

215-08-2013

**ESPECTRÓMETRO PORTÁTIL DE REFLEXIÓN DIFUSA PARA
EVALUAR Y CLASIFICAR EL DESEMPEÑO DE LOS PAVIMENTOS
ESPECTRÔMETRO PORTÁTIL DE REFLEXÃO DIFUSA PARA
AVALIAR E CLASSIFICAR O DESEMPENHO DE PAVIMENTOS**

Delmar R Salomón

Presidente

Pavement Preservation Systems, LLC

Boise, Idaho, EEUU

E-mail: dsalomon@mindspring.com

Iliya Yut, Ph.D.

Profesor, Departamento de Ingeniería Civil y Ambiental

Universidad de Connecticut

Storrs, Connecticut

E-mail: iliya.yut@uconn.edu

Resumen

El *Diffused Reflection Infrared Fourier Transform Spectroscopy* (*DRIFTS*, por sus siglas en inglés) permite la medición de la respuesta espectral y el análisis de la composición química de los polvos. Este estudio demuestra la capacidad de un instrumento *DRIFTS* portátil para determinar in-situ el nivel de la oxidación de la superficie del pavimento de asfalto. El método propuesto consiste en realizar la toma de muestras de manera rápida, no invasiva y que elimine la necesidad de extracción del ligante. Se recogieron muestras en polvo de mezclas de asfalto de varios pavimentos, a diferentes edades de construidos en los estados de Connecticut y Rhode Island, de ligantes no modificados y de ligantes modificados con caucho. Se determina que el índice de oxidación *DRIFTS* está altamente correlacionado a la edad del pavimento, por lo tanto, se relaciona la tendencia al desarrollo de fallas debido al endurecimiento del asfalto por oxidación. Los resultados también muestran una reducción significativa en la tasa de oxidación de las mezclas de asfalto modificados con caucho en comparación con el no modificado. Se cree que las mediciones de oxidación in-situ con el *DRIFTS* se pueden incorporar a los programas de gestión de pavimentos, como un control de calidad cuantitativa proceso de control de calidad para determinar los umbrales para tratamientos de conservación de pavimento.

Resumo

A difundida reflexão Fourier Transform espectroscopia de infravermelho (*DRIFTS*, por sua sigla em inglês) permite a medição de resposta espectral e análise da composição química do pó. Este estudo demonstra que a capacidade de um instrumento portátil deriva para determinar a oxidação in situ de nível superfície de pavimento de asfalto. O método proposto consiste em executar rapidamente, de amostragem não-invasivo e que eliminam a necessidade de remoção do fichário. Recolhemos amostras em misturas de pó de asfalto de vários andares, em diferentes idades de

construído em Estados de Connecticut e Rhode Island, sem modificações adsorventes e ligantes modificados com borracha. Determina que o índice de oxidação DRIFTS é altamente correlacionada com a idade do pavimento, portanto, está relacionada com a tendência para o desenvolvimento de falhas devido ao endurecimento do asfalto pela oxidação. Os resultados também mostram uma redução significativa da taxa de oxidação de misturas de asfalto modificado com borracha, em comparação com não-modificadas. Acredita-se que as medições de oxidação in situ com as DRIFTS podem ser programas de gestão de pavimentos, como um processo de controle de qualidade quantitativa do controle de qualidade para determinar os limiares para os tratamentos de preservação do pavimento. Acredita-se que as medições de oxidação in situ com as DRIFTS podem ser programas de gestão de pavimentos, como um processo de controle de qualidade quantitativa do controle de qualidade para determinar os limiares para os tratamentos de preservação do pavimento.

Palabras claves: espectroscopia de transformación Fourier, reflexión difusa infrarroja, envejecimiento de asfalto, velocidad de oxidación

Trasfondo

Se reconoce que los resultados principales de la oxidación de asfalto, resulta en asfaltos endurecidos y quebradizos. Esto contribuye a la fatiga y la susceptibilidad a la humedad de los pavimentos flexibles (1, 2, 3). La causa principal del envejecimiento de asfalto es la oxidación atmosférica formando productos polares que contienen oxígeno (1). Esto ocurre durante la construcción, así como durante toda la vida útil del pavimento. Por lo general, el envejecimiento rápido de ligantes ocurre sobre la superficie de los agregados a altas temperaturas durante la mezcla en la planta de asfalto. El proceso se retarda por las temperaturas relativamente bajas de la mezcla asfáltica cuando se construyen las capas de pavimento (2, 3).

