 12/18
Densidad (g/cm ³)	3,752	3,731	3,738
Tamiz (mm)	Pasa (%)	Pasa (%)	Pasa (%)
22	100	100	100
16	100	98,9	65,0
8	100	62,7	1,2
4	78,9	8,1	0,1
2	29,6	6,2	0,1
0,5	1,6	3,1	0
0,25	0,6	1,4	0
0,063	0	0	0

2. Metodología

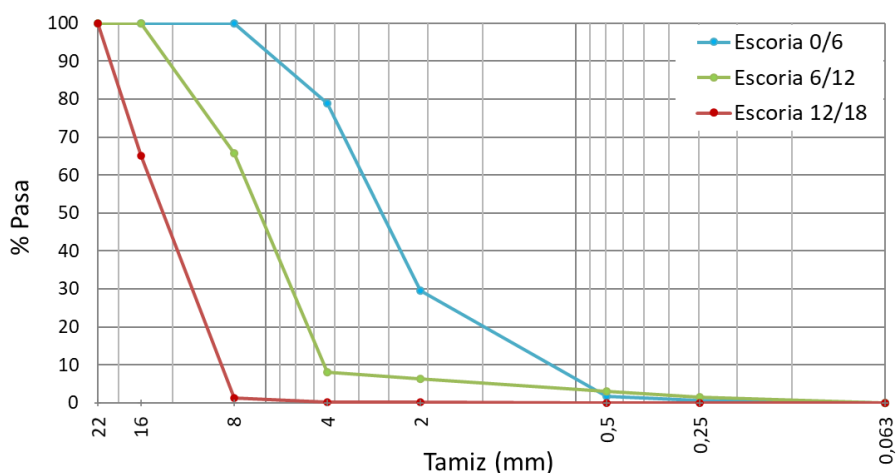


Figura 5. Curvas granulométricas de las escorias

Tabla 5. Propiedades de las escorias

Propiedad	Norma de ensayo	Resultado	Límites
Índice de las	UNE-EN 933-3	2	< 20
Coeficiente de los Ángeles	UNE-EN 1097-2	18	≤ 20
Caras de fractura (%)	UNE-EN 933-5	100	100
Coeficiente de pulimento acelerado (CPA)	UNE-EN 1097-8	0,59	≥ 0,56

A parte de las escorias, se utilizó material fresado con un tamaño máximo de árido de 16 mm, cuya granulometría, tanto en negro como en blanco, esto es, con el betún envejecido aglutinando los áridos y de los áridos recuperados tras la extracción del ligante, se presenta en la Figura 6. Además, se incluye un resumen de las principales propiedades del material fresado en la Tabla 6.

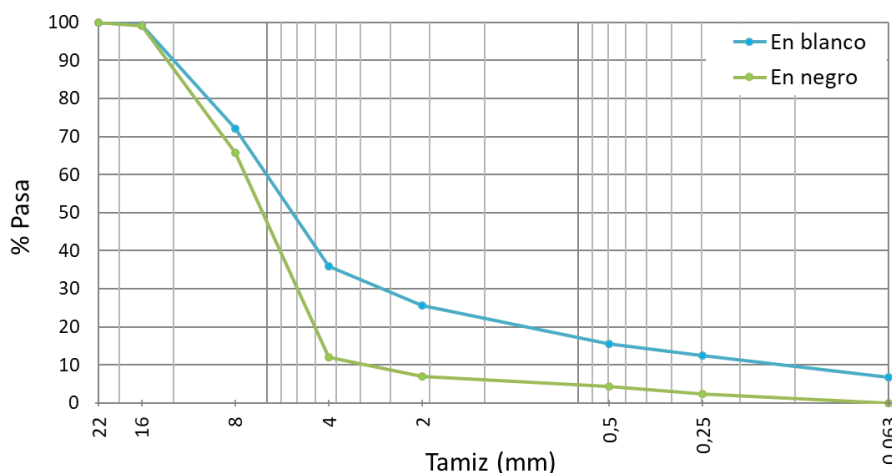


Figura 6. Curvas granulométricas del material fresado en negro y blanco

2. Metodología

Tabla 6. Principales propiedades del material fresado

Propiedad	Norma de ensayo	Resultado
Densidad (g/cm ³)	UNE-EN 1097-6	2,487
Contenido de agua (%)	UNE-EN 1097-5	0,83
Contenido de ligante residual (%)	UNE-EN 12697-1	4,98
Punto de reblandecimiento AyB del ligante residual (°C)	UNE-EN 1426	76,1
Penetración del ligante residual (°C)	UNE-EN 1427	13

2.2.2. Métodos

2.2.2.1. Ensayos para el estudio del comportamiento reológico del betún experimental

En el desarrollo de esta línea de investigación se utilizó el reómetro dinámico de corte (DSR), según la UNE-EN 14770, para evaluar el comportamiento reológico del betún experimental, así como la influencia del aditivo semicaliente en las propiedades reológicas de los ligantes. A efectos comparativos, los ensayos se realizaron además sobre el betún comercial (PMB 45/80-60), resultando así cuatro tipos de ligantes a estudiar: betún experimental (negro de carbono), betún experimental + aditivo semicaliente (negro de carbono + Evotherm), betún comercial (PMB 45/80-60) y betún comercial + aditivo semicaliente (PMB 45/80-60 + Evotherm).

El ensayo se realizó a una temperatura de 30°C hasta 75°C con un barrido de frecuencias. A cada temperatura y frecuencia de oscilación, se registró el módulo complejo de corte (G^*) y el ángulo de fase (δ).

2.2.2.2. Diseño de las mezclas asfálticas semicalientes

Una vez desarrollado el betún experimental se diseñó una mezcla tipo hormigón bituminoso para evaluar su impacto en la mezcla asfáltica. Se seleccionó una mezcla AC16 para la capa de rodadura (UNE-EN 13108-1), donde las escorias y el material fresado se utilizaron en sustitución parcial de los áridos convencionales.

Teniendo en cuenta las granulometrías de cada uno de los materiales empleados en el diseño de la mezcla, se ajustó la curva granulométrica, que se presenta en la Tabla 7. Esta se corresponde con un 30% de RAP, 33% de escorias y 35% de árido calizo, en volumen. Del 33% de escorias, el 17% correspondían a la fracción 6/12 y el 18% restante a la 12/18.

2. Metodología

Tabla 7. Curva granulométrica de la mezcla asfáltica AC16

Tamiz (mm)	22	16	8	4	2	0,5	0,25	0,063
Pasa (%)	100	93,7	68,6	40,9	30,0	15,4	9,5	5,3

El contenido de betún óptimo fue un 3,2% s/mezcla, inferior al que cabría esperar para mezclas convencionales AC16, cuya dotación mínima según el artículo 512 del PG3 es de 4,5% para una densidad determinada de áridos. Sin embargo, debemos tener en cuenta el betún que aporta el RAP, además del alto peso específico de las escorias.

A efectos de comparación, además de la mezcla con el betún experimental se diseñó una mezcla de referencia, fabricada con los mismos áridos y siguiendo la misma fórmula de trabajo, pero utilizando un betún modificado con polímeros comercial tipo PMB 45/80-60.

Para la fabricación de las mezclas se siguió el siguiente procedimiento. Primero, los betunes modificados, tanto el experimental como el comercial, se calentaron a 165°C, mientras que los áridos naturales y las escorias se calentaron a una temperatura superior a la normal, 200°C durante 8 h, para compensar la baja temperatura del fresado. A su vez, el material fresado se acondicionó en estufa ventilada durante 2 horas a una temperatura moderada de 110°C, con objeto de evitar un mayor envejecimiento del ligante. Antes de comenzar el proceso de mezclado se añadió el aditivo semicaliente Evotharm al betún (0,4% sobre el peso del betún de aportación) y se agitó la mezcla durante unos pocos segundos para homogeneizar el aditivo en el betún. El proceso de mezclado del betún con los áridos fue el habitual, con la diferencia de que se fabricó a 140-150 °C, temperatura más baja de lo normal al tratarse de una mezcla semicaliente.

2.2.2.3. Ensayos de caracterización de las mezclas bituminosas semicalientes fabricadas con el betún experimental.

En una primera fase se evaluó el impacto de cada ligante (experimental y comercial) en el comportamiento de las mezclas mediante la realización de los ensayos mecánicos que exige el Artículo 542 del PG-3. Éste incluye: contenido en huecos (UNE-EN 12697-8), sensibilidad al agua (UNE-EN 12697-12) y pista (UNE-EN 12697-22). El primero determina la estructura de las mezclas, el segundo la pérdida de cohesión árido-betún que se produce por la saturación y acción del agua en las mezclas bituminosas y el último la susceptibilidad de los materiales bituminosos a deformarse cuando están sometidos a carga.

Para el ensayo de sensibilidad al agua se prepararon 8 probetas cilíndricas, según la norma UNE-EN 12697-30, aplicando 50 golpes por cara. Las probetas se separaron en dos grupos de 4 y se acondicionaron. Un subconjunto se mantuvo en seco a temperatura ambiente, mientras que el otro subconjunto

2. Metodología

se saturó y almacenó en agua a 40 °C durante 72 horas. Tras el acondicionamiento, se determinó la resistencia a tracción indirecta (UNE-EN 12697-23) de cada uno de los subconjuntos a 15 °C. El resultado de sensibilidad al agua se determina como la relación de la resistencia a tracción indirecta del subconjunto acondicionada en agua, comparado con el del subconjunto seco, expresado en porcentaje.

Para el ensayo de pista, se prepararon 2 probetas de dimensiones 300x400x50 mm mediante compactador de placa, según la UNE-EN 12697-33. El ensayo se hizo a 60 °C con una duración de 10.000 ciclos, empleando el dispositivo pequeño y siguiendo el procedimiento B en aire.

Los resultados se analizaron estadísticamente utilizando el software Minitab para determinar si las diferencias empleando los dos ligantes eran significativas. Para ello se hicieron las pruebas de normalidad y homocedasticidad y en función de si estas condiciones se cumplían o no, se hicieron pruebas paramétricas (T-Student) o no paramétricas (U Mann-Whitney). En todos los casos, se aplicó un intervalo de confianza de 95% (p-valor 0,05).

En una segunda fase y para garantizar un comportamiento adecuado de las mezclas a escala real, se evaluaron las propiedades dinámicas de la mezcla fabricada con el betún experimental. En particular, se analizó la rigidez y la resistencia a fatiga sobre probetas prismáticas mediante el ensayo de flexión a cuatro puntos (UNE-EN 12697-26, Anexo B y UNE-EN 12697-24, Anexo D, respectivamente). El módulo de rigidez se evaluó a una frecuencia de 10 Hz y a tres temperaturas de ensayo (5 °C, 20 °C y 40 °C) en muestras por triplicado. La fatiga se ensayó a 10 Hz y 20 °C sobre un total de 18 probetas.

2.2.3. Aplicación de la tecnología a escala real.

Los estudios llevados a cabo se validaron mediante la construcción de un tramo de prueba de 100 m de longitud en el que se implementó la mezcla experimental AC16 en capa de rodadura.

El demostrador se construyó en una carretera local de Noblejas, en la provincia de Toledo. En particular se seleccionó el Camino de Villatobas, carretera que da acceso al parque de maquinaria de ACCIONA Construcción y que, aunque no cuenta con una alta intensidad de tráfico, la mayoría son vehículos pesados.

Como punto de partida se validó la fórmula de trabajo obtenida en laboratorio utilizando la arena y el material fresado que disponía la planta de aglomerado, así como las escorias que, aunque eran del mismo proveedor, se recibieron en un envío posterior. En cuanto al betún, se utilizó el mismo betún experimental,

2. Metodología

modificado con negro carbono, que el desarrollado a escala de laboratorio y cuyas propiedades se presentan en la Tabla 3.

Para el diseño de esta mezcla, se caracterizó el material fresado, cuyas propiedades y granulometrías se muestran en la Figura 7 y en la Tabla 8.

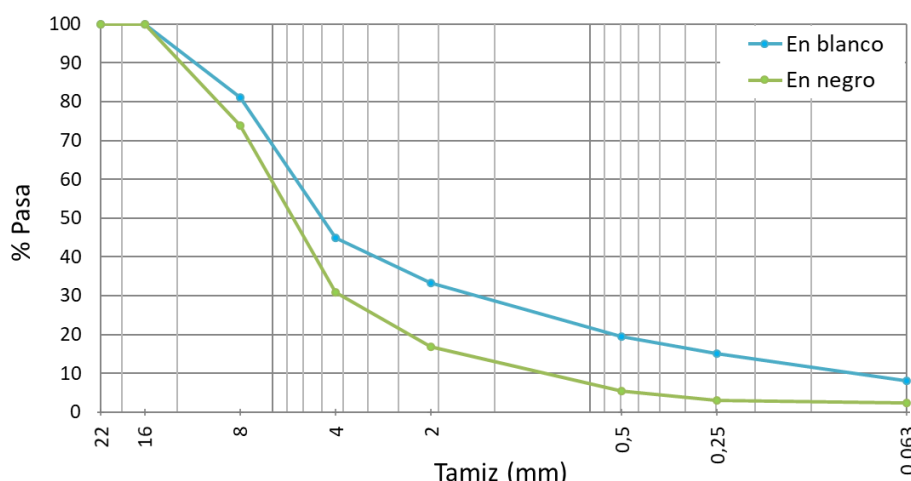


Figura 7. Curvas granulométricas, en negro y en blanco, del material fresado utilizado en obra

Tabla 8. Principales propiedades del material fresado de la obra

Propiedad	Norma de ensayo	Resultado
Contenido de agua (%)	UNE-EN 1097-5	1,36
Contenido de ligante residual (%)	UNE-EN 12697-1	4,44
Punto de reblandecimiento AyB del ligante residual (°C)	UNE-EN 1426	73,4
Penetración del ligante residual (0,1 mm)	UNE-EN 1427	15

Así mismo, la Tabla 9 recoge las densidades y granulometrías para el resto de los materiales empleados (arena y escorias). Para la fracción fina se utilizó arena sílice en lugar de caliza, ya que era de mejor calidad, con un equivalente de arena de 71,7%.

Con estos materiales se trató de encajar la curva granulométrica centrada en los husos. La curva resultante corresponde a los diferentes porcentajes y fracciones de áridos en volumen: 17% de escorias 6/12, 18% de escorias 12/18, 30% de material fresado y un 35% de arena (Figura 8). Estos porcentajes coinciden con la dosificación definida previamente para el estudio a escala de laboratorio. Así, en la Figura 8, se puede ver que las dos curvas, en azul para la dosificación cuando se utilizan materiales de obra y la verde cuando se emplean materiales de laboratorio prácticamente se superponen.

2. Metodología

Tabla 9. Densidades y granulometrías de los materiales utilizados en obra

Propiedad	Escoria 6/12	Escoria 12/18	Material fresado	Arena sílice
Densidad (g/cm ³)	3,817	3,789	2,409	2,558
Tamiz (mm)	Pasa (%)	Pasa (%)	Pasa (%)	Pasa (%)
22	100	100	100	100
16	98,9	65,0	100	2100
8	65,7	1,2	81,2	100
4	8,1	0,1	45,0	81
2	6,2	0,1	33,2	54,5
0,5	3,1	0	19,4	24,6
0,25	1,4	0	15,1	18,8
0,063	0	0	8,1	13,6

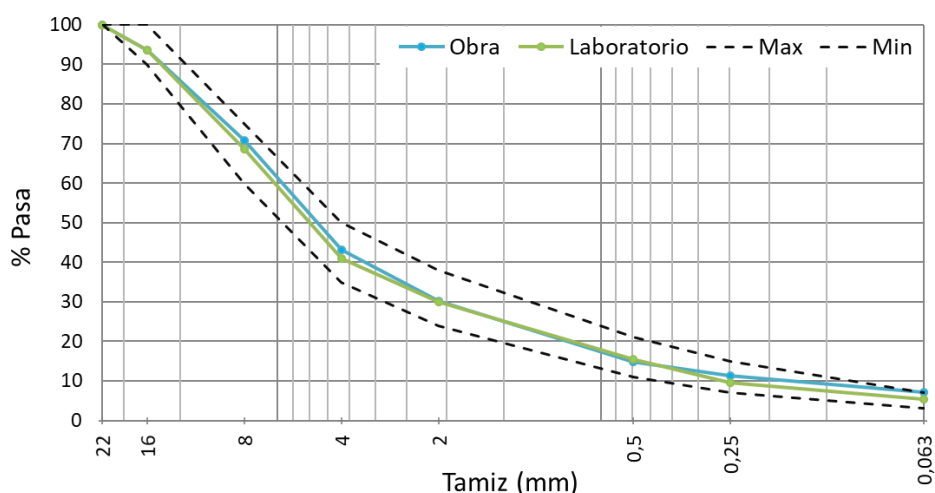


Figura 8. Curva granulométrica de la dosificación de la mezcla AC16 utilizando materiales de obra (en azul) y comparación con la definida en los estudios a escala de laboratorio (en verde)

A partir de esta curva granulométrica se determinó el contenido óptimo de betún experimental, que resultó en un 3,20% s/mezcla en peso. El betún experimental empleado fue el mismo que el utilizado anteriormente para los estudios a escala de laboratorio (Tabla 3).

Una vez definida la fórmula de trabajo, se procedió a la fabricación y caracterización de la mezcla, atendiendo a sus propiedades volumétricas y mecánicas, tal y como se expone en la Tabla 10. La temperatura de mezclado fue de 140-150 °C, al haberse añadido el aditivo semicaliente Evothrm al ligante (0,4% en peso sobre el betún de aportación).

2. Metodología

Tabla 10. Propiedades de la mezcla AC16S para su aplicación a escala real

Parámetro	AC16 experimental	Especificaciones (Art.542 PG3)
Densidad (g/cm ³)	2,548	-
Densidad máxima (g/cm ³)	2,722	-
Huecos en aire (%)	5,14	4-6
ITS _{SECO} (kPa)	2513,2	-
ITS _{HÚMEDO} (kPa)	2280,6	-
ITSR (%)	90,75	≥ 85
WTS _{AIRE} (mm/10 ³ ciclos)	0,06	≤ 0,07
PDR (%)	3,8	-
RD (mm)	1,9	-

A efectos de comparación se ejecutó otra sección de la misma longitud, pero con una mezcla de referencia, fabricada a partir de betún con polímero comercial y empleando áridos convencionales. Se adoptó la fórmula de trabajo que la planta tenía definida y optimizada para una AC16S.

2.3. Rejuvenecedores encapsulados en áridos porosos

2.3.1. Materiales

2.3.1.1. Betún y áridos convencionales

Para el diseño de las mezclas se utilizó un betún modificado con polímero tipo PMB 45/80-65, con un punto de reblandecimiento anillo y bola de 67 °C, una penetración de 57 dm a 25 °C y una recuperación elástica de 73%.

En las fracciones de árido se utilizaron áridos porfídicos y filler calizo, cuyas granulometrías y propiedades principales del árido se muestran en la Tabla 11 y en la Tabla 12. La arena presentaba un equivalente de arena de 70%.

Tabla 11. Granulometrías de los áridos utilizados

Tamiz (mm)	Árido porfídico 6/12	Arena porfídica 0/6	Filler
22	100	100	100
16	100	100	100
11,2	99,0	100	100
8	49,8	100	100
4	0,2	79,8	100
2	0,1	47,9	100
0,5	0,1	12,8	100
0,063	0	0,1	98

2. Metodología

Tabla 12. Principales propiedades de los áridos porfídicos utilizados

Propiedad	Norma de ensayo	Resultado
Índice de lajas	UNE-EN 933-3	10
Caras de fractura (%)	UNE-EN 933-5	100
Coeficiente de los Ángeles	UNE-EN 1097-2	21

2.3.1.2. Rejuvenecedor asfáltico

Se seleccionaron rejuvenecedores asfálticos como agentes autoreparantes, dada su capacidad para recuperar parcialmente las propiedades originales de los ligantes envejecidos, mediante la restauración de la proporción de asfaltenos a maltenos.

Tras la evaluación de diferentes tipos de agentes rejuvenecedores, se seleccionó para el estudio un rejuvenecedor blando que se caracteriza por tener un alto contenido en maltenos. La selección del aditivo se basó principalmente en la búsqueda de un material que fuera compatible con el ligante, con una formulación que aportara al betún envejecido aquellos componentes que con el tiempo han desaparecido y que, a su vez presentara unas características adecuadas en cuanto a viscosidad, temperaturas de manipulación, etc.

Este rejuvenecedor se utilizó en dos formatos, por una parte, puro (tal y como normalmente se comercializa) y, por otra, fluidificado en agua, que de aquí en adelante nos referiremos a él como rejuvenecedor en forma de emulsión (Figura 9). El objetivo de emplear el rejuvenecedor en formato emulsión era para evaluar si favorecía el proceso de encapsulado frente al empleado en estado puro.



Figura 9. Rejuvenecedor puro (izda.) y en formato emulsión (dcha.)

El rejuvenecedor puro muestra una coloración bajo luz visible similar a la del betún; sin embargo, bajo luz ultravioleta se vuelve azul verdoso, dado el componente fluorescente que lleva en su composición, lo que permite poder diferenciar al rejuvenecedor del betún.

2. Metodología

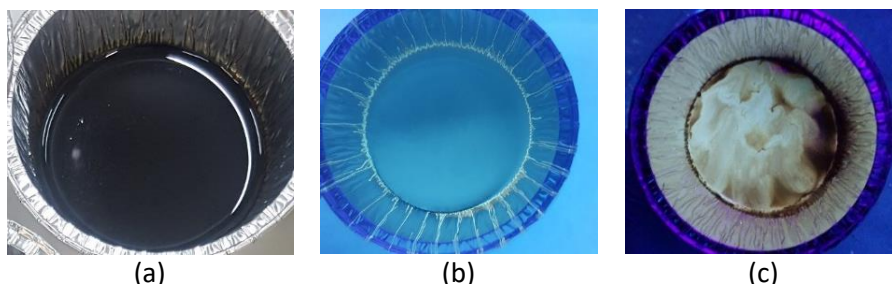


Figura 10. (a) Rejuvenecedor puro bajo luz visible, (b) bajo UV and (c) betún con unas gotas de rejuvenecedor

2.3.1.3. Áridos porosos

Se eligieron dos sustratos porosos de granulometría variable con un tamaño máximo de 4 mm, como material portador del rejuvenecedor. En particular, se seleccionaron sepiolitas y vermiculitas. Estos áridos presentan la particularidad de su ligereza por su baja densidad y su gran capacidad de absorción por su elevada porosidad. Su densidad aparente es de 1,8-2,3 g/cm³ para las sepiolitas y de 0,090-0,130 g/cm³ para las vermiculitas.

La sepiolita es un filosilicato natural y fibroso, cuya fórmula química ideal es $\text{Mg}_8\text{Si}_{12}\text{O}_{30}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_{4.8}\text{H}_2\text{O}$. En su estructura contiene agua adsorbida, agua de cristalización, cuatro moléculas de H_2O en coordinación con cationes octaédricos y grupos hidroxilos.

Las vermiculitas son silicatos de estructura laminar, conteniendo agua inter laminada. Pertenecen al grupo de las micas, cuya composición química es $(\text{Mg},\text{Fe},\text{Al})_3(\text{Al},\text{Si})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.



Figura 11. Detalle de los áridos porosos: sepiolita (izda), vermiculita (dcha)

En cuanto al tamaño de partícula, las vermiculitas son más finas que las sepiolitas, tal y como se puede ver en la Figura 11, y que se confirma por el análisis granulométrico realizado según la norma UNE-EN 933-1 (Tabla 13). Las sepiolitas presentan un tamaño de partícula más homogéneo,

2. Metodología

encontrándose su mayoría en los tamices 2-4 mm; en cambio, las vermiculitas tienen un tamaño más variable, con una proporción mayoritaria de partículas con tamaño inferior a 2 mm.

Tabla 13. Granulometrías de los áridos porosos utilizados en la investigación

Tamiz (mm)	5,6	4	2	1	0,5	0,25	0,125	0,063
Pasa (%) Sepiolitas	100	97,9	3,7	0	0	0	0	0
Pasa (%) Vermiculitas	100	88,7	25,5	9,1	3,8	1,9	0,6	0,2

Se analizaron también las características morfológicas y texturales de los áridos porosos mediante microscopio electrónico de barrido (Figura 12 y Figura 13). En ambas figuras se observa la porosidad de las muestras. En las imágenes SEM de las sepiolitas (Figura 12) destaca la morfología ondulada y la existencia de agregados fibrosos en su interior. En la Figura 13 se observa estructura laminar presente en la vermiculita.

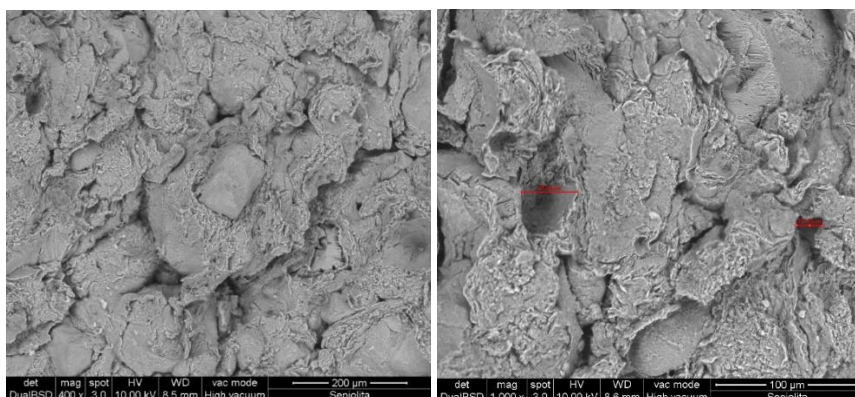


Figura 12. Imágenes SEM: sepiolitas a 400 (izda) y 1000 (dcha) aumentos

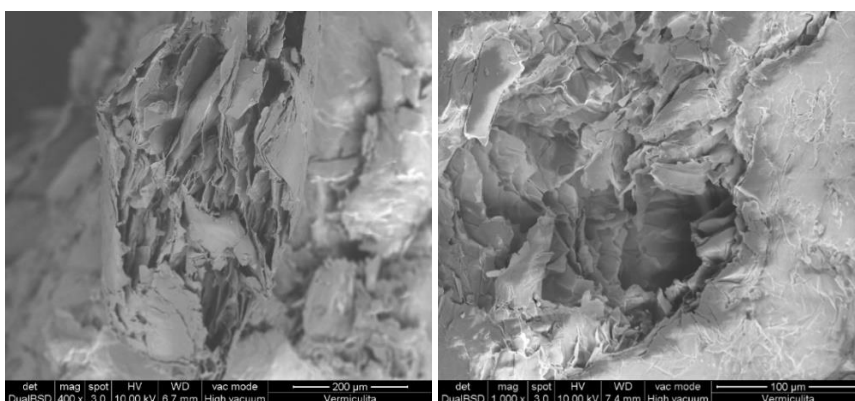


Figura 13. Imágenes SEM: vermiculitas a 400 (izda) y 1000 (dcha) aumentos

2. Metodología

El resultado del análisis térmico se presenta en la Figura 14 para las sepiolitas y Figura 15 para las vermiculitas, en las que se muestra la curva termogravimétrica junto a su derivada. Estos ensayos se llevaron a cabo en atmósfera de aire, a una velocidad de 10 °C/min y desde temperatura ambiente a 1000 °C.

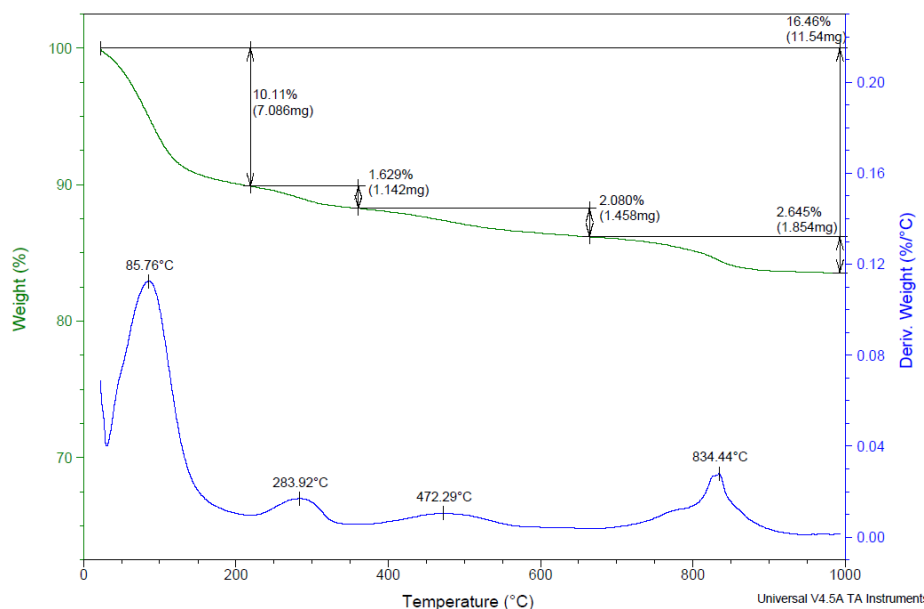


Figura 14. Curva TGA de la sepiolita

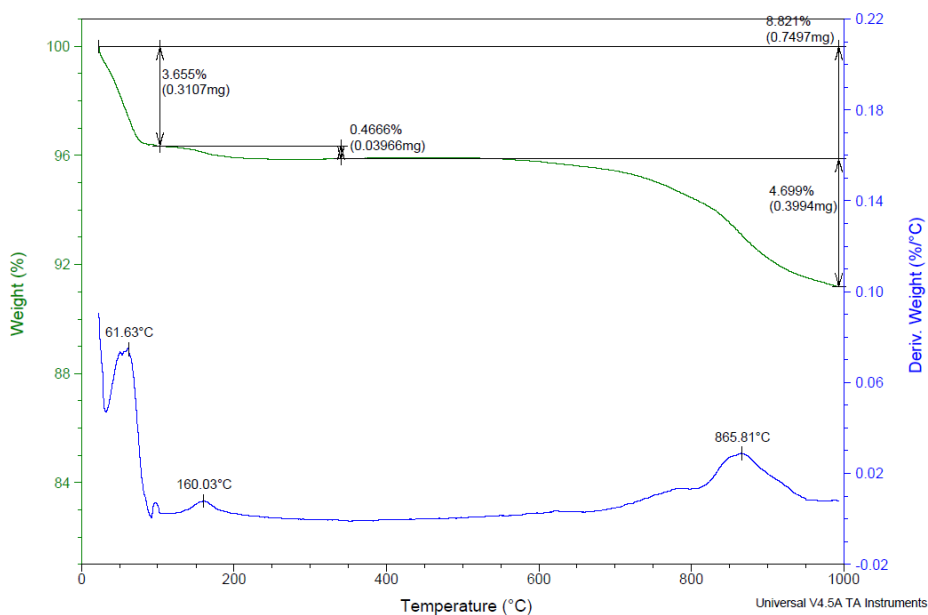


Figura 15. Curva TGA de la vermiculita

2. Metodología

En la primera de ellas (Figura 14), se observan cuatro cambios de pendiente debido a las reacciones endotérmicas irreversibles que se producen con pérdida de peso. A los 86 °C se libera el agua físicamente adsorbida. Posteriormente, a los 284 °C ocurre otra disminución en la masa que puede asociarse con la liberación de dos de las cuatro moléculas de agua de cristalización, las que están más débilmente unidas. A los 472 °C se produce la pérdida de las otras dos moléculas de agua de cristalización. Finalmente, a 834 °C se produce la deshidroxilación de la sepiolita [92]. La pérdida de masa total para la sepiolita es de 16.46%.

La curva TGA para las vermiculitas (Figura 15), muestra tres cambios de pendiente, siendo la más abrupta la que se observa a 86 °C, registrando una pérdida de masa de 3,65%. Esta pérdida se asocia con la liberación del agua físicamente adsorbida en la superficie externa. A 160 °C se observa el segundo pico, que corresponde con la deshidratación en la capa interlamilar de la vermiculita [93]. Por último, a 859 °C se registra otra pérdida de masa importante, que corresponde con la deshidroxilación de la vermiculita [94]. La pérdida de masa total para la vermiculita es de 8,82%.

Con estos datos, y considerando que la temperatura de fabricación de la mezcla asfáltica en caliente es de unos 175 °C, no se espera en ningún caso la degradación térmica de los áridos porosos.

Por último, se determinó la superficie específica de estos materiales porosos mediante el análisis de las isothermas de adsorción física (fisisorción) de N₂ por el método volumétrico. Las isothermas de adsorción-desorción de N₂ se desarrollaron variando la presión relativa (P/P_0) del gas a temperatura constante (77 K) y registrando el volumen de gas adsorbido en la superficie del sólido. Se utilizó para ello un equipo modelo Micromeritics ASAP 2010. Previamente a la realización del ensayo se pretrataron las muestras mediante secado y desgasificación.

En la Figura 16 y Figura 17 se muestran las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno para las sepiolitas y vermiculitas, donde en el eje x se representa la presión relativa del gas y en el eje y el volumen adsorbido.

La isoterma para las sepiolitas (Figura 16), en la que se observa un ligero aumento en el volumen de nitrógeno adsorbido en el rango de presión relativa 0,1 a 0,25, pertenece al tipo II de la clasificación IUPAC [95]. Esta isoterma es característica de materiales macroporosos, aquellos que presentan tamaños de poro superiores a 50 nm. En el caso de las vermiculitas (Figura 17), la isoterma resultante se asocia al tipo IV, característico de materiales mesoporosos, materiales que contienen poros con diámetros entre 2 y 50 nm.

2. Metodología

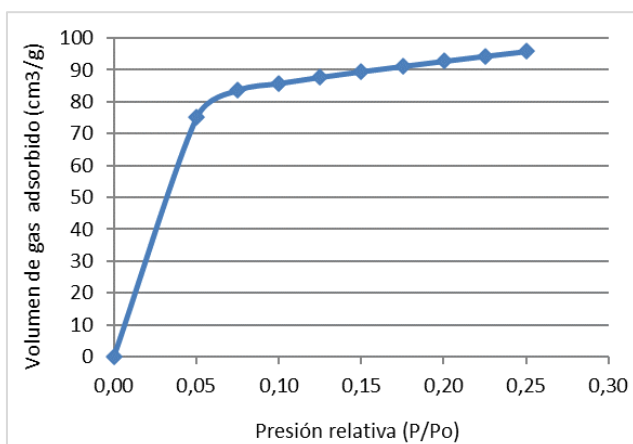


Figura 16. Isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno para las sepiolitas

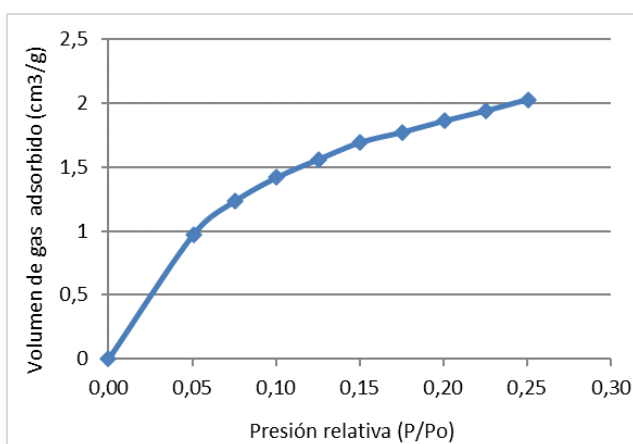


Figura 17. Isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno para las vermiculitas

Los datos experimentales obtenidos se correlacionaron con el modelo de BET (Brunauer, Emmet y Teller) [96]. La ecuación de BET expresada de forma lineal es la siguiente:

$$\frac{1}{W \left[\left(\frac{P_0}{P} \right) - 1 \right]} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C - 1}{W_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (1)$$

donde W es la cantidad de gas adsorbido, W_m la cantidad de adsorbato necesario para cubrir con una monocapa la superficie del sólido, P_0/P es la presión relativa y C la constante de BET.

Al representar gráficamente $1/W [(P/P_0) - 1]$ frente a P/P_0 se obtiene una línea recta, a partir de la cual (pendiente y ordenada en el origen) se deducen los correspondientes valores de W_m y C (Figura 18). Esta linealidad se presenta

2. Metodología

para un determinado intervalo de valores de P/P_0 , normalmente en un rango de 0,05 y 0,30.

Las representaciones de BET en la Figura 18 muestran que se cumple esta relación lineal en toda la isoterma de adsorción ($P/P_0 = 0,05 - 0,30$) para ambas muestras, con valores de R^2 superiores a 0,995.

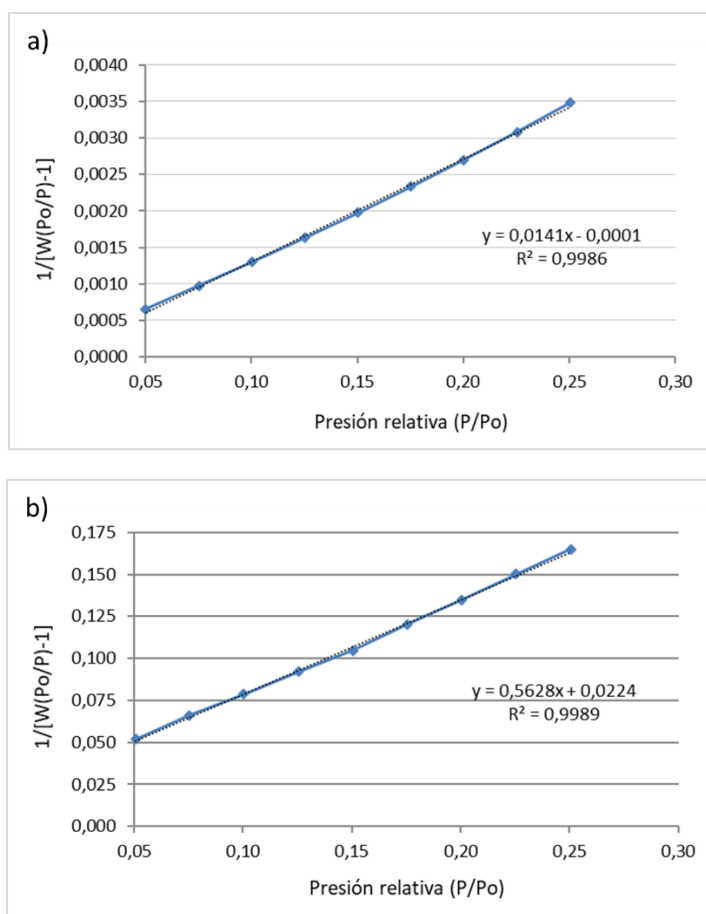


Figura 18. Representación de BET (N_2 a 77 k): a) sepiolita y b) vermiculita

A partir de estos valores y con las ecuaciones 2 y 3 se puede calcular el área superficial BET:

$$S_{total} = \frac{Wm N_A S}{W} \quad (2)$$

$$S_{BET} = \frac{S_{total}}{masa\ muestra} \quad (3)$$

donde N_A es el número de Avogrado y S la sección transversal de adsorción de la especia adsorbente.

2. Metodología

Así, el área superficial BET para la sepiolita es de $311 \text{ m}^2/\text{g}$, mientras que para la vermiculita de $7,4 \text{ m}^2/\text{g}$. Esto significa que la sepiolita presenta un área superficial 40 veces superior a la de la vermiculita. Esto podría esperarse dada la porosidad de cada material. Estos valores son consistentes con los encontrados en literatura para estos materiales [97,98].

2.3.2. Métodos

2.3.2.1. Método de encapsulación

El proceso de encapsulación desarrollado en la presente investigación consiste en impregnación a vacío, en el que el rejuvenecedor penetra en los poros de los sustratos porosos liberando el aire de su estructura interna. A medida que el sistema vuelve a la presión atmosférica, los poros quedan rellenos con el fluido que los circunda. El proceso se completa con la filtración y el secado del exceso de rejuvenecedor (Figura 19).

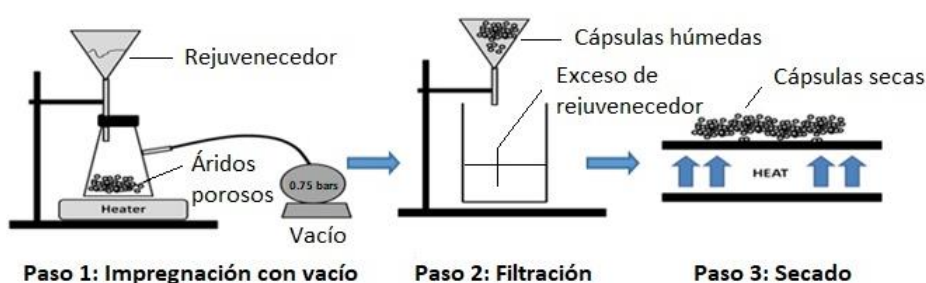


Figura 19. Esquema del proceso de encapsulación

Con objeto de optimizar las condiciones del proceso (temperatura y tiempo) y poder conseguir la máxima eficiencia de impregnación se llevaron a cabo diferentes pruebas, resultando como procedimiento óptimo el que se describe a continuación.

Previamente se preparan los materiales. Los áridos porosos se secan en estufa a 100°C durante 8 horas para eliminar la humedad y el rejuvenecedor se calienta en estufa a 100°C durante 2 horas, tiempo suficiente para reducir su viscosidad y facilitar así la penetración en los poros de los sustratos porosos. Una vez acondicionados los materiales se añaden unos 100 g de árido en un matraz, que se conecta a una bomba de vacío. A continuación, se añade el rejuvenecedor hasta que los áridos queden completamente sumergidos por el mismo. La mezcla (rejuvenecedor y árido) se mantiene a 100°C durante todo el proceso. Seguidamente se aplica vacío durante aproximadamente 60 minutos a 0.75 bares, hasta observar la desaparición total de burbujas. Posteriormente, se desconecta el vacío y el sistema vuelve a presión

2. Metodología

atmosférica. Finalmente, el rejuvenecedor en exceso se recupera por filtración y las cápsulas se secan en estufa a 110 °C hasta peso constante.

En el caso de utilizar rejuvenecedor en formato emulsión este procedimiento se simplifica, pues se realiza a temperatura ambiente y no es necesario el acondicionamiento previo del rejuvenecedor.

Para preparar mayores cantidades de cápsulas el procedimiento seguido es equivalente al anterior, con la diferencia de que la impregnación se hace directamente en una estufa que permita la conexión a una línea de vacío.

La Figura 20 muestra las sepiolitas y vermiculitas después del proceso de encapsulación, una vez secas, empleando rejuvenecedor puro. El color que presentan es característico del rejuvenecedor que queda recubriendo las cápsulas. Cuando se utiliza rejuvenecedor en formato emulsión las cápsulas muestran una coloración ligeramente menos intensa (Figura 21).



Figura 20. Detalle de las cápsulas con rejuvenecedor puro: sepiolitas (izda) y vermiculitas (dcha)



Figura 21. Detalle de las cápsulas de sepiolita con rejuvenecedor en formato emulsión

2. Metodología

Así mismo, en la Figura 22 se muestran, a modo de ejemplo, las cápsulas con rejuvenecedor puro de sepiolitas rotas, examinadas tanto bajo luz visible como ultravioleta. De nuevo, se ve la coloración azul verdosa típica de la fluorescencia del rejuvenecedor. Cuando se emplea rejuvenecedor en emulsión la apariencia es la misma, puesto que el agua se evapora en la etapa de secado de las cápsulas.

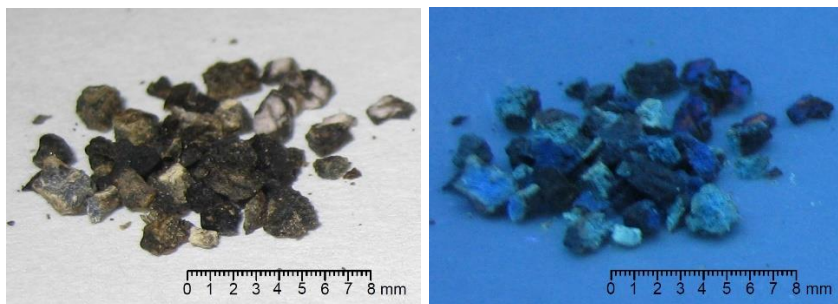


Figura 22. Cápsulas de sepiolita inducidas a rotura, examinadas bajo luz visible (izda) y ultravioleta (dcha)

2.3.2.2. Ensayos de caracterización de las cápsulas

En una primera fase se determinó el contenido de rejuvenecedor adsorbido en los poros de las sepiolitas y vermiculitas, sometiendo a las cápsulas a un análisis termogravimétrico a velocidad controlada de 10 °C/min, desde temperatura ambiente a 1000 °C en atmósfera de aire. La pérdida de masa total tras el ensayo, expresado en porcentaje, indica, en una buena aproximación, la cantidad de rejuvenecedor que queda retenido en los poros.

El ensayo se realizó sobre muestra de aproximadamente 10 mg, utilizando una SDT Q600 de TA Instruments, que consta de horno, microbalanza, controlador de temperatura y sistema de adquisición de datos.

En paralelo, y a efectos de comparación, se realizaron ensayos de calcinación en mufla, pues permite ensayar cantidades de muestra mayores. Estos ensayos se llevaron a cabo en muestras de 50-100 mg, con las mismas condiciones que el ensayo en balanza termogravimétrica (atmósfera de oxígeno y aumento de temperatura desde temperatura ambiente hasta 1000 °C a 10 °C/min).

En una segunda fase se empleó la espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier con reflexión total atenuada (FTIR-ATR), para evaluar los posibles cambios químicos en el rejuvenecedor debido al proceso de encapsulación y posterior secado, mediante la evaluación del grado de oxidación a partir de la formación de carbonilos y sulfóxidos [99,100]. Estas son las regiones IR de mayor importancia en el proceso de envejecimiento de un betún, cuyos picos

2. Metodología

aparecen en longitudes de onda aproximadamente de 1030 cm^{-1} para los carbonilos (C=O) y 1740 cm^{-1} para los sulfóxidos (S=O).

Los índices carbonilo (ICO) y sulfóxido (ISO) se calcularon a partir de la relación entre las áreas o alturas del grupo funcional (C=O o S=O) y los grupos de referencia (ecuaciones 4 y 5), que son los grupos funcionales alifáticos (picos a 1372 y 1460 cm^{-1} , que corresponden con los grupos metilo (CH_3) y etilo (CH_2)). Se eligen estos grupos de referencia ya que son estables y no se ven afectados por procesos de envejecimiento. El uso de un grupo de referencia se hace para eliminar cualquier variación en los espectros de absorbancias por variación del IR [101].

$$ICO = \frac{V_{CO}}{V_{ref}} \quad (4)$$

$$ISO = \frac{V_{SO}}{V_{ref}} \quad (5)$$

donde V_{CO} es el valor del pico carbonilo (altura o área), V_{SO} es el valor del pico sulfóxido (altura o área), V_{ref} son los valores de los picos etilo y metilo.

Por último, se examinó la difusión del rejuvenecedor, colocando las cápsulas en contacto con un ligante en la superficie y empleando la espectroscopía infrarroja FTIR-ATR.

Para el ensayo se tomó como referencia el método descrito en bibliografía por Robert Karlsson y Ulf Isacson [102] en el que se utiliza un accesorio ATR horizontal con cristal de Seleniuro de Zinc (SeZn) de varios rebotes. Una capa de betún se coloca sobre el cristal de SeZn y sobre ésta se coloca la cápsula con rejuvenecedor, manteniéndose a temperatura constante durante todo el proceso de difusión. Conforme va llegando el rejuvenecedor al cristal del ATR, se va viendo modificado el espectro infrarrojo del betún hasta la difusión total, que es cuando el espectro IR de la disolución betún-rejuvenecedor no varía más.

En este estudio se determinó el coeficiente de difusión (D) de los diferentes grupos funcionales a partir de la variación de la intensidad de las bandas y las ecuaciones basadas en la segunda ley de Fick, según el procedimiento descrito por Contreras et al [103].

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (6)$$

donde c es la concentración en proporción molar, t es el tiempo, D el coeficiente de difusión y x la posición.

2. Metodología

2.3.2.3. Diseño de las mezclas asfálticas de referencia y experimentales

Se seleccionó una mezcla discontinua tipo BBTM 11B (UNE-EN 13108-2) por tener un contenido en huecos mayor que el de las mezclas de hormigón bituminoso tipo AC, que son las más utilizadas en la actualidad, pero sin alcanzar los altos huecos que presentan las mezclas drenantes tipo PA (igual o mayor a 20%). Estas mezclas se caracterizan por tener un contenido en huecos del 12-18%, lo que hace que sean más susceptibles al envejecimiento por oxidación, dada su mayor exposición a las condiciones ambientales (fundamentalmente aire y temperaturas altas).

– Diseño de la mezcla de referencia

Teniendo en cuenta las granulometrías de cada uno de los materiales empleados en el diseño de la mezcla, se ajustó la curva granulométrica, que se presenta en la Tabla 14. Esta se corresponde con un 71% de árido pórfido 6/12; 23,5% de arena caliza 0/6 y 5,5% de filler.

Tabla 14. Curva granulométrica de la mezcla asfáltica BBTM11B

Tamiz (mm)	22	16	11,2	8	4	2	0,5	0,063
Pasa (%)	100	100	99,28	63,33	22,75	15,84	8,17	5,32

A partir de esta curva granulométrica se procedió a la dosificación volumétrica, teniendo en cuenta los requisitos marcados en el Artículo 543 del PG-3 que estas mezclas tienen que cumplir, empleando un betún modificado PMB 45/80-65 y resultando como porcentaje óptimo el 5,0% s/mezcla.

– Diseño de las mezclas experimentales

Las mezclas experimentales se fabricaron de acuerdo con la dosificación definida para la mezcla de referencia, manteniendo la misma granulometría y porcentaje óptimo de betún, esto es, un 95% de áridos y un 5% de betún PMB 45/80-65, a la cual se le incorporó el rejuvenecedor en dos formas diferentes: directamente sobre el betún (antes de fabricar la mezcla) o en forma de cápsulas (que se incorporan durante la fabricación de la mezcla). La cantidad de rejuvenecedor añadido, en cualquiera de las dos vías, fue de un 0,70% sobre mezcla. Por tanto, se prepararon y evaluaron tres mezclas asfálticas diferentes: unas con 1,5% de cápsulas de sepiolitas, otras con 1% de vermiculitas y, por último, sin cápsulas, pero conteniendo la misma cantidad de rejuvenecedor (0,7% s/mezcla). Se empleó un porcentaje mayor de cápsulas de vermiculitas para compensar la menor cantidad de rejuvenecedor adsorbido en las cápsulas de sepiolitas.

2. Metodología

Además, con objeto de poder analizar el efecto de los áridos porosos sin tratar sobre las propiedades de las mezclas asfálticas, se fabricaron otras mezclas en las que se incorporaron los áridos porosos vacíos (sin rejuvenecedor).

El proceso de fabricación y compactación de las mezclas con cápsulas fue similar al habitual para la fabricación de mezclas en caliente, con la diferencia de que las cápsulas se incorporaron a la mezcladora tras añadirse los áridos y antes del betún, sin previo acondicionamiento de las mismas. Cabe destacar que no se consideraron como parte del esqueleto mineral de la mezcla ya que, por una parte, el porcentaje de incorporación es relativamente pequeño con relación a la proporción de áridos total de la mezcla y, por otra, porque estos áridos presentan propiedades diferentes a las de los áridos utilizados habitualmente para la fabricación de mezclas bituminosas. Las mezclas se fabricaron a 165 °C y se compactaron a 150 °C.

2.3.2.4. Ensayos de caracterización de las mezclas bituminosas con cápsulas incorporadas

En una primera fase se evaluó el efecto del rejuvenecedor, añadido bien directamente sobre el betún (antes de fabricar la mezcla) y en forma de cápsulas, en el comportamiento de las mezclas mediante la realización de los ensayos volumétricos y mecánicos que exige el Artículo 543 del PG-3. Éste incluye: calcular la densidad (UNE-EN 12697-6), determinar el contenido en huecos (UNE-EN 12697-8), analizar la sensibilidad al agua (UNE-EN 12697-12) y evaluar la resistencia frente a las deformaciones plásticas mediante el ensayo de pista (UNE-EN 12697-22).

Estos ensayos sirvieron para determinar si la incorporación de las cápsulas podría condicionar el comportamiento de las mezclas en estado original, según se ponen en obra. Resulta necesario asegurar que las mezclas alcanzan un rendimiento adecuado independientemente del efecto del rejuvenecedor para no comprometer la aplicabilidad de esta tecnología.

Para la preparación de las probetas se siguió el mismo procedimiento que el descrito en el apartado anterior 2.2.2.3. cuando se empleaba como aditivo negro de carbono. Del mismo modo, los ensayos se llevaron a cabo en las mismas condiciones que las descritas previamente para sensibilidad al agua y pista. En el caso del ensayo de sensibilidad al agua, las probetas se dividieron en dos grupos, probetas secas y probetas húmedas, que se acondicionaron y rompieron a tracción indirecta a 15 °C. Para el ensayo de pista las probetas se sometieron al paso de una rueda durante 10.000 ciclos manteniendo la temperatura del ensayo a 60 °C y siguiendo el procedimiento B en aire.

