



PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATOLICA DE CHILE

ESCUELA DE INGENIERIA

**CONTROL DEL ENVEJECIMIENTO DEL
ASFALTO A TRAVÉS DE LA ADICIÓN
POLVO DESHIDRATADO DE ORUJO,
BIOPRODUCTO DE LA INDUSTRIA
ENOLÓGICA**

ALEJANDRA TATIANA CALABI FLOODY

Tesis para optar al grado de

Doctor en Ciencias de la Ingeniería

Profesor Supervisor:

GUILLERMO A. THENOUX ZEBALLOS

Santiago de Chile, Diciembre, 2012

© 2012, Alejandra Tatiana Calabi Floody



PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATOLICA DE CHILE

ESCUELA DE INGENIERIA

**CONTROL DEL ENVEJECIMIENTO DEL
ASFALTO A TRAVÉS DE LA ADICIÓN POLVO
DESHIDRATADO DE ORUJO,
BIOPRODUCTO DE LA INDUSTRIA
ENOLÓGICA**

ALEJANDRA TATIANA CALABI FLOODY

Tesis presentada a la Comisión integrada por los profesores:

GUILLERMO THENOUX ZEBALLOS

MAURICIO LOPEZ CASANOVA

ANDRES SILVA STEVENS

RODRIGO DELGADILLO STURLA

ANDRE A. A. MOLENAAR

CRISTIAN VIAL EDWARDS

Para completar las exigencias del grado de

Doctor en Ciencias de la Ingeniería

Santiago de Chile, Septiembre, 2012

*A Rober, Magda y
Constanza, a mis padres,
por todo su amor..., con
todo mi amor...*

AGRADECIMIENTOS

Debo agradecer tanto y a tantos que cuesta empezar, pero más aun cuesta terminar....

A mis padres, quienes formaron mi carácter y me dieron los valores que hacen posible que enfrente cualquier desafío con ética, esfuerzo y perseverancia. Fueron ellos quienes me enseñaron que las cosas importantes de la vida solo se consiguen con paciencia y esfuerzo. A ti mamá, que me acompañaste en todo el proceso y en verdad en toda mi vida, gracias por esos desvelos e interminables jornadas en las que te mantenías al lado mío acompañándome, no sabes cuánto significaron esas horas para mí. A ti papá, por mantener siempre el temple, por esa palabra sabia y justa en el momento preciso que te han hecho ser mi mejor consejero a través del ejemplo. A Rober, mi fan número uno, siempre seguro, más que yo misma de mis capacidades, gracias por apoyarme al 10.000% en todo, aguantar esos días grises y compartir los soleados, quiero decirte que te amé ayer, te amo hoy y te amaré toda la vida. A mis princesitas, Magda y Constanza, quienes dan sentido a mi existencia. Llegaron a mi vida durante este proceso haciéndome la mujer más feliz del mundo. A mis hermanos, siempre presentes apoyando, sobre todo a Calacos, quien compartió conmigo horas de ensayos, de discusión e innumerables conversaciones, gracias por ser además de mi hermana, mi compañera, y por sobretodo mi mejor amiga. A mi querida hermana Sonia, a quien en muchas ocasiones recurrí y no dudó en destinar tiempo y esfuerzo solo para mí. A mis amigas Alelí y Clau, que hicieron mucho más entretenido este proceso. A mi profesor Guillermo Thenoux por su apoyo incondicional y su valioso aporte durante todo el proceso. A Johan Wortelboer, quien presentó la idea de esta investigación. A todos los generosos y generosas a quienes toque su puerta y me recibieron con afecto, ofreciendo siempre una mano amiga desinteresada, los profesores Federico Leighton, Fernando Díaz y André Molenaar. A Miguel Ángel y Karina del RESTMAT, Gonzalo de viña Aquitania, a Gustavo González de Shell, al LNV y su equipo humano, a la Universidad de la Frontera por darme su

apoyo, confianza y el tiempo necesario para concluir este proyecto, a todo el equipo humano del Departamento de Ingeniería y Gestión de la Construcción, Edith, Lidia, Ximena, Selmita, Claudio entre muchos otros. A Conicyt por su apoyo financiero sin el cual habría sido imposible desarrollar este proyecto. Finalmente quiero dar gracias a Dios por acompañarme no solo en este proceso, sino a lo largo de mi vida.

INDICE GENERAL

	Pág.
DEDICATORIA.....	ii
AGRADECIMIENTOS.....	iii
INDICE DE TABLAS.....	x
INDICE DE FIGURAS.....	xi
RESUMEN.....	xv
ABSTRACT.....	xvii
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Un Poco de Historia.....	1
Tabla 1: Hitos históricos.....	2
1.2 Ligante Asfáltico Como Material Integrante de Pavimentos.....	4
2. REVISIÓN DEL ESTADO DEL ARTE.....	7
2.1 Definición de Ligante Asfáltico (LA).....	7
2.1.1 Constitución química del ligante asfáltico (LA).....	10
2.1.2 Composición molecular del ligante asfáltico (LA).....	11
2.1.3 Microestructura del ligante asfáltico (LA).....	16
2.2 Relación entre Constitución y Reología.....	21
2.3 Durabilidad del Ligante Asfáltico (LA).....	22
2.3.1 Proceso de envejecimiento y reología.....	23
2.3.2 Oxidación del ligante asfáltico (LA).....	25

2.3.3	Efectos de la oxidación en la microestructura del LA	31
2.3.4	Procedimientos actuales para el mejorar la durabilidad de los pavimentos asfálticos.	33
2.4	Antioxidantes y la Industria Enológica	36
2.5	Proceso Productivo del Vino	37
3.	JUSTIFICACIÓN DEL ESTUDIO	41
3.1	Hipótesis	41
3.2	Objetivos Generales.....	41
3.3	Objetivos específicos.....	42
3.4	Plan de trabajo	42
4.	MATERIALES Y MÉTODOS	45
4.1	Ligante Asfáltico	45
4.2	Recolección, Almacenamiento y Preparación del Modificador Antioxidante.	46
4.2.1	Acopio, preparación y acondicionamiento de las muestras.....	46
4.3	Proceso de Obtención del Preparado Antioxidante	54
4.4	Modificación del LA con el Preparado Antioxidante.....	58
4.5	Proceso de Envejecimiento de las Muestras.....	60
4.5.1	Envejecimiento de corto plazo	61
4.5.2	Envejecimiento de largo plazo	63
4.5.3	Tratamiento de envejecimiento “no acelerado”	65
4.6	Control de Efectos en las Propiedades Físicas del Material.	66

4.6.1	Control de los efectos en las propiedades físicas del material a alta temperatura.	66
4.6.2	Control de los efectos en las propiedades físicas del material a baja temperatura.	68
4.7	Control de los Efectos en las Propiedades Reológicas del Material.....	69
4.7.1	Descripción del método de caracterización de ligantes SUPERPAVE por grado de desempeño (PG).....	70
4.7.2	Método de obtención de parámetros SUPERPAVE.	73
4.7.3	Descripción del ensayo Superpave para la medición de propiedades reológicas mediante el reómetro de corte dinámico.....	77
4.7.4	Descripción del ensayo Superpave para medir la rigidez en fluencia por flexión a bajas temperaturas mediante reómetro de viga de flexión	78
4.7.5	Descripción del procedimiento Superpave para medir la deformación a la rotura en el ensaye de tracción directa. (DTT, Direct Tension Test).....	81
4.7.6	Ensayos adicionales realizados a las muestras asfálticas por medio de Reómetro de Corte Dinámico (DSR)	83
4.8	Control de la efectividad química en la reducción del daño oxidativo	86
4.9	Evaluación estadística.....	87
5	RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRIMERA FASE EXPERIMENTAL (CsAox).....	88
5.1	Caracterización del Preparado Antioxidante (CsAox).	88
5.2	Evaluación de las Propiedades Físicas del LA a Alta y Baja Temperatura para Muestras Tratadas con CsAox.	91

5.2.1	Resultados propiedades físicas a alta temperatura de muestras tratadas con CsAox (Viscosidad Rotacional a 60°C):.....	92
5.2.2	Resultados propiedades físicas a baja temperatura (Punto de Fragilidad Fraass)......	97
5.3	Resultados propiedades químicas para muestras tratadas con CsAox (Contenido de Asfaltenos).....	101
5.3.1	Efectos en las propiedades químicas para muestras tratadas con CsAox post tratamientos de envejecimiento estandarizado de corto y largo plazo.	102
5.3.2	Efectos en las propiedades químicas post tratamientos de envejecimiento en película delgada a 60°C para muestras tratadas con CsAox.	103
5.4	Conclusiones Preliminares Respecto de la Adición de CsAox	104
6.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRIMERA FASE EXPERIMENTAL	
	ChLAox.....	107
6.1	Caracterización del Preparado Antioxidante (ChLAox).	107
6.2	Evaluación de las Propiedades Físicas del LA con Adición de ChLAox a Alta y Baja temperatura.	110
6.2.1	Resultados propiedades físicas a alta temperatura para muestras tratadas con ChLAox (Viscosidad Rotacional a 60°C).	110
6.3.2	Resultados propiedades físicas a baja temperatura para muestras tratadas con ChLAox (Punto de Fragilidad Fraass).	113
6.4	Resultados Propiedades Químicas para Muestras Tratadas con ChLAox (Contenido de asfaltenos).	117
6.4.1	Resultados para tratamiento de envejecimiento estandarizado de corto y largo plazo para muestras tratadas con ChLAox.....	117

6.4.2	Resultados para tratamiento de envejecimiento a 60°C en película delgada para muestras tratadas con ChLAox.	119
6.5	Conclusiones preliminares respecto de la adición de ChLAox.	120
7	SEGUNDA FASE EXPERIMENTAL	123
7.1	Resultados Obtenidos Para las Pruebas Reológicas.	124
7.1.1	Módulo Complejo (G^*).....	124
7.1.2	Resultados Ángulo de Fase (δ)	129
7.1.3	Resultados Parámetro de Fatiga ($G^*\sin\delta$).....	131
7.1.4	Resultados Parámetro de Ahuellamiento ($G/\sin\delta$)	133
7.2	Caracterización del LA por Grado de Desempeño.....	135
8	CONCLUSIONES FINALES.....	138
	BIBLIOGRAFIA.....	141

INDICE DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1: Hitos históricos.....	2
Tabla 2: Análisis elemental de ligantes asfálticos provenientes de diferentes crudos de petróleo.....	10
Tabla 3: Composición elemental ligantes asfálticos provenientes de diferentes fuentes.....	11
Tabla 4: Propiedades del LA.....	45
Tabla 5: Detalle proceso fermentativo orujo proveniente de cepa Chardonnay.	51
Tabla 6: Nomenclatura de muestras.....	60
Tabla 7: Reconstrucción capacidad antioxidante de CsAox a partir de resultados diferenciados: piel-pepas.....	90

INDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1: Recuperación de LA a través de la destilación del crudo de petróleo.....	9
Figura 2: Fracciones genéricas SARA del LA.....	15
Figura 3: Formación de dímero, trímero y tetramero de una molécula de asfalteno venezolano	17
Figura 4: Esquema del mecanismo de acción entre asfaltenos y resinas.....	18
Figura 5: Ejemplo de modelo de archipiélago de monómeros de asfaltenos, agregado asfáltico en presencia y ausencia de resinas.....	19
Figura 6: Modelo coloidal, a) LA tipo Sol, b) LA tipo Gel.....	20
Figura 7: Reacciones de oxidación de compuestos hidroaromáticos policíclicos en el LA.....	28
Figura 8: Esquema de reacciones de oxidación para la fase 2 del modelo propuesto por Petersen (1998), dominada por la oxidación de Carbonos Bencílicos presentes en el LA.....	30
Figura 9: Esquema ilustrativo proceso productivo del vino.....	39
Figura 10: Plan de investigación.....	43
Figura 11: Matriz factorial programa experimental.....	44
Figura 12: Evolución de la capacidad antioxidante y contenido de polifenoles totales en muestras de orujo proveniente de cepa Chardonnay, durante proceso fermentativo.....	52
Figura 13: Evolución de la temperatura y contenido de azúcar en muestras de orujo proveniente de cepa Chardonnay durante proceso fermentativo.....	54
Figura 14: Esquema ensayo DSR en modo de tensión controlada	74
Figura 15: Relación entre Módulo de Corte Complejo (G^*) y sus componentes Elástica (G') y Viscosa (G'').....	76
Figura 16: Esquema ensayo BBR.....	79
Figura 17: Esquema obtención parámetros $S(t)$ y $m(t)$	80

Figura 18: Esquema ensayo para determinar deformación a la rotura en ensaye de tracción directa.....	82
Figura 19: Capacidad antioxidante de muestras de CsAox provenientes de un mismo lote.	89
Figura 20: Capacidad antioxidante de muestras de CsAox provenientes de diferentes lotes.....	89
Figura 21: Capacidad antioxidante versus tiempo de secado para muestras de CsAox.	91
Figura 22: Cambios en la viscosidad para muestras tratadas con CsAox sometidas a tratamientos de envejecimiento acelerado de corto (RTFOT) y largo plazo (PAV).	93
Figura 23: Cambios en la viscosidad para probetas sometidas a tratamientos de envejecimiento a 60°C en película delgada para muestras tratadas con CsAox..	96
Figura 24: Evolución temperatura Punto Fraass (°C) en muestras tratadas con CsAox sometidas a tratamientos de envejecimiento estandarizado de corto y largo plazo.	98
Figura 25: Evolución temperatura Punto Fraass (°C) para tratamientos de envejecimiento en película delgada a 60°C durante 2, 4 y 6 meses en muestras tratadas con CsAox.....	100
Figura 26: Evolución del contenido de asfaltenos entre intervalos de envejecimiento estandarizado de corto y largo plazo para muestras tratadas con CsAox.....	102
Figura 27: Evolución del contenido de asfaltenos para tratamiento de envejecimiento en película delgada a 60°C durante 2, 4 y 6 meses para muestras tratadas con CsAox.....	104
Figura 28: Capacidad antioxidante de muestras de ChLAox provenientes de diferentes lotes.....	107
Figura 29: Capacidad antioxidante versus tiempo de secado para muestras de ChLAox.....	109

Figura 30: Capacidad antioxidante versus tiempo de secado para muestras de ChAox.....	109
Figura 31: Cambios en la viscosidad para muestras tratadas con ChLAox, sometidas a tratamientos de envejecimiento acelerado de corto (RTFOT) y largo plazo (PAV).	111
Figura 32: Cambios en la viscosidad para muestras con adición de ChLAox sometidas a tratamientos de envejecimiento a 60°C en película delgada.....	112
Figura 33: Evolución temperatura de Punto Fraass (°C) para muestras con adición de ChLAox sometidas a tratamientos de envejecimiento estandarizado de corto y largo plazo.	114
Figura 34: Evolución temperatura de Punto Fraass (°C) para muestras tratadas con ChLAox sometidas a tratamientos de envejecimiento en película delgada a 60°C durante 2, 4 y 6 meses	116
Figura 35: Evolución del contenido de asfaltenos entre intervalos de envejecimiento estandarizado de corto y largo plazo para muestras tratadas con ChLAox.....	118
Figura 36: Evolución del contenido de asfaltenos para tratamiento de envejecimiento en película delgada a 60°C durante 2,4 y 6 meses para muestras tratadas con ChLAox.....	119
Figura 37: Cambios en G^* post tratamientos de envejecimiento de corto y largo plazo a diferentes temperaturas	128
Figura 38: Cambios en δ post tratamientos de envejecimiento de corto y largo plazo a diferentes temperaturas	130
Figura 39: Cambios en el Parámetro de Fatiga ($G^*/\text{sen}\delta$) en muestras sometidas a tratamientos de envejecimiento a diferentes temperaturas.	132
Figura 40: Cambios en el Parámetro de Ahuellamiento ($G^*/\text{sen}\delta$) en muestras sometidas a tratamientos de envejecimiento a diferentes temperaturas	134

Figura 41: Parámetros de caracterización por grado de desempeño de acuerdo
a metodología SHRP. 136

RESUMEN

A nivel mundial, un 95% de los pavimentos contienen ligante asfáltico. Principalmente debido al proceso oxidativo, el ligante asfáltico incrementa su rigidez tornándose un material frágil, por lo tanto propenso a agrietarse. Por otra parte, la industria vitivinícola genera anualmente alrededor de 10 millones de toneladas de residuo (orujo). Este bioproducto es rico en antioxidantes (Oxygen Radical Absorbance Capacity, ORAC 650 μ mol Trolox Equivalente/g) y actualmente representa un problema para la industria puesto que constituye un material contaminante que carece de una reutilización masiva. En consecuencia, el objetivo de esta investigación consistió en evaluar el potencial de reutilización de este residuo como antioxidante para ligante asfáltico, con el propósito reducir el daño oxidativo en el material. Para esta investigación, se utilizaron dos tipos de orujo, uno proveniente de cepa Cabernet Sauvignon y otro proveniente de cepa Chardonnay, muy diferentes respecto tanto a las características propias de la cepa que los constituye, como del proceso de vinificación tras el cual se descartan. El estudio incluye la descripción completa del proceso de obtención del residuo, almacenamiento y proceso de obtención del preparado antioxidante. Para evaluar los efectos de la adición del antioxidante al ligante asfáltico, las muestras fueron sometidas a tratamientos de envejecimiento estandarizado de corto y largo plazo de acuerdo a los estándares SUPERPAVE (RTFOT y PAV). Dado que estos tratamientos corresponden a métodos de laboratorio de envejecimiento acelerado, se incluyó además un proceso de envejecimiento en película delgada a 60°C cuya duración alcanzó a 6 meses. Esto permitió observar los efectos de la adición del preparado antioxidante en un periodo de tiempo superior en condiciones de envejecimiento en tiempo real. Posteriormente, se controlaron las propiedades físicas a alta y baja temperatura, las propiedades reológicas y los cambios en la estructura molecular del ligante asfáltico a través de la evolución de la fracción asfáltica. Adicionalmente las muestras fueron

caracterizadas por grado de desempeño de acuerdo a la metodología SHRP. Los resultados indican que el uso de polvo deshidratado de orujo como preparado antioxidante evidencia beneficios respecto de la reducción del daño oxidativo en el asfalto estudiado, siendo un 10% de adición en peso respecto del ligante el óptimo, pues presenta beneficios en todas la pruebas realizadas, tanto para tratamientos de envejecimiento de laboratorio, como tratamientos de envejecimiento en película delgada (no acelerado) para ambos preparados antioxidantes. La muestra con 10% de adición de antioxidante proveniente de cepa Cabernet Sauvignon presentó una reducción en el Parámetro de Fatiga de un 39% y mejoró el comportamiento frente al agrietamiento a baja temperatura (incremento valor-m 23%) post envejecimiento de largo plazo. La muestra con un 10% de adición de antioxidante proveniente de cepa Chardonnay presentó para los mismos indicadores una reducción de un 30% y un incremento del 20% respectivamente. Por otra parte, pudo observarse que el orujo mantiene elevados niveles de capacidad antioxidante post proceso productivo del preparado antioxidante y que esta capacidad antioxidante es estable en condiciones normales de almacenamiento durante al menos 27 días que constituyó el periodo evaluado en este estudio. Se recomienda complementar los resultados de esta investigación incorporando pruebas a mezclas asfálticas confeccionadas con ligante asfáltico con adición de preparado antioxidante, para verificar los efectos de la adición en el comportamiento de la matriz árido-ligante.

Palabras clave: oxidación, asfalto, ligante asfáltico, orujo, durabilidad, envejecimiento, rigidización.

ABSTRACT

Worldwide, 95% of pavements are asphalt pavements. Mainly due to the oxidative process during aging, the asphalt binder stiffness increases becoming a fragile material, therefore prone to cracking. Moreover, the wine industry generates annually about 10 million tons of residue (pomace).

This byproduct is rich in antioxidants (ORAC 650 μ mol TE / g) and currently a problem for the industry because it is a contaminating material that lacks a massive reuse. Accordingly, the objective of this research was to evaluate the potential for reuse of this residue as an antioxidant for asphalt binder, in order to reduce oxidative damage in the material. For this research, it used two types of residue, one from Cabernet Sauvignon, and the other from Chardonnay, very different regarding both, the characteristics of the strain that is, as the winemaking process after which they are discarded. The study includes a complete description of the residue collection process, storage and preparation process of obtaining antioxidant. To evaluate the effects of adding the antioxidant to the asphalt binder, the samples were subjected to standardized aging treatments of short and long term, in accordance with the standards SUPERPAVE (RTFOT and PAV). Since these laboratory methods correspond to accelerated aging process is also included an aging treatment of thin film at 60 ° C which reached 6 months duration. This allowed observing the effects of the addition of the antioxidant in a higher time aging conditions in real time. To evaluate the effects of the antioxidant addition, physical properties were controlled at high and low temperatures, the rheological properties and the changes in the molecular structure of the asphalt binder through asfaltena fraction evolution. Additionally samples were characterized by degree of performance according to SHRP methodology. The results indicate that the use of dehydrated powder of pomace shows benefits in terms of reducing oxidative damage in the asphalt studied, being a 10% of CsAox addition which presents optimum benefits in all the tests performed, in both aging treatments; accelerated or not, and to both antioxidants preparations.

The sample with 10% of antioxidant addition from Cabernet Sauvignon, showed a reduction of 39% in the fatigue parameter and it improved performance to cracking at low temperature (increase value-m 23%) post long term aging. The sample with 10% of antioxidant addition from Chardonnay showed to the same parameters an increase of 30% and a reduction of 20% respectively. Moreover, was observed that the residue maintains high levels of antioxidant capacity, after production process and that this antioxidant capacity was stable at normal storage conditions for at least 27 days which was the period evaluated in the study. It is recommended to complement the results of this research, incorporating tests on asphalt mixtures made with asphalt binder prepared with antioxidant addition, to verify the effects in the matrix aggregate-binder behavior.

Keywords: Oxidation; asphalt; asphalt binder; aging resistance; pomace; durability; aging; stiffness

1. INTRODUCCIÓN.

1.1. Un Poco de Historia.

Los caminos corresponden a la forma más básica y primitiva de comunicación entre comunidades. Estos permiten el intercambio de información, productos y servicios, propiciando su evolución y desarrollo. La frase *“el camino al desarrollo, es el desarrollo de caminos...”*, resulta ilustrativa de este hecho.

Como un ejemplo tangible de lo anteriormente expuesto, podemos referirnos a la civilización Romana, reconocida por su avanzado desarrollo en términos culturales, políticos y económicos, la cual fue capaz de entender la importancia de los caminos, basando el desarrollo y expansión de su imperio en un avanzado sistema vial. De aquí nace la mundialmente conocida expresión *“todos los caminos conducen a Roma”* que da cuenta de la importancia que dio esta civilización a la infraestructura vial. Un buen ejemplo de esto lo constituye la Vía Apia, cuya etapa inicial data del año 312 AC. Esta ruta consta de 540 km. de longitud y 8m de ancho. Fue construida con el fin de contar con una vía estratégica cuya transitabilidad en toda época estuviese asegurada y hoy, más de 2.300 años después, aun puede transitarse y se yergue como un monumento al desarrollo.

Posteriormente, con el advenimiento del automóvil, se crea la necesidad de contar con caminos de mejor estándar, más confortables y seguros. Surgen entonces distintas técnicas de pavimentación, entre ellas, los pavimentos asfálticos, constituidos básicamente por una mezcla bien graduada de agregados pétreos unidos a través de un ligante asfáltico. Las ventajas de este tipo de pavimento, los ha posicionado como los preferidos entre las naciones, tanto es así que actualmente más del 95% de las rutas pavimentadas corresponden a pavimentos asfálticos (Apeagyei A. K., 2006). La situación en Chile es similar. La longitud total de la red vial asciende a 78.425 km, de los cuales el 22% está pavimentado

(MOP, 2009). De estos pavimentos, aproximadamente el 88%, corresponde a pavimentos asfálticos (MOP, 2009).

En la Tabla 1 podemos observar una reseña histórica respecto de los hitos más importantes en lo que a ligante asfáltico se refiere

Tabla 1: Hitos históricos

Prehistoria	Esqueletos intactos son preservados en depósitos superficiales de asfalto. (La Brea Tar Pits, California)
3000AC-476	Tras el descubrimiento de la rueda, las primeras carreteras hechas por el hombre se ubican al suroeste de Asia. Más tarde, los persas desarrollan carreteras, en muchos casos utilizando asfalto. Los romanos logran expandir su imperio gracias a su sistema de infraestructura vial militar.
1599	El asfalto es por primera vez clasificado y se realizan intentos por hacer una conexión entre el asfalto y el petróleo
1777	P. C. LeSage realiza la primera exposición de la teoría moderna del origen del asfalto en Francia.
1780	Por primera vez aparece la composición de asfalto como material para techos de en Suecia
1802	Asfalto extraído de rocas se utiliza en suelo, puentes y pavimentación de aceras en Francia
1815	En Londres, John L. McAdam, comienza a construir y mejorar caminos con una superficie de piedra trabada y compactada. Esta innovación conocida como "macadam" tiene un impacto profundo en los caminos del futuro.
1824	Se utilizan por primera vez bloques de asfalto para pavimentación.
1829	En Lyon, Francia, se construyen por primera vez pavimentos utilizando mastic-asfáltico.
1837	I. B. Borissingault publica en París el primer tratado exhaustivo sobre la química de asfalto.
1838	En Filadelfia, se construyen aceras utilizando asfalto importado proveniente de roca.
1844	En Estados Unidos se utiliza por primera vez asfalto para techumbre
1858	Cerca de una aldea llamada Black Creek en el sur de Ontario, en Canadá, Charles Tripp y James Miller Williams registran el primer pozo comercial de petróleo en el mundo.
1858	En París, Francia, se construye la primera carretera de asfalto moderno, compuesta de 2 pulgadas (50 milímetros) de mastic-asfáltico compactado.
1869	En Londres, Inglaterra, se construye el primer pavimento asfáltico
1870	La primera carretera asfáltica de Estados Unidos se construye en Newark, Nueva Jersey.
1876	En la Avenida Pennsylvania en Washington, DC se construye la

	primera carpeta de pavimento asfáltico con el asfalto importado del Lago Trinidad.
1899	La empresa Barber Asphalt Paving se involucra muy tempranamente en el equipamiento de pavimentación, lo que le permite desarrollar casi la mitad de los proyectos de construcción de las primeras carpetas asfálticas.
1901	Warren Brothers construye los primeros pavimentos exitosos y reproducibles de concreto asfáltico. Esta empresa es también pionera en el desarrollo de las primeras instalaciones de mezcla en caliente de asfalto
1902	Aproximadamente 20.000 toneladas (18.000 toneladas) de cemento asfáltico se producen en los Estados Unidos a partir de la refinación del petróleo.
1910	Comienzan a utilizarse las primeras plantas mezcladoras de tambor y mezcladoras secadoras para la producción de mezcla asfáltica.
1919	Se funda en Nueva York la Asociación de Asfalto (que más tarde cambió el nombre a Instituto del Asfalto) para servir a los usuarios de asfalto de petróleo, a través de programas de ingeniería, investigación y educación
1920	En Bates, Illinois Se construye el primer pavimento de prueba.
1921	La Ley de Ayuda Federal de Caminos de 1916 se modifica, lo que permite la construcción y mejora de los caminos de los Estados Unidos.
1930	El Instituto del asfalto juega un papel decisivo en la cruzada para desarrollar material referente a pavimentos, como principios y procedimientos de construcción
1941	En los EE.UU. la Ley de Defensa de 1941 autoriza la construcción de carreteras esenciales para el esfuerzo bélico.
1946	Post la Segunda Guerra Mundial, Estados Unidos comienza una nueva era en la construcción de carreteras. Durante los próximos 10 años, 80.000 kms. (50.000 millas) de carreteras nuevas son construidas. Durante el mismo período, se fabrican suficientes automóviles como para cubrir una longitud de 322.000 kilómetros (200.000 millas) si estos se disponen contra parachoques.
1952	En Idaho se construye el pavimento de prueba WASHO para evaluar el diseño de pavimentos flexibles
1956	El presidente Eisenhower firma la histórica Ley Federal de Carreteras de la ayuda, en la que se autoriza la construcción de 66.000 kilómetros de la carretera Interestatal de EE.UU. y el sistema de carreteras de defensa.
1958-1960	En Ottawa, Illinois, se construyen los pavimentos de prueba de la AASHTO
1960	Nace el concepto de pavimentos full-depth.
1962	Se lleva a cabo la primera Conferencia Internacional sobre el diseño estructural de pavimentos asfálticos en la Universidad de Michigan, en Ann Arbor.
1979	Se registra el record de uso de asfalto en los Estados Unidos,

	superando 38 millones de toneladas (34 millones de toneladas métricas).
1985	Se publica el: “ <i>Blue Book</i> ”, <i>Accelerating the Search for Innovation, Special Report 202</i> .
1986	Se publica el “ <i>Brown Book</i> ” <i>SHRP Research Plans</i> .
1987	Comienza <i>SHRP</i>
1992	TRB SHRP se ha completado, la FHWA comienza su implementación
1992	Se construyen los primeros proyectos pilotos Superpave. Dos en Wisconsin, uno en Indiana y uno en Maryland.
1993	AASHTO establece normas provisionales
1994	Se forman los grupos de tareas de expertos.
1995	Se establecen centros regionales Superpave
1996	Los primeros proyectos principales de Superpave están construidos
1996	Se forman los equipos líderes en los Estados
1999	Se forma el comité del TRB Superpave
2002	El programa estatal de equipos de líderes se concluye
2005	El comité TRB Superpave finaliza.

Datos extraídos de (Asphalt Institute, 2007, págs. 5-6)

Expuesto lo anterior, queda claro que cualquier intervención que mejore la efectividad en la construcción o mantenimiento de las obras de infraestructura vial, tendrá un fuerte impacto en la evolución y el desarrollo de una comunidad. Este impacto será mayor cuando estas mejoras se enfoquen en los pavimentos y especialmente cuando sean relativas a pavimentos asfálticos. Éste último punto constituyó la principal motivación de emprender este estudio. Tras realizar una primera revisión del estado del arte, se decidió investigar sobre la durabilidad de pavimentos asfálticos, a nivel de los cambios en su estructura química experimentados durante su vida de servicio.