La buena gestión de pavimentos puede retrasar el envejecimiento de las carreteras. El advenimiento de la conservación de pavimentos promete un menor coste de gestión vial y una vida útil prolongada. Esto se logra mediante tratamientos superficiales bien conocidos como los riegos de sello, micro-pavimentación, sellado de grietas y riego de niebla (4,5). Estos tratamientos se aplican antes del comienzo de cualquier falla superficial que pueden propagarse a través de la capa de asfalto para causar deterioro estructural (5,6). La mayoría de las fallas, que incluyen la fatiga, agrietamiento longitudinal de arriba hacia abajo y de bloque, se produce a distintos grados debido al endurecimiento del asfalto, es decir, al envejecimiento por oxidación (6,7). Por lo tanto, una herramienta costo efectiva in-situ para determinar el grado de oxidación del asfalto en el pavimento, permitiría a los ingenieros de pavimentos el tomar decisiones informadas, de acuerdo al calendario de tratamientos de conservación.

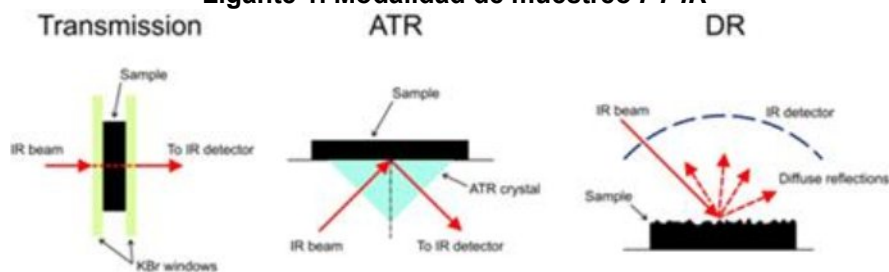
La espectroscopia Fourier transformacional infrarroja (*FT-IR*) mide la absorción de las ondas electromagnéticas en la región entre 0,78 a 1.000 μm por los grupos específicos de átomos en las moléculas, lo que resulta en un espectro único, o "huella dactilar" del material (8). Los espectrómetros *FT-IR* se han utilizado para estudiar el envejecimiento a largo plazo en los ligantes de asfalto desde hace más de tres décadas (1, 2, 9-13). La espectroscopia *FT-IR* no sólo permitió la identificación de los principales productos de la oxidación (cetona bencílica, sulfóxidos y los radicales libres hidroxilos), además de la fuerte correlación entre el área de carbonilo ($1820\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$) y módulo de cizalla dinámica (G^*) medidos por reómetro de corte dinámico (DSR) a temperatura ambiente (9-11). Otro estudio de envejecimiento en ligantes

extraídos por espectroscopia *ATR*, confirmó la relación entre módulo elástico dinámico (E^*) y el contenido de carbonilo en las mezclas de asfalto (12). Por último, un estudio realizado por el Dr. Yut ha demostrado la alta fiabilidad de la predicción de los valores de G^* a temperatura intermedia directamente de estructura química dilucidado de espectros *FT-IR* de ligantes envejecidos modificados con polímeros (13). Estos avances tienen el potencial para la sustitución de un método DSR elaborado y caro por uno más costo-efectivo y más rápido, la evaluación de envejecimiento de asfaltos *FT-IR*.