A efectos de comparación estos ensayos se realizaron también con la mezcla de referencia (sin rejuvenecedor) y añadiendo los sustratos porosos (sepiolitas y vermiculitas) vacíos, resultando en un total de seis mezclas a analizar: mezcla

2. Metodología

de referencia, mezcla con rejuvenecedor directamente añadido al betún, mezcla con sepiolitas con rejuvenecedor, mezcla con vermiculitas con rejuvenecedor, mezcla con sepiolitas vacías y mezcla con vermiculitas vacías.

Al igual que en el caso anterior, los resultados se analizaron estadísticamente con la ayuda del software Minitab. Para ello se realizaron ensayos paramétricos y no paramétricos según correspondiese con objeto de ver si existían diferencias significativas entre los diseños experimentales. Todos los ensayos se llevaron a cabo con un nivel de confianza del 95%.

En una segunda fase se realizaron ensayos de envejecimiento con el objetivo de evaluar la evolución y comprobar el efecto que ejerce el rejuvenecedor en las mezclas, bien directamente añadido a la mezcla o en forma de cápsulas (Figura 23). Los resultados se compararon con los de una mezcla de referencia (sin rejuvenecedor).

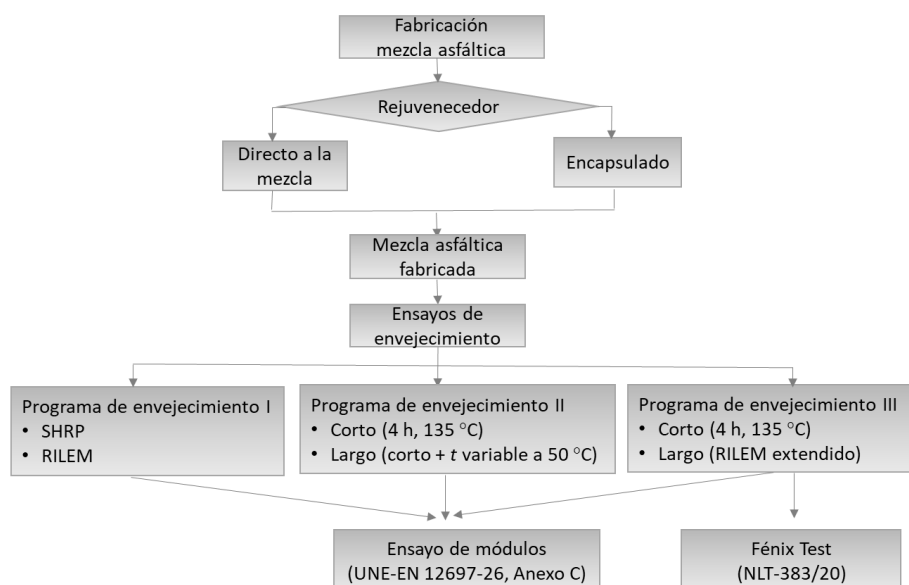


Figura 23. Diagrama de flujo de los ensayos de envejecimiento realizados

Con las mezclas envejecidas según los diferentes programas de envejecimiento se fabricaron probetas cilíndricas para la realización de ensayos posteriores y evaluación de sus propiedades, tal y como se muestra en la Figura 23. Las probetas se prepararon con un diámetro de 101,6 mm y 65 mm de espesor, que se compactaron con un compactador giratorio, según la UNE-EN 12697-31, con el número de giros necesarios para alcanzar la densidad objetivo.

Todas las probetas presentaban densidades y huecos similares, observándose mínimas diferencias entre probetas, por lo que estas variables no pueden

2. Metodología

considerarse que puedan influir en el módulo de las mezclas. Las densidades se situaban entorno a los 2,090 g/cm³ y los huecos sobre 17,5%.

El envejecimiento de los materiales bituminosos puede expresarse por el índice de envejecimiento [104], que relaciona el módulo de la mezcla envejecida y el módulo de la mezcla antes de haber sido envejecida. Así, los resultados de los ensayos anteriores se analizaron también teniendo en cuenta este índice, en el que el efecto de envejecimiento es nulo cuando su valor es 1 y va creciendo a medida que se distancia de la unidad.

El envejecimiento se simuló en laboratorio siguiendo tres programas de envejecimiento, tal y como se muestra a continuación:

- Programa de envejecimiento I

Este programa de envejecimiento incluye dos protocolos de envejecimiento bien establecidos; el primero AASHTO R-30, desarrollado bajo el marco del *Strategic Highways Research Programme* (SHRP), y el segundo, establecido por el comité técnico ATB-TG5 en 2009 de la RILEM. Estos métodos se basan en un envejecimiento a corto plazo seguido de un envejecimiento a largo plazo, con temperaturas y tiempos determinados, tal y como se muestra en la Tabla 15.

En el procedimiento SHRP el envejecimiento a corto plazo requiere mezclas sueltas, antes de la compactación, para ser envejecidas en un horno de convección durante 4 horas a 135 °C. El procedimiento de envejecimiento a largo plazo requiere que después del envejecimiento a corto plazo, el material suelto sea compactado y se coloque en un horno de convección a 85 °C durante 5 días [105].

El envejecimiento RILEM consiste en envejecer la mezcla suelta durante 4 horas a 135 °C en el caso de envejecimiento a corto plazo. Para el envejecimiento a largo plazo, la mezcla suelta, previamente envejecida a corto plazo, se envejece a 85 °C durante 9 días [106].

Tabla 15. Programa de envejecimiento I: SHRP y RILEM

Protocolo de envejecimiento	Nivel de envejecimiento	Estado de la mezcla	Acondicionamiento
SHRP	Corto plazo	Suelta	4h, 135 °C
	Largo plazo	Compactada	Corto + 5 días, 85 °C
RILEM	Corto plazo	Suelta	4h, 135 °C
	Largo plazo	Suelta	Corto + 9 días, 85 °C

Trascurrido este tiempo (Tabla 15), sobre las mezclas sin envejecer y envejecidas por ambos procedimientos se procedió a la caracterización mediante el ensayo de módulos a 20 °C en probetas cilíndricas (UNE-EN

2. Metodología

12697-26 Anexo C) (Figura 24). Se ensayaron un total de seis probetas por mezcla.



Figura 24. Ensayo módulos a tracción indirecta

– Programa de envejecimiento II

Por otra parte, se evaluó el comportamiento de las mezclas frente a un envejecimiento a largo plazo llevado a cabo a una temperatura más suave (50 °C), pero prolongado en el tiempo, hasta observar que las medidas de módulo no variaban en exceso con el tiempo (90 días). Para el envejecimiento a corto plazo se siguió el protocolo estandarizado de SHRP, esto es, envejecer la mezcla suelta durante 4 horas a 135 °C (Tabla 16). Estas condiciones se aproximan más a las que se puede encontrar una mezcla bituminosa durante su vida en servicio.

Tabla 16. Programa de envejecimiento II: 50 °C y diferentes tiempos

Nivel de envejecimiento	Estado de la mezcla	Acondicionamiento
Corto plazo	Suelta	4h, 135 °C
Largo plazo	Compactada	Corto + 15, 30, 45, 60, 75, 90 días, 50 °C

Sobre estas probetas se determinó la medida del módulo de rigidez a diferentes tiempos. Además, sobre las mismas probetas fabricadas se extrajo el ligante (UNE-EN 12697-1) y se determinó la penetración (UNE-EN 1426) y punto de reblandecimiento Anillo-Bola (UNE-EN 1427).

– Programa de envejecimiento III

El envejecimiento seguido en este caso fue el recomendado por el comité técnico ATB de la RILEM. Sin embargo, para visualizar mejor el envejecimiento que la mezcla sufre con el tiempo de permanencia en estufa, se utilizaron además periodos inferiores a los establecidos por el protocolo RILEM,

2. Metodología

envejeciendo la mezcla suelta en estufa a 85 °C durante 2, 5 y 7 días. Además, para analizar el efecto del rejuvenecedor a muy largo plazo, especialmente cuando éste se incorpora en forma de cápsulas en las que se puede quedar más retenido, se realizó un envejecimiento más prolongado dejando la mezcla suelta en estufa a 85 °C durante 19 días (Tabla 17). Teniendo en cuenta que el envejecimiento a largo plazo es representativo de un envejecimiento de las mezclas durante su vida de servicio de aproximadamente 15 años, dependiendo de las condiciones climáticas [107], un envejecimiento a 19 días parece ser suficiente para simular un envejecimiento hasta el final de la vida útil de la carretera.

Tabla 17. Programa de envejecimiento III: RILEM extendido

Nivel de envejecimiento	Estado de la mezcla	Acondicionamiento
Corto plazo	Suelta	4 h, 135 °C
Largo plazo	Suelta	Corto + 2, 5, 7, 9, 19 días, 85 °C

Tras los diferentes periodos de envejecimiento se compactaron las probetas para analizar la evolución de los módulos de rigidez a tracción indirecta (UNE-EN 12697, Anexo C), así como la resistencia a fisuración de las mezclas mediante el ensayo Fénix (NLT-383/20), comparando los resultados con los obtenidos sobre la misma mezcla no envejecida. Este último ensayo se llevó a cabo en colaboración con la Universidad Politécnica de Cataluña. Los dos ensayos se realizaron a una temperatura de 20 °C, ensayando seis probetas en el primer caso y un mínimo de cuatro en el segundo, por variable analizada.

El ensayo Fénix consiste en someter una probeta semicilíndrica, con una fisura inducida, a un esfuerzo de tracción esviado, a una velocidad de desplazamiento constante de 1 mm/min, a la temperatura deseada (Figura 25).

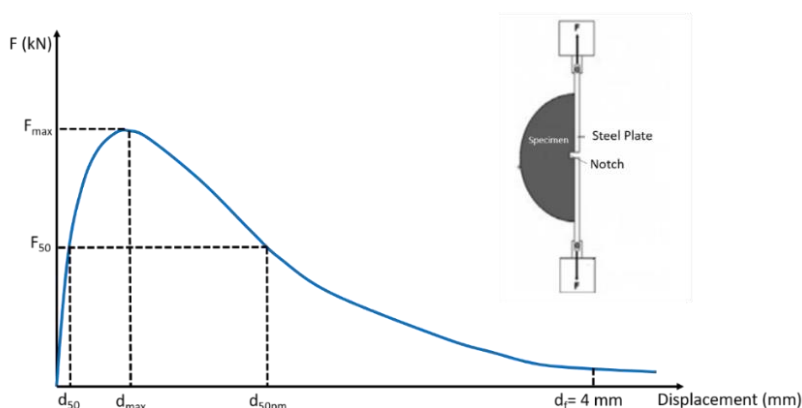


Figura 25. Curva carga-desplazamiento y representación esquemática del ensayo Fénix.

2. Metodología

Durante la ejecución del ensayo se registra el esfuerzo aplicado en función del desplazamiento para obtener la curva carga-desplazamiento, que permite obtener los parámetros relacionados con el proceso de fisuración del material: la resistencia a tracción, el indicador de rigidez a tracción, la energía total de rotura por unidad de superficie, el indicador de tenacidad y el desplazamiento de tenacidad (Figura 26).

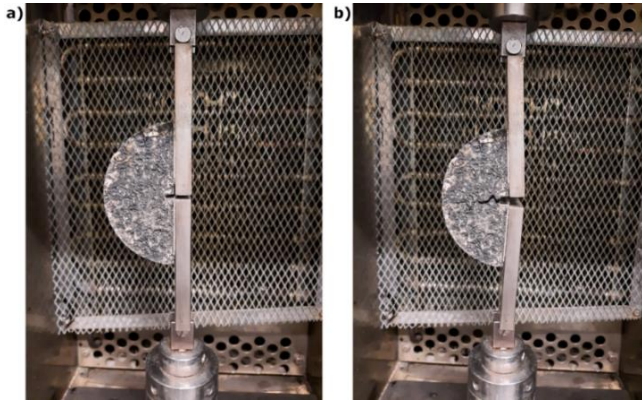


Figura 26. Configuración del ensayo: a) antes y b) tras el ensayo

La resistencia a la tracción, R_T , se encuentra relacionada con la cohesión proporcionada por el mástico a la mezcla y se define según la ecuación 7:

$$R_T = \frac{F_{max}}{S} \quad (7)$$

donde R_T es la resistencia a tracción (MPa), F_{max} es la carga máxima de rotura (kN) y S es la superficie transversal de carga (mm²). La superficie transversal de carga se obtiene como el producto de la altura de la probeta, h , por el radio reducido, r_r . El radio reducido se define como el radio de la probeta medido en la zona de la fisura inducida restando la profundidad de la misma.

El indicador de rigidez a tracción, IRT , es la pendiente de la curva carga-desplazamiento entre el 25-50% de la carga máxima en la fase de carga (parte ascendente de la curva), dividida por la superficie transversal de carga. Es un indicador de la rigidez de la mezcla a tracción, estando relacionado con el módulo de la mezcla. Este índice se obtiene a partir de la ecuación 8:

$$IRT = 1000 \times \frac{F_{50} - F_{25}}{S \times (d_{50} - d_{25})} \quad (8)$$

donde IRT es el indicador de la rigidez a tracción (MPa/mm), F_{50} y F_{25} son los valores correspondientes a la mitad y la cuarta parte de la carga máxima de rotura en la fase de carga (kN), respectivamente, S es la superficie transversal

2. Metodología

de carga (mm^2) y, d_{50} y d_{25} son el desplazamiento al 50 y 25% de la carga máxima en la fase de carga (mm), respectivamente.

La energía total de rotura por unidad de superficie durante todo el proceso de fisuración del material (G_D) se determina como la integral bajo la curva carga-desplazamiento dividida por la superficie transversal de carga. Es un indicador del esfuerzo máximo y de la energía requerida para la rotura de la mezcla y se determina mediante la ecuación 9.

$$G_D = 10^6 \times \frac{\int_0^{d_f} F(x) dx}{S} \quad (9)$$

donde G_D es la energía total de rotura por unidad de superficie (J/m^2), $F(x)$ es la carga en función del desplazamiento (kN), x es el desplazamiento (mm), S es la superficie transversal de carga (mm^2) y d_f es el desplazamiento final del ensayo (m). Se considera que el ensayo finaliza a los 4 mm de desplazamiento.

El indicador de tenacidad, IT , se obtiene multiplicando la energía disipada en el proceso de rotura posterior a la carga máxima por el desplazamiento necesario para reducir la carga máxima al 50%, tal y como se define en la ecuación 10.

$$IT = 10^6 \times \frac{\int_{d_{max}}^{d_f} F(x) dx}{S} \times DT \quad (10)$$

donde IT es el indicador de tenacidad (J/m^2)·mm, d_{max} es el desplazamiento a carga máxima (mm), d_f es el desplazamiento final del ensayo (mm), S es la superficie transversal de carga (mm^2) y DT es el desplazamiento de tenacidad (mm).

El desplazamiento de tenacidad, DT , se obtiene como la diferencia entre el desplazamiento en la parte descendente de la curva carga-desplazamiento correspondiente al 50% de la fuerza máxima (mm), d_{50pm} , y el desplazamiento a carga máxima (mm), d_{max} (ecuación 11).

$$DT = d_{50pm} - d_{max} \quad (11)$$

La ejecución de esta campaña de ensayos de envejecimiento, en la que se combinaron diferentes condiciones de ensayo, nos permitió hacer un estudio en profundidad y poder evaluar la efectividad de las cápsulas, una vez incorporadas en la mezcla bituminosa, como aditivos para compensar el envejecimiento de las mezclas.

2.3.3. Aplicación de la tecnología a escala real

La tecnología de rejuvenecedor encapsulado se validó mediante la construcción de un tramo de prueba en un ramal de 500 m de longitud y con una sección de firme T221, formando un paquete de 25 cm de mezcla bituminosa, sobre 25 cm de zahorra. La actuación se enmarcó en el proyecto de nueva construcción A44: Variante Santa Fé – Las Gabias, en Granada (Figura 27).



Figura 27. Localización del tramo de prueba en un ramal de la obra A-44: Enlace Santa Fé-Las Gabias

Dentro de los 500 m del tramo se implementaron las cápsulas de sepiolitas, seleccionadas para asegurar su correcta dosificación en la mezcla asfáltica, tanto en las mezclas fabricadas para la capa de rodadura, como para la capa intermedia, tal y como se muestra en la Figura 28. Además, se ejecutó un tramo de referencia, con mezclas patrón (sin cápsulas), en una longitud de 320 metros que completa la totalidad del ramal.

	Tramo 1	Tramo 2	Referencia
Capa de rodadura	AC16 Exp.	AC16 Exp.	AC16 Patrón
Capa intermedia	AC22 Exp.	AC22 Patrón	AC122 Patrón

Figura 28. Tramos de ensayo mezclas autorreparables

La selección de las sepiolitas como las cápsulas más viables para su validación a escala real se realizó teniendo en cuenta los medios disponibles para su correcta incorporación a la planta asfáltica. Se utilizó para ello un dosificador de aditivos sólidos, utilizado en la actualidad sobre todo para la adición de fibras de celulosa, que presentan una densidad mucho mayor que las vermiculitas. Esto se pone de manifiesto en la Figura 29, donde se observa que, para un mismo peso, el volumen que ocupa las cápsulas de vermiculitas es considerablemente mayor al de las sepiolitas y al de las fibras de celulosa. Se descartó, por tanto, el uso de vermiculitas por las posibles limitaciones en el pesaje y correcta dosificación.

2. Metodología



Figura 29. Diferencia en volumen de las cápsulas de sepiolita (centro), frente a las vermiculitas (dcha) y las fibras (izda) para un peso determinado.

El cambio de tipo de mezcla respecto a la desarrollada a nivel de laboratorio estuvo condicionado por los requerimientos del proyecto de la obra, ya que las mezclas que contemplaba el proyecto de obra eran hormigón bituminoso, tipo AC. Así, en una primera fase se diseñaron nuevas dosificaciones de referencia (AC16 y AC22) utilizando los materiales de los que disponía la propia obra, incorporando además material fresado y betún a baja temperatura para contribuir con la sostenibilidad de la obra.

Para el diseño de las nuevas fórmulas de trabajo se caracterizaron primero los componentes, para seguidamente poder definir la fórmula de trabajo y realizar los ensayos de caracterización volumétrica y mecánicos de las mezclas fabricadas con cápsulas incorporadas. Así, en la Tabla 18 se presenta el análisis granulométrico de los áridos de la obra.

Tabla 18. Granulometrías de los áridos de obra: calizo, ofítico y material fresado

Tamiz (mm)	Árido calizo				Árido ofítico		Fresado
	0/6	6/12	11/22	16/32	4/12	12/20	
31,5	100	100	100	100	100	100	100
22	100	100	100	59,2	100	100	99,4
16	100	100	75,6	2,7	100	77,3	95,9
8	99,1	26,9	0,4	0,2	65,9	0,8	64,2
4	73,4	0,4	0,3	0,1	5,8	0,8	38,5
2	52,0	0,3	0,3	0,1	2,5	0,8	26,6
0,5	24,9	0,3	0,3	0,1	2,3	0,5	13,9
0,25	20,6	0,3	0,3	0,1	2,3	0,5	11,0
0,063	10,2	0,3	0,2	0,0	2,2	0,5	7,3

2. Metodología

Todos los áridos disponían de marcado CE, por lo que únicamente se comprobó el equivalente de arena para la caliza 0/6, cuyo resultado fue de 69,7%, así como se caracterizó el material fresado (Figura 30 y Tabla 19).

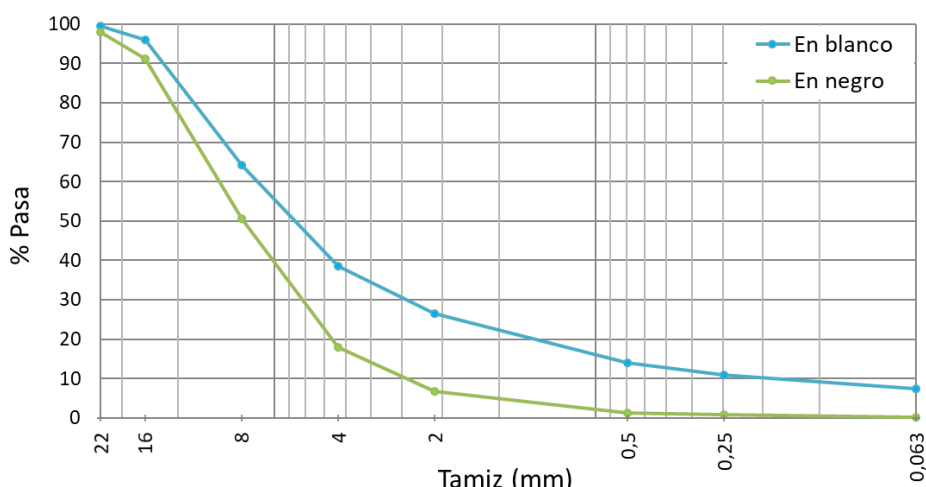


Figura 30. Curvas granulométricas, en negro y en blanco, del material fresado utilizado en obra

Tabla 19. Principales propiedades del material fresado de la obra

Propiedad	Norma de ensayo	Resultado
Contenido de agua (%)	UNE-EN 1097-5	0,96
Contenido de ligante residual (%)	UNE-EN 12697-1	4,53
Punto de reblandecimiento AyB del ligante residual (°C)	UNE-EN 1426	87,5
Penetración del ligante residual (°C)	UNE-EN 1427	9

En cuanto al ligante, se utilizó un betún 35/50 de baja temperatura con una penetración de 44 dmm y un punto de reblandecimiento anillo-bola de 52,8 °C. Se trata de un betún especial que permite una temperatura de manejo (fabricación y puesta en obra) inferior a la de los betunes convencionales de similar penetración.

Con estos materiales se encajó la curva granulometría en los husos para una AC16SurfS y una AC22binS, tratando de incorporar material fresado en un 15%. Los resultados de estas curvas se muestran en las Figura 31 y Figura 32.

2. Metodología

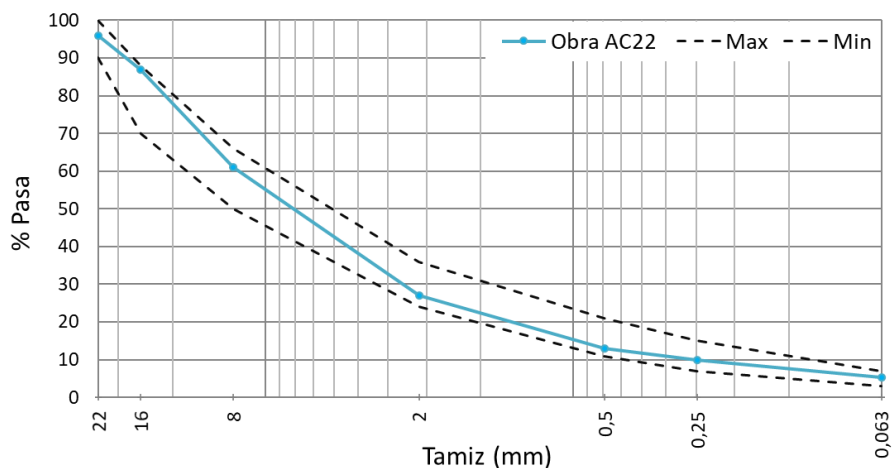


Figura 31. Curva granulométrica de la mezcla AC22S

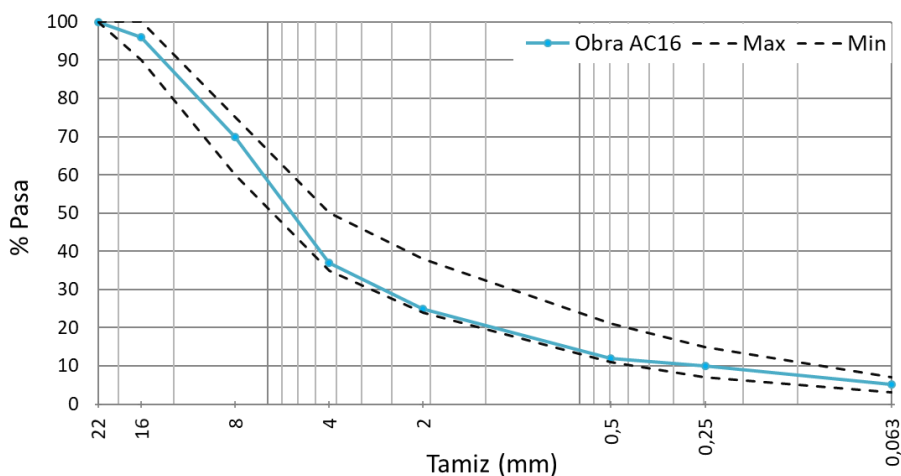


Figura 32. Curva granulométrica de la mezcla AC16S

Las fracciones de áridos y proporciones para cada una de estas mezclas, así como el contenido óptimo de betún de aportación se presentan en la Tabla 20.

Una vez definidas las fórmulas de trabajo, se procedió a la fabricación y caracterización de las mezclas con las cápsulas incorporadas, atendiendo a sus propiedades volumétricas y mecánicas, tal y como se expone en la Tabla 21. La temperatura de mezclado fue de 140 °C, según las recomendaciones del proveedor al tratarse de un betún de baja temperatura.

Dado a que las cápsulas de sepiolitas se incorporaron en porcentajes relativamente bajos, del 1,5%, tal y como se definió en los estudios de

2. Metodología

laboratorio, éstas se añadieron como si fueran aditivo, por lo que no fue necesario hacer un ajuste en la granulometría.

Tabla 20. Dosificación teórica para la mezcla AC22S y AC16S experimentales

AC22 bin S		AC16 Surf S	
Material	%	Material	%
Arena 0/6 caliza	50	Arena 0/6 caliza	44
Árido 6/12 calizo	15	Árido 4/12 ofítico	28
Árido 11/22 calizo	10	Árido 10/20 ofítico	13
Árido 16/32 calizo	10	Material fresado	15
Material fresado	15	Betún 35/50 s/mezcla ¹	3,74
Betún 35/50 s/mezcla ¹	3,38		

¹ % de ligante que aporta el fresado 0,71% s/mezcla

Tabla 21. Propiedades de la mezcla AC22binS y AC16SurfS para su aplicación a escala real.

Parámetro	AC22 experimental	A16 experimental	Especificaciones (Art.542 PG3)
Densidad (g/cm ³)	2,515	2,521	-
Densidad máxima (g/cm ³)	2,679	2,658	-
Huecos en aire (%)	4,8	5,6	4-6
ITS _{SECO} (kPa)	2771	1813	-
ITS _{HÚMEDO} (kPa)	2670	1695	-
ITSR (%)	96,5	93,5	≥ 85
WTS _{AIRE} (mm/10 ³ ciclos)	0,057	0,055	≤ 0,07
PDR (%)	1,6	1,4	-
RD (mm)	2,6	2,3	-

Para las mezclas AC22 y AC16 a implementar en el tramo de referencia se adoptaron las fórmulas de trabajo optimizadas por el laboratorio de calidad de la obra, empleando los mismos áridos (caliza y ofita) y un betún 35/50, pero sin incorporar material fresado.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3. Resultados y discusión

3.1. Negro de carbono en mezclas semicalientes

En esta sección se presentan los resultados de los trabajos realizados con el betún modificado con negro de carbono, partiendo de un análisis de las propiedades reológicas del betún experimental comparado con un betún modificado con polímeros comercial y continuando con la evaluación del comportamiento de las propiedades mecánicas y dinámicas de las mezclas fabricadas con el betún experimental, para terminar con la validación de la tecnología en un tramo de prueba.

3.1.1. Ensayos reológicos sobre el betún experimental

Se determinó el módulo complejo (G^*) y el ángulo de fase (δ) del betún experimental desarrollado (con negro de carbono), así como el de la muestra de referencia (PMB) (Tabla 3). Además, con objeto de evaluar el efecto del aditivo semicaliente en las propiedades reológicas de estos betunes, se realizó este ensayo para las mismas muestras, pero con el aditivo Evotherm incorporado.

Los resultados de este ensayo, realizado con el reómetro DSR de 30 °C a 75 °C con un barrido de frecuencias, se presentan en las Figura 33 y Figura 34 , para el módulo de complejo y ángulo de fase, respectivamente.

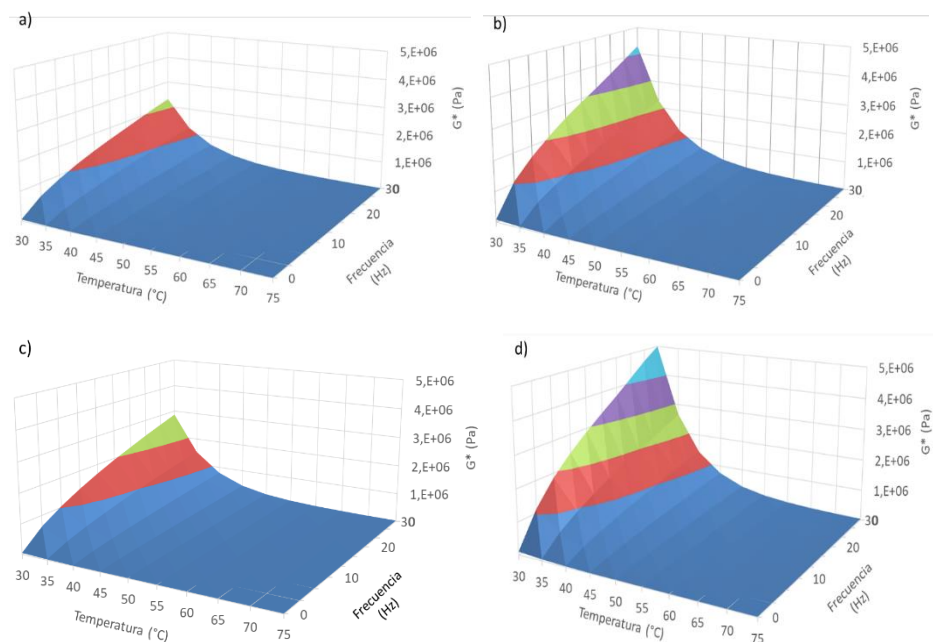


Figura 33. Módulo complejo (G^*) de los ligantes investigados: a) PMB 45/80-60, b) PMB 45/80-60 + Evotherm, c) Negro de carbono, d) Negro de carbono + Evotherm

3. Resultados y discusión

De los resultados de G^* se observa que el ligante modificado con negro de carbono presenta una ligera mayor rigidez que el del betún de referencia (PMB 45/80-60). Sin embargo, al añadir Evotherm, ésta se ve aumentada notablemente, en una proporción similar para cada uno de los ligantes. El impacto del aditivo es más significativo que el del negro de carbono.

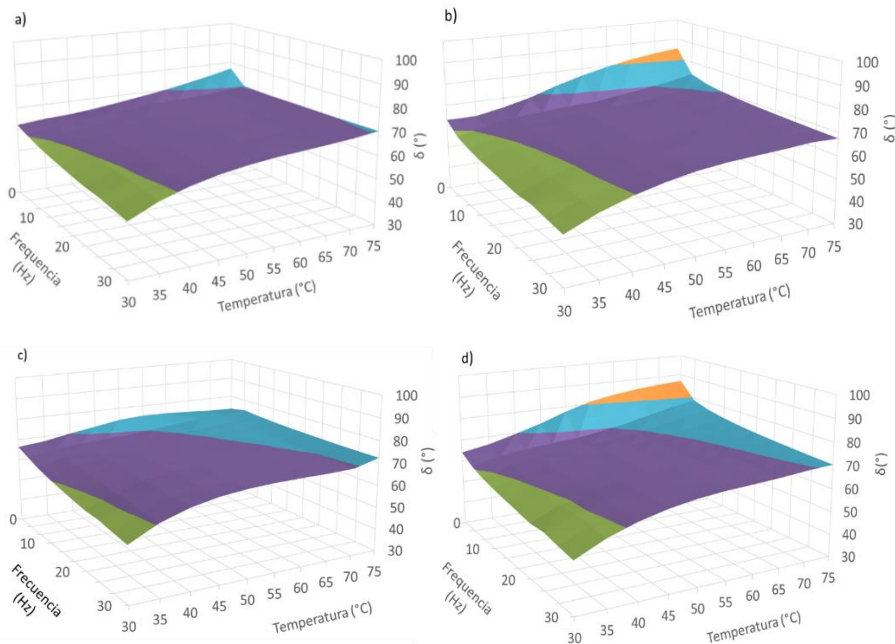


Figura 34. Ángulo de fase (δ) de los ligantes investigados: a) PMB 45/80-60, b) PMB 45/80-60 + Evotherm, c) Negro de carbono, d) Negro de carbono + Evotherm

En cuanto al ángulo de fase (δ), el ligante modificado con negro de carbono muestra un menor valor de δ comparado con el betún de referencia, lo que indica una mayor elasticidad, aunque la diferencia no es muy acusada. Cuando se añade Evotherm se observa una tendencia similar al caso anterior para el módulo complejo, δ aumenta y los valores de ángulo de fase son prácticamente comparables en ambas muestras.

La Figura 35 muestra el Diagrama de Black de los dos ligantes estudiados, experimental y referencia, con y sin Evotherm. Este ensayo muestra el comportamiento elástico de las muestras estudiadas, independientemente de la temperatura y frecuencia de ensayo.

Los resultados muestran un comportamiento muy similar en los dos betunes investigados. De hecho, el efecto del aditivo Evotherm es también bastante similar en ambos betunes, el ángulo de fase aumenta para valores bajos de rigidez (altas temperaturas y bajas frecuencias), resultando este aumento menos significativo para valores de rigidez altos.

3. Resultados y discusión

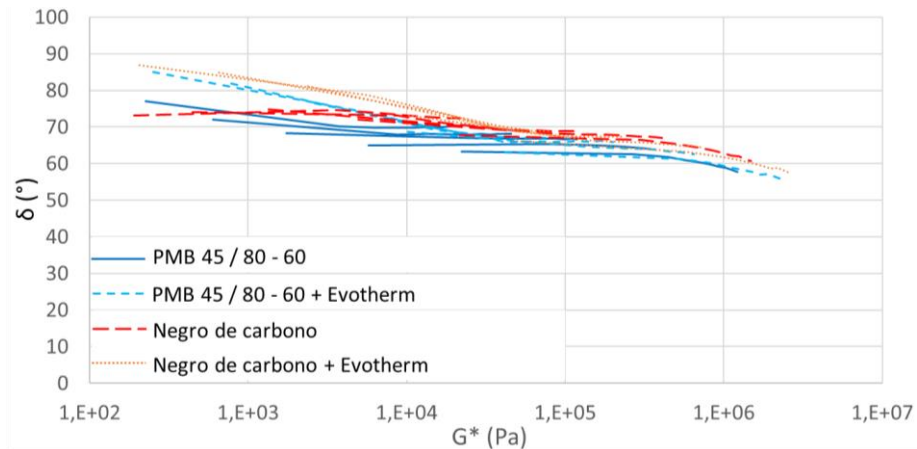


Figura 35. Diagrama de Black de los ligantes investigados

La susceptibilidad térmica se determinó representando la $\tan(\delta)$ frente a la temperatura (Figura 36). Cuanto más horizontal es la curva menor es la susceptibilidad del material frente a temperatura y, por tanto, presentan un mejor comportamiento frente a las deformaciones plásticas. La frecuencia de 0,1 Hz se consideró representativa ya que define el peor escenario.

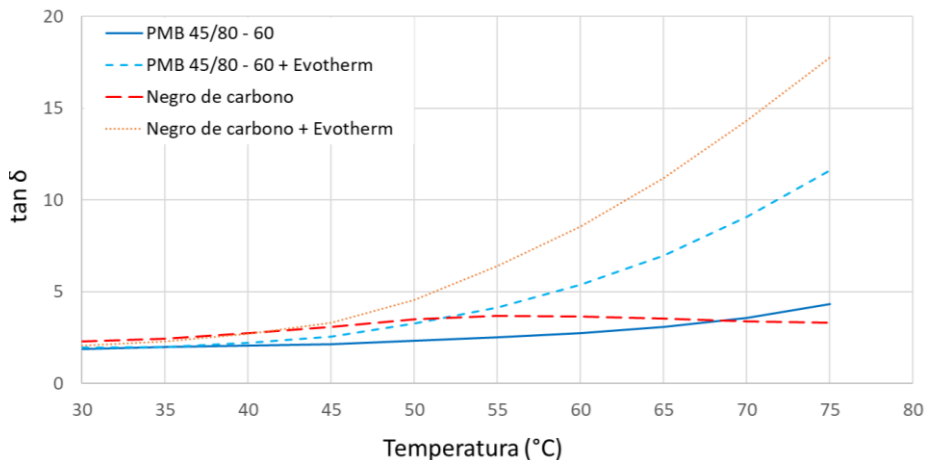


Figura 36. Susceptibilidad térmica de los ligantes investigados

Tal y como se muestra en la Figura 36, la susceptibilidad térmica es muy similar en todas las muestras investigadas, hasta temperaturas de aproximadamente 45 °C. A temperaturas superiores, la incorporación del aditivo semicaliente Evotherm tiene un mayor efecto en los ligantes modificados, sobre todo en el betún experimental con negro de carbono. Esto puede asociarse con la modificación que el Evotherm produce en el betún para reducir su temperatura de fabricación. En definitiva, esto indica que la susceptibilidad térmica aumenta a medida que se añade Evotherm.

3. Resultados y discusión

3.1.2. Propiedades mecánicas de la mezcla bituminosa semicaliente fabricada con el betún experimental.

Una vez definida la fórmula de trabajo, se procedió a su caracterización, determinando las propiedades volumétricas de las mezclas y evaluando posteriormente sus propiedades mecánicas, atendiendo a los ensayos de sensibilidad al agua y pista, cuyos resultados se resumen en la Tabla 22 para la mezcla fabricada con el betún experimental (negro de carbono) y para la de referencia (PMB comercial).

Tabla 22. Propiedades volumétricas de la mezcla AC16S

Parámetro	Betún experimental	PMB comercial	Especificaciones (Art. 542 PG3)
Densidad aparente (g/cm ³)	2,662	2,639	-
Densidad máxima (g/cm ³)	2,760	2,780	-
Huecos en aire (%)	5,01	5,05	4-6

Los resultados son muy similares para las dos mezclas investigadas, lo que puede parecer lógico, dado que se ajustan a la misma fórmula de trabajo, y únicamente difieren en el tipo de ligante empleado. Esto se confirmó con el análisis estadístico realizado (p-valor = 0,301), que indica que los resultados no tienen diferencias estadísticamente significativas.

Posteriormente, se evaluó la susceptibilidad de las mezclas bituminosas frente a la acción del agua mediante el ensayo de sensibilidad al agua. Los valores medios de la resistencia conservada a tracción indirecta ITSR de la serie de probetas fabricadas (4 acondicionadas en seco y 4 en húmedo) se presentan en la Tabla 23, cuyos valores indican que las mezclas cumplen con los valores mínimos exigidos en normativa para capa de rodadura.

Tabla 23. Resultados del ensayo de sensibilidad al agua de la mezcla AC16S

Parámetro	Betún experimental	PMB comercial	Especificaciones (Art. 542 PG3)
ITS _{SECO} (kPa)	2513,2	2167,5	-
ITS _{HÚMEDO} (KPa)	2280,6	1907,6	-
ITSR (%)	90,75	88,01	≥85*

** Para la categoría de tráfico más exigente (T00)*

La mezcla con el ligante experimental presenta una mayor resistencia a tracción indirecta, tanto en las probetas acondicionadas en seco como en húmedo, alcanzando mayores valores de resistencia conservada, lo que indica una mejor cohesión. El p-valor en este caso refleja diferencias estadísticamente significativas entre las muestras (Tabla 24).

3. Resultados y discusión

Tabla 24. Nivel de significación del ensayo de sensibilidad al agua

p-valor	Sensibilidad al agua	
	Seco	Húmedo
	0,013	0,007

Además, se determinó la susceptibilidad de las mezclas bituminosas a la deformación plástica mediante el ensayo de pista. Los resultados de la pendiente media de deformación en pista (WTS), el porcentaje de la profundidad media de la rodera (PDR) y la profundidad media de la rodera (RD) se presentan en la Tabla 25.

Tabla 25. Resultados del ensayo de pista de la mezcla AC16S

Parámetro	Betún experimental	PMB comercial	Especificaciones (Art. 542 PG3)
WTS _{AIRE} (mm/10 ³ ciclos)	0,06	0,05	≤ 0,07*
PDR (%)	3,4	3,0	-
RD _{AIRE} (mm)	1,7	1,5	-

* Para la categoría de tráfico más exigente (T00)

Las dos mezclas cumplen con los valores mínimos exigidos en normativa para este ensayo, mostrando un buen comportamiento frente a las deformaciones permanentes. Los resultados para ambas mezclas son similares (p-valor= 0,394), lo que indica que el betún modificado con negro de carbono, a pesar de presentar un mayor punto de reblandecimiento y una mayor rigidez, no influye de manera significativa en la resistencia frente a las deformaciones plásticas. Este es un buen resultado si tenemos en cuenta que la susceptibilidad térmica del ligante modificado con negro de carbono y Evotherm es la más alta como se puede ver en la Figura 36.

3.1.3. Propiedades dinámicas de la mezcla bituminosa semicaliente fabricada con el betún experimental.

La caracterización dinámica de la mezcla fabricada con el betún experimental se hizo en base a los ensayos de módulos y fatiga con objeto de profundizar en el conocimiento sobre el comportamiento de la misma y garantizar, además, que esta mezcla ofrece un comportamiento aceptable a escala real.

La rigidez se determinó mediante el ensayo de flexión en cuatro puntos sobre probetas prismáticas, así como a tracción indirecta sobre probetas cilíndricas. Los resultados de los módulos ensayados a las diferentes temperaturas y a 10 Hz se muestran en la Tabla 26.

3. Resultados y discusión

Tabla 26. Rigidez de la mezcla experimental a diferentes temperaturas

Temperatura (°C)	5 °C	20 °C	40° C
Módulo de rigidez 4PB-PR (MPa)	22425	9410	4333
Ángulo de fase (°C)	1,0	14,7	23,5
Módulo de rigidez IT-CY (MPa)	30852	12965	4489

Considerando la temperatura a 20 °C como referencia, los valores de rigidez registrados para esta mezcla son bastante superiores a los considerados como referencia para mezclas convencionales AC, situados entre 6000 – 7000 MPa [108]. Este aumento está en línea con lo observado en la rigidez del betún experimental con negro de carbono y Evotherm de la Figura 33, cuyo valor del módulo complejo G^* resultó el más alto de las mezclas analizadas. Además, hay que tener en consideración el impacto que tiene el material fresado en la mezcla, que incrementa la rigidez.

Por último, se determinó la resistencia a fatiga de la mezcla mediante en ensayo de flexión en cuatro puntos sobre probetas prismáticas a 20°C y 10 Hz, cuyos resultados, nivel de deformación a 10^6 ciclos de carga, ley de fatiga y el coeficiente de correlación R^2 , se muestran en la Tabla 27.

Los resultados de fatiga son buenos, típicos de una mezcla AC convencional, lo que significa que el aumento de rigidez de la mezcla no compromete la resistencia a fatiga de la mezcla.

Tabla 27. Parámetros de la resistencia a fatiga de la mezcla experimental

ε_6 (μm/m)	Ley de fatiga	R^2
136.3	ε (m/m) = $3.048 \cdot 10^{-3} \cdot N$ (ciclos) ^{-0.1962}	0.98

3.1.4. Validación de la tecnología en un tramo de prueba

En una primera fase, y previamente al escalado del betún experimental en la planta móvil de modificación de betunes (Figura 37), se optimizaron las condiciones de funcionamiento de la planta y se comprobó la correcta dosificación y tiempo de mezclado de cada uno de los aditivos empleados (negro de carbono, polímero SBS y Evotherm).

Una vez validado el correcto funcionamiento de la planta, se fabricaron 6 toneladas de betún experimental, siguiendo la formulación definida en laboratorio. Para ello primero se añadió el betún a una temperatura de 180 °C al pre-mezclador. Seguidamente se añadió el aditivo líquido Evotherm. A continuación, se añadió el polímero SBS y, finalmente, tras una breve agitación el negro de carbono. La mezcla se mantuvo en agitación durante aproximadamente 5 minutos. Transcurrido este tiempo, la mezcla de todos los componentes se pasó por el molino y se dejó en recirculación durante 30

3. Resultados y discusión

minutos. Durante todo el proceso se controló la temperatura asegurando que se mantuviera a 180 °C.



Figura 37. Planta de modificación de betunes a escala industrial

Se tomó una muestra del betún experimental modificado en la planta para la caracterización de sus propiedades fundamentales en laboratorio (Figura 38). Atendiendo a los resultados, este betún cumple con los requisitos para un PMB 45/80-60, tal y como se presenta en la Tabla 28.



Figura 38. Muestra tomada del betún experimental fabricado in situ en una planta de modificación de betunes

Tabla 28. Propiedades del betún experimental fabricado a escala industrial

Parámetro	Betún experimental
Penetración (dmm)	45,0
Punto de reblandecimiento AyB (°C)	63,8
Recuperación elástica, 25 °C (%)	78

Si comparamos estos resultados con los del betún modificado en laboratorio observamos que el rendimiento ha sido ligeramente peor, probablemente porque no se llegó a dar la modificación completa y, sobre todo, debido al

3. Resultados y discusión

cambio de escala en la producción. Sin embargo, el betún cumplía con las especificaciones para un PMB 45/80-60, que es el betún de referencia que se consideró en la investigación, por lo que se cumplió con el objetivo previsto.

El betún fabricado alimentó directamente la mezcladora de la planta asfáltica para la fabricación de la mezcla. La mezcla AC16SurfS se fabricó siguiendo la dosificación validada previamente en laboratorio empleando los materiales de obra, tal y como se recoge en la Tabla 29.

Tabla 29. Dosificación de la mezcla AC16SSurfS

Materiales AC16SurfS	%
Escorias 6/12	17
Escorias 12/18	18
Material fresado	30
Arena sílice	35
Betún experimental s/mezcla	3,2

No se detectó ninguna dificultad durante el proceso de fabricación, ni tampoco durante su puesta en obra. El extendido y la compactación fue similar a los procedimientos habituales, con la diferencia de que la mezcla se fabricó y compactó a una menor temperatura (140 °C) al tratarse de una mezcla semicaliente.

A continuación, se incluyen algunas fotos que describen el proceso de fabricación (Figura 39) y puesta en obra de las mezclas (Figura 40).



Figura 39. Fotos durante la etapa de fabricación de la mezcla asfáltica

3. Resultados y discusión



Figura 40. Fotos de la puesta en obra del tramo de prueba (extendido, compactación y vista final).

Se tomaron muestras de las mezclas fabricadas, tanto de la mezcla AC16 experimental como la de referencia, para su caracterización en laboratorio, cuyos resultados se resumen en la Tabla 30 para la granulometría de los áridos recuperados tras la extracción del ligante.

Tabla 30. Granulometrías de los áridos recuperados de las mezclas AC16SurfS implementadas en la obra

Tamiz (mm)	AC16S experimental	AC16S referencia
	Pasa (%)	Pasa (%)
22	100	100
16	97,13	98,03
8	65,96	70,69
4	39,93	51,62
2	28,45	32,68
0,5	13,89	12,92
0,25	10,82	9,50
0,063	6,29	5,88

En la Figura 41 se presenta una comparativa de la curva granulométrica de la mezcla AC16S experimental resultante de la dosificación definida en laboratorio empleando los materiales de la obra y de la extendida en el tramo de prueba. Se observa como la curva de la mezcla implementada en obra sigue el mismo patrón que la curva teórica, con algunas desviaciones mínimas.

3. Resultados y discusión

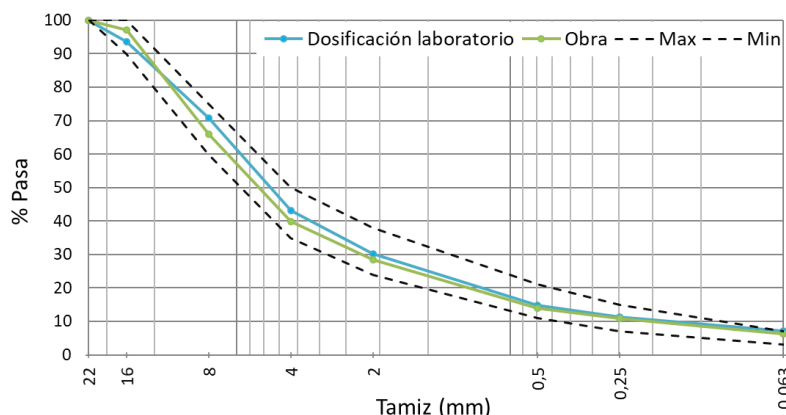


Figura 41. Curvas granulométricas para la mezcla AC16SurfS experimental utilizando material de obra: en azul, dosificación obtenida en laboratorio, en verde, áridos recuperados de la muestra tomada de la mezcladora.

En la Tabla 31 se resumen las principales propiedades de las mezclas a partir de los ensayos realizados en laboratorio de las muestras tomadas de obra.

Tabla 31. Ensayos de la mezcla AC16SurfS implementadas en el tramo de prueba

Parámetro	AC16 experimental	AC16 referencia
Contenido de ligante total s/mezcla (%)	4,73	4,63
Densidad (g/cm^3)	2,613	2,257
Densidad máxima (g/cm^3)	2,751	2371
Huecos en aire (%)	5,02	4,80
ITS _{SECO} (kPa)	2755,2	2193,6
ITS _{HÚMEDO} (kPa)	2573,5	1880,8
ITSR (%)	93,4	85,8
WTS _{AIRE} ($\text{mm}/10^3$ ciclos)	0,06	0,05
PDR (%)	4,58	4,42
RD _{AIRE} (mm)	2,29	2,21
Módulo de rigidez IT-CY (MPa)	11571	6980

Atendiendo a los resultados de la Tabla 31 se puede observar que los resultados de la mezcla experimental son similares a los obtenidos en las mezclas fabricadas en laboratorio y cumplen, en todos los casos, con los valores mínimos establecidos en normativa (Artículo 542 del PG3).

Si comparamos estos resultados con los obtenidos para la mezcla de referencia se observa una ligera mayor susceptibilidad a las deformaciones plásticas en el caso de la mezcla experimental, pero una mejora significativa en la resistencia al agua. También se aprecia una diferencia considerable en los valores de densidad aparente y densidad máxima, esto se debe al peso específico de las escorias que es muy superior al de los áridos convencionales.

3. Resultados y discusión

3.2. Rejuvenecedores encapsulados en áridos porosos

A continuación, se presentan los resultados relativos al encapsulamiento de rejuvenecedores en áridos porosos, partiendo de la evaluación de eficiencia del proceso de encapsulación, continuando con el análisis de la capacidad de difusión del aditivo rejuvenecedor desde el sustrato, para posteriormente incorporar las cápsulas en las mezclas bituminosas y analizar su impacto tanto, en el comportamiento mecánico de las mezclas, como su efectividad simulando un proceso de envejecimiento acelerado y comprobando las características de las mezclas con el paso del tiempo.

3.2.1. Capacidad de impregnación y estabilidad térmica de las cápsulas

Para determinar el contenido de rejuvenecedor adsorbido en los poros de los áridos porosos las cápsulas se sometieron a un ensayo térmico a velocidad controlada de 10 °C/min en atmósfera de aire. Al final del ensayo se obtienen los diferentes perfiles de descomposición que sufre el material durante el proceso de calentamiento.

Un ejemplo de las curvas TGA para cada uno de los sustratos porosos investigados con rejuvenecedor, tanto puro como en formato emulsión se presenta en las Figura 42 - Figura 45. En todas ellas se observa una descomposición multietapa, en las que cada etapa se identifica con una caída en peso. El porcentaje de pérdida de peso total se corresponde con la cantidad de materia orgánica en las muestras, esto es, con buena aproximación la cantidad de rejuvenecedor adsorbido. Éste, cuando se emplea rejuvenecedor puro, es del 44,40% para las sepiolitas (Figura 42) y 78,14% para las vermiculitas (Figura 43). Cuando se utiliza rejuvenecedor en emulsión, éste se ve reducido considerablemente, siendo el porcentaje de rejuvenecedor adsorbido en los poros de los sustratos porosos de aproximadamente un 30,27% y 67,51% para las sepiolitas y vermiculitas, respectivamente (Figura 44 y Figura 45).

La diferencia en la capacidad de impregnación de ambos sustratos se debe fundamentalmente a su diferente superficie específica, tamaño de poro y morfología.

Sin embargo, para una correcta interpretación de los termogramas, resulta necesario hacer la comparación de estas curvas con las de las sepiolitas y vermiculitas vacías (Figura 14 y Figura 15), así como con la del rejuvenecedor, que se presenta en la Figura 46.