1.2 Ligante Asfáltico Como Material Integrante de Pavimentos

A nivel mundial, se producen alrededor de 100.000.000 de toneladas de asfalto, de las cuales un 95% es destinado a la construcción de pavimentos, principalmente con la técnica de mezcla asfáltica en caliente (Lesueur, 2009). Esta técnica corresponde básicamente a una mezcla bien graduada de agregados pétreos unidos por medio de un Ligante Asfáltico (LA). Para producir esta mezcla, es necesario calentar tanto los áridos como el LA a temperaturas alrededor de los 160°. En el

caso particular del LA, esto permite reducir su viscosidad, logrando que éste cubra la mezcla bien graduada de agregados pétreos, formando una masa que posteriormente deberá ser puesta en terreno y compactada.

El LA es un compuesto orgánico, hoy en día casi en su totalidad proveniente de la destilación del petróleo cuando su uso tiene como destino la industria de pavimentos (Read & Whiteoak, 2003; Krchma & Gagle, 1974). Su comportamiento reológico es complejo. Es altamente dependiente de la temperatura, la velocidad y magnitud de carga, evidenciando un comportamiento: sólido-frágil a bajas temperaturas, viscoelástico a temperaturas intermedias y viscoso a temperaturas elevadas (Thenoux, 1983). Esta misma transición de comportamiento: sólido-frágil, viscoelástico, viscoso, se observa cuando el material se somete a cargas a velocidades: alta, media y baja respectivamente. Adicionalmente, su composición química y por tanto sus propiedades reológicas, varían a través del tiempo como consecuencia del proceso natural de envejecimiento que experimenta el material. La principal consecuencia de este proceso, corresponde a la rigidización del material, lo que comúnmente se conoce como “Endurecimiento por envejecimiento”. Este fenómeno aumenta el potencial de agrietamiento del LA disminuyendo la durabilidad de los pavimentos asfálticos, principalmente producto del agrietamiento y pérdida de adherencia en la matriz árido - ligante.

El presente trabajo de investigación, plantea como objetivo principal, aumentar la durabilidad de los pavimentos asfálticos a través de la reducción del endurecimiento por envejecimiento que experimenta el LA. Para lo anterior, es necesario entender tanto la microestructura química del LA y su composición, como éstas afectan el comportamiento reológico del material y cómo evolucionan producto del proceso de envejecimiento. Más específicamente, será necesario entender cuáles son los mecanismos que intervienen en el proceso de envejecimiento del LA, de manera de definir la forma en que se intervendrá en el

proceso para controlar la tasa de envejecimiento. Estos temas serán tratados a continuación a través de una revisión del estado del arte.

2. REVISIÓN DEL ESTADO DEL ARTE.

2.1 Definición de Ligante Asfáltico (LA)

Existen diferentes definiciones para el LA. La American Society of Testing and Materials (ASTM), define el LA como un material cementicio de color café oscuro-negro, en el cual los constituyentes predominantes son betunes, éstos se encuentran en la naturaleza o pueden ser obtenidos luego del procesamiento del petróleo. Por su parte, el (European Committee for Standardization, 2000), hace una definición más completa, refiriéndose al LA como un material “virtualmente no volátil, adhesivo e impermeable, derivado del crudo de petróleo o presente en la naturaleza, el cual es total o casi completamente soluble en tolueno, y muy viscoso o casi sólido a temperatura ambiente”. En Chile, el Ministerio de Obras Públicas a través de su documento regulatorio el Manual de Carreteras Volumen 8, indica que el LA utilizado para pavimentos Chilenos deberá poseer viscosidad absoluta mayor o igual a 1400 poises, medida a 60°C y 300 mm Hg. Deberá además ser un material homogéneo, libre de agua y no deberá formar espuma cuando se caliente a 175°C. (Ministerio de Obras Públicas, 2010) .

Durante mucho tiempo la principal fuente para la obtención de LA correspondió a yacimientos naturales. Los asfaltos naturales provienen del crudo de petróleo, el cual a través de procesos naturales, volatiliza las fracciones livianas, quedando como residuo el LA. Dependiendo de la fuente de origen, este puede yacer como escurrimiento superficial en depresiones terrestres, formando depósitos como es el caso del Lago de Trinidad, ubicado en la isla de Trinidad, y el Lago de Bermúdez, ubicado en Venezuela. El asfalto natural también puede encontrarse impregnando los poros de algunas rocas, denominadas rocas asfálticas, como la gilsonita. Ejemplos de este tipo de yacimiento corresponden a los depósitos de Ky-Rock en Kentucky explotado durante los años 1950-60 y el depósito White Mine ubicado en el suroeste de Texas. Otra forma de encontrar asfalto, es mezclado con elementos minerales, como arenas y arcillas en cantidades variables, como es el

caso de los yacimientos del Oeste de Canadá (Asphalt Institute, 2007). Los asfaltos naturales deben someterse a posteriores procesos de purificación, para poder ser utilizados en pavimentación.

A partir del año 1875 comienza a obtenerse LA a través del proceso de refinación del petróleo, siendo esta la forma principal de su obtención a partir del 1880, (Read & Whiteoak, 2003; Krchma & Gagle, 1974). Éste proceso consiste básicamente en una destilación primaria donde se separan las fracciones livianas, se realiza a presión atmosférica y a una temperatura aproximada de 350°C. La fracción más pesada vuelve a ser refinada a través de un segundo proceso de destilación, esta vez al vacío, a una presión de entre 1 y 10 kPa, a temperaturas en el rango 350-425°C (Figura 1). En consecuencia, el LA es un producto residual de la destilación del crudo de petróleo, por lo cual las características propias de cada LA dependerán de las características del crudo de petróleo del cual proviene.

En las últimas dos décadas, debido tanto al crecimiento exponencial del transporte, como al avance tecnológico, los cuales han dado como resultado sistemas de transporte que logran trasladar cada vez más peso a mayor velocidad, y vehículos cuyas características demandan de las rutas mayores esfuerzos para resistir cargas y proveer seguridad, se hizo necesaria la incorporación de Ligantes Asfálticos Modificados, los cuales presentan mejores características de desempeño, a través de la adición de polímeros, o la modificación química (Asphalt Institute, 2007).

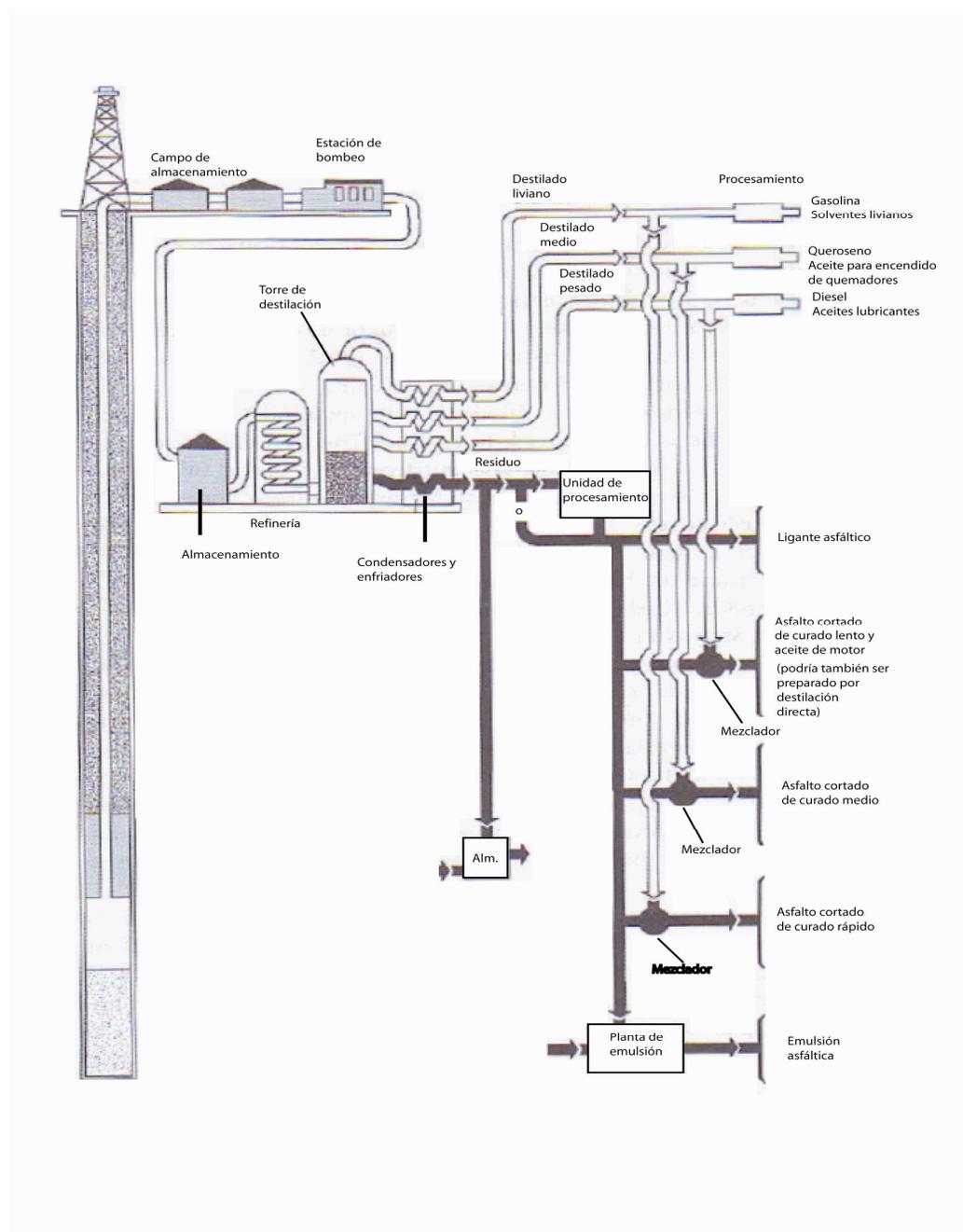


Figura 1: Recuperación de LA a través de la destilación del crudo de petróleo.

(Extraída de Asphalt Institute, 2007, pág. 25)

2.1.1 Constitución química del ligante asfáltico (LA)

El Ligante Asfáltico (LA) corresponde a una compleja mezcla de moléculas polares y apolares, donde predominan los hidrocarburos. Posee además grupos funcionales, los que a su vez contienen átomos de azufre, nitrógeno y oxígeno. Por otra parte, se observan trazas de metales como vanadio, níquel, hierro, magnesio y calcio en forma de sales inorgánicas y óxidos (Petersen, 1998; Read & Whiteoak, 2003; Lesueur, 2009 entre otros) y en forma de porfirinas (Read & Whiteoak, 2003; van Gooswilligen et al, 1985 entre otros)

Si bien, la composición química exacta de cada LA dependerá de su fuente y proceso de obtención, se puede hablar de una composición general del LA, la cual puede ser evidenciada en el trabajo expuesto por Read y Whiteoak (2003), quienes presentan la composición elemental del LA luego de realizar un estudio a varios asfaltos provenientes de diversos crudos de petróleo. Este estudio arroja los resultados presentados en la Tabla 2, donde claramente se aprecia el predominio del carbono e hidrógeno y la presencia de heteroátomos como azufre oxígeno y nitrógeno.

Tabla 2: Análisis elemental de ligantes asfálticos provenientes de diferentes crudos de petróleo.

Elemento	Rango Observado
Carbono	82- 88%
Hidrógeno	8- 11%
Azufre	0- 6%
Oxígeno	0- 1,5%
Nitrógeno	0- 1%

Datos extraídos de (Read & Whiteoak, 2003, pág. 29)

Lo anterior concuerda con los antecedentes aportados por Mortazavi y Moulthrop (1993), quienes resumen los datos obtenidos del análisis elemental correspondiente

a la librería de referencia de materiales (MLR) del proyecto SHRP A-646, realizada a 32 LA de los cuales se presenta un extracto en la Tabla 3.

Tabla 3: Composición elemental ligantes asfálticos provenientes de diferentes fuentes.

Código identific.		AAA-1	AAB-1	AAC-1	AAD-1	AAF-1	AAG-1	AAK-1	AAM-1
Origen		Canadá	USA	Canadá	USA	USA	USA	Venezuela	USA
C	wt%	83,9	82,3	86,5	81,6	84,5	85,6	83,7	86,8
H	wt%	10,0	10,6	11,3	10,8	10,4	10,5	10,2	11,2
O	wt%	0,6	0,8	0,9	0,9	1,1	1,1	0,8	0,5
N	wt%	0,5	0,5	0,7	0,8	0,6	1,1	0,7	0,6
S	wt%	5,5	4,7	1,9	6,9	3,4	1,3	6,4	1,2
V	Ppm	174	220	146	310	87	37	140	58
Ni	Ppm	86	56	63	145	35	95	142	36
Mn	g/mol	790	840	870	700	840	710	860	1300

Datos extraídos de Mortazavi y Moulthrop (1993).

2.1.2 Composición molecular del ligante asfáltico (LA)

La composición molecular del LA es extremadamente compleja y está lejos de resolverse. Read & Whiteoak (2003), indican que determinar con exactitud cada uno de los componentes del LA, no resultaría práctico, pues sería inviable buscar correlación entre los distintos componentes y las características reológicas del LA. Dado lo anterior, una forma simplificada y ampliamente aceptada para describir la composición molecular del LA, consiste en referirla en términos de cuatro fracciones genéricas, también conocidas como fracciones SARA. Esta clasificación debe su nombre a las iniciales de las cuatro fracciones genéricas constituyentes del LA, organizadas de acuerdo al incremento en su polaridad: **S**aturados, **A**romáticos, **R**esinas y **A**sfaltenos.

Este modelo se basa en la separación de las fracciones genéricas a través de la técnica por cromatografía propuesta por Corbett en el año (1969). Variados estudios han proporcionado una gran cantidad de información respecto a las fracciones SARA, las cuales se resumirán a continuación:

Los asfaltenos corresponden a moléculas cuyo aspecto físico es el de un polvo sólido de coloración negra o café. Sus moléculas están formadas por hidrocarburos en los cuales se distingue un núcleo aromático fusionado con grupos funcionales de heteroátomos polares como nitrógeno, azufre y oxígeno (Spiecker et al, 2003; Dávila, 1997 entre otros). La definición clásica de los asfaltenos tiene relación con su solubilidad. En este contexto, se define a los asfaltenos como la fracción del petróleo insoluble en *n*-heptano o *n*-pentano, pero soluble en tolueno y otros solventes aromáticos, como disulfuro de carbono y cloroformo u otros solventes de hidrocarburos clorados (Centeno et al, 2004; Hak-Hee et al, 1996 entre otros). Los asfaltenos son moléculas altamente polares, de elevado peso y tamaño molecular. Tanto el peso como el tamaño de estas moléculas, varía dependiendo de la técnica que se use para su medición. Se ha demostrado que dependiendo del proceso de extracción de asfaltenos desde crudo de petróleo, se observan diferencias en cuanto a su concentración y composición, indicándose que los factores más influyentes corresponden al tipo de disolvente, la relación disolvente/carga, el tiempo de contacto, la temperatura, la presión y la naturaleza del aceite crudo (Andersen y Birdi, 1990, Speight et al, 1984). Los valores de peso molecular reportados para los asfaltenos van desde 800 - 3500 (Speight, 1999, Dickie y Yen 1967) hasta valores en el rango 100 – 100.000 (Read & Whiteoak, 2003). Respecto del tamaño molecular, la situación es similar, Dickie & Yen (1967) indican que el tamaño de estas estructuras alcanza valores comprendidos entre los 20 y 30 nm, mientras que Read & Whiteoak (2003), indican que el tamaño molecular de los asfaltenos puede variar en un rango 5 a 30 nm. Las variaciones en el peso y tamaño molecular ponen de manifiesto la existencia del fenómeno de asociación intermolecular en los asfaltenos que da lugar a la formación de micelas (Speight,

1999). Estas moléculas representan entre el 5 y el 20% en peso del LA (Corbett, 1969; Speight, 1999, Speight, 2004 entre otros) y son en gran parte responsables de las características reológicas del LA. Un aumento en su proporción causará un aumento en la rigidez y viscosidad del LA, así como una menor penetración y un mayor punto de ablandamiento (Read & Whiteoak, 2003; Speight, 1999 entre otros).

Las Resinas corresponden a moléculas polares, de alta adhesividad, solubles en n-heptano, de aspecto sólido a temperatura ambiente y color café oscuro o negro (Lesueur, 2009; Read & Whiteoak, 2003 entre otros). Representan entre un 30 y un 45% en peso del total del L.A. (Corbett, 1969). Al igual que en el caso de los asfaltenos, los reportes respecto del peso de estas moléculas varían de acuerdo a la técnica que se utilice para su extracción y medición. Haciendo una comparación entre lo reportado por los investigadores Koots y Speight (1975), y lo reportado por Read & Whiteoak (2003), mismos investigadores mencionados para el caso de los asfaltenos, tenemos que Koots and Speight (1975) indican un peso molecular promedio para estas estructuras de 1.100 g/mol, en cambio Read & Whiteoak (2003) señalan que la literatura reporta valores entre 500 y 50.000. Sin embargo ambos autores coinciden en indicar que la composición molecular de las resinas es muy similar a la observada en los asfaltenos, pero menos compleja y con una menor masa. Estas estructuras se componen básicamente de grandes cantidades de Hidrógeno y Carbono, y pequeñas cantidades de Oxígeno, Azufre y Nitrógeno. El tamaño de estas moléculas varía entre 1 y 5 nm (Read & Whiteoak, 2003). El principal rol de las resinas en el LA, es actuar como agentes dispersantes (McLean y Kilpatrick, 1997; Lesueur 2009, entre otros). Las resinas son adsorbidas en la superficie de las micelas de asfaltenos y debido a que la fuerza de repulsión electrostática es mayor que la fuerza de atracción de van der Waals, mantienen dispersas las micelas de asfaltenos. (Delgado, 2006). La razón entre asfaltenos y resinas le confiere al LA su carácter de (SOL) o (GEL) condición que se discutirá más adelante al tratar la microestructura molecular del asfalto.

Los compuestos aromáticos corresponden a la fracción de mayor proporción en el LA. Comprenden entre el 30 y el 65% del total del LA (Corbett, 1969; Gasthauer et al, 2007; Read & Whiteoak 2003) y constituyen el medio de dispersión de los asfaltenos. Los compuestos aromáticos corresponden a moléculas apolares, que tienen la capacidad de disolver hidrocarburos de alto peso. Su apariencia a temperatura ambiente es la de un líquido de coloración que transita entre el amarillo y el rojo (Lesueur, 2009). Si bien corresponden a moléculas de bajo peso molecular, los reportes de su peso son variables dependiendo de las técnicas utilizadas para su extracción. Lesueur (2009) reporta que el peso de estas moléculas varía entre los 570 y 980, por su parte Read & Whiteoak (2003) informan un rango de peso más amplio para estas moléculas comprendido entre 300 y 2.000.

Finalmente **los compuestos saturados**, representan entre un 5 y un 20% del total del LA (Corbett, 1969; Read & Whiteoak, 2003), corresponden a compuestos apolares, de apariencia oleosa. Su color puede ser desde transparente a blanquecino (Corbett, 1969; Read & Whiteoak, 2003), su peso molecular es similar al observado en los compuestos aromáticos (300- 2000), sin embargo, al igual como sucede con el resto de las fracciones SARA, los reportes respecto del peso de estas estructuras son variables, en este caso, Lesueur (2009) reporta un peso más acotado para estas moléculas cuyo rango oscila entre 470 - 880.

En la Figura 2 puede observarse un esquema de la estructura de las fracciones SARA. Aquí podemos observar que la estructura de los asfaltenos es la más compleja. Su unidad estructural está compuesta por una lámina formada por anillos aromáticos condensados, (Speight, 1999), y compuestos heterocíclicos que contienen heteroátomos (N, S, O), unidos por cadenas alquílicas y cicloalcanos (Speight, 1999; Davila, 1997; Groenzin y Mullins, 1999). El sistema aromático condensado puede tener desde 4 hasta 20 anillos bencénicos (Groenzin y Mullins, 1999; Speight, 1999). También pueden observarse trazas de metales como

Vanadio, Hierro y Magnesio en forma de porfirinas (Read y Whiteoak, 2003; van Goswilligen et al, 1985). Estas estructuras pueden apilarse formando estructuras de láminas paralelas unidas a través fuerzas fisicoquímicas (Speight, 1999).

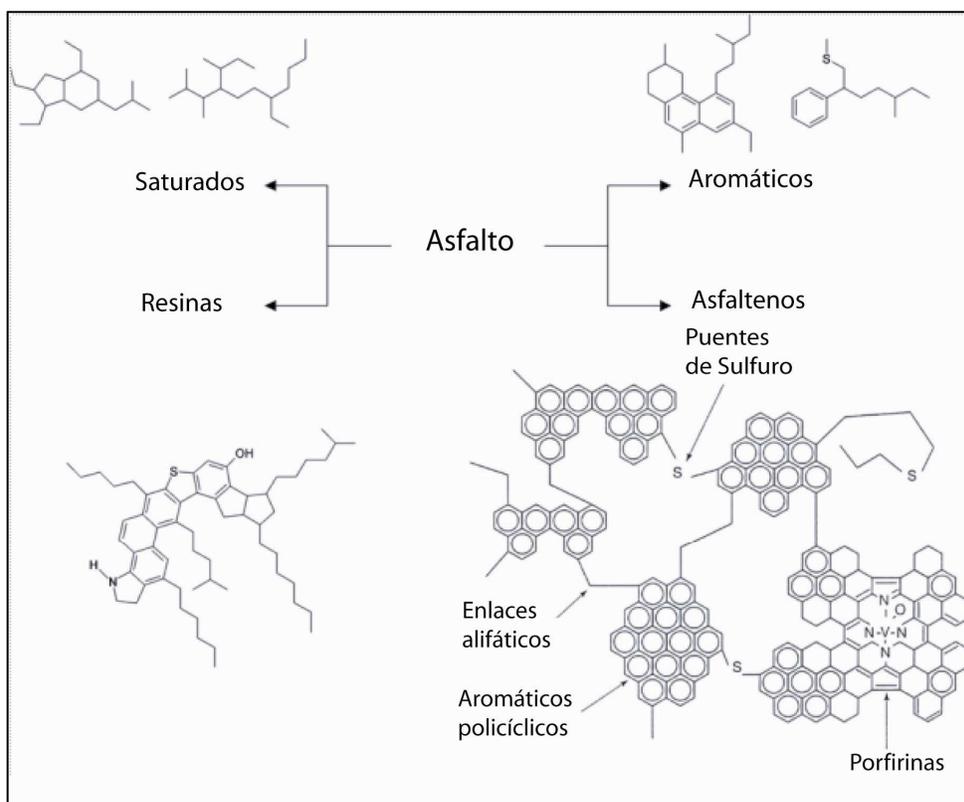


Figura 2: Fracciones genéricas SARA del LA (saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos). *Adaptada de Gasthauer et al 2007.*

La estructura de las resinas se caracteriza por la presencia de estructuras cíclicas (aromáticos, nafténicos y heterociclos), unidas por puentes alifáticos. Contiene además grupos polares que incluyen átomos de Oxígeno, Azufre y Nitrógeno (Gastahuer 2007). Por otra parte, en la Figura 2 Se puede observar que los compuestos aromáticos presentan ciclos aromáticos con carbonos parafinicos y nafténicos, incluyendo elementos de azufre (Gastahuer et al, 2007). Esta estructura carbonada es ligeramente alifática, (con anillos aromáticos ligeramente condensados) poseen además estructuras en forma de anillo como el benceno, el

cual es un anillo insaturado pero muy estable y frecuentemente se comporta como un compuesto saturado (Speight, 2004; Leuseur, 2009 entre otros). Finalmente podemos observar que los compuestos saturados presentan estructuras ramificadas, éstas contienen compuestos parafínicos, cadenas saturadas y algunos ciclos nafténicos (Gastahuer et al, 2007), además de una escasa presencia de átomos polares y anillos aromáticos (Lesueur, 2009).

2.1.3 Microestructura del ligante asfáltico (LA)

La microestructura del LA puede definirse como la relación o interacción entre sus moléculas. Si bien es cierto que los constituyentes moleculares tienen características que influyen en el comportamiento reológico del LA, son las interacciones, es decir la microestructura del LA la que gobierna su comportamiento reológico (Robertson, 1991).

A lo largo de la historia se ha descrito la microestructura del LA y su relación con sus propiedades físicas y reológicas utilizando diferentes modelos:

La corriente SHRP, describe la microestructura molecular del LA en términos de un fluido polar disperso (DPF, Dispersed Polar Fluid). Este Modelo explica la microestructura del asfalto como una asociación de moléculas polares continua de carácter tridimensional, generalmente referida como asfaltenos, dispersa en un fluido de moléculas de muy baja polaridad, denominada maltenos (Robertson 1991). Todas estas moléculas son capaces de formar uniones intermoleculares dipolares de variada fuerza, sin embargo, estas uniones son siempre más débiles que los enlaces que mantienen los componentes orgánicos básicos de hidrocarburos de asfalto juntos, por lo cual, se romperán primero y serán quienes controlarán los cambios en las características reológicas del LA a través de la formación, rompimiento o reformación de uniones intermoleculares. (Robertson, 1991; Little et al. 1994). Como resultado de estas interacciones, el LA demuestra un comportamiento elástico, asociado a la red tridimensional de compuestos

polares antes mencionada, y un comportamiento viscoso, dado por el movimiento de esta misma red a través del medio dispersante apolar (Robertson 1991).

Por su parte, desde Pfeiffer en 1940, hasta Lesueur (2009) entre muchos otros, definen la microestructura del LA como un sistema coloidal. Este sistema consiste en micelas de asfaltenos, moléculas de alto peso, dispersas en un medio oleico de bajo peso molecular (Maltenos)

Las micelas corresponden a una agregación de asfaltenos cuyo tamaño variará dependiendo del medio de solvatación y la temperatura como se expresara en el punto anterior (2.1.3). El proceso de agregación de monómeros de asfaltenos, generalmente moléculas de carácter laminar, tiende a desarrollarse a través de enlaces π - π formando estructuras apiladas (Speight, 1999; Spiecker et al, 2003 entre otros) este proceso de agregación se potencia debido a las interacciones polares entre los grupos funcionales y el oxígeno formando puentes de hidrógeno observándose además otras interacciones de transferencia de carga (Spiecker et al, 2003; Akbarzadeh et al, 2005). La Figura 3 representa el fenómeno de agregación de monómeros de asfaltenos descrito, formando dímeros, trímeros y tetrámeros.

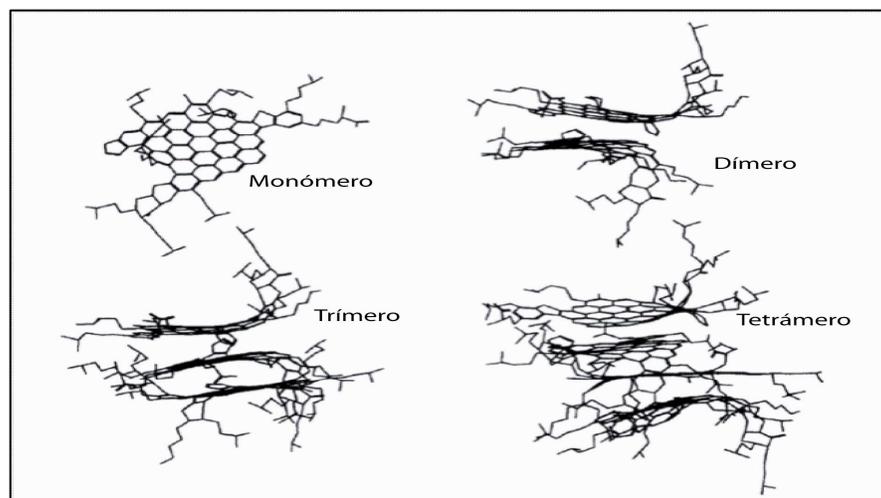


Figura 3: Formación de dímero, trímero y tetrámero de una molécula de asfalto venezolano. (Extraída de Dickie y Yen 1967)

En este punto cabe destacar el rol fundamental que cumplen las resinas en la estabilidad del sistema, como se expresara en el punto 2.1.3. Éstas, interactúan con las micelas de asfalto siendo adsorbidas por estas últimas, cubriendo su superficie con una película de resinas de alto peso molecular (Figura 4), las cuales actúan como surfactante, estabilizando las micelas de asfaltenos y permitiendo la dispersión de éstas en el medio oleico de bajo peso molecular (Read y Whiteoak, 2003; Spiecker et al, 2003; Koots y Speight, 1975, Lian et al, 1994 entre otros). La polaridad de las micelas desciende desde el núcleo hacia los extremos transitando gradualmente hacia resinas aromáticas de menor polaridad hasta aceites aromáticos como medio de dispersión (Read & Whiteoak, 2003).