En su gran mayoría, los estudios *FT-IR* anteriores de envejecimiento de asfaltos, se utilizaron espectrómetros de grado de investigación en la modalidad para transmisión de muestreo (Ligante 1, izquierda) para analizar los ligantes extraídos, lo que requería una preparación elaborada de muestras con el uso de pastillas KBr. El uso de disolventes puede conducir a la alteración de la composición química y la rigidez de las muestras, mientras que las pastillas KBr no pueden prevenir grosor desigual de la muestra (14). En los últimos años, un estudio patrocinado por el Programa de Renovación *SHRP2*, reveló la posibilidad de mediciones directas de *FT-IR*, tanto en ligantes de asfalto como en las muestras de mezcla en modalidad de reflectancia atenuada total (*Attenuated Total Reflectance*, *ATR*, por sus siglas en inglés, Ligante 1, centro) sin requisito de preparación de la muestra (15). Los espectros *ATR* de muestras de ligantes sólidos han demostrado ser resueltos (definitivos, firmes) y precisos como los espectros de transmisión correspondiente (21). Esto llevó a la exploración de las capacidades de *DRIFTS*, tal como se aplica a muestras de asfalto sólidas. Por otra parte, un estudio realizado por **PI** Yut ha confirmado la aplicabilidad de un espectrómetro *ATR* compacto, para medir sendas (caminos, trayectorias) de oxidación en ligantes no modificados y los modificados con polímeros (16). El principal inconveniente, de la utilización de la técnica *ATR* para la evaluación de las muestras de *HMA*, es que interroga sólo 1 a 2 μm de espesor de la muestra sobre un área muy pequeña. En el caso de *Hot Mix Asphalt* (*HMA*, por sus siglas en inglés), el tamaño de partícula del agregado y la uniformidad pueden influir en la variabilidad de las mediciones *ATR* (15).

Esto llevó a la exploración de las capacidades de *DRIFTS*, tal como se aplica a muestras de asfaltos sólidos.

Ligante 1. Modalidad de muestreo *FT-IR*



El método de muestreo *DRIFTS* (Ligante 1, derecha) es el más adecuado para las mediciones de las superficies sólidas en bruto de muestras en polvo sin ninguna preparación específica (17). La ventaja principal, de *DRIFTS* sobre el *ATR*, es que capta toda la profundidad de la muestra. El control sobre el tamaño de partículas es necesario para lograr una buena relación señal-a-ruido. Desde principios de 1970 sólo existen unos cuantos intentos de pruebas en asfalto utilizando

DRIFTS, se ha informado que mientras todos los estudios reportados utilizaron equipos de laboratorio de categoría investigación, que a su vez presentaron informes de difícil lectura de los espectros, al parecer, debido al alto vapor de agua e interferencia atmosférica (18,19,20). El primer estudio de viabilidad del *DRIFTS* portátil en el campo, sobre pavimentos de asfalto, ha demostrado que las muestras de mezclas asfálticas en polvo con un tamaño nominal máximo total de 150 μm (micras) produjeron espectros muy suaves con ruido mínimo (21). Los estudios más recientes de la Universidad de Connecticut demostraron una correlación directa entre *DRIFTS* y espectros *ATR* de la mismas muestras de ligantes / mezclas asfálticas (13, 21). Un estudio en Connecticut y Rhode Island de pavimentos de edades similares, estructuras localizadas en climas similares pero pavimentados con ligantes diferentes, demostró la capacidad del espectrómetro portátil *DRIFTS* para diferenciar la tasa de envejecimiento in-situ en superficies de asfalto (21).

Motivación del estudio y sus objetivos

Este estudio fue motivado por (1) los avances recientes en las aplicaciones del *FT-IR* portátil para mediciones in-situ sobre superficies de asfalto (2) la necesidad de pruebas más rápidas y fácilmente interpretables, para evaluar directamente el comportamiento del pavimento en el campo. Efectivamente, el estudio se centró en los siguientes objetivos:

- Investigar la aplicabilidad del *DRIFTS* portátil en la medición en el campo de la oxidación *HMA*
- Evaluar la concordancia de los resultados de campo con las mediciones de laboratorio

Protocolo experimental

Con el fin de calibrar los parámetros *ATRAC* y para comparar las tasas de oxidación de ligantes modificados y no modificados polímero en el campo, se seleccionaron dos conjuntos de secciones de pavimento. El primer grupo incluye diez secciones en Connecticut, de edad conocida (de 5 a 14 años) y ligantes de tipo (PG64-22 o PG 64-XX). El segundo grupo consistió de doce secciones de pavimentos en Rhode Island (de 5 a 10 años de edad) de asfalto modificado con polímeros (PG 76-34 CMCR). La información referente a los grados PG originales de los ligantes fue proporcionada por los Departamentos de Transporte de Connecticut y Rhode Island. Ambos conjuntos de pavimento comprenden superposiciones de 2 pulgadas y bajo volumen urbano /arteriales sub-urbanos ubicados dentro de un radio de 10 millas (Tabla 1).