3. Resultados y discusión

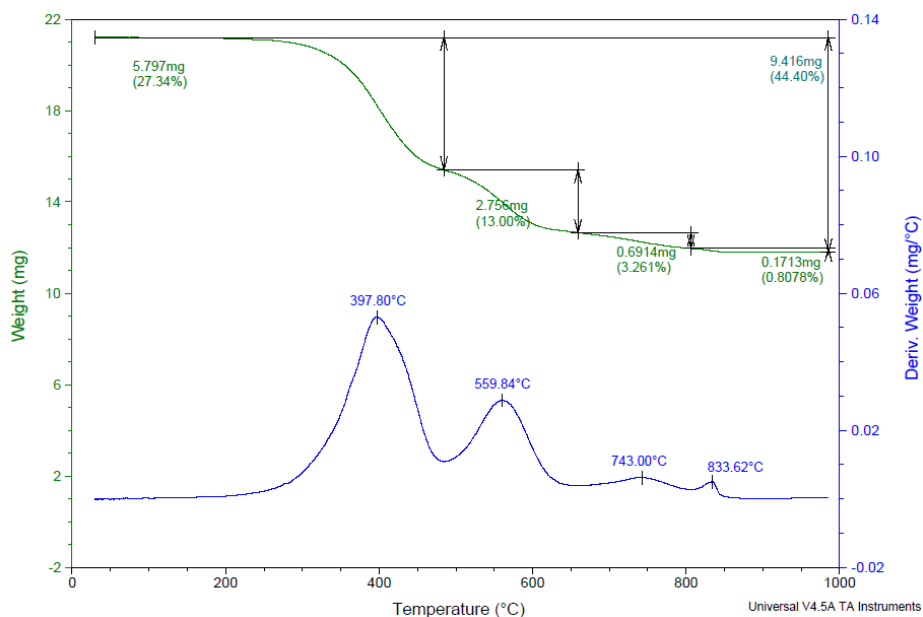


Figura 42. Curva TGA de las cápsulas de sepiolita con rejuvenecedor puro

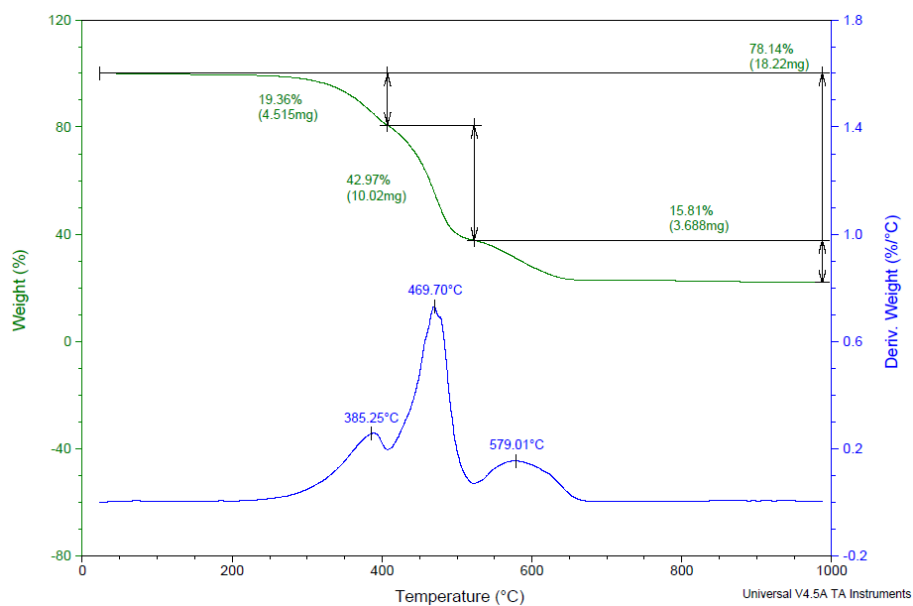


Figura 43. Curva TGA de las cápsulas de vermiculita con rejuvenecedor puro

3. Resultados y discusión

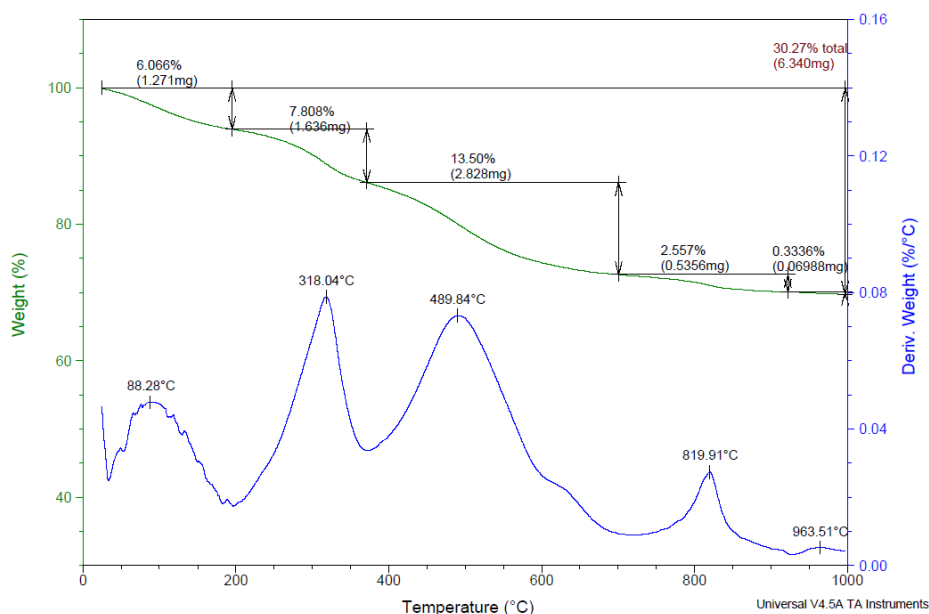


Figura 44. Curva TGA de las cápsulas de sepiolita con rejuvenecedor en emulsión

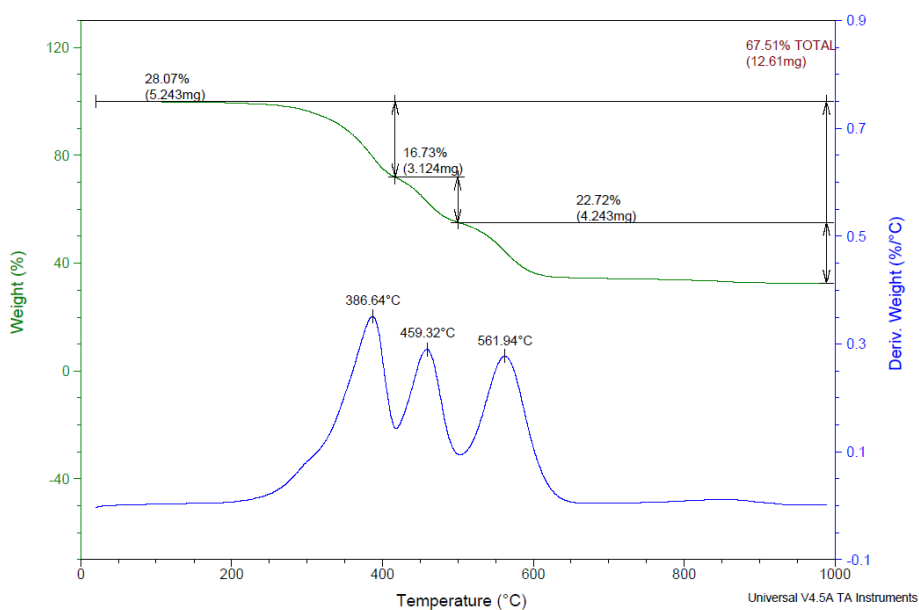


Figura 45. Curva TGA de las cápsulas de vermiculita con rejuvenecedor en emulsión

Así, en la Figura 42 los dos primeros picos más pronunciados que aparecen a temperaturas de 398 °C y 560 °C corresponden con los del rejuvenecedor, siendo los dos últimos característicos de las sepiolitas. Por tanto, el porcentaje de rejuvenecedor real que queda adsorbido en los poros de las sepiolitas es la

3. Resultados y discusión

suma de las pérdidas de peso de las dos primeras caídas (13,34% y 13,0%), lo que resulta en un 40%.

Lo mismo ocurre en la Figura 44, con la diferencia de que además se observa un pico en torno a los 88 °C, característico de las sepiolitas y que se asocia con el agua adsorbida más superficial.

Sin embargo, en el caso de las vermiculitas (Figura 43 y Figura 45) los picos registrados corresponden únicamente al rejuvenecedor, por lo que el porcentaje total de pérdida de masa indica la cantidad de rejuvenecedor real adsorbida en los poros de las vermiculitas.

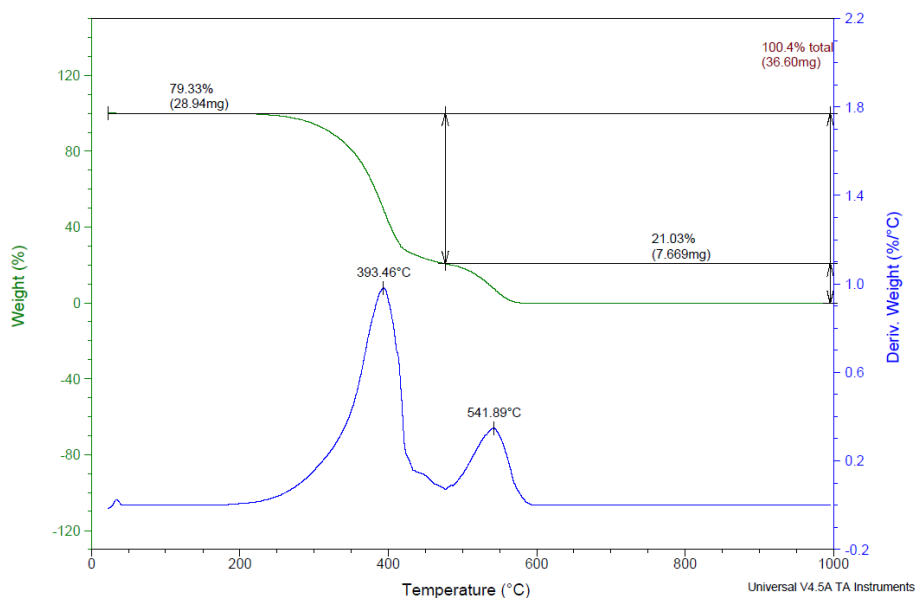


Figura 46. Curva TGA del rejuvenecedor

La curva TGA del rejuvenecedor indica, además, que es estable térmicamente hasta temperaturas de más de 300 °C, lo que garantiza que se mantengan sus propiedades originales durante el proceso de fabricación de mezclas bituminosas en caliente. A partir de esta temperatura el rejuvenecedor empieza a descomponerse, mostrando dos caídas importantes de peso hasta su descomposición total, la primera, del 79,33% a 390 °C y la segunda, del 36,60% restante a los 542 °C.

En paralelo, y a efectos de comparación, se realizaron ensayos de calcinación en mufla, siguiendo el mismo procedimiento de ensayo que el empleado con la balanza termogravimétrica, pero analizando cantidades de muestra mayores. Los resultados promedio de los ensayos realizados sobre muestras en triplicado se muestran en la Tabla 32, tanto para el rejuvenecedor puro como en emulsión.

3. Resultados y discusión

En este caso los resultados son similares a los extraídos anteriormente con la balanza termogravimétrica, las vermiculitas ofrecen una mayor capacidad de adsorción, resultando en un 78% frente al 40% de las sepiolitas cuando se emplea rejuvenecedor puro. Si se usa rejuvenecedor en emulsión, la capacidad de impregnación se ve reducida. En particular, ésta disminuye un 12% para el caso de las vermiculitas y un 25% para el de las sepiolitas.

Tabla 32. Ensayos de calcinación de cápsulas con rejuvenecedor puro y en emulsión

Tipo de árido poroso	Capacidad de impregnación (%)	Promedio capacidad de impregnación (%)
Sepiolitas rejuvenecedor puro	40,05	40,19
	40,11	
	40,42	
Vermiculitas rejuvenecedor puro	77,94	78,04
	78,16	
	78,00	
Sepiolitas rejuvenecedor emulsión	30,31	30,0
	29,51	
	30,04	
Vermiculitas rejuvenecedor emulsión	68,76	68,5
	68,40	
	68,33	

La Figura 47 muestra de forma combinada, en una misma gráfica, los porcentajes medios de impregnación de las cápsulas de vermiculitas y sepiolitas utilizando rejuvenecedor en los dos formatos (puro y en emulsión), donde de nuevo se ve el efecto del rejuvenecedor en emulsión frente al puro. Es por ello por lo que se decide continuar el estudio únicamente con las cápsulas con rejuvenecedor puro.

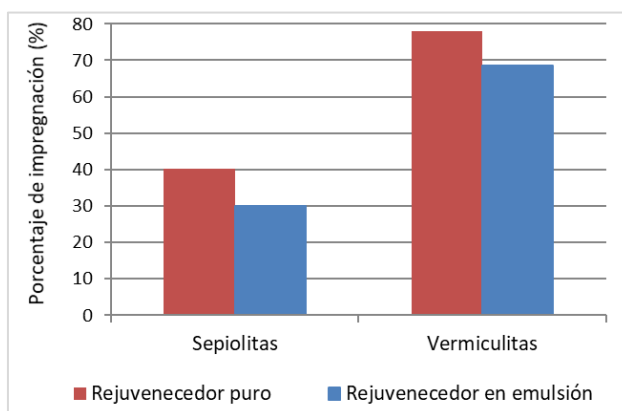


Figura 47. Comparativa del porcentaje de impregnación: rejuvenecedor puro frente rejuvenecedor en emulsión

3. Resultados y discusión

3.2.2. Espectroscopía de infrarrojos y difusión del rejuvenecedor en la matriz de betún.

Se empleó la espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier con reflexión total atenuada (FTIR-ATR), con dos objetivos: primero, evaluar los posibles cambios químicos en el rejuvenecedor debido al proceso de encapsulación y posterior secado y, segundo, evaluar el grado de difusión del agente rejuvenecedor adsorbido en las cápsulas.

Para la consecución del primer objetivo fue necesario recuperar el rejuvenecedor que había quedado embebido en los poros de los sustratos porosos. Para ello las cápsulas se molieron para homogeneizarlas y se sumergieron en diclorometano. Se agitó vigorosamente la muestra durante unas horas en un vial cerrado, se filtró para eliminar el sólido en suspensión y finalmente se evaporó el diclorometano. El residuo obtenido, esto es el rejuvenecedor, se caracterizó por espectroscopía infrarroja (modo ATR), evaluando el grado de oxidación a partir de la formación de carbonilos y sulfóxidos.

Los resultados de los índices carbonilo (ICO) y sulfóxido (ISO) de las muestras analizadas se presentan en la Tabla 33, donde se incluye, además, el rejuvenecedor fresco (sin tratar) como referencia.

Tabla 33. Índices de carbonilo (ICO) y sulfóxido (ISO)

	ICO	ISO
Rejuvenecedor fresco (referencia)	0,000	0,007
Rejuvenecedor recuperado de sepiolitas	0,000	0,001
Rejuvenecedor recuperado de vermiculitas	0,036	0,006

Estos resultados muestran una ligera oxidación en el rejuvenecedor recuperado de las cápsulas, siendo más acusado para el caso de las vermiculitas. Esto se debe al proceso de preparación de las cápsulas, sobre todo al proceso de secado, que necesita de más tiempo a temperatura para conseguir cápsulas de vermiculitas sueltas.

El procedimiento llevado a cabo para la consecución del segundo objetivo fue el que se describe a continuación. Sobre el cristal de diamante del ATR se depositó una capa de betún, sobre la que se añadió la cápsula. Se mantuvo constante a una temperatura de 100 °C, utilizando una placa calorifugable y se aplicó un dardo de nitrógeno para evitar la oxidación de la muestra durante el experimento. Se seleccionó esta temperatura considerando que la difusión es un proceso lento que puede acelerarse con temperatura.

3. Resultados y discusión

Conforme va llegando el rejuvenecedor al cristal del ATR, se va viendo modificado el espectro infrarrojo del betún hasta la difusión total que es cuando el espectro infrarrojo de la disolución betún-rejuvenecedor no varía más.

Los coeficientes de difusión para los grupos funcionales identificados a partir de los ensayos de espectroscopía infrarroja se presentan en la Figura 48 y Figura 49.

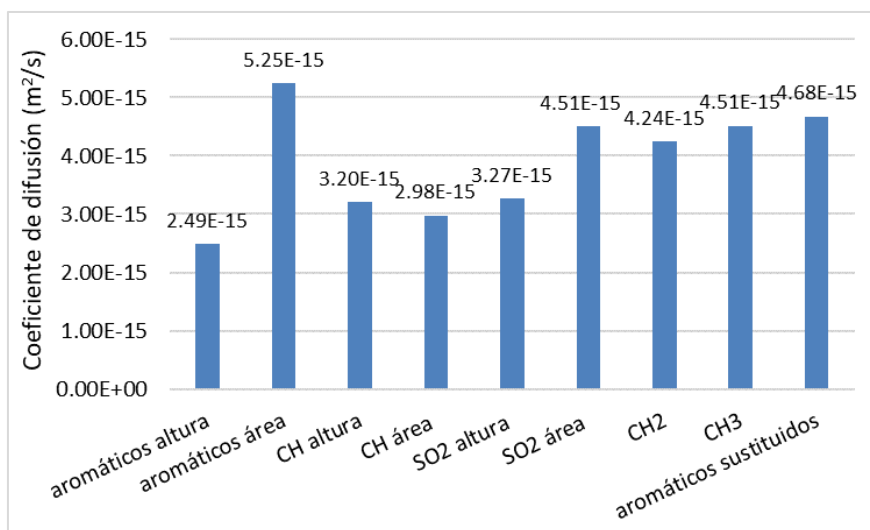


Figura 48. Coeficientes de difusión del rejuvenecedor embebido en sepiolitas en el betún.

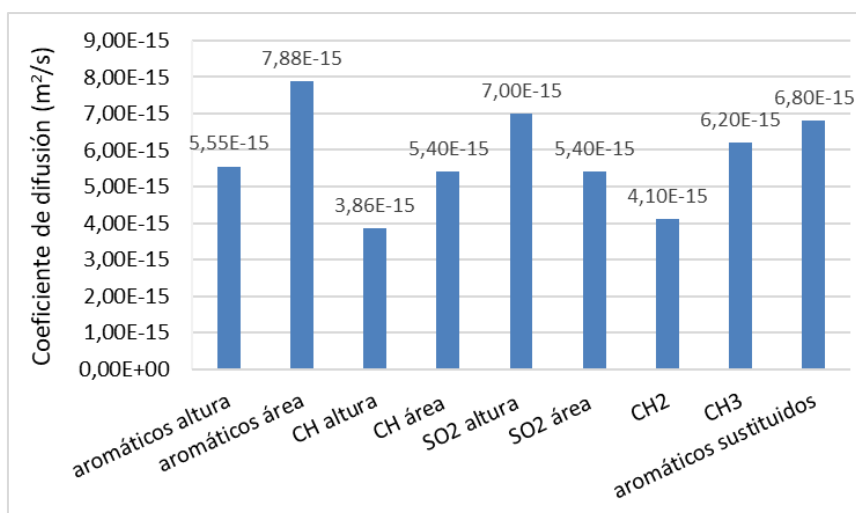


Figura 49. Coeficientes de difusión del rejuvenecedor embebido en vermiculitas en el betún.

3. Resultados y discusión

De todos ellos se toman como referencia las bandas de adsorción correspondiente al CH_2 y SO_2 , ya que son los grupos funcionales que difunden más rápido (CH_2) y más lento (SO_2). Teniendo en cuenta que, a mayor coeficiente de difusión, mayor es la velocidad de difusión, los resultados muestran que el rejuvenecedor adsorbido en las sepiolitas se difunde a una velocidad ligeramente menor que el de las vermiculitas.

Este ensayo, aunque a priori es un buen indicador cualitativo del proceso de difusión, el tamaño de las cápsulas disminuye la superficie de contacto efectiva cápsula-betún y en ocasiones se observó que el sustrato no embebe el betún, por lo que el proceso de difusión se dificulta.

También se observó que las cápsulas que contienen rejuvenecedor funcionaban como una especie de esponja, adsorbiendo la película de betún con la que estaba en contacto (Figura 50). Esto podría indicar que la presencia de cápsulas podría llegar a influir de alguna manera con el procedimiento habitual seguido para evaluar la difusión entre dos fluidos mediante técnicas FTIR-ATR.



Figura 50. Detalle del aspecto del grado de difusión antes (izda.) y después (dcha.) del ensayo

3.2.3. Propiedades mecánicas de la mezcla bituminosa incorporando cápsulas con rejuvenecedor.

Una vez definida la fórmula de trabajo de la mezcla BBTM11B, se procedió a la caracterización de las diferentes mezclas, determinando sus propiedades volumétricas y evaluando posteriormente las propiedades mecánicas, atendiendo a los ensayos de sensibilidad al agua y pista. Los resultados se analizaron estadísticamente utilizando el software Minitab para determinar si las diferencias eran significativas.

La medida de las propiedades volumétricas incluyó la determinación de la densidad aparente (UNE-EN 12697-6) y el contenido de huecos (UNE-EN 12697-8), cuyos resultados se resumen en la Figura 51 y Figura 52, respectivamente.

3. Resultados y discusión

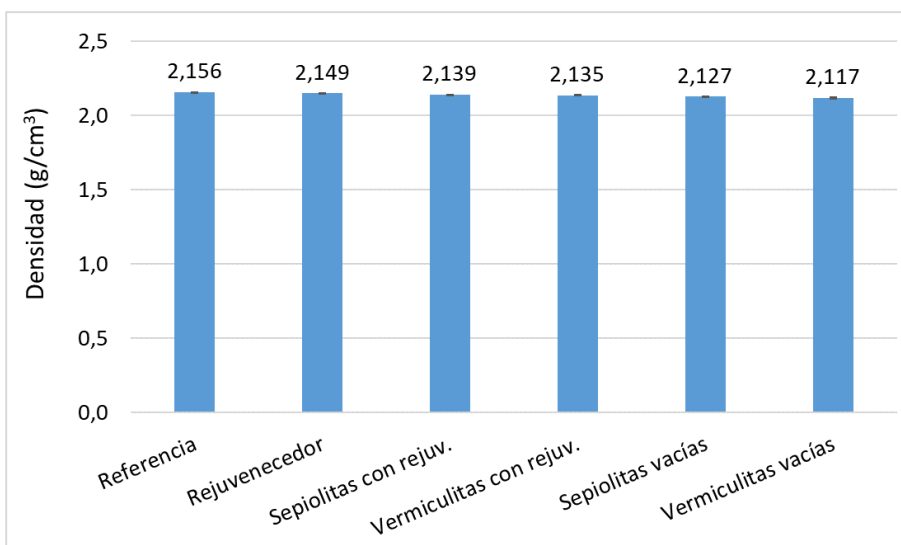


Figura 51. Densidades de las mezclas BBTM11B

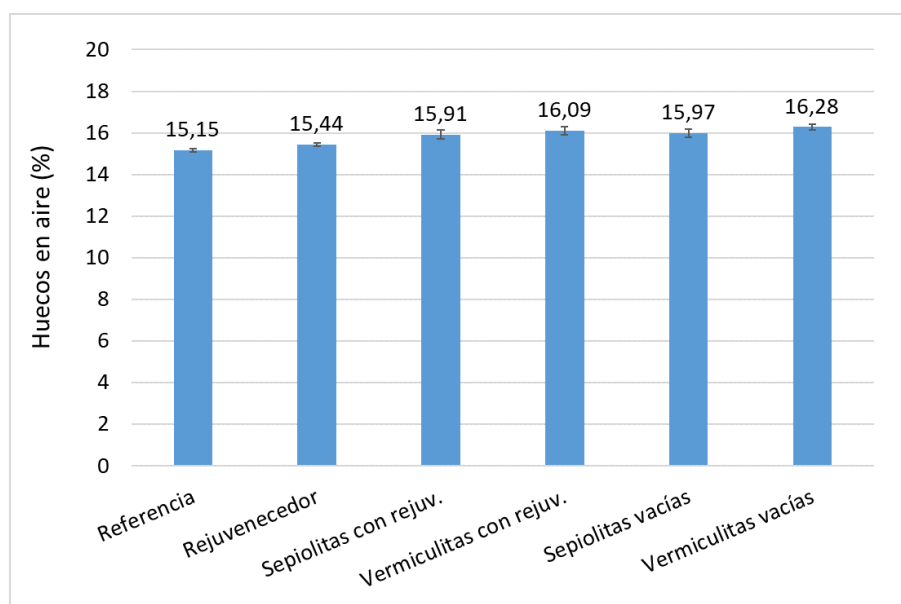


Figura 52. Huecos en aire de las mezclas BBTM11B

En las mezclas con cápsulas, tanto vacías como con rejuvenecedor, se observa una disminución de la densidad y un aumento en los huecos, debido a la baja densidad de los áridos porosos. Esta diferencia es menor en el caso de las mezclas con rejuvenecedor, ya que los poros están ocupados con el agente rejuvenecedor. A pesar de que los resultados son estadísticamente diferentes (Tabla 34), todas las mezclas cumplen con las especificaciones para los huecos (12-18%, Artículo 543 PG3).

3. Resultados y discusión

Tabla 34. Nivel de significación para el contenido en huecos de las mezclas BBTM11B

	p-valor
Rejuvenecedor	0,005
Sepiolitas con rejuvenecedor	0,005
Vermiculitas con rejuvenecedor	0,005
Sepiolitas vacías	0,005
Vermiculitas vacías	0,005

Los resultados de sensibilidad al agua, medidos a partir de la resistencia a tracción indirecta (ITS) en 4 probetas en seco y otras 4 sumergidas en agua, se muestran en la Figura 53 y Figura 54, cuyos valores indican que las mezclas con cápsulas cumplen con los valores mínimos de 90% exigidos por normativa para capa de rodadura.

Tal y como se observa en estas figuras los resultados son muy similares para todas las mezclas investigadas, a excepción de la mezcla que incluye rejuvenecedor directamente incorporado sobre el betún (sin encapsular), cuya resistencia conservada es más alta, aunque a costa de reducir los valores de tracción indirecta. Estos resultados son los que cabría esperar, pues esta mezcla parte de un contenido de ligante mayor (betún y rejuvenecedor), lo que favorece su comportamiento frente al agua. La reducción de la resistencia a tracción indirecta puede venir dada por el reblandecimiento del betún por parte del rejuvenecedor y el bajo porcentaje de filler frente a la cantidad de ligante.

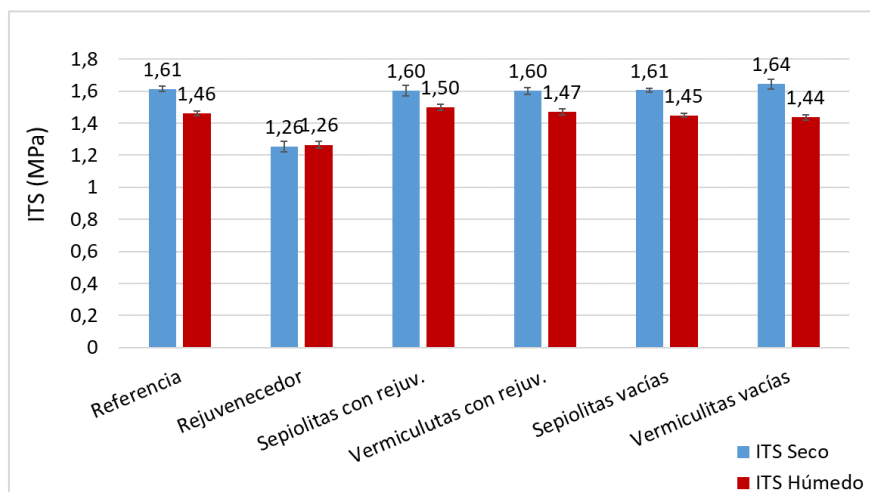


Figura 53. Resistencia a tracción indirecta (seco y húmedo) de las mezclas BBTM11B.

3. Resultados y discusión

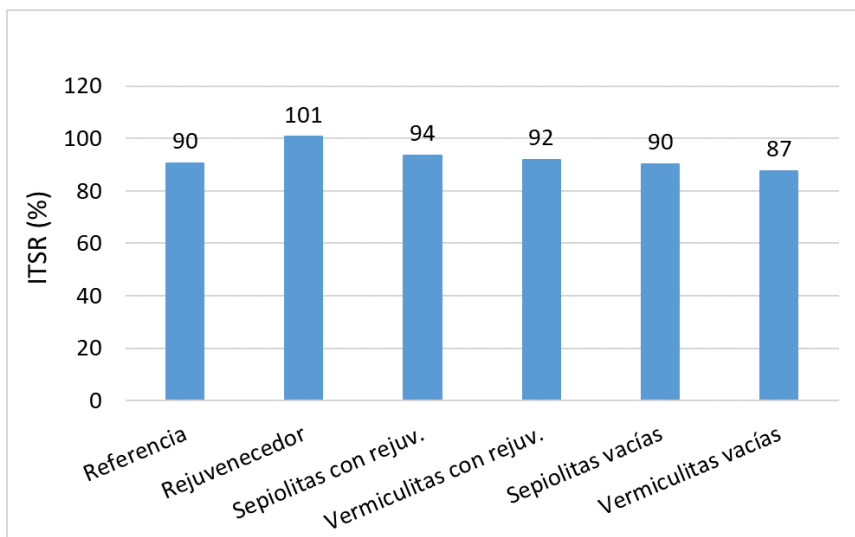


Figura 54. Resistencia conservada a tracción indirecta de las mezclas BBTM11B.

Analizando en particular la Figura 53, la cohesión de las mezclas con cápsulas con rejuvenecedor sumergidas en agua es ligeramente mayor que la de la mezcla de referencia. De hecho, la única mezcla cuya diferencia resultó estadísticamente significativa fue la de cápsulas de sepiolitas, mostrando la mayor resistencia (Tabla 35).

Si comparamos los valores de la resistencia conservada (ITSR) de las vermiculitas y sepiolitas con rejuvenecedor y sin él (vacías), se observa una pequeña mejora en la cohesión del ligante-árido en la presencia de agua (Figura 54).

Estos resultados indican que la resistencia al agua de estas mezclas no se ve comprometida por la incorporación de cápsulas con rejuvenecedor, ya que ofrecen valores de sensibilidad al agua comparables o mejores que los de la mezcla referencia

Tabla 35. Nivel de significación del ensayo de sensibilidad al agua de las mezclas BBTM11B comparadas con la referencia

	p-valor	
	ITS _{Seco}	ITS _{Húmedo}
Rejuvenecedor	0,000	0,000
Sepiolitas con rejuvenecedor	0,538	0,022
Vermiculitas con rejuvenecedor	0,421	0,353
Sepiolitas vacías	0,442	0,206
Vermiculitas vacías	0,146	0,074

3. Resultados y discusión

Los resultados promedios del ensayo de pista medidos a partir de la pendiente de deformación en pista (WTS_{AIRE}) para dos probetas se muestran en la Figura 55.

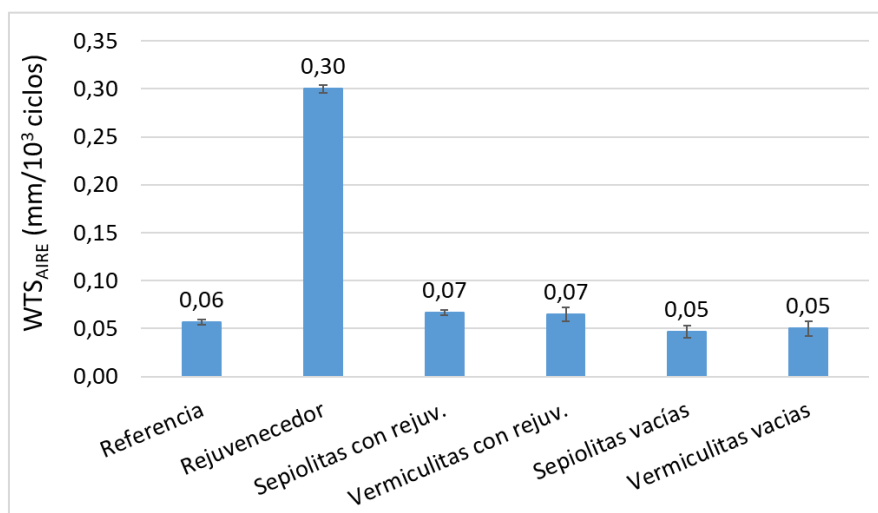


Figura 55. Valores de pista de las mezclas BBTM11B

De todos ellos destaca el valor de la mezcla con rejuvenecedor adicionado directamente a la mezcla, que ofrece el valor más alto y, por tanto, es la mezcla más susceptible a las deformaciones plásticas. Este resultado tiene sentido, ya que el rejuvenecedor tiene un impacto directo sobre la rigidez del betón virgen, resultando en mezclas más deformables. Por el contrario, las mezclas con cápsulas con el agente rejuvenecedor ofrecen valores de pista similares a los de la mezcla de referencia, lo que significa que el rejuvenecedor no se ha liberado prematuramente durante el proceso de fabricación y compactación de las mezclas bituminosas. Estos resultados confirman el valor añadido de incluir el rejuvenecedor encapsulado.

También se observa una mejora en el comportamiento de las mezclas con sepiolitas y vermiculitas vacías respecto a los valores de éstas, pero conteniendo rejuvenecedor. Esto podría deberse a la película de rejuvenecedor que queda recubriendo la cápsula, pues si se hubieran roto las cápsulas el impacto hubiera sido mayor. En cualquier caso, la Tabla 36 muestra que únicamente la mezcla con rejuvenecedor directamente añadido es estadísticamente diferente, tal y como cabría esperar, cumpliendo el resto de las mezclas con los valores permitidos en normativa (Artículo 543 PG3).

3. Resultados y discusión

Tabla 36. Nivel de significación del ensayo de pista de las mezclas BBTM11B

	p-valor
Rejuvenecedor	0,000
Sepiolitas con rejuvenecedor	0,004
Vermiculitas con rejuvenecedor	0,124
Sepiolitas vacías	0,066
Vermiculitas vacías	0,157

En base a estos resultados, se puede concluir que la adición de estas cápsulas con agente rejuvenecedor no compromete las propiedades mecánicas de las mezclas bituminosas. Además, se confirma que estas cápsulas son capaces de resistir el proceso de mezclado y fabricación de las mezclas.

3.2.4. Estudio del grado de envejecimiento de las mezclas bituminosas

Uno de los mayores esfuerzos dedicados en esta investigación ha consistido en definir protocolos de envejecimiento en mezclas bituminosas que permitan evaluar si se produce una difusión del aditivo rejuvenecedor desde la cápsula hacia la propia mezcla para posteriormente evaluar sus propiedades. Estos ensayos de envejecimiento se han simulado en laboratorio, sometiendo a la mezcla, bien suelta o compactada, a un calentamiento en horno con condiciones de temperatura y tiempo controladas, tal y como se describe de la Tabla 15 a la Tabla 17.

Los ensayos se han realizado en mezclas fabricadas con rejuvenecedor, tanto añadido directamente a la mezcla durante su fabricación, así como en forma de cápsulas, y con la mezcla de referencia.

3.2.4.1. Ensayos de envejecimiento de las mezclas bituminosas mediante el protocolo SHRP Y RILEM.

El módulo de rigidez a tracción indirecta se evaluó a 20 °C en mezclas si envejecer y envejecidas siguiendo los protocolos de envejecimiento SHRP y RILEM (Tabla 15). Estos protocolos constan de un envejecimiento a corto plazo seguido de un envejecimiento a largo plazo. La diferencia entre ambos procedimientos radica en el envejecimiento a largo plazo, en el cual la mezcla se compacta y se mantiene en horno durante 5 días a 85 °C para el método SHRP, mientras que para el RILEM la mezcla suelta se mantiene en horno durante 9 días a 85 °C. El envejecimiento a corto plazo es igual en ambos casos, la mezcla suelta se acondiciona en horno a 135 °C durante 4 horas.

Los resultados de rigidez se resumen en la Figura 56 para el envejecimiento SHRP y en la Figura 57 para el envejecimiento RILEM.

3. Resultados y discusión

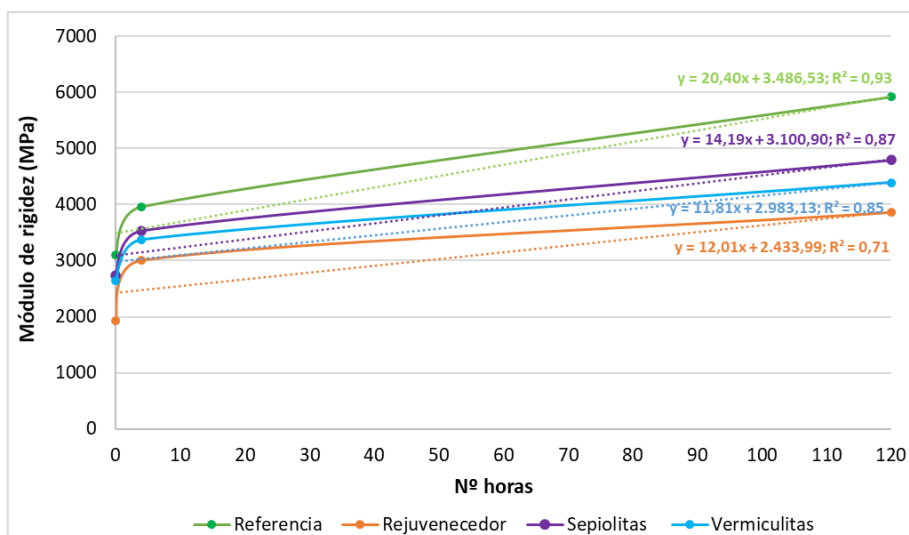


Figura 56. Evolución de los módulos en probetas BBTM11B sin envejecer y envejecidas por el procedimiento SHRP

En la Figura 56 se observa cómo aumenta el módulo a medida que ocurre el envejecimiento, ofreciendo los valores de módulos más altos la mezcla de referencia y los menores la mezcla con rejuvenecedor. De hecho, el módulo para la mezcla con rejuvenecedor tras el envejecimiento a largo plazo es del mismo orden que el de la mezcla de referencia envejecida a corto.

Se observa también un buen comportamiento de las cápsulas con rejuvenecedor frente al envejecimiento, situándose las curvas entre aquellas que corresponden a la mezcla de referencia y la de rejuvenecedor. Si bien para una correcta interpretación de los datos resulta necesario comparar las pendientes de las rectas obtenidas al representar el módulo sin envejecer ($t=0$ horas) frente al envejecimiento largo plazo ($t=120$ horas). De estas pendientes se confirma que la mezcla de referencia es la que presenta el envejecimiento más severo, a la que la sigue la mezcla con sepiolitas, después la mezcla con vermiculitas y, por último, la de rejuvenecedor directamente añadido a la mezcla.

Esto valida el papel del rejuvenecedor, pues las probetas con cápsulas presentan menores pendientes que la de la mezcla de referencia, lo que lleva a pensar que parte del rejuvenecedor ha actuado, lo que se traduce en una menor rigidización de la mezcla y un aumento de la durabilidad.

Por otra parte, atendiendo a los valores de los módulos de las mezclas sin envejecer ($t=0$ horas), se observa cómo los módulos para las mezclas con cápsulas incorporadas son ligeramente menores que los de la mezcla de referencia; sin embargo, no llegan a equipararse con los de la mezcla con rejuvenecedor. Esto puede deberse, por una parte, al rejuvenecedor que

3. Resultados y discusión

queda recubriendo la cápsula y por otra, a que alguna de las cápsulas se hubiera roto durante la ejecución del ensayo.

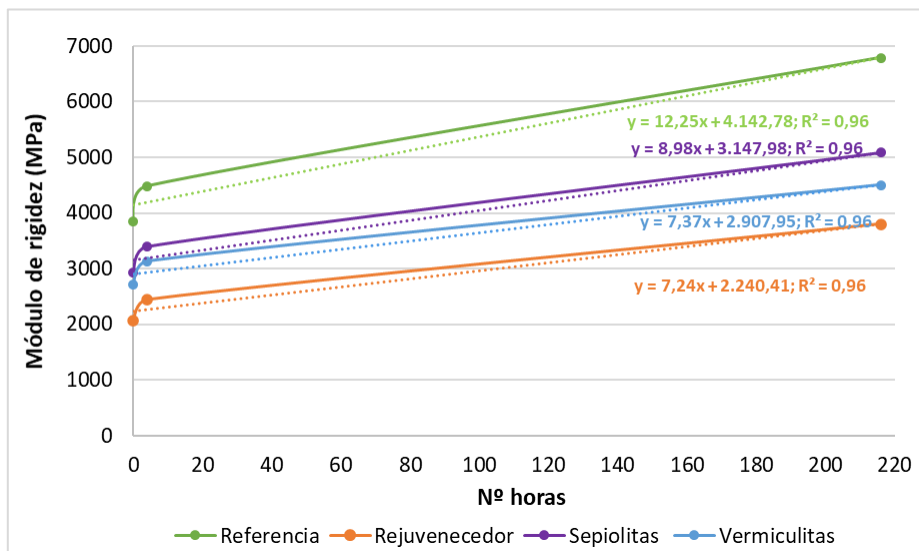


Figura 57. Evolución de los módulos en probetas BBTM11B sin envejecer y envejecidas por el procedimiento RILEM

Similares conclusiones se observan cuando analizamos la Figura 57, siendo el efecto del rejuvenecedor todavía más acusado, pues su módulo de rigidez tras el envejecimiento a largo plazo es comparable con el obtenido para la mezcla de referencia sin envejecer.

Se observa también que las curvas para las mezclas con cápsulas se sitúan entre las del rejuvenecedor y la mezcla de referencia, encontrándose más cercanas a las de la mezcla con rejuvenecedor. Del mismo, las pendientes de las rectas con cápsulas son menores que las de la mezcla de referencia, pero no llegan a equipararse con las de la mezcla con rejuvenecedor, lo que confirma la ventaja de encapsular el rejuvenecedor.

Por otra parte, si consideramos el índice de envejecimiento como la relación entre el módulo envejecido largo plazo y sin envejecer (Figura 58), se observa que la mezcla con rejuvenecedor directamente añadido a la mezcla, seguida de la mezcla de referencia, son las más afectadas por el envejecimiento. Por el contrario, las que menos, son las mezclas con cápsulas y de entre éstas, son las vermiculitas las que muestran el menor envejecimiento. A la misma conclusión se llega si se toman los datos obtenidos del protocolo de envejecimiento RILEM.

De estos valores resalta el comportamiento del rejuvenecedor directamente añadido al ligante, pues presenta un índice de envejecimiento superior a cuando está encapsulado. Esto se debe a su mayor exposición en la mezcla,

3. Resultados y discusión

frente al rejuvenecedor encapsulado, el cual está protegido por el árido poroso. Esto hace que el rejuvenecedor directamente añadido a la mezcla se vea más afectado por el calor o la oxidación y, por tanto, su efectividad puede verse reducida antes. Estos resultados ponen de manifiesto una vez más del beneficio de encapsular el rejuvenecedor.

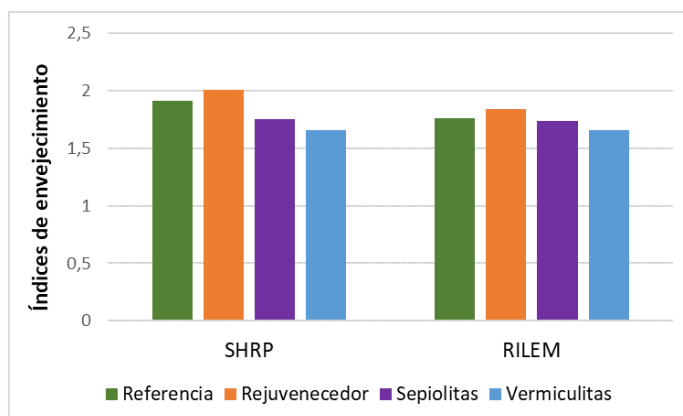


Figura 58. Índices de envejecimiento por los protocolos SHRP y RILEM

3.2.4.2. Ensayos de envejecimiento de las mezclas bituminosas mediante un procedimiento propio.

El módulo de rigidez se evaluó a 20 °C en mezclas envejecidas siguiendo el protocolo estandarizado SRHP para el corto plazo; sin embargo, para el envejecimiento a largo se definió un método propio, que consistió en un acondicionamiento de las probetas compactadas a 50 °C hasta 90 días, tomando muestras a periodos intermedios para su análisis (Tabla 16).

La evolución de los módulos de rigidez sobre las probetas fabricadas previamente envejecidas a corto plazo se muestra en la Figura 59, junto con la línea de tendencia logarítmica.

Se observa cómo las mezclas fabricadas con cápsulas presentan valores de módulo de rigidez inferiores a la mezcla de referencia, lo que podría indicar la actuación del agente rejuvenecedor con el tiempo por la disminución del valor del módulo. Es más, se observa cómo las cápsulas de vermiculitas presentan un comportamiento más próximo a la mezcla fabricada con el aditivo rejuvenecedor incorporado directamente al ligante. Sin embargo, a tiempos iniciales estas mezclas ofrecen un módulo ligeramente superior al de la mezcla con rejuvenecedor y un comportamiento, en cuanto a propiedades mecánicas, semejantes al de la mezcla de referencia, tal y como se ha visto en el apartado anterior 3.2.3.

La diferencia observada en el comportamiento de las dos cápsulas sugiere que se podría seleccionar una u otra en función del ligante que se emplee o incluso

3. Resultados y discusión

en el caso de emplear material reciclado en diferentes cantidades, valorar la posibilidad de emplear un tipo de cápsula u otra para conseguir el rejuvenecimiento de la mezcla en mayor o menor grado.

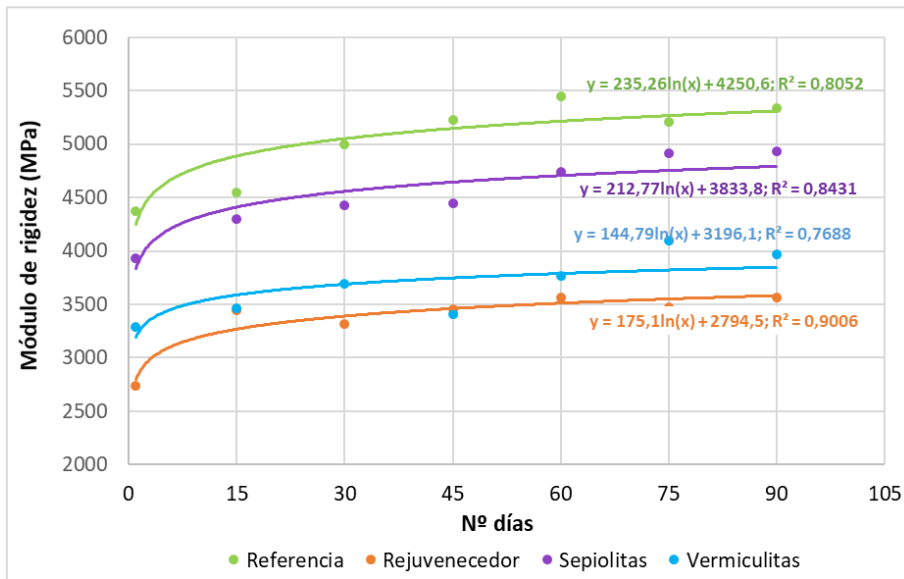


Figura 59. Evolución de los módulos en probetas BBTM11B envejecidas a largo plazo a 50 °C

Con objeto de valorar la efectividad del rejuvenecedor a largo plazo, tras un envejecimiento a 90 días, en la Figura 60 se muestran los índices de envejecimiento de las mezclas investigadas. De nuevo, se observa cómo las mezclas con cápsulas incorporadas presentan el menor envejecimiento, lo que confirma el beneficio de añadir el rejuvenecedor en forma de cápsulas para compensar el envejecimiento y alargar la vida útil de las carreteras.

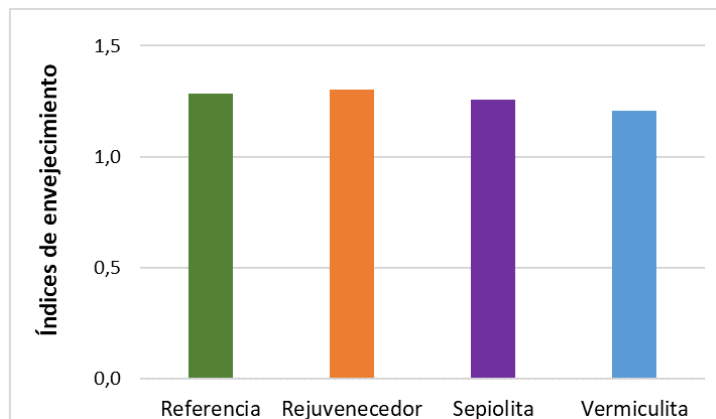


Figura 60. Índices de envejecimiento tras un envejecimiento a 50 °C

3. Resultados y discusión

Para completar el estudio, sobre las mismas probetas fabricadas para el ensayo de módulos, se extrajo el ligante y se determinó la penetración (UNE-EN 1426) y punto de reblandecimiento Anillo-Bola (UNE-EN 1427), tal y como se muestra en la Figura 61 para la penetración y en la Figura 62 para el punto de reblandecimiento anillo-bola.

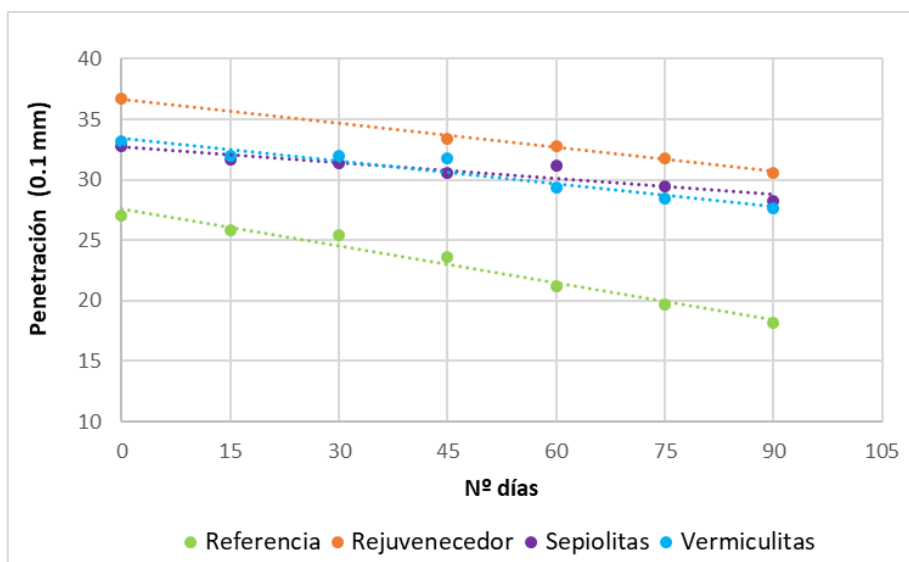


Figura 61. Evolución de la penetración del betún recuperado de las mezclas bituminosas envejecidas a largo plazo

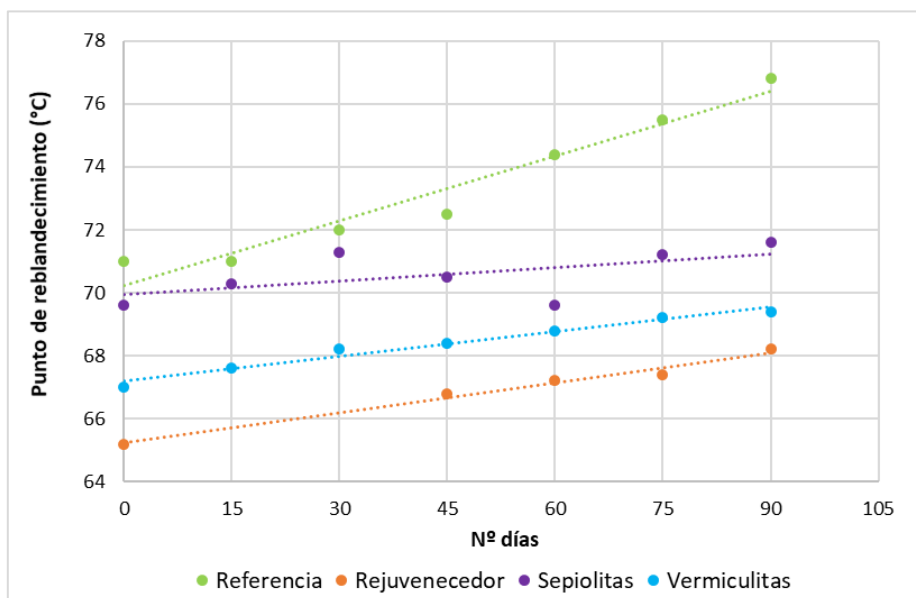


Figura 62. Evolución del punto de reblandecimiento del betún recuperado de las mezclas bituminosas envejecidas a largo plazo

3. Resultados y discusión

De las gráficas anteriores se puede observar una tendencia similar a la observada en el ensayo de módulos, cuyos valores de penetración y punto de reblandecimiento van disminuyendo a medida que se produce el envejecimiento, pero en menor medida que los obtenidos para la mezcla de referencia y, a su vez, éstos se van aproximando a los de la mezcla con agente rejuvenecedor directamente incorporado, siendo este efecto más acusado para las cápsulas de vermiculitas (Figura 62). Esto parece indicar que las cápsulas de vermiculitas son capaces de liberar el rejuvenecedor más fácilmente que las de sepiolitas, lo que se confirma por las conclusiones obtenidas de los ensayos de difusión por espectroscopía infrarroja (FTIR-ATR), que revelaron que las cápsulas de vermiculitas difundían más rápido que las sepiolitas.