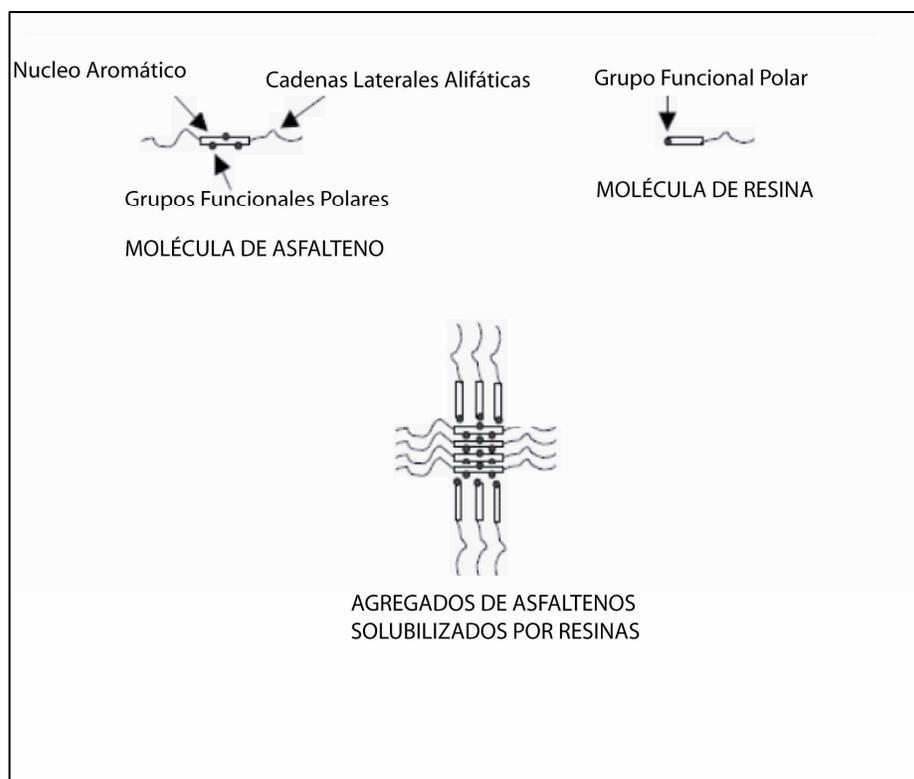


Figura 4: Esquema del mecanismo de acción entre asfaltenos y resinas. (Extraída de McLean y Kilpatrick, 1997)

El arreglo o la estructura de las partículas de asfaltenos en el medio oleico, dependerá entonces de la proporción de resinas, asfaltenos y aceites, y será el grado y forma de asociación de estos compuestos lo que gobierne las propiedades reológicas del LA (Robertson 1991, Rozeveld et al, 1997, Read et y Whiteoak, 2003; Lesueur, 2009 entre otros).

De acuerdo a lo expuesto por Spiecker et al (2003), un reciente modelo molecular y estructural presenta las micelas de asfaltenos como “archipiélagos”. En este modelo, los monómeros de asfaltenos están formados por compuestos aromáticos y fracciones de anillos aromáticos fusionados con algunos grupos funcionales conectados entre sí a través de cadenas alifáticas polimetiladas y anillos que probablemente contienen grupos funcionales carbonilos y sulfuros (Figura 5).

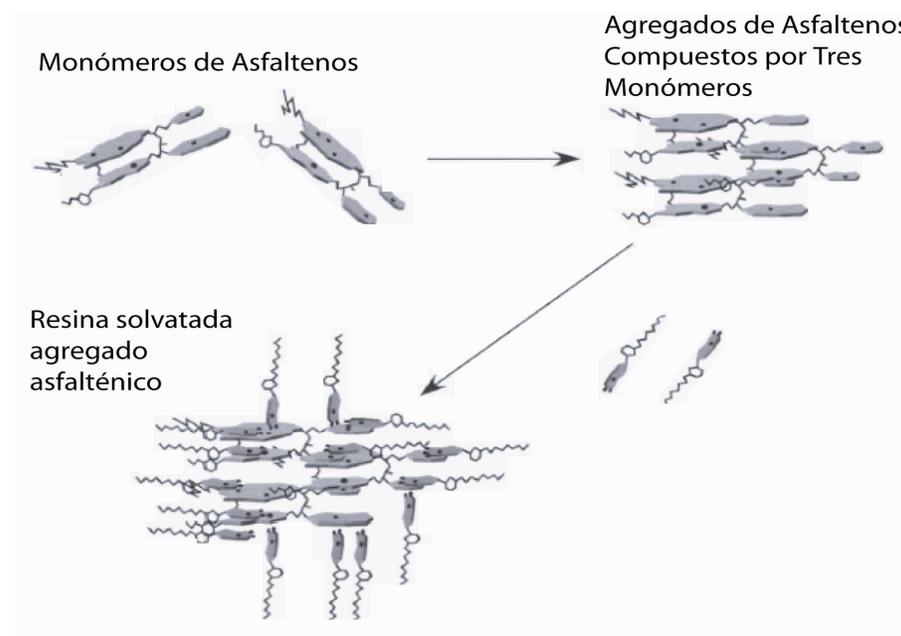


Figura 5: Ejemplo de modelo de archipiélago de monómeros de asfaltenos, agregado asfáltico en presencia y ausencia de resinas. (Extraído de Spiecker et al 2003)

Lo anteriormente descrito da como resultado estructuras reticuladas porosas, lo que concuerda con lo observado por Rozeveld et al (1997), quienes comprobaran la presencia de una microestructura molecular en forma de red tridimensional formada por filamentos de asfaltenos. Dependiendo de la razón Resinas/Asfaltenos, la dispersión de las micelas en el medio oleico será mayor por cual se definió el carácter del LA como del tipo SOL o GEL.

En un asfalto tipo SOL, existirá la suficiente cantidad de resinas y compuestos aromáticos con alto poder de solvatación, lo que permitirá que las micelas de asfaltenos se encuentren completamente dispersas permitiéndoles una mayor movilidad en el medio oleico, esto redundará en asfaltos de comportamiento Newtoniano (Lesueur, 2009) de menor viscosidad y menor punto de ablandamiento.

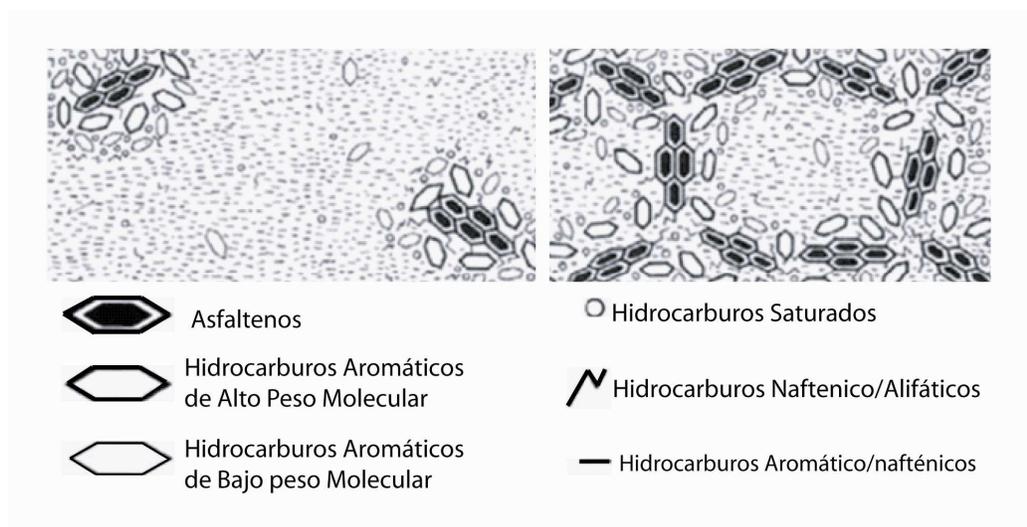


Figura 6: Modelo coloidal, a) LA tipo Sol, b) LA tipo Gel. (Extraído de Read & Whiteoak, 2003)

Por el contrario, a menor cantidad de resinas o menor poder de solvatación, estaremos en presencia de LA tipo GEL, ya que las estructuras de asfaleno tenderán a agregarse, lo que resultará en moléculas irregulares compuestas por

micelas unidas dejando espacios intermicelares que serán llenados por fluidos de constitución mixta. Esto redundará en estructuras tipo red con elevada rigidez y elasticidad (Loeber et al, 1998). Las características reológicas de estos LA corresponden a un LA de mayor viscosidad y punto de ablandamiento, su comportamiento no es Newtoniano, como ejemplo de este tipo de LA podemos citar los asfaltos oxidados (Read y Whiteoak, 2003; Lesueur, 2009; Pfeiffer y Saal, 1940 entre otros). En la Figura 6 extraída de (Read & Whiteoak, 2003), podemos observar un esquema de los LA tipo SOL y GEL, sin embargo, la mayoría de los LA utilizados en la industria de pavimentos corresponden a ligantes asfálticos de comportamiento intermedio.

2.2 Relación entre Constitución y Reología

Muchos investigadores han logrado demostrar que la fracción más influyente en el comportamiento reológico del LA corresponde a los asfaltenos. Es ampliamente aceptado que si se mantiene constante la temperatura, un incremento en la fracción de asfaltenos, redundará en un aumento de viscosidad, y punto de ablandamiento además de una reducción en la penetración.

Como se ha expuesto anteriormente, los asfaltenos corresponden a estructuras apiladas compuestas por láminas formadas por estructuras de anillos aromático/nafténico unidas por puentes de hidrógeno, entre otros. Cuando un LA es sometido a alta temperatura, estos puentes de hidrógeno se rompen dando como resultado un cambio, tanto de tamaño como de la forma de las moléculas de asfaltenos (Petersen, 1998). Este proceso de desagregación continúa hasta conseguir monómeros de asfaltenos. Lo anterior facilita la movilidad de estas partículas en el medio de dispersión disminuyendo entonces la viscosidad del LA. A altas temperaturas, sobre el punto de ablandamiento, el comportamiento de este material es Newtoniano, sin embargo, cuando el LA se enfría, las moléculas de asfaltenos comienzan a interactuar asociándose y formando láminas extendidas de mayor tamaño con lo cual la viscosidad vuelve a incrementarse. El

comportamiento del LA entonces deja de ser el de un fluido Newtoniano debido a las atracciones inter e intramoleculares. Se ha observado que al someter al LA a esfuerzos de corte, la deformación o incluso disociación de partículas de asfaltos no es posible de explicar de acuerdo a las leyes del comportamiento newtoniano, por lo cual muchos investigadores concluyen que a temperaturas intermedias y bajas, donde el comportamiento del LA es no Newtoniano, la reología del LA es gobernada por el grado de asociación y disociación de las partículas de asfaltos y de la cantidad de estas especies en relación a las otras especies presentes en el sistema. (Petersen 1998, Robertson 1991; Read y Whiteoak, 2003; Little y Epps, 2001; Lesueur, 2009)

2.3 Durabilidad del Ligante Asfáltico (LA)

Como se explicara anteriormente, el LA es un compuesto orgánico que envejece, la principal característica del envejecimiento del LA es su rigidización, lo que comúnmente se conoce como “endurecimiento por envejecimiento”

El endurecimiento por envejecimiento es una de las principales causas del deterioro de los pavimentos asfálticos, puesto que provoca un endurecimiento global del material incrementando su probabilidad de falla por agrietamiento. El endurecimiento por envejecimiento del LA incluso ha sido señalado como la principal causa del agrietamiento y otras formas de deterioro de los pavimentos asfálticos (Apeagyeig et al, 2008; Mill et al, 1995; Thenoux, 1987). La importancia del proceso de envejecimiento del asfalto queda manifiesta en las especificaciones SUPERPAVE (Superior Performance Pavements), consideradas un hito en cuanto a la forma de entender y caracterizar el asfalto. En 1987, el Strategic Highway Research Program (SHRP), asignó US\$ 150 millones, de los cuales un tercio fue destinado al desarrollo de ensayos y especificaciones para asfalto (Asphalt Institute, 2007; Thenoux & Carrillo, 2004). El resultado de esta investigación fue SUPERPAVE, el cual contiene: especificaciones para asfalto, especificaciones para agregado, método de diseño de mezclas asfálticas y modelos

de predicción del comportamiento. SUPERPAVE reconoce la existencia de tres deterioros fundamentales en los pavimentos asfálticos: Ahuellamiento, Fatiga y Agrietamiento Térmico. Sin embargo, estos deterioros se controlan de acuerdo a su probabilidad de ocurrencia, para lo cual se asocian al *estado de envejecimiento del LA*. En términos muy simples, el Ahuellamiento es la acumulación de pequeñas deformaciones no recuperables del LA. Se producen como respuesta a cargas de alta magnitud y/o lentas, especialmente a altas temperaturas debido al comportamiento viscoso del LA. Este deterioro es propio de *pavimentos jóvenes*, que se encuentran en proceso de consolidación por efectos de las solicitaciones de tránsito (Thenoux & Carrillo, 2004). Posteriormente y debido a la *rigidización producto del envejecimiento*, el asfalto se torna frágil y susceptible a agrietarse, por lo tanto su modo de falla inevitable será el agrietamiento. El Agrietamiento por Fatiga, se manifiesta a través de un patrón de grietas en forma de red o “piel de cocodrilo”, en áreas sometidas a altas tensiones localizadas como resultado de la interacción rueda-pavimento (Muench, et al, 2005). Este modo de falla es característico de *pavimentos envejecidos*, puesto que la rigidización del asfalto propicia el agrietamiento de la mezcla. Finalmente, el Agrietamiento Térmico, se produce cuando las tensiones por contracción del pavimento debido a su exposición a bajas temperaturas, supera las tensiones admisibles del LA (Read & Whiteoak, 2003), el cual se encuentra bajo un régimen de comportamiento sólido-frágil. En este caso, el *proceso de envejecimiento* también influye, ya que a medida que el asfalto envejece, se torna frágil a temperaturas cada vez más elevadas, haciendo que el pavimento sea susceptible a Agrietamiento Térmico en un mayor rango de temperaturas de servicio.

2.3.1 Proceso de envejecimiento y reología

La principal característica del proceso de envejecimiento del asfalto es un incremento en la viscosidad (Airey, 2003; Lu & Isacson, 2002; Read & Whiteoak, 2003; Apegyei, 2006; Ouyang et al, 2006; Bell, 1989 entre otros),

tornándolo un material cuyas propiedades mecánicas comienzan a parecerse más a las de un sólido (Lu & Isacsson, 2002). Este fenómeno, como se explicara anteriormente es conocido como “endurecimiento por envejecimiento”. Los factores que afectan en el proceso de envejecimiento son alrededor de quince (Read & Whiteoak, 2003), siendo los principales: oxidación, pérdida de componentes volátiles, y exudación (Airey, 2003; Lu & Isacsson, 2002; Read & Whiteoak, 2003; Ouyang et al, 2006; Apeageyi, 2010). Sin embargo, varios investigadores indican que los efectos de la oxidación del LA en las propiedades físicas y reológicas son el mayor responsable del endurecimiento por envejecimiento que experimenta el material y en consecuencia del deterioro en las propiedades deseables de éste (Read & Whiteoak, 2003; Bell, 1989; Mill et al, 1995; Petersen, 1998). Vargas et al, (2010), indican que de hecho, son las características de oxidación del LA las que condicionan el comportamiento y la durabilidad del pavimento después de su elaboración.

Los factores que contribuyen al envejecimiento del LA pueden agruparse en dos grandes categorías, es decir, pueden contribuir al proceso de envejecimiento químico o al proceso de envejecimiento físico. El envejecimiento químico es de carácter irreversible y es principalmente una consecuencia de la suma de reacciones de oxidación y polimerización (Lesueur, 2009; Thenoux, 1987). Por otra parte, el envejecimiento físico, también denominado envejecimiento tixotrópico, está asociado a la rigidización del LA producto de la organización molecular que experimenta el material en el tiempo. Esta organización molecular consiste en la orientación u ordenamiento de las moléculas hacia un sistema más empaquetado para alcanzar un estado termodinámico óptimo. Este empaquetamiento sin embargo, puede romperse por calentamiento o agitación del material, perdiendo la rigidez ganada, por lo cual se considera que los efectos del envejecimiento físico son reversibles. (Robertson, 1991; Ouyang et al, 2006; Petersen, 2000).

Dado el carácter irreversible del envejecimiento químico, y debido a que su mayor contribuyente es el proceso oxidativo, se discutirá este tópico en particular en la siguiente sección.

2.3.2 Oxidación del ligante asfáltico (LA)

La interacción del LA con el oxígeno es la mayor causa de su endurecimiento. El fenómeno de endurecimiento es principalmente el resultado de la formación de grupos funcionales polares que contienen oxígeno, los cuales incrementan la consistencia del asfalto a través de fuerzas de interacción molecular (Petersen, 2000)

Por otra parte, debido a que el LA es una compleja mezcla de hidrocarburos, y que su composición exacta variará dependiendo de su fuente, también variaran los patrones en que el proceso de oxidación ocurra. Algunos de los factores o escenarios más comunes que afectarán el patrón de oxidación del LA durante la vida de servicio del pavimento corresponden a:

- a) El nivel de tráfico que soporta el pavimento: pavimentos en carreteras con elevado nivel de tráfico quedarán cubiertos con protección al desgaste de los neumáticos y depósitos de gases.
- b) Nivel de absorción de los áridos: dependiendo de la capacidad de los áridos que constituyen la mezcla asfáltica de absorber fracciones livianas o parte de la fase dispersante del LA, se modificará el balance entre asfaltenos y maltenos.
- c) Porcentaje de vacíos en la mezcla asfáltica: un mayor porcentaje de vacíos interconectados en la mezcla asfáltica, facilitará la difusión de oxígeno al interior de ésta, contribuyendo al proceso oxidativo.

Además de estos factores, se suman variables ambientales, como temperatura y exposición al oxígeno entre otros.

Desde Dow (1903) quien fuera el primero en documentar acerca del envejecimiento del asfalto, relacionando el calentamiento desde asfalto extraído de mezclas asfálticas con la reducción en su peso y penetración, ha habido innumerables esfuerzos dedicados a entender el proceso oxidativo del asfalto en los diferentes escenarios, buscando tanto su entendimiento como su control. Esto ha permitido a los investigadores observar diferentes partes del proceso de oxidación hasta complementar el conocimiento hoy existente.

Petersen (1998), en cierta forma íntegra las observaciones hechas en el tiempo, proponiendo que la oxidación del LA ocurre en un modelo secuencial dual. Este modelo, describe la existencia de una primera fase que se inicia muy rápidamente y que transcurre en forma acelerada, dada por la oxidación de Hidrocarburos Policíclicos altamente reactivos presentes en el LA (Knotnerus 1971; van Gooswilligen et al, 1985). Esta primera fase del proceso que requiere de una baja energía de iniciación (Knotnerus 1971), dejaría como productos principales Sulfóxidos, compuestos polares, que junto a radicales libres generados en esta misma fase, aportarían la cantidad de energía necesaria para iniciar la segunda fase de oxidación, la cual transcurre a mucho menor velocidad y es atribuida a la oxidación de Hidrocarburos de menor reactividad (Dorrence et al, 1974). Esta segunda fase del proceso oxidativo del LA es dominada por las reacciones de oxidación en cadena de Carbonos Bencílicos, la cual deja como productos de oxidación principalmente Cetonas (Dorrence et al, 1974) y Sulfóxidos (Petersen y Plancher 1981) además de Anhídridos Dicarboxílicos (Petersen et al, 1975) y Ácidos Carboxílicos (Petersen y Plancher 1981), siendo estas dos últimas especies características de asfaltos con un grado elevado de oxidación.

En este punto es importante hacer una relación entre la microestructura del asfalto y la temperatura, entendiendo como estos aspectos influye en el proceso oxidativo. Un punto clave en el proceso oxidativo será la ubicación de los precursores de las especies oxidadas en la microestructura del asfalto, y la

movilidad de los mismos, pues estos factores serán críticos en la reactividad del LA a la oxidación y en la cinética de las dos fases del proceso antes descritas, pudiendo ser estas dos fases secuenciales o traslapadas. En este contexto, se ha mencionado que los Sulfóxidos y las Cetonas son los productos de oxidación más importantes identificados con la oxidación del LA (Petersen, 1986). Analizando el caso de los Sulfóxidos, se ha observado que los Alquilos necesarios para la formación de Sulfuros de Alquilo que constituyen los precursores de los Sulfóxidos, se concentran principalmente en los componentes más débilmente asociados de la fase solvente del LA (Petersen, 1998). Por otra parte, las moléculas que contienen Carbonos Bencílicos (anillos aromáticos de benceno), precursores de las Cetonas, se concentran principalmente en los componentes resinosos inmovilizados, más fuertemente asociados, pues están localizados en los anillos aromáticos (Petersen, 1984). A medida que la temperatura aumenta, las moléculas más débilmente asociadas en los extremos de la capa de solvatación resinosa de las micelas, se vuelven más móviles, y por lo tanto más identificadas con la fase solvente del LA facilitando la difusión del Oxígeno y las reacciones de oxidación (Petersen, 1998). Esto explica porqué los primeros productos de oxidación en el LA corresponden a Sulfóxidos, puesto que los precursores de estas especies se concentran en los componentes más débilmente asociados de la fase solvente. Por otra parte, a suficiente temperatura, los precursores de las Cetonas quedarán también disponibles pudiendo transcurrir las dos fases del proceso en forma casi paralela.

Llevando esto a la práctica, resulta sencillo entender porqué la oxidación del LA ocurre con mayor severidad durante la confección de una mezcla en caliente para pavimentos asfálticos y su puesta en terreno (Read & Whiteoak, 2003; Ouyang et al, 2006; Lesueur, 2009, entre otros). Durante el proceso de mezclado, el volumen de LA necesario para producir la mezcla, se extiende formando una película delgada hasta cubrir totalmente la superficie de los agregados, quedando expuesto al *contacto con Oxígeno y a alta temperatura* en forma de film de espesores que

van entre los 6 a 8 micrones. Esto se traduce en una elevada tasa de oxidación y en la pérdida de componentes volátiles producto de las altas temperaturas de mezclado y compactación que facilitan la movilidad de las especies reactivas a la oxidación. A este primer proceso de envejecimiento se le ha denominado “Envejecimiento Primario” o de corto plazo. Posteriormente, el proceso oxidativo continúa, aunque a una menor velocidad, debido a la presencia de Oxígeno y a la exposición a la luz solar (fotooxidación) y en los casos que concierne, ayudado por la presencia de altas temperaturas de pavimento. En este caso, el proceso oxidativo se desarrolla más severamente en la superficie del pavimento, que es donde se concentran la mayoría de los factores que contribuyen a su desarrollo, entre los cuales destaca la oxidación. A este proceso se le ha denominado “Envejecimiento Secundario” o de largo plazo.

En la Figura 7, puede observarse un esquema de las reacciones de oxidación que dominan la primera fase del modelo secuencial dual propuesto por (Petersen, 1998)

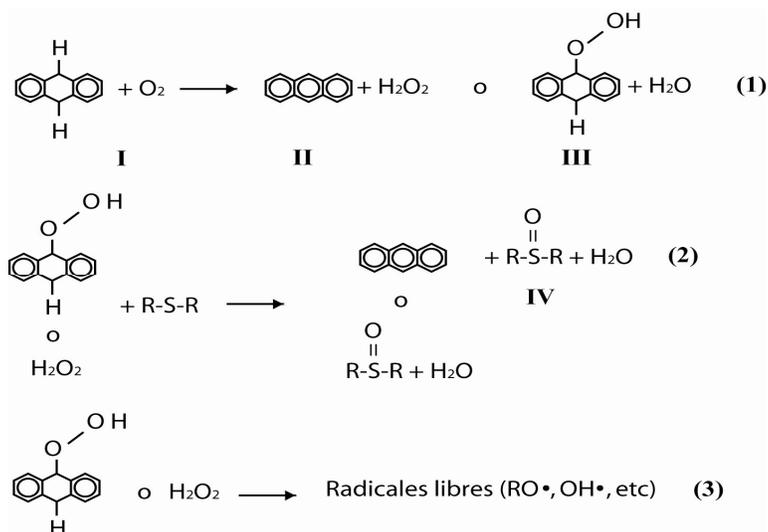


Figura 7: Reacciones de oxidación de compuestos hidroaromáticos policíclicos en el LA. *Primera fase del modelo de oxidación propuesto por Petercsen, (1998)*

La primera reacción corresponde a la reacción de compuestos Hidroaromáticos Policíclicos con el Oxígeno, la cual deja como producto un Peróxido de Hidrógeno, o bien un Hidroperóxido Aromático (Figura 7, (II) y (III) respectivamente).

Estas especies (Hidroperóxidos Aromáticos y H_2O_2), como se muestra en la Reacción 2 (Figura 7), al reaccionar con Sulfuros presentes en el LA, dan como producto final Sulfóxidos, (Figura 7 (IV)), que corresponden a compuestos polares.

Finalmente, se cree que cierta cantidad de Hidroperóxidos Aromáticos y H_2O_2 , altamente sensibles a la temperatura, pueden descomponerse generando radicales libres (Figura 7, Reacción 3), los cuales unidos al aumento de polaridad generado por el incremento de Sulfóxidos, contribuirían generar la cantidad de energía necesaria para iniciar la segunda fase de oxidación.

Las reacciones más probables en la segunda fase de oxidación que dan cabida a la formación de Cetonas y Sulfóxidos, pueden observarse en la Figura 8. En ésta se observa que se requiere de cierta cantidad de energía para romper un enlace de Hidrógeno del Carbono Bencílico (a), identificado por Dorrence et al (1974) como precursor de Cetonas, para generar un Radical Bencílico (II), el cual luego reacciona con el Oxígeno (b) para formar un Radical Peróxido (III) y éste finalmente reacciona para formar una Cetona además de radicales libres (c), o bien reaccionar con un Carbono Bencílico (d) para formar un Hidroperóxido Bencílico, el cual al descomponerse también generaría una Cetona (f). Se cree que el Radical Peróxido es el radical más estable formado en las reacciones de oxidación del LA (Mushrush, 1992) y sería el principal precursor de cetonas (Petersen, 1998), especies que se correlacionan fuertemente con el aumento de viscosidad en el LA (Petersen, 1993). Como se observa, el proceso de oxidación a través del cual se generan como productos oxidados Cetonas, está marcado por la presencia de radicales libres. Este tipo de reacciones en cadena por radicales libres

ha sido observada por investigadores, como Walling, en 1957, quien demuestra una inhibición de la oxidación cuando adiciona un captador de radicales libres (Butilmetil fenol), o las investigaciones realizadas por Mill and Hendry (1980) y posteriormente Mill et al en 1995(b), quienes indican que dentro de los procesos que ocurren durante la oxidación del LA se destacan tres, la oxidación molecular, la fotooxidación y la oxidación por radicales libres, observando que el proceso de fotooxidación también involucra la participación de radicales libres.

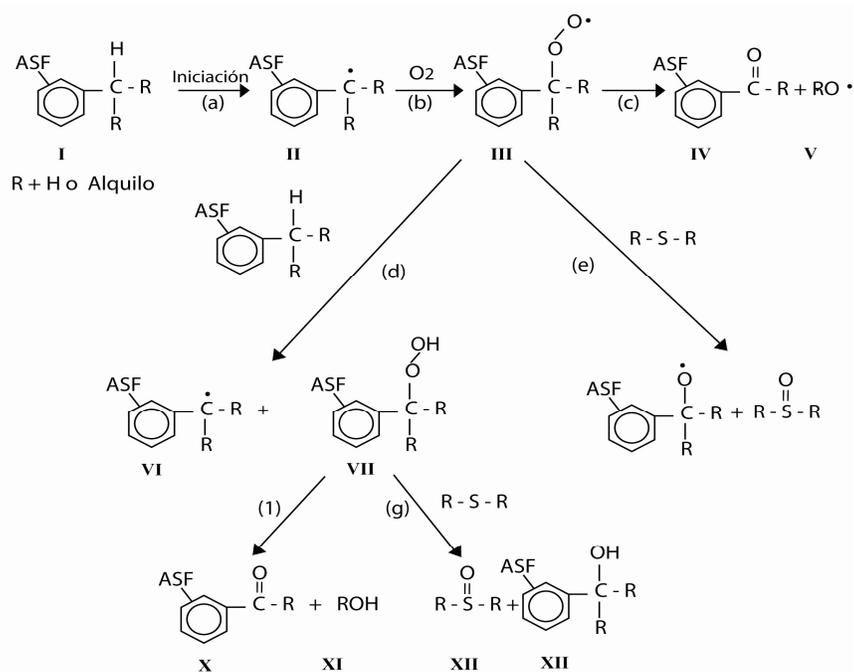


Figura 8: Esquema de reacciones de oxidación para la fase 2 del modelo propuesto por Petersen (1998), dominada por la oxidación de Carbonos Bencílicos presentes en el LA.

Finalmente, en la Figura 8, pueden observarse las posibles rutas para la generación de Sulfóxidos (e y g), las cuales involucran la reacción de Radicales Peróxido o Hidroperóxido Bencílico con Sulfuros. Aunque se generen Sulfóxidos en la

segunda fase de oxidación, experiencias como los antecedentes contenidos en el estudio exhaustivo a las propiedades físicas y químicas del LA realizado por la Strategic Highway Research Program, avalan la tesis de que se requiere la formación de cierta cantidad de Sulfóxidos previa formación de Cetonas. Esto concuerda con el modelo dual secuencial propuesto por Petersen (1998), pues en la fase inicial, las reacciones de oxidación generan Sulfóxidos además de radicales libres y la energía necesaria para la iniciación de la segunda fase donde si se generan Cetonas además de Sulfóxidos.

A modo de conclusión, se observa que el inicio del proceso oxidativo del LA requiere de una baja energía de activación pues es dominado por la reacción de Hidrocarburos Policíclicos altamente reactivos presentes en el LA. Esta primera reacción transcurre en forma acelerada y deja como productos oxidados Sulfóxidos y radicales libres. El aporte de energía que significan estos productos de oxidación, contribuyen a la iniciación de la segunda fase, la cual transcurre a menor velocidad y está dominada por la oxidación de Carbono Bencílico la que obedece a reacciones en cadena en presencia de radicales libres.

Es en esta segunda fase del proceso donde se generan Cetonas, compuestos que contribuyen fuertemente al característico aumento de viscosidad del LA (“endurecimiento por envejecimiento”), aun cuando además se generan Sulfóxidos, Anhídridos Dicarboxílicos y Ácidos Carboxílicos, algunos de los cuales son responsables de patologías del asfalto asociadas a la humedad debido a que corresponden a especies solubles en agua (Bishara et al, 2006; Mill et al, 1995(b))

2.3.3 Efectos de la oxidación en la microestructura del LA

Dado que el LA puede ser considerado una dispersión de especies moleculares polares fuertemente asociadas (micelas) en un medio de solvatación compuesto por moléculas de menor polaridad, la oxidación de éste y en consecuencia, la

formación de productos oxidados polares afecta en gran medida el estado de dispersión del LA, y por lo tanto sus propiedades físicas, o la movilidad de las especies y la reactividad química de estas mismas (Petersen 1996).