Colección de muestras

Las muestras de *HMA* se obtuvieron de las capas superiores del pavimento en todas las 22 secciones. Para recoger las muestras de campo, con un taladro fueron perforados tres hoyos de 12,5 mm de profundidad por 12,5 mm de diámetro, dentro de un metro cuadrado en una ubicación seleccionada al azar en cada sección de pavimento. El residuo *HMA* resultante se colocó en una bolsa de plástico y se transportó al laboratorio para su análisis espectroscópico *Diffused Reflectance* (*DR*, por sus siglas en inglés). En general, el tamaño de las partículas del residuo fue inferior a 600 μm micras (EE.UU. tamiz # 30) con tamaño máximo nominal de 150 μm micras (EE.UU. tamiz # 100), lo que permitió la adquisición de espectro IR de alta intensidad, minimizando el efecto de dispersión.

Prueba espectroscópica *DR*

Un espectrómetro *FT-IR* equipado con el módulo de *DR* se utilizó para la recogida de espectros IR de las muestras de *HMA* en polvo (Ligante 2). Para cada muestra, se ensayaron cinco sondas replicadas para establecer la desviación estándar. Cada sonda consistía en 0,2 g del polvo de *HMA* que se colocó en una taza cilíndrica y luego en el compartimento del *DR* para obtener el espectro \log_{10} (reflectancia). Cada espectro *DR* fue de un promedio de 24 exploraciones en la región entre 4000 y 600 cm^{-1} a 8 cm^{-1} de resolución.

Tabla 1. Resumen de las secciones de pavimentos

Estado	Ligantes	Identificación de Sección	Edad, en años	Localidad
Connecticut	PG64-22 (PG 64-XX)	1	5	Willimantic
		2	8	Mansfield
		3	9	Storrs
		4	10	Storrs
		5	8	Coventry
		6	12	Coventry
		7	14	Mansfield
		8	6	Mansfield
		9	14	Storrs
		10	14	Storrs
Rhode Island	PG 7634 CMCR	1	8	N.
		2	6	Smithfield
		3	5	Narragansett
		4	10	Narragansett
		5	9	Woonsocket
		6	7	Pawtucket
		7	9	Smithfield
		8	8	Woonsocket
		9	6	Smithfield
		10	5	Cranston
		11	10	Warwick
		12	7	Lincoln Lincoln



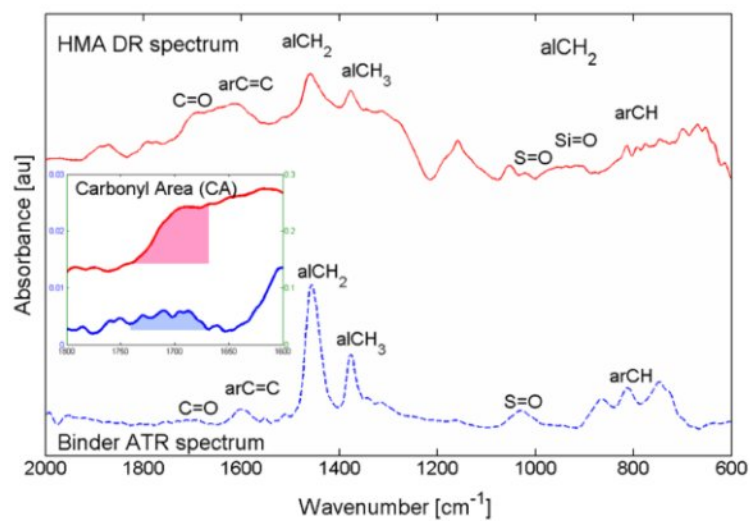


Ligante 2. Muestra *HMA* de campo (arriba a la izquierda), Preparación de la sonda *DR* (arriba a la derecha), muestra de referencia (abajo a la izquierda) y dos sondas *DR* (abajo a la derecha) en el compartimiento interior de espectrómetro *DR*.