El efecto de estas dos propiedades con el envejecimiento se puede medir a partir del índice de envejecimiento, definido como la relación entre los valores de estas propiedades de los ligantes envejecidos a largo plazo y las envejecidas a corto. Los resultados se presentan en la Tabla 37.

Tabla 37. Índices de envejecimiento tras un envejecimiento a 50 °C

Parámetro	Referencia	Rejuvenecedor	Sepiolitas	Vermiculitas
Penetración	0,67	0,83	0,86	0,83
Anillo-Bola	1,08	1,05	1,03	1,04

Cuanto más se aproximen los valores a 1 menor es el envejecimiento, así vemos que la mezcla más afectada por el envejecimiento es la de referencia, seguida de la mezcla con rejuvenecedor y por último la de las cápsulas, mostrando las cápsulas de sepiolitas el menor nivel de envejecimiento.

3.2.4.3. Ensayos de envejecimiento de las mezclas bituminosas mediante el protocolo RILEM extendido.

Las mezclas se sometieron a un ensayo de envejecimiento acelerado en laboratorio siguiendo la metodología de la RILEM, pero con algunas modificaciones (Tabla 17). Por una parte, se evaluó el efecto del envejecimiento a periodos inferiores, acondicionando las muestras a 85 °C durante 2, 5 y 7 días. Y por otra, se realizó un envejecimiento más prolongado, dejando la mezcla suelta en estufa a 85 °C durante 19 días.

Las muestras envejecidas a diferentes tiempos, incluyendo el corto plazo (4 h a 135 °C), se compactaron para analizar la evolución de los módulos de rigidez a tracción indirecta y la resistencia a la fisuración a 20 °C.

3. Resultados y discusión

– Módulos de rigidez a tracción indirecta

Los valores medios de los módulos de rigidez por variable analizada se muestran en la Figura 63, donde en todos los casos se observa un aumento del módulo a medida que avanza el envejecimiento, tal y como cabría esperar.

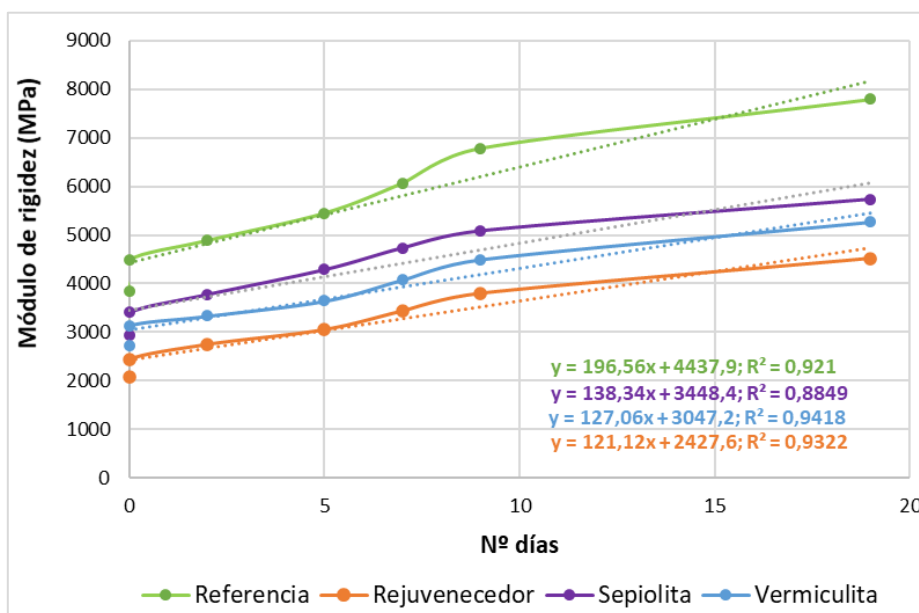


Figura 63. Valores medios de módulos de rigidez de la mezcla BBTM 11B (Método RILEM)

De todas las mezclas analizadas, la muestra con rejuvenecedor añadido directamente al betón es la que menor módulo presenta en todos los escenarios analizados. Sin embargo, su módulo para la muestra sin envejecer es más bajo del que cabría esperar para este tipo de mezclas, que suele estar en el rango de 2500-3250 MPa [108], lo que resulta en una mezcla más blanda y, en consecuencia, más deformable.

También se observa que un envejecimiento de 19 días no es despreciable, aunque menos significativo que de 0 a 9 días, resultando en un aumento de la rigidez del 14% para la mezcla de referencia y del 29% para las muestras con rejuvenecedor, en comparación con las mismas envejecidas a 9 días.

Analizando la tendencia de las mezclas con rejuvenecedor añadido en forma de cápsulas, se observa que ofrecen valores de módulo más bajos que la mezcla de referencia, pero mayores que las que tienen rejuvenecedor añadido directamente a la mezcla. Esto sugiere que el rejuvenecedor ha difundido de las cápsulas, quedando todavía parte de este retenido en ellas, pues a mismas cantidades de rejuvenecedor añadido en la mezcla los módulos tras el

3. Resultados y discusión

envejecimiento a largo plazo no llegan a equiparse con los ofrecidos para las mezclas con rejuvenecedor añadido a tiempo 0.

Si comparamos la evolución de los módulos para las mezclas con cápsulas de sepiolitas y vermiculitas, se ve cómo estas últimas se aproximan más a los módulos que presentan la mezcla con rejuvenecedor tras los diferentes periodos de envejecimiento, sobre todo, tras el envejecimiento a largo plazo (9 y 19 días).

Estas conclusiones se confirman al analizar el índice de envejecimiento (Figura 64). Se incluyen únicamente los valores de las muestras envejecidas a 9 días, pues es el tiempo que establece el protocolo de la Rilem como representativo para un envejecimiento a largo plazo, así como los resultados de los índices de envejecimiento tras un envejecimiento de las muestras a 19 días, por representar un envejecimiento a muy largo plazo.

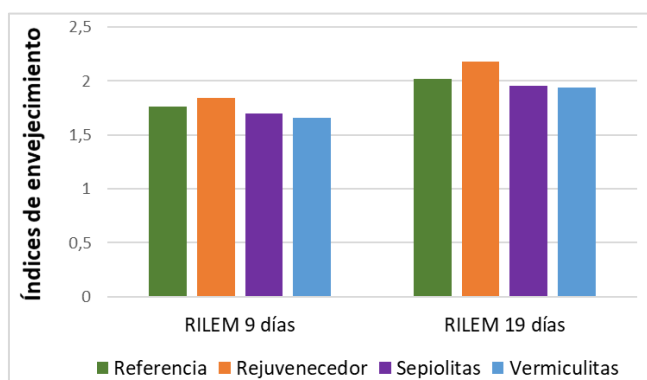


Figura 64. Índices de envejecimiento tras el procedimiento de envejecimiento RILEM: 9 días y 19 días.

Vemos que en todos los escenarios analizados (9 días y 19 días), este valor para las cápsulas es igual o menor que el de la mezcla de referencia, llegando incluso a ser más bajo que el de la mezcla con rejuvenecedor añadido directamente en el betún durante la preparación de la mezcla, siendo estas diferencias más notables para un envejecimiento más prolongado (19 días). Esto indica un mejor comportamiento de las cápsulas frente al envejecimiento.

– Resistencia a la fisuración mediante el ensayo Fénix

La resistencia a la fisuración sobre las mezclas fabricadas se evaluó mediante el ensayo Fénix, las cuales fueron previamente envejecidas en las mismas condiciones (Tabla 17), comparando los resultados con los obtenidos sobre la misma mezcla no envejecida.

A continuación, se recogen las curvas tensión-desplazamiento representativas para cada una de las variables de ensayo consideradas (Figura 65), en la que

3. Resultados y discusión

se puede observar la evolución de la tensión a lo largo del ensayo Fénix (ensayo de tracción directa), lo cual indica cómo se comporta el material frente a fisuración. Curvas con una pendiente inicial muy alta, picos altos y caídas bruscas, una vez se ha alcanzado la máxima tensión que la mezcla es capaz de soportar, indican que la mezcla tiene un comportamiento frágil. Cuando la tensión máxima, así como la pendiente al inicio de la curva es más baja, siendo la caída de la zona post-pico más suave, la mezcla muestra un comportamiento más dúctil

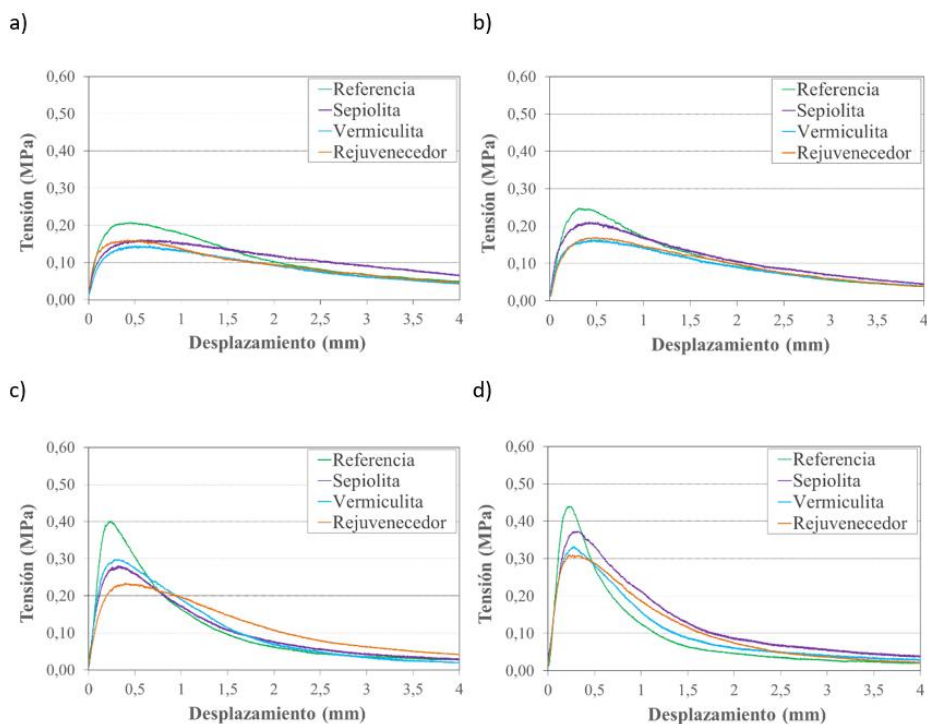


Figura 65. Curvas tensión-desplazamiento obtenidas a partir del ensayo Fénix. Mezcla BBTM11B a) sin envejecer, b) corto plazo, c) largo plazo (9 días) y d) 19 días

Así, en los gráficos de la Figura 65 puede observarse que a medida que el envejecimiento es más severo, las curvas tensión-desplazamiento presentan una mayor pendiente inicial, alcanzando una mayor carga pico, que disminuye de forma más rápida en la parte post-pico de la curva, poniendo de manifiesto la rigidización y fragilización que causa el envejecimiento en cualquiera de las mezclas ensayadas.

Por otra parte, para cada nivel de envejecimiento, la mezcla de referencia siempre presenta mayor pendiente inicial y mayor carga pico que las mezclas con rejuvenecedor, y entre éstas, la mezcla con rejuvenecedor añadido directamente es la que suele tener la menor pendiente inicial y la menor carga

3. Resultados y discusión

pico, quedando las curvas de las mezclas con cápsulas en una posición intermedia entre ambas, ofreciendo las vermiculitas un comportamiento similar al de la mezcla con rejuvenecedor. Esta simple observación de las curvas proporciona una primera valoración cualitativa del efecto tanto del envejecimiento como de la forma en que se incorpora el rejuvenecedor a la mezcla.

A partir de las curvas obtenidas para cada una de las probetas ensayadas, se determinan los valores medios de los diferentes parámetros del ensayo Fénix, que se recogen en la Tabla 38.

Tabla 38. Parámetros del ensayo Fénix.

Muestra y nivel de envejecimiento		RT (MPa)	IRT (MPa/mm)	G _D (J/m ²)	IT (mN)	D _{50pm} (mm)	DT (mm)
Referencia	Sin envejecer	0.22	1.5	463	771	2.25	1.82
	Corto	0.24	1.7	475	626	1.80	1.42
	2 días	0.35	2.3	456	300	1.00	0.72
	5 días	0.39	2.5	504	358	1.06	0.77
	7 días	0.37	2.2	486	335	1.07	0.75
	9 días	0.40	2.5	390	180	0.76	0.51
	19 días	0.44	3.1	346	125	0.63	0.40
Rejuvenecedor	Sin envejecer	0.13	0.8	351	858	3.53	2.70
	Corto	0.15	0.9	351	637	2.53	2.02
	2 días	0.19	1.0	453	733	2.50	1.92
	5 días	0.20	1.3	381	540	1.86	1.39
	7 días	0.21	1.3	480	677	2.16	1.67
	9 días	0.23	1.3	417	500	1.71	1.31
	19 días	0.30	2.4	430	373	1.20	0.93
Sepiolitas	Sin envejecer	0.22	1.4	467	778	2.37	1.87
	Corto	0.20	1.3	459	753	2.29	1.81
	9 días	0.30	1.9	389	257	1.05	0.72
	19 días	0.35	2.3	458	341	1.08	0.81
Vermiculitas	Sin envejecer	0.18	1.2	366	544	2.19	1.70
	Corto	0.17	0.9	363	506	2.08	1.58
	9 días	0.31	2.1	431	332	1.15	0.84
	19 días	0.32	1.9	385	231	0.96	0.65

Algunos de estos parámetros (RT, IRT y DT) se han representado para las muestras sin envejecer, envejecidas a corto plazo y un envejecimiento de 9 y 19 días, tal y como se muestra en las figuras de la Figura 66 a Figura 68. Estos parámetros se consideran los más representativos del ensayo Fénix para el objeto de la investigación. Además, en vista de que el impacto de un envejecimiento intermedio entre el corto y largo plazo (2, 5, y 7 días) para las mezclas de referencia y con rejuvenecedor no era realmente significativo, se

3. Resultados y discusión

decidió analizar solo los extremos para las muestras con cápsulas, además del envejecimiento durante 19 días como representación de un envejecimiento a muy largo plazo. Así pues, los resultados de envejecimiento para períodos intermedios de 2, 5 y 7 días, aunque se muestran en la Tabla 38, no se incluyen en las gráficas para facilitar la comparación de datos.

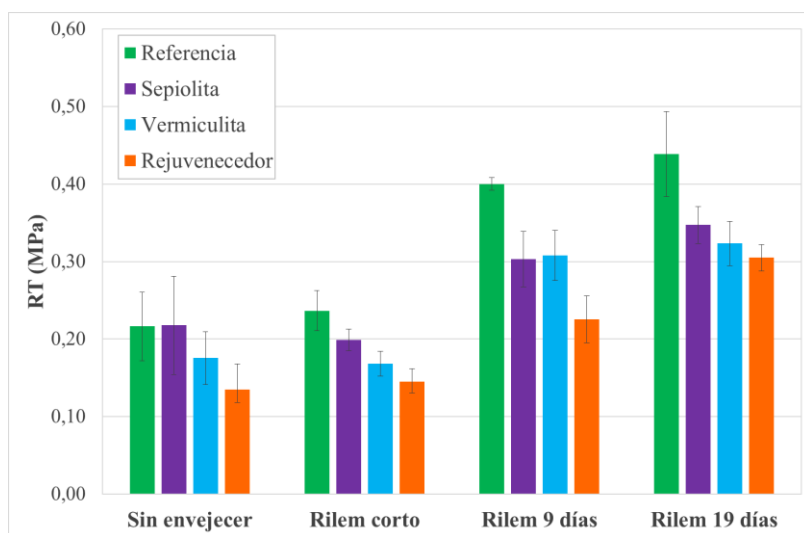


Figura 66. Valores medios de la resistencia a tracción de la mezcla BBTM11B

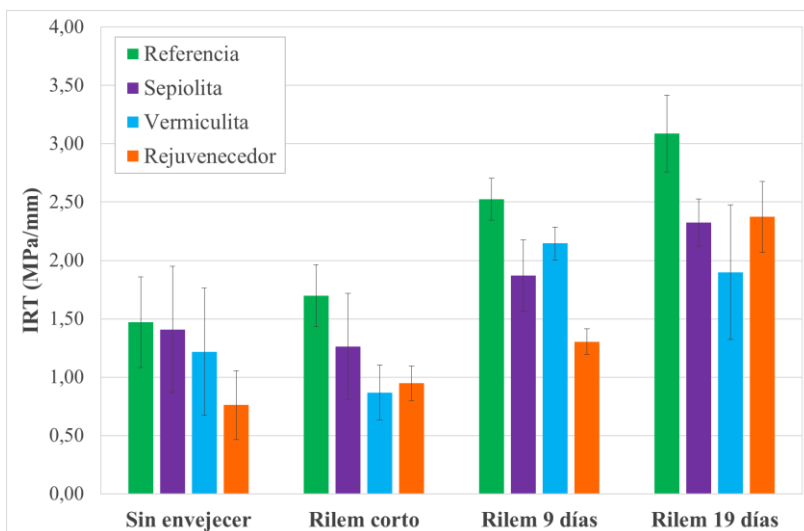


Figura 67. Valores medios del indicador de rigidez a tracción de la mezcla BBTM11B.

3. Resultados y discusión

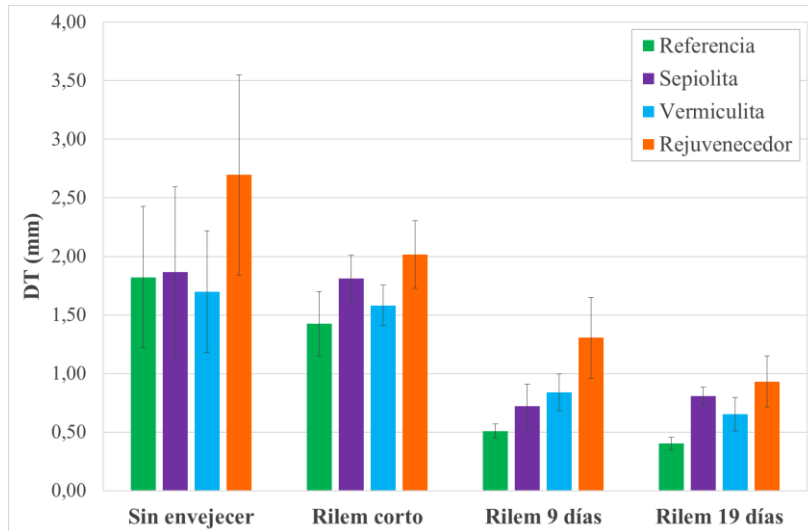


Figura 68. Valores medios del desplazamiento de tenacidad de la mezcla BBTM11B

De estas gráficas se observa una tendencia clara, los valores de resistencia (RT) y rigidez (IRT) aumentan con el envejecimiento, a diferencia de la ductilidad (DT), que disminuye. Además, las cápsulas de sepiolitas muestran valores iniciales (sin envejecer) similares a los de la mezcla de referencia. Para las cápsulas de vermiculitas, en cambio, los valores son ligeramente inferiores a los de mezcla de referencia, pero distan mucho de los ofrecidos para las muestras con rejuvenecedor directamente añadido a la mezcla. Esto confirma la hipótesis de que las cápsulas resisten el proceso de fabricación y compactación de la mezcla en laboratorio.

Sin embargo, a medida que avanza el envejecimiento, se observa cómo los valores de RT y DT se aproximan a los de la mezcla con rejuvenecedor añadido, sobre todo tras un envejecimiento a 19 días, aunque no llegan a equiparse. Esto indica que, aunque gran parte del rejuvenecedor se ha liberado de las cápsulas, todavía queda parte retenido, que no ha actuado.

El diagrama de Fénix permite analizar gráficamente la variación de las características de resistencia y ductilidad de la mezcla con temperatura, representando en el eje de abscisas el desplazamiento de tenacidad (DT) y en ordenadas la resistencia a tracción (RT). En el diagrama se indican los límites que, de acuerdo con la experiencia de los autores del método de ensayo [109], separan el comportamiento frágil, dúctil o muy dúctil de la mezcla (líneas verticales), así como el que separa las mezcla con baja resistencia (línea horizontal). Análogamente se representan las curvas de isotenacidad, para las que el producto $RT \cdot DT$ se mantiene constante.

En la Figura 69 se presenta el diagrama Fénix de las mezclas investigadas, tanto sin envejecer, como tras haber sido acondicionadas a diferentes tiempos.

3. Resultados y discusión

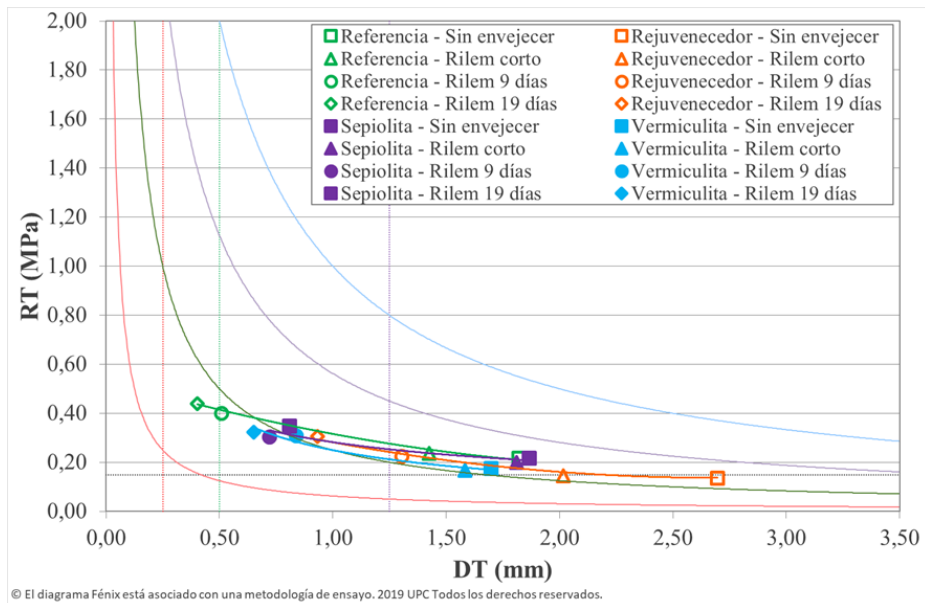


Figura 69. Diagrama de Fénix de la mezcla BBTM11B

Los resultados confirman las conclusiones anteriores, por una parte, el efecto del envejecimiento y del rejuvenecedor. El envejecimiento provoca una disminución de la ductilidad (DT) y un aumento de la resistencia (RT) de la mezcla, y al añadir el rejuvenecedor se aumenta sensiblemente la ductilidad y reduce la resistencia, de forma que la mezcla con rejuvenecedor tras el envejecimiento a largo plazo (9 días) muestra una respuesta similar a la mezcla sin rejuvenecedor para un periodo de envejecimiento mucho menor (corto plazo).

Cabe destacar la disminución de resistencia y el notable aumento de ductilidad de la mezcla con rejuvenecedor respecto a la mezcla de referencia sin rejuvenecedor, lo que llevaría a pensar que, al añadir el rejuvenecedor directamente al betón, la mezcla podría ser excesivamente deformable, especialmente en las etapas iniciales de servicio (sin envejecer), lo cual resulta coherente con el resultado obtenido en el ensayo de rodadura.

Por otra parte, al añadir el rejuvenecedor en forma de cápsulas, se observa que en las mezclas sin envejecer (o incluso con el envejecimiento a corto plazo) con las cápsulas de vermiculitas se obtienen valores de DT algo inferiores que con las de sepiolitas. Conclusiones similares se obtienen si analizamos la evolución de los valores de RT, las cápsulas de vermiculitas presentan valores de RT inferiores a los de las de cápsulas de sepiolitas a etapas iniciales; sin embargo, estas diferencias son menos pronunciadas que las observadas para los valores de DT. Esto puede ser indicativo de que en estas fases iniciales las cápsulas de vermiculitas son capaces de retener algo

3. Resultados y discusión

más el agente rejuvenecedor. Sin embargo, al envejecerse a largo plazo (9 o 19 días), las diferencias entre ambos tipos de cápsulas son mínimas, mostrando un comportamiento muy similar.

Al comparar estos resultados al utilizar cápsulas con los obtenidos cuando el rejuvenecedor se añadía directamente al betún, se observa que con las cápsulas las mezclas sin envejecer presentan valores de resistencia (RT) y ductilidad (DT) similares (ligeramente inferiores) a los de la mezcla de referencia. Esto es un indicativo de que en la fabricación y etapas iniciales de servicio el rejuvenecedor no actúa. Sin embargo, al envejecer se pone de manifiesto el efecto del rejuvenecedor, ya que los valores de RT son menores a los de la mezcla sin rejuvenecedor, y los de DT son mayores. Es decir, se nota el efecto del rejuvenecedor ya que la mezcla no envejece tanto como la mezcla de referencia.

Si además comparamos los resultados obtenidos con las cápsulas con los de la mezcla en la que el rejuvenecedor se había añadido directamente, se observa que, tras fabricar la mezcla, con un envejecimiento a corto plazo, la mezcla con cualquiera de las cápsulas presenta mayor resistencia y menor ductilidad, confirmando que el rejuvenecedor no está actuando en estas etapas iniciales. En cambio, tras el envejecimiento a largo plazo (especialmente tras 19 días), los valores de RT y DT son similares, poniendo de manifiesto que el rejuvenecedor en las cápsulas tiene un efecto similar que, si se hubiera añadido directamente a la mezcla. En realidad, no llegan a ser exactamente iguales a los de la mezcla con rejuvenecedor, es decir, es como si todavía parte del rejuvenecedor no hubiera actuado.

3.2.5. Validación de la tecnología en un tramo de prueba

En una primera fase se fabricaron 10 toneladas de cápsulas de sepiolitas con rejuvenecedor, con un rendimiento de impregnación del 35%, ligeramente menor al obtenido en el laboratorio (40%). Esto puede asociarse al cambio de escala en el proceso de producción, puesto que los materiales de partida (sepiolitas y rejuvenecedor) fueron suministrados por el mismo proveedor.

En las fotografías siguientes se puede ver el aspecto de las cápsulas fabricadas (Figura 70), así como la planta de fabricación, incluyendo el equipo de dosificación de las cápsulas (Figura 71).

3. Resultados y discusión



Figura 70. Detalle de las cápsulas preparadas en los cubilotes para su descarga en el dosificador



Figura 71. Fotografías tomadas de la planta asfáltica donde se ve el dosificador de aditivos sólidos

Una vez preparadas las cápsulas, y con el dosificador instalado en la planta, se procedió a fabricar las mezclas experimentales, de acuerdo con las dosificaciones teóricas obtenidas en laboratorio (Tabla 16) y tras el ajuste realizado en planta mediante una amasada en blanco. Las dosificaciones en blanco resultantes para las mezclas AC22S y AC16S se muestran en la Tabla 39. Al emplearse un betón a baja temperatura, las mezclas se fabricaron a menor temperatura que la utilizada para la producción de las mezclas convencionales en caliente (140 °C frente a 165 °C).

3. Resultados y discusión

Tabla 39. Dosificaciones en blanco de las mezclas experimentales

Materiales AC22 bin S	%	Materiales AC16 Surf S	%
0/6 calizo	50	0/6 calizo	55
6/12 calizo	10	4/12 ofítico	14
12/18 calizo	8	10/20 ofítico	16
18/25 calizo	17	Fresado	15
Fresado	15	Betún 35/50 baja T	3,7% s/m
Betún 35/50 baja T	3,4% s/m	Cápsulas	1,5%
Cápsulas	1,5%		

Algunas fotografías tomadas del tramo demostrador durante la puesta en obra de las mezclas bituminosas desarrolladas se muestran en la Figura 72. No se detectó ninguna dificultad durante el proceso de fabricación, ni tampoco durante la puesta en obra.



Figura 72. Fotos de la puesta en obra del tramo de prueba: extendido, compactación mezcla AC22binS (arriba) y AC16SurfS (abajo)

De las mezclas extendidas se recogieron muestras para su caracterización en laboratorio, cuyos resultados se resumen en la Tabla 40 para la granulometría de los áridos recuperados tras la extracción del ligante y en la Tabla 41 para el resto de las propiedades de las mismas: contenido en ligante, densidad, huecos, sensibilidad al agua, pista y módulo de rigidez. Se incluyen las mezclas patrón como referencia para poder evaluar el comportamiento de la carretera con el paso del tiempo.

3. Resultados y discusión

Tabla 40. Granulometrías de las mezclas AC16S y AC22S implementadas en obra (UNE-EN 12697-2, UNE-EN 933-1)

	AC16 experimental	AC16 Patrón	AC22 experimental	AC22 Patrón
Tamiz (mm)	Pasa (%)	Pasa (%)	Pasa (%)	Pasa (%)
32	100	100	100	100
22	100	100	98,77	96,29
16	94,29	95,60	85,01	85,36
8	71,06	74,37	63,60	63,27
4	44,60	43,20	55,39	54,06
2	30,70	31,52	33,21	36,40
0,5	13,78	12,04	15,53	15,32
0,25	10,72	8,74	11,37	11,52
0,063	5,78	6,04	5,30	4,9

Al comparar estas curvas granulométricas con las de las dosificaciones obtenidas en el laboratorio (Figura 73 y Figura 74), se observa una desviación principalmente para los tamices comprendidos entre el 4 y 0,5 mm. No obstante, las curvas de la mezcla de obra encajan mejor en el centro del huso. Esto se debe a la variabilidad del material fresado, a pesar de tener la misma procedencia. Así, en la Figura 75 se muestra la curva granulométrica de los áridos recuperados del material fresado, tanto de una muestra tomada del acopio con anterioridad a la ejecución del tramo en comparación con una muestra extraída la de la tolva durante la ejecución de la misma.

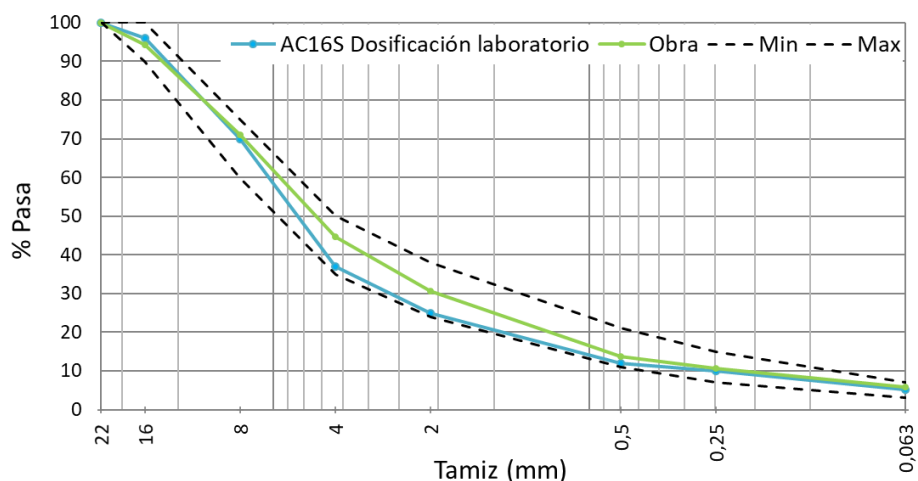


Figura 73. Curvas granulométricas para la mezcla AC16SurfS experimental utilizando material de obra: en azul, dosificación obtenida en laboratorio, en verde, áridos recuperados de la muestra tomada de la mezcladora.

3. Resultados y discusión

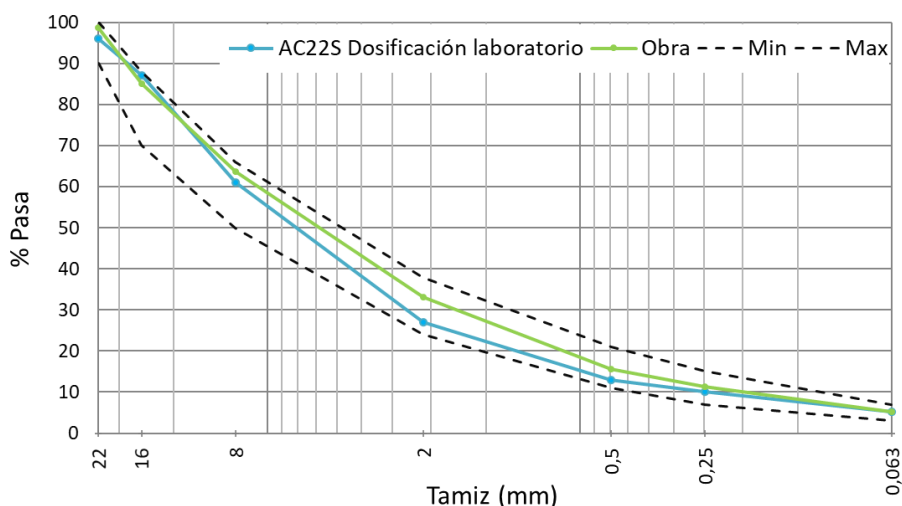


Figura 74. Curvas granulométricas para la mezcla AC22binS experimental utilizando material de obra: en azul, dosificación obtenida en laboratorio, en verde, áridos recuperados de la muestra tomada de la mezcladora.

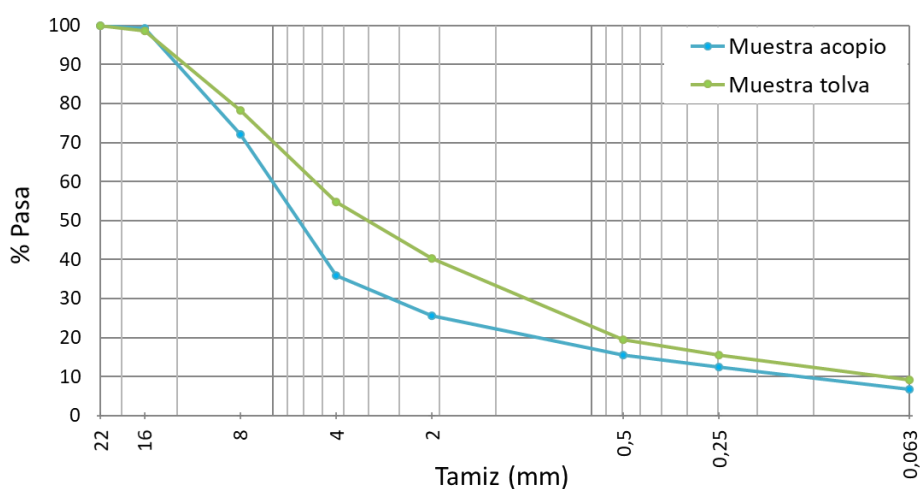


Figura 75. Comparativa de las curvas granulométrica de la muestra de material fresado utilizado en la investigación a escala de laboratorio (en azul) y la muestra extraída de la tova (en verde) durante la ejecución del tramo de prueba.

Analizando los resultados en la Tabla 41 para las propiedades de las muestras tomadas de obra, vemos que no se observan diferencias significativas entre los resultados de las mezclas experimentales con sus patrones, presentando incluso ligeras mejoras en alguna de las propiedades evaluadas respecto a las de sus alternativas convencionales, esto es en los ensayos de sensibilidad al agua y pista. En cualquier caso, todos los valores cumplen los requisitos

3. Resultados y discusión

mínimos establecidos en normativa para este tipo de mezclas (Artículo 542 del PG3).

Tabla 41. Ensayos sobre las mezclas asfálticas AC16SurfS y AC22binS implementadas en el tramo de prueba

Parámetro	AC16 Exp.	AC16 Patrón	AC22 Exp.	AC22 Patrón
Contenido de ligante total (s/mezcla)	4,63	4,69	4,22	4,29
Densidad (g/cm ³)	2,395	2,398	2,329	2,328
Huecos en aire (%)	4,90	4,19	5,15	4,30
ITS _{SECO} (kPa)	2650,2	2689,1	2261,5	2657,1
ITS _{HÚMEDO} (kPa)	2579,9	2389,8	2220,8	2554,3
ITSR (%)	97,4	88,9	98,2	96,1
WTS _{AIRE} (mm/10 ³ ciclos)	0,04	0,05	0,04	0,05
Módulo de rigidez IT-CY (MPa)	12402	12326	12544	13208

Si comparamos el contenido de ligante total de las mezclas experimentales con respecto al teórico, tal y como se indica en la Tabla 39 considerando, además, el ligante que aporta el fresado (0,71%), observamos que la diferencia es menor a 0,2 puntos, lo que significa que las cápsulas soportaron el proceso de fabricación y puesta en obra de las mezclas.

Por otra parte, en vista de que los valores del módulo de rigidez dieron más altos de los esperados para este tipo de mezclas (aproximadamente 7000 MPa), se evaluó la resistencia a fatiga de la mezcla AC16 experimental. Para ello se ensayaron un total de 18 probetas a 20°C y 10 Hz, cuyos resultados, nivel de deformación a 10⁶ ciclos de carga, ley de fatiga y el coeficiente de correlación R², se presentan en la Tabla 42.

Estos resultados muestran una excelente resistencia a fatiga de las mezclas, lo que indica que el aumento de rigidez de la mezcla no compromete la resistencia a fatiga de la mezcla.

Tabla 42. Parámetros de la resistencia a fatiga de la mezcla experimental AC16

ε_6 (μm/m)	Ley de fatiga	R ²
189	ε (m/m) = $1.634 \cdot 10^{-3} \cdot N$ (ciclos) ^{-0.1675}	0.99

Estos resultados, por tanto, ponen de manifiesto la resistencia de las cápsulas de sepiolitas al proceso de fabricación en planta, lo que confirma las conclusiones preliminares extraídas de los ensayos en laboratorio.

El seguimiento del comportamiento de las mezclas bituminosas extendidas en el tramo de prueba en el tiempo permitirá confirmar el potencial de la tecnología en unas condiciones reales de funcionamiento.

4. CONCLUSIONES Y FUTURAS LINEAS DE INVESTIGACIÓN

4.1. Conclusiones

4.1.1. Negro de carbono en mezclas semicalientes

En base a los resultados de este estudio, en el que se comparó un ligante experimental modificado con negro de carbono y en el que, además, considerando la tendencia actual hacia la reutilización de materiales secundarios y subproductos, las mezclas diseñadas incluyeron materiales alternativos, como material fresado y escorias en altos porcentajes, y un aditivo semicaliente (Evotherm) para reducir la temperatura de fabricación de las mezclas, contribuyendo así a una reducción de la huella de carbono de las mezclas, se extraen las siguientes conclusiones:

- El comportamiento del ligante experimental con negro de carbono es bastante similar al del betún comercial modificado con polímeros, a pesar del ligero aumento en la rigidez.
- La incorporación de Evotherm permite disminuir la temperatura de producción de las mezclas asfálticas en 15 °C, sin comprometer sus propiedades finales, lo que posibilita fabricar mezclas con ligante modificado a la misma temperatura que las mezclas con ligante convencional (sin modificar).
- Las mezclas fabricadas con el betún experimental muestran un comportamiento mecánico similar al del ligante modificado con polímeros. No existen diferencias apreciables en los valores de huecos, así como tampoco en la resistencia a la deformación plástica; sin embargo, la mezcla con negro de carbono muestra un mejor comportamiento frente a la acción del agua, ofreciendo una mayor cohesión árido-ligante.
- Las mezclas diseñadas cumplen los valores límite más restrictivos de las especificaciones del PG3 (Artículo 542) independientemente del tipo de betún empleado; por tanto, se podrían aplicar en cualquier vial de la red de carreteras del estado.
- En base a los resultados obtenidos de los ensayos dinámicos, las mezclas modificadas con negro de carbono y Evotherm muestran valores de rigidez más altos que los de sus alternativas convencionales, al mismo tiempo que se consigue una resistencia a fatiga buena.
- La incorporación de escorias siderúrgicas y material fresado en porcentajes en torno al 65% en volumen en sustitución de los áridos naturales, permite reducir de forma significativa el uso de materias primas vírgenes sin comprometer las propiedades finales.
- Las mezclas asfálticas diseñadas se implementaron con éxito en un tramo de prueba en una carretera local en Noblejas, Toledo. Según los resultados de los ensayos realizados en laboratorio sobre las muestras tomadas de obra, todos los materiales implementados cumplieron con los valores mínimos exigidos por el PG3, lo que indica que su empleo es técnicamente

4. Conclusiones y futuras líneas de investigación

viable, pudiéndose utilizar como alternativa a los materiales tradicionales. Además, no se encontró dificultad alguna durante la fabricación del betún experimental con negro de carbono a escala industrial.

4.1.2. Rejuvenecedores encapsulados en áridos porosos

Esta investigación se centra en el uso de áridos porosos que contienen rejuvenecedor y que actúan a modo de cápsulas, liberando por difusión el rejuvenecedor adsorbido en los poros, compensando el envejecimiento y aumentando así la durabilidad de los firmes.

De la primera parte de la investigación, la fase de diseño de las cápsulas y la posterior evaluación de sus propiedades, se extraen las siguientes conclusiones:

- Para la preparación de las cápsulas se investigaron dos tipos de sustratos porosos, sepiolitas y vermiculitas, que presentaban diferente tamaño de partícula, morfología y superficie específica. Estos áridos, con un alto contenido de poros, se mostraron muy adecuados para su uso como material de encapsulación. Así mismo, se evaluaron dos tipos de rejuvenecedores asfálticos, uno puro y otro en formato emulsión.
- El método recomendado para la preparación de las cápsulas es la impregnación a vacío con temperatura. En este método, el rejuvenecedor penetra en los poros de los áridos liberando el aire de su estructura interna.
- La cantidad de rejuvenecedor embebido en los poros de los áridos se evaluó mediante análisis termogravimétricos (TGA). Se observaron diferencias significativas entre el uso de rejuvenecedor puro frente al formato en emulsión, así como entre el empleo de sepiolitas y vermiculitas. En el primer caso, el porcentaje de rejuvenecedor retenido en los poros se redujo considerablemente al usar rejuvenecedor en emulsión, por lo que se seleccionó el rejuvenecedor puro para las fases siguientes del estudio. También se observó que la vermiculita es más favorable que la sepiolita, pues su capacidad de impregnación es de entorno al 75% frente al 40% de las sepiolitas. Esta diferencia puede deberse a las distintas propiedades de material.
- Los ensayos de TGA también demostraron la buena estabilidad térmica de las cápsulas, siendo resistentes hasta temperaturas de 300 °C. Esta temperatura es lo suficientemente alta para garantizar la integridad de las cápsulas durante el proceso de fabricación de las mezclas asfálticas.
- Los ensayos de espectroscopía infrarroja (FTIR) permitieron cuantificar el nivel de oxidación del rejuvenecedor mediante el análisis de los índices carbonilo y sulfóxido del rejuvenecedor recuperado de las cápsulas. Los resultados pusieron de manifiesto una ligera oxidación para el

4. Conclusiones y futuras líneas de investigación

rejuvenecedor extraído de las vermiculitas; sin embargo, para las sepiolitas estos índices se mantuvieron en niveles similares a los obtenidos para el rejuvenecedor puro sin tratar.

- También se utilizó FTIR para la evaluación de la difusión del agente rejuvenecedor desde las cápsulas hacia la matriz bituminosa, cuyos resultados mostraron que el rejuvenecedor contenido en las vermiculitas difunde más rápido que el de las sepiolitas. También se observó que, aunque este método es válido para comprender el proceso de difusión entre dos líquidos, la superficie de contacto entre la cápsula y la película de betún no es total, lo que dificulta el ensayo.

En cuanto a la viabilidad técnica del uso de estas cápsulas en mezclas asfálticas, las principales conclusiones obtenidas se resumen a continuación:

- Atendiendo a las propiedades volumétricas, en las mezclas con cápsulas (tanto vacías como con rejuvenecedor), se observa una ligera disminución de la densidad y un aumento en los huecos respecto a la mezcla de referencia, debido a la baja densidad de los áridos porosos. Esta diferencia es menor en el caso de las mezclas con rejuvenecedor, ya que los poros están ocupados con el agente rejuvenecedor.
- Los resultados de las propiedades mecánicas de las mezclas asfálticas con cápsulas incorporadas indican que las cápsulas son capaces de resistir al proceso de fabricación y compactación de las mezclas en laboratorio, ya que no se encontraron diferencias significativas entre los resultados obtenidos en los ensayos de sensibilidad al agua y pista de estas mezclas en comparación con los de la mezcla de referencia sin cápsulas añadidas. Esta diferencia es sustancial con otro tipo de cápsulas que presentan la limitación bien de no soportar la fabricación y puesta en servicio de las mezclas o bien de no llegar a romperse.
- Las mezclas con cápsulas obtuvieron un comportamiento mecánico adecuado, similar al de la mezcla de referencia, por lo que su empleo no afecta al rendimiento de las mezclas.
- Los resultados de pista para las mezclas en las que el rejuvenecedor se adicionó directamente a la mezcla, resultan excesivamente altos, lo que puede dar lugar a mezclas deformables. Esto pone en valor el uso de rejuvenecedor encapsulado frente a su uso directo en la mezcla durante su fabricación.

En base a los resultados obtenidos del efecto del envejecimiento y de la utilización de rejuvenecedores, tanto añadidos directamente al betún como añadidos en forma de cápsulas, se observan tendencias generales que se resumen a continuación:

- El envejecimiento provoca una sensible disminución de la ductilidad, un aumento de la resistencia, así como del módulo de rigidez de la mezcla,

4. Conclusiones y futuras líneas de investigación

variaciones que pueden verse reducidas al añadir un rejuvenecedor, ya que en general, la mezcla con rejuvenecedor tras el envejecimiento a largo plazo muestra una respuesta similar a la mezcla de referencia (sin rejuvenecedor) para un periodo de envejecimiento mucho menor (a corto plazo).

- Sin embargo, si el rejuvenecedor se añade directamente al betún, se puede producir un notable aumento de ductilidad respecto a la mezcla de referencia en las etapas iniciales (sin envejecer o con envejecimientos a corto plazo), lo que llevaría a pensar que al añadir el rejuvenecedor directamente al betún la mezcla podría ser excesivamente deformable en estas etapas iniciales, por lo que no sería recomendable añadir de esta forma el rejuvenecedor.
- La adición de rejuvenecedor encapsulado es una alternativa que puede solucionar este problema. Así, si el rejuvenecedor se incorpora en forma de cápsulas, se observa que sin envejecer las mezclas con cápsulas presentan valores de resistencia, rigidez y ductilidad similares (ligeramente inferiores) a los de la mezcla de referencia, por lo que parece que el rejuvenecedor no actúa; pero tras el envejecimiento se pone de manifiesto el efecto del rejuvenecedor, ya que los valores de resistencia son menores que los de la mezcla de referencia, mientras que los de ductilidad son mayores, y aunque se aproximan a los de la mezcla con rejuvenecedor, no llegan a ser iguales, es decir, es como si todavía parte del rejuvenecedor no hubiera actuado.
- Al comparar los resultados con ambos tipos de cápsulas, se observa que en las mezclas sin envejecer (o incluso con el envejecimiento a corto plazo) con las cápsulas de vermiculitas se alcanzan ductilidades ligeramente menores que con las sepiolitas, lo que puede ser indicativo de que en estas fases iniciales las cápsulas de vermiculitas son capaces de retener algo más el agente rejuvenecedor, pero al envejecerse a largo plazo, las diferencias entre ambos tipos de cápsulas son mínimas, mostrando un comportamiento muy similar.
- Los resultados sobre los ligantes recuperados de las mezclas envejecidas con cápsulas muestran una disminución de la penetración y un aumento del punto de reblandecimiento a medida que avanza el nivel de envejecimiento, pero en menor medida que los obtenidos para la mezcla de referencia y, a su vez, éstos se van aproximando a los de la mezcla con agente rejuvenecedor directamente añadido. Esto confirma las conclusiones anteriormente obtenidas y demuestra el potencial de las cápsulas para restaurar las propiedades de los ligantes envejecidos.
- Los índices de envejecimiento ponen de manifiesto el beneficio de encapsular el rejuvenecedor, pues si se añade directamente al betún durante el proceso de fabricación de la mezcla, éste envejece de forma

4. Conclusiones y futuras líneas de investigación

más acusada por su mayor exposición al calor, pudiendo llegar a perder su efecto.

Por último, de la fase de demostración se confirma que la incorporación de aditivos rejuvenecedores encapsulados en mezclas asfálticas es técnicamente viable a escala industrial, no conllevando ninguna dificultad añadida durante el proceso de fabricación, extendido y compactación de la mezcla. Además, los resultados obtenidos de control de calidad de las muestras cumplieron en todos los casos con los valores exigidos en normativa, lo que garantiza el buen comportamiento de estas mezclas en las etapas iniciales.

4.2. Futuras líneas de investigación

Como continuación del trabajo desarrollado durante esta tesis doctoral, han surgido nuevas líneas que podrían contribuir a mejorar y ampliar el conocimiento sobre el empleo de aditivos innovadores en mezclas asfálticas. Así se proponen las siguientes líneas de investigación:

- Ampliar el estudio con otros aditivos que puedan conferir propiedades similares a las del negro de carbono, como por ejemplo las nanoarcillas u otros materiales basados en carbono (grafito, grafeno, nanotubos de carbono).
- El negro de carbono es comúnmente utilizado para aumentar la conductividad eléctrica a la matriz en la que se le incorpora. Por lo que una posible línea de investigación sería estudiar el efecto del negro de carbono, no solo como refuerzo, sino sobre las propiedades conductoras del betún. Esta conductividad eléctrica proporciona a los materiales distintas propiedades inteligentes de autorrespuesta, como la capacidad de autocurado, autocalentamiento (por ejemplo, evita la formación de hielo), sensorización, etc.
- Evaluar otras alternativas más sostenibles a los rejuvenecedores asfálticos, tales como uso de aceites reciclados o de origen bio. Del mismo modo, se podría investigar el empleo de otro tipo de árido poroso, como la arlita, perlita, etc, ampliamente utilizados en construcción (como por ejemplo para el hormigón ligero).
- Estudiar el efecto del envejecimiento y de la utilización de rejuvenecedores en distintos tipos de mezclas, como las de hormigón asfáltico (AC) que son más cerradas y, por tanto, menos susceptibles a la oxidación.
- Desarrollar nuevos métodos de ensayo que permitan cuantificar la difusión del rejuvenecedor en el seno del betún, de una forma más precisa y rápida.

5. REFERENCIAS

5. Referencias

- [1] CEDEX (2007). Actualización Catálogo de residuos utilizables en la construcción. Ed: Ministerio de Medio Ambiente. ISBN 10:: 8483202069 / ISBN 13: 9788483202067
- [2] A.C. Raposeiras, A. Vargas-Cerón A, D. Movilla-Quesada D, D. Castro-Fresno (2016). Effect of copper slag addition on mechanical behavior of asphalt mixes containing reclaimed asphalt pavement, *Construction and Building Materials*. 119:268-276.
- [3] D. Movilla-Quesada, A.C. Raposeiras, O. Muñoz, D. Castro-Fresno (2017). Reduction in the use of mineral aggregate by recycling cellulose ashes to decrease the aging of hot asphalt mixtures, *Construction and Building Materials*. 143:547-557.
- [4] A. Milad, A.G.F. Ahmeda, A.M. Taib et al. (2020). A review of the feasibility of using crumb rubber derived from end-of-life tire as asphalt binder modifier, *Journal and Rubber Research*. 23, 203–216.
- [5] S. Heydari, A. Hajimohammadi, N. H. Seyed Javadi, N. Khalili (2021). The use of plastic waste in asphalt: A critical review on asphalt mix design and Marshall properties, *Construction and Building Materials*. 309:125185.
- [6] A. Gupta, D. Castro-Fresno, P. Lastra-Gonzalez, J. Rodriguez-Hernández (2021). Selection of fibers to improve porous asphalt mixtures using multi-criteria analysis, *Construction and Building Materials*. 266: 121198.
- [7] T. Johnson and L. Hashemian (2021). Laboratory Evaluation of Modified Asphalt Mixes Using Nanomaterial, *Journal of Testing and Evaluation*. 49 (2) 1020-1036.
- [8] H. Ajam, B. Gómez-Meijide, I. Artamendi, A. Garcia (2018). Mechanical and healing properties of asphalt mixes reinforced with different types of waste and commercial metal particles. *Journal of Cleaner Production*. 192:138-150.
- [9] T. Al-Mansoori, R. Micaelo, I. Artamendi, J. Norambuena-Contreras, A. Garcia (2017). Microcapsules for self-healing of asphalt mixture without compromising mechanical performance, *Construction and Building Materials*. 155:1091-1100.
- [10] A. Diab, Z. You, S. Adhikari, L. You, X. Li, M. El-Shafie (2020). Investigating the mechanism of rubber, styrene–butadiene-styrene and ethylene-vinyl acetate in asphalt binder based on rheological and distress related tests, *Construction and Building Materials*. 262- 120744.