Desde la perspectiva de las propiedades del material, Lu & Isacsson (2002), proponen que la alta polaridad del sistema, debido a la generación de Cetonas, Ácidos Carboxílicos y Sulfóxidos tras el proceso oxidativo, provoca una polimerización de las moléculas de asfalto. Los grupos polares formados durante el proceso de oxidación tienden a asociarse formando moléculas más complejas y de mayor peso, lo que provoca un aumento en la viscosidad del LA, endureciéndolo y haciéndolo menos flexible (Read & Whiteoak, 2003). Este aumento de polaridad finalmente se traduce en el incremento de la fracción de asfaltenos ligado a una disminución de compuestos aromáticos, los cuales a través de un proceso asociativo se transforman: Aromáticos→Resinas→Asfaltenos (Thenoux, 1987; Lu & Isacsson, 2002). En consecuencia, la termo-oxidación produce un incremento en la fracción asfaltina, este cambio químico produce cambios reológicos como el incremento de viscosidad, debido al aumento de tamaño y proporción de las partículas dispersas (Vargas et al, 2008; Petersen, 1998). Por otra parte, cuando la concentración micelar aumenta, ya sea por un alto contenido de asfaltenos o producto de una elevada tasa de oxidación que redundan en el aumento de la fracción asfaltina, los límites exteriores de la capa resinosa de solvatación que rodea al núcleo duro de las micelas comienzan a superponerse e interactuar (Storm et al. 1996), tales interacciones tienden a inhibir el flujo libre de las micelas, las cuales durante los esfuerzos de corte se superponen impartiendo así propiedades de flujo no Newtonianas en el LA (Petersen, 1998).

Huang y Zeng, (2007), indican que asfaltos con mayor cantidad de compuestos polares aumentan su potencial de agrietamiento térmico, por fatiga y fractura frágil. El daño por humedad es otra forma de deterioro que se potencia con la oxidación del asfalto (Mill et al, 1995(b)), puesto que es causa de un

debilitamiento entre las fuerzas de adhesión asfalto-agregado ya que producto del daño oxidativo se forman Ácidos Carboxílicos y Sulfóxidos los cuales son solubles en agua (Bishara et al, 2006), contribuyendo al desprendimiento asfalto-agregados.

2.3.4 Procedimientos actuales para el mejorar la durabilidad de los pavimentos asfálticos.

En general, las técnicas utilizadas para mejorar la durabilidad de los pavimentos asfálticos, se relacionan directa o indirectamente con el control del daño oxidativo. Por ejemplo, están las tendencias tradicionales como las descritas en el “Asphalt Handbook” (Asphalt Institute, 2007), las que corresponden a:

- a) Maximizar el espesor del film asfáltico a través del aumento del contenido asfáltico, la adecuada graduación granulométrica y selección de agregados.
- b) Compactar la mezcla para un porcentaje de vacíos máximo del orden 8%.
- c) Diseñar mezclas con granulometrías densas de agregados resistentes a la humedad.
- d) Uso de mezclas tibias.
- e) Incorporación de filler en la granulometría de los agregados.
- f) Adición de antioxidantes.

Sin embargo, aunque pareciera que solo el último punto está relacionado directamente con el control o disminución de la tasa de oxidación, todas las técnicas mencionadas deben a este mecanismo al menos parte de su efectividad.

A modo de ejemplo: se busca maximizar el espesor del film asfáltico que cubre los agregados para retardar el tiempo en que el daño oxidativo penetre hasta dañar el

espesor completo del film. Por otra parte, diseñar mezclas densas ayuda a controlar la difusión de oxígeno en el interior de la estructura, reduciendo el proceso oxidativo por medio de una barrera física. Las mezclas tibias disminuyen el daño oxidativo a través de la reducción de la temperatura de producción, ya que como se explicara anteriormente la temperatura actúa como facilitador del proceso oxidativo, toda vez que el aumento de temperatura incrementa la disponibilidad de especies reactivas al oxígeno. La incorporación de filler interviene otorgando al LA viscosidades más elevadas a alta temperatura de mezclado con lo cual se obtiene un film de mayor espesor (Bianchetto et al, 2007) y en algunos casos además se ha demostrado que puede bloquear o retardar la difusión de oxígeno (Huang y Zeng, 2007; Litte y Epps, 2001).

Finalmente, el uso de antioxidantes resulta la forma más directa en el control del daño oxidativo. Estudios previos han demostrado que es posible mejorar la durabilidad de los pavimentos asfálticos mediante el control del daño oxidativo a través de la incorporación de compuestos antioxidantes al LA ((Apeageig et al, 2008). Publicaciones en esta materia datan de 1960. Por citar algunos estudios se tiene a Walling en 1957, quien reporta la inhibición del proceso oxidativo en el LA debido a la adición de Butilmetilfenol, Martin (1966) por su parte, comprueba la efectividad de N-fenil-N-isopropil-fenilendiamina, un captador de radicales libres y del Zinc Dietilditiocarbamato un descomponedor de Hidroperóxidos, cuya efectividad es confirmada posteriormente por Oliver (1995).

Otros investigadores mencionan entre los aditivos antioxidantes el Carbón, compuestos de Plomo, y sales de Calcio (Roque et al, 2005), o tal como lo señala Read y Whiteoak, (2003), Aminas, compuestos de Órgano-Zinc, Órgano-Plomo, y Fenoles. Sin embargo, el éxito en la aplicación de estas técnicas ha sido limitado (Apeageyi, 2006), probablemente porque la tendencia ha sido el control de deterioros específicos, dejando de lado el hecho de que controlar el daño

oxidativo, contribuye a mejorar la resistencia del material al agrietamiento en general y al daño por humedad, ampliando el espectro de acción de ésta técnica.

En los últimos años ha surgido un creciente interés por desarrollar y reestudiar el área, logrando un mayor entendimiento de los mecanismos antioxidantes y generando nuevos o mejorados compuestos antioxidantes (Apeagyei., 2006; Ouyang et al, 2006; Apeagyeig et al, 2008; Bianchetto et al, 2007; Bishara et al, 2006; Huang & Zeng, 2007; Williams & McCready, 2008). Se observa un creciente interés por el uso de antioxidantes contenidos en bioproductos, como es el caso de la Lignina, un polifenol con capacidad antioxidante. Algunos ejemplos corresponden a investigaciones relacionadas con Lignina en forma de extracto proveniente de madera (Bishara et al, 2006) y con el uso del hollejo de maíz en forma de polvo deshidratado, proveniente del residuo de la industria de biocombustible etanol, el cual también contiene Lignina, demostrando tener importantes beneficios respecto de la reducción de la tasa de envejecimiento e incluso provocando mejoras en las propiedades reológicas del LA tendiendo a ampliar el grado de desempeño en la temperatura superior (Williams & McCready, 2008).

Un estudio realizado por Apeagyeig et al (2008), demuestra que el envejecimiento reduce significativamente la resistencia al agrietamiento de los pavimentos asfálticos y que el uso de antioxidantes reduce el potencial de agrietamiento en éstas.

Podemos inferir entonces que el proceso de envejecimiento del asfalto y su consecuente endurecimiento aumentan el potencial de agrietamiento del pavimento, afectando negativamente la durabilidad de éste. Por otra parte, si el daño oxidativo es el fenómeno más influyente en el proceso de envejecimiento, reducir este fenómeno, contribuiría a aumentar la durabilidad del pavimento

2.4 Antioxidantes y la Industria Enológica

La producción mundial de vino para el año 2010 ascendió a 26.269 Millones de litros (FAOSTAT, 2012). El proceso productivo del vino arroja una cantidad de residuos (orujo: piel, pepas y tallos de uva) equivalentes a aproximadamente un 20% de la producción de uva utilizada (Maier et al, 2009; Goñi et al, 2005). Por otra parte, se sabe que alrededor del 80% de la producción total de uvas es destinada a la industria enológica (Maier et al, 2009). En consecuencia, podemos inferir que dado que la producción mundial de uvas para el año 2010 ascendió a 68.311.466 toneladas (FAOSTAT, 2012), aproximadamente 11 millones de toneladas se transformaron en residuo (orujo) tras el proceso productivo del vino. El tratamiento de residuos incrementa considerablemente los procesos productivos de la industria (Ruberto et al, 2007). El caso de la industria enológica es más serio debido a los volúmenes anuales de producción. Este bioproducto contribuye a la contaminación ambiental ocasionando serios efectos en la flora y la fauna (Lafka et al, 2007). Recientemente ha crecido el interés por estudiar la capacidad antioxidante y las propiedades benéficas del orujo como fuente de: antioxidantes (Ruberto et al, 2007; Maier et al, 2009; Lafka et al, 2007; Baydar et al, 2007; Moure et al, 2001), o para la extracción de aceite (Maier et al, 2009), para la conservación de alimentos ((Sáyago-Ayerdi et al, 2009; Lafka et al, 2007; Pazos et al, 2005), como suplemento alimenticio a través de aporte en Fibra Dietaria (Zuñiga, 2005; Goñi et al, 2005; Llobera & Cañellas, 2006), y como compuestos benéficos para la salud humana (Yamakoshi et al, 2002; Ghuo et al, 2007; Spradling & Awika, 2008), incluso como biocombustible (Law, 2010) entre otros. Sin embargo, se ha demostrado que aun cuando el proceso de vinificación afecta las propiedades y la composición del orujo (Spradling & Awika, 2008) éste puede ser utilizado como fuente de antioxidantes naturales (Baydar et al, 2007; Moure et al, 2001). EL orujo Incluso ha sido calificado como el bioproducto más promisorio en términos de fuente de antioxidantes (Moure et al, 2001). Actualmente y aun cuando se han estudiado un sin número de aplicaciones, una reducida cantidad de

este bioproducto es reciclado (Ruberto et al, 2007) por lo que *contribuir a través de su reutilización de manera simple y económica constituye un importante beneficio medioambiental.*

En consecuencia, se tiene por un parte una alta disponibilidad a nivel mundial de este bioproducto rico en antioxidantes, y por otra parte, la necesidad de reducir el endurecimiento por envejecimiento del LA, cuyo principal contribuyente es el proceso oxidativo del material, por lo tanto, este estudio analizará la aplicación de orujo de uva, bioproducto de la industria enológica, como aditivo antioxidante para reducir el endurecimiento por envejecimiento del LA, previendo una contribución respecto de mejorar la durabilidad de los pavimentos asfálticos.

2.5 Proceso Productivo del Vino

En esta sección se describirá en forma muy general, en qué consiste el proceso productivo del vino, el cual difiere para vinos tintos y blancos, siendo esta diferencia fundamental respecto de las características del residuo (orujo) que deja el proceso.

El proceso productivo del vino se inicia con la cosecha de la uva, la cual se encuentra en forma de racimos. Éstos son procesados por un equipo denominado descobajador, cuya función consiste en separar los granos de uva de la parte leñosa del racimo, comúnmente llamada escobajo. Posteriormente, los granos de uva pasan por rodillos que rompen suavemente el hollejo liberando el jugo de los granos de uva, sin romper las pepas para evitar la liberación de sustancias que aportarían sabores indeseados al jugo.

Luego de pasar por los rodillos, el total de la vendimia (jugo y hollejos de uva) es enfriado para conservar la materia prima óptima y evitar la evaporación de sustancias aromáticas.

En este punto se marca la diferencia entre la producción del vino tinto y el vino blanco. En el caso del vino tinto, el mosto o la masa completa, es decir, tanto el hollejo como el jugo de uva, son llevados a una cuba de fermentación inicial, donde los azúcares de la masa gradualmente se transformarán en alcohol. En este primer proceso fermentativo, se busca además extraer los taninos contenidos en la piel de la uva, ya que estos compuestos aportarán el color y cuerpo al vino tinto. Esta primera etapa dura aproximadamente entre cuatro y ocho días, dependiendo de la intensidad tánica y colorante que se desee dar al vino. Llegado este momento, se procede al descube, donde la masa es extraída de la cuba para ser prensada separando finalmente el líquido de los hollejos. Los hollejos, correspondientes a la piel de la uva, la cual en su interior contiene las pepas, se denomina orujo, y corresponde a un residuo del proceso de vinificación. En el caso de la producción del vino tinto, es en este punto donde el orujo se convierte en residuo, es decir post primer proceso fermentativo. El líquido en tanto, continúa el proceso en una segunda etapa denominada fermentación lenta, que dura entre 15 y 20 días, o aun más, según sea el vino que se desea obtener. Una vez culminada la fermentación alcohólica, el vino es estabilizado, clarificado y filtrado

En el caso del vino blanco, como se puede ver en la Figura 9, el mosto, que consta del jugo más la piel y pepas de uva post proceso de rodillado, es transferido a una prensa, que mediante suave presión extrae casi la totalidad del jugo, quedando retenido el orujo. Es en este punto donde la industria del vino blanco genera el residuo, siendo la gran diferencia entre el orujo de uva para vino tinto y el orujo de uva para vino blanco, la gran cantidad de azúcar presente en este último, pues el orujo de vino blanco no pasó por ningún proceso fermentativo.

El jugo ingresa entonces a los tanques de fermentación donde permanece a temperaturas controladas durante todo el proceso, hasta que todo el azúcar se ha transformado en alcohol. La fermentación de vinos blancos dura aproximadamente

siete días, luego se realizan procesos de sedimentación, clarificado y filtrado para conseguir la transparencia deseada en el vino.

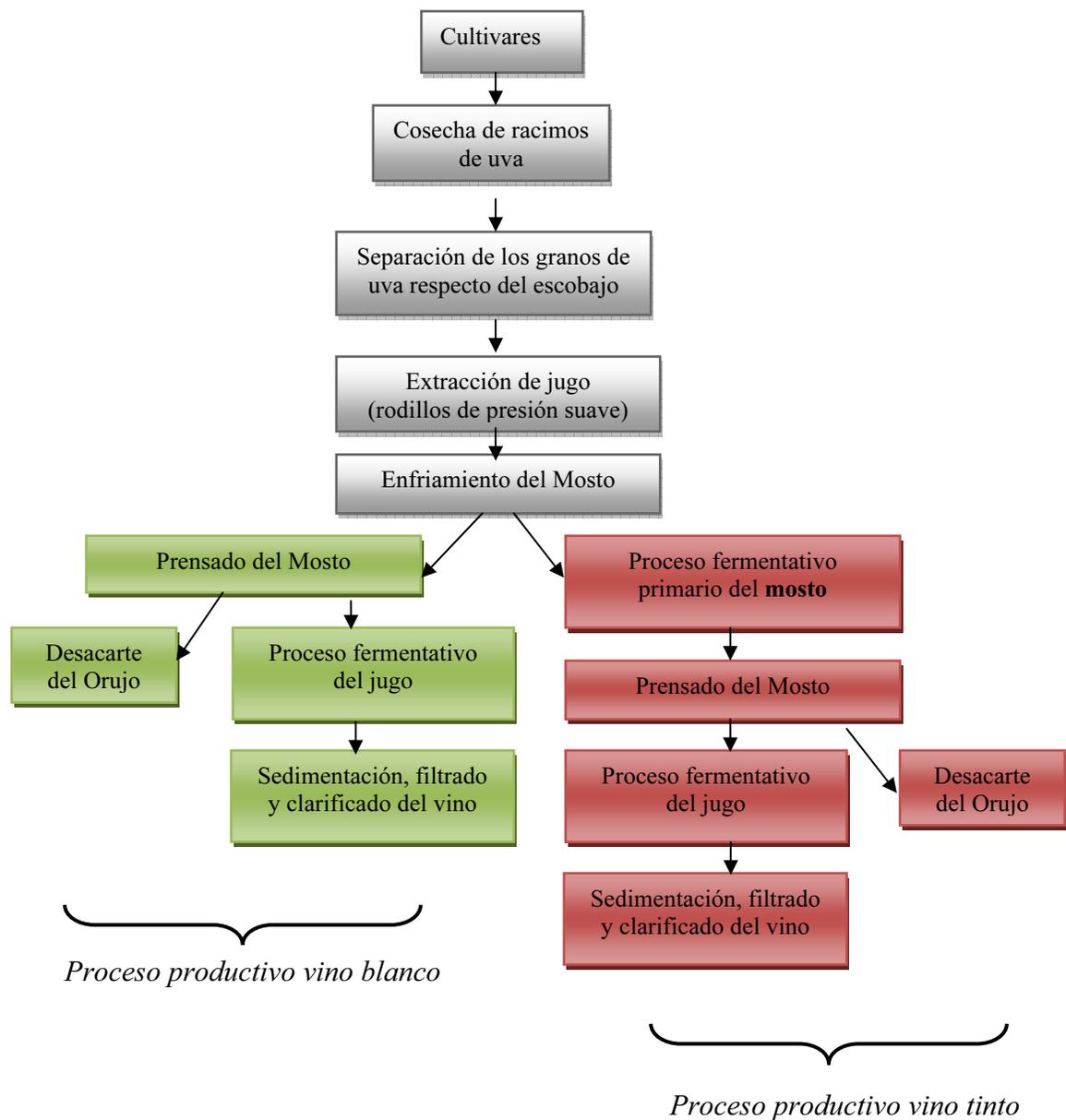


Figura 9: Esquema ilustrativo proceso productivo del vino.

Finalmente, es importante destacar que si bien existen diferencias importantes entre el orujo de vino blanco y el orujo de vino tinto, las cuales radican básicamente en su procedencia (uva blanca y uva tinta) que en general corresponde a una menor cantidad de taninos y mayor cantidad de flavonoides en el caso del orujo de uva blanca respecto del de uva tinta, y por otra parte, la diferencia que se genera como consecuencia del proceso productivo del vino, que fundamentalmente tiene relación con el elevado porcentaje de azúcar que posee el residuo de vino blanco el cual no pasó por ningún proceso fermentativo, también existen similitudes, como podrá observarse más adelante en este estudio, ya que la capacidad antioxidante de ambos materiales es prácticamente equivalente, lo cual para efectos de esta investigación resulta esencial.

3. JUSTIFICACIÓN DEL ESTUDIO:

Más de 95 millones de toneladas de ligante asfáltico se producen anualmente para el uso en pavimentos, éstos evidencian frecuentemente falla por agrietamiento, la cual es en gran medida a causa de la rigidización del material producto del daño oxidativo.

El daño oxidativo ha demostrado ser reducido mediante la incorporación de antioxidantes

Anualmente la industria enológica aporta alrededor de 11 millones de toneladas de orujo como bioproducto, material con elevada capacidad antioxidante, el cual podría ser incorporado al ligante asfáltico logrando reducir la tasa de oxidación y como consecuencia disminuir su potencial de agrietamiento

3.1 Hipótesis

La adición de orujo de uva al ligante asfáltico permitirá:

- Disminuir la tasa de oxidación.
- Reducir la rigidización por envejecimiento.
- Mantener el comportamiento y las propiedades reológicas del ligante asfáltico para su uso en pavimentos.

3.2 Objetivos Generales

1. Investigar el comportamiento de ligantes asfálticos modificados con antioxidante de orujo, sujetos a tratamientos de envejecimiento estandarizados y no acelerados.
2. Demostrar que el polvo de orujo deshidratado, reduce el daño oxidativo del ligante asfáltico.

3. Investigar el comportamiento reológico de ligantes asfálticos modificados con antioxidante de orujo.

3.3 Objetivos específicos

1. Caracterizar la capacidad antioxidante del preparado antioxidante de orujo.
2. Evaluar químicamente la reducción del daño oxidativo.
3. Investigar el efecto de la modificación en las propiedades físicas del ligante asfáltico a baja y alta temperatura.
4. Investigar el efecto de la modificación en las propiedades reológicas del ligante asfáltico.
5. Investigar los cambios en los efectos sobre ligantes asfálticos modificados respecto de la aplicación de preparados antioxidantes de diferentes orujos.

3.4 Plan de trabajo

La Figura 10 presenta un diagrama del plan de investigación. En la Figura 11, puede observarse la matriz factorial de ensayos del proyecto de investigación.

Hipótesis		Objetivos Generales		Objetivos Específicos		Plan Experimental					
La adición de orujo de uva al cemento asfáltico permite:		Investigar el comportamiento de asfaltos modificados con antioxidante de orujo sujeto a tratamientos de envejecimiento		Investigar los cambios en los efectos sobre asfaltos modificados respecto de la aplicación de preparados antioxidantes de diferentes orujos.		Envejecimiento de corto plazo: Película Delgada Rotatoria					
Disminuir la tasa de oxidación	Reducir la rigidización por envejecimiento	Mantener el comporta miento y las propiedades reológicas del ligante asfáltico para su uso en pavimentos.	Demostrar que el polvo de orujo deshidratado reduce el daño oxidativo en el asfalto		Evaluar químicamente la reducción del daño oxidativo	Caracterizar la capacidad antioxidante del preparado antioxidante de orujo	Ensayos		Envejecimiento Estandarizado		
			Evaluar el comportamiento reológico de asfaltos modificados con antioxidantes de orujo				Investigar el efecto de la modificación en las propiedades físicas del asfalto a baja y alta temperatura		Determinación ORAC (Oxygen Radical Absorbance Capacity)		Envejecimiento en Película Delgada a 60°C
						Determinación % Asfaltenos		2 meses			
						Determinación Punto de Fragilidad Fraass		4 meses			
						Determinación Viscosidad Rotacional a 60°C		6 meses			
						Determinación:					
						- Grado de Desempeño (PG XX-YY)					
						- Parámetro de Fatiga					
						- Parámetro de Ahueamiento					
						- Módulo de Rigidez en Creep					

Figura 10: Plan de investigación

4. MATERIALES Y MÉTODOS:

4.1 Ligante Asfáltico

Se utilizó un Ligante Asfáltico (LA) grado de penetración 60/80, provisto por Shell Bitumen, el cual es indicado para aplicaciones en climas templados y calurosos.

Las propiedades del LA utilizado se resumen en la Tabla 4.

Tabla 4: Propiedades del LA

Clasificación CA: Viscosidad:Penetración:Grado de Desempeño	CA24: 60/80:PG 70-22		
Ensayes	Resultados	Especificación	Norma
Penetración a 25°C, 100gr, 5 seg, (0.1mm)	61	Min.60 - Máx.80	NCh 2340-99
Punto de Ablandamiento, (°C)	50	Informar	NCh 2337-98
Ductilidad a 25°C (cm)	>150	Min. 100	NCh 2342-99
Punto Inflamación copa abierta, (°C)	298	Min. 232	NCh 2338-98
Solubilidad en Tricloroetileno (%)	>99	Min. 99	NCh 2341-99
Ensayo de la Mancha con Hep./Xil., (% xilol)	<20	Max. 20	NCh 2343-99
Indice de Penetración (IP)	-0,7	-1,0 a +1,0	P.Abl./Pen
Viscosidad Absoluta a 60°C, (P)	3073	Informar	NCh 2336-98
Viscosidad Cinemática a 135°C, (P)	4,8	Informar	NCh 2335-98
Ensaye de Película Delgada Rotatoria NCh 2346-99			
Perdida por calentamiento (%)	0,2	Max. 0.8	NCh 2346-99
Penetración de residuo (% original)	59	Min. 54	NCh 2340-99
Ductilidad de residuo a 25°C (cm)	>150	Min. 100	NCh 2342-99
Indice de Durabilidad (ID)	2,3	Max. 3.5	Residuo/Original
Viscosidad Absoluta a 60°C, (P)	7200	Informar	NCh 2336-98
Curva de Viscosidad			
Viscosidad Rotacional 120 °C, S21, 30 rpm, 68,1 %Torque, (cP)	1135	Informar	ASTM D4402-06
Viscosidad Rotacional 135 °C, S21, 90 rpm, 88,1 %Torque, (cP)	489	Informar	ASTM D4402-06
Viscosidad Rotacional 150 °C, S21, 100 rpm, 48,0 %Torque, (cP)	240	Informar	ASTM D4402-06
T° Fabricación de Mezcla, para 1,7 P, (+/-3 °C)	156		
T° Compactación de Probetas, para 2,8 P, (+/-3 °C)	147		
Fuente	Shell Bitumen Chile		

4.2 Recolección, Almacenamiento y Preparación del Modificador Antioxidante.

Las principales cepas cultivadas en Chile son 13, de las cuales 7 corresponden a uva tinta (Wines of Chile, 2012). De este universo de cepas, se estudiaron 2, una representativa de la variedad tinta, correspondiente a la cepa Cabernet Sauvignon, la cual constituye la cepa que evidencia el mayor cultivo de las cepas tintas (57%) y la variedad Chardonnay representativa de la variedad blanca, también correspondiente a la cepa de mayor cultivo dentro de su variedad, alcanzando el 40% del total de hectáreas plantadas en Chile (Wines of Chile, 2012). Por lo tanto, se preparó dos tipos de antioxidantes:

- a) Antioxidante preparado de cepa Cabernet Sauvignon denominado CsAox.
- b) Antioxidante preparado a partir de Cepa Chardonnay denominado ChLAox

4.2.1 Acopio, preparación y acondicionamiento de las muestras.

En esta sección se describirá el proceso obtención de la materia prima (orujo), y el acondicionamiento y tratamiento previo a la producción del preparado antioxidante. En este caso, dadas las diferencias de la materia prima explicadas en la sección 2.5, la cual constituye fundamentalmente en el elevado contenido de azúcar que presenta el orujo proveniente de cepa Chardonnay, este residuo deberá sumar un proceso adicional consistente en un proceso fermentativo cuyo único objetivo constituye la reducción del contenido de azúcar del material. Para facilitar su comprensión, ambos residuos se tratarán por separado.

- a) Orujo Proveniente de Cepa Cabernet Sauvignon (Uva tinta).

El residuo fue recolectado extrayéndolo directamente desde la prensa post primer proceso fermentativo de vinificación. Fue proporcionado por la viña Aquitania, cuyos cultivares se encuentran en la zona central de Chile, específicamente en la

zona de los Altos del Maipo. El material recolectado fue inmediatamente separado en porciones de aproximadamente 3kg, para luego ser envasado al vacío y almacenado a -24°C hasta su utilización.

En la Imagen 1, pueden observarse las distintas etapas del proceso antes descrito.



Imagen 1: Proceso de obtención del orujo proveniente de cepa Cabernet Sauvignon a) Racimos de uva recién cosechados, b) Mosto descubado en prensa, c) Orujo, materia prima recolectada d) Bolsas de empaque al vacío en las cuales se almacenó el orujo, e) Porciones de 3Kg, f) Materia prima del preparado antioxidante almacenada a -24°C hasta su utilización.

b) Orujo Proveniente de Cepa Chardonnay.

El residuo fue recolectado directamente desde la prensa post proceso de prensado (Imagen 2). El objetivo del proceso de prensado es separar del mosto recién extraído, el orujo del jugo. El orujo se descarta, mientras que el jugo se somete al proceso fermentativo que requiere para convertirse en vino. Debido a que el proceso de prensado se realiza previo proceso fermentativo, implica que todo el azúcar contenido tanto en la piel de la uva como en los restos de jugo que forman parte del orujo, permanecerá en él. Tal como en el caso de la recolección del orujo de uva tinta, el material fue inmediatamente separado en porciones de aproximadamente 3kg y almacenado a -24°C hasta su utilización.



Imagen 2: Proceso de obtención del orujo proveniente de cepa Chardonnay a) Prensado del mosto para separar jugo del orujo, b) Acercamiento del orujo post prensado, c) Recolección de orujo para el desarrollo de la investigación, d) Descarte del resto del orujo.

Cada vez que se requirió modificar LA con orujo de uva proveniente de cepa Chardonnay, se realizó un proceso fermentativo previo al proceso productivo del preparado antioxidante, para extraer el azúcar contenida en la materia prima.

i) Proceso Fermentativo Orujo cepa Chardonnay

El proceso fermentativo aplicado al orujo proveniente de cepa Chardonnay, consistió en la adición al material de una solución de levadura en agua al 4% en peso. Esta mezcla se dejó incubar durante un período aproximado de 23 horas. Lo anterior permitió transformar gradualmente los azúcares contenidos en el orujo, en alcohol, semejando el tratamiento que recibe el orujo de uva tinta durante el proceso de vinificación durante el proceso de fermentación primaria. Durante todo el proceso fermentativo aplicado al orujo de uva Chardonnay, se extrajeron muestras de la parte líquida de la mezcla, las cuales fueron controladas respecto de la cantidad de polifenoles totales (PFT), su capacidad antioxidante, la evolución del contenido de azúcar y la temperatura.

El proceso completo se detalla a continuación:

Se sumerge una muestra de 4,425 kg de orujo proveniente de cepa Chardonnay (-24,5°C), en 3 lt. de agua pura a 20,7°C. El recipiente se deja reposar en una incubadora a 30°C durante 2 horas. Esto permite aumentar la temperatura de la muestra permitiendo su manipulación. En este punto, se extrae la muestra de orujo del empaque y se mezcla con los 3 lt de agua a temperatura ambiente (20°C), quedando la mezcla total (4,425 kg de orujo +3 lt de agua) a una temperatura de 3°C. A la mezcla resultante se le adicionan 500 ml de agua a 20°C para permitir una mejor movilidad de las partículas de orujo. La mezcla se deja reposar durante 2 horas tras las cuales la temperatura se ha incrementado a 7,5°C. En este punto comienza el proceso fermentativo, pues se adiciona una solución de

180 ml de agua por 147 gr de levadura en forma de gránulos. Para efectos de monitoreo, se toma una muestra inicial de la parte líquida de la mezcla, previa adición de levadura, la cual se denomina 1S/L. Una vez homogenizada la mezcla de orujo y solución de levadura, proceso que duró 14 minutos, se toma la primera muestra de la parte líquida de la mezcla post adición de levadura, la cual se denomina 2C/L. La mezcla permanecerá en un incubador a 20°C durante aproximadamente 23 horas. Durante todo el proceso, se extraerá un total de 8 muestras de la parte líquida de la mezcla, a las cuales se les controlará la evolución en la presencia de:

- Polifenoles totales (PFT) mediante el método espectrofotométrico de Folin-Ciocalteu usando el ácido gálico como material de referencia,
- La capacidad antioxidante mediante el método de cuantificación de la Capacidad de Absorbancia de Radicales Oxígeno (ORAC μ mol TE/gr) siguiendo el protocolo descrito por Wu et al, 2004.
- La cantidad de azúcar, de acuerdo al contenido °Brix.
- La evolución de la temperatura (°C).

Todo lo anterior se puede ver resumido en la Tabla 5.

Tabla 5: Detalle proceso fermentativo orujo proveniente de cepa Chardonnay.