Análisis espectroscópico de las tasas de oxidación

El objetivo final del análisis espectroscópico fue el determinar las tasas de oxidación en ligantes y para cotejarlos con las tasas de oxidación de muestras *HMA* recogidas de la superficie del pavimento. En la primera etapa del análisis, se empleó un enfoque cualitativo para identificar bandas características de absorción IR de los grupos funcionales normalmente presentes en materiales de asfalto. Los grupos funcionales de interés fueron alifáticos (CH , $(\text{alCH}_2)_n$, y alCH_3) y los componentes aromáticos de los ligantes ($\text{arC}=\text{C}$, (alCH_2) , así como productos de oxidación de carbono y azufre ($\text{C}=\text{O}$ y $\text{S}=\text{O}$) e hidroxilos (OH). Esas bandas se identificaron en los espectros *ATR* de los ligantes y los espectros *DR* de *HMAs* (Ligante 3) de trabajos anteriores de caracterización de ligantes de asfalto en *FT-IR*, así como de las tablas para la determinación de las estructuras orgánicas (1, 22,23).

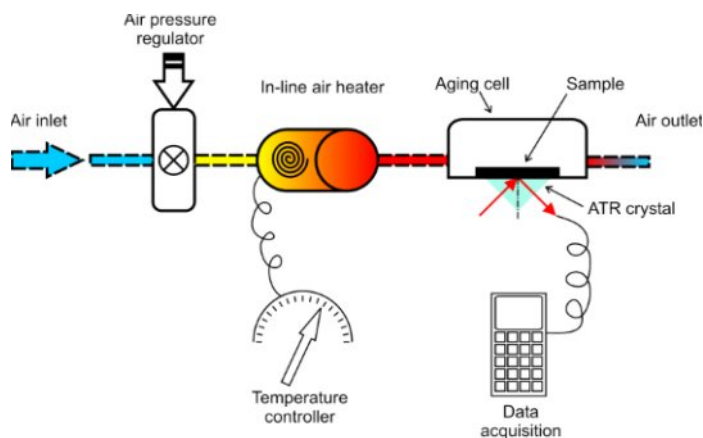
En la siguiente etapa, el área de carbonilo (*CA*), en la región de absorción IR entre 1740 y 1670 cm^{-1} se calculó para ligante y muestras de *HMA* (Ligante 3). A continuación, las tendencias de oxidación se construyeron trazando la *CA* versus el tiempo de envejecimiento. Las pendientes de las tendencias lineales, es decir, las tasas de oxidación en el laboratorio y en el campo, se aproximaron y compararon. En concreto, la tasa de oxidación del ligante inducida por *ATRAC* se comparó con la producida por el *RTFO* convencional y los procedimientos *PAV*. Por último, las tasas de oxidación de las muestras de campo *HMA* medidas por el *DR*, se compararon con las tasas de sus ligantes correspondientes medidos por el *ATR*.



Ligante 3. Identificación de los principales grupos funcionales en los asfaltos por ATR y DR.

Envejecimiento de ligante de asfalto

Para comparar la velocidad de oxidación en el laboratorio con la tasa de in-situ, los ligantes originales para CT y los pavimentos de RI (PG64 y PG76-22-34CMCR, correspondientemente) se obtuvieron de las refinerías *New England* y fueron envejecidos en un aparato compacto de envejecimiento desarrollado en la Universidad de Connecticut (21). El aparato (*Attenuated Total Reflection Aging Cell [ATRAC]*, por siglas en inglés) emplea aire caliente el cual sopla sobre películas delgadas de ligante mientras el espectrómetro de *ATR* hace una medición simultánea de la velocidad de oxidación. En el Ligante 4 se muestra la propuesta con ligante para el *ATRAC*. De acuerdo con los esquemas, una película de ligante, con un espesor de 100- μm , se coloca sobre el elemento del *ATR* y fue cubierta por una cámara aislada, cilíndrica de 1-onza, creando así una célula de envejecimiento. El aire caliente fluye hacia la célula de envejecimiento desde un calentador de aire en línea. La presión de aire y la de temperatura son controladas por un regulador de flujo de aire y un controlador de temperatura. El sistema *ATRAC* es capaz de envejecer muestras de ligantes a temperaturas comprendidas entre 90 y 160 ° C y a una tasa de flujo de aire entre los 10 a 70 pcig. Al mismo tiempo, se recoge una muestra espectro IR cada 1 min durante los primeros 5 minutos y cada 5 min a partir de entonces. Se oxidaron tres muestras a 135 °C durante 45 min y a una velocidad de oxidación promedio, se hizo el cálculo para cada ligante analizado en este estudio.