5. Referencias

- [11] CEDEX (2013). Ficha técnica escorias de acería de horno de arco eléctrico.
- [12] M.Pasetto, N. Baldo (2010). Experimental evaluation of high-performance base course and road base asphalt concrete with electric arc furnace steel slags, *Journal of Hazardous Materials*. 181(1-3):938-948.
- [13] H. Kumar, S. Varma (2021). A review on utilization of steel slag in hot mix asphalt, *International Journal of Pavement Research Technology*. 14, 232–242.
- [14] P. Georgiou, A. Loizos (2021). Characterization of Sustainable Asphalt Mixtures Containing High Reclaimed Asphalt and Steel Slag, *Materials*. 14(17), 4938.
- [15] L. Noferini, A. Simone, C. Sangiorgi, F. Mazzotta (2017). Investigation on performances of asphalt mixtures made with Reclaimed Asphalt Pavement: Effects of interaction between virgin and RAP bitumen, *International Journal of Pavement Research and Technology*. 10(4): 322-332.
- [16] P. Solanki, M. Zaman, D. Adje, Z. Hossain (2013). Field construction and mechanistic performance of hot mix asphalt containing reclaimed asphalt pavement, *International Journal of Pavement Research and Technology*. 6(4):403-413.
- [17] F. Kaseer, E. Arámbula-Mercado, Epps A. Martin (2019). A Method to Quantify Reclaimed Asphalt Pavement Binder Availability (Effective RAP Binder) in Recycled Asphalt Mixes, *TRB Annual Meeting Promo Issue 2020*. 2673(1):201.216.
- [18] S. Gil Redondo, 2011. Estudio de ligantes modificados con ceras mediante técnicas reológicas y calorimétricas, *Carreteras*. 176:6-27.
- [19] S. Wu, W. Zhang, S. Shen, X. Li, B. Muhunthan, LN. Mohammad (2017). Field-aged asphalt binder performance evaluation for evotherm warm mix asphalt: Comparisons with hot mix asphalt, *Construction and Building Materials*. 156:574-583.
- [20] X. Yang, Z. You, MRM. Hasan MRM, et al. (2017). Environmental and mechanical performance of crumb rubber modified warm mix asphalt using evotherm, *Journal of Cleaner Production*. 159:346-358.
- [21] Asphalt Institute (2006). Quantification of the effects of polymer-modified asphalt for reducing pavement distress. Engineering Report ER-215 ed. Lexington (USA).

5. Referencias

- [22] Y. Yildirim (2007). Polymer modified asphalt binders, *Construction and Building Materials*. 21(1):66-72.
- [23] P. Cong, P. Xu, S. Chen (2014). Effects of carbon black on the anti aging, rheological and conductive properties of SBS/asphalt/carbon black composites, *Construction and Building Materials*. 52:306-313.
- [24] F. Moreno-Navarro, M. Sol-Sánchez, F. Gámiz, MC. Rubio-Gámez (2018). Mechanical and thermal properties of graphene modified asphalt binders. *Construction and Building Materials*. 180:265-274.
- [25] B. Mirbaha, A. Abdi, M. Zarei, A. Zarei, F. Akbari nia (2017). Experimental determination of the optimum percentage of asphalt mixtures reinforced with nano-carbon black and polyester fiber industries, *Engineering Solid Mechanics*. 5(4):285-292.
- [26] L. Chuangmin, N. Fanbo, L. Yuanyuan (2019). Effect of carbon black on the dynamic moduli of asphalt mixtures and its master curves, *Front. Structural Civil Engineering*. 13(4):918-925.
- [27] L. Moretti, N. Fabrizi, N. Fiore, A. D'Andrea (2021). Mechanical Characteristics of Graphene Nanoplatelets-Modified Asphalt Mixes: A Comparison with Polymer- and Not-Modified Asphalt Mixes. *Materials* 14, 2434.
- [28] M.A. Farooq, M.S. Mir (2017). Use of reclaimed asphalt pavement (RAP) in warm mix asphalt (WMA) pavements: a review, *Innovation Infrastructure Solutions*. 2, 10.
- [29] P. Lastra-González, MA. Calzada-Pérez, D. Castro-Fresno D, A. Vega-Zamanillo, I. Indacoechea-Vega (2017). Porous asphalt mixture with alternative aggregates and crumb-rubber modified binder at reduced temperature, *Construction and Building Materials*. 150:260-267.
- [30] C. Yang, S. Wu, P.Cui, S. Amirkhanian, Z. Zhao, F. Wang, L. Zhang, M. Wei, X. Zhou, J. Xie (2022). Performance characterization and enhancement mechanism of recycled asphalt mixtures involving high RAP content and steel slag, *Journal of Cleaner Production* 336, 130484.
- [31] A. Tabaković and E. Schlangen (2015). Self-Healing technology for asphalt pavements. In: M. Hager, S. van der Zwaag, U. Schubert, eds. *Self-healing Materials. Advances in polymer science*, vol 273. Cham: Springer, 285-306.
- [32] P. Bazin, J. Saunier (1967). Deformability, fatigue and healing properties of asphalt mixes. In *Proceedings of the International Conference on the Structural Design of Asphalt Pavements*, Ann Arbor, MI, USA, 7–11 August 1967.

5. Referencias

- [33] F.P. Bonnaure, A.H. Huibers, A. Boonders (1982). A laboratory investigation of the influence of rest periods on the fatigue characteristics of bituminous mixtures, *Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists*. 51: 104-128.
- [34] H. Baaj, P. Mikhailenko, H. Almutairi, H. D. Benedetto (2010). Recovery of asphalt mixture stiffness during fatigue loading rest periods, *Construction and Building Materials*. 158: 591-600.
- [35] L.S. de Oliveira, J.L.O. Lucas Júnior, L.F.A.L. Babadopulos, J.B. Soares (2022). Stiffness and fatigue evaluation in cyclic tests with rest periods for asphalt mixtures with or without fly ashes, *Construction and Building Materials*. 322-126426.
- [36] F.E. Pérez-Jiménez, R. Miró, R. Botella, T. López-Montero, A.H. Martínez (2022). The Effect of Temperature, Rest Periods and Ageing on the Response of Bituminous Materials in Fatigue Tests: Considerations and Proposals on Analytical Dimensioning Models, *Materials*. 15, 790.
- [37] A. Garcia, E. Schlangen, M. van de Ven (2010). Two ways of closing cracks on asphalt concrete pavements: microcapsules and induction energy, *KEM* 417-418: 573-576.
- [38] E. Schlangen and S. Sangadji (2013). Addressing infrastructure durability and sustainability by self-healing materials. recent *Advances in self-healing concrete and asphalt*. *Procedia Engineering* 54: 39-57.
- [39] S. Xu, A. García, J. Su, Q. Liu, A. Tabakovic, E. Schlangen (2018). Self-healing asphalt review: From idea to practice, *Advanced Material Interfaces*. 5: 1800536.
- [40] B.R. Anupam, U. Chandra Sahoo, A. K. Chandrappa (2022). A methodological review on self-healing asphalt pavements, *Construction and Building Materials*. 321: 126395.
- [41] A. García, E. Schlangen, M. van de Ven, D. van Vliet (2011). Induction heating of mastic containing conductive fibers and fillers, *Materials Structure*. 44: 499–508.
- [42] Q. Liu, E. Schlangen, M. van de Ven (2012). Induction healing of porous asphalt concrete beams on an elastic foundation, *Journal of Materials in Civil Engineering*. 25: 880–885.
- [43] J. Gallego, M.A., del Val, V. Contreras, A. Páez (2013). Heating asphalt mixtures with microwaves to promote self-healing, *Construction and Building Materials*. 42: 1–4.

5. Referencias

- [44] J. Norambuena-Contreras, A. Garcia (2016). Self-healing of asphalt mixture by microwave and induction heating, *Materials & Design*. 106: 404–414.
- [45] J. Gallego, M. del Val, V. Contreras, A. Páez (2017). Use of additives to improve the capacity of bituminous mixtures to be heated by means of microwaves, *Materiales De Construcción*. Vol. 67, 2017.
- [46] F. Gulisiano, J. Crcho, J. Gallego, L. Picado-Santos (2020). Microwave healing performance of asphalt mixture containing electric arc furnace (EAF) slags and graphene nanoplatelets (GNPs), *Applied Sciences*. 10 (4): 1428.
- [47] J. Norambuena-Contreras, L. Quiu, L. Zhang, S. Wu, E. Yalcin, and A. García (2019). Influence of encapsulated sunflower oil on the mechanical and self-healing properties of dense-graded asphalt mixtures, *Materials and Structures*. 52 (4): 78
- [48] I. Gonzalez-Torre, J. Norambuena-Contreras (2020). Recent advances on self-healing of bituminous materials by the action of encapsulated rejuvenators, *Construction and Building Materials*. 258: 119568.
- [49] S. Xu, X. Liu, A. Tabakovic, P. Lin, Y. Zhang, S. Nahar, B.J. Lommerts, E. Schlangen, E (2021). The role of rejuvenators in embedded damage healing for asphalt pavements, *Materials & Design*. Volume 202:109564.
- [50] A. M. Ozdemir, M. Yilmaz, E. Yalain, B.V. Ko, J Norambuena-Contreras, A. García (2021). Effect of Capsules Containing Waste Oils on the Mechanical Properties of Hot Mix Asphalt: Experimental Approach. *Journal of Materials in Civil Engineering*. 33(9)2021.
- [51] J. Brownridge (2010). The role of an asphalt rejuvenator in pavement preservation: Use and need for asphalt rejuvenation. First international conference on pavement preservation. Chapter 5. Paper 47. p. 351-364. Newport Beach CA, United States.
- [52] T. Koudielka, L. Porot, P. Coufalik, M. Varaus (2018). The use of rejuvenators as an effective way to restore aged binder properties, *Proceeding of the 7th Transport Research Arena TRA 2018*, April 16-19, Vienna, Austria.
- [53] V. Loise, P. Caputo, M. Porto, P. Calandra, R. Angelico, C. Oliviero Rossi (2019). A Review on Bitumen Rejuvenation: Mechanisms, Materials, Methods and Perspectives, *Applied Sciences*. 9, 4316.
- [54] M. Zaumanis, R.B. Mallick, L. Poulikakos, R. Frank R (2014). Influence of six rejuvenators on the performance properties of Reclaimed Asphalt Pavement (RAP) binder and 100% recycled asphalt mixtures, *Construction and Building Materials*. 71: 538-550.

5. Referencias

- [55] A. Abdelaziz, E. Masad, A. E. Martin, E. Arámbula-Mercad, A. Bajaj. Multiscale (2021). Multiscale Characterization of Aging and Rejuvenation in Asphalt Binder Blends with High RAP Contents, *Journal of Materials in Civil Engineering*. 33(19)2021.
- [56] V. Antunes, J. Neves, AC. Freire (2021). Performance Assessment of Reclaimed Asphalt Pavement (RAP) in Road Surface Mixtures, *Recycling*. 6(2):32.
- [57] Z.H. Al-Saffar, H. Yaacob, M.K.L.M. Satar, M.K. Saleem, J.C. Lai, R. Putra Jaya (2020). A review on rejuvenating materials used with reclaimed hot mix asphalt, *Canadian Journal of Civil Engineering*. 48(3): 233-249.
- [58] M. Pasetto, A. Giacomello, E. Pasquini (2020). Towards very high RAP content asphalt mixes: A comprehensive performance-based study of rejuvenated binders, *Journal of Traffic and Transportation Engineering*. (English Edition), 2021.
- [59] R. Boyer. Asphalt rejuvenators: "Fact or Fable" (2000). Transportation Systems (TS2K) Workshop. San Antonio, Texas. February 28- March 3.
- [60] A.M. Johnson (2000). Best Practices Handbook on Asphalt Pavement Maintenance. Professional Engineering Services, Ltd. Report nº MN/RC-2000-04. Minnesota. United States.
- [61] J. Vitale, M. Khalid Siddiqi (2016). The feasibility of asphalt pavement rejuvenator applications. 52nd ASC Annual International Conference Proceedings. Provo, Utah.
- [62] J.P. Zaniewski, M.S. Mamlouk (1996). Sponsored by FHWA. Report nº FHWA-SA-96-027. Preventive Maintenance Effectiveness - Preventive Maintenance Treatments. Center for Advanced Transportation Systems Research. Arizona State University.
- [63] C.T. Chiu, M.G. Lee (2006). Effectiveness of seal rejuvenators for bituminous pavement surfaces, *Journal of Testing and Evaluation*. 34 (5): 390-394.
- [64] H.A. Ali, F. Haddadi, M. Mohammadafzali, G. Sholar, H. Mosely (2020). Effect of rejuvenated binder on the pavement rutting performance at different aging levels, *Advances in Materials Science and Engineering*. (2020) 1-8.
- [65] T. Al-Mansoori, J. Hussein, H. Aziz (2019). Asphalt damage reservation due to self-repair: A literature review, *IOP Conference Series, Materials Science and Engineering*. 584 012019.

5. Referencias

- [66] S. Xu, X. Liu, A. Tabaković, P. Lin, Y. Zhang, S. Nahar, B.J. Lommerts, E. Schlangen (2021). The role of rejuvenators in embedded damage healing for asphalt pavement, *Materials & Design*. 202-109564.
- [67] J.F. Su, E. Schlangen, J. Qiu (2013). Design and construction of microcapsules containing rejuvenator for asphalt, *Powder Technology*. (235)563–571.
- [68] J.F. Su, J. Qiu, E. Schlangen (2013) Stability investigation of self-healing microcapsules containing rejuvenator for bitumen, *Polymer Degradation and Stability*. 98 (6) 1205–1215.
- [69] L. Rui, T. Zhou, J. Pei (2015). Design, preparation and properties of microcapsules containing rejuvenator for asphalt, *Construction and Building Materials*. 99: 143-149.
- [70] L. Lv, E. Schlangen, Z. Yang, F. Xing F (2016). Micromechanical Properties of a New Polymeric Microcapsule for Self-Healing Cementitious Materials, *Materials*. 9(12):1025.
- [71] M.A. Aguirre, M.M. Hassan, S.Shirzad, W.H. Daly, L. N. Mohammad (2016). Micro-encapsulation of asphalt rejuvenators using melamine-formaldehyde, *Construction and Building Materials*. 111:29-39.
- [72] S. Xu, A. Tabakovic, X. Liu, E. Schlangen (2018). Calcium alginate capsules encapsulating rejuvenator as healing system for asphalt mastic, *Construction and Building Materials*. 169: 379–387.
- [73] S. Xu, X. Liu, A. Tabakovic, E. Schlangen (2019). Investigation of the potential use of calcium alginate capsules for self-healing in porous asphalt concrete. *Materials*. 12(1): 168.
- [74] J. Norambuena-Contreras, L.E. Arteaga-Perez, A.Y. Guadarrama-Lezama, R. Briones, JF. Vivanco, I. Gonzalez-Torre (2020). Microencapsulated bio-based rejuvenators for the self-healing of bituminous materials, *Materials*. 13 (6): 1446.
- [75] A. García, E. Schlangen, M. van de Ven, G. Sierra-Beltrán (2010). Preparation of capsules containing rejuvenators for their use in asphalt concrete, *J. Hazard. Mater.* 184: 603-611.
- [76] A. García, E. Schlangen, M. van de Ven (2011). Properties of capsules containing rejuvenators for their use in asphalt concrete, *Fuel*. 90(2):583-591.
- [77] A. Garcia, J. Jelfs, C.J. Austin (2015). Internal asphalt mixture rejuvenation using capsules, *Construction and Building Materials*. 101(1): 309-316.
- [78] R. Casado, V. Blanco, C. Martín-Portugués, V. Contreras, J. Pedrajas, J. Santarén (2014). Addressing durability of asphalt concrete by self-

5. Referencias

- healing mechanism. *Procedia Social and Behavioural Sciences*. 162: 188-197.
- [79] Florida Department of Transportation (2018). Flexible pavement design manual. Office of design, pavement management section. Tallahassee, Florida. Topic #625-010-002.
- [80] D. Lesueur, J. Youtcheff (2013). Chapter 24: Asphalt Durability. In *Environmental Degradation of Advanced and Traditional Materials*. Lluyd H. Hihara, Ralph P.I. Adler, Ronald M. Latanision (eds). CRC Press.
- [81] R. Bonaquist (2016). Critical factors affecting asphalt concrete durability. *Advances Asphalt Technologies*, LCC. WisDOT ID nº 0092-14-06. Wisconsin Highway Research Program.
- [82] Z. Hong-liang, S. Man-man, Z. Shi-feng, Z. Yong-ping, Z. Zeng-ping (2016). High and low temperature properties of nano-particles/polymer modified asphalt, *Construction and Building Materials*. 114:323–332.
- [83] R. Salehfard, A. Abdi, B. Amini (2017). Effect of SBR/NC on the Rheological Properties of Bitumen and Fatigue Resistance of Hot Mix Asphalt, *Journal of Materials in Civil Engineering*. 29(5).
- [84] T. Geckil, P. Ahmedzade, T. Alatas (2018). Effect of Carbon Black on the High and Low Temperature Properties of Bitumen, *International Journal of Civil Engineering*. 16: 207–218.
- [85] Jornada Técnica sobre Materiales Asfálticos Sostenibles, Automatizados e Inteligentes (2021). Organizada por la Junta de Andalucía con la colaboración de LabIC de la Universidad de Granada, 14 Mayo 2021.
- [86] R. Casado-Barrasa, P. Lastra-González, I. Indacoechea-Vega, D. Castro-Fresno (2019). Assessment of carbon black modified binder in a sustainable asphalt concrete mixture, *Construction and Building Materials*. 211: 363-370.
- [87] R. Casado, P. Lastra-González, D. Castro-Fresno, L. Miranda Pérez (2021). Synthesis, characterisation and mechanical impact of novel capsules using porous aggregates containing asphalt rejuvenator as an effective way to restore aged binder properties, *International Journal of Pavement Engineering*, DOI: 10.1080/10298436.2021.1950718.
- [88] R. Casado-Barrasa, T. López-Montero, D. Castro-Fresno, R. Miró (2021). Evaluation of the rejuvenation of asphalt by means of oil-saturated porous aggregates, *Construction and Building Materials*. 318, 125825.
- [89] R. Miró, A.H. Martínez, F. Pérez-Jiménez, R. Botella (2014). Analysis on cracking resistance of bituminous mixtures using Fenix test, *Construction and Building Materials*. 59: 32-38.

5. Referencias

- [90] T. López-Montero, R. Miró (2016). Differences in cracking resistance of asphalt mixtures due to ageing and moisture damage, *Construction and Building Materials*. 112:299-306.
- [91] L. García-Gil, R. Miró, F. Pérez-Jiménez (2018). New approach to characterize cracking resistance of asphalt binders, *Construction and Building Materials*. 166:50-58.
- [92] A. Alvarez (1987). Sepiolite: Properties and Uses, *Developments in Sedimentology*. 137: 253-287
- [93] F.H.D. Nascimento, D.M.D.S. Costa, J.C. Masini (2016). Evaluation of thiol-modified vermiculite for removal of Hg (II) from aqueous solutions, *Applied Clay Sciences*. 124–125, 227–235.
- [94] Y. Liu, D. Xiao, H. Li (2007). Kinetics and thermodynamics of lead (II) adsorption on vermiculite, *Separation Science and Technology*. 42:185–202.
- [95] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Hauk, L. Moscou, R.S. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska (1982). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Provisional), *Pure and Applied Chemistry*. 54 (11) 2201-2218.
- [96] S. Brunauer, P. Emmet, E. Teller (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers, *Journal of the American Chemical Society*. 60:309-19.
- [97] M. Suárez, E. García-Romero (2012). Variability of the surface properties of sepiolite, *Applied Clay Science*. 67-68: 72-82.
- [98] A. Campos, S. Moreno, R. Molina (2009). Characterization of vermiculite by XRD and spectroscopic techniques, *Earth Sciences Research Journal*. 13 (2):108-118.
- [99] P. Tanuj, R. Rohit, T. Mila, et al (2018). FTIR spectral analysis of bituminous binders: Impact of ageing temperature, *International Research Journal of Engineering and Technology*. 2018; 5:5.
- [100] J.C. Petersen, R. Glaser (2011). Asphalt oxidation mechanisms and the role of oxidation products on age hardening revisited, *Road Materials and Pavement Design*. 12(4): 795-819.
- [101] B. Hofko, L. Porot, A. Falchetto Cannone, et al (2018). FTIR spectral analysis of bituminous binders: reproducibility and impact of ageing temperature, *Materials and Structures*. 51:45.

5. Referencias

- [102] R. Karlsson, U. Isacsson (2003). Application of FTIR-ATR to characterization of bitumen rejuvenator diffusion, *Journal of Materials in Civil Engineering*. 15(2): 157-165.
- [103] V. Contreras Ibáñez, O. Lucio Esperilla, A. Pérez Lepez, L.C. Quintero Toscano (2012). Estudio de la difusión de rejuvenecedor en betún por espectroscopía de infrarrojos, *Asfalto y Pavimentación magazine*. Number 7. Volume II. Q4
- [104] J. Wu (2009). The influence of mineral aggregates and binder volumetrics on bitumen ageing, Tesis doctoral, Universidad de Nottingham.
- [105] C. Monismith, R. Hicks, F. Finn, A. Tayebali, J. Sousa, J. Harvey, J. Deacon, T. Vinson, C. Bell, R. Terrel, T. Scholz, J. Coplantz, G. Paulsen (1994). Accelerated performance-related tests for asphalt-aggregate mixes and their use in mix design and analysis systems, Volume 417 of the Strategic Highway Research Program, SHRP-A. Strategic Highway Research Program, National Research Council (eds). ISBN: 0-309-05823-6.
- [106] C. De la Roche, M. Van de Ven, W. Van der Bergh, T. Gabet, V. Dubois, J. Grenfell, L. Porot (2009). Development of a laboratory bituminous mixtures ageing protocol, *Advanced testing and characterization of bituminous materials*, Loizos, Partl, Scarpas & Al-Qadi (eds). ISBN 978-0-415-55854-9.
- [107] S.F. Brown, T.V. Scholz (2000). Development of Laboratory Protocols for the Ageing of Asphalt Mixtures, *Proceedings of 2nd Euroasphalt and Eurobitume Conference*, Barcelona, Spain, Book 1, pp. 83-90.
- [108] Comunitat Valenciana (2009). Direcció General d'Obres Públiques., ed. Norma de secciones de firme de la comunitat valenciana. Valencia: Conselleria d'Infraestructures i Transport, ed.
- [109] F. Pérez-Jiménez, R. Miró, A. Martínez, R. Botella, T. López-Montero (2019). Classification and design of bituminous mixtures based on the variation of their strength and toughness with temperature. Fenix stress-strain diagram, *World Road Congress*. "26th World Road Congress Abu Dhabi 2019: Connecting cultures, Enabling Economies", pp. 1-14.

6. ANEXO: ARTÍCULOS PUBLICADOS

6. Artículos publicados

1.1 Artículo nº 1. Assessment of carbon black modified binder in a sustainable concrete mixture

Título	Assessment of carbon black modified binder in a sustainable concrete mixture	
Autores	Raquel Casado-Barrasa	ACCIONA Construction Innovation Technology Division, 28108 Alcobendas, Madrid (Spain)
	Pedro Lastra-González	GITECO Research Group, Universidad de Cantabria, 39005 Santander (Spain)
	Irune Indacoechea-Vega	GITECO Research Group, Universidad de Cantabria, 39005 Santander (Spain)
	Daniel Castro-Fresno	GITECO Research Group, Universidad de Cantabria, 39005 Santander (Spain)
Revista	Construction and Building Materials Editorial: Elsevier LTD	
	Volumen	211
	DOI	https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.03.255
	Fecha de aceptación	30 marzo 2019
	Fecha de publicación online	30 junio 2019
Indicadores de calidad	Factor de impacto JCR (2019)	4.419
	Categoría y posición (2019)	Construction and Building Technology (10/63) – Q1 Engineering, Civil (11/134) – Q1 Materials Science, Multidisciplinary (86/314) – Q2
	Citas (Abril 2022)	Web of Science: 12 Google Scholar: 18

6. Artículos publicados

Author's post-print: Raquel Casado-Barrasa, Pedro Lastra-González, Irune Indacoechea-Vega, Daniel Castro-Fresno. "Assessment of carbon black modified binder in a sustainable asphalt concrete mixture", Construction and Building Materials, 211 (2019), 363-370, ISSN 0950-0618. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.03.255>

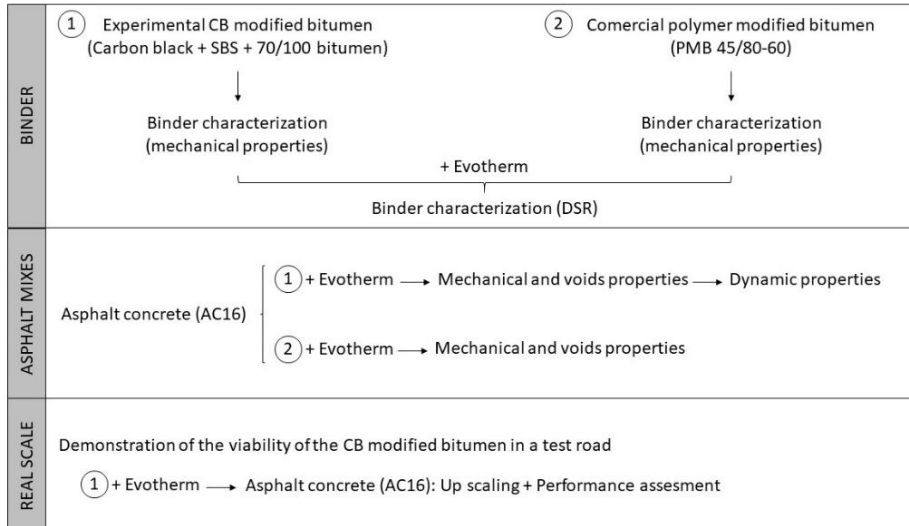
Assessment of carbon black modified binder in a sustainable asphalt concrete mixture

Raquel Casado-Barrasa ^a, Pedro Lastra-González ^b, Irune Indacoechea-Vega ^b, Daniel Castro-Fresno ^{b,*}.

^a ACCIONA Construction Innovation Technology Division. C/ Valportillo II nº 8, 28108 Alcobendas, Madrid, Spain. Email: raquel.casado.barrasa@acciona.com

^b GITECO Research Group, Universidad de Cantabria. E.T.S. Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos de Santander, Av. de los Castros s/n, 39005 Santander, Spain.
Email: pedro.lastragonzalez@unican.es ; irune.indacoechea@unican.es ; castrod@unican.es

Graphical Abstract



Abstract

Carbon black has been used as a modifier in conventional binders together with a relatively low percentage of SBS polymer. In addition, an Evotherm additive has been combined by the wet way with the aim of decreasing the manufacturing temperature of the asphalt mixtures. The impact of these two has been analysed with a DSR rheometer, showing an increase in stiffness. An Asphalt Concrete mixture was designed in three different phases: first with a commercial polymer-modified binder, second with the experimental binder, and finally incorporating Evotherm. The impact of each of the asphalt concrete mixes designed was then analysed.

The final experimental mixture was manufactured 15 °C cooler than usual, showing good mechanical performance despite the low percentage of natural aggregate, which was mostly composed of reclaimed asphalt and slag. Its stiffness and fatigue resistance were also investigated. Finally, the mixture was laid in an experimental road section under real conditions as proof of concept of the technology.

Keywords

Carbon black; Evotherm; Asphalt Concrete; Electric Arc Furnace Slag; Reclaimed Asphalt; sustainability.

Highlights

- Carbon Black was used with SBS to modify a conventional binder
- Evotherm was added by wet way to decrease the manufacturing temperature
- An AC mixture was designed with a high percentage of EAF slag and RA
- The AC mixture was validated in a test section under real conditions

1. Introduction

The transport sector has recently been undergoing a slow transition towards the inclusion of more sustainable bituminous mixtures in the construction of road infrastructures. Many concepts and approaches are being introduced to achieve greener mixtures, such as the recycling of materials (e.g. by-products [1] or waste [2], the addition of new materials as additives to modify the characteristics of the mixtures [3,4] or binder modification to improve some mechanical properties [5]. Inclusion of these products can be successful only after full investigation of their sources and properties, being generally feasible at low levels of incorporation, with continuous monitoring of the road's final performance.

Slag from Electric Arc Furnaces (EAF) and Reclaimed Asphalt (RA) are among the most common materials used to replace natural aggregates. The former has great properties as coarse aggregate [6-8], the latter also enables the quantity of virgin binder to be reduced [9], depending on the properties of the RA and the method of incorporation [10,11].

Aside from aggregates, bitumen has a great influence on the environmental impact of the mixture, first because it is a finite material derived from petroleum, second because its properties are directly linked to the asphalt mix production temperature, which has exponential correlation with gas emissions [12]. There are three well-known techniques to decrease the manufacturing temperature: the use of waxes to modify the viscosity of the binder, the foaming process based on the addition of water, and the incorporation of chemical additives that improve the workability of the mixture. All these approaches fall under the category of Warm Mix Asphalt (WMA). Evotherm is one of the most commonly used additives in the United States, also introduced in Europe, to achieve WMA. It was first a water-based product, being developed as a free water additive, decreasing the manufacturing temperatures by around 40 °C in Hot Mix Asphalt (HMA) [13]. It has also been used in mixtures with modified binders, achieving good mechanical properties, although the reduction in the production temperature was slightly lower (30 °C) [14].

The modification of bitumen is one of the most useful methods to improve the mechanical performance and to increase the lifespan of the mixtures. In a recent study, the Asphalt Institute demonstrated that the service life of HMA is extended between 3 and 6 years when a polymer-modified bitumen is used [15]. Traditionally, polymers such as styrene-butadiene-styrene (SBS), styrene-butadiene rubber (SBR), rubber, or ethylene vinyl acetate (EVA) have been used to produce modified bitumens. The incorporation of these materials is generally aimed at increasing resistance to rutting and thermal cracking, and decreasing fatigue damage, stripping and temperature susceptibility [16].

Recently, besides the use of polymers to produce modified bitumens, there is a trend to incorporate nanomaterials as additives to modify the binder, such as carbon derived materials; eg. carbon black (CB) or graphite. These materials can modify the internal structure of asphalt and improve its high temperature properties, increasing the resistance to plastic deformation and the elasticity, as well as affecting other properties such as the electrical conductivity [17-20].

The production of asphalt mixtures can include one or more of the above-mentioned technologies, either to assess mixture performance or environmental impact. Some authors have reported the technical performance of the combined use of WMA with RA, EAF, or modified binders

[21-23], but there is still a lack of knowledge about the overall performance of these techniques.

In this study, a deep analysis of an AC mixture when a commercial polymer modified bitumen (PMB) and an experimental bitumen with CB have been used is presented. Attempting to normalise the use of waste in bituminous mixtures and improving their environmental impact (although this is not the core of the study), black slags of electric arc furnace and RA have been added as partially replacement of aggregates, aside from the use of Evotherm to reduce the manufacturing temperature. In both cases, when using PMB and CB as bituminous binder, the conditions of asphalt mix production, particle size distribution and percentage of bitumen were the same, so that only the impact of CB respect the most commonly used polymers have been assessed. This study has been carried out by ACCIONA Construction.

2. Materials and methods

2.1 Experimental methodology

An AC16 surface layer mixture was designed in different phases to compare the impact on mixture performance of the bitumen types used.

The samples were prepared following the same procedure. Polymer-modified bitumen was heated to 165 °C, while natural aggregates and steel slags were heated to a higher temperature than normal, 200 °C for 8 hours, since percentages higher than 20% of RA were incorporated. RA was dried in a ventilated oven for 2 hours at 110 °C in order to avoid further ageing the binder in the reclaimed asphalt. Once the Evotherm was incorporated (0.4% by mass of the new binder), the bitumen temperature for the manufacturing of the mixture was reduced to 150 °C for both binders, this is the same range of temperatures than conventional 50/70 penetration grade binder.

Different blends with percentages of carbon black from 1.5% to 9% and 3 % of SBS were prepared and characterised according to EN 14023. In addition, the optimum formulation of modified bitumen with CB and the commercial binder were assessed by Dynamic Shear Rheometer according to EN 14770 (with and without Evotherm).

The AC performance of each binder (commercial and experimental) was evaluated using the mechanical tests required by the Spanish standards: air void content (UNE EN 12697 – 8), water sensitivity (UNE EN 12697 – 12) and wheel tracking (UNE EN 12697 – 22). Dynamic tests were also conducted on the final mixture with the CB polymer-modified binder, such as stiffness (UNE EN 12697 – 26) and fatigue resistance (UNE EN 12697 – 24).

2.2. Description of materials

The properties of the materials used for the preparation of the AC mixtures in the investigation are shown below.

2.2.1. Bitumen

Two binders were used in the study. The polymer-modified bitumen (PMB 45/80 – 60) used as a reference was a commercial binder while the experimental carbon black-modified bitumen was produced in situ by ACCIONA. This experimental binder was produced by mixing 70/100 penetration grade bitumen, carbon black (CB) and styrene-butadiene-styrene (SBS). A laboratory modification plant provided with high shear mixing was used to achieve a homogenous dispersion of the individual carbon particles and SBS in bitumen ([Figure 1](#)).



Figure 1. DISPERMAT mixing plant at laboratory level

The CB and SBS materials were continuously loaded into the preheated bitumen unit at 175 °C. Once the full amount desired was added, the components were stirred and recirculated for 1 hour and 30 minutes at medium speed 300-500 rpm to avoid the polymer settle at the bottom of the tank. After the stirring process, all components were passed through a High Shear Mixer (HSM) mill at 200 Hz for 15-30 minutes. When the milling process was completed the carbon polymer modified bitumen produced was collected in different containers for laboratory characterization.

Finally, an optimum formulation of 6% carbon black and 3% of SBS was selected, whose results are shown in [Table 1](#) below. The acceptable values according to the Spanish specifications for polymer-modified bitumen are also included for comparison purposes. Properties of the CB-modified results are within the acceptable values for a commercial PMB 40/80-60.

Table 1. Mechanical properties of CB bitumen

Property	Standard	CB bitumen	PMB 45/80 -60
Penetration @ 25°C (0.1 mm)	EN 1426	45.3	45-80
Softening point (°C)	EN 1427	71.0	≥ 60
Fraass breaking point (°C)	EN 12593	-12	≤ -12
Cohesion force ductility @ 5°C, 50 mm/min (J/cm ²)	EN 13589	14.2	≥ 2
Elastic recovery @ 25°C (%)	EN 13398	91	≥ 50
Dynamic viscosity @ 135°C (cP)	EN 13302	2283	-
Dynamic viscosity @ 150°C (cP)	EN 13302	1150	-
Dynamic viscosity @ 185°C (cP)	EN 13302	367	-
Storage stability at 180 °C			
Difference in softening point (°C)	EN 1426	6	≤ 9
Difference in penetration (0.1mm)	EN 1427	1.6	≤ 5
Determination of the resistance to hardening under influence of heat and air (RTFOT)			
Change of mass (%)	EN 12607-1	0.04	≤ 1.0
Retained penetration (%)	EN 1426	87	≥ 60
Increase in softening point (°C)	EN 1427	3.6	≤ 10

2.2.2. Aggregates

Limestone was the only natural aggregate used in the research. It was added to complete the particle size distribution for the fine fraction (0 – 6 mm). Steel slags from EAFs were obtained from a local company in Cantabria, in the north of Spain. The company treated them before their supply, so they comply with the leaching [24] requirements and do not display expansiveness. They were used basically as coarse aggregate. The main properties of the materials are shown in Table 2, along with the minimum requirements that should be fulfilled according to the Spanish specification for the most demanding traffic level.

Table 2. Properties of limestone and steel slags

Property	Standard	Limestone	Steel slag	Limits (Spanish Standard)
Specific weight (g/cm ³)	EN 1097-6	2.661	3. 821	-
Flakiness index	EN 933-3	10	2	< 20
Los Angeles coefficient	EN 1097-2	19	18	≤ 20
Sand equivalent (%)	EN 933-8	69	-	> 55
Crushed and broken surfaces (%)	EN 933-5	100	100	100
Polish stone value (PSV)	EN 1097-8	-	0.59	≥ 0.56

The reclaimed asphalt pavement (RA) used in the investigation was from a mixed, 16 mm-sieved source. The main properties of RA used for the design of new asphalt mixtures are shown in [Table 3](#).

Table 3. Main technical properties of the RA

Property	Standard	Results
Density (g/cm ³)	EN 1097-6	2.487
Moisture content (%)	EN 1097-5	0.83
Binder content (%)	EN 12697-1	4.98

3. Results and discussion

The performance of AC mixtures with both binders have been analysed with the software Minitab. Every mechanical test fulfilled a normal distribution and there was homogeneity of variances, so the Student t-test was carried out in all cases. The confidence interval was always 95%, so when a statistical significance is below 0,05 it implies that the analysed results are significantly different.

3.1 Experimental bitumen

The stiffness and phase angle of each bitumen were evaluated using a Dynamic Shear Rheometer according to EN 14770 from 30 °C to 75 °C and at variable frequencies. In addition, the impact of adding Evotherm to the two binders was assessed. [Figure 2](#) shows the stiffness of both bitumen with Evotherm additive.

6. Artículos publicados

It can be seen that the binder modified with Carbon Black shows slightly higher stiffness than the polymer-modified binder, but in both cases the impact the addition of Evotherm is more noticeable; which increases the stiffness of both bitumens by practically the same proportion.

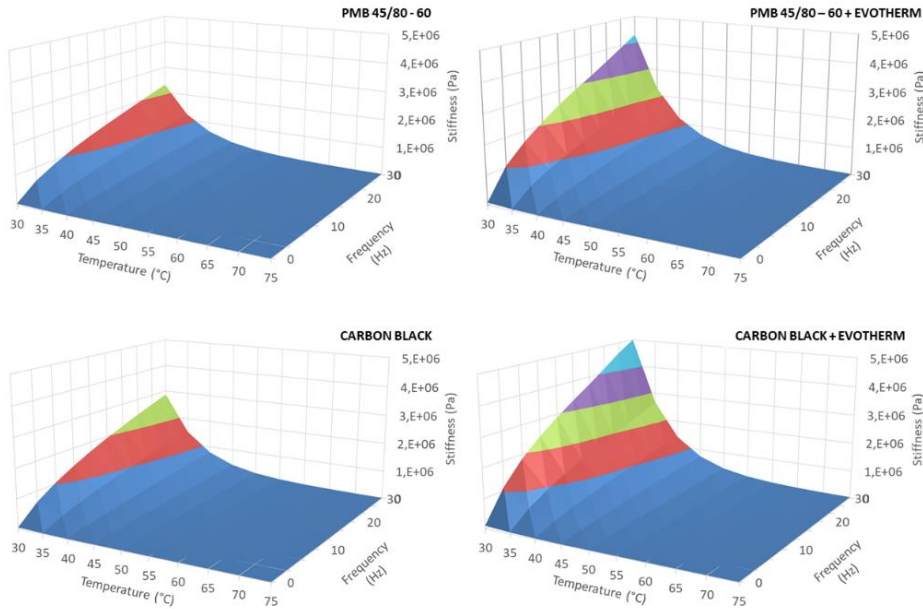


Figure 2. Stiffness of each type of binder

The phase angle of each binder is presented in the [Figure 3](#).

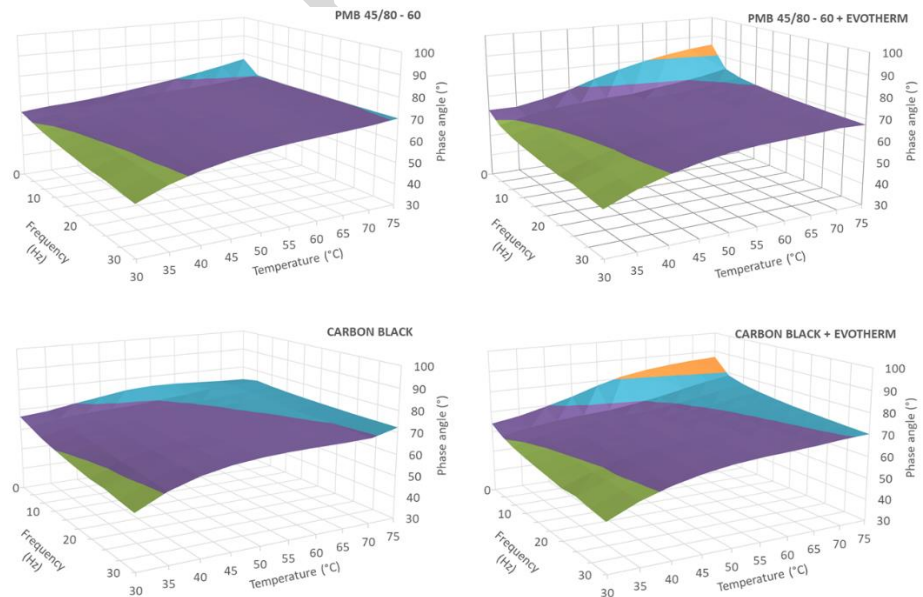


Figure 3. Phase angle of each bitumen

The carbon black-modified binder offers a slightly higher phase angle, which means slightly less elastic behaviour. Nevertheless, when Evotherm is added values for phase angle remain practically the same.

The Black Diagram of the two binders studied, PMB and CB, with and without Evotherm (Figure 4), shows their elastic behaviour independently of the test temperature and frequency.

Based on the results, the performance of the experimental binder with carbon black is very similar to the commercial polymer-modified binder. In fact, the impact of Evotherm is quite similar in both binders, increasing the phase angle approximately in the same proportion for the lower stiffness; this is at high temperatures and low frequencies, as it can also be seen in Figure 4. In the case of higher stiffness, this increase is less significant.

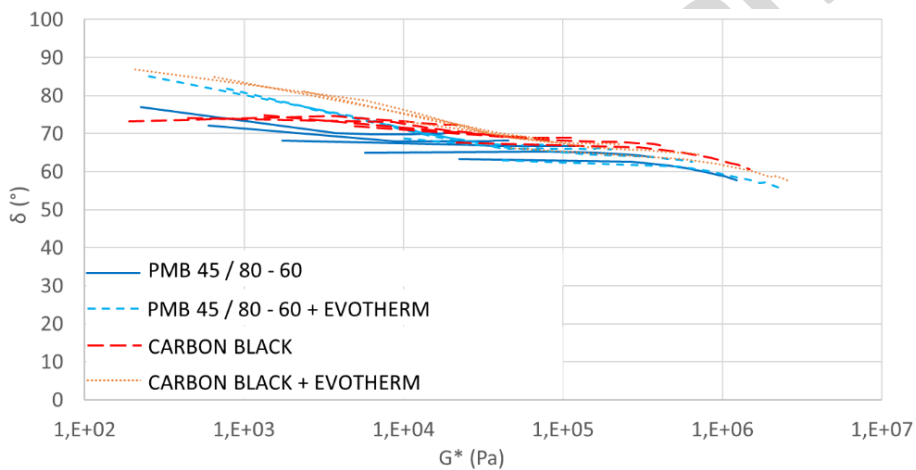


Figure 4. Black diagram of the binders investigated

The thermal susceptibility was also analysed through the values of $\tan(\delta)$ in relation to temperature, as shown in Figure 5. A more horizontal curve represents a lower susceptibility to temperature; therefore, better plastic deformation performance. The frequency of 0.1 Hz was considered as representative because it defines the worst scenario.

The thermal susceptibility is very similar in all cases up to approximately 45 °C. Above this temperature, the addition of Evotherm has greater impact in both modified bitumens, especially in the experimental binder with Carbon Black. This can be related to the modification that Evotherm produces in the bitumen to reduce its manufacturing temperature. It indicates that the thermal susceptibility increases as Evotherm is added.

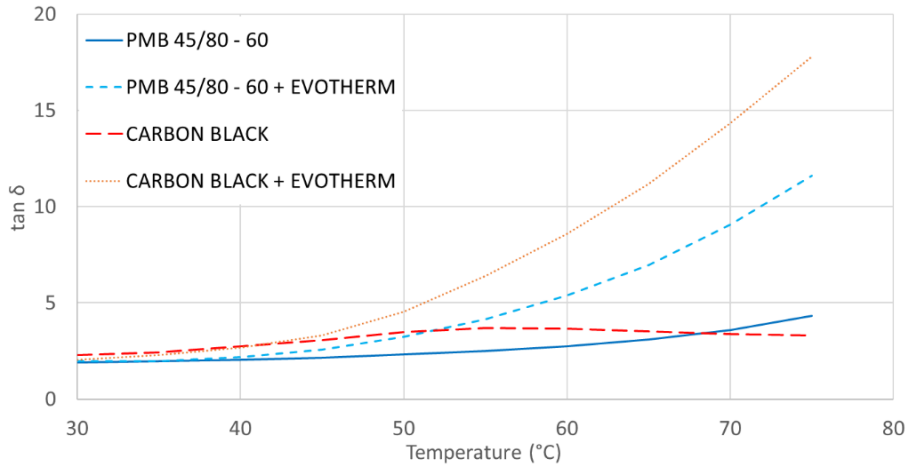


Figure 5. Thermal susceptibility of the binders investigated

3.2 Mechanical impact of the use Carbon black on the properties of the asphalt mixtures

Slags and RA were used to partially replace virgin aggregates. Taking into account the particle size distribution of the individual components of the mixture, the grading curve of the AC16 mixture is presented in Table 4 below, which corresponds to 30 % of RA, 33 % of EAF slags, and 35 % of natural aggregates by volume.

Table 4. Particle size distribution of AC mixtures

Sieve (mm)	22	16	8	4	2	0.5	0.25	0.063
% Passing	100	93.7	68.6	40.9	29.9	15.4	9.4	5.3

Although percentages of bitumen around 4.5% are generally used, in this study the percentages examined were much lower due to the high specific weight of the slags and the percentage of residual binder included in the RA. Finally, the bitumen binder content corresponding to 5% air voids was selected as the optimum one based on the Spanish specifications. This value corresponds to 3.2% bitumen by weight. A summary of the volumetric properties for each AC mixture studied is shown in Table 5.

Table 5. Final voids characteristics of each AC mixture

AC 16 S	PMB	CB	Spanish standard
Bulk density (g/cm ³)	2.639	2.622	-
Maximum density (g/cm ³)	2.780	2.760	-
Voids in mixture (%)	5.05	5.01	4 - 6

The statistical analysis showed that there are not meaningful differences between the two mixtures analyzed (the p-values was 0.301), despite of the different type of bitumen used. It seems to indicate that their internal structure is similar, as they have the same granulometry and the same bitumen percentage, which was one of the objectives to analyse the CB impact respect the virgin polymers on an equal footing.

Resistance to moisture damage was evaluated by means of the water sensitivity test in accordance with EN 12697-12 for the indirect tensile strength ratio (ITSR). Eight specimens were tested, 4 conditioned in a water bath and 4 kept in a dry environment, with the results presented in Table 6.

Table 6. Water sensitivity test results

	PMB	CB	Spanish standard*
I.T.S. _{DRY} (KPa)	2167.5	2513.2	-
I.T.S. _{WET} (KPa)	1907.6	2280.6	-
ITSR (%)	88.01	90.75	≥ 85

* Most restrictive conditions

The ITSR values for all the mixtures were above the specified level of 85%, indicating adequate resistance to water damage. The mixture AC with CB showed significant higher resistance to indirect tensile strength (Table 7), both in the case of dry mixtures and wet ones, reaching higher cohesion values than the mixture with PMB. Also, the damage caused by water was lesser than with experimental bitumen, so it may be concluded that the CB improves this property in comparison with bitumen with commercial polymers.

Table 7. Significances of water sensitivity test

Test	Water sensitivity	
	Dry	Wet
P-value	0,013	0,007

The plastic deformation of the AC mixtures was evaluated by the wheel tracking test (EN 12697 – 22) using Procedure B. Two specimens of 50 mm thickness were prepared by roller compactor for each type of AC mixture and tested at 60°C. The results for the mean wheel tracking slope and mean rut depth compared to the limiting values in the Spanish Specifications are shown in Table 8.

Both AC mixtures designed met the limiting values for plastic deformation, showing good mechanical performance against permanent deformation. In spite of the higher softening point and stiffness of the carbon black modified binder, they display similar behaviour, which means that there is no significant impact of the Carbon Black in the virgin bitumen in comparison to the use of

traditional polymer-modified binder (the p-value of the test was 0.394). This is a good result if we consider that the thermal susceptibility of the carbon black-modified binder with Evotherm is the highest as can be seen in [Figure 5](#).

Table 8. Wheel tracking test results

	PMB	CB	Spanish standard*
Slope (mm/10 ³ cycles)	0.05	0.06	≤ 0.07
Rut (mm)	1.5	1.7	-

* Most restricted conditions

3.3 Supplementary tests: Stiffness and resistance to fatigue

Dynamic tests, namely, stiffness and resistance to fatigue were carried out on samples containing the experimental binder modified with CB in order to gain further knowledge about their properties.

The stiffness was evaluated on prismatic beams by a 4-point bending test (EN 12697-26, Annex B). The dynamic modulus at different temperatures is shown in [Table 9](#) at a frequency of 10 Hz. Taking into consideration the temperature of 20 °C as a reference, the stiffness is significantly higher than the 6000 - 7000 MPa considered as a reference for conventional AC mixtures [25]. This increase is linked to the results included in [Figure 2](#), in which an increase in the stiffness of the binder can be seen in the CB and Evotherm samples.

Table 9. Stiffness test results at different temperatures

Temperature	5 °C	20 °C	40 °C
Stiffness modulus (MPa)	22425	9410	4333
Phase angle (°)	1	14.7	23.5

The study of the AC mixture with CB polymer-modified binder concluded with the fatigue resistance test on prismatic beams (EN 12697 – 24, Annex D). In total 16 prismatic samples were examined at 20 °C and 10 Hz. [Table 10](#) presents the strain level at 10⁶ loading cycles (ε_6), the fatigue law and the correlation coefficient.

Table 10. Fatigue test results

ε_6 (μm/m)	fatigue law	R ²
136.3	$\varepsilon(m/m) = 3.048 \cdot 10^{-3} \cdot N(\text{cycles})^{-0.1962}$	0.98

Results for fatigue resistance are good, especially if we consider the high stiffness of the experimental mixture. These values of stiffness and fatigue resistance indicate that the asphalt concrete mixture studied has a high load-bearing capacity with a conventional fatigue resistance.

4. Real scale implementation

Laboratory studies were validated by means of the construction of a trial section in which experimental AC16 mixtures with carbon black modified binder were implemented as surface course. The 100-metre long section was built in a local road in the province of Toledo, Spain.

A mobile bitumen modification plant (Figure 6) placed next to the hot mix asphalt plant was used to incorporate the CB and Evotherm into the binder. The resulting modified bitumen complied with the requirements for a PMB 45/80-60 as in the case of the laboratory.



Figure 6. Modification asphalt plant

This experimental mixture was laid and compacted without difficulties. A sample of the material laid was collected from the paver prior to laying for laboratory testing. Results of these tests are shown in Table 11.

Table 11. Results of AC16 mixtures implemented in the trial road

Property	Real section
Virgin binder content (%)	3.2
Bulk density (g/cm ³)	2.613
Air voids (%)	5.02
ITS _{DRY} (KPa)	2755.2
ITS _{WET} (KPa)	2573.5
ITSR (%)	93.4
WTS _{AIR} (mm/10 ³ cycles)	0.06
Stiffness (MPa) – Annex C	11571

The results of the mixture laid in real conditions were similar to the experimental mixture investigated at laboratory scale and fulfilled the Spanish normative. The main differences were noticed in the water sensitivity test where the real mixture achieved higher tensile strengths, also in the stiffness test because this mixture offered higher resilient modulus. These differences are not considered significant; they can be associated to the scaling up process, that is small variations in the mixing process, addition of CB in higher quantities, or maybe slightly higher manufacturing temperatures at real scale. Some photos that document the paving process are presented in [Figure 7](#).



Figure 7. Experimental test section

5. Conclusions

An AC16 mixture was designed in order to compare the impact of an experimental modified binder with Carbon black. Furthermore, considering the current trend towards re-use and recycling of materials and by-products, these mixtures included alternative materials such as RA and EAF slags in high percentages, and Evotherm as additive to decrease its manufacturing temperature.

Based on the results of this study, the following conclusions are drawn:

- The behaviour of the experimental binder with Carbon black is quite similar to that of the commercial polymer-modified bitumen, although a slight increase in the stiffness can be observed.
- The addition of Evotherm enables the production temperature of asphalt mixtures to be decreased by 15 °C without compromising their final properties. This enables mixtures with modified binder to be manufactured at the same temperature as mixtures with conventional 50/70 penetration grade binder.
- AC mixtures with CB polymer-modified bitumen display similar mechanical behaviour than with polymer-modified binder. There are no differences in the voids and resistance to plastic deformation; however, the mixture with CB increases the cohesion according to the water sensitivity test.