Descripción	Designación	Tiempo (min)	Temperatura (°C)	Polifenoles Totales (mg/gr)	ORAC	° BRIX
					µmolesTE/gr	
Mezcla: 4.425,53 gr orujo Chardonnay, 3.500 ml de agua	1S/L	0	7,5	0,2	3	8,6
Mezcla: 4.425,53 gr orujo Chardonnay, 147 gr levadura, 3680 ml de agua	2C/L	14	11,5	0,34	6,49	9,6
	3C/L	134	20	0,42	8,25	10
	4C/L	254	24,5	0,46	8,73	9,3
	5C/L	314	27,5	0,48	8,58	8,6
	6C/L	1199	20	0,42	9,47	4,2
	7C/L	1319	20,3	0,44	9,76	3,8
Se prensa la mezcla, se toma la última muestra a la parte líquida.	8C7L	1379	20,5	0,52	10,04	3,6

Una vez completado el proceso fermentativo, se prensa la masa para separar la parte sólida, que corresponde al orujo proveniente de cepa Chardonnay, el cual continuará el proceso de secado y obtención del modificador antioxidante en forma idéntica al que se realiza al orujo proveniente de cepa Cabernet Sauvignon que se describirá en la sección 4.2.2.

Aún cuando el proceso fermentativo realizado al orujo Chardonnay no reviste mayor importancia en esta investigación más que la de simplemente extraer el exceso de azúcar de las muestras, se puede hacer el siguiente análisis:

En la Figura 12, se aprecia que la curva que muestra la liberación de polifenoles adicionales como consecuencia del proceso fermentativo es similar a la que se aprecia para el aumento en la capacidad antioxidante medido a través del índice ORAC. Esto no es más que lo esperable pues

es sabido que la cantidad de polifenoles totales es directamente proporcional a la capacidad antioxidante. Ambos indicadores (ORAC y PFT) se ven fuertemente influenciados en primera instancia por la adición de levadura, ya que en ambos casos el incremento más significativo, tanto de PFT como capacidad antioxidante, se observa al comparar la muestra sin aplicación de levadura (1S/L) versus la muestra post adición de levadura (2 S/L). Cabe destacar que el tiempo transcurrido entre la toma de ambas muestras fue de sólo 14 minutos, tiempo que tomó homogenizar la mezcla, con lo cual no hubo tiempo suficiente para un desarrollo de capacidad antioxidante más que el propio que conlleva la adición de levadura.

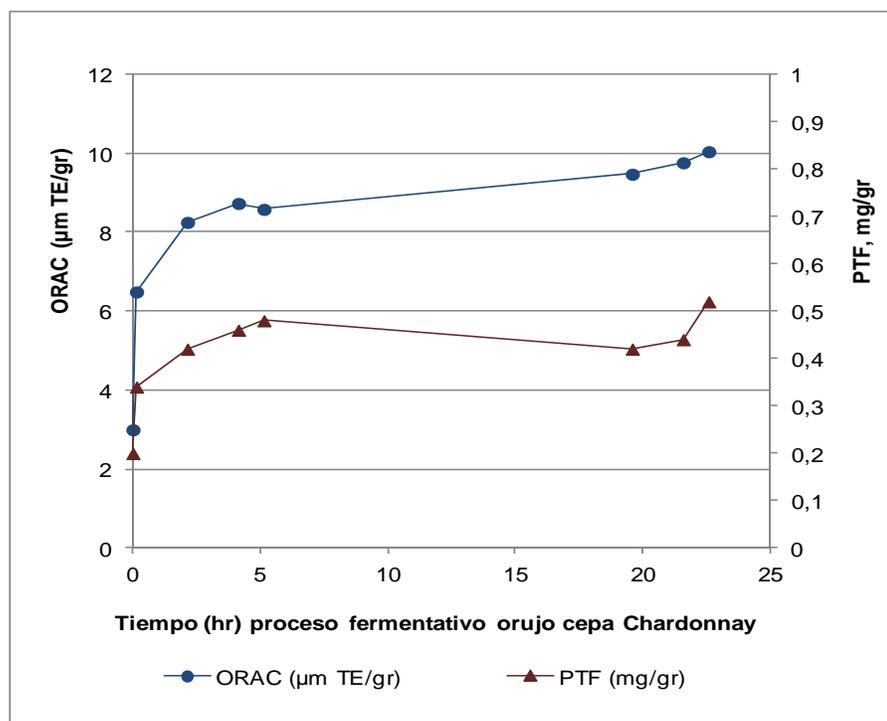


Figura 12: Evolución de la capacidad antioxidante y contenido de polifenoles totales en muestras de orujo proveniente de cepa Chardonnay, durante proceso fermentativo.

En la Figura 13, también se puede observar el aumento de 4°C de temperatura entre ambas muestras, lo que dice relación con la adición de la solución de levadura (2C/L). Esta ganancia de temperatura, se debe en parte a la generación de calor producto de las reacciones químicas ocurridas como consecuencia del proceso fermentativo y en parte a la adición de 180 ml de solución de levadura en agua a 20°C, al estanque que contenía 3.500 ml de agua a 7,5°C. Posteriormente como se puede apreciar en las Figuras 12 y 13, el proceso fermentativo, aunado al aporte de temperatura de la cámara incubadora (20°C), genera un aumento progresivo de la temperatura de la mezcla (Figura 13), junto con un crecimiento sostenido tanto en la capacidad antioxidante como en la liberación o síntesis de polifenoles (Figura 12).

El aumento en la capacidad antioxidante es significativo durante las primeras 4 horas del proceso fermentativo, tiempo durante el cual el aumento de temperatura también es sostenido. En las 15 horas siguientes, la temperatura disminuirá desde 27,5 a 20°C, sin embargo, la capacidad antioxidante (ORAC) y el contenido de PTF mantendrá un crecimiento sostenido a una menor tasa que la observada en el período anterior. Esto, además de la progresiva disminución de azúcar, controlada a través de la evolución de °BRIX (Figura 13), podría indicar que tanto la acción de la levadura y la temperatura son factores influyentes en el aumento en capacidad antioxidante. Sin embargo, se debe tener en cuenta la elevada capacidad antioxidante de la levadura, ya que dado que la mezcla contiene azúcar, las levaduras agregadas inicialmente se multiplicaron, y por lo tanto aumenta también su aporte de capacidad antioxidante. Es decir, tal como ocurre en la fermentación del mosto, donde el principal sustrato son los azúcares, las levaduras son capaces de producir fermentación alcohólica, donde los azúcares son transformados en alcohol etílico y anhídrido carbónico, además de otras sustancias que finalmente

constituyen el vino. Esta compleja reacción bioquímica se produce con un desprendimiento de calor, pues durante el catabolismo de los azúcares, se produce un exceso de energía, que no se utiliza en los procesos de anabolismo de construcción de las células o de su multiplicación. Las levaduras son capaces de reproducirse duplicando su población en procesos que duran aproximadamente dos horas. En conclusión, pudiese ocurrir que el aumento en la capacidad antioxidante que evidencia la mezcla durante el proceso fermentativo se deba fundamentalmente a la proliferación de las levaduras (Hidalgo, 2003).

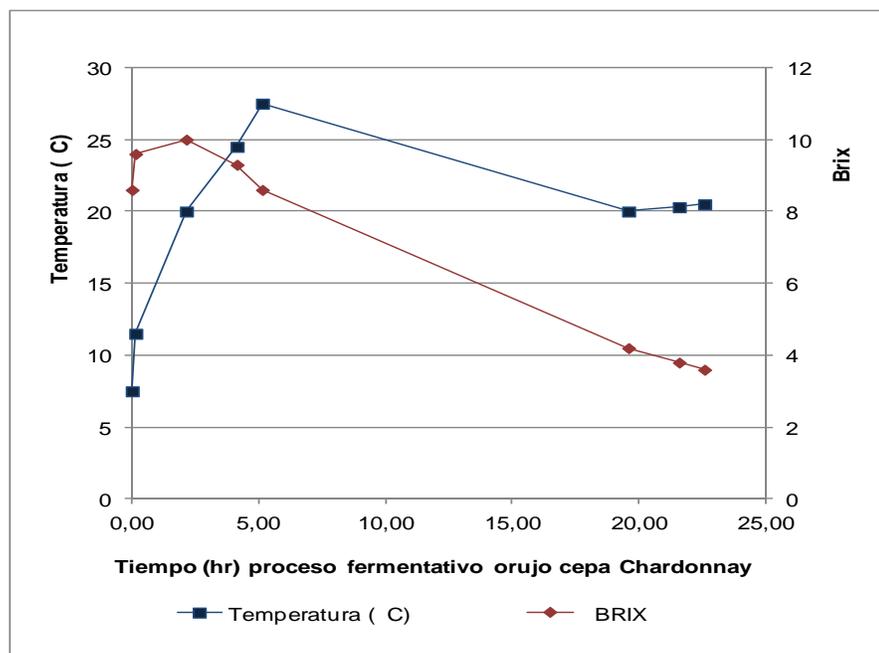


Figura 13: Evolución de la temperatura y contenido de azúcar en muestras de orujo proveniente de cepa Chardonnay durante proceso fermentativo.

4.3 Proceso de Obtención del Preparado Antioxidante

Para efectos de esta investigación se decide incorporar el orujo en forma integral, como polvo deshidratado con el fin de simplificar el proceso de producción del antioxidante y minimizar sus costos. Debido a que la temperatura de mezclado del

LA es superior al punto de ebullición de los líquidos contenidos en el orujo, es necesario deshidratarlo para que este pueda ser agregado en forma de polvo.

La presente sección describe el proceso de deshidratación del orujo diseñado de modo que no afecte su capacidad antioxidante.

Cada vez que se preparó antioxidante, se extrajo una porción del orujo congelado. En el caso del preparado antioxidante proveniente de cepa Cabernet Sauvignon, el orujo se dejó descongelar por espacio de 2 horas aproximadamente a temperatura ambiente hasta permitir la manipulación del material. Posteriormente, el material era extendido en bandejas perforadas, en capas de no más de 4-5 cm (Imagen 3a y 3b), y puesto a secar en horno con ventilación forzada a 40°C (Imagen 3c y 3d) durante 9 a 11 días, hasta obtener humedades del orden del 3%.

Alcanzados valores de humedad cercanos al 3%, el material es molido (Imagen 4) y tamizado para obtener la fracción pasante de la malla ASTM N°100, con lo cual se obtiene un polvo bajo 149 μm , que constituye el preparado antioxidante denominado en adelante CsAox.

En el caso del preparado antioxidante proveniente de cepa Chardonnay, cada vez que se requirió una modificación de LA, se extrajo una muestra de la materia prima y se le aplicó el proceso fermentativo descrito en la sección 4.2.1, punto b) subpunto i). Una vez completado este proceso, se llevó a secado en bandejas perforadas y continuó el proceso exactamente igual que el descrito para el CsAox. En adelante al preparado antioxidante proveniente de orujo de cepa Chardonnay se denominará ChLAox.



Imagen 3: Proceso de deshidratación del orujo a) Bandeja de secado muestra orujo proveniente de cepa Cabernet Sauvignon, b) Bandeja de secado muestra de orujo proveniente de cepa Chardonnay, c) Disposición de vendejas de secado en horno con ventilación forzada., d) Panel de control de temperatura de secado ($40^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$)

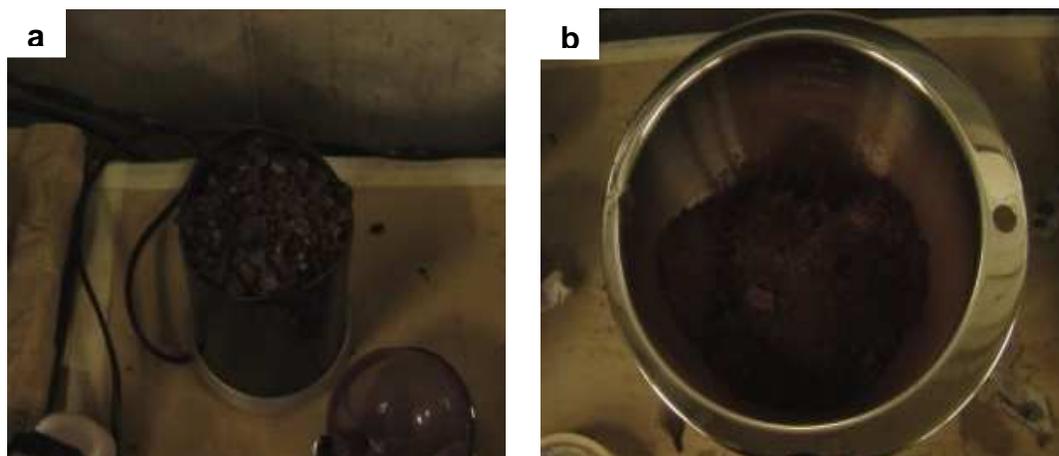


Imagen 4: Proceso de molienda de orujo proveniente de cepa Cabernet Sauvignon
a) Muestra seca antes de moler, b) Muestra molida antes de ser tamizada

En conclusión, el proceso productivo del preparado antioxidante consiste en el secado de la materia prima hasta conseguir humedades bajo el 5%, molienda y tamizado para obtener la fracción bajo 149 μm . Para la obtención de ChLAox, se agrega previamente un proceso fermentativo en base a la adición de levadura el cual tiene como único objetivo remover el azúcar contenido en la materia prima. Posteriormente el Aox, es incorporado en forma inmediata al LA, cada vez que fue requerida una modificación, con el objeto de minimizar las pérdidas en capacidad antioxidante.

Paralelamente, se controló la capacidad de absorbanza de radicales de oxígeno (ORAC $\mu\text{molesTE/gr}$) del Aox de acuerdo al protocolo descrito por Wu et al (2004). Esta prueba permite conocer la capacidad de absorbanza de Radicales de peroxilo, especies reactivas al Oxígeno, generadas en el ensayo. La capacidad antioxidante de la muestra se expresa en términos de equivalencia respecto de la capacidad de absorbanza de Radicales de Oxígeno del Trolox, es decir, en micromoles (μmoles) de equivalentes Trolox por gramo de muestra. El Trolox es un análogo hidrosoluble del α -Tocopherol considerado una forma de vitamina E, antioxidante natural liposoluble. Debido a la alta solubilidad del Trolox en agua y

a su disponibilidad, esta sustancia es ampliamente utilizada como estándar en las curvas de comparación de diversos ensayos de actividad antioxidante, entre ellos el ORAC.

4.4 Modificación del LA con el Preparado Antioxidante

La muestra asfáltica es calentada a 95°C para obtener viscosidades del orden de los 7.000-8.000 P que permitieran realizar una mezcla homogénea (Imagen5a). Posteriormente se adiciona el Aox en forma de polvo y se mezcla hasta obtener un producto uniforme (Imagen5b). Este mismo proceso se realizó para la muestra control, sin adicionar Aox con el objetivo de homogenizar la historia térmica de las muestras.

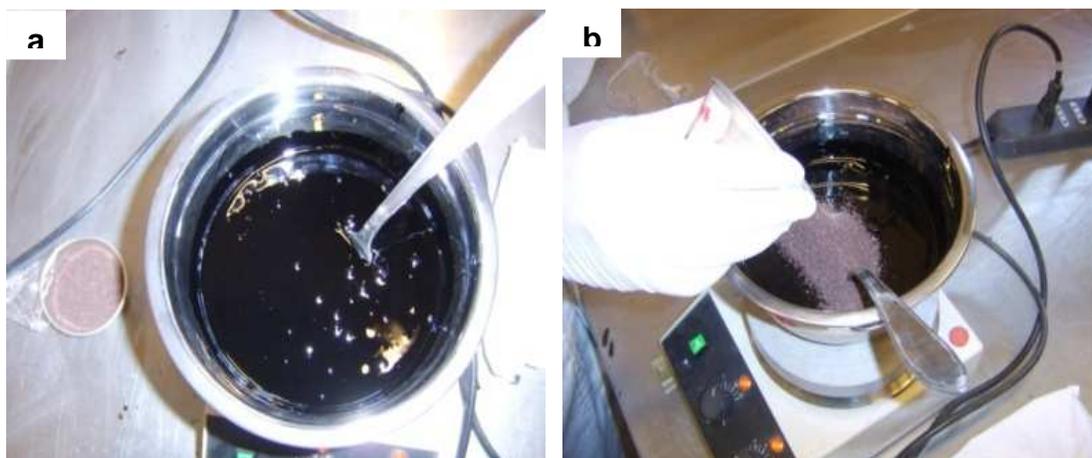


Imagen 5: Modificación de LA con CsAox a) Calentamiento previo del LA, b) Adición del CsAox a la muestra de LA.

Se prepararon muestras con adición de 5-10 y 20% en peso de Aox (Imagen 6) proveniente tanto de orujo de cepa Cabernet Sauvignon (CsAox), como de orujo de cepa Chardonnay (ChLAox).



Imagen 6: Muestras de LA modificado con 5, 10 y 20% en peso de CsAox y ChLAox.

Por otra parte, sabemos que el Aox contiene aceite que proveniente de las pepas de la uva, el cual podría estar produciendo un efecto dilutor con la consiguiente disminución de viscosidad del LA, interfiriendo en la interpretación de resultados. Al adicionar aceite al LA, aumenta la fracción dispersante del mismo, esto a su vez facilita la movilidad de las micelas permitiendo un comportamiento más Newtoniano del LA, lo que se podría traducir en una disminución de la viscosidad, por lo tanto, con el objetivo de aislar este efecto, se preparó una muestra adicional, a la que se agregó maltenos en una cantidad equivalente al contenido de aceite que incluye el 20% de adición de Aox proveniente del orujo de cepa Cabernet Sauvignon. Este contenido corresponde a un 6,46% (Baydar et al, 2007). En este caso, la muestra con adición de maltenos mejorará las condiciones de movilidad de las partículas pre envejecimiento, sin embargo carecerá de antioxidantes para

protegerla del daño oxidativo, lo que debiera generar diferencias en el comportamiento respecto de la muestra tratada con antioxidante.

La nomenclatura de las muestras se detalla en la Tabla 6

Tabla 6: Nomenclatura de muestras.

Nomenclatura	Descripción
Cs0%	Muestra Control sin adición de Aox
Eq20%	Muestra Control 2, con adición de maltenos en proporción equivalente a la cantidad de aceite contenida en 20% de CsAox
Cs5%	Muestra con adición de 5% de de CsAox.
Cs10%	Muestra con adición de 10% de CsAox.
Cs20%	Muestra con adición de 20% de CsAox.
ChL5%	Muestra con adición de 5% de ChLAox.
ChL10%	Muestra con adición de 10% de ChLAox
ChL20%	Muestra con adición de 20% de ChLAox

4.5 Proceso de Envejecimiento de las Muestras.

Con el fin de evaluar los efectos de la adición de Aox al LA en el proceso de envejecimiento y sus consecuencias en las propiedades físicas, químicas y reológicas, fue necesario someter las muestras a tratamientos de envejecimiento. En el caso de esta investigación, se optó en primera instancia por escoger tratamientos estandarizados que simularan envejecimiento de corto y largo plazo. En este caso, se seleccionaron los métodos de película delgada en horno rotatorio (RTFOT) para el envejecimiento de corto plazo y el método de envejecimiento en cámara presurizada (PAV) para envejecimiento de largo plazo. Sin embargo, dado que ambos métodos corresponden a ensayos que transcurren en tiempos acelerados

(máximo 20 hrs) se optó por aplicar un tercer tratamiento de envejecimiento, al cual denominamos envejecimiento “no acelerado”, que tuvo una duración total de 6 meses, lo que permitió evaluar el desempeño y los efectos de la adición de Aox en el tiempo. En adelante, se detallan los tratamientos de envejecimiento mencionados.

4.5.1 Envejecimiento de corto plazo

Para alcanzar el envejecimiento de corto plazo, se realizó el método de envejecimiento de película delgada rotatoria (RTFOT), que debe su sigla a su designación en inglés (Rolling Thin Film Oven Test), de acuerdo al protocolo descrito en la norma AASHTO T-240, 2009. Este procedimiento se utiliza para medir el efecto de calor y aire en una película en movimiento de LA, simulando lo que ocurre durante la producción de la mezcla asfáltica y su puesta en terreno. El ensayo consiste básicamente en poner a rotar al interior del horno (Imagen 7) a una temperatura de $163 \pm 0,5^\circ \text{C}$ durante 75 min, 8 contenedores de vidrio (Imagen 8) a una velocidad de $15 \pm 0,2 \text{ rpm}$, los cuales en su interior contienen $35 \pm 0,5 \text{ gr}$ de LA. Adicionalmente, las muestras son sometidas a inyección de aire caliente al interior del contenedor, el cual se incorpora a través de un surtidor ubicado en el fondo del horno de manera de incorporar el aire en el punto más bajo de la trayectoria de los contenedores. Este flujo de aire se incorpora a razón de $4.000 \pm 300 \text{ ml/min}$. La rotación de los contenedores al interior del horno produce una distribución continua de la muestra de LA en forma de película delgada, de aproximadamente 1,27 mm (Imagen 8) impidiendo la formación de una costra. De esta forma, la muestra está continuamente expuesta al calor y al aire, con lo cual se produce la oxidación del LA con los efectos de endurecimiento que se detallaran en la sección 2.3. Este método es ampliamente aceptado para simular el envejecimiento de corto plazo y es de hecho, especificado tanto en las normativas chilenas como en las especificaciones SUPEPAVE. Algunas críticas hacia este ensayo apuntan al sobre endurecimiento que generaría el proceso debido a la

volatilización de componentes livianos y a detalles prácticos como el derramamiento de muestra que se produce al ensayar algunos materiales modificados (Airey, 2003), situación que fue corregida en las especificaciones SUPERPAVE, sin embargo, existe suficiente evidencia que demuestra que el endurecimiento por envejecimiento que experimenta el material debido a este ensayo correlaciona razonablemente bien con el que experimenta el material durante el proceso de producción y puesta en terreno (Airey, 2003; Read & Whiteoak, 2003).

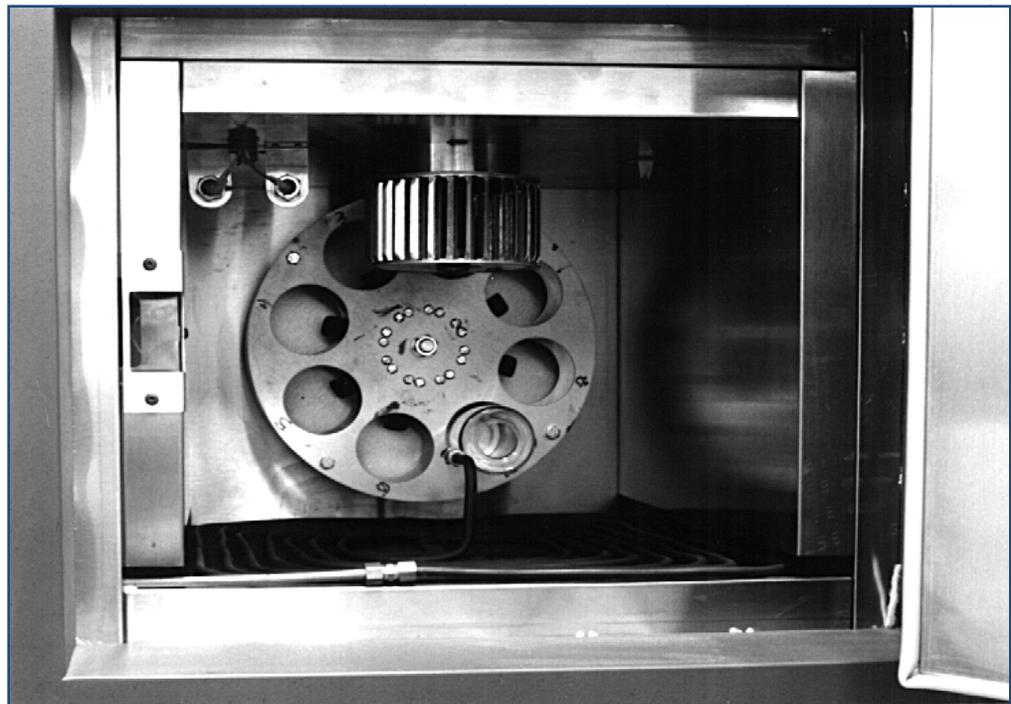


Imagen 7: Horno Rotatorio para ensayo de envejecimiento en película delgada



Imagen 8: Contenedores para ensayo de envejecimiento en película delgada en horno rotatorio, contenedor vacío, contenedor con muestra previo ensayo, contenedor post ensayo.

4.5.2 Envejecimiento de largo plazo

El envejecimiento de largo plazo aplicado a las muestras consistió en la realización del método de envejecimiento acelerado de LA en cámara a presión (PAV, Pressure Aging Vessel) desarrollado por el programa SHRP.

Se decide utilizar este método porque es el más comúnmente utilizado para simular envejecimiento de largo plazo (Airey, 2003), corresponde al método adoptado por SUPERPAVE y al estandarizado en la normativa Chilena entre otros.

Este método está diseñado para simular el envejecimiento por oxidación que ocurre en el LA durante la vida de servicio del pavimento. El residuo proveniente de este ensayo puede ser usado para estimar las propiedades físicas o químicas de ligantes asfálticos después de cinco a diez años de envejecimiento en el pavimento (Bahia & Anderson, 1995)

Es importante destacar, que las muestras de ligantes envejecidas en el PAV deben ser previamente envejecidas en RTFOT. Por lo cual, el residuo obtenido del ensayo PAV representa un ligante que ha sufrido las consecuencias del envejecimiento tras los procesos de mezcla, puesta en terreno y servicio propiamente tal. El método consiste en verter en cápsulas de acero inoxidable 50 gr de LA previamente envejecido a través del método RTFOT (Imagen 9). Esto producirá una capa de ligante de 3,2 mm de espesor, aproximadamente. Estas cápsulas posteriormente son dispuestas en un rack como se observa en la Imagen 10, el cual a su vez es insertado en el horno previamente acondicionado a la temperatura de ensayo, la que puede variar dependiendo de las condiciones climáticas esperadas y/o el tipo de ligante entre 90 y 110°C durante 20 h en una cámara presurizada con aire a 2,10 MPa. Una vez completado el procedimiento, el residuo de ligante asfáltico es desgasificado por medio de vacío.

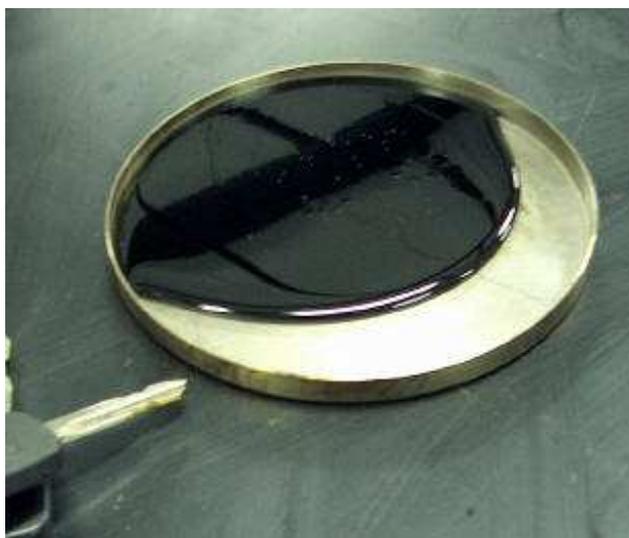


Imagen 9: Cápsula contenedora de residuo RTFOT para ensayar en PAV.



Imagen 10: Cámara presurizada para realizar ensayo PAV.

4.5.3 Tratamiento de envejecimiento “no acelerado”

Dado que los procedimientos estandarizados son procedimientos acelerados, cuya duración en tiempo real no supera las 20 horas, y las temperaturas utilizadas son mayores a las temperaturas que experimenta el pavimento, se decidió realizar un proceso de envejecimiento que se denominó “no acelerado”. Este procedimiento consistió someter muestras en forma de película delgada de 2 mm de espesor, previamente envejecidas con tratamiento de envejecimiento de corto plazo (RTFOT), en horno con ventilación forzada a 60°C. La temperatura de envejecimiento fue seleccionada debido a que corresponde a una temperatura común en el rango de alta temperatura de servicio de pavimento. Las muestras permanecieron durante un periodo total de 6 meses en estas condiciones (película delgada/exposición al aire /temperatura 60°C), sin embargo, fueron controladas transcurridos 2, 4 y 6 meses.

Los tres tratamientos de envejecimiento: Corto Plazo, Largo Plazo y No Acelerado, permiten evaluar los efectos de la adición del Aox, en una amplia gama de estados de envejecimiento, incluyendo procedimientos estandarizados acelerados y no estandarizados en tiempo real.

4.6 Control de Efectos en las Propiedades Físicas del Material.

El tercer objetivo específico planteado en esta tesis corresponde a *“Investigar el efecto de la modificación en las propiedades físicas del asfalto a baja y alta temperatura”*. En este contexto, se seleccionaron dos test: Viscosidad Rotacional a 60°C para caracterizar los efectos en las propiedades físicas a alta temperatura y determinación del Punto de Fragilidad Fraass para caracterizar las propiedades físicas a baja temperatura.

4.6.1 Control de los efectos en las propiedades físicas del material a alta temperatura.

La viscosidad es la propiedad de un fluido a oponerse al flujo tras la aplicación de una fuerza. Cuando un asfalto envejece, la viscosidad aumenta, por lo cual el incremento de viscosidad ha sido una medida ampliamente utilizada para calificar la susceptibilidad de envejecimiento de un asfalto a través del índice de envejecimiento (Apeageyi, 2010; Read & Whiteoak, 2003). Por lo tanto para dar cumplimiento al objetivo mencionado en la sección 4.6, se evaluará la viscosidad rotacional a 60°C. Ésta temperatura se selecciona como representativa de una temperatura alta de servicio de pavimento. Dado que la viscosidad rotacional es un ensayo típicamente utilizado en la comunidad científica para caracterizar LA, será sencillo encontrar publicaciones que permitan comparar los resultados obtenidos en este trabajo con otras investigaciones.