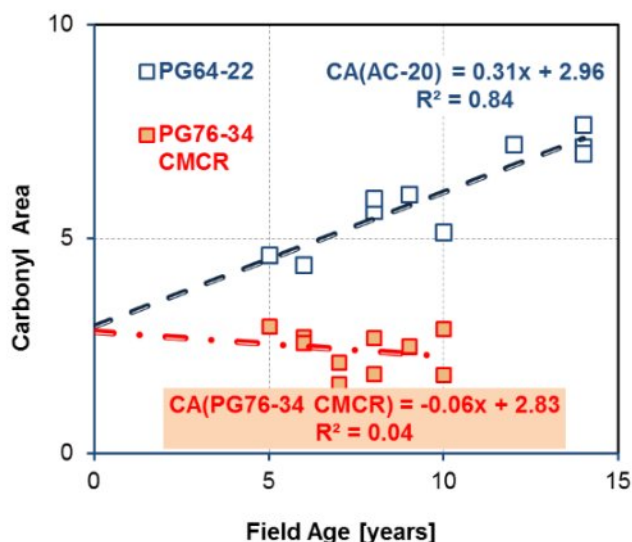


Ligante 4. Esquema del aparato de *ATRAC*.

Resultados de campo

Como se mencionó anteriormente, el método de muestreo *DR* fue encontrado el más adecuado para muestras de *HMA* en polvo. Además, la ubicación idéntica de los característicos picos de absorción/reflexión en ambos espectros, *ATR* de carpetas y *DR* espectros de *HMA* (Ligante 5 arriba), permitió una comparación precisa de los resultados *ATR* y *DR*. El Ligante 5 contrasta las tendencias de oxidación en las muestras *HMA* que se recogieron de pavimentos en servicio. Cada punto en la gráfica representa un valor medio del parámetro CA, obtenido de 5 sondas por bolsa de muestra. Tenga en cuenta que el coeficiente de variación CA no excedió el 20 por ciento de la media. Las tendencias lineales aproximadas en Ligante 5 distinguen claramente entre el aumento del contenido de carbonilo, por ejemplo, en la oxidación – en el pavimento *HMA* sin modificar en el cual se utilizó ligante PG64-22 y el CA de *HMA* con ligante modificado con polvo de neumático PG76-34CMCR, prácticamente no hubo ningún cambio. Una observación importante

en el Ligante 5, es que las dos diferentes mezclas *HMA* después de su colocación, podrían tener el mismo nivel inicial de oxidación, como se indica por sus correspondientes intercepta (2,96 y 2,83 para PG64 y PG76-22-34, respectivamente).

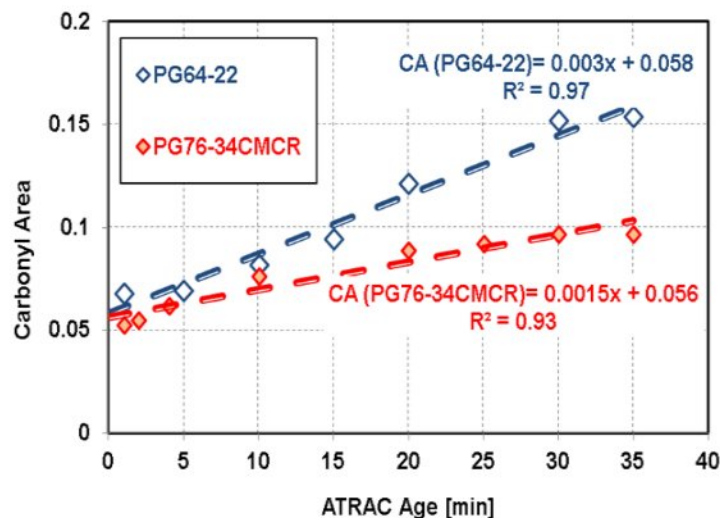


Ligante 5. Tendencias de oxidación in-situ para PG64-22 (Connecticut) y PG76-34CMCR (Rhode Island).