6. Artículos publicados

- The AC mixtures designed comply with the most restrictive limiting values in the Spanish specifications independently of the type of bitumen; therefore, these mixes could be laid in any Spanish road.
- According to the dynamic tests results, AC with CB and Evotherm displays higher stiffness values than typical AC ones, while achieving a good level of fatigue resistance.
- The incorporation of steel slags and RA in percentages around 65 % by volume enables a significant reduction in the use of natural aggregates without compromising the final properties.
- The AC mixtures designed were successfully implemented in a test section in Toledo, Spain. Based on the laboratory tests carried out, all the materials implemented complied with the minimum values required by Spanish standards for surface courses, which indicates that these materials can perform satisfactorily as using traditional materials. Also, the incorporation of CB at real scale level was successful without any significant difficulty.

Acknowledgements

The authors would like to acknowledge that the research leading to these results has received funding from the European Union's Seventh Programme for research, technological development and demonstration under grant agreement nº 605404.

References

- [1] A.C. Raposeiras, A. Cerón, D. Movilla-Quesada, D. Castro-Fresno (2016). Effect of copper slag addition on mechanical behavior of asphalt mixes containing reclaimed asphalt pavement, *Construction and Building Materials*. 119:268-276.
- [2] D. Movilla-Quesada, A.C. Raposeiras, O. Muñoz, D. Castro-Fresno (2017). Reduction in the use of mineral aggregate by recycling cellulose ashes to decrease the aging of hot asphalt mixtures, *Construction and Building Materials*. 143:547-557.
- [3] H. Ajam, B. Gómez-Meijide, I. Artamendi, A. Garcia (2018). Mechanical and healing properties of asphalt mixes reinforced with different types of waste and commercial metal particles, *Journal of Cleaner Production*. 192:138-150.
- [4] T. Al-Mansoori, R. Micaelo, I. Artamendi, J. Norambuena-Contreras, A. Garcia (2017). Microcapsules for self-healing of asphalt mixture without compromising mechanical performance. *Construction and Building Materials*. 155:1091-1100.

6. Artículos publicados

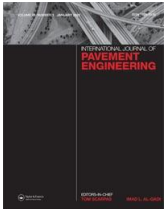
- [5] F. Moreno-Navarro, M. Sol-Sánchez, M.C. Rubio-Gámez (2017). Structural analysis of polymer modified bituminous materials in the rehabilitation of light-medium traffic volume roads, *Construction and Building Materials*. 156:621-631.
- [6] Centro de estudios y experimentación de obras públicas (CEDEX) (2013), ed. Ficha técnica. Escorias de acería de horno de arco eléctrico. Madrid, Spain: Ministerio de Fomento. Ministerio de medio ambiente y medio rural y marino. 2013.
- [7] M. Pasetto, N. Baldo (2010). Experimental evaluation of high performance base course and road base asphalt concrete with electric arc furnace steel slags, *Journal of Hazardous Materials*. 181(1-3):938-948.
- [8] A. Behnood, M. Ameri (2012). Experimental investigation of stone matrix asphalt mixtures containing steel slag, *Scientia Iranica*. 19(5):1214-1219.
- [9] J. Avilés Lorenzo (2002). Estudio de la tenacidad de los microaglomerados reciclados en caliente mediante el ensayo BTS. Efecto del tipo y contenido de betún. [Departament d'Infraestructura del Transport i del Territori]. Universidad Politécnica de Cataluña.
- [10] P. Solanki, M. Zaman, D. Adje, Z. Hossain (2013). Field construction and mechanistic performance of hot mix asphalt containing reclaimed asphalt pavement, *International Journal of Pavement Research and Technology*. 6(4):403-413.
- [11] P. Shirodkar, Y. Mehta, A. Nolan, E. Dubois, D. Reger, L. McCarthy (2013). Development of blending chart for different degrees of blending of RAP binder and virgin binder, *Resources, Conservation and Recycling*. 73:156-161.
- [12] S. Gil Redondo (2011). Estudio de ligantes modificados con ceras mediante técnicas reológicas y calorimétricas, *Carreteras*. 176:6-27.
- [13] S. Wu S, W. Zhang, S. Shen, X. Li, B. Muhunthan, L.N. Mohammad (2017). Field-aged asphalt binder performance evaluation for evotherm warm mix asphalt: Comparisons with hot mix asphalt, *Construction and Building Materials*. 156:574-583.
- [14] X. Yang, Z. You, M.R.M. Hasan, et al. (2017). Environmental and mechanical performance of crumb rubber modified warm mix asphalt using evotherm, *Journal of Cleaner Production*. 159:346-358.
- [15] Asphalt Institute (2006). Quantification of the effects of polymer-modified asphalt for reducing pavement distress, *Engineering Report ER-215* ed. Lexington (USA).
- [16] Y. Yildirim (2007). Polymer modified asphalt binders, *Construction and Building Materials*. 21(1):66-72.

6. Artículos publicados

- [17] F. Moreno-Navarro, M. Sol-Sánchez, F. Gámiz, M.C. Rubio-Gámez (2018). Mechanical and thermal properties of graphene modified asphalt binders, *Construction and Building Materials*. 180:265-274.
- [18] X. Liu, S. Wu, Q. Ye, J. Qiu, B. Li (2008). Properties evaluation of asphalt-based composites with graphite and mine powders, *Construction and Building Materials*. 22(3):121-126.
- [19] B. Mirbaha, A. Abdi, M. Zarei, A. Zarei, F. Akbari nia (2017). Experimental determination of the optimum percentage of asphalt mixtures reinforced with nano-carbon black and polyester fiber industries, *Engineering Solid Mechanics*. 5(4):285-292.
- [20] P. Cong, P. Xu, S. Chen (2014). Effects of carbon black on the anti aging, rheological and conductive properties of SBS/asphalt/carbon black composites, *Construction and Building Materials*. 52:306-313.
- [21] T.A. Ahmed, H. Lee, C.M. Baek (2015). Evaluation of laboratory and field warm mix asphalt mixtures with high contents of reclaimed asphalt pavement, *International Conference on Bituminous Mixtures and Pavements (INCONFBMP)*, 6th, 623-628.
- [22] M. Ameri, S. Hesami, H. Goli (2013). Laboratory evaluation of warm mix asphalt mixtures containing electric arc furnace (EAF) steel slag. *Construction and Building Materials*. 49:611-617.
- [23] P. Lastra-González, M.Á. Calzada-Pérez, D. Castro-Fresno, Á. Vega-Zamanillo, I. Indacochea-Vega (2017). Porous asphalt mixture with alternative aggregates and crumb-rubber modified binder at reduced temperature, *Construction and Building Materials*. 150:260-267.
- [24] Gobierno de Cantabria. Decreto 104/2006. Valorización de escorias en la comunidad autónoma de cantabria.
- [25] Comunitat Valenciana. Direcció General d'Obres Públiques (2009), ed. Norma de secciones de firme de la comunitat valenciana. Valencia. Conselleria d'Infraestructures i Transport, ed.

6. Artículos publicados

1.2 Artículo nº 2. Synthesis, characterisation and mechanical impact of novel capsules using porous aggregate containing asphalt rejuvenator as an effective way to restore aged binder properties

Título	Synthesis, characterisation and mechanical impact of novel capsules using porous aggregate containing asphalt rejuvenator as an effective way to restore aged binder properties	
Autores	Raquel Casado	ACCIONA Construction Innovation Technology Division, 28108 Alcobendas, Madrid (Spain)
	Pedro Lastra-González	GITECO Research Group, Universidad de Cantabria, 39005 Santander (Spain)
	Lucia Miranda Pérez	Repsol Technical Support and Development Asphalts, 28045 Madrid (Spain)
	Daniel Castro-Fresno	GITECO Research Group, Universidad de Cantabria, 39005 Santander (Spain)
Revista 	International Journal of Pavement Engineering Editorial: Taylor & Francis Online	
	Nº Artículo	1950718
	DOI	https://doi.org/10.1080/10298436.2021.1950718
	Fecha de aceptación	25 junio 2021
	Fecha de publicación online	16 julio 2021
Indicadores de calidad	Factor de impacto JCR (2020)	4.139
	Categoría y posición (2020)	Construction and Building Technology (16/67) – Q1 Engineering, Civil (24/137) – Q1 Materials Science, Multidisciplinary (5/32) – Q1
	Citas (Abril 2022)	Web of Science: 1 Google Scholar: 1

Author's post-print: Raquel Casado, Pedro Lastra-González, Daniel Castro-Fresno & Lucía Miranda Perez (2021). "Synthesis, characterisation and mechanical impact of novel capsules using porous aggregates containing asphalt rejuvenator as an effective way to restore aged binder properties", International Journal of Pavement Engineering. DOI: <https://doi.org/10.1080/10298436.2021.1950718>

Synthesis, characterisation and mechanical impact of novel capsules using porous aggregates containing asphalt rejuvenator as an effective way to restore aged binder properties

Raquel Casado ^a, Pedro Lastra-González ^b, Daniel Castro-Fresno ^{b,*}, Lucía Miranda Perez ^c.

^a ACCIONA Construction Innovation Technology Division. C/ Valportillo II nº 8, 28108 Alcobendas, Madrid, Spain. Email: raquel.casado.barrasa@acciona.com

^b GITECO Research Group, Universidad de Cantabria. E.T.S. Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos de Santander, Av. de los Castros s/n, 39005 Santander, Spain.
Email: pedro.lastragonzalez@unican.es ; lirune.indacoechea@unican.es ; castrod@unican.es

^c REPSOL Technical Support and Development Asphalts, C/ Méndez Álvaro 44, 28045, Madrid Spain. Email: marialucia.miranda@repsol.com

Abstract

Roads, due to use and time, become aged and as a result, they require maintenance. This paper presents a promising technology to compensate ageing. The method uses porous aggregates as capsules containing rejuvenator. The rejuvenator will be released during the asphalt pavement's service life, reversing the impact of ageing on asphalt performance, properties and, thus, extending pavement's durability. This paper describes the properties of two porous aggregates, the encapsulation method and the properties of the capsules. The capsules were incorporated into an asphalt mix and their fundamental properties analysed. Finally, the recovery potential of the aged binder was evaluated using ageing tests. The results demonstrate the effectiveness of the technology, a change in binder properties was observed over time, but to a lesser extent for the bitumen when capsules were included than for the reference. The solution also highlights the benefits of using encapsulated rejuvenator over the use of rejuvenator directly added to the mix.

Keywords: porous aggregates, capsules, bitumen, rejuvenation, rejuvenator, durability, maintenance.

Highlights

- A new type of capsule was developed as an efficient solution to incorporate rejuvenators into asphalt mixes.
- The encapsulation method consisted of a vacuum impregnation process at a controlled temperature.
- The capsules were characterised using some well-established methods alongside some more novel tests.
- The benefits of using encapsulated rejuvenator to compensate ageing were demonstrated.

1. Introduction

Roads play a main role in developing countries and societies by providing essential links between the different regions, thus facilitating the transport of goods and the movement of people [1]. The EU-27 road network was estimated to be around 3.9 million km in length in 2017, being dominant compared to other transport modes [2], so keeping it in good working condition is critical.

Roads become damaged and deteriorate over time, requiring maintenance, without which roads would continue deteriorating, requiring significant repairs or even replacement after just a few years. The costs of maintenance of pavements are not negligible. For example, for OECD countries, the maintenance to overall expenditure ratio on roads was 33% in 2005, but it has been reduced since the global economic crisis (e.g: 27% in 2011), while the age of the roads increases [3]. Hence, investing in maintenance at the right time extends the service life of roads and saves significant future costs [4].

Extending the service life of asphalt pavements is a promising field of study within the road sector. This can be done by improving the quality of the asphalt when laying it or improving the quality of the asphalt mixes throughout their service life. On the one hand, the use of better quality materials together with the addition of some additives to the bitumen or asphalt mix (polymers [5], fibres [6], nano-based additives [7], among others) are good examples for improving the quality of the asphalt during the pavement construction stage. On the other hand, adequate maintenance is a good solution for improving the properties of the mix throughout their service life [8]. In this scenario, a promising technology that has captured the attention of some researchers in the last years is self-healing [9].

In recent years, the design of materials with healing ability has become more and more popular in a wide range of materials and applications. In the particular field of asphalt-based materials, it is well known that asphalt pavements can heal themselves. The asphalt-healing phenomenon was first reported by Bazin in 1967 [10]. However, the natural healing of asphalt pavement requires higher temperatures and enough rest periods [11], which are difficult to achieve in practice due to the continuous traffic load and changing temperature. Other researchers focused on the development of extrinsic healing methods in asphalt to recover the asphalt pavement from its damage. There are two main methods to promote asphalt self-healing: 1. Induction healing of asphalt mixtures and 2. Microcapsules filled with a healing agent [12,13].

The first method has been extensively investigated in the last years [14]. It consists of heating the damaged area of the asphalt pavement locally with induction or microwave energy to increase its healing capacity by adding conductive particles [15-19]. In this method, the high temperatures may accelerate the ageing of the asphalt binder, which may result in crack formation and pavement failure.

The second method provides an alternative solution for self-healing asphalt, in which capsules containing rejuvenator as a healing agent are prepared for their incorporation into a bituminous matrix. For the capsules to be successful, they should release the rejuvenator agent when a crack appears, so that the rejuvenator diffuses into the aged binder and fixes the cracks.

Rejuvenators are used to restore the loss of certain properties of the aged (oxidised) bitumen, avoiding that asphalt embrittles. However, the overall effects of rejuvenators on the properties of asphalt binders have not been well studied [20,21]. Recent studies demonstrate that there is a point beyond which the asphalt binder may not be rejuvenated [22]. Other studies show that proper rejuvenator will improve cracking and durability without compromising on rutting resistance and at the same time restore the "healing" ability [23].

The application of asphalt rejuvenators has also proved to be an effective method of pavement preservation [24]. Some studies concluded that by using rejuvenators effectively, the pavement life could be extended by up to 8 years, resulting in savings of 29% on the life cost of the treated pavement [25]. More recently, rejuvenators have also been used for asphalt mixtures containing large percentages of reclaimed asphalt pavement, since they can reduce the performance grade of the bitumen to the level of the virgin asphalt binder [26]. Rejuvenators are effective when, spread over the road surface, they fully penetrate into the pavement, not accumulating only in the first centimetres [27]. Encapsulation is a promising way to solve this problem.

6. Artículos publicados

There are different methods to prepare capsules in the literature: encapsulation of rejuvenator inside a polymeric shell, usually prepared by in-situ polymerisation of methanol-melamine-formaldehyde (MMF) pre-polymer [28], epoxy capsules [29], using alginate fibres [30] and calcium alginate [31,32]. These methods have some limitations; in the first, formaldehyde in high concentration can be dangerous for human health. The capsules developed by the second method are strong enough to survive the mixing and compaction, but the breaking mechanism is difficult to control. The third method can only repair small micro-cracks and the content of the rejuvenator is very limited. In the last one, calcium calcinate capsules have low strength and tend to release the healing agent too fast [33].

With a similar idea, but a different mechanism of work, Casado et al. [34] demonstrated the potential of using porous aggregates as a carrier of the rejuvenator to improve the quality of the asphalt mixes throughout the service life. In contrast to the encapsulation methods described before, in which, when external damage occurs to the pavement, cracks break the capsules making them to release the rejuvenator into the bitumen and fix the cracks, in this method, the capsules do not break. The rejuvenator is released over time from the pores of the aggregates, due to the compatibility between the rejuvenator and the bitumen that is around it, to compensate binder ageing. In other words, this technology is an effective solution for preventive maintenance. This method helps to recover the loss properties of the aged bitumen in the asphalt mix, preventing minor cracks from becoming major ones.

The objective of this paper is to demonstrate the potential use of novel capsules using porous aggregates containing rejuvenator, as an efficient way to improve the properties of the aged binder when compared with a reference sample (with no capsules) after different ageing levels. To this end, two types of porous aggregates with different particle size and morphology were examined and their properties analysed. Capsules were prepared using a vacuum impregnation process and temperature and their main properties were evaluated. Moreover, thermal stability and the impregnation efficiency were studied using thermogravimetric analysis (TGA) and the rejuvenator diffusion capacity in the bituminous matrix was evaluated through Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). The developed capsules were added to an asphalt mix and their impact on the mechanical properties was investigated. In particular, a very thin asphalt concrete was designed, and the air voids content, water sensitivity and plastic deformation were examined to check if the addition of capsules and rejuvenator can affect the mix performance compared to that of the reference mix.

Finally, the effect of capsule addition on the recovery potential of the properties of aged binder was investigated by quantification of changes in the

asphalt binder before and after ageing treatment in an oven. In the research, the benefits of using encapsulated rejuvenator instead of adding it directly to the asphalt mix were also investigated.

2. Materials and methods

2.1. Raw materials

2.1.1. Asphalt rejuvenator

A commercial asphalt rejuvenator was selected due to its capacity to partially recover the original properties of oxidised asphalt by restoring the asphaltenes/maltenes ratio to its original balance and reconstituting the chemical composition of the binder. Figure 1 shows the rejuvenator used in this research. The coloration of rejuvenator under visible light is similar to the asphalt binder's; however, when examined under ultraviolet light (UV) it turns greenish-blue, due to the fluorescent component of rejuvenator, which facilitates the differentiation of rejuvenator from the asphalt binder.

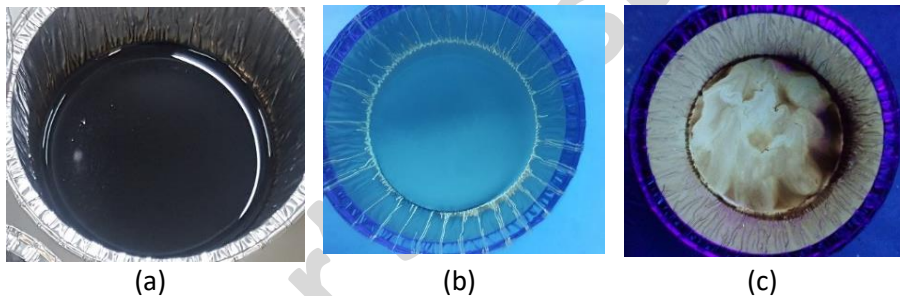


Figure 1. (a) Rejuvenator sample under visible light, (b) under UV light and (c) bitumen sample with some drops of rejuvenator



Figure 2. Detail of porous aggregates: sepiolite (left); vermiculite (right)

2.1.2. Porous aggregates

Two types of porous aggregates with particle size equal to or smaller than 4mm were selected as carriers for the rejuvenator. In particular, sepiolites and vermiculites were the substrates used in the investigation. Both clays possess a great surface area and have good absorptive properties. They show low density, with values of 1800-2300 kg/m³ for sepiolites and 90-130 kg/m³ for vermiculites.

Other properties, such as particle size, microscopy, thermogravimetric analysis characteristics and specific surface area were investigated, and the results are presented below.

Particle size distribution

Vermiculite is more finely-grained than sepiolite (Figure 2). A grading analysis confirmed this. The particle size distribution according to EN 933-1, in which the percent passing each sieve was calculated, is shown in Table 1. Sepiolite has a more homogenous grading, being mostly particles with a diameter of 2-4 mm. Vermiculite has a more varied grading, having a significant proportion of finer particles with particle size smaller than 2 mm.

Table 1. Particle size distribution of the porous aggregates used in the study

Sieve size (mm)	Sepiolite	Vermiculite
	% Passing	
5.6	100	100
4	97.9	88.7
2	3.7	25.5
1	0	9.1
0.5	0	3.8
0.25	0	1.9
0.125	0	0.6
0.063	0	0.2

Microscopy

The texture and morphology of the substrates used in the study were also analysed by scanning electron microscopy. The selected fraction for sepiolites and vermiculites corresponds to the minerals observed in Figure 3 and Figure 4 both at low and high magnification (x 400 and x 1000, respectively). The porosity of the samples is observed in both figures. Sepiolites show intraclastic textures. A typical lamellar morphology with a uniform thickness distribution is observed in Figure 4 for the vermiculite mineral. Moreover, two phases can be identified, the main one in a lighter shade and a second darker one.

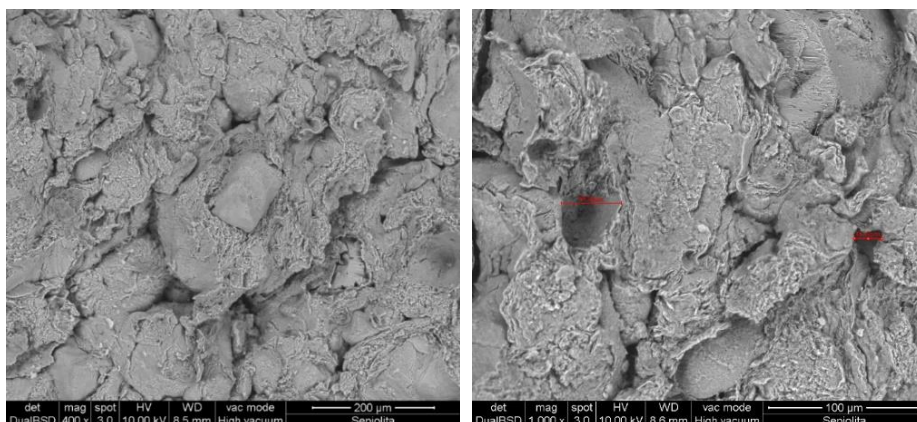


Figure 3. SEM image of sepiolite (Left: magnified 400 times; right x 1,000 times)

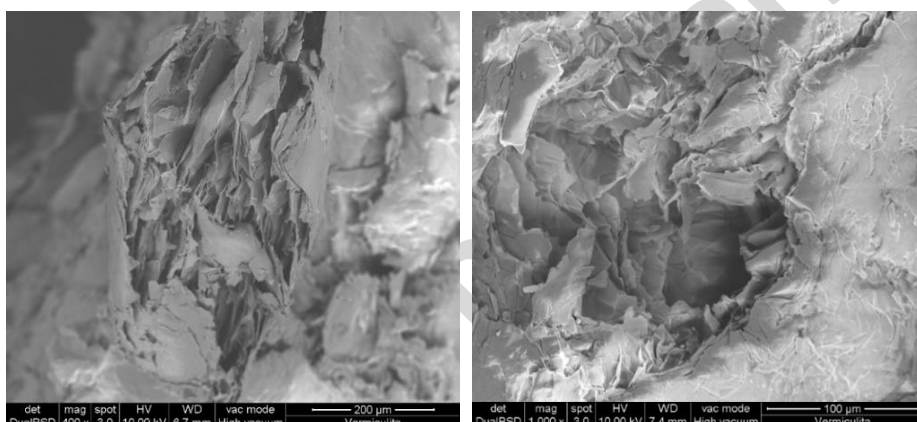


Figure 4. SEM image of vermiculite (Left: magnified 400 times; right x 1,000 times)

Thermogravimetric analysis

Both porous aggregates were characterized by thermogravimetric analysis (Figure 5 and Figure 6) in an atmosphere of air. The thermogravimetric curves (TG) of sepiolite are shown in Figure 5, where a total weight loss of 16.46% is distributed in four phases. Taking into account that the sepiolite is a hydrous magnesium silicate with the formula $\text{Mg}_8\text{Si}_{12}\text{O}_{30}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, the mass losses for phases 1 - 4 correspond to: (1) The first most noticeable is registered at 85.76 °C, which corresponds to the loss of water physically bonded to the sepiolite, adsorbed on the external surface, also known as moisture (10.11%). (2) At approximately 284 °C, there is another peak with a weight loss of 1.6%, attributed to the loss of two of the four crystallisation water molecules which are more weakly bonded. (3) The third peak is observed at 472°C, showing a weight loss of approximately 2%, due to the elimination of the other two, more strongly bonded, crystallisation water molecules. (4) The last peak

6. Artículos publicados

appears at about 830 °C, which is attributed to the loss of hydroxyl groups [35].

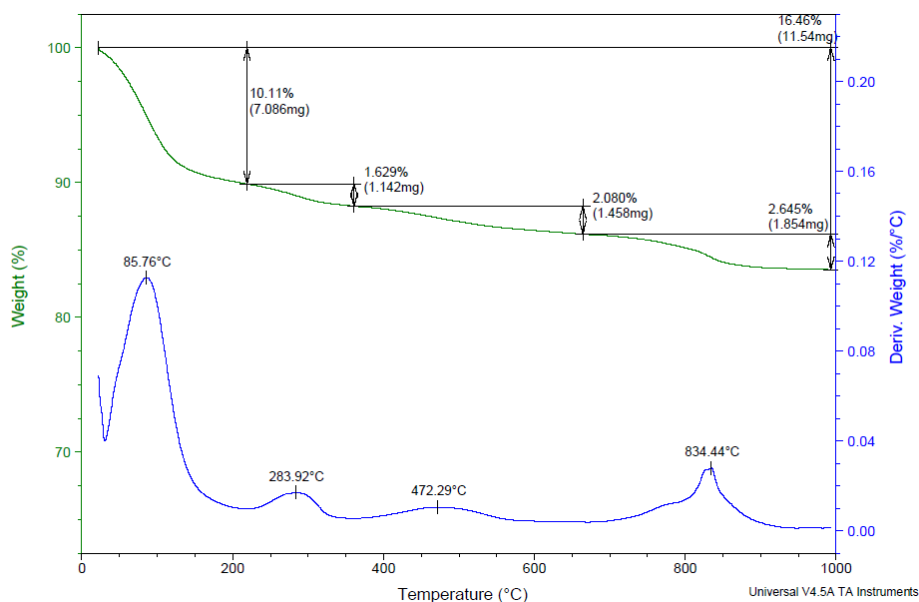


Figure 5. Thermogravimetric curve of sepiolite

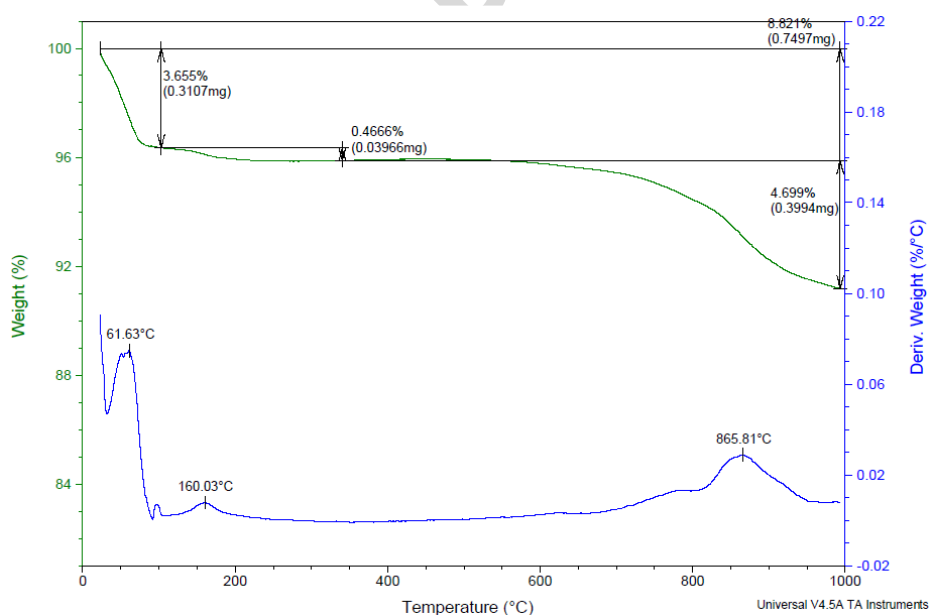


Figure 6. Thermogravimetric curves of vermiculite

Figure 6 shows the TG of vermiculite, a layered mineral with general formula $(\text{Mg,Fe,Al})_3(\text{Al, Si})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. From the TG results, a broad peak recording

a weight loss of 3.65% can be seen at 61.63°C. This is associated with the release of physically adsorbed water on the surface (moisture). The second peak registered at 160 °C corresponds to the decomposition of some hydrates in the vermiculite interlayer [36]. The small loss at about 850°C is due to the loss of water by dehydroxylation [37].

The capacity to retain water in the structure makes these substrates suitable for their use as absorbents. Considering that the traditional manufacturing temperature of hot mix asphalt is about 175 °C and, according to the TG curves, thermal degradation of the porous aggregates is not expected in any case.

Specific surface area

The specific surface area of the porous aggregates used in the study was determined by adsorption of N₂, which is a suitable approach to determine the specific area of solid materials, especially for those with open porosity [38].

Nitrogen adsorption-desorption isotherms at the liquid nitrogen temperature (77 K) were analysed using a Micromeritics ASAP 2010 analyser by increasing the pressure or concentration of the adsorbing gas. Data recorded was presented in a graph, where the x-axis is the relative pressure of the gas and the y-axis is its volume adsorbed onto the sample. Figure 7 and Figure 8 show the N₂ adsorption/desorption isotherms of sepiolite and vermiculite. Their adsorption isotherms are classified as type II and IV, respectively, of the IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) classification. The type II isotherm (Figure 7) is characteristic for microporous materials where only a very small increase in nitrogen adsorbed volume occurred in the range of partial pressure from 0.1-0.25. The type IV isotherm (Figure 8) is characteristic of mesoporous materials with three-dimensional interconnected pore geometry and high energy of adsorption. From these findings and according to the IUPAC nomenclature, sepiolite is a macroporous material, which means the pores are larger than 50 nm in diameter; meanwhile, vermiculite is a mesoporous material; i.e. the pore diameters are between 2 and 50 nm.

The specific surface area was calculated based on the BET method [39] in N₂ adsorption. The BET equation (Equation 1) describes the relationship between the number of gas molecules adsorbed (W) at a given relative pressure (P/P₀), where C is the BET constant.

$$\frac{1}{W \left[\left(\frac{P_0}{P} \right) - 1 \right]} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (1)$$

This equation describes a linear plot of 1/ W [(P₀/P) – 1] vs. P/P₀. This plot is known as the BET plot (Figure 9). This plot should usually yield a straight line in the approximate relative pressure range 0.05-0.35. The value of the slope and the intercept of the line are used to calculate the monolayer adsorbed gas

6. Artículos publicados

quantity (W_m) and the BET constant (C). The BET specific surface area can be calculated from equation 2 and 3:

$$S_{\text{total}} = \frac{W_m N_A S}{W} \quad (2)$$

$$S_{\text{BET}} = \frac{S_{\text{total}}}{\text{mass sample}} \quad (3)$$

where N_A is Avogadro's number and S is the adsorption cross section of the adsorbing species.

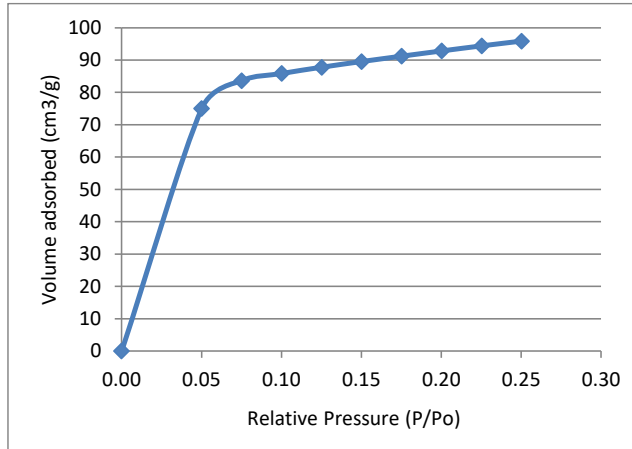


Figure 7. N₂ adsorption-desorption isotherms of sepiolite sample

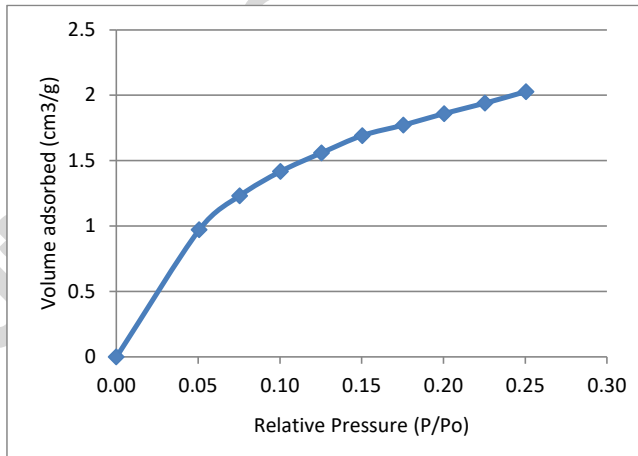


Figure 8. N₂ adsorption-desorption isotherms of vermiculite sample

From the BET plot (Figure 9) and taking into account the equations described above, the BET surface area was determined to be 311 m²/g for sepiolite and 7.4 m²/g for vermiculite. This means a BET surface area 40 times greater for sepiolite than for vermiculite. This could be expected given the porosity of each material. This data is consistent with the values found in the literature

for these materials [40,41]. The small specific surface area of vermiculite observed can be attributed to the strong hydrogen bonds between the tetrahedral sheet and the water of interlayer cations in vermiculite, which keep the interlayer zone obstructed and thus could reduce superficial nitrogen adsorption considerably [42].

It can also be observed that the linear fit of the BET equation applies satisfactorily to the entire adsorption isotherm ($P/P_0 = 0.05 - 0.35$) in both samples, with the R^2 values greater than 0.995.

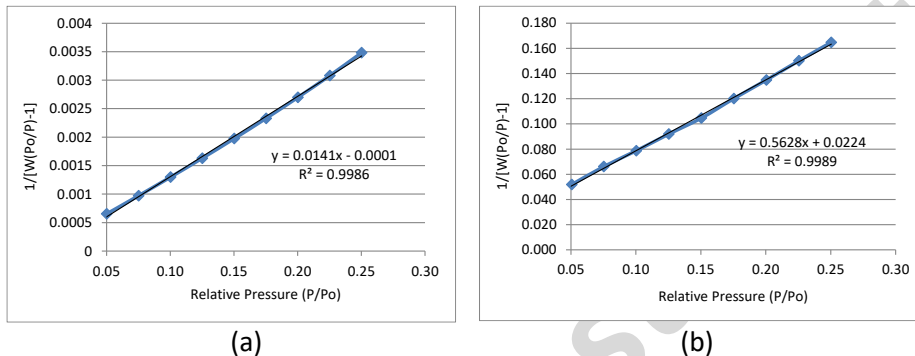


Figure 9. BET plot (a) Sepiolite (b) Vermiculite sample

2.2. Encapsulation method

The method developed by the authors consists of a vacuum impregnation process at temperature, in which the rejuvenator penetrates into the pores of the aggregate, releasing the air from its internal structure. As the system returns to atmospheric pressure, the pores are filled with the surrounding fluid. The process is completed by filtration and drying of the excess rejuvenator (Figure 10).

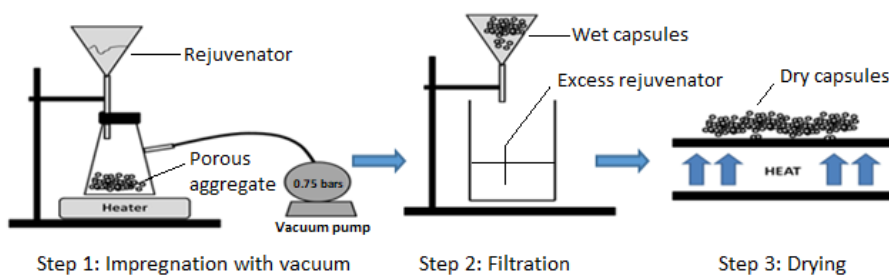


Figure 10. Schematic representation of the encapsulation method

Different trials on vacuum impregnation were carried out to achieve the maximum amount of rejuvenator penetration into the pores of the substrates. The procedure of the most effective experiment is reported next. Before the

impregnation process, the materials were prepared. Porous aggregates were heated to 80 °C for 8 h to remove moisture content. The rejuvenator was heated to 100 °C for 2 h, time enough to reduce its viscosity, which facilitates its penetration into the aggregate air voids. 100 g of porous aggregate was placed into a flask, which was connected to a vacuum pump. The rejuvenator was then added until the porous aggregate was fully submerged. The mix - rejuvenator and aggregate - was kept warm at 100 °C for the whole process. This is the optimal temperature for rejuvenator penetration into the porous aggregate's voids. After the porous aggregate were covered with rejuvenator, a vacuum was applied for approximately 60 min at 0.75 bars to remove the air. This process continued as long as air bubbles keep appearing under vacuum. Then, the vacuum was released and the flask returned to ambient pressure. Any excess rejuvenator was recovered by filtration for reuse in future vacuum impregnation processing and the capsules were dried in an oven to constant weight.

This three-step process was carried out with the two substrates described in section 2.1, sepiolite and vermiculite. As an example, details of the sepiolite examined under visible and ultraviolet light, in three different configurations: empty, filled with rejuvenator and broken, are shown in [Figure 11](#) and [Figure 12](#), respectively.

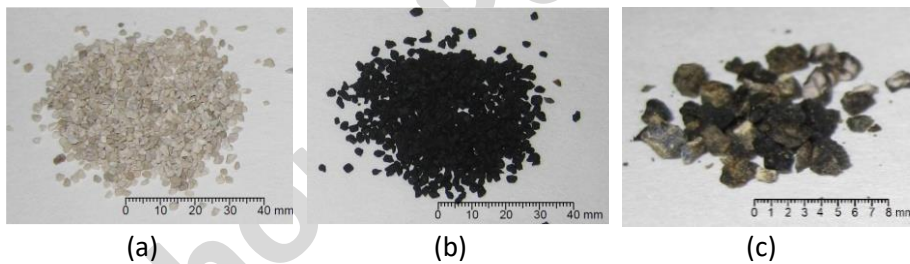


Figure 11. (a) Empty capsules (b) filled with rejuvenator (c) broken sepiolite under visible light

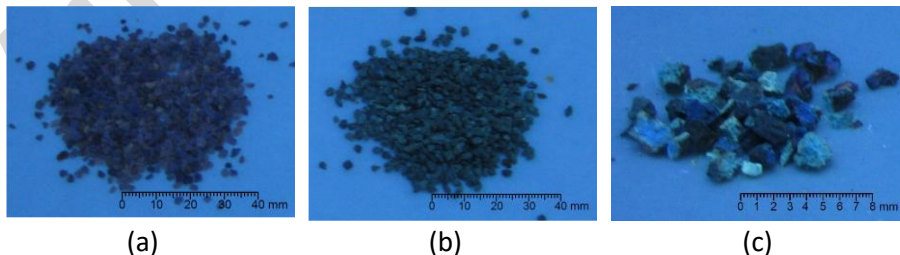


Figure 12. (a) Empty capsules (b) filled with rejuvenator (c) broken sepiolite under UV light

2.3. Testing methods for the characterisation of capsules containing rejuvenator

2.3.1. Impregnation capacity and thermal stability

The impregnation efficiency and thermal stability of the capsules were evaluated by thermal analysis using a thermogravimetric analyser. This analysis measures the amount of weight change of a material with increasing temperature. The test is run up to the thermal degradation of the sample. The percentage residue obtained from the TGA curves indicates the quantity of rejuvenator that is adhered inside the pores of the aggregates.

The thermogravimetric analysis was performed at a heating rate of 10 °C/min from ambient temperature to 1000 °C in an air atmosphere using a Thermal Analyser TG Rheometric instrument. This TGA is provided with an internal balance that automatically tares and weighs in samples.

2.3.2. FTIR and diffusion analysis

The encapsulation process of the rejuvenating agent requires suitable temperature conditions for the impregnation to take place with maximum efficiency. It is thus important to evaluate the influence of temperature on the properties of the rejuvenating agent, so that it does not lose its properties due to inadequate ageing.

Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) was the method adopted to investigate changes in the chemical composition of the rejuvenator due to oxidative ageing, where carbonyl and sulfoxide functional groups were used to characterise the level of oxidation that may occur during the encapsulation process [43,44]. These groups are considered as relevant markers for qualifying bitumen ageing. The peaks at wavenumbers of approximately 1030 and 1740 cm⁻¹ represent the sulfoxides (S=O) and carbonyls (C=O), respectively. These peaks are normalised against reference aliphatic functional groups (peaks at 1376 and 1460 cm⁻¹ representing methyl (CH₃) and ethyl (CH₂) groups), since it is anticipated that these structures are stable and not affected by applied ageing procedures. The use of a reference group is done to remove any variation in the absorbance spectra due to a variation of the IR [45].

Carbonyl and sulfoxide indices are calculated as follows:

$$ICO = \frac{V_{CO}}{V_{ref}} \quad (4)$$

$$ISO = \frac{V_{SO}}{V_{ref}} \quad (5)$$

where V_{CO} is the carbonyl peak value (height or area), V_{SO} is the sulfoxide peak value (height or area), V_{ref} = Ethyl + methyl peak values.

In addition, FTIR by attenuated total reflectance (FTIR-ATR) was applied to monitor the diffusion rate of rejuvenator absorbed inside the pores of the substrates into the bituminous matrix by placing the capsules and a film of bitumen in contact. Diffusion in bitumen was previously studied using FTIR-ATR, to investigate the influence of specific parameters (temperature, viscosity, etc.) on diffusion characteristics [46] and to evaluate the rejuvenation level in bitumen [47].

In this study, the diffusion coefficient (D) of the different functional groups was determined from the intensity variation of the bands and equations based on Fick's second law, according to the procedure described by Contreras et al. [48]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (6)$$

where c: concentration in molar ratio, t: time, D: diffusion coefficient, x: position.

The definition of these coefficients helps better to understand the evaluation of the bitumen rejuvenation process.

2.4. Evaluation of the technical feasibility of the use of capsules for asphalt.

2.4.1 Asphalt mix design

An asphalt concrete for very thin layers, BBTM 11B type according to the Spanish standard, and commonly used for surface courses, was designed following CEN EN 13108-2, using commercial polymer-modified bitumen 45/80-65, whose main characteristics are shown in Table 2, porphyry aggregates, limestone filler and the experimental capsules. Polymer-modified bitumen was selected instead of the conventional one (unmodified) because it is mandatory for this type of asphalt mixtures for medium and high traffic intensity in Spain [49]. Likewise, a BBTM 11B mix was selected for the study since asphalt surfaces with high voids content are more susceptible to oxidative ageing due to greater exposure of the binder to air and higher temperatures.

Table 2. Characteristics of the Polymer-Modified Bitumen 45/80-65

Property	Test Method	Result	Units
Penetration at 25°C	EN 1426	45-80	0.1 mm
Softening Point	EN 1427	≥ 65	°C
Elastic Recovery at 25°C	EN 13398	≥ 70	%

The bitumen accounted for 5% of the mixture by weight while aggregates accounted for the remaining 95%. Capsules were added to the asphalt mix as

an additive, which means that they were not taken into account for the mix grading. The aggregate grading and proportions of each component are shown in Table 3.

Table 3. Aggregate grading and proportioning

Aggregate		Sieve (mm)						
Type	%	16	11.2	8	4	2	0.5	0.063
Coarse 6/12	73	100	99.01	49.77	0.15	0.14	0.10	0
Fine 0/6	21.6	100	100	100	79.82	47.89	12.77	0.07
Filler	5.4	100	100	100	100	100	99.0	98.3
Sepiolite capsules	1	100	100	100	80.59	37.83	0.09	0
Vermiculite capsules	1.5	100	100	100	89.11	42.45	1.42	0

The percentage of capsules incorporated into the mix was 1% for the capsules using vermiculite and 1.5% for the ones with sepiolite. These values result from the impregnation efficiency achieved in the encapsulation process to prepare asphalt samples with approximately the same amount of rejuvenator for both substrates, which is 0.70% by weight of the total asphalt mix.

2.4.2. Physical and mechanical characterisation of the asphalt mix samples

Asphalt mixes (unaged) were characterised and the impact on the three main properties, air voids (EN 12697-8), water sensitivity (EN 12697-12) and wheel tracking test (EN 12697-22), was investigated. The first determines the structure of the mixes, the second the asphalt mixture cohesion between binder and aggregates in the presence of water and the last determines the permanent deformation behaviour of asphalt based on the low-stiffness response of the asphalt; that is, its response at high temperature and long loading time. These tests were selected as good indicators of the performance of the samples after the mixing and compaction process, since any release of the rejuvenator would significantly affect their properties.

For the water sensitivity test, four cylindrical specimens for each conditioning (wet and dry) with a diameter of 101.6 ± 0.1 mm and a height of 63.5 ± 2.5 mm were prepared. The compaction energy was 2 x 50 blows (50 blows per face) using an impact compactor (EN 12697-30). For the wheel tracking test, two 40 x 30 x 5 cm specimens were prepared by a roller compactor (EN 12697-33).

In addition to the asphalt mixtures with capsules, three more mixes were analysed and results were compared to each other: a reference asphalt

mixture (without capsules), another with rejuvenator to which the equivalent amount of rejuvenator contained in the capsules was directly added to the bitumen, and finally one with empty capsules.

Results from the tests were also compared with the specifications defined in Article 543 of the Spanish Specifications for Road and Bridge Construction [49].

2.5. Evaluation of the recovery potential of the aged bitumen with embedded capsules in asphalt using ageing tests.

Ageing tests are a good metric to evaluate the change of asphalt properties in the field over the life of a pavement. Asphalt ageing can be simulated in the laboratory by conditioning the asphalt mix in an oven for different periods and at different temperatures [50]. The most commonly used one is a two-step method, which includes a short-term ageing and a long-term ageing. The short-term ageing is associated with the loss of volatile components and oxidation of the bitumen during asphalt mixture construction, while the long-term ageing represents the progressive oxidation of the in-place material in the field.

The standard protocol AASHTO R-30 developed within the Strategic Highways Research Programme (SHRP) [51] with some modifications was adopted in this research. The standardised method consists of curing loose mixture for 4 h at 135 °C for short-term ageing. Then the mix is compacted and conditioned for 5 days at 85 °C for long-term ageing. However, in this research, the short-term oven ageing (STOA) was followed by a modified long-term oven ageing (LTOA) with lower temperature and during a prolonged period (50 °C for up to 90 days).

Table 4 shows the ageing protocol. A temperature of 50 °C was selected as it was considered more appropriate to accomplish the research objectives (longer periods and smoother temperature, which could represent what occurs in the field).

Table 4. Ageing programme

Ageing Protocol	Curing time and temperature
Short-term ageing (STOA)	135 °C, 4 h
Long-term ageing (LTOA)	STOA + 50 °C, 15, 30, 45, 60, 75, 90 days

After the ageing treatment, the binder recovered (EN 12697-3) was studied to quantify changes in the asphalt binder properties before and after the LTOA ageing treatment, referred to as the ageing index. The properties examined during ageing studies were penetration (EN 1426) and softening point (EN 1427).

Results of the test can demonstrate the technical feasibility of this technology, by measuring the change in properties of the bitumen blends over time. An improvement in the penetration and softening point temperature over the values exhibited for the reference sample (with no capsules added) suggests that a rejuvenation process is taking place. It means that the rejuvenator is being released to some extent from the capsules.

3. Results and discussion

3.1. Impregnation capacity and thermal stability

The test was performed at a constant rate of 10 °C/min in an oxidative environment using air from ambient temperature up to 1,000 °C. The TGA sample preparation procedure for the capsules filled with rejuvenator is quite simple and it does not differ from the conventional one for other types of materials. A small representative sample of capsules of about 10 mg was put in the crucible handling box and the equipment automatically tared and weighed in using the TGA's internal balance. Examples of the thermogravimetric (TG) curves for sepiolite and vermiculite filled with rejuvenator are shown in Figure 14 and Figure 15, in which the peaks in the figures represent temperatures of combustion. The TG curve of the rejuvenator was also included in the study as a reference (Figure 13).

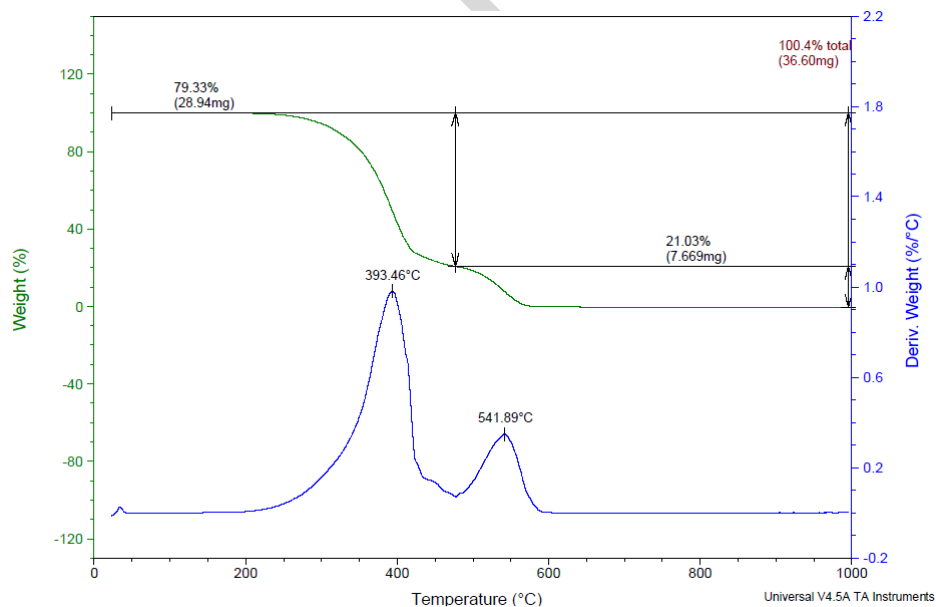


Figure 13. TG curve of asphalt rejuvenator

Asphalt rejuvenator TG (Figure 13) showed good thermal stability up to a temperature around 300 °C, a temperature high enough to guarantee its

properties are maintained during the manufacturing process of asphalt mixes. Above this temperature, the rejuvenator started thermally decomposing at an increasing rate. The maximum rate of mass loss (79.33%) occurred at a temperature of 393 °C, denoting thermal decomposition of asphalt constituents. The mass loss continued to take place at a decreasing rate until 542 °C, where a mass loss of 21.03% was recorded, which was due to the combustion of the sample under oxygen. Beyond this temperature, the rate of decomposition started to drop until it reached a near zero value, where no significant mass loss took place. The entire sample was thermally degraded at the end of the temperature programme leaving no residue behind.

Given that rejuvenator is totally thermally degraded under the test conditions due to its organic nature, the percentage residue obtained from the TGA curves of sepiolite and vermiculite filled with rejuvenator represents very closely the impregnation efficiency of the method; that is, 44.40% and 78.14%, respectively in Figure 14 and Figure 15.

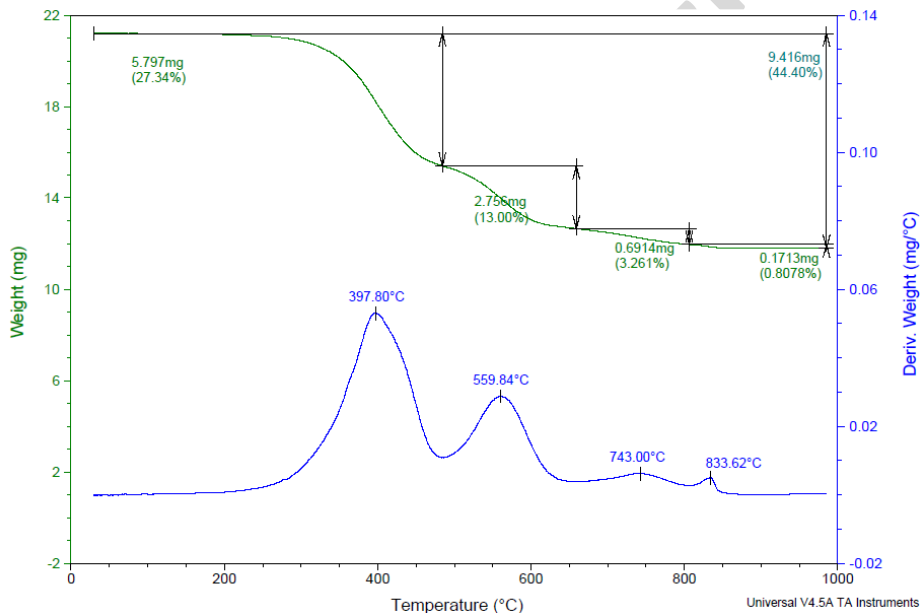


Figure 14. TG curve of sepiolite filled with rejuvenator

In the particular scenario of sepiolite capsules (Figure 14), the peaks associated with loss of water observed in Figure 5 disappeared, the two first peaks in the TG curve being an indicator of the presence of rejuvenator, as suggested by the comparison with the reference TG curve of the rejuvenator (Figure 13). The last two peaks in the curve are due to the nature of the sepiolite itself. The one at 743 °C indicates the formation of a transient amorphous phase, the other at 833 °C, showing a minimal loss of 0.80%, represents the loss of constituent water. An analysis of this data indicates that

the real quantity of rejuvenator absorbed in the pores of sepiolite is around 40%. This number is the sum of the rejuvenator mass loss in the figure (27.34% and 13%).