El método para determinar la viscosidad rotacional consiste colocar una muestra de LA en un contenedor especial dentro de una cámara controlada termostáticamente (Imagen 11a). Dentro de la muestra se sumerge un vástago

cilíndrico con punta cónica (Imagen 11b) que se hace girar aplicando una fuerza de torque.

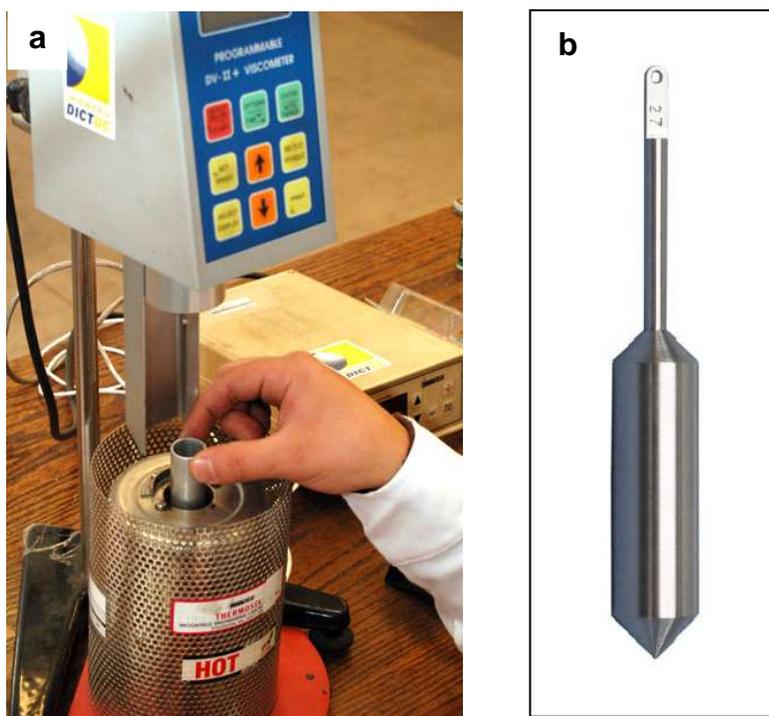


Imagen 11: Equipamiento ensayo para determinar viscosidad rotacional en LA a) Viscosímetro rotacional, introducción de cámara porta muestra en termocelda, b) Vástago.

La medida del torque aplicado y la velocidad de giro del vástago que rota sumergido en la muestra de LA, permiten determinar la resistencia relativa a la rotación y por tanto la viscosidad del LA a la temperatura de lectura. El método aplicado para evaluar la viscosidad rotacional a 60°C corresponde al protocolo citado en el estándar (ASTM D-4402-06, 2006).

Los resultados de las mediciones de viscosidad serán expresados como Índice de Envejecimiento Relativo $IER(\eta)$, de acuerdo a la Ecuación (1)

$$IER(\eta) = \frac{(\eta_{Estado\ Envejecido} - \eta_{Estado\ Original})}{\eta_{Estado\ Original}} \quad (1)$$

Donde:

$IER(\eta)$: Índice envejecimiento relativo

η : Viscosidad.

4.6.2 Control de los efectos en las propiedades físicas del material a baja temperatura.

Para controlar los efectos de la adición del Aox en las propiedades físicas del LA a baja temperatura se selecciona el método para medir Punto de Fragilidad Fraass. Este método permite conocer el comportamiento del LA a baja temperatura y es utilizado en general en países con inviernos prolongados o muy crudos como es el caso de Suecia, Noruega, y Canadá entre otros. En Chile, este ensayo forma parte de las exigencias aplicadas a ligantes asfálticos y emulsiones asfálticas modificadas con elastómeros debido a la mayor exigencia de desempeño que tienen estos materiales. El ensayo consiste básicamente en disponer una película de material de 0,5 mm en una placa de acero de 41x20 mm (Imagen 12b), la cual es sometida a ciclos sucesivos de flexión y relajación. Estos ciclos transcurren paralelamente a la disminución de temperatura a razón de 1°C por minuto. Se define como Punto de Fragilidad Fraass la temperatura a la cual, debido a la rigidez alcanzada por el LA, se observa la primera fisura o rotura en la superficie de la película de LA. El equipo para realizar este ensayo incluye un dispositivo que realiza la flexión de la placa, y una doble cámara en la cual se dispone la

muestra en el dispositivo de carga, sumergida en la segunda cámara que aloja el medio de enfriamiento (Imagen 12a). De acuerdo a estudios realizados, se ha demostrado que esta rotura ocurre cuando el LA alcanza un módulo de rigidez de 2.1×10^9 Pa (Thenoux, 1987)). Este ensayo permite predecir el comportamiento del LA a bajas temperaturas, con lo cual podemos inferir que aquel ligante que mantenga más bajo su Punto de Fragilidad Fraass, tendrá menos probabilidades de sufrir agrietamiento térmico, pues las temperaturas de vulnerabilidad serán también más bajas. Este ensayo fue conducido bajo el protocolo descrito en el estándar 8.302.17 contenido en el MCV°8 2010.

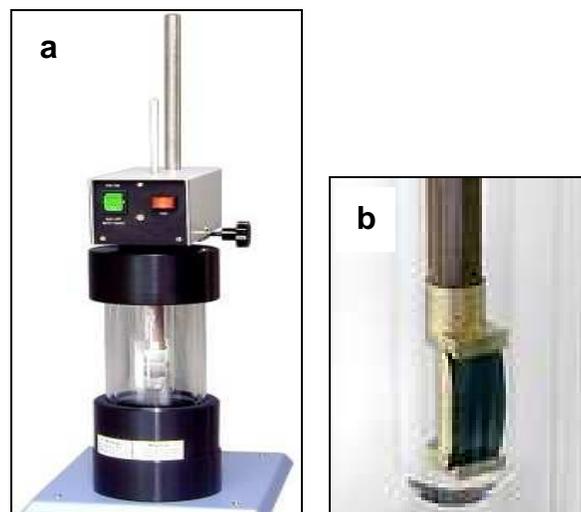


Imagen 12: Equipamiento para medir Punto de Fragilidad Fraass, a) Equipo Fraass, b) imagen de placa con film asfáltico dispuesta en el equipo para ser ensayada.

4.7 Control de los Efectos en las Propiedades Reológicas del Material

El cuarto objetivo específico planteado en esta tesis corresponde a “*Investigar el efecto de la modificación en las propiedades reológicas del asfalto*”, por lo cual

se realizó a las muestras la caracterización por grado de desempeño de acuerdo a la metodología SHRP (AASHTO MP1, 1998; AASHTO T-315, 2009; AASHTO T-313, 2009). Adicionalmente a la caracterización por grado de desempeño realizada a las muestras, se llevo a cabo un barrido de frecuencia a los niveles de deformación seleccionados para asegurar un comportamiento lineal del LA. Esto permitió obtener los valores de G^* y δ para las temperaturas de -10°C , 0°C , 10°C , 20°C , 40°C y 50°C .

A continuación se explicará en que consiste la caracterización por grado de desempeño propuesta por SHRP y se realizará una descripción de los equipos y los métodos requeridos para llevar a cabo dicha caracterización. Finalmente se describirá el procedimiento utilizado para realizar los ensayos adicionales ejecutados en el rango de temperaturas descrito (-10°C : 50°C).

4.7.1 Descripción del método de caracterización de ligantes SUPERPAVE por grado de desempeño (PG)

El método de caracterización de ligantes asfálticos SUPERPAVE (SUPERior PERFORMANCE PAVEMENTS), nace tras los esfuerzos de investigadores pertenecientes al programa SHRP (Strategic Highway Research Program), dentro del cual, entre los años 1987 y 1993, se realizara una extensa investigación que diera como resultado nuevas especificaciones, ensayos de laboratorio y normas de diseño para materiales asfálticos.

Este método, tiene la particularidad de medir las propiedades fundamentales del LA, es decir, aquellas que puedan relacionar tensiones-deformaciones en el material, como son: el módulo complejo, la rigidez, la deformación a baja temperatura y la viscosidad rotacional a alta temperatura. A través de estas propiedades, se busca controlar los 3 deterioros característicos que afectan a los pavimentos asfálticos; Ahuellamiento, Agrietamiento por fatiga y Agrietamiento térmico; durante su ciclo de vida. Para lo anterior, SUPERPAVE fija parámetros

que debe cumplir el LA para maximizar, desde la perspectiva del LA, su contribución al buen desempeño o a la resistencia del pavimento frente a estos deterioros. Los umbrales definidos para los parámetros de control son fijos, variando tanto la temperatura, como el estado de *envejecimiento* al que se los controla, dando como resultado, un rango de temperaturas en las cuales un determinado LA tendrá un buen desempeño en el pavimento. Este rango es caracterizado por un par de temperaturas (PG XX-YY), siendo XX el límite de temperatura superior e YY el límite de temperatura inferior.

Es así como por ejemplo, el Parámetro de Ahuellamiento se controla a alta temperatura de servicio al residuo post RTFO, es decir envejecido de corto plazo, pues el ahuellamiento es un deterioro propio de pavimentos en sus primeros años de servicio y se potencia al estar sometido a temperaturas elevadas. Por su parte, el Parámetro de Fatiga, se mide a temperatura media, al residuo post RTFO y PAV, lo que simula un pavimento con 5 a 10 años de servicio, debido a que el agrietamiento por fatiga es característico de pavimentos más endurecidos por lo tanto mayormente envejecidos. Finalmente los parámetros para controlar el Agrietamiento Térmico son medidos a residuo post RTFO y PAV, a baja temperatura, ya que la combinación de endurecimiento por envejecimiento y rigidez por baja temperatura son las condiciones más favorables para la ocurrencia de éste tipo de deterioro, pues corresponde a un problema asociado al comportamiento sólido-frágil del pavimento.

Los parámetros a controlar en cada caso corresponden a los siguientes:

- a) Ahuellamiento (acumulación de pequeñas deformaciones plásticas no recuperables).

Para minimizar la contribución del ligante al ahuellamiento, Superpave exige que el LA tenga una alta rigidez frente a las altas temperaturas de servicio y que

evidencie un comportamiento predominantemente elástico. El parámetro que controla el comportamiento frente al ahuellamiento es $G^*/\text{sen}\delta$ (que representa la rigidez a altas temperaturas) exigiéndose un valor mínimo de 1,00 kPa en el caso de un asfalto original (no envejecido), y de 2,00 kPa para muestras envejecidas en RTFO (condición de envejecimiento de corto plazo). En ambos casos, el parámetro es medido en el rango de altas temperaturas de servicio, utilizando un Reómetro de Corte Dinámico (DSR, Dynamic Shear Rheometer). Valores altos de rigidez (G^*) junto con valores bajos de δ , que redundan en valores bajos de la componente viscosa, incrementan el valor del parámetro de ahuellamiento.

b) Agrietamiento por fatiga.

Para controlar el agrietamiento por fatiga, Superpave exige que el parámetro $G^*\text{sen}\delta$ tenga un valor máximo de 5.000 kPa para muestras envejecidas en RTFO y PAV (condición de envejecimiento de largo plazo). Este parámetro se mide en el rango de bajas temperaturas de servicio. Valores muy elevados de la componente elástica y módulo de rigidez serían característicos de un material frágil con tendencia a agrietarse, por lo cual se fija un valor límite máximo para este parámetro.

c) Agrietamiento Térmico:

Para controlar y minimizar la tendencia al agrietamiento térmico, Superpave controla tres parámetros:

i) Rigidez en creep (S):

Se exige un valor S máximo de 300 MPa y un valor- m mínimo de 0,3. El primero de los parámetros controla la rigidez del LA, la cual se limita para evitar valores muy altos, mientras que el segundo, asegura que el ligante disminuirá rápidamente su rigidez al estar bajo carga a baja temperatura (comportamiento dúctil y no frágil). Ambos parámetros son medidos en el

rango de bajas temperaturas de servicio mediante el Reómetro de Viga de Flexión (BBR, Bending Beam Rheometer).

- ii) El tercer parámetro corresponde a la deformación por falla en tracción a baja temperatura:

Se exige un valor de deformación antes de falla mayor al 1% a modo de asegurar que el LA no se agrietará durante los ciclos de contracción térmica. Este parámetro se controla a través del método de Tracción Directa (DTT, **D**irect **T**ension **T**est).

4.7.2 Método de obtención de parámetros SUPERPAVE.

Los ensayos para obtener tanto el Parámetro de Fatiga como el Parámetro de Ahuellamiento, se llevan a cabo con un Reómetro de Corte Dinámico (DSR, Direct Shear Rheometer). El principio de este equipo obedece a una configuración de platos paralelos entre los cuales se dispone una muestra de LA. Uno de los platos es fijo, mientras que el otro puede rotar siendo capaz de controlarse el torque y el desplazamiento de giro del plato. El ensayo permite obtener el Módulo Complejo de Corte (G^*) y el Ángulo de Fase (δ) de ligantes asfálticos aplicando conceptos de cálculo asociados a la geometría del ensayo de platos paralelos, los cuales a su vez permiten deducir el resto de los parámetros que se utilizan como descriptores del comportamiento viscoelástico del LA.

El Módulo Complejo de Corte (G^*), es un indicador de la rigidez o resistencia del ligante asfáltico a la deformación bajo carga y el Ángulo de Fase (δ), permite describir parámetros que logran explicar las propiedades viscoelásticas del LA bajo condiciones de esfuerzos de corte sinusoidal.

En la Figura 14, se describe la forma en que transcurre el ensayo en modo de tensión controlada. En este caso se observa la aplicación de un Torque τ , el cual genera una respuesta (deformación γ) después de una fase de retraso Δt .

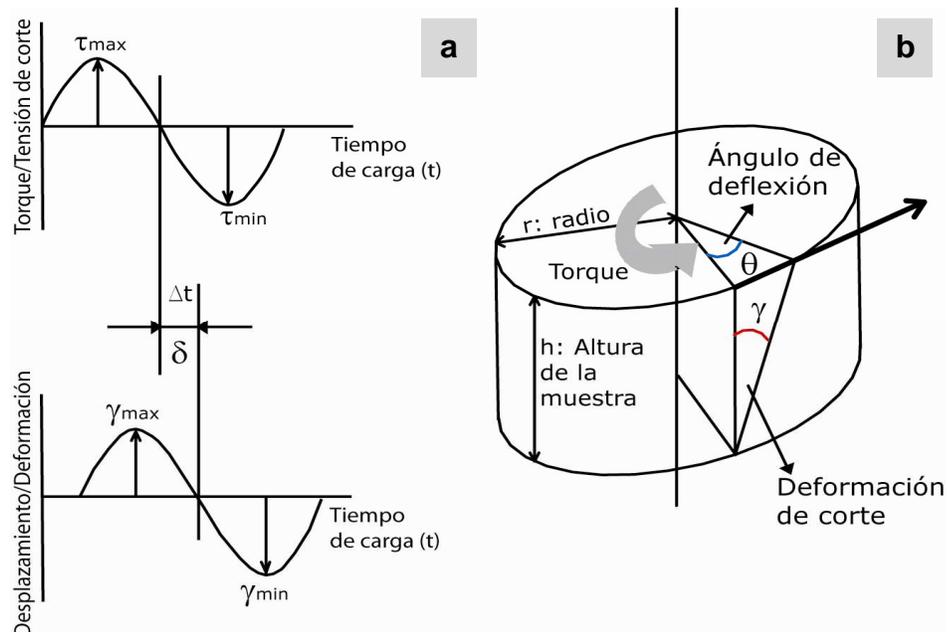


Figura 14: Esquema ensayo DSR en modo de tensión controlada a) Curva sinusoidal de torque controlado y curva sinusoidal de deformación resultante de la aplicación de torque con ángulo de fase, .b) esquema de carga y deformación aplicada a una muestra de LA entre dos platos de radio r

El módulo de corte dinámico o módulo complejo (G^*) puede calcularse de acuerdo a la Ecuación (2):

$$G^* = \frac{\tau_{max}}{\gamma_{max}}$$

(2)

Donde: τ_{max} : Tensión de corte máxima

γ_{max} : Deformación de corte máxima

Por otra parte, tanto la Tensión de corte máxima como la deformación máxima pueden calcularse mediante las Ecuaciones (3) y (4) respectivamente, de acuerdo a la geométrica presentada en la Figura 14.

$$\tau_{max} = \frac{T \cdot r}{I} = \frac{2 \cdot T}{\pi r^3} \quad (3)$$

$$\gamma_{max} = \frac{\theta \cdot r}{h} \quad (4)$$

Donde:

- τ_{max} : Tensión de corte máxima (N/mm²)
- T: Torque Aplicado a la muestra (Nmm)
- r: Radio de los platos paralelos(mm)
- I: Momento de inercia (mm⁴)
- γ_{max} : Deformación máxima de corte
- θ : Ángulo de deflexión (rad.)
- h: Espesor de la muestra (mm)

El ángulo de fase (δ), es medido como la fase de retraso entre la aplicación de la tensión de corte (Torque) y la respuesta (deformación de corte) y se obtiene aplicando la Ecuación (5).

$$\delta = \omega \cdot \Delta t = 2\pi f \Delta t \quad (5)$$

Donde

δ : Ángulo de fase (rad)

ω : Frecuencia angular de la señal de carga sinusoidal (rad/s)

f : Frecuencia de la señal de carga sinusoidal. (Hz)

Finalmente, se tienen los módulos de almacenamiento o componente elástica (G') que es una medida de la energía almacenada durante un ciclo de carga y módulo de pérdida o componente viscosa (G''), que representa la energía disipada durante cada ciclo de carga. Ambos módulos son parte del módulo complejo (G^*). Su relación se describe en la Ecuación (6).

$$G^* = G' + iG'' = \sqrt{G'^2 + G''^2}$$

(6)

Los parámetros, G' y G'' , permiten describir con mayor precisión el comportamiento viscoelástico del LA y se relacionan entre sí, a través del ángulo de fase (δ) y el módulo complejo (G^*), como se observa en la Figura 15 y la Ecuación (7).

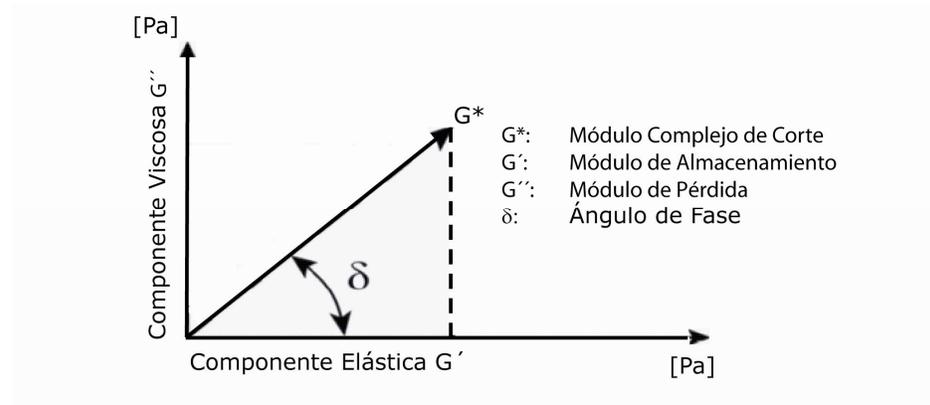


Figura 15: Relación entre Módulo de Corte Complejo (G^*) y sus componentes Elástica (G') y Viscosa (G'')

Ambos módulos se pueden calcular a través de la Ecuación (7).

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'}$$

(7)

4.7.3 Descripción del ensayo Superpave para la medición de propiedades reológicas mediante el reómetro de corte dinámico.

Las probetas de dimensiones de 1 mm de espesor por 25 mm de diámetro, o 2 mm de espesor por 8 mm de diámetro se ensayan entre la configuración de platos metálicos paralelos del reómetro. Durante el ensayo, uno de los platos paralelos oscila con respecto al otro a frecuencia y amplitudes de torque preseleccionadas. La amplitud requerida depende del valor del módulo complejo de corte (G^*) del LA ensayado y se selecciona para asegurar que las mediciones se realicen dentro de la región de comportamiento lineal.

Debido a la termodependencia del LA, es de extrema necesidad controlar la temperatura de ensayo para lo cual la probeta de LA se mantiene a la temperatura de ensayo dentro de $\pm 0,1^\circ \text{C}$, la cual está relacionada con la temperatura a que estará sometido el pavimento en el área geográfica donde se usará el LA. Para el ensayo de ahuellamiento la temperatura de ensayo corresponde a la temperatura media del pavimento de los 7 días más calurosos en la zona donde se vaya a utilizar, para el ensayo de fatiga, se realiza a temperaturas de uso intermedio, determinadas por los valores máximos y mínimos de la zona donde se va utilizar. Las frecuencias oscilatorias de carga que se usan en este ensayo pueden ir de 1 a 100 rad/s, usando una forma de onda sinusoidal. La especificación del ensayo está realizada para una frecuencia de ensayo de 10 rad/s, ya que tanto G^* como $\text{Sen}(\delta)$ son funciones de la temperatura y de la frecuencia de carga, por ello el ensayo se realiza a 10 rad/s, que simula el paso de vehículos a 75-90 km/h.

4.7.4 Descripción del ensayo Superpave para medir la rigidez en fluencia por flexión a bajas temperaturas mediante reómetro de viga de flexión

El agrietamiento térmico es un deterioro cuya causa es la contracción de las capas de pavimento debido al enfriamiento de las mismas. A medida que transcurre un ciclo de enfriamiento, el movimiento de contracción de una capa se ve restringido por la fricción con otra debido a diferenciales térmicos entre ambas, o diferencias en los coeficientes de contracción. Esta restricción genera tensiones que de no ser relajadas mediante la fluencia de una de las capas, puede terminar en agrietamiento.

La magnitud de las tensiones que se originan a raíz de la baja de temperatura, dependerán de la rigidez del material (su resistencia a la deformación) y de su habilidad para relajar tensiones disipando energía.

Dado lo anterior, el proyecto SHARP, diseñó el ensayo del Reómetro de Viga de Flexión, (BBR, Bending Beam Rehometer), que permite obtener dos parámetros capaces de evaluar estas propiedades. La rigidez en fluencia ($S(t)$, Creep Stiffness) y el gradiente del logaritmo de la deformación (valor $m(t)$).

Este ensayo consiste en aplicar una pequeña carga constante (980 mN) o carga en fluencia en el centro de una viga de LA durante 240 segundos. Esta carga en creep simula los esfuerzos a los que es sometido un pavimento cuando la temperatura ambiente decrece, y se realiza a probetas de residuo de LA post tratamientos de envejecimiento RTFO más PAV, que simulan las características del LA proveniente de un pavimento con 5 a 10 años de servicio, lo que representa las condiciones más favorables para la ocurrencia de este tipo de deterioro ya que combina el aumento de rigidez o fragilidad del material producto de el enfriamiento, sumado al aumento de rigidez debido a su estado de envejecimiento.

En la Figura 16, se puede ver un esquema de los componentes básicos del equipamiento para llevar a cabo el ensayo, este corresponde al sistema de

configuración de carga, que consiste en el modelo de viga prismática de dimensiones $6,35 \pm 0,05$ mm de espesor por $12,70 \pm 0,05$ mm de ancho y $127 \pm 2,0$ mm de largo, simplemente apoyada en los extremos (distancia entre apoyos: $102, \pm 0,5$ mm), sometida a una carga en el centro.

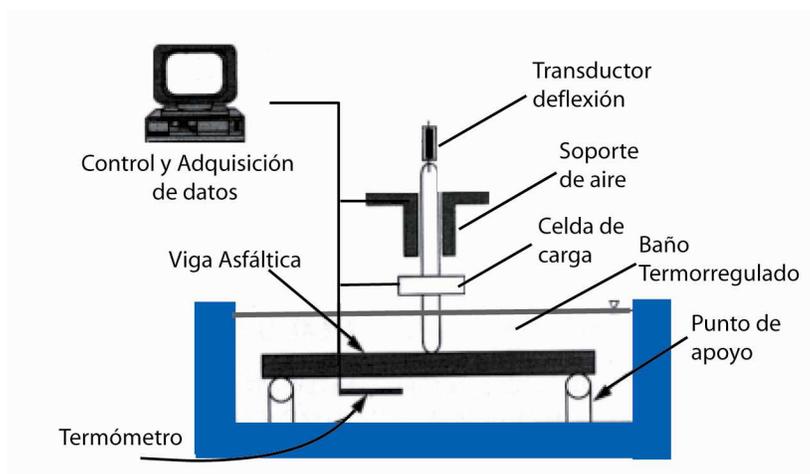


Figura 16: Esquema ensayo BBR.

El equipo debe incorporar un vástago de punta redondeada con una celda de carga montada, que aplique la carga en el punto medio de la probeta y un transductor adosado a la columna de carga para medir las deflexiones que suceden durante su aplicación. Esta viga se encuentra inmersa en un baño de temperatura controlada ($\pm 0,1^{\circ}\text{C}$), el cual debe ser capaz de mantenerse en condición de fluido entre -36°C y 22°C .

Tanto $S(t)$ como $m(t)$ son función del tiempo, y los tiempos de carga descritos en la literatura para este tipo de fenómenos varían entre 20000 y 3600 s, siendo 7200 s (2 horas) el más comúnmente señalado. Para disminuir estos tiempos de carga que resultarían excesivos para un ensayo, se utilizó el principio de superposición tiempo-temperatura a través del cual se determinó un incremento de temperatura de 10°C para reducir el tiempo de carga de 2 hr a 60 s aproximadamente. De esta forma, la temperatura de ensayo utilizada en el BBR corresponderá a la temperatura probable más baja de performance del pavimento, incrementada en

10°C. Los parámetros S y m en tanto serán controlados como $S(60)$ y $m(60)$, para los cuales se fijan los límites permitidos que minimizan la ocurrencia de agrietamiento térmico.

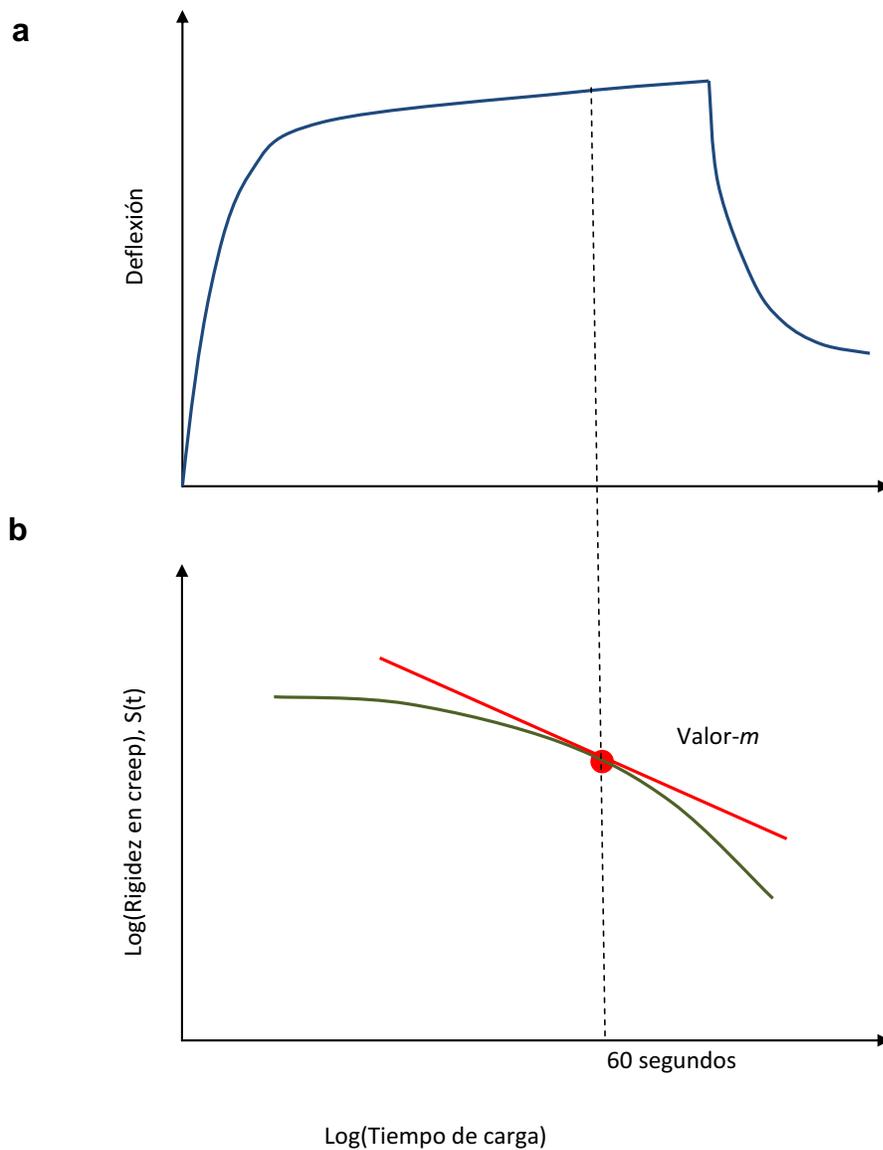


Figura 17: Esquema obtención parámetros $S(t)$ y $m(t)$ a) Deformación como consecuencia de la aplicación de la carga. b) Curva que se genera cuando se grafica el logaritmo de la Rigidez $S(t)$, versus el logaritmo del tiempo de carga.

En la Figura 17 se observa un esquema de cómo se conduce el ensayo, en la Figura 17a, se observa la deformación que experimenta la probeta como consecuencia de la aplicación de la carga. En la Figura 17b en tanto, se observa la curva que se genera cuando se grafica el logaritmo de la Rigidez $S(t)$, versus el logaritmo del tiempo, y como se obtiene el valor $m(60)$. Las especificaciones Superpave, limitan el valor de $S(60)$ a un valor máximo de 300 MPa, cuyo objetivo es limitar las tensiones, y por otra parte se exige un valor- $m(60)$ mínimo de 0,3, lo que busca garantizar en el material una capacidad de relajar tensiones que minimice la ocurrencia de agrietamiento a baja temperatura.

4.7.5 Descripción del procedimiento Superpave para medir la deformación a la rotura en el ensayo de tracción directa. (DTT, Direct Tension Test).