La correlación con los resultados de laboratorio

El Ligante 6 muestra las tendencias de oxidación de los PG64-22 vírgenes y los ligantes PG76-34CMCR.

Se puede observar claramente que (1) PG64-22 oxida en *ATRAC* dos veces más rápido que el PG76-34CMCR. Esta diferencia es de buen acuerdo con los resultados de campo (Ligante 5). La discrepancia entre la oxidación distinto de cero para el PG76-34CMCR y la velocidad de oxidación cero de la mezcla *HMA* correspondiente (ver Ligante 5) se puede explicar, por ejemplo, por una alta variabilidad de las propiedades volumétricas en la mezcla probada. Esto, a su vez, se traduce a una variación mayor en el nivel de oxidación de la superficie del pavimento (además observe $R^2 = 0,04$ en el Ligante 5). Una vez más, de manera similar a sus correspondientes mezclas, los ligantes vírgenes tenían el mismo contenido inicial (pre-envejecimiento) de carbonilo (0,058 y 0,056 para PG64-22 y PG-76 34CMCR, correspondientemente). En resumen, las tendencias mostradas en los Ligantes 5 y 6 sugieren que la *ATRAC* es adecuada para simular la oxidación de las mezclas de asfalto por un envejecimiento acelerado de sus ligantes constituyentes.



Ligante 6. Tendencias de oxidación ATRAC para PG64-22 y PG76-34CMCR.

Conclusiones

Esta investigación son resultados iniciales de un estudio de viabilidad, referente al uso de los espectrómetros portátiles *DRIFTS*, para evaluar el envejecimiento de la superficie del pavimento de asfalto y el uso del ‘envejecimiento de pavimento’ como una medida del desempeño de los pavimentos. El nivel de endurecimiento por oxidación, en las mezclas de asfalto y los ligantes, se midió por el área de carbonilo bajo los espectros de absorción IR para ligantes y $\log(1/\text{Reflectancia})$ los espectros de mezcla *HMA*.

Se recogieron muestras *HMA*, de las superficies de los dos conjuntos de pavimentos, en Connecticut y Rhode Island que fueron construidos con ligantes de diferentes propiedades de envejecimiento (no modificado PG64-22 y modificado con reciclado de llanta - PG76-34, correspondientemente). El envejecimiento acelerado de los ligantes constituyentes se llevó a cabo en el laboratorio en el aparato compacto de *ATRAC* para establecer la correlación entre los resultados de laboratorio y los de campo.

Una comparación de las tendencias de envejecimiento en los pavimentos de Connecticut y Rhode Island mostró tasas de oxidación más altas en PG64-22 no modificado que en PG76-34 modificado con caucho. Se observaron tendencias similares durante las pruebas *ATRAC* en el laboratorio. Por lo tanto, se concluyó que (1) el instrumento *DRIFTS* se puede utilizar para la elucidación de la composición química que determina el nivel de oxidación en las mezclas de asfalto y (2) pueden ser utilizados los aparatos *ATRAC* para la simulación de la oxidación de campo en mezclas de asfalto, por medio de un envejecimiento acelerado de los constituyentes en los ligantes.

En última instancia, los resultados numéricos de este estudio son válidos para el conjunto de materiales y las condiciones climáticas presentadas en este documento. Sin embargo, los autores creen que la clasificación cualitativa de los pavimentos, en términos de sus tasas de envejecimiento, puede ser rentable una vez implementado a un clima determinado y variedad de materiales, si se utiliza una muestra representativa de los ligantes y mezclas.