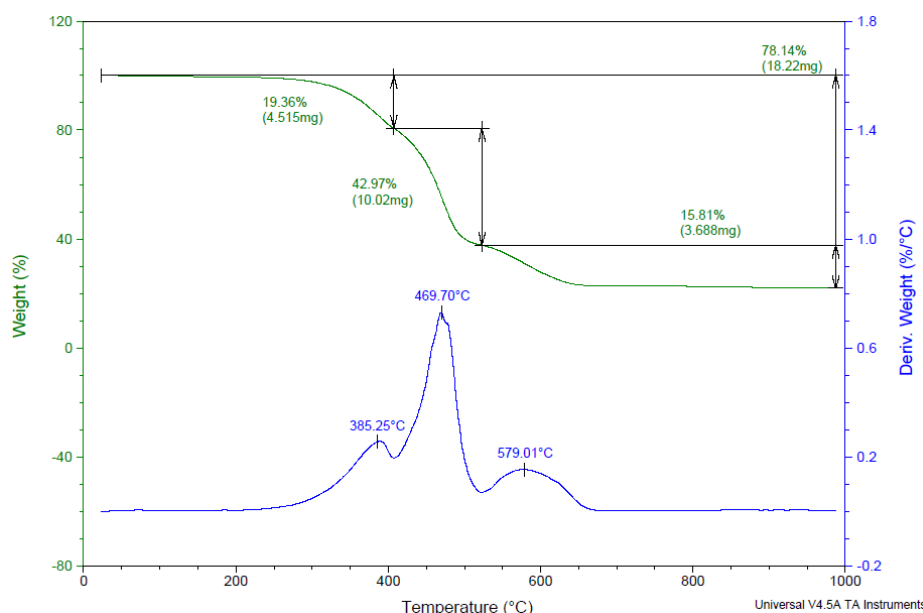


Figure 15. TG curve of vermiculite filled with rejuvenator

Looking at the TG curve of vermiculite (Figure 15), it is noticeable that the peaks observed in Figure 6 corresponding to the reference vermiculite are not shown; therefore, the percentage residue in Figure 15 corresponds entirely to the presence of rejuvenator, which is 78%.

These data were compared with those obtained from the calcination test using a muffle furnace on 50-100 mg samples, submitted to the same test conditions: temperature was increased up to 1,000 °C at a constant rate of 10 °C/min in an atmosphere of air. The residue obtained was weighed and recorded. Results are shown in Table 5, which are really close to the ones from the thermogravimetric analysis.

Table 5. Calcination results of the samples studied

Substrate type	Impregnation capacity, %	Average of Impregnation Capacity, %	Standard deviation, %
Sepiolite	40.05	40.19	0.20
	40.11		
	40.42		
	77.94		
Vermiculite	78.16	78.04	0.11
	78.00		

Using vermiculite instead of sepiolite significantly affects the absorption efficiency, from 78% wt % to 40 wt %. This difference may be due to the different specific surface area, pore diameter and morphology of the porous aggregates, as shown in the previous Materials section.

3.2. FTIR and diffusion analysis

The FTIR method was used to analyse the influence of temperature on the chemical characteristics of the capsules, taking into account the values of the indices of the carbonyl (ICO) and sulfoxide compounds (ISO), measured in the rejuvenating agent recovered from the capsules.

The recovery procedure of the rejuvenator was simple, the capsules were crushed in a mortar and immersed in dichloromethane, the solid particles were filtered out and the dichloromethane was evaporated. The recovered rejuvenator was then characterised by FTIR.

Carbonyl (ICO) and sulfoxide (ISO) indices were calculated according to equations 4 and 5, respectively. The results of those indices are reported in [Table 6](#). Fresh rejuvenator used in the study was included for comparison purposes.

Table 6. Carbonyl and Sulfoxide Indices

	ICO	ISO
Fresh rejuvenator (reference)	0.000	0.007
Rejuvenator recovered from sepiolite	0.000	0.001
Rejuvenator recovered from vermiculite	0.036	0.006

The results in [Table 6](#) show that initially the rejuvenating agent does not contain carbonyl and sulfoxide compounds, while the values of the rejuvenator recovered from the two types of substrates do show values for both parameters, indicating that the rejuvenating agent is slightly oxidised, with the vermiculite capsules showing the highest values. The reason for this is most likely the preparation process of the capsules, especially the drying step with temperature, which took considerably longer than the used for sepiolite.

Once the capsules were prepared, an analysis of the diffusion capacity of the rejuvenating agent in the bitumen when the two come into contact was performed by measuring the diffusion coefficients.

For this measurement, the FTIR with attenuated total reflectance (FTIR-ATR) was applied to monitor the diffusion of the rejuvenator from the pores of the capsules to the bitumen matrix. As this test depends largely on concentration and temperature, all the samples were prepared with the same number of capsules and the same amount of bitumen and at a temperature of 100 °C.

This temperature was selected considering that diffusion is a slow occurring process and it can be accelerated with temperature.

The diffusion coefficients of all the functional groups identified in the samples, both for sepiolite and vermiculite, are shown in Figure 16 and Figure 17. Of all of them, the infrared spectral absorption band of CH₂ was taken as a reference, which corresponds to those that are diffused very quickly, together with the SO₂ band, corresponding to just the opposite, those that are diffused more slowly, which could indicate the end of the diffusion process. Bearing in mind that the higher the diffusion coefficient, the higher the diffusion rate, the results show that the sepiolite containing rejuvenator diffused at a slightly slower rate than the vermiculite one.

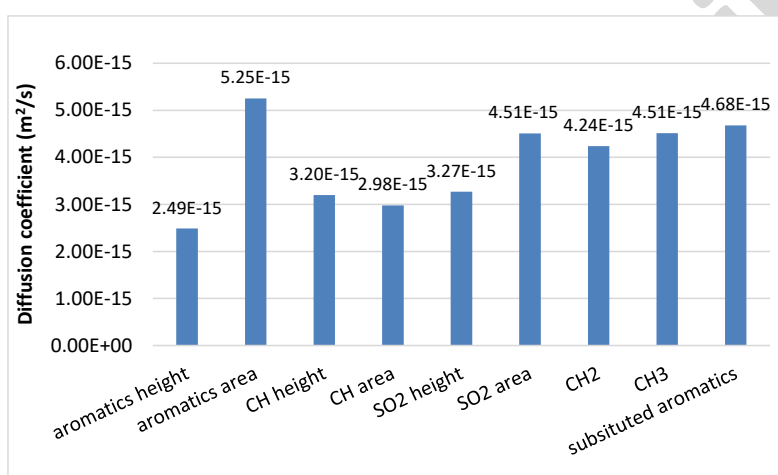


Figure 16. Diffusion coefficients of rejuvenator (from sepiolite capsules) into the bituminous matrix.

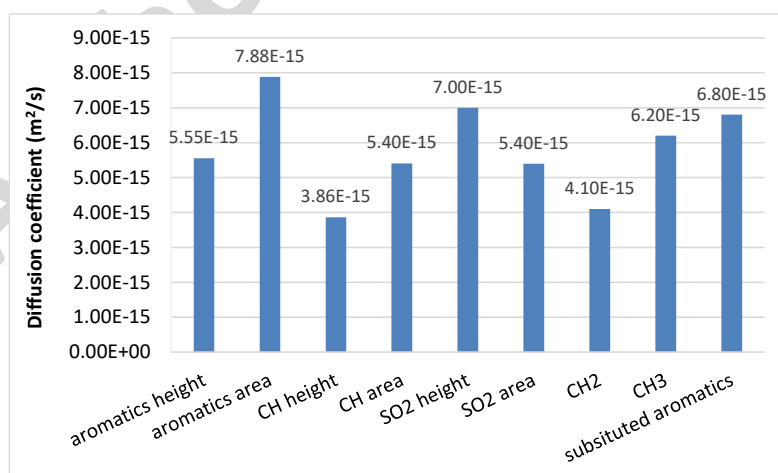


Figure 17. Diffusion coefficient rejuvenator (from vermiculites capsules) into the bituminous matrix.

This test provides a good measure of the ability of the encapsulated rejuvenator to be mixed with the bitumen, reducing the negative impact of ageing over time. However, it is also noted that according to the photographs from the samples analysed before and after the test (Figure 18) the capsules containing rejuvenator work as a kind of sponge, absorbing the bitumen film that is underneath. This probably indicates that the presence of the capsules interferes in some way with the normal procedure followed for assessing diffusion between two fluids using FTIR-ATR techniques.

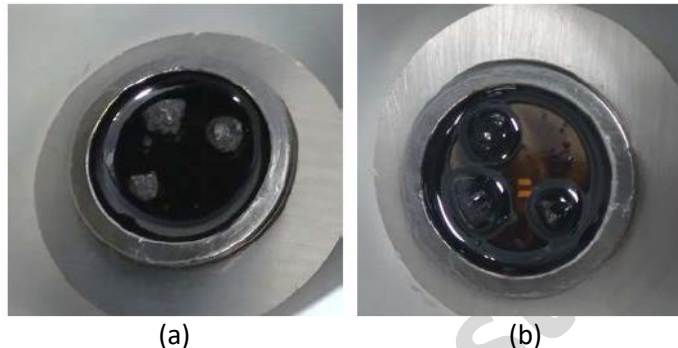


Figure 18. Detail of the diffusion process before (a) and after (b) the test

3.3. Effect of the capsules containing rejuvenator on the mechanical properties of the asphalt mixes.

A BBTM11B asphalt mix was designed with aggregates accounting for 95% of the mix and polymer-modified binder for the remaining 5%. A known percentage of capsules, both using sepiolite and vermiculite with rejuvenator, was added to the mix and the properties in relation to air voids, water sensitivity and wheel tracking test were evaluated.

The asphalt mixes included for comparison purposes were: a reference asphalt mix (without capsules), another with rejuvenator added directly to the bitumen, representing 100% of rejuvenator release from the capsules, and finally one with empty capsules. In total, six asphalt mixes were studied. The mixes with added rejuvenator, both in the form of capsules and directly incorporated into the bitumen prior to mixing, contained approximately the same amount of rejuvenator.

The results were statistically analysed with Minitab software to determine whether the differences in the mechanical behaviour were significant. In all the cases, a 95% confidence interval (p-value 0.05) was applied. The T Student test was employed when a normal distribution of the results and homogeneity of the variances were observed, and the Mann–Whitney U test was used otherwise. In this analysis, when the significance level is lower than 0.05, it is

assumed that the asphalt mixes significantly differ, and if it is higher than 0.05 there are no differences between the mixes investigated.

Figure 19 and Figure 20 show the volumetric properties of the asphalt mixes. In particular, density and air voids were the properties evaluated.

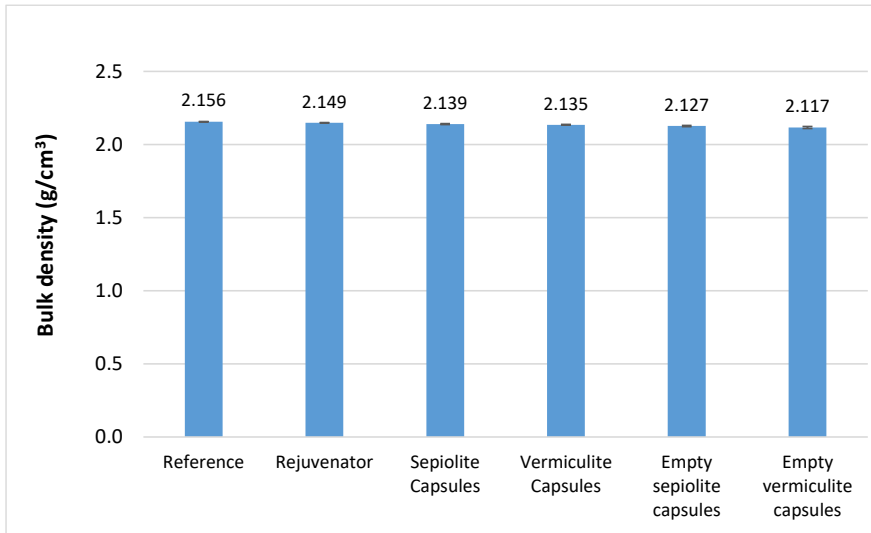


Figure 19. Bulk density results BBTM11B asphalt mixes

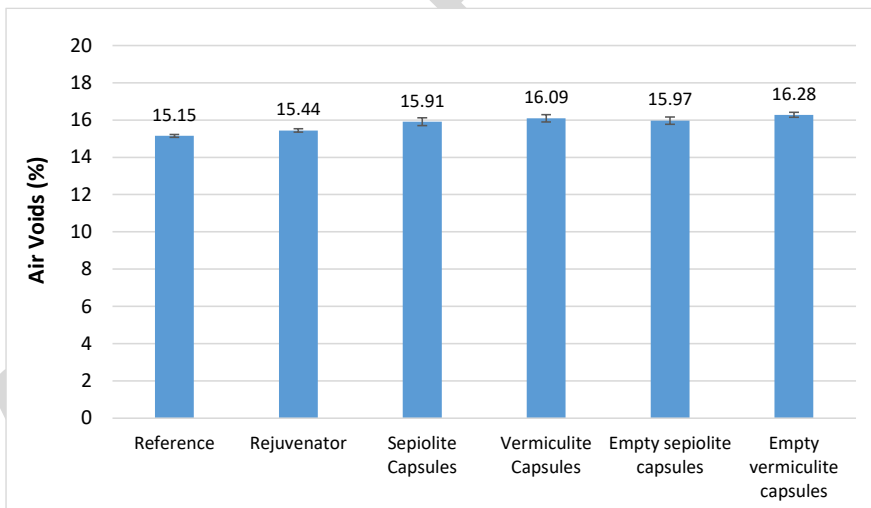


Figure 20. Air voids results BBTM11B asphalt mixes

A slight decrease in the densities and an increase in the air void content was noticed in the four asphalt mixes with capsules, both empty and filled with rejuvenator, due to the low density of the porous aggregates. This was less noticeable in the capsules filled with rejuvenator, since most of the pores were occupied with the rejuvenating agent. Table 7 shows the p-values of each

experimental mixture compared to the reference. In this case, the differences are significant, although they are quite small. In any case, all the analysed samples are within the acceptable limits for this type of asphalt mix according to the Spanish specifications (12-18% air voids). This is the main reason why the bitumen content was set at 5% in all the asphalt mixes.

The resistance to moisture damage was evaluated using the water sensitivity test following EN 12697-12 for the indirect tensile strength ratio (ITSR). Eight specimens were tested, 4 immersed in water at 4 °C for 72 h and the other 4 kept in a dry environment at 20 °C. After that, all specimens were brought to a test temperature of 15 °C for 3 h and the indirect tensile strength was measured (EN 12697-23). The results obtained are shown in Figure 21. Figure 22 shows the water sensitivity test results expressed as the indirect tensile strength ratio.

The resistance to the indirect tensile strength for all the samples, excluding the one with rejuvenator, was at the same level, both for dry and wet conditions. The cohesion for the experimental samples with the capsules filled by rejuvenator immersed in water was slightly higher than for the reference mix. In fact, the only significant difference was obtained for the mix with sepiolite capsule, showing a higher resistance (Table 7).

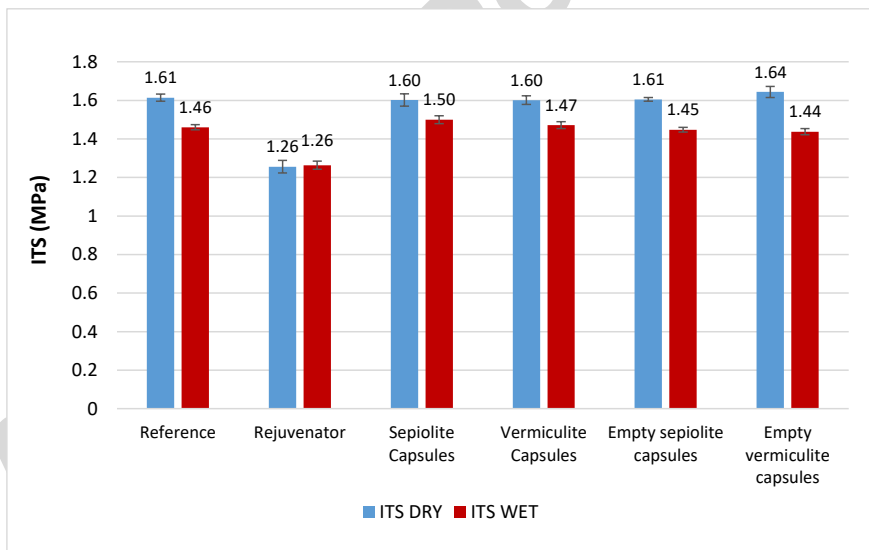


Figure 21. Indirect Tensile Strength (dry and wet) of the asphalt mixes

The ITSR values for almost all the mixtures, except for the one with empty vermiculite capsules, met the specified values of being over 90%, indicating an adequate resistance to water damage. The sample with rejuvenator exhibits the highest value as expected, as the higher the binder content, the better resistance to water damage. By comparing the ITSR of the vermiculite and

6. Artículos publicados

sepiolite containing rejuvenator and their control samples (empty capsules), an improvement of the cohesion between binder and aggregates in the presence of water was observed.

These results indicate that the performance of the experimental mixes (with capsules filled with rejuvenator) achieved a level of performance comparable or better than the reference mix. This indicates that the capsules did not affect the properties of the asphalt in terms of water sensitivity.

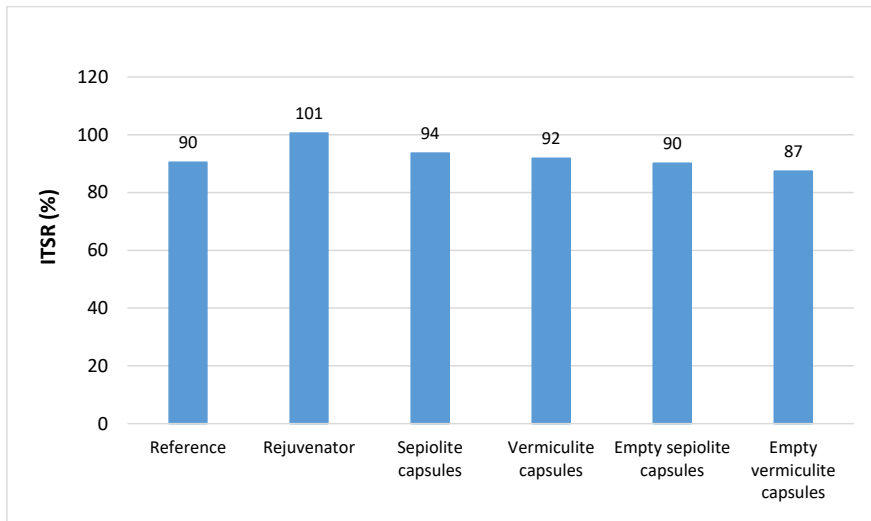


Figure 22. Water sensitivity test results

The plastic deformation of the BBTM mixtures was evaluated by the wheel tracking test (EN 12697 – 22) using Procedure B, tested in air at 60°C. The results for the mean wheel tracking slope (WTS) are shown in [Figure 23](#).

It can be observed that the sample with rejuvenator added to the mix shows the highest plastic deformation. This makes sense since the rejuvenator softens the binder. In contrast, the values of the capsules with the rejuvenating agent remain at similar levels to the reference, proving that the rejuvenator is not prematurely released by the fracture of the capsules during the asphalt mix production process. This highlights the advantages of using encapsulated rejuvenator as a useful method to incorporate the additive.

An improvement in the performance of the asphalt samples with empty capsules compared with the reference mix is also shown in [Figure 23](#). These small differences could be attributed to the small film of rejuvenator covering the capsules after the impregnation process or to the effect of the experimental particles in the mix particle size distribution. In any case, [Table 7](#) shows that only the mix with the rejuvenator directly added is significantly different.

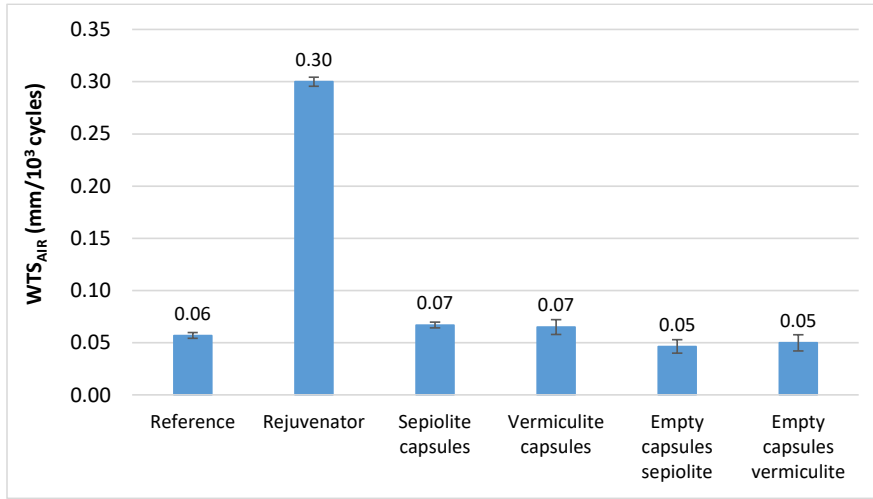


Figure 23. Wheel tracking test results

Table 7. Significances of the mechanical tests

p-value (reference)	Air Voids	ITS Dry	ITS Dry	Wheel tracking
Rejuvenator	0.005	0.000	0.000	0.000
Sepiolite Capsule	0.005	0.538	0.022	0.004
Vermiculite Capsule	0.005	0.421	0.353	0.124
Empty sepiolite capsule	0.005	0.442	0.206	0.066
Empty vermiculite capsule	0.005	0.146	0.074	0.157

Based on the results, it can be concluded that the addition of capsules with rejuvenator does not compromise the mechanical properties of the asphalt mixtures and that these capsules are able to withstand the asphalt manufacturing process. Moreover, the benefit of introducing rejuvenator using the capsules instead of adding it directly to the asphalt mix was proven, reducing therefore the risk of plastic deformations during the first years of service.

3.4. Influence of the ageing test on the recovery potential of the aged bitumen with capsules incorporated into the asphalt mix.

Ageing of bituminous binders is manifested as an increase in its penetration and reduction in its ring and ball temperature. Therefore, the penetration value at 25 °C, according to EN 1426, and softening point temperature, as

stated by EN 1427, were measured on the recovered binders from the aged asphalt mixes as a first approach.

Although the extraction process with a dissolvent could slightly affect the results, there is a coherent trend when comparing the recovery of the penetration and softening temperature of the samples investigated (with capsules, with the rejuvenator directly added and the reference mixture).

Figure 24 and Figure 25 show the change in penetration and softening values after long-term ageing after different periods. In all the binders tested the penetration value increases and the softening point temperature decreases. The binder with rejuvenator (in red in Figure 24) exhibits the lowest ageing in contrast to the reference mix (in blue) which shows the lowest penetration values. The penetration of the binder recovered from the samples with the capsules, both sepiolite and vermiculite, after short periods is between those shown for samples with rejuvenator and the reference mix. As long as the ageing is more prolonged, the values approach those for the rejuvenator, being almost at the same level after 90 days of ageing.

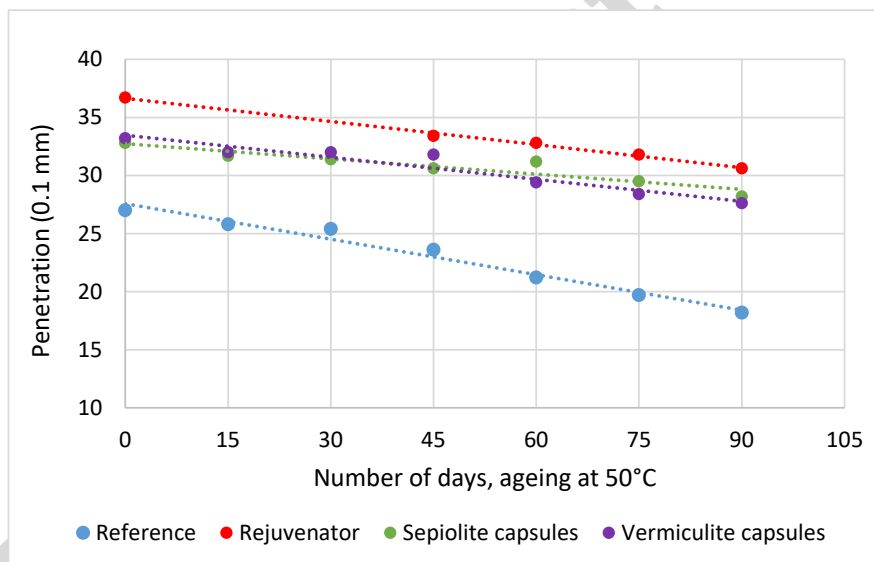


Figure 24. Penetration of the recovered binder for the asphalt mixes after long-term ageing

A similar trend is observed for the softening point (Figure 25), with the difference that the values of the binder recovered from the vermiculite capsules are closer than sepiolite to the ones of the bitumen with rejuvenator. This seems to indicate that vermiculite capsules are able to release the rejuvenator more easily than sepiolite. This is in line with the observed behaviour in the diffusion test by FTIR-ATR, which revealed that vermiculite diffused at a faster rate than sepiolite.

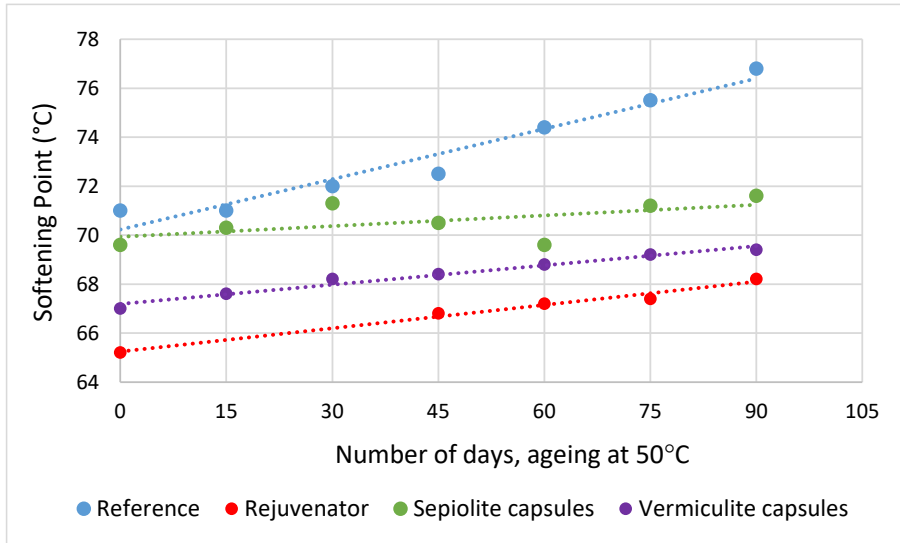


Figure 25. Softening point of the recovered binder for the asphalt mixes after long-term ageing

From [Figure 24](#) and [Figure 25](#) it can also be seen that after 90 days conditioning at 50 °C, in both sepiolite and vermiculite capsule some rejuvenator remained inside the capsule, as values for penetration and softening point are close, but not at the same level than those for the samples with just rejuvenator. This guarantees the rejuvenation process over time.

The change in behaviour of asphalt due to ageing was also evaluated by establishing the Ageing Index (AI). AI for a given performance parameter is defined as the ratio of the value of the performance parameter after LTOA ageing to the value of that parameter in the STOA. The IAs for penetration and softening point are reported in [Table 8](#).

Table 8. Ageing Indices

Parameter	Reference	Rejuvenator	Sepiolite capsules	Vermiculite capsules
Penetration	0.67	0.83	0.86	0.83
Softening Point	1.08	1.05	1.03	1.04

For these two parameters, the most noticeable change was in penetration. Again, binder from the recovered asphalt mix with rejuvenator shows the lowest values for penetration and the highest values for softening point. Binder from the reference mix shows the opposite trend. Values of binder recovered from the capsules are roughly equal to those with the rejuvenator.

Results from this test reveal the potential effectiveness of the capsules developed. A change in the binder properties over time is observed in all the

samples analysed, but to a lesser extent for the capsules than for the reference sample.

4. Conclusions

This study explores the potential use of porous aggregates as capsules containing rejuvenator as an effective way to restore aged binder properties. Although the promising results of this technology, complementary tests to evaluate the performance on the aged asphalt mix would be highly advisable. Based on the results the following conclusions have been obtained:

- A new type of capsules, using porous aggregates as encapsulation material and asphalt rejuvenator as a rejuvenating agent, was presented. The recommended method of capsule preparation is vacuum impregnation at 100 °C. In this method, the rejuvenator penetrates into the pores of the aggregates releasing the air from their internal structure.
- Two different types of porous aggregates, sepiolite and vermiculite, with different particle size and morphology were studied. These aggregates have a high pore content, making them highly suitable for their use as encapsulation material.
- TGA is an effective method to quantify the amount of rejuvenator introduced into the aggregate's pores. In this method, vermiculite is more favourable than sepiolite, since the impregnation capacity of the two was 75% and 44%, respectively. This increment may be due to the differences observed in the texture and morphology of the porous aggregates. TGA analysis also proved the good thermal stability of the capsules, being resistant up to 300 °C. This temperature is high enough to guarantee the integrity of the capsules during the asphalt manufacturing process, which usually takes place below 200 °C.
- FTIR, through an analysis of the carbonyl and sulfoxide indices, was the method used to quantify any changes in the chemical composition of the rejuvenating agent recovered from the capsules due to the temperature used in the encapsulation process. Results from this test indicate that the rejuvenator was slightly oxidised for the vermiculite and remained at similar levels as pure rejuvenator for sepiolite. FTIR was also used to evaluate the level of diffusion of the rejuvenating agent from the capsules into the bituminous matrix. Findings from this test show that the oil contained in vermiculite diffused at a faster rate than the oil contained in sepiolite. This method is a good approach to understand the releasing process of rejuvenator; however, the setup of the test by placing the capsules in contact with a film of bitumen, together with the complexity of bitumen composition, makes it difficult to study the diffusion process in depth. Further research may be needed to better understand the

diffusion rate of rejuvenator absorbed in the pores of the substrates into the bituminous matrix.

- Results for mechanical properties of the asphalt mixes reveal that the capsules survived the asphalt manufacturing process, as there were no big differences between the results shown for the mechanical tests in comparison with a reference sample with no capsules added. Moreover, the addition of a rejuvenator directly to the mix may lead to a highly deformable mix. This highlights the benefit of encapsulating the rejuvenator rather than mixing it directly in the asphalt.
- The binder recovered from the asphalt mixes with capsules showed higher penetration and lower softening point than the reference sample. In addition, the ageing index of the asphalt mix with capsules was almost at the same level as the asphalt mix with rejuvenator directly added to the asphalt mix. This demonstrates the potential of using these capsules to restore the properties of aged binder.
- Overall, the research results indicate that the capsules presented are a promising alternative to reduce the premature ageing of asphalt pavements, improving the quality of the asphalt over the service life. This process stands out both for its simplicity and for its economic feasibility.

Acknowledgements

The authors acknowledge the financial support from the National project REPARA v2.0, funded by the Centre for Industrial Technological Development (CDTI) of the Spanish Government within the programme supporting the Strategic National Consortiums for Technical Investigation (CIEN).

The authors wish to thank Mr. Carlos Martín-Portugués Montoliu and Mr. Francisco José Lucas Ochoa from ACCIONA and REPSOL, respectively, for their contribution to this study. Similarly, we are grateful to Professor Juan Gallego Medina from the Polytechnic University of Madrid, for his collaboration in the development of the research.

References

- [1] Transport in the European Union (2019). Current Trends and Issues. European Commission, DG Mobility and Transport. March 2019. Brussels.
- [2] European Union (2020) enlargement countries - transport statistics. Eurostat Statics Explained. ISSN: 2443-8219. February 2020.
- [3] The importance of road maintenance. World Road Association (PIARC), (2014). ISBN: 2443-8219.
- [4] F. Giustozz, M. Crispino, W.G. Flintsch (2012). Effectiveness or preventive maintenance treatments on road pavements, 7th International Conference on Maintenance and Rehabilitation of Pavements and Technological Control, MAIREPAV.
- [5] A. Diab, Z. You, S. Adhikari, L. You, X. Li, M. El-Shafie (2020). Investigating the mechanism of rubber, styrene-butadiene-styrene and ethylene-vinyl acetate in asphalt binder based on rheological and distress related tests, Construction and Building Materials. 262- 120744.
- [6] A. Gupta, D. Castro-Fresno, P. Lastra-Gonzalez, J. Rodriguez-Hernández (2021). Selection of fibers to improve porous asphalt mixtures using multi-criteria analysis. Construction and Building Materials. 266: 121198.
- [7] T. Johnson and L. Hashemian (2021). Laboratory Evaluation of Modified Asphalt Mixes Using Nanomaterial, Journal of Testing and Evaluation 49, no. 2; 1020-1036.
- [8] John P. Zaniewski and Michael S. Mamlouk (1996). Preventive Maintenance Effectiveness - Preventive Maintenance Treatments, Center for Advanced Transportation Systems Research. Arizona State University. Sponsored by FHWA. Report nº FHWA-SA-96-027. February 1996.
- [9] A. Tabaković, E. Schlangen (2015). Self-Healing Technology for Asphalt Pavements. In: M. Hager, S. Van der Zwaag, Schubert U. (eds) Self-healing Materials. Advances in Polymer Science. Vol 273. Cham: Springer, 285-306.
- [10] P. Bazin, J. Saunier (1967). Deformability, fatigue and healing properties of asphalt mixes, Proceedings of the International Conference on the Structural Design of Asphalt Pavements, Ann Arbor, MI, USA, 7–11 August 1967.
- [11] F. P. Bonnaure, A. H. Huibers, A. Boonders A (1982). A laboratory investigation of the influence of rest periods on the fatigue characteristics of bituminous mixtures, Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists. 51: 104-128.
- [12] A. Garcia, E. Schlangen, M. Van de Ven (2010). Two ways of closing cracks on asphalt concrete pavements: microcapsules and induction energy, Key Engineering Materials. 417-418: 573-576.

6. Artículos publicados

- [13] E. Schlangen, S. Sangadji (2013). Addressing infrastructure durability and sustainability by self healing materials, Recent Advances in self healing concrete and asphalt. *Procedia Engineering* Volume. 54: 39-57.
- [14] S. Xu, A. García, J. Su, Q. Liu, A. Tabakovic, E. Schlangen (2018). Self-healing asphalt review: From idea to practice, *Advanced Material Interfaces*. 5: 1800536.
- [15] A. García, E. Schlangen, M. Van de Ven, D. Van Vliet (2011). Induction heating of mastic containing conductive fibers and fillers. *Materials Structure*. 44: 499–508.
- [16] Q. Liu, E. Schlangen, M. Van de Ven (2012). Induction healing of porous asphalt concrete beams on an elastic foundation, *Journal of Materials in Civil Engineering*. 25: 880–885.
- [17] J. Gallego, M.A. del Val, V. Contreras, A. Páez (2013). Heating asphalt mixtures with microwaves to promote self-healing, *Construction and Building Materials*. 42: 1–4.
- [18] J. Norambuena-Contreras J, A. Garcia (2016). Self-healing of asphalt mixture by microwave and induction heating, *Materials & Design*. 106: 404–414.
- [19] F. Gulisiano, J. Crcho, J. Gallego, L. Licado-Santos (2020). Microwave healing performance of asphalt mixture containing electric arc furnace (EAF) slags and graphene nanoplatelets (GNPs), *Applied Sciences*. 10 (4): 1428.
- [20] P. Karki, F. Zhou (2016). Effect of Rejuvenators on Rheological, Chemical, and Aging Properties of Asphalt Binders Containing Recycled Binders, *Transportation Research Record*. 2574(1):74-82.
- [21] B. Asadi & N. Tabatabaee(2020) . Alteration of initial and residual healing potential of asphalt binders due to aging, rejuvenation, and polymer modification, *Road Materials and Pavement Design*. 1-21. 10.1080/14680629.2020.1826345.
- [22] D. Oldham, C. Obando, M. Mousavi, K. Kaloush, E. Fini (2021). Introducing the critical aging point (CAP) of asphalt based on its restoration capacity, *Construction and Building Materials*. 278: 122379.
- [23] H.A. Tabatabaee and T.L. Kurth (2016). Rejuvenation vs. Softening: Reversal of the Impact of Aging on Asphalt Thermo-Rheological and Damage Resistance Properties, *Proceedings of the International Society for Asphalt Pavers*, 2016, Jackson, WY, USA.
- [24] R. Boyer (2000). Asphalt rejuvenators: "Fact or Fable". *Transportation Systems 2000 (TS2K) Workshop*. San Antonio, Texas. 2000. February 28- March 3.
- [25] Joe Vitale and Khalid M. Siddiqi (2016). The feasibility of asphalt pavement rejuvenator applications, 52nd ASC Annual International Conference Proceedings. Provo. Utah.

6. Artículos publicados

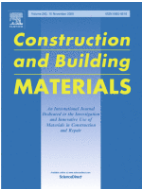
- [26] M. Zaumanis, R.B. Mallick, L. Poulikakos, R. Frank (2014). Influence of six rejuvenators on the performance properties of Reclaimed Asphalt Pavement (RAP) binder and 100% recycled asphalt mixtures, *Construction and Building Materials*. 71: 538-550.
- [27] C. Chiu and M. Lee M (2006). Effectiveness of Seal Rejuvenators for Bituminous Pavement Surfaces, *Journal of Testing and Evaluation*. 34 (5): 390-394.
- [28] J.F Su and E. Schlangen (2012). Synthesis and physicochemical properties of high compact microcapsules containing rejuvenator applied in asphalt, *Chemical Engineering Journal*. 198-199: 298-300.
- [29] A. García, E. Schlangen, M. Van de Ven, G. Sierra-Beltrán (2010). Preparation of capsules containing rejuvenators for their use in asphalt concrete, *Journal of Hazardous Materials*. 184: 603–611.
- [30] A. Tabakovic, W. Post, D. Cantero, O. Copuroglu, S.J. Garcia, E. Schlangen (2016). The reinforcement and healing of asphalt mastic mixtures by rejuvenator encapsulation in alginate compartmented fibres, *Smart Materials Structure*. 25: 084003
- [31] S. Xu, A. Tabakovic, X. Liu, E. Schlangen (2018). Calcium alginate capsules encapsulating rejuvenator as healing system for asphalt mastic, *Construction Building Materials*. 169: 379–387.
- [32] Xu Shi, Liu Xueyan, A. Tabakovic, E. Schlangen (2019). Investigation of the potential use of calcium alginate capsules for self-healing in porous asphalt concrete, *Materials*. 12(1), 168.
- [33] S. Bao , Q. Liu, W. Rao, Z. Lei (2020). Synthesis and characterization of calcium alginate-attapulgit composite capsules for long term asphalt self-healing, *Construction and Building Materials*. 20; 120779.
- [34] R. Casado, V. Blanco, C. Martín-Portugués, V. Contreras, J. Pedrajas , J. Santarén (2014). Addressing durability of asphalt concrete by self-healing mechanism, *Procedia Social and Behavioural Sciences*. 162: 188-197.
- [35] A. Alvarez (1987). Sepiolite: Properties and Uses, *Developments in Sedimentology*. 37: 253-287
- [36] F.H.D. Nascimento, D.M.D.S. Costa, J.C. Masini (2016). Evaluation of thiol-modified vermiculite for removal of Hg (II) from aqueous solutions, *Applied Clay Sciences*. 124–125, 227–235.
- [37] Y. Liu, D. Xiao, H. Li (2007). Kinetics and thermodynamics of lead (II) adsorption on vermiculite, *Separation Science and Technology*. 42:185–202.
- [38] I. Odler (2003). The BET-specific surface area of hydrated Portland cement and related materials, *Cement and Concrete Research*. 33:2019-2056.
- [39] S. Brunauer, P. Emmet, E. Teller (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers, *Journal of the American Chemical Society*. 60:309-19.

6. Artículos publicados

- [40] M. Suárez, E. García-Romero (2012). Variability of the surface properties of sepiolite, *Applied Clay Science*. 67-68: 72-82.
- [41] A. Campos, S. Moreno, R. Molina (2009). Characterization of vermiculite by XRD and spectroscopic techniques, *Earth Sciences Research Journal*. 13 (2):108-118.
- [42] D. Tunega, H. Lischka (2003). Effect of the Si/Al ordering on structural parameters and the energetic stabilization of vermiculites- a theoretical study, *Physics and Chemistry of Minerals*. 30: 517-522.
- [43] P. Tanuj, R. Rohit, T. Mila, et al. (2018). FTIR spectral analysis of bituminous binders: Impact of ageing temperature, *International Research Journal of Engineering and Technology*. 5:5.
- [44] J.C. Petersen, R. Glaser (2011). Asphalt oxidation mechanisms and the role of oxidation products on age hardening revisited, *Road Materials and Pavement Design*. 12(4): 795-819.
- [45] B. Hofko, L. Porot, Falchetto Cannone, et al. (2018). FTIR spectral analysis of bituminous binders: reproducibility and impact of ageing temperature, *Materials and Structures*. 51:45.
- [46] R. Karlsson, U. Isacson (2003). Laboratory studies of diffusion in bitumen using markers, *Journal of Materials Science*. 38: 2835-2844.
- [47] R. Karlsson, U. Isacson (2003). Application of FTIR-ATR to characterization of bitumen rejuvenator diffusion, *Journal of Materials in Civil Engineering*. 15(2): 157-165.
- [48] V. Contreras Ibáñez, O. Lucio Esperilla, A. Pérez Lepez, L.C. Quintero Toscano (2012). Estudio de la difusión de rejuvenecedor en betún por espectroscopía de infrarrojos, *Asfalto y Pavimentación magazine*. Number 7. Volume II. Q4 2012.
- [49] Ministry of Public Works. Order/FOM/891. (2004). Spanish General Technical Specifications for Road and Bridge works (PG-3). 4th Edition. s/n. Madrid April 2004.
- [50] Okan Sirin, Dalim K. Paul, Emad Kassem (2018). State of the Art Study on Aging of Asphalt Mixtures and Use of Antioxidant Additives, *Advances in Civil Engineering*. Vol. 2018, Article ID 3428961, 18 pages.
- [51] Accelerated Performance-related Tests for asphalt-aggregate mixes and their use in Mix Design and Analysis Systems. Strategic Highway Research Program, National Research Council, 1994. Volume 417 de Strategic Highway Research Program, SHRP-A. ISBN: 0-309-05823-6.

6. Artículos publicados

1.3 Artículo nº 3. Evaluation of the rejuvenation of asphalt by means of oil-saturated porous aggregate

Título	Evaluation of the rejuvenation of asphalt by means of oil-saturated porous aggregate	
Autores	Raquel Casado-Barrasa	ACCIONA Construction Innovation Technology Division, 28108 Alcobendas, Madrid (Spain)
	Teresa López-Montero	Technical University of Catalonia, 08034 Barcelona (Spain)
	Daniel Castro-Fresno	GITECO Research Group, Universidad de Cantabria, 39005 Santander (Spain)
	Rodrigo Miró	Technical University of Catalonia, 08034 Barcelona (Spain)
Revista 	Construction and Building Materials Editorial: Elsevier LTD	
	Volumen	318
	Nº Artículo	125825
	DOI	https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.125825
	Fecha de aceptación	23 noviembre 2021
	Fecha de publicación online	8 diciembre 2021
Indicadores de calidad	Factor de impacto JCR (2020)	6.141
	Categoría y posición (2020)	Construction and Building Technology (7/67) – Q1 Engineering, Civil (7/137) – Q1 Materials Science, Multidisciplinary (86/314) – Q2
	Citas (Abril 2022)	Web of Science: 0 Google Scholar: 0

Author's post-print: Raquel Casado, Teresa López-Montero, Daniel Castro-Fresno, Rodrigo Miró. "Evaluation of the rejuvenation of asphalt by means of oil-saturated porous aggregates", *Construction and Building Materials*, 318 (2022), 125825, ISSN 0950-0618.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.125825>

Evaluation of the rejuvenation of asphalt by means of oil-saturated porous aggregates

Raquel Casado ^a, Teresa López-Montero ^b, Daniel Castro-Fresno ^{c,*}, Rodrigo Miró ^b.

^a ACCIONA Construction Innovation Technology Division. C/ Valportillo II nº 8, 28108 Alcobendas, Madrid, Spain. Email: raquel.casado.barrasa@acciona.com

^b Technical University of Catalonia, Jordi Girona 1-3, Módulo B-1, 08034 Barcelona, Spain. Email: teresa.lopez@upc.edu, miro@upc.edu

^c GITECO Research Group, Universidad de Cantabria. E.T.S. Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos de Santander, Av. de los Castros s/n, 39005 Santander, Spain. Email: castrod@unican.es

Abstract

Road degradation is an increasing problem for assets managers. Roads deteriorate mainly due to the combination of different factors, such as temperature, climate and traffic loads. This causes the asphalt to age and, consequently, the bituminous mixtures become more fragile and microcracks begin to appear. To eliminate these degradation effects, the most widely used performed actions are based on the renovation of the pavement to achieve an asphalt surface under acceptable conditions of use. In order to reduce the application of corrective measures when the asphalt pavement is already facing significant defects, it is important to perform regular preventive maintenance that minimise the renovation works of the pavement and improves the asphalt durability. This paper shows a method for the continuous rejuvenation of asphalt, by analysing the evolution of asphalt mixture stiffness and the resistance to cracking on asphalt mixtures with rejuvenator added after having been submitted to a laboratory ageing protocol (short and long-term ageing). The rejuvenator was added to the mixtures following either of these two procedures: first, directly added to the mixture and the second, saturated in porous aggregates, what the authors call encapsulated. Results from this study demonstrate the effectiveness of the second method (encapsulated rejuvenator) as an original solution to achieve long-term performance mixtures with reduced cracking.

Keywords: porous aggregates, capsules, bitumen, rejuvenation, rejuvenator, ageing, durability, cracking, rutting, asphalt pavement, preventive maintenance.

Highlights

- Results suggest that the addition of rejuvenator directly to the mix would lead to an excessive deformable asphalt mixture.
- Rejuvenators can compensate ageing, but the rejuvenating effect is reduced after long-term ageing.
- Dynamic modulus and Fénix tests were the method selected to analyse the influence of ageing and SHRP and RILEM the ageing protocols used.
- The benefits of using encapsulated rejuvenator over their use directly to the asphalt mixtures were demonstrated.

1. Introduction

Generally, asphalt roads last up to 20 years [1], provided they are constructed to specification and laid by experienced site operators. Despite their great longevity, the performance of in-service pavements is complex, involving many different factors such as temperature, climate, loading, construction quality, etc [2]. The combination of these factors makes asphalt susceptible to deterioration, being the two principal mechanisms by which road pavements fail structurally rutting and cracking [3]. This cracking in the bituminous materials eventually causes irreversible damage in the asphalt pavement that results in the need for larger maintenance and repair costs [4].

Improving asphalt pavement durability is one of the challenges the asphalt industry is facing today. Preventive maintenance is one of the most effective ways to extend pavement life in a cost effective manner. It can avoid many long-term problems that cause permanent damage to the asphalt pavement and is far less expensive than a complete replacement of the asphalt prematurely.

A number of preventive maintenance types exist in literature, such as rejuvenators, slurry seals, surface treatments, and crack sealing [5]. However, to be effective as a preventive maintenance practice, these treatments must be placed much earlier in the pavement service life than is currently the practice [6]. Additionally, they should be repeatedly applied on sound pavements before excessive deterioration occurs.

Embedded encapsulated rejuvenating agents is a promising approach to increase the pavement service life that has received extensive attention in

recent years, especially for healing of bituminous materials [7-10]. Although different rejuvenator categories exist [11], rejuvenating agents generally consist of lubricating and extender oils with a high proportion of maltenes constituents, which can restore the asphaltenes/maltenes ratio in the aged bitumen, turning back the loss of certain properties in the asphalt binders [12]. These characteristics of rejuvenators make possible their use in combination with reclaimed asphalt, to facilitate the incorporation of high proportion of reclaimed asphalt in the design of new hot mix asphalt [13-15]. In the study carried out by Passeto et al. [16] the effect of ageing was studied analyzing binders' responses in unaged, short-term and long-term aged conditions. Overall, experimental findings demonstrated the efficacy of the rejuvenation of recycled binders containing very high amount of aged bitumen.

However, the application of rejuvenator over the road's surface has shown some limitations. The problem is that for a rejuvenator to be successful it must penetrate the asphalt pavement surface [17]. In addition, if rejuvenator is applied and the road opened for traffic before allowing sufficient time for the diffusion of the rejuvenator, the pavement stability may be compromised because the layers are still too soft becoming more susceptible to rutting [18]. Encapsulated rejuvenators is an alternative that can solve these drawbacks.

The design of the capsule can vary significantly depending on the encapsulation method and the materials used. The most investigated one is the encapsulation of rejuvenator into a polymeric shell, by using methods such as in-situ polymerization and ionic gelation. The produced capsules have size ranges of 153 μm to 7 mm approximately [19]. A different approach for capsule preparation is the use of porous aggregate, in which the rejuvenator penetrates into the pores of the aggregate. The rejuvenator should be released over time from the pores of the aggregates by diffusion, reducing ageing and, therefore, preventing minor defects from becoming major ones. With this method, the produced capsules have a larger particle size (up to 6 mm) [20].

This technology offers a clear benefit in comparison with standard preventive maintenance. Preventive maintenance should be planned and cyclical in nature; while using encapsulated rejuvenators is a natural process that occurs autonomously.

Some promising methods for assessing asphalt concrete durability are cracking resistance as measured by semi-circular bend (SCB) testing at intermediate temperatures [21], as well as age hardening as measured by laboratory oven ageing tests [22].

The evaluation of the ageing recovery potential in asphalt mixtures is a quite complex process. In a recent study, a first attempt to validate the technical feasibility of these capsules using ageing tests and a further assessment on the

properties of the recovered bitumen/rejuvenator blends was made [23]. However, during the recovery process, the binder/rejuvenator in the bituminous matrix can be forced out and blended, resulting in a homogenous blending. Other authors investigated the healing potential of asphalt binders due to ageing, rejuvenation and polymer modification by describing a healing model in which the positive effect of the use of rejuvenating agents and the healing ability of SBS binders at high damage levels was demonstrated [24]. There is a need, therefore, to validate whether the conclusions obtained on binder tests can be extrapolated to the mix.

In addition, although the ageing of bituminous materials is mainly linked to the ageing of the binder [25], some studies concluded that ageing of asphalt mixtures cannot be predicted by tests on asphalt binder alone since results show that aggregates have considerable influence on ageing [26].

Ageing causes the binder to harden, softening point and viscosity increase while ductility and penetration are reduced. Regarding mechanical properties, the stiffness modulus increases due to ageing and this increase can be up to four times depending on the type of asphalt [27]. This affects the asphalt pavement performance reducing its service life.

Asphalt ageing occurs in two stages. The first stage of ageing, referred to as short-term ageing, occurs during the production at high temperatures. The second stage of ageing, referred to as long-term ageing, occurs after the construction process and over the life of the pavement.

Ageing can be simulated in the laboratory by conditioning the bituminous mixture (loose or compacted) in an oven for different periods of time and at different temperatures [28]. The basic procedure is to artificially age the mixture and then assess the effect of ageing on key material parameters (e.g. stiffness, viscosity, strength, etc).

The evaluation of the cracking resistance of the asphalt mixtures is also a parameter that affects pavement durability. Typically, cracking appears after a number of years of damage accumulation on materials that have become embrittled. The semi-circular bend test is one of the most used methods to evaluate low temperature cracking. The cracking parameter and outcome of the SCB test for low temperature cracking is fracture energy [29]. Some recent studies using SCB to evaluate the fracture properties of asphalt mixtures with rejuvenator can be found in literature, most of them related to reclaimed asphalt mixtures. In these studies, rejuvenator was proved effective in enhancing the fracture resistance at both low and intermediate temperatures [30-34]. Also, others authors investigated the cracking resistance of self-healing asphalt mixtures using sodium alginate fibers [32-35] and even the SCB test was adopted to study crack propagation and its closure (healing) in an asphalt mix by others [10].

In this paper, a well-established test method alongside a more novel one, were selected to evaluate the effect of rejuvenator on the mixtures' short and long-term performance. These methods focus on the asphalt mixture, to simulate in a more realistic way what occurs in the field. First method evaluates the effect of rejuvenator on the indirect tensile stiffness modulus (EN 12697-26) and the second, on the cracking resistance of the asphalt mixtures through the Fénix test (NLT-383/20) [36-38].

The rejuvenator was added to the mixture in two different ways; first, directly added to the bitumen (prior to the mixing) and second, encapsulated. The capsules investigated in this study were those made of porous aggregate with rejuvenator, using sepiolite and vermiculite as a substrate.

The proposed test methods are an interesting approach to understand the rejuvenation of the asphalt mixtures and, therefore, to predict the lifetime extension of the asphalt pavements.