Este método, fue diseñado para complementar la información obtenida a través de los parámetros de rigidez en Creep $S(60)$ y la capacidad de relajación (valor- $m(60)$), alcanzados a través del procedimiento que utiliza el Reómetro de Viga de Flexión (BBR). Debido al que el LA se contrae producto de la baja temperatura, se asume que un alto nivel de rigidez terminaría causando una fractura, sin embargo, un ligante que tenga una elevada capacidad de deformación, aun cuando presentara una alta rigidez a baja temperatura podría evitar la fractura. Este fenómeno se observa en algunos casos en materiales asfálticos modificados, que presentan rigideces altas a baja temperatura, sin embargo, poseen además una mayor capacidad de deformación, lo que les permite tener un buen comportamiento ante el agrietamiento térmico aun cuando su rigidez sea elevada. Por esta razón, este ensayo complementario solo se aplica a ligantes que presentan módulos de rigidez en creep por sobre el límite especificado, acotando el rango a aquellos ligantes que presenten valores de $S(60)$ entre 300 y 600 MPa.

El ensayo consiste en verificar la capacidad de deformación por tracción directa a baja temperatura, para lo cual se fija un valor mínimo aceptable de 1% de

deformación hasta la fractura. El ensayo consiste en traccionar una probeta de ligante a muy baja velocidad de deformación, simulando la condición del pavimento cuando se produce la contracción. A medida que transcurre el ensayo, se registra la deformación específica que se produce hasta la rotura de la muestra. En la Figura 18 se observa un esquema del ensayo.

Un transductor de desplazamiento mide la elongación de la probeta al ser traccionada a una tasa constante de 1 mm/min hasta que se produce la fractura. El ensayo se realiza al residuo RTFO y PAV, a la misma temperatura especificada para la determinación de la Rigidez en Creep S(60). La deformación de falla alcanzada se compara con la longitud efectiva inicial de la probeta verificando el porcentaje de deformación logrado, el cual debe cumplir con un mínimo de un 1%. La deformación de falla se calcula según la Ecuación (8).

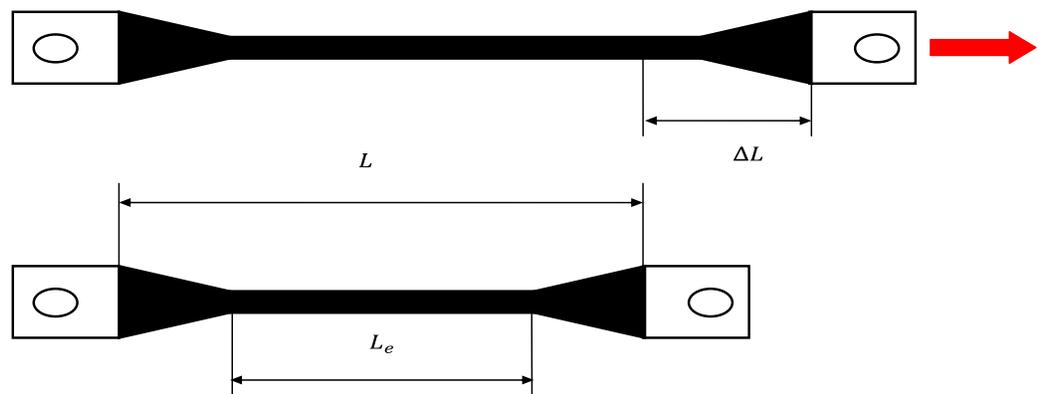


Figura 18: Esquema ensayo para determinar deformación a la rotura en ensayo de tracción directa

$$\varepsilon_f = \frac{\Delta L}{L_e}$$

(8)

Donde:

ε_f : Deformación de falla.

ΔL : Cambio de longitud cuando ocurre la tensión máxima.

L_e : Longitud efectiva de la probeta.

4.7.6 Ensayos adicionales realizados a las muestras asfálticas por medio de Reómetro de Corte Dinámico (DSR)

Adicionalmente a la caracterización por grado de desempeño realizada a las muestras, se llevo a cabo un barrido de frecuencia a los niveles de deformación seleccionados para asegurar un comportamiento lineal de las muestras. Esto permitió obtener los valores de G^* y δ para las temperaturas de -10°C , 0°C , 10°C , 20°C , 40°C y 50°C .

El procedimiento consistió en preparar para cada muestra un contenedor de aproximadamente 100 gr en estado original, 100 gr de residuo RTFO y 100 gr de residuo post RTFO+PAV. Al momento de hacer el ensayo, cada contenedor fue calentado a 150°C en horno durante 1,5 hr para facilitar su mezcla y homogenización (Imagen 13).



Imagen 13: Horno para acondicionamiento de muestras para ensayo DSR.

El procedimiento de mezclado se realizó con una mezcladora automática durante 5 minutos a una velocidad de 5000 rpm (Imagen 14).



Imagen 14: Proceso de homogenización de muestras de LA para ensayo DSR.

Posteriormente se prepararon las probetas de acuerdo a la geometría requerida, la que correspondió a 8 mm de diámetro y 2 mm de espesor para los ensayos realizados temperaturas comprendidas entre -10°C y 20°C y 25 mm de diámetro por 1 mm de espesor para aquellos ensayos realizados a las temperaturas de 40°C y 50°C (Imagen 15). Las muestras fueron almacenadas a 0°C durante 1 día previo su utilización (Imagen 16).

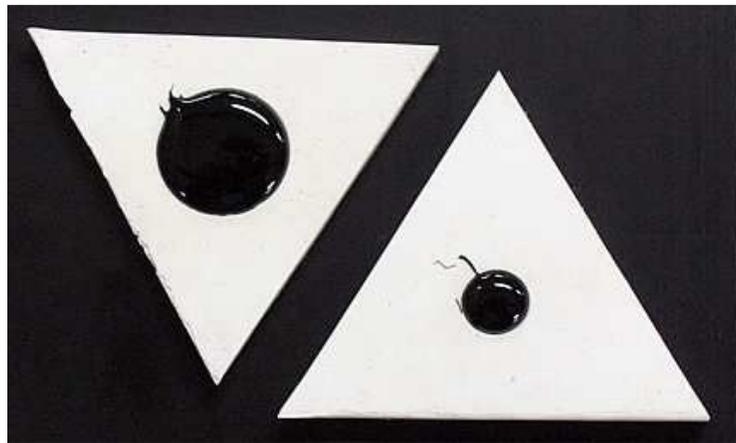


Imagen 15: Conformación en moldes de probetas de 8 y 25 mm de diámetro para ensayo DSR.



Imagen 16: Probetas de 8 y 25 mm durante almacenamiento previo ensayo DSR.

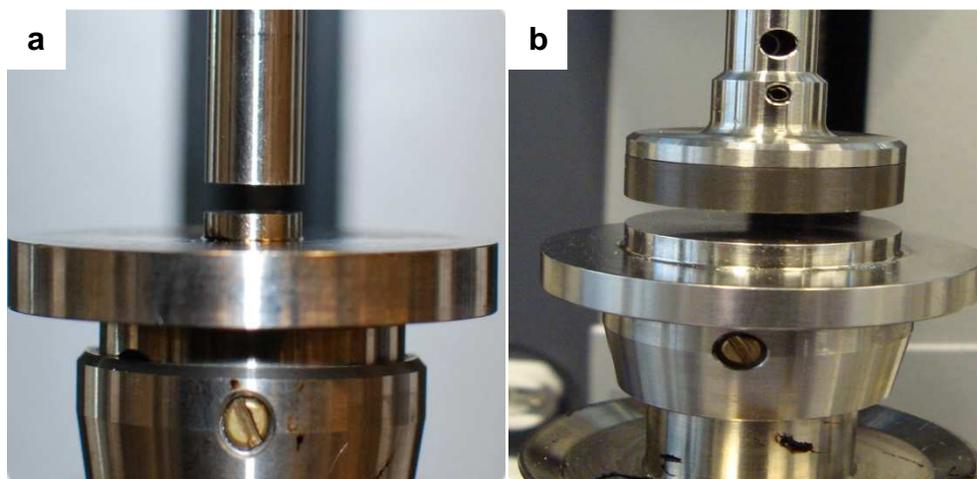


Imagen 17: Reómetro de corte dinámico, a) configuración de platos paralelos para probeta de 8mm de diámetro, b) configuración de platos paralelos para probeta de 25mm.

4.8 Control de la efectividad química en la reducción del daño oxidativo

Finalmente, para dar cumplimiento al objetivo específico N°2, “Evaluar químicamente la reducción del daño oxidativo”, se mide la ganancia de la fracción asfaltenos, la cual está directamente relacionada con el fenómeno de rigidización por envejecimiento del LA. El procedimiento seleccionado para cuantificar la fracción asfaltena corresponde al método de precipitación de asfaltenos en n-heptano, descrito en la Norma Chilena N°2034 del año 1999 (Nch2034-99, 1999). Este método consiste básicamente en disolver una muestra de LA en N-Heptano. El N-Heptano es un hidrocarburo saturado lineal de la familia de los alcanos cuya fórmula corresponde a C_7H_{16} . Este compuesto es utilizado como un disolvente totalmente apolar, que logra disolver los maltenos (hidrocarburos saturados, hidrocarburos aromáticos y resinas) dejando como precipitado los asfaltenos. La dilución del LA con un alcano ligero, tal como n-pentano, produce un crecimiento en la afinidad entre las resinas y los componentes del LA sin incluir a los

asfaltenos, lo que rompe el equilibrio del sistema. En consecuencia algunas resinas son removidas de la micela resina-asfalteno, dando lugar al fenómeno de agregación entre asfaltenos (Delgado 2006). El método original, consiste básicamente en adicionar a una muestra de LA n-heptano. Esta mezcla debe reflujarse para permitir la disolución de los compuestos saturados, aromáticos y resinas constituyentes del LA. Una vez finalizado este proceso, la mezcla se deja enfriar para posteriormente filtrar conservando los sólidos, los cuales antes de ser cuantificados deben pasar por un proceso de secado a 107°C durante 15 minutos. (ASTM D3279 - 07 Standard Test Method for n-Heptane Insolubles)

Este procedimiento debió ser modificado dado el contenido de fibra insoluble del Aox, por lo cual, al proceso inicial (precipitación de asfaltenos en n-heptano) que permitió cuantificar la fracción de asfaltenos + Aox, se agregó un precipitado secundario, utilizando tricloroetileno, que permitió contabilizar la fracción del Aox. Dado que los asfaltenos son solubles en tricloroetileno, solo quedan retenidos en el filtro los constituyentes del Aox, con lo cual por diferencia aritmética se puede contabilizar la fracción de asfaltenos.

4.9 Evaluación estadística

Los resultados presentados corresponden al promedio de 3 repeticiones. El análisis estadístico se realizó utilizando el software R, versión 2.11.1, aplicando las pruebas de: Bartlett para homogeneidad de varianzas, Shapiro-Wilk para normalidad de datos y Bonferroni para determinar diferencias significativas con un 95% de nivel de confianza.

5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRIMERA FASE EXPERIMENTAL (CSAOX)

Para facilitar el entendimiento de los resultados, en una primera etapa se realizará un análisis de los resultados obtenidos para las modificaciones con CsAox, que corresponde al preparado antioxidante concebido a partir de orujo proveniente de cepa Cabernet Sauvignon.

Posteriormente, se presentarán y discutirán los resultados observados en las muestras tratadas con ChLAox, correspondiente al preparado antioxidante proveniente del orujo de cepa Chardonnay fermentado con levadura.

Los resultados serán discutidos en el orden planteado para los objetivos específicos.

5.1 Caracterización del Preparado Antioxidante (CsAox).

Los resultados muestran que el CsAox posee una elevada capacidad antioxidante, lo que coincide con lo reportado por Moure et al, (2001). Cuando se analizó la capacidad antioxidante del CsAox, se observó un promedio de capacidad de absorbancia de radical oxígeno (ORAC) entre muestras de un mismo lote de $664 \pm 30.8 \mu\text{mol TE/g}$, con un coeficiente de variación (COV) de 4.6% (Figura 19). Para muestras de diferentes lotes, la capacidad de absorbancia de radical oxígeno promedio fue similar, ésta ascendió a $651 \pm 118.9 \mu\text{mol TE/g}$, sin embargo el COV aumentó alcanzando un valor de 18.3% (Figura 20).

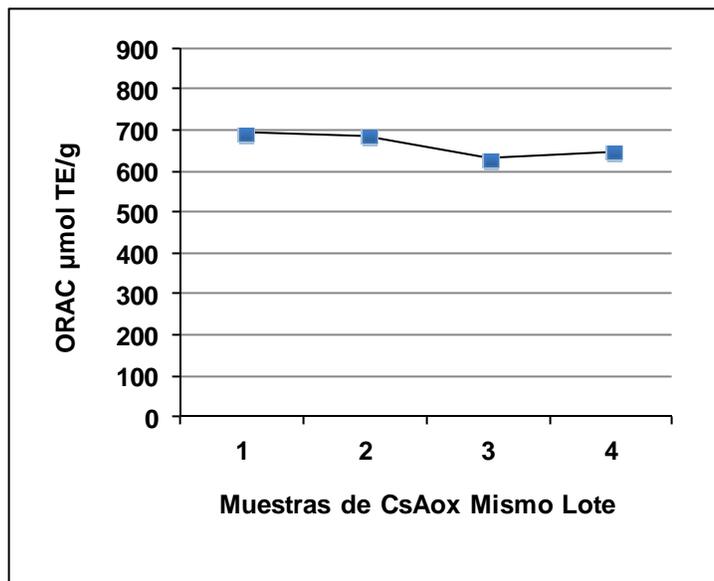


Figura 19: Capacidad antioxidante de muestras de CsAox provenientes de un mismo lote.

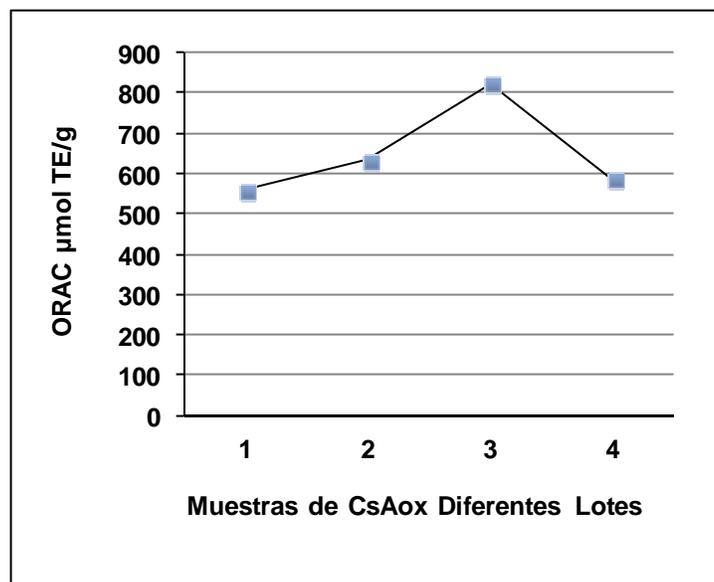


Figura 20: Capacidad antioxidante de muestras de CsAox provenientes de diferentes lotes.

Este aumento del COV se debe a la diferencia entre la proporción de pepas y piel de cada lote. Para comprobar lo anterior, se analizó por separado el aporte de capacidad antioxidante de la piel y las pepas contenidas en el orujo. El procedimiento consistió en una vez seca la materia prima (orujo), separar las pepas de la piel, y someter ambos materiales por separado (piel y pepas) al mismo proceso de molienda y tamizado a través del cual se obtiene el polvo bajo malla ASTM N°100 que constituye el preparado antioxidante. De esta forma se obtuvo un $CsAox_{(piel)}$ y un $CsAox_{(pepas)}$. Tras esta experiencia, pudo observarse que el contenido de pepas de la muestra total representa el 52,95% en peso de materia seca (Tabla 7). Estos resultados concuerdan con los reportados por Maier et al (2009), quienes observaron que las pepas de orujos de uva de diferentes cultivares representan entre el 38% y 52% del total de la muestra.

Por otra parte, los resultados mostraron que la capacidad antioxidante de las pepas (ORAC 1.016,59 μ molesTE/gr) es 2,3 veces mayor que la capacidad antioxidante de la piel, por lo que una pequeña variación en la proporción de pepas en la muestra puede modificar en forma importante la capacidad antioxidante final del $CsAox$.

Tabla 7: Reconstrucción capacidad antioxidante de $CsAox$ a partir de resultados diferenciados: piel-pepas

	Capacidad Antioxidante (ORAC μ molTE/g)	% en peso de materia seca	Contribución Cap. Antioxidante (ORAC μ molTE/g)
<i>CsAox(Piel)</i>	440,7	47,05%	207,35
<i>CsAox(Pepas)</i>	1016,59	52,95%	538,28
<i>CsAox(Piel y Pepas)</i>			745,63

Respecto del tiempo de secado en horno a 40°C, para obtener humedades bajo el 5% se observó que se requiere entre 9 a 11 días. Esto dio como resultado un porcentaje de humedad promedio de 3,2% \pm 0,65, con un COV de 20,32%. Se observó además que aumentar el tiempo de secado no influye significativamente

en la capacidad antioxidante del preparado antioxidante. El promedio observado de la capacidad antioxidante de las muestras para un rango de tiempo de secado comprendido entre 8 y 27 días fue de $ORAC\ 626 \pm 99.5\ \mu\text{mol TE/gr}$, con un COV de 15.9%, (Figura 21).

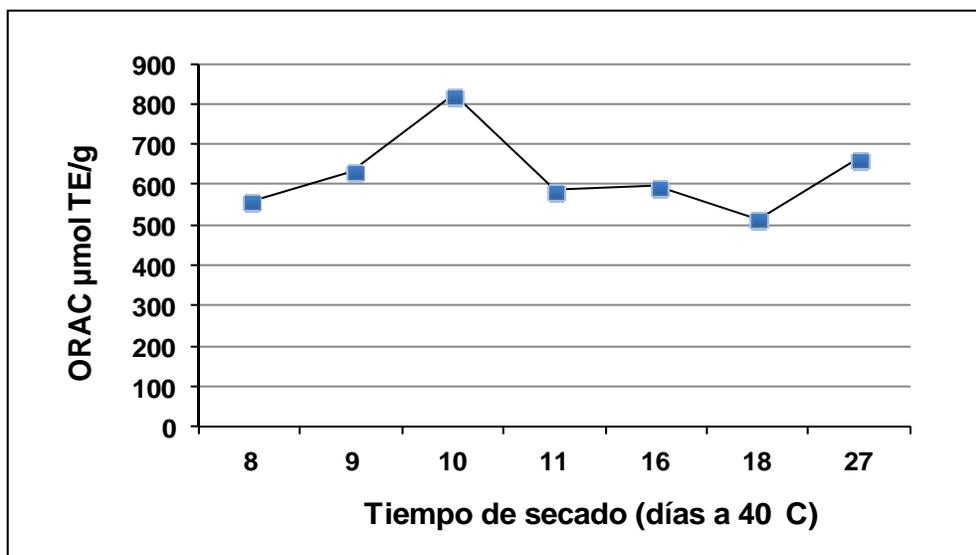


Figura 21: Capacidad antioxidante versus tiempo de secado para muestras de CsAox.

5.2 Evaluación de las Propiedades Físicas del LA a Alta y Baja Temperatura para Muestras Tratadas con CsAox.

En esta sección se presentarán los resultados obtenidos al evaluar la Viscosidad Rotacional a 60°C como representativa de las propiedades físicas del LA a temperatura alta de pavimento, y los resultados del ensayo de punto Fraass, como representativo de las propiedades físicas del LA a baja temperatura. Para cada método se presentarán los resultados de la evolución de estas propiedades al analizar los intervalos de envejecimiento entre tratamientos de envejecimiento estandarizados, lo que denominamos “acelerado”, que comprende los estados Original o sin envejecer, residuo RTFOT, representativo del envejecimiento de

corto plazo y residuo PAV, representativo de un pavimento con entre 5 y 10 años de servicio.

Los resultados de viscosidad se presentarán entonces en términos de Índice de Envejecimiento Relativo (IER), de acuerdo a lo expuesto en el punto 4.6.1, en la Ecuación (1). Los IER presentados corresponden al envejecimiento alcanzado en el intervalo evaluado, es decir, lo que se observa cuando por ejemplo una muestra pasa de estado original a post envejecimiento de corto plazo (Original-RTFO). Adicionalmente, se presentarán los resultados obtenidos para las propiedades físicas post tratamiento de envejecimiento “no acelerado”, en forma de película delgada, en horno a 60°C durante 2, 4 y 6 meses, siguiendo la misma lógica de presentación en forma de IER para intervalos de envejecimiento.

5.2.1 Resultados propiedades físicas a alta temperatura de muestras tratadas con CsAox (Viscosidad Rotacional a 60°C):

- a) Resultados para tratamiento de envejecimiento estandarizado de corto y largo plazo para muestras tratadas con CsAox

Los resultados muestran que la adición de CsAox logra reducir significativamente ($p < 0,05$) la rigidización por envejecimiento del LA. La adición de un 20% de CsAox presenta una reducción en el Índice de Envejecimiento Relativo (IER) post tratamiento de envejecimiento de corto plazo (RTFOT) de 22.76% respecto de la muestra control, las muestras con 10% y 5% de adición también muestran una reducción del endurecimiento por envejecimiento que alcanzan valores de 14,71% y 6,62% respectivamente (Figura 22).

Al analizar los intervalos de envejecimiento incluyendo el tratamiento de envejecimiento de largo plazo (PAV) se vuelve a evidenciar que las muestras con adición de CsAox reducen la rigidización por envejecimiento. La muestra con adición de un 20% de CsAox presenta una reducción del IER alrededor de un 19%, en este caso, similar al efecto que causa la adición de un 10% de CsAox, por

lo que aun cuando se observan diferencias significativas respecto de las muestras control (Cs0% y Eq20%), se observa que el efecto de un 10 y un 20% de adición de CsAox es similar (Figura 22).

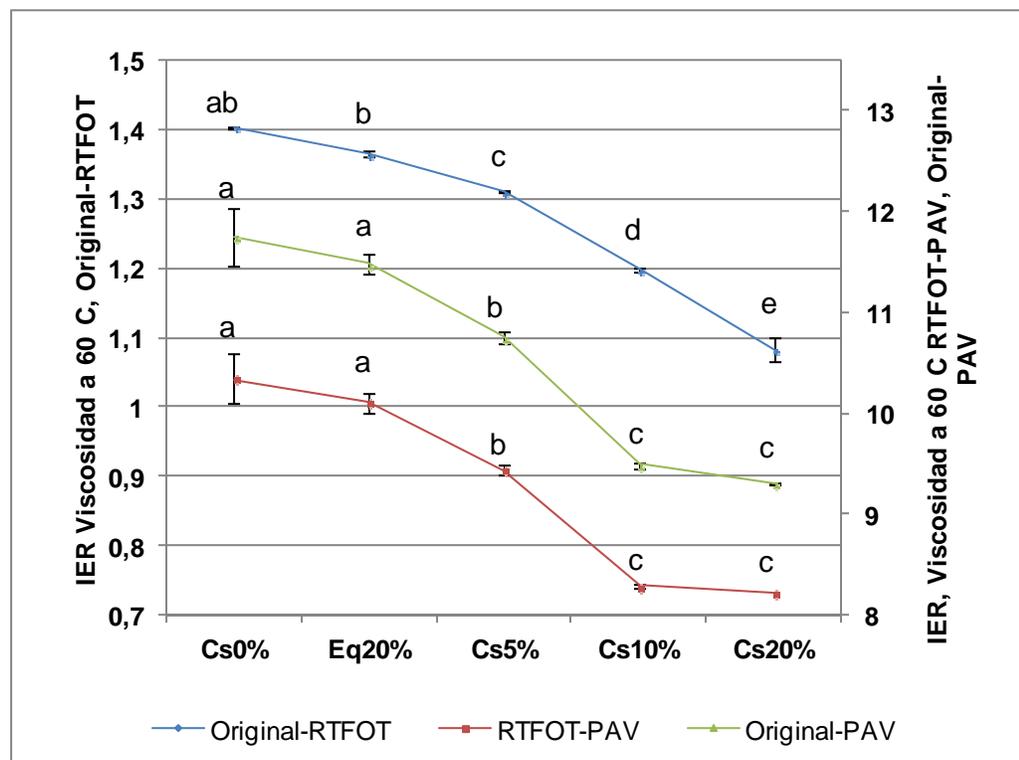


Figura 22: Cambios en la viscosidad para muestras tratadas con CsAox sometidas a tratamientos de envejecimiento acelerado de corto (RTFOT) y largo plazo (PAV).

(*)Diferentes letras implican diferencias significativas para un nivel de confianza de un 95%, ($p < 0,05$), IER: $(\eta_{\text{envejecimiento1}} - \eta_{\text{envejecimiento0}}) / \eta_{\text{original}}$

Los resultados obtenidos concuerdan con los reportados por Bishara et al (2006), quienes reportaran que la adición de Lignina como modificador antioxidante; un polifenol natural, en este caso extraído de la madera; logro reducir el IER, entre un 15% y un 54% post tratamiento de envejecimiento de corto plazo (RTFOT). En este caso, las muestras evaluadas contenían 2%, 4%, 7% y 10% de adición de

preparado antioxidante a partir de lignina extraída de madera y se obtuvo el IER evaluando la viscosidad a 25°C. Los porcentajes de reducción de IER observados por Bishara et al, 2006 (15%-54%) son mayores que los observados en este estudio (7%-23%). Lo anterior puede explicarse por las diferencias propias de los preparados antioxidantes y además por las temperaturas a las cuales se realizaron los ensayos (25°C versus 60°C), puesto que los cambios en la rigidez son más evidentes a menor temperatura.

Adicionalmente se puede observar que tanto post envejecimiento de corto como largo plazo, ambas muestras control (Cs0% y Eq20%) alcanzaron para todos los intervalos analizados IRE similares entre si y significativamente mayores que las muestras con adición de CsAox (Figura 22). Esto demuestra que la reducción en la viscosidad de las muestras tratadas con CsAox se debe al efecto antioxidante de CsAox y no a un efecto dilutor producto del contenido de aceite del CsAox.

b) Resultados tratamientos de envejecimiento a 60°C en película delgada para muestras tratadas con CsAox

Para los tratamientos de envejecimiento no acelerado se observa inicialmente un beneficio similar para todas las muestras tratadas, es decir, para el intervalo Original - post 2 meses de envejecimiento, se observa una reducción en el IRE de entre un 19% y un 23% con respecto a la muestra control, (Figura 23). Experiencias similares fueron realizadas por Huang et al, (2002), cuyo equipo de investigación evaluó los efectos en la oxidación de ligantes asfálticos con adición de filler en dos tipos de LA, analizando la evolución tras horas de envejecimiento en cámara de envejecimiento a presión (PAV) a 60°C. En este caso, las muestras tratadas con filler aumentaron su IER respecto de la muestra control en alrededor de 38% para períodos similares a los evaluados en esta investigación (800 hrs). Al analizar el intervalo entre estado Original y post 4 meses de envejecimiento (Figura 23), se observa que la muestra Cs20% comienza a disminuir su beneficio,

aun cuando todavía presenta una reducción en el IER (10%), esta es menor que la acusada por las muestras con 5% y 10% de adición de CsAox (14,1% y 16,2% respectivamente). Por último tras 6 meses de envejecimiento (Figura 23), la muestra Cs20% no evidencia mejoras respecto de la muestra control. La muestra Cs5% comienza disminuir su beneficio siendo la muestra con un 10% de adición de CsAox la que mantiene su beneficio, presentando una reducción en el IRE de un 16%. En este caso, es probable que estemos en presencia de una competencia entre el efecto antioxidante del CsAox, que disminuye el incremento de viscosidad entre estados de envejecimiento, y el efecto filler del CsAox, caracterizado por la capacidad de las partículas del CsAox de adsorción multicapa de componentes del LA (Petersen et al, 1987), los cuales corresponden fundamentalmente a componentes oleicos. Este efecto produce un incremento de viscosidad, lo que se contrapone al efecto antioxidante que tiende a reducir la rigidización por envejecimiento. Un estudio hecho con cepas chilenas demostró que el contenido de Fibra Dietaria Insoluble (FDI): celulosa, hemicelulosa y lignina (Zuñiga, 2005; García et al, 2008), presente en orujo de uva es de 67- 69% para Cabernet Sauvignon (Zuñiga, 2005), esto coincide con los resultados de Llobera y Cañellas (2006), quienes determinaron que el contenido de FDI = $67,3 \pm 2,12\%$ para cepa tinta (Manto Negro). En este caso, dichos componentes podrían absorber parte de los componentes oleicos imponiéndole al CsAox un comportamiento tipo filler cuyo efecto redundaría en el aumento de viscosidad del material. De esta forma, en las muestras con menor cantidad de adición de CsAox, la proporción de preparado antioxidante adicionado al LA podría ser insuficiente para controlar en el tiempo el proceso oxidativo, por otra parte, para una proporción elevada de CsAox (20%), podría estar primando el efecto filler ya que las partículas constituyentes del preparado antioxidante tienen tiempo suficiente para absorber fracciones livianas, lo que finalmente se traduce en una disminución del beneficio. Este efecto no es posible evidenciarlo en los ensayos de envejecimiento acelerado, probablemente porque en el tratamiento de envejecimiento no acelerado se tiene tiempo suficiente

como para que al mantener la muestra sometida a alta temperatura se logre volatilizar una mayor cantidad de componentes oleicos, y por otra parte mantener disponibles y con mayor movilidad estos componentes facilitando la adsorción por parte de las partículas de CsAox de éstos mismos.

Finalmente, cabe destacar que en el caso de este estudio, nuevamente un 10% de adición de CsAox muestra beneficios sostenidos y significativos en términos de la disminución del IER post 6 meses de envejecimiento alcanzando un 16% de reducción respecto de la muestra control (Figura 23).