Referencias

1. Petersen, J. C. Quantitative Functional Group Analysis of Asphalts Using Differential Infrared Spectrometry and Selective Chemical Reactions-Theory and Application, *Transportation Research Record* 1096, 1986, pp. 1-11.
2. Petersen, J. C., et al., Binder Characterization and Evaluation. Volume 4: Test Methods. Report SHRP-A-370, Strategic Highway Research Program (SHRP), National Research Council (NRC), Washington, D.C., 1994
3. Branthaver, J. F., et al., Binder Characterization And Evaluation. Volume 2: Chemistry. Report SHRP-A-368, SHRP, NRC, Washington, DC, 1993
4. Peshkin, D. G., Hoerner, T. E., and. Zimmerman, K. D. *NCHRP Report 523: Optimal Timing of Pavement Preventive Maintenance Treatment Applications*, Transportation Research Board of the National Academies (TRB), Washington, D.C., 2004
5. Peshkin, D.G. and T.E. Hoerner, *Pavement Preservation: Practices, Research Plans, and Initiatives*, Final Report for NCHRP Project 20-07, Task 184, NCHRP, Washington, D.C., 2005
6. Miller, J.S., and W.Y. Bellinger. *Distress Identification Manual for the Long-Term Pavement Performance Program*. FHWA-RD-03-031, Federal Highway Administration, McLean, VA, 2003.
7. American Association of State Highway Transportation Officials (AASHTO), *Mechanistic- Empirical Pavement Design Guide, A Manual of Practice*, AASHTO, Washington, DC, 2008
8. J. Coates, "Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach," In Encyclopedia of Analytical Chemistry, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 2000
9. Woo, W. J., J. M. Hilbrich, and C. J. Glover, Polymer-Modified Binder Durability Loss with Oxidative Aging: Base Binder Stiffening Versus Polymer Degradation *Transportation Research Record* 1998, 2007, pp. 38-46
10. Ruan, Y., R. R. Davison, and C.J. Glover. An Investigation of Asphalt Durability: Relationships between Ductility and Rheological Properties for Unmodified Asphalts. *Petroleum. Science and Technology*, Vol. 211, No. 2, 2003, pp. 231-254.
11. Petersen, J.C., and R. Glaser, Asphalt Oxidation Mechanisms and the Role of Oxidation Products on Age Hardening Revisited, *Road Materials and Pavement Design*, Vol. 12, No. 4, 2011, pp. 795-819.
12. Morian, N., et al., Oxidative Aging of Asphalt Binders in Hot-Mix Asphalt Mixtures, *Transportation Research Record* 2207, TRB, Washington, DC, 2011
13. Yut I., Spectrometric Investigation of Aged Polymer-Modified Asphalts, Ph.D. Dissertation, University of Connecticut, Storrs, CT, 2012
14. Jemison, H. B., et al., Application and Use of the ATR FTIR Method to Asphalt Aging Studies, *Fuel Science Technology International*, Vol. 10, 1992, pp. 795-808
15. Zofka, A., M. Chrysochoou, I. Yut, et al. *Evaluating Applications Of Field Spectroscopy Devices To Fingerprint Commonly Used Construction Materials*, SHRP2-R06 (B) Final Report, SHRP 2, TRB, Washington, D. C., 2012.
16. Yut I. and Zofka A., Attenuated Total Reflection (ATR) Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spectroscopy of Oxidized Polymer-Modified Bitumens, *Applied Spectroscopy*, Vol. 65 (7), 2011
17. Olinger, J., and P. Griffiths, Quantitative Effects of an Absorbing Matrix on Near-Infrared Diffuse Reflectance Spectra," *Journal of American Chemical Society* 60(21): 1988, 2427-2435.

18. Lee, D. Y., and R. J. Huang. Weathering of Asphalts as Characterized by Infrared Multiple Internal Reflection Spectra. *Applied Spectroscopy*, Vol. 27, 1973, pp. 435-440.
19. Hardee, J., Physical and Chemical Characteristics of Superpave Binders Containing Air-Blown Asphalt from Two Different Feedstocks, MBTC 2076 Final Report, Henderson State University Arkadelphia, Arkansas, 2007
20. Western Research Institute and Innova Engineering, LLC (2010). Asphalt Surface Aging Prediction (ASAP) Program, Final Report, Retrieved from www.ncrst.org/ArchivePages/WY-WRI/FinalReport.pdf on February 10, 2011
21. Yut I., Bernier A., and Zofka A., Development of a Compact Laboratory Aging Procedure for Asphalt Binders, *Journal of Association of Asphalt Pavement Technologists*, Vol. 81, 2012
22. Ghosh S., "Infra-Red Spectra of Some Selected Minerals, Rocks and Products," *Journal of Materials Science*, Vol. 13, 1978, pp. 1877-1886.
23. Pretsch E., Buhlmann P., Badertscher M., *Structure Determination of Organic Compounds: Tables of Spectral Data*, Springer, Berlin Heidelberg, 2009.