2. Materials and testing methods

2.1. Materials and methodology

An asphalt concrete for very thin layers (EN 13108-2), BBTM 11B type, was the asphalt mixture selected for the study. This mixture is characterised by a discontinuous grading and a high void content, between 12 and 18%. It was considered to be appropriate for the study since asphalt surfaces with high voids content are more susceptible to oxidative ageing due to greater exposure of the binder to air and higher temperatures. Literature reports that at voids content lower than 5%, very little ageing occurred in service; however, at void content higher than 9% the ageing is more noticeable [39].

Porphyry aggregate, limestone filler and PMB 45/80-65 (polymer modified bitumen), with a softening point of 67 °C, penetration of 57 dm at 25 °C and elastic recovery of 73 %, were the materials chosen for the production of the conventional mixtures. This type of bitumen is often used in the manufacture of these mixtures. The asphalt mixtures composition and their particle size distribution are presented in Table 1 and Figure 1, respectively.

Table 1. Mixture composition (by aggregate mass)

Porphyry 6/12	71 %
Porphyry 0/6	23.5 %
Limestone	5.5 %
Polymer Modified Bitumen 45/80-65	5.25 %

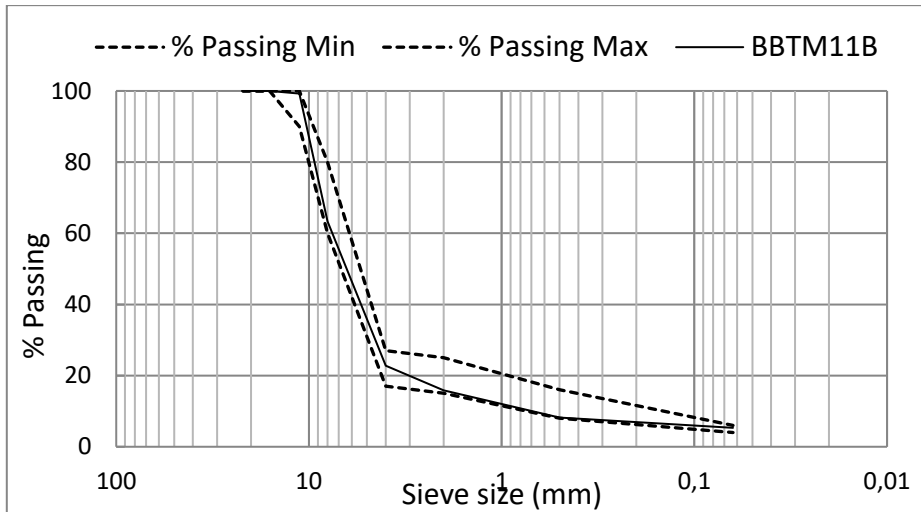


Figure 1. Particle size distribution

The experimental asphalt mixtures included a known amount of asphalt rejuvenator (commercial petroleum-based product), either directly added to the mixture prior to mixing or encapsulated in porous aggregates, providing an approximated rejuvenator content of 0.70% by the total asphalt mixture. Therefore, different asphalt mixtures were prepared: some with 1.5% of sepiolite capsule, others with 1% vermiculite capsule (Figure 2) and finally without capsule but containing an equivalent amount of rejuvenator. Higher percentage of sepiolite capsule was used to compensate the low proportion of rejuvenator in the capsule (40% in sepiolites versus 78% in vermiculite [23]). The rejuvenator selected for the study was a refined crude oil product with a high proportion of maltenes.



Figure 2. Sepiolite (left) and vermiculite (right) capsule

Finally, cylindrical asphalt specimens with diameter 100 mm and height of approximately 65 mm were compacted by gyratory compactor with the

number of gyrations required to meet the target height. Four and six replicates of each asphalt mixture, depending on the test, were included in the study. According to the bitumen provider recommendations, the temperatures of 165 °C and 150 °C were adopted for the asphalt mixture production and compaction, respectively.

An overview of the research approach followed in this study is shown in Figure 3, which is divided in two main parts: A) rejuvenator directly added to the mixture and B) rejuvenator encapsulated in porous aggregates. All the mixtures were subjected to an ageing protocol. Part of the specimens were then tested at the Technical University of Catalonia by the Fénix test and the remaining samples at ACCIONA by the stiffness test. To compare the results, all asphalt mixtures samples were prepared and aged in the same laboratory.

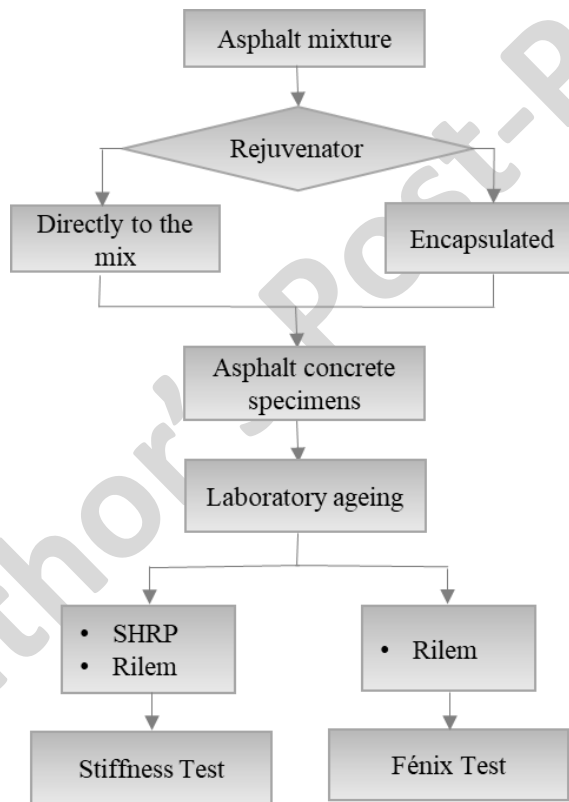


Figure 3. Experimental flow chart

2.2. Ageing protocol

Ageing of asphalt mixtures can be simulated in the laboratory maintaining the mixture (compacted or loose) in an oven at a defined temperature and time. The ageing process can be separated into two stages as occurs in the field, one during the manufacture of the hot mix asphalt, known as short-term oven

ageing (STOA), and the second during the service life of the pavement, referred to as long-term oven ageing (LTOA).

In this study, two ageing methods were studied as shown in Table 2. The first one is the ageing procedure AASHTO R-30 developed within the Strategic Highways Research Programme (SHRP), which is one of the most commonly used methods. This standard protocol includes a short-term ageing, in which the loose mixture is aged in an oven for 4 hours at 135 °C, and a long-term ageing, in which the mix, previously aged by STOA, is compacted and kept in the oven for five days at 85 °C [40]. Second, a new ageing procedure developed by the RILEM Technical Committee ATB-TG5 in 2009. In this method, the loose mixture is aged for 4 h at 135 °C for short-term ageing and for 9 days at 85 °C for long-term ageing [41]. However, in this study, the long-term ageing included also a conditioning of the loose mixture for shorter periods of 2, 5 and 7 days in order to have a deeper insight of the influence of the ageing with time. Additionally, 19 days conditioning of the loose mixture at 85 °C was included to evaluate the rejuvenator effect for longer term, especially when it is added in the form of capsule. Considering that the long-term ageing is reported to be representative for field ageing of about 15 years, depending on the weather conditions [42], 19 days ageing appears to be sufficient for field ageing over the lifetime of the road.

Table 2. Ageing programme

Ageing Protocol	Ageing stage	Mixture condition	Conditioning time and temperature
SHRP	Short-term ageing	Loose mixture	4 h, 135 °C
	Long-term ageing	Compacted mixture	5 days, 85 °C
RILEM	Short-term ageing	Loose mixture	4 h, 135 °C
	Long-term ageing	Loose mixture	2,5,7,9,19 days, 85 °C

The effect of ageing on the bituminous mixtures was evaluated through the indirect tensile stiffness modulus and Fénix test at different steps of the protocol.

2.3. Indirect Tensile Stiffness Modulus

The dynamic stiffness was determined in the laboratory using the indirect tensile test, according to the EN 12697-26 (Annex C) standard (Figure 4). In this test, five pulse loads with a total duration of 3 s were applied, recording the variation of the vertical load and the horizontal displacement. The modulus was calculated by the following equation:

$$E = \frac{F (\nu + 0.27)}{z \cdot h} \quad (1)$$

where E is the stiffness modulus (MPa); F is the loading force (N); ν is the Poisson's ratio; z is the amplitude of the horizontal deformation obtained during the load cycle (mm) and h is the mean specimen thickness (mm).

The test was performed at 20 °C and a minimum of four cylindrical specimens were tested.



Figure 4. Stiffness test equipment

2.4. Fénix Test

A new direct tensile test, the Fénix test, was developed by the Road Laboratory of the Technical University of Catalonia to determine the cracking resistance of bituminous mixtures. This test consists on applying a tensile stress on a half cylindrical specimen at a constant rate of 1 mm/min. The specimen has a small notch at the centre of the specimen, which induces the cracking of the sample (Figure 5).

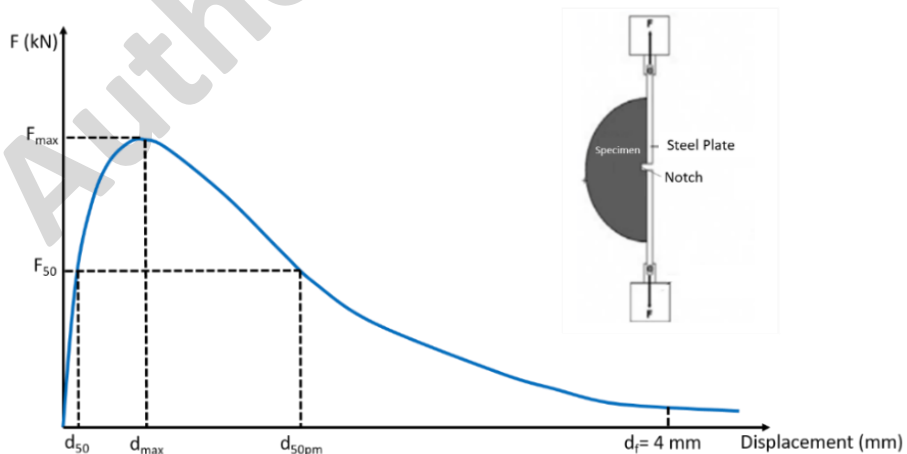


Figure 5. Stress-displacement curve ad Fénix test set-up

Stress and displacement data are recorded throughout the test to calculate the parameters involved in the cracking process: maximum strength, tensile stiffness index, fracture energy during cracking, toughness index and toughness displacement (Figure 6).

The maximum strength (R_T) is related to the cohesion given by the asphalt mastic to the mixture. This parameter is calculated from equation (2):

$$R_T = \frac{F_{max}}{S} \quad (2)$$

where R_T is the maximum strength (MPa); F_{max} is the peak load (kN) and S is the cross-sectional area (mm²). The cross-sectional area is calculated as the height of the specimen, h , multiplied by the reduced radius, r_r . The reduced radius is defined as the average specimen radius measured in the area where the crack was propagated subtracting its depth.

The tensile stiffness index (IRT) is defined as the slope of the stress-displacement curve between 25% and 50% of the peak load (upward curve part), divided by the cross-sectional area. It is an indicator of the asphalt mixture stiffness, being related to the mix modulus. It is calculated using equation (3):

$$IRT = 1000 \times \frac{F_{50} - F_{25}}{S \times (d_{50} - d_{25})} \quad (3)$$

where IRT is the tensile stiffness index (MPa/mm), F_{50} and F_{25} are the values corresponding to the 50% and 25% of the peak load (kN), S is the cross sectional area (mm²) and d_{50} and d_{25} are the displacement values at 50% and 25% of the peak load (mm).

The fracture energy during cracking (G_D) uses the integral function to calculate the area below the load-displacement curve divided by the cross-sectional area. It means the effort required for the mixture cracking and it is calculated from equation (4):

$$G_D = 10^6 \times \frac{\int_0^{d_f} F(x) dx}{S} \quad (4)$$

where G_D is the fracture energy during cracking (J/m²), $F(x)$ is the load (kN), x is the displacement (mm), S is the cross sectional area (mm²) and d_f is the displacement at the end of the test (m). The test is considered to be completed when it reaches a displacement of 4 mm.

The toughness index (IT) quantifies the ductility of the material by multiplying the dissipated energy in the cracking process, after the maximum load is reached, by the displacement needed to reduce the maximum load to 50%, as shown in equation (5):

$$IT = 10^6 x \frac{\int_{d_{max}}^{d_f} F(x) dx}{S} \times DT \quad (5)$$

where IT is the toughness index (J/m^2)·mm, d_{max} is the displacement at the peak load (mm), d_f is the displacement at the end of the test, S is the cross sectional area (mm^2) and DT is the toughness displacement (mm).

The toughness displacement (DT) is calculated as the difference between the displacement at 50% of the peak load (mm), d_{50pm} , and the displacement at the maximum peak load (mm), d_{max} , equation (6). It is an indicator of the asphalt mixture ductility.

$$DT = d_{50pm} - d_{max} \quad (6)$$

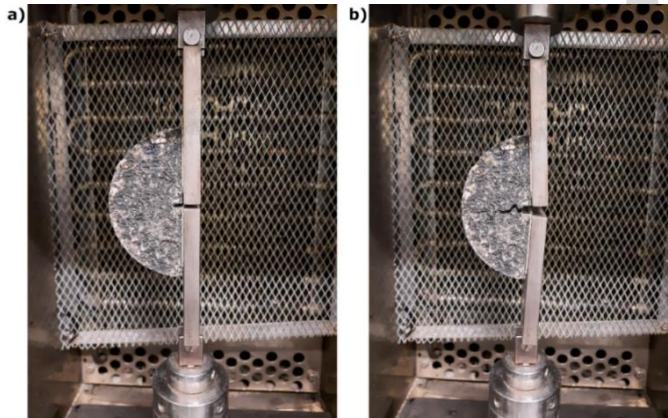


Figure 6. Fénix test configuration and specimen a) before and b) after the test.

3. Results and discussion

This section summarises the test results of the samples with rejuvenator directly added to the bituminous mixture, the ones with encapsulated rejuvenator in porous aggregates and the reference mix (without rejuvenator), all combined in subsections 3.1 and 3.2, to facilitate their analysis.

3.1. Recovery potential of bituminous mixtures stiffness under different ageing levels.

Dynamic modulus tests were conducted at 20 °C using unaged, short-term and long-term aged specimens and using SHRP and RILEM ageing procedures, respectively. Table 3 summarises the stiffness results expressed as mean values from six individual specimens, together with the density and air voids content.

6. Artículos publicados

Table 3. Densities, air void content and stiffness modulus.

Sample	Ageing level	Density (g/cm ³)	Air voids (%)	Stiffness Modulus (MPa)
Reference	Unaged	2.092	17.31	3107
	SHRP short-term	2.094	17.25	3961
	SHRP long-term	2.092	17.33	5921
Rejuvenator	Unaged	2.090	17.48	1924
	SHRP short-term	2.094	17.31	3010
	SHRP long-term	2.091	17.40	3857
Sepiolite capsule	Unaged	2.089	17.77	2740
	SHRP short-term	2.088	17.84	3531
	SHRP long-term	2.089	17.79	4791
Vermiculite capsule	Unaged	2.093	17.89	2650
	SHRP short-term	2.095	17.77	3375
	SHRP long-term	2.093	17.85	4389
Reference	Unaged	2.094	17.25	3855
	Rilem short-term	2.090	17.40	4485
	Rilem 2 days	2.090	17.40	4887
	Rilem 5 days	2.090	17.40	5450
	Rilem 7 days	2.095	17.19	6068
	Rilem 9 days	2.091	17.35	6784
	Rilem 19 days	2.092	17.32	7792
Rejuvenator	Unaged	2.086	17.61	2070
	Rilem short-term	2.085	17.65	2443
	Rilem 2 days	2.085	17.66	2752
	Rilem 5 days	2.084	17.71	3056
	Rilem 7 days	2.084	17.71	3439
	Rilem 9 days	2.089	17.71	3801
	Rilem 19 days	2.085	17.50	4520
Sepiolite capsule	Unaged	2.089	17.87	2930
	Rilem short-term	2.092	17.66	3406
	Rilem 2 days	2.090	17.75	3778
	Rilem 5 days	2.092	17.60	4287
	Rilem 7 days	2.087	17.86	4733
	Rilem 9 days	2.095	17.57	5084
	Rilem 19 days	2.090	17.50	5731
Vermiculite capsule	Unaged	2.094	17.82	2717
	Rilem short-term	2.094	17.81	3132
	Rilem 2 days	2.093	17.85	3332
	Rilem 5 days	2.092	17.91	3641
	Rilem 7 days	2.090	17.96	4075
	Rilem 9 days	2.092	17.90	4497
	Rilem 19 days	2.095	17.79	5273

Stiffness results are also represented in graphic bars in [Figure 7](#) and [Figure 8](#), in which the error bars represent the standard deviation.

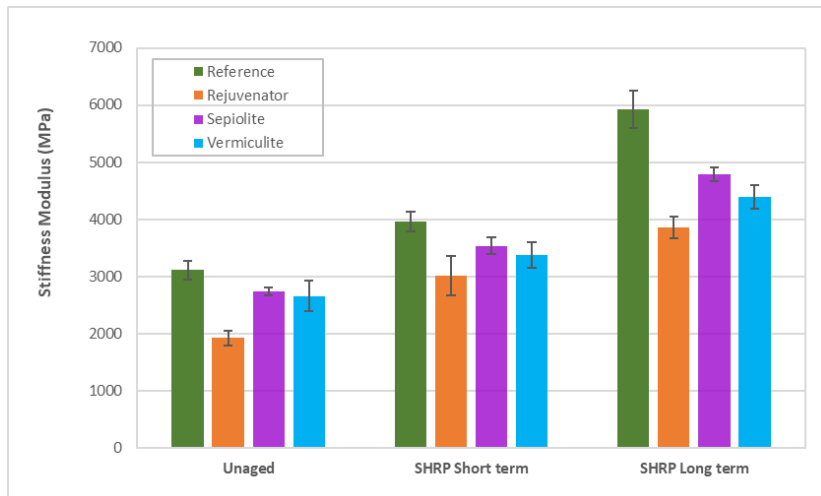


Figure 7. Average values of the stiffness modulus of the BBTM 11B mixture. SHRP ageing method.

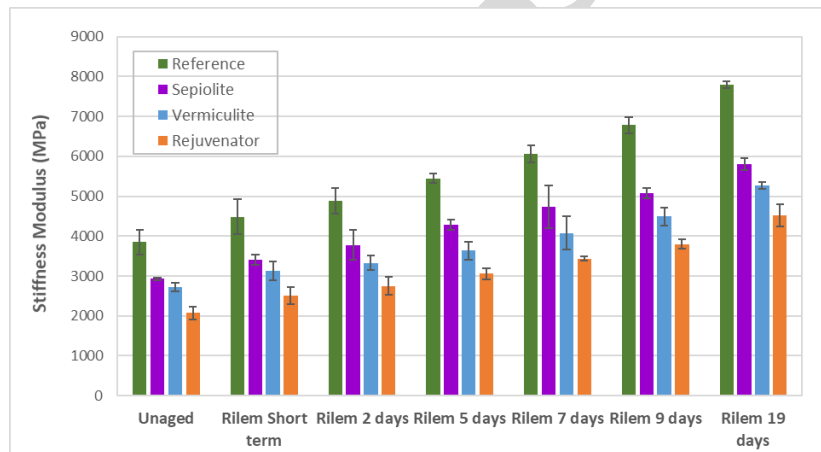


Figure 8. Average values of the stiffness modulus of the BBTM 11B mixture. RILEM ageing method.

Ageing causes the stiffness modulus to increase, as shown in [Figure 7](#) and [Figure 8](#). From these figures, it can be seen that the sample containing rejuvenator shows the lowest modulus in all the scenarios analysed (unaged, short-term ageing and long-term ageing). This confirms the role of the rejuvenator in the asphalt mixtures. In particular, the stiffness modulus for the sample with rejuvenator after SHRP long-term ageing is almost on the same level than that of the short-term aged reference mix. For the RILEM procedure, the effect of the rejuvenator is even more pronounced, showing a comparable

6. Artículos publicados

stiffness modulus after long-term ageing (9 days) to that of the unaged reference mix. These results indicate that the addition of rejuvenator to an asphalt mixture should be controlled to avoid deformable mixtures, which can cause premature rutting on the pavement.

It can be also observed that an ageing from 9 to 19 days conditioning is not negligible, although is less significant than from 0 to 9 days, providing an increase in the stiffness of 14% for the reference mix and 29% for the samples with rejuvenator compared to the aged samples at 9 days.

It can also be noted that the stiffness modulus values after long-term ageing for all the samples investigated are quite similar, regardless the ageing method used. This suggests that the effect of these two methods, SHRP (5 days conditioning at 85 °C on compacted specimens) and RILEM (9 days conditioning at 85 °C on loose mixture), on the bituminous mixtures stiffness is comparable.

These data was compared to the mean values of the samples with encapsulated rejuvenator. These samples show lower stiffness modulus than the ones without rejuvenator (reference mix), but higher than the ones with rejuvenator directly added to the mix, after the ageing protocol (long-term ageing). It indicates that rejuvenator was released from the capsules at some extent, but there is still some amount that remains in the pores of the aggregates, since at equivalent dosages of rejuvenator, the stiffness modulus for the samples with encapsulated rejuvenator is not at the same level than that of the samples with rejuvenator directly added to the mix.

A more in-depth analysis of the results by means of the quantification of the ratio aged/unaged shows interesting findings. According to the data in [Table 3](#), the stiffness increases as the mixtures age; however, the samples with encapsulated rejuvenator do it at a lower rate than the reference mix. This can be confirmed by the stiffness ratio SHRP long term aged/unaged, which is 1.75 and 1.66 for the sepiolites and vermiculite, respectively, and 1.91 for the reference mix. Therefore, the samples with encapsulated rejuvenator after SHRP long-term ageing are less stiff than the samples without out (reference mix). Similar conclusions can be provided from the RILEM ageing protocol.

Additionally, when comparing the unaged/aged ratio for all the samples at the different stages of the protocol (short-term ageing, Rilem 9 days and Rilem 19 days), it was found out that in all the scenarios, this ratio was higher for the mix with rejuvenator directly added to the mix than that of the encapsulated rejuvenator. The ratio aged/unaged for RILEM short-term ageing was 1.16 for the reference mix, the same for the mixtures with encapsulated rejuvenator in sepiolites, 1.13 for the samples with vermiculite and 1.18 for the mixture with rejuvenator directly added to the mixture. A long-term ageing (19 days) results in an aged/unaged ratio of 2.02 for the reference mix, 1.96 for the

sepiolites capsule, 1.94 for the vermiculite capsule and 2.18 for the rejuvenator. The differences observed between the two types of capsule in relation to the ratio aged/unaged of the mixtures are almost negligible. These results indicated that although the incorporation of rejuvenator directly added to the mix was effective in reducing the stiffness of the asphalt mixtures, its effectiveness was reduced with ageing. The incorporation of encapsulated rejuvenator, conversely, seems to solve this problem, showing a more moderate ageing. This demonstrates the benefit of using encapsulated rejuvenator over the use of rejuvenator directly added to the mix.

In general, results from this test reveal the potential effectiveness of the capsules studied. A change in the stiffness over time is observed in all the samples analysed, but to a lesser extent for the capsules than for the reference and rejuvenator samples.

3.2. Evaluation of the cracking resistance of bituminous mixtures under different ageing levels.

Stress and displacement curves corresponding to the individual variables of the Fénix test for the reference sample (without rejuvenator) and the asphalt mixtures with rejuvenator, both directly added to the mixture and encapsulated in sepiolite and vermiculite, tested at 20 °C are shown in Figure 9.

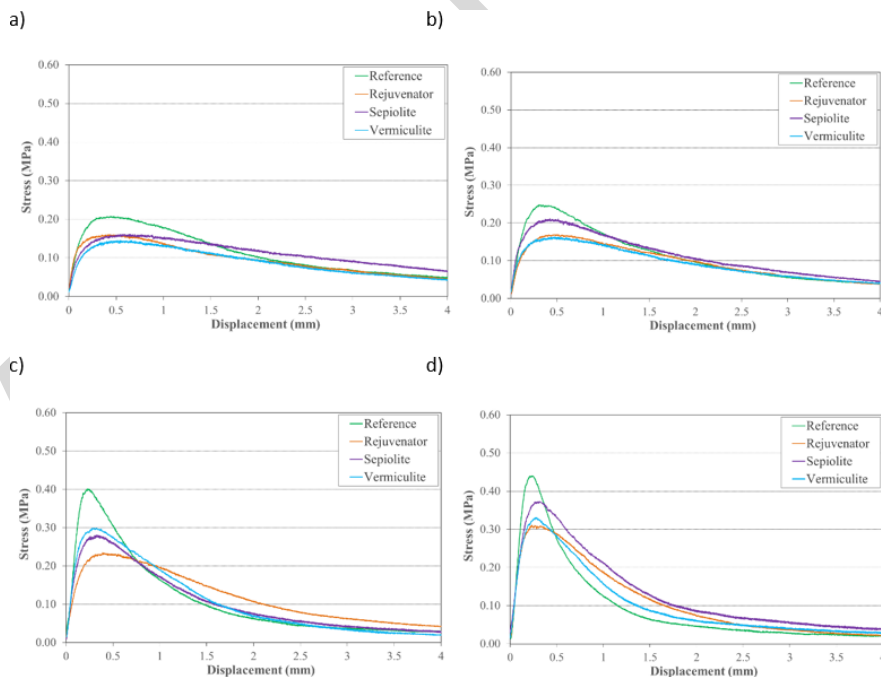


Figure 9. Stress-displacement curves from the Fénix test. Asphalt mixtures BBTM11B
a) unaged, b) RILEM short term, c) RILEM 9 days and d) RILEM 19 days

Thus, graphs in [Figure 9](#) show stress-displacement curves with steeper initial slope, reaching a higher peak load, which decreases faster in the post-peak part of the curve, as the mixtures age. It indicates that in all the scenarios tested, the samples become stiffer and more brittle with ageing.

Furthermore, the reference mixture shows higher initial slope and higher peak load than the asphalt mixtures with rejuvenator at each ageing level, being the samples with rejuvenator directly added to the mix those which shows the lowest initial slope and the lowest peak load and the curves for the samples with encapsulated rejuvenator fit between the reference and the rejuvenator mixture. This simple observation of the curves provides a first qualitative assessment of both, the effect of ageing and the way in which the rejuvenator is incorporated into the mix.

Based on the obtained curves, the influence of the ageing on the cracking resistance was quantified through the parameters obtained from the Fénix Test, as shown in [Table 4](#) together with the density and air void content.

Some of these parameters (RT, IRT and DT) were plotted for unaged, RILEM short-term aged, Rilem 9 days and Rilem 19 days aged samples as shown from [Figure 10](#) - [Figure 12](#). These parameters are considered the most representative ones from the data available from the Fénix test and for the purpose of this study. In addition, given the limited information provided by the results of ageing at intermediate periods between the short and long term ageing (2, 5 and 7 days) on the reference mixture and the mixture with rejuvenator directly added to the mix, with no visible trends, the mixtures with encapsulated rejuvenator were only tested at short and long term ageing, maintaining the very long-term ageing (19 days). Therefore, the results for ageing at intermediate periods of 2, 5 and 7 days are not included in the figures to facilitate the data comparison. The values presented are the average of four specimens, and the error bars represent the standard deviation.

Table 4. Densities, air void content and parameters from the Fénix test.

Sample	Ageing level	Density (g/cm ³)	Air voids (%)	RT (MPa)	IRT (MPa/mm)	G _D (J/m ²)	IT (mN)	D _{50pm} (mm)	DT (mm)
Reference	Unaged	2.090	17.5	0.22	1.5	463	771	2.25	1.82
	Rilem short-term	2.075	17.9	0.24	1.7	475	626	1.80	1.42
	Rilem 2 days	2.093	17.5	0.35	2.3	456	300	1.00	0.72
	Rilem 5 days	2.090	17.4	0.39	2.5	504	358	1.06	0.77
	Rilem 7 days	2.096	17.2	0.37	2.2	486	335	1.07	0.75
	Rilem 9 days	2.095	17.5	0.40	2.5	390	180	0.76	0.51
	Rilem 19 days	2.096	17.9	0.44	3.1	346	125	0.63	0.40
Rejuvenator	Unaged	2.078	17.8	0.13	0.8	351	858	3.53	2.70
	Rilem short-term	2.085	17.6	0.15	0.9	351	637	2.53	2.02
	Rilem 2 days	2.084	17.6	0.19	1.0	453	733	2.50	1.92
	Rilem 5 days	2.082	17.7	0.20	1.3	381	540	1.86	1.39
	Rilem 7 days	2.083	17.7	0.21	1.3	480	677	2.16	1.67
	Rilem 9 days	2.081	17.7	0.23	1.3	417	500	1.71	1.31
	Rilem 19 days	2.084	17.7	0.30	2.4	430	373	1.20	0.93
Sepiolite capsule	Unaged	2.078	17.8	0.22	1.4	467	778	2.37	1.87
	Rilem short-term	2.077	17.9	0.20	1.3	459	753	2.29	1.81
	Rilem 9 days	2.103	17.3	0.30	1.9	389	257	1.05	0.72
	Rilem 19 days	2.079	17.8	0.35	2.3	458	341	1.08	0.81
Vermiculite capsule	Unaged	2.090	17.9	0.18	1.2	366	544	2.19	1.70
	Rilem short-term	2.085	17.8	0.17	0.9	363	506	2.08	1.58
	Rilem 9 days	2.122	16.8	0.31	2.1	431	332	1.15	0.84
	Rilem 19 days	2.079	17.9	0.32	1.9	385	231	0.96	0.65

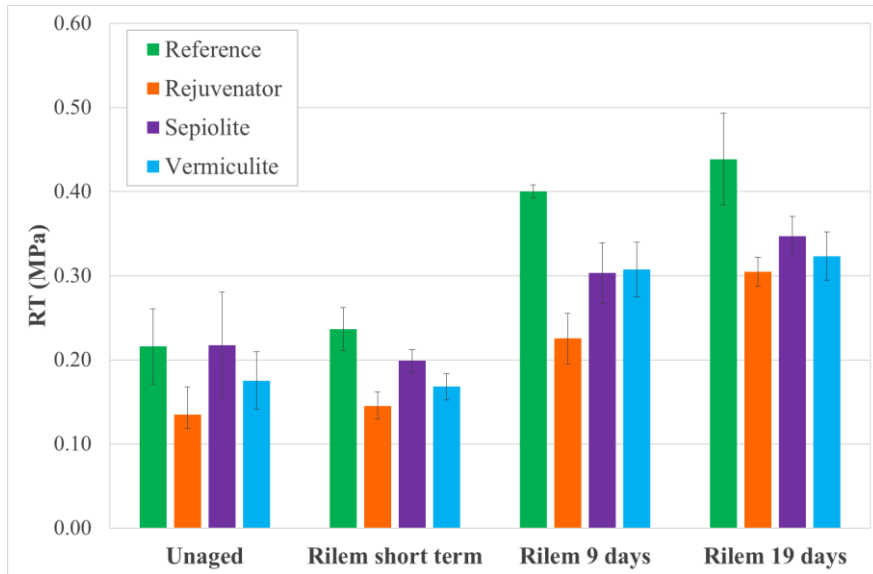


Figure 10. Average values of the maximum strength of the BBTM 11B mixture.

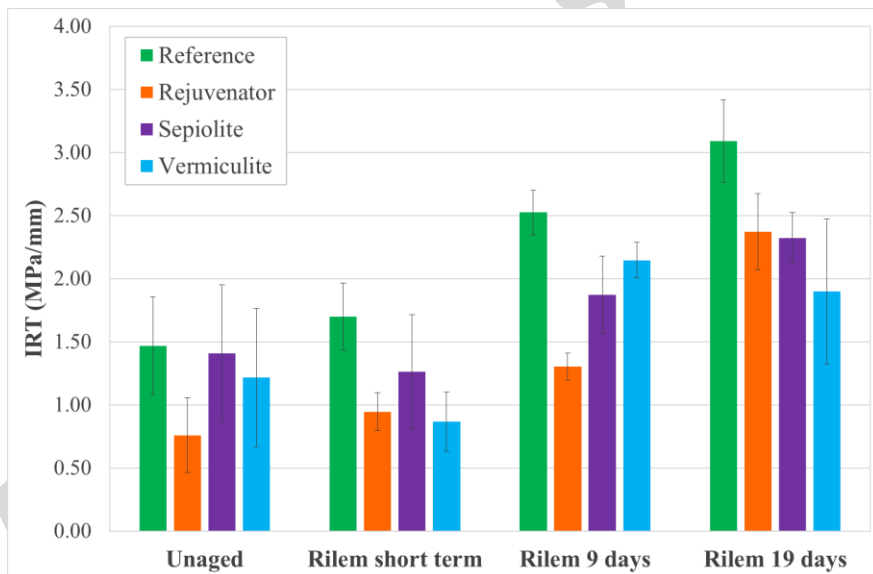


Figure 11. Average values of the tensile stiffness index of the BBTM 11B mixture.

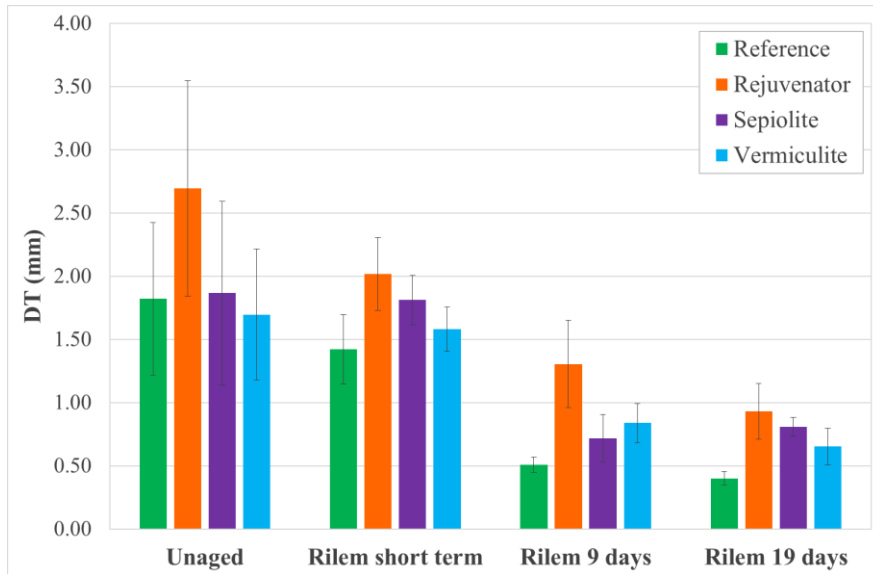


Figure 12. Average values of the toughness displacement of the BBTM 11B mixture.

Fénix Diagram allows to graphically analyse the change in the strength and ductility of the asphalt mixture with temperature, by plotting the toughness displacement (DT) on the x-axis and the maximum strength (RT) on the y-axis. The diagram also shows the limits that, according to the authors' experience with this test method [43], distinguish between the fragile behaviour of the asphalt mixture, ductile and very ductile (vertical lines), and the asphalt mixtures with low strength (horizontal lines). Similarly, the iso-toughness curves can be plotted, in which the result of $RT \cdot DT$ remains constant. Figure 13 shows the Fénix Diagram of the asphalt mixtures studied.

The results show a clear effect of the ageing and the rejuvenator. In general, a decrease of the ductility (DT) and an increase of the resistance (RT) of the bituminous mixture is observed due to the ageing. However, when rejuvenator is added the ductility considerably increases and the resistance decreases, so that the mixture with rejuvenator after long-term ageing (9 days) shows a similar behavior to that of the reference mix (without rejuvenator) for a much shorter conditioning time (short-term ageing).

The reduction of the resistance and the significant increase of the ductility of the asphalt mixture with rejuvenator incorporated in comparison with the reference sample without rejuvenator should be noted. This suggests that the addition of rejuvenator directly to the asphalt mixture would probably lead to an excessive deformable mix, especially during the first years in service (unaged), so the addition of rejuvenator in this way would not be recommended.

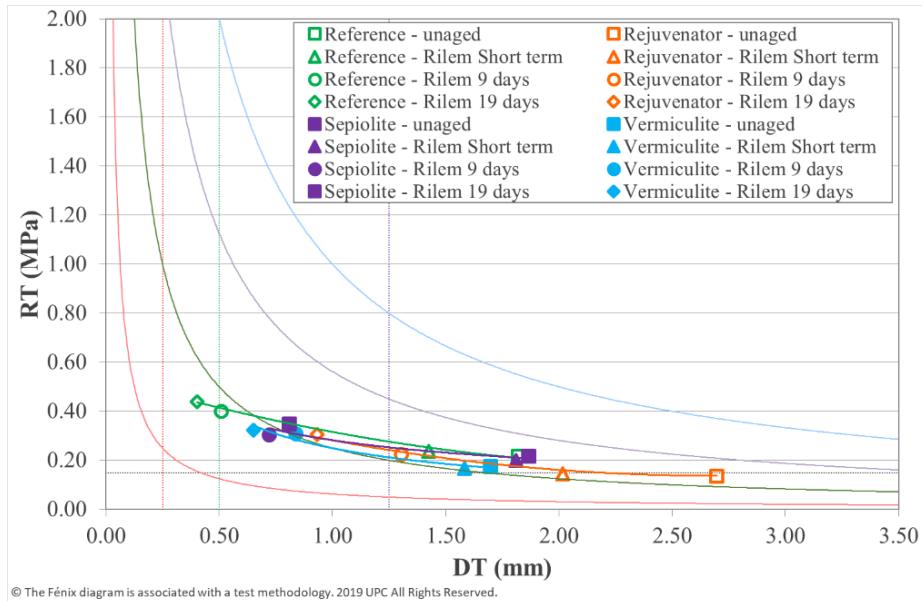


Figure 13. Fénix Diagram of the BBTM 11B mixture. Reference sample (without rejuvenator) and sample with rejuvenator directly added to the mixture.

When the encapsulated rejuvenator is added to the mixture, the unaged asphalt mixtures (or even after short-term ageing) with vermiculite capsule show slightly lower DT values than the sepiolite capsule. According to the RT values, similar conclusions can be drawn, RT values for vermiculite capsules are lower than for sepiolites at initial stages, although these differences are less pronounced than that of DT. This suggests that vermiculite capsules are able to retain a bit more rejuvenator agent at early stages of the pavement service life than the sepiolite ones. However, after long-term ageing (9 or 19 days), the differences observed between the two types of capsules are minimal, showing a similar behaviour.

By comparing these results to the ones of rejuvenator directly added to the mixture, it is observed that using capsules, the asphalt mixtures show comparable (or slightly lower) resistance (RT) and ductility (DT) values than the mixture without rejuvenator. This means that the rejuvenator does not work during the manufacturing stage and in the first years in service. However, the effect of rejuvenator is noticed as the ageing occurs, since RT values are lower than the mixture without rejuvenator and the DT values are higher. In other words, the effect of rejuvenator is evident since the mixture ages as a lower rate than the reference sample.

If we also compare the results obtained with the capsules with those of the mixture in which the rejuvenator was directly added, it is observed that after the mixture manufacturing process (without ageing) with a short-term ageing,

the asphalt mixture, either with vermiculites or sepiolites, shows a higher resistance and lower ductility. This confirms that the rejuvenator is not working during these initial stages. In contrast, after long-term ageing (especially after 19 days conditioning), the RT and DT values are similar, showing that the rejuvenator in the capsules has a similar effect as if it had been added directly to the mixture. Actually, these values are not exactly the same to those of the mixture with rejuvenator, which suggests that part of the rejuvenator has not yet worked.

3. Conclusions

In this paper, the effect of ageing on the stiffness behaviour and the cracking resistance on asphalt mixes were studied. Dynamic modulus and Fénix test were the test methods used. The obtained results show some general trends regarding the ageing and the use of rejuvenators, both directly added to the mixture as well as incorporated in capsules:

- Ageing caused a significant increase in asphalt mixture modulus, a slightly decrease in ductility (DT) and an increase in resistance (RT) of the mixture. This effect of ageing can be compensated with the addition of a rejuvenator agent; however, its effectiveness was reduced with ageing, especially after long-term ageing.
- The addition of rejuvenator could considerably reduce the stiffness of asphalt mixtures and increase their ductility, resulting in mixtures more susceptible to rutting. Therefore, the incorporation of rejuvenator to new unaged mixtures is not recommended.
- The addition of encapsulated rejuvenator is an alternative that can solve this problem. This technology helps to release the rejuvenator from the pores of the aggregates as the mixtures age, while maintaining the stiffness of unaged and short-term aged mixtures to similar levels as the reference mixtures.
- The asphalt mixtures with capsules containing rejuvenator showed a more moderate ageing than the samples with rejuvenator directly added to the mix at equivalent dosages and the reference mixtures. This demonstrates the benefit of using encapsulated rejuvenator over its use directly to the asphalt mix.
- Additionally, when the rejuvenator was incorporated in capsules, similar values (slightly lower) of resistance and ductility than the reference mix (without rejuvenator) were shown for the unaged asphalt mixtures. This indicates that the rejuvenator did not work; however, it did as the mixture ages, since the resistance was lower and the ductility higher than that of the mixture without rejuvenator, but these values were not as close as

those of the mixtures with rejuvenator, which suggests that part of the rejuvenator had not yet worked.

- Comparing the results obtained with both types of capsules, slightly lower ductility values were obtained with the vermiculite capsule. This likely indicates that these capsules are able to retain more rejuvenator agent in the initial stages, but after long-term ageing (9 or 19 days) the differences between both types of capsules were minimal, since they experienced very similar behavior patterns.

Acknowledgements

The authors acknowledge the financial support from a National project, REPARA v2.0, funded by the Centre for Industrial Technological Development (CDTI) of the Spanish Government within the programme supporting the Strategic National Consortiums for Technical Investigation (CIEN).

References

- [1] Florida Department of Transportation (2018). Flexible pavement design manual. Office of design, pavement management section. Tallahassee, Florida. Topic #625-010-002.
- [2] D. Lesueur, J. Youtcheff (2013). Chapter 24: Asphalt Durability. In Environmental Degradation of Advanced and Traditional Materials. Lluys H. Hihara, Ralph P.I. Adler, Ronald M. Latanision (eds). CRC Press.
- [3] R. Bonaquist (2016). Critical factors affecting asphalt concrete durability, Advances Asphalt Technologies, LCC. WisDOT ID nº 0092-14-06. Wisconsin Highway Research Program.
- [4] M. Sultana, A. Raham, S. Chowdhury (2013). A review of performance based maintenance of road infrastructure by contracting, International Journal of Productivity and Performance Management. 62(3):272-292.
- [5] A.M. Johnson (2000). Best Practices Handbook on Asphalt Pavement Maintenance, Professional Engineering Services, Ltd. Report nº MN/RC-2000-04. Minnesota. United States.
- [6] John P. Zaniewski and M.S. Mamlouk (1996). Preventive Maintenance Effectiveness - Preventive Maintenance Treatments. Center for Advanced Transportation Systems Research. Arizona State University. Sponsored by FHWA. Report nº FHWA-SA-96-027.
- [7] I. Gonzalez-Torre, J. Norambuena-Contreras (2020). Recent advances on self-healing of bituminous materials by the action of encapsulated rejuvenators, Construction and Building Materials. 258: 119568.

6. Artículos publicados

- [8] S. Xu, X. Liu, A. Tabakovic, P. Lin, Y. Zhang, S. Nahar, B.J. Lommerts, E. Schlangen (2021). The role of rejuvenators in embedded damage healing for asphalt pavements, *Materials & Design*. Volume 202, 109564
- [9] A. M. Ozdemir, M. Yilmaz, E. Yalain, B.V. Ko, J Norambuena-Contreras, A. García (2021). Effect of Capsules Containing Waste Oils on the Mechanical Properties of Hot Mix Asphalt: Experimental Approach, *Journal of Materials in Civil Engineering*. Volume 33. Issue 9, 2021.
- [10] A. Tabaković & E. Schlangen (2020). Self-healing Asphalt for Road Pavements. In C. Raab (Ed.), *Proceedings of the 9th International Conference on Maintenance and Rehabilitation of Pavements—Mairepav9* (pp. 307-317). (Lecture Notes in Civil Engineering; Vol. 76). Springer Open.
- [11] G. Guduru, C. Kumara, B. Gottumukkala, K.K. Kuna. (2021). Effectiveness of Different Categories of Rejuvenators in Recycled Asphalt Mixtures, *Journal of Transportation Engineering, Part B: Pavements*. Volume 147. Issue 2, 2021.
- [12] R. Karlsson, U. Isacson, U (2003). Investigation on bitumen rejuvenator diffusion and structural stability (with discussion), *Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists*. 72: 463-501.
- [13] A. Abdelaziz, e. Masad, A. E. Martin, E. Arámbula-Mercad, A. Bajaj. Multiscale (2021). Characterization of Aging and Rejuvenation in Asphalt Binder Blends with High RAP Contents, *Journal of Materials in Civil Engineering*. Volume 33. Issue 10, 2021.
- [14] V. Antunes, J. Neves, A.C. Freire (2021). Performance Assessment of Reclaimed Asphalt Pavement (RAP) in Road Surface Mixtures, *Recycling*. 6(2):32.
- [15] Zaid Hazim Al-Saffar, Haryati Yaacob, Mohd Khairul Idham Mohd Satar, Mhmood Khleel Saleem, Jau Choy Lai, and Ramadhansyah Putra Jaya (2020). A review on rejuvenating materials used with reclaimed hot mix asphalt, *Canadian Journal of Civil Engineering*. 48(3): 233-249.
- [16] M. Pasetto, A. Giacomello, E. Pasquini (2020). Towards very high RAP content asphalt mixes: A comprehensive performance-based study of rejuvenated binders, *Journal of Traffic and Transportation Engineering (English Edition)*, 2021.
- [17] C.T. Chiu, M.G. Lee (2006). Effectiveness of seal rejuvenators for bituminous pavement surfaces, *Journal of Testing and Evaluation*. 34 (5): 390-394.
- [18] H.A. Ali, F. Haddadi, M. Mohammadafzali, G. Sholar, H. Mosely (2020). Effect of rejuvenated binder on the pavement rutting performance at different aging levels, *Advances in Materials Science and Engineering*. Volume 2020, Article ID 9693821.

6. Artículos publicados

- [19] J. Norambuena-Contreras, L.E. Arteaga-Perez, A.Y. Guadarrama-Lezama, R. Briones, J.F. Vivanco, I. Gonzalez-Torre (2020). Microencapsulated bio-based rejuvenators for the self-healing of bituminous materials, *Materials*. 13 (6): 1446.
- [20] R. Casado, V. Blanco, C. Martín-Portugués, V. Contreras, J. Pedrajas, J. Santarén (2014). Addressing durability of asphalt concrete by self-healing mechanism, *Procedia Social and Behavioural Sciences*. 162: 188-197.
- [21] H. R. Radeef et al. (2021). Determining Fracture Energy in Asphalt Mixture: A Review. *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.* 682 012069.
- [22] C. Durmaz, B. Sengoz, D. Kaya Ozdemir, A. Topal (2021). Investigation of Different Laboratory Aging Methods of Bituminous Mixtures, *Periodica Polytechnica Civil Engineering*, 65(2), pp. 537–545, 2021.
- [23] Raquel Casado, Pedro Lastra-González, Daniel Castro-Fresno & Lucía Miranda Perez (2021). Synthesis, characterisation and mechanical impact of novel capsules using porous aggregates containing asphalt rejuvenator as an effective way to restore aged binder properties, *International Journal of Pavement Engineering*.
DOI: [10.1080/10298436.2021.1950718](https://doi.org/10.1080/10298436.2021.1950718).
- [24] Babak Asadi & Nader Tabatabaee (2020) Alteration of initial and residual healing potential of asphalt binders due to aging, rejuvenation, and polymer modification, *Road Materials and Pavement Design*
DOI: [10.1080/14680629.2020.1826345](https://doi.org/10.1080/14680629.2020.1826345)
- [25] National Academies of Sciences, Engineering, and Medicine (2017). *Long-Term Aging of Asphalt Mixtures for Performance Testing and Prediction*. Washington, DC: The National Academies Press.
- [26] C.A. Bell, D. Sosnovske (1994). Aging binder validation. SHRP-A-384. ISBN: 0-309-05802-3.
- [27] O. Sirin, K.D. Paul, E. Kassem (2018). State of the art study on aging of asphalt mixtures and use of antioxidant additives, *Advances in Civil Engineering*, vol. 2018, Article ID 3428961.
- [28] G.D. Airey (2003). State Of The Art Report on Ageing Test Methods for Bituminous Pavement Materials, *International Journal of Pavement Engineering*, 4:3, 165- 176.
- [29] D.E. Newcomb, H. Al-Khayat, P. Aabali, F. Zhou. (2021). Test methods to quantify cracking resistance of asphalt binders and mixtures. Texas A&M Transportation Institute. Research Project. Final report nº MN 2021-02.
- [30] J.K. Ong, L. Gungat, M.O. Hamzah (2020). Fracture properties of reclaimed asphalt pavement mixtures with rejuvenator, *Construction and Building Materials*, Volume 259, 2020, 119679.

6. Artículos publicados

- [31] F. Moreno-Navarro, M. Sol-Sánchez, A. Jiménez del Barco, M.C. Rubio-Gámez (2017). Analysis of the influence of binder properties on the mechanical response of bituminous mixtures, *International Journal of Pavement Engineering* 18 (1), 73-82.
- [32] P. Ayar, F. Moreno-Navarro, M. Sol-Sánchez, M.C. Rubio-Gámez (2018). Exploring the recovery of fatigue damage in bituminous mixtures: the role of rest periods, *Materials and Structures* 51 (1), 1-10.
- [33] F. Moreno-Navarro, P. Ayar, M. Sol-Sánchez, M.C. Rubio-Gámez (2017) Exploring the recovery of fatigue damage in bituminous mixtures at macro-crack level: the influence of temperature, time, and external loads, *Road Materials and Pavement Design* 18 (sup2), 293-303.
- [34] W. Song, Z. Xu, F. Xu, H. Wu, J. Yin. (2021). Fracture investigation of asphalt mixtures containing reclaimed asphalt pavement using an equivalent energy approach, *Engineering Fracture Mechanics*, Volume 253, 2021, 107892.
- [35] F. Zaremotekhas, I. I Idris, M. M. Hassan, L.N. Mohammad, I.I.Negulescu. (2020). Effect of Sodium Alginate Fibers Encapsulating Rejuvenators on the Self-Healing Capability and Cracking Resistance of Asphalt Mixtures, *Journal of Materials in Civil Engineering*. Volume 32, Issue 12.
- [36] R. Miró, H.A. Martínez, F. Pérez-Jiménez, R. Botella (2014). Analysis on cracking resistance of bituminous mixtures using Fenix test,. *Construction and Building Materials*. 59: 32-38.
- [37] T. López-Montero, R. Miró (2016). Differences in cracking resistance of asphalt mixtures due to ageing and moisture damage, *Construction and Building Materials*. 112:299-306.
- [38] L. García-Gil, R. Miró, E. Pérez-Jiménez (2018). New approach to characterize cracking resistance of asphalt binders, *Construction and Building Materials*. 166:50-58.
- [39] J. Read, D. Whiteoak (2003). *The Shell Bitumen Handbook - 5th Edition*. Thomas Telford Publishing. ISBN: 0 7277 3220 X.
- [40] C. Monismith, R. Hicks, F. Finn, A. Tayebali, J. Sousa, J. Harvey, J. Deacon, T. Vinson, C. Bell, R. Terrel, T. Scholz, J. Coplantz & G. Paulsen (1994). Accelerated performance-related tests for asphalt-aggregate mixes and their use in mix design and analysis systems. Volume 417 of the Strategic Highway Research Program, SHRP-A. Strategic Highway Research Program, National Research Council (eds). ISBN: 0-309-05823-6.
- [41] C. de la Roche, M. Van de Ven, W. Van der Bergh, T. Gabet, V. Dubois, J. Grenfell and L. Porot (2009). Development of a laboratory bituminous mixtures ageing protocol. In: *Advanced testing and characterization of*

6. Artículos publicados

- bituminous materials, Loizos, Partl, Scarpas & Al-Qadi (eds). ISBN 978-0-415-55854-9.
- [42] S.F. Brown and T.V. Scholz (2000). Development of Laboratory Protocols for the Ageing of Asphalt Mixtures. Proceedings of 2nd Euroasphalt and Eurobitume Conference, Barcelona, Spain, Book 1, pp. 83-90.
- [43] F. Pérez-Jiménez, R. Miró, A. Martínez, R. Botella & T. López-Montero (2019). Classification and design of bituminous mixtures based on the variation of their strength and toughness with temperature. Fenix stress-strain diagram. In: World Road Congress. "26th World Road Congress Abu Dhabi 2019: Connecting cultures, Enabling Economies", pp. 1-14.

Author's Post-Print