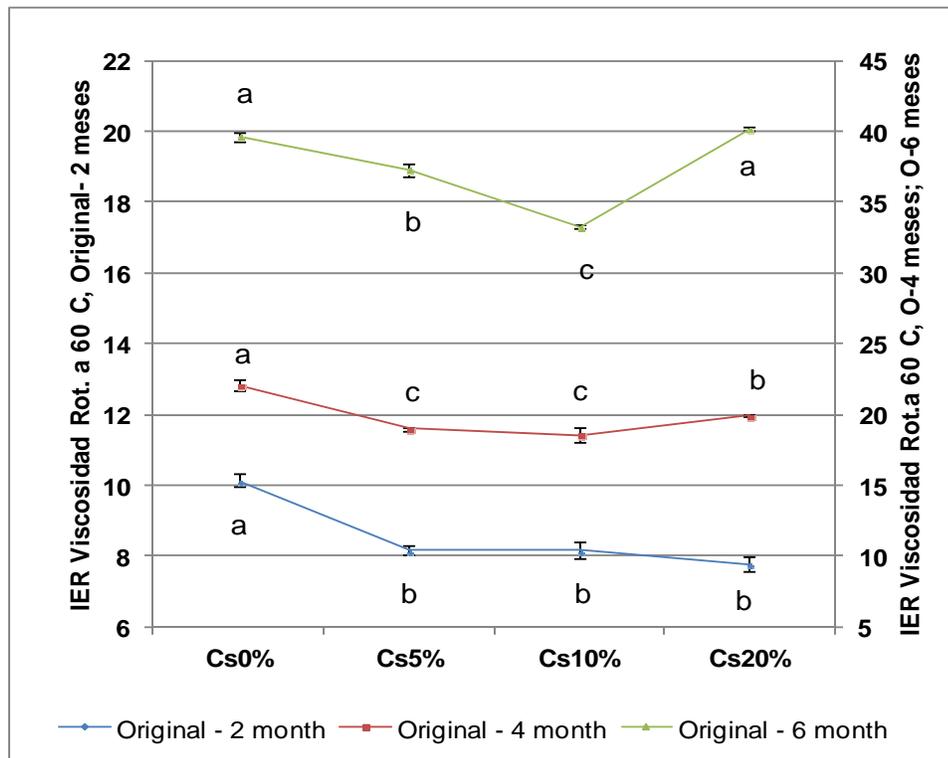


Figura 23: Cambios en la viscosidad para probetas sometidas a tratamientos de envejecimiento a 60°C en película delgada para muestras tratadas con CsAox. IER Original-2 meses, Original-4 meses, Original-6 meses.

(*) Diferentes letras implican diferencias significativas para un nivel de confianza de un 95%, ($p < 0,05$), IER: $(\eta_{envejecimiento1} - \eta_{envejecimiento0}) / \eta_{original}$.

5.2.2 Resultados propiedades físicas a baja temperatura (Punto de Fragilidad Fraass).

El Punto de Fragilidad Fraass marca la temperatura a la cual el LA comienza a comportarse como un sólido frágil. Thenoux et al, (1985), demostraron que la temperatura Fraass es más baja a la última temperatura de transición del LA, lo que indica que el material, a temperatura Fraass alcanza su máximo Módulo de Rigidez y su máximo estado de fragilidad. A medida que el LA envejece, éste se rigidiza, por lo cual la temperatura de Punto de Fragilidad Fraass comienza a elevarse, aumentando la temperatura a la cual el LA se comporta como un material frágil susceptible a agrietarse. Bajo esta perspectiva, aquel LA que mantenga su temperatura de Punto de Fragilidad Fraass más baja post estados de envejecimiento, será un LA menos susceptible a agrietamiento frágil.

- a) Resultados propiedades físicas a baja temperatura para tratamientos de envejecimiento estandarizado de corto y largo plazo en muestras tratadas con CsAox.

Los resultados obtenidos para las muestras tratadas con CsAox se resumen en la Figura 24. Allí se observa un claro efecto de la adición de CsAox en diferentes proporciones para diferentes estados de envejecimiento (RTFOT y PAV). La incorporación de CsAox reduce el Punto de Fragilidad Fraass, siendo el efecto particularmente notorio después del envejecimiento de largo plazo (RTFOT + PAV) para los tres contenidos de CsAox.

El efecto en estado original resulta un poco errático para su análisis (Figura 24), ya que se observa un efecto de relajación en la muestra Cs20% la cual presenta una disminución del Punto de Fragilidad Fraass post tratamiento de envejecimiento de corto plazo, sin embargo, esto puede deberse a que los resultados de ensayo Fraass resultan más erráticos en muestras originales (sin envejecer) dado que el comportamiento viscoelástico a carga lenta puede seguir presente dentro del rango de deformaciones de ruptura del ensayo Fraass (Thenoux et al, 1985). Por otra

parte, si bien es importante tener en cuenta este fenómeno, no se debe perder de vista que lo que se está estudiando es el efecto de la adición del preparado antioxidante en las propiedades físicas del LA post tratamientos de envejecimiento, donde los resultados si resultan coherentes con lo esperado, es así como los resultados obtenidos después de RTFOT (envejecimiento de corto plazo) son más consistentes, observándose el efecto positivo de la adición de CsAox, siendo mayor el efecto para el contenido de 20%.

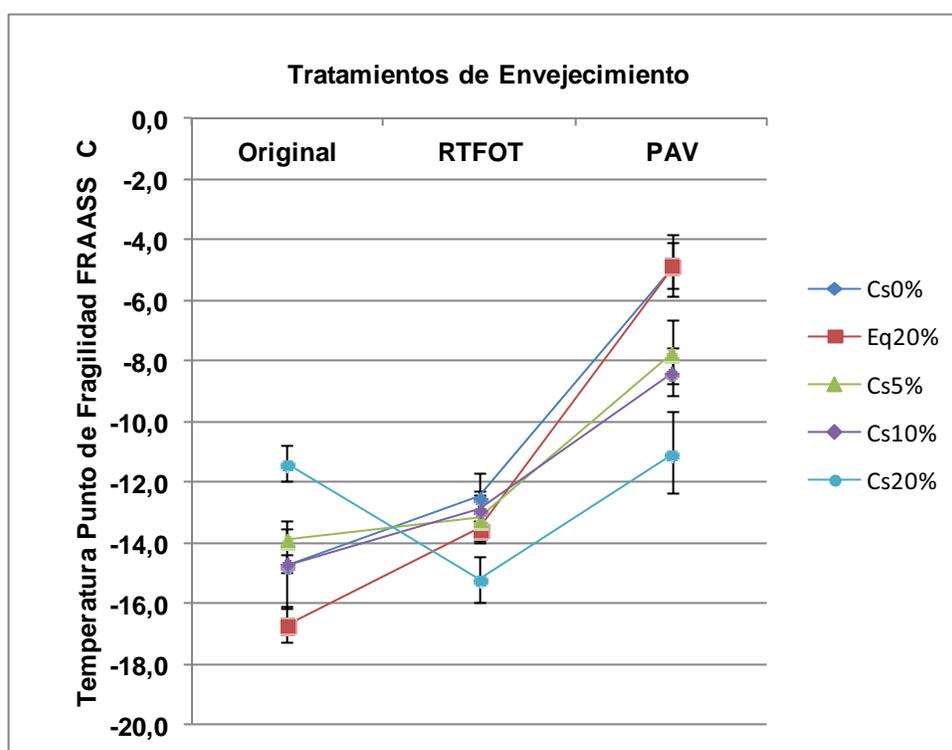


Figura 24: Evolución temperatura Punto Fraass (°C) en muestras tratadas con CsAox sometidas a tratamientos de envejecimiento estandarizado de corto y largo plazo.

Aunque es importante controlar el envejecimiento de corto plazo, es el efecto de largo plazo de envejecimiento es el que torna al LA frágil y susceptible al agrietamiento por carga, deformación o temperatura. En este caso, los resultados obtenidos después de RTOFT y PAV (envejecimiento de largo plazo) también son

consistentes. Para el envejecimiento de largo plazo se observa que las muestras tratadas con CsAox redujeron significativamente el incremento de su temperatura de punto Fraass. Aun cuando la muestra con un 20% de adición evidencia el menor incremento de temperatura Fraass, las muestras Cs5% y Cs10% evidencian valores similares de Punto de Fragilidad Fraass entre sí (alrededor -8°C) y significativamente menores que los observados en las muestras control (Cs0% y Eq20%: -4°C). Sin considerar el efecto errático que mostraron las muestras en estado original, se concluye que a mayor contenido de CsAox, menor es el efecto en el largo plazo en la fragilidad del ligante a bajas temperaturas.

- b) Resultados propiedades físicas a baja temperatura para tratamientos de envejecimiento en película delgada a 60°C durante 2, 4 y 6 meses en muestras tratadas con CsAox.

Al analizar el comportamiento a baja temperatura del ligante asfáltico entre estados de envejecimiento no acelerado se observa que todas las muestras con adición de CsAox logran mantener su Punto de Fragilidad por debajo de la muestra control durante todos los intervalos analizados (Figura 25). La muestra con 20% de adición de CsAox es la muestra que presenta los mayores beneficios disminuyendo en 5°C el Punto de Fragilidad Fraass post 2 meses de envejecimiento, diferencia que se estrecha a 2°C post 4 meses de envejecimiento y se mantiene hasta los 6 meses de estudio. La muestra con un 10% de adición de CsAox, en estado original presenta un Punto Fraass exactamente igual a la muestra control, sin embargo, tras dos meses de envejecimiento, la diferencia entre puntos de fragilidad supera los 3°C , esta diferencia post 4 meses de envejecimiento alcanza 1°C , diferencia que se mantiene tras 6 meses de envejecimiento. Por otra parte, la muestra con 5% de adición de CsAox, desarrolla un incremento de temperatura de punto Fraass similar a la muestra con 10% de adición, sin embargo, sus beneficios en términos de reducción de Punto de Fragilidad Fraass son

menores, presentando reducciones de 2,8°C, 0,7°C y 0,3°C tras 2, 4 y 6 meses de envejecimiento.

Como se observa en la Figura 25, aparentemente la adición de CsAox post 2 meses de tratamiento de envejecimiento logra desarrollar una curva de incremento de Punto de Fragilidad similar a la muestra control, sin embargo siempre por debajo de esta, lo que daría cuenta de un beneficio sostenido en el tiempo.

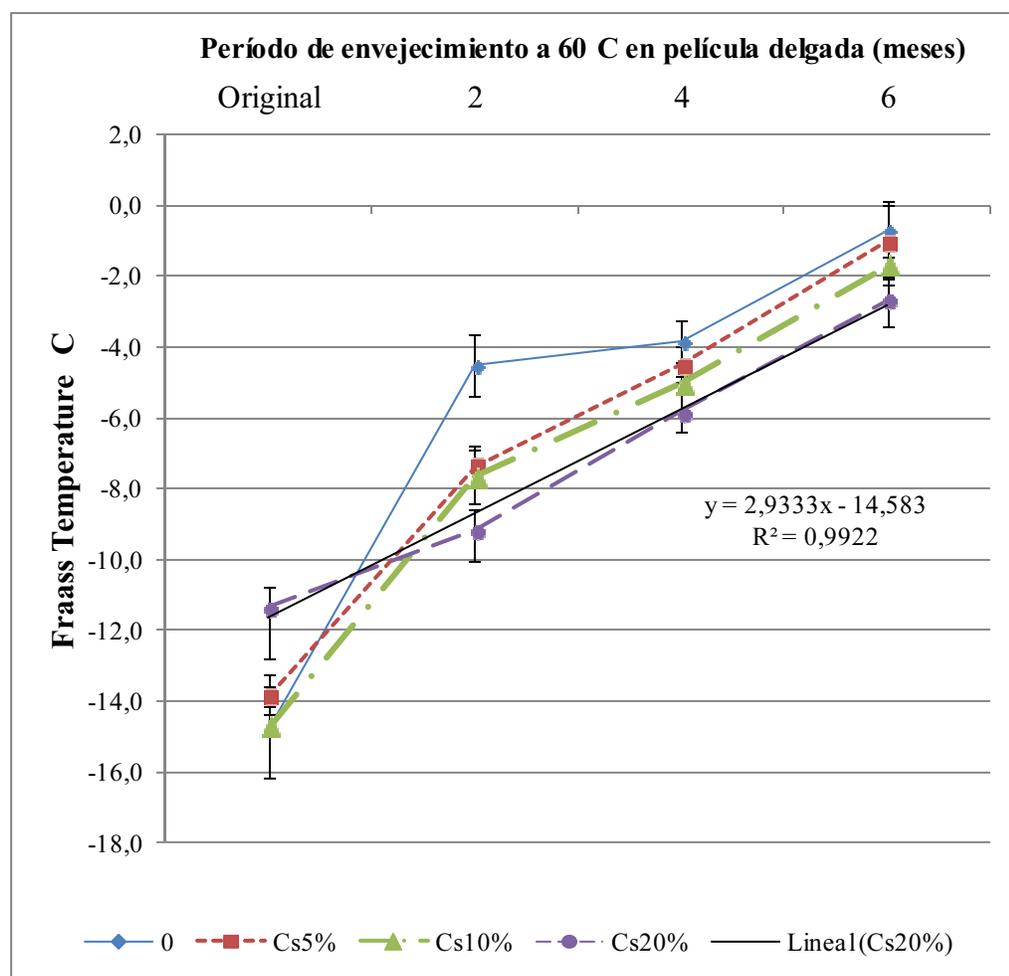


Figura 25: Evolución temperatura Punto Fraass (°C) para tratamientos de envejecimiento en película delgada a 60°C durante 2, 4 y 6 meses en muestras tratadas con CsAox

Finalmente, podemos observar que en el caso del envejecimiento no acelerado, la tendencia es similar a la observada post tratamientos de envejecimiento acelerado de corto y largo plazo, es decir, la muestra que presenta los mayores beneficios en términos de mantener la temperatura de fragilidad más baja corresponde a la adición de un 20% de CsAox. La muestra con un 10% de adición logra mejoras significativas en todos los tramos analizados y la muestra con 5% de adición tiende a perder su beneficio al final del período de 6 meses de estudio, sin embargo al analizar los resultados tras 2, 4 y 6 meses (Figura 25), se observa que al igual que post envejecimiento de corto y largo plazo (Figura 24), los resultados son consistentes y las tres muestras evolucionan siguiendo una curva similar.

5.3 Resultados propiedades químicas para muestras tratadas con CsAox (Contenido de Asfaltenos)

El endurecimiento del LA está relacionado con cambios en su estructura molecular asociadas a reacciones de oxidación. Producto de estas reacciones se generan compuestos polares que luego de procesos de polimerización generan una mayor proporción de partículas de mayor peso y tamaño molecular (asfaltenos) cuya consecuencia son cambios reológicos como la rigidización del material (Petersen, 1984; Thenoux, 1987; Bearsly et al, 2004, entre otros).

Debido a lo anterior, cuantificar la ganancia de la fracción asfaltina es una medida relativa de la susceptibilidad de envejecimiento del LA, sin embargo, no explica necesariamente el proceso químico que conlleva a la fragilidad del ligante. En adelante se presentará entonces la evolución del contenido de asfaltenos en muestras sometidas a tratamientos de envejecimiento estandarizado de corto y largo plazo y post tratamiento de envejecimiento en película delgada a 60°C durante 2, 4 y 6 meses. Los resultados serán presentados en términos de Índice de Envejecimiento Relativo (IER) al igual que en el caso de los resultados de las pruebas de viscosidad rotacional a 60°C, de acuerdo a la Ecuación(1).

5.3.1 Efectos en las propiedades químicas para muestras tratadas con CsAox post tratamientos de envejecimiento estandarizado de corto y largo plazo.

Al analizar los efectos de la adición de CsAox post tratamientos de envejecimiento acelerado de corto y largo plazo, pudo observarse que para todos los intervalos de envejecimiento el Índice de Envejecimiento Relativo (IER) fue mayor para las muestras control (Cs0% y Eq20%), observándose un comportamiento similar entre ambas (Figura 26).

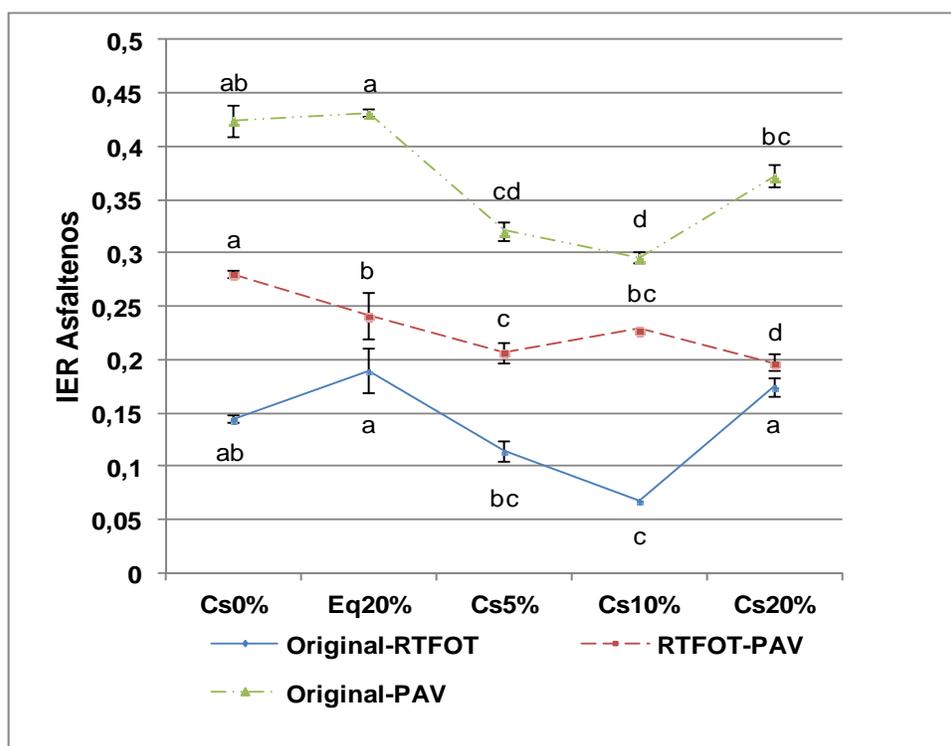


Figura 26: Evolución del contenido de asfaltenos entre intervalos de envejecimiento estandarizado de corto y largo plazo para muestras tratadas con CsAox.

(*)Diferentes letras implican diferencias significativas para un nivel de confianza de un 95%, ($p < 0,05$), IER: $(\%A_{envejecimiento} - \%A_{envejecimiento0}) / \%A_{original}$

Por otra parte, la muestra que presenta el menor incremento de IER corresponde a la muestra Cs10%, disminuyendo la ganancia relativa de asfaltenos en un 53% y un 30% post tratamientos de envejecimiento de corto y largo plazo respectivamente comparado con las muestras control (Figura 26). La muestra Cs20%, no logra los valores más bajos de incremento de la fracción asfaltena, lo que hubiese sido esperable dados los resultados observados en las propiedades físicas tanto a alta como a baja temperatura (Figura 22 y Figura 24). Esto puede deberse al elevado contenido de fibra dietaria insoluble (FDI) del CsAox, que alcanza valores cercanos al 67% de acuerdo a lo reportado por Zúñiga (2005), el cual puede estar interfiriendo en la interpretación de los resultados, por lo que consideramos recomendable complementar estas observaciones a través de la cuantificación de incrementos de compuestos oxidados utilizando otras técnicas.

5.3.2 Efectos en las propiedades químicas post tratamientos de envejecimiento en película delgada a 60°C para muestras tratadas con CsAox.

Tras el tratamiento de envejecimiento no acelerado, los resultados se confirman, es decir, se observa la misma tendencia evidenciada post tratamientos de envejecimiento estandarizado de corto y largo plazo.

Las muestras con 5% y 10% de adición presentan un beneficio sostenido en el tiempo siendo la muestra con 10% de adición la que logra reducir en mayores porcentajes el IRE, alcanzando porcentajes de reducción de 19,4%, 23,8% y 14,6% para los períodos O-2 meses, O-4 meses y O-6 meses respectivamente.

La muestra Cs5% termina el período evaluado con una reducción en el IRE de un 7,1%. La muestra con 20% de adición en tanto, al igual que post tratamientos de envejecimiento acelerado, no presenta mejoras comportándose en forma similar a la muestra control e incluso evidenciando una ganancia en el contenido de la fracción asfaltena.

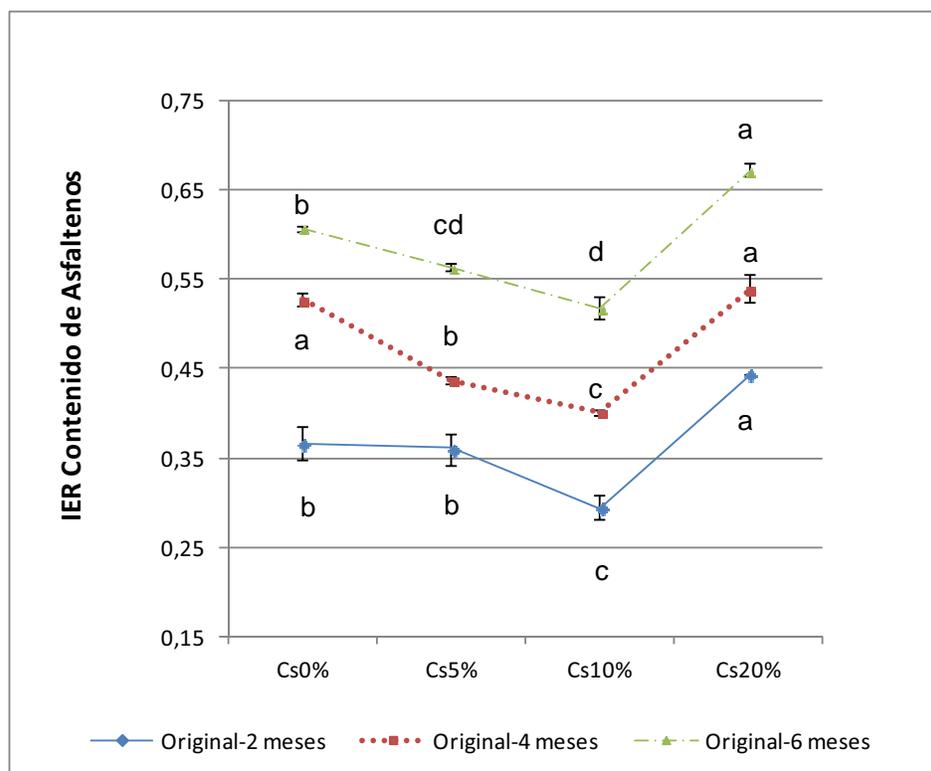


Figura 27: Evolución del contenido de asfaltenos para tratamiento de envejecimiento en película delgada a 60°C durante 2,4 y 6 meses para muestras tratadas con CsAox.

(*)Diferentes letras implican diferencias significativas para un nivel de confianza de un 95%, ($p < 0,05$), IER: $(\%A_{\text{envejecimiento}} - \%A_{\text{envejecimiento0}}) / \%A_{\text{original}}$

5.4 Conclusiones Preliminares Respecto de la Adición de CsAox

Habiendo analizado las propiedades físicas a baja y alta temperatura, así como los efectos de la adición de CsAox en las propiedades químicas a través de la evolución del contenido de asfaltenos podemos concluir lo siguiente:

Con respecto al preparado antioxidante CsAox, se puede concluir que éste tiene una elevada capacidad antioxidante (ORAC 650,91 $\mu\text{mTE}/\text{gr}$), la cual presenta variabilidades entre lotes que alcanzan un COV de 18,27% debido a la diferencia

en la proporción de pepas que contiene el orujo, pues estas aportan 2,3 veces la capacidad antioxidante que aporta la piel. En este sentido sería recomendable verificar la factibilidad económica de separar las pepas del resto del residuo para optimizar la capacidad antioxidante del preparado, sin embargo, es importante considerar que uno de los objetivos de esta investigación es encontrar un uso para el total del residuo de la industria enológica.

Por otra parte, pudo observarse que el orujo, no ve afectada su capacidad antioxidante durante el proceso de secado. En esta investigación se monitoreó la evolución de la capacidad antioxidante durante 27 días, observando que esta no se ve afectada significativamente.

Respecto de la forma de obtención del preparado antioxidante, se optó por simplificar el proceso previendo generar una alternativa económicamente factible, objetivo que se considera cumplido en términos de la simpleza del proceso y la estabilidad de la materia prima en condiciones de almacenamiento.

Respecto a los efectos de la adición de CsAox en las propiedades físicas del ligante asfáltico, pudo observarse que el preparado antioxidante logra reducir la rigidización por envejecimiento tanto a alta como a baja temperatura en todos los estados de envejecimiento estudiados.

Se encontraron diferencias al analizar los tratamientos de envejecimiento acelerado y no acelerado, observando que tras 6 meses de envejecimiento, elevadas cantidades de antioxidante redundan en una pérdida aparente del beneficio, debido probablemente a la absorción de componentes oléicos del LA por parte de las partículas que forman el preparado antioxidante, lo que se traduciría en una contribución a la rigidización del material disminuyendo el beneficio en términos de reducción del daño oxidativo. Lo anterior puede indicar que con el transcurso del tiempo, el preparado antioxidante comienza a desempeñarse como filler. Por otra parte, a bajas temperaturas, la muestra con un

20% de adición de CsAox, también mostró una relajación aparente post tratamiento de envejecimiento estandarizado de corto plazo, sin embargo este efecto pudiese deberse a problemas de interpretación como se discutiera, ya que en estado original, los resultados de la prueba Fraass pueden resultar erráticos en su interpretación debido a que un asfalto sin envejecer a baja temperatura aun puede mostrar un comportamiento viscoelástico. En consecuencia consideramos recomendable verificar si estas singularidades se confirman al evaluar las propiedades reológicas de las muestras tratadas post tratamientos de envejecimiento de corto y largo plazo. La muestra con un 10% de adición de CsAox presentó beneficios para todos los estados de envejecimiento analizados tanto a alta como a baja temperatura, logrando reducir el IER en las propiedades físicas a alta temperatura en 14,71% y 19,88% post tratamiento de envejecimiento de corto y largo plazo y en 16% post 6 meses de envejecimiento no acelerado. La muestra con 10% de adición logra también mantener 3,5°C más bajo el Punto de Fragilidad post tratamiento estandarizado de envejecimiento de largo plazo y de 1°C post 6 meses de envejecimiento en película delgada a 60°C. La muestra con un 5% de adición, mostró beneficios que tienden a desaparecer en el largo plazo, por lo que se considera pudiese no ser una proporción suficiente para controlar el daño oxidativo y sus efectos en las propiedades del LA.

Respecto del contenido de asfaltenos, se observa nuevamente que la muestra con 10% de adición logra beneficios importantes en términos de la reducción del IRE reduciéndolo en 53% y 30% post tratamientos de envejecimiento estandarizado de corto y largo plazo respectivamente y 14,6% post 6 meses de tratamiento de envejecimiento en película delgada a 60°C.

Finalmente, en esta primera fase de investigación puede concluirse que la muestra con un 10% de adición logra reducir los efectos del daño oxidativo, reduciendo los niveles de rigidización del material, tanto a baja como a alta temperatura post todos los tratamientos de envejecimiento llevados a cabo en este estudio.

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRIMERA FASE EXPERIMENTAL CHLAOX.

Continuando con la primera fase experimental, en esta sección se discutirán los resultados obtenidos al adicionar preparado antioxidante proveniente de cepa Chardonnay, a cuyo proceso productivo se le adicionara el proceso fermentativo descrito en el punto 4.2.1, letra b) punto i) con el objeto de reducir el contenido de azúcar que posee el residuo.

6.1 Caracterización del Preparado Antioxidante (ChLAox).

El preparado antioxidante proveniente de orujo cepa Chardonnay post proceso fermentativo (ChLAox) presenta una elevada capacidad antioxidante, alcanzando un valor promedio de ORAC 1285,72 $\mu\text{m TE/gr}$ con un COV de 9,56% para muestras con 7 - 8 días de secado (Figura 28).

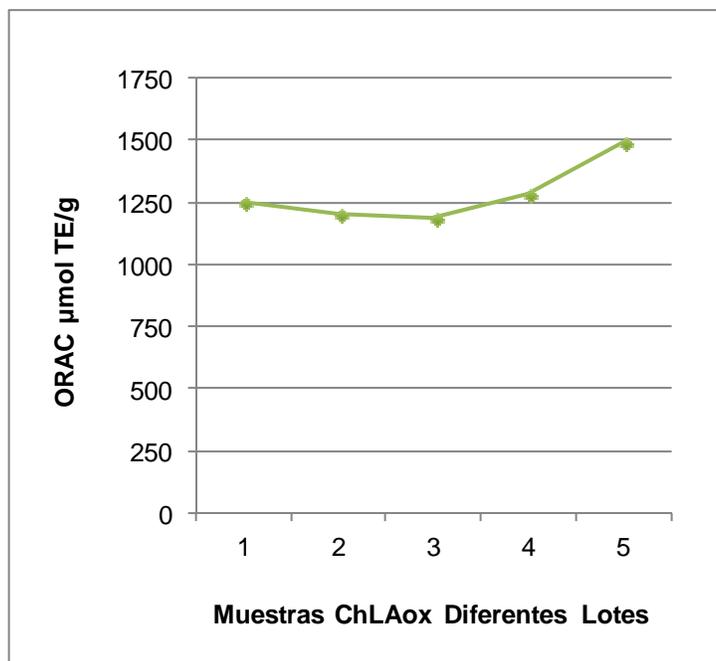


Figura 28: Capacidad antioxidante de muestras de ChLAox provenientes de diferentes lotes.

Esta capacidad antioxidante es aproximadamente el doble de la capacidad antioxidante del preparado proveniente de orujo Cabernet Sauvignon (CsAox). Este aumento sustancial en la capacidad antioxidante del ChLAox puede deberse a la adición de levadura, lo que puede deducirse al observar la fuerte ganancia que presenta la muestra cuando se adiciona levadura durante el proceso fermentativo (Figura 12).

Para contrastar lo anterior, se preparó antioxidante a partir de cepa Chardonnay sin proceso fermentativo. En este caso, la capacidad antioxidante promedio alcanzó un valor de ORAC 653 $\mu\text{m TE/gr}$ con un COV de 3,34% (Figura 30), similar a lo observado en el CsAox (ORAC 651 $\mu\text{m TE/gr}$). Estos resultados confirman el hecho de que la adición de levadura durante el proceso fermentativo al que es sometido el orujo de cepa Chardonnay produce un aumento significativo en la capacidad antioxidante del ChLAox.

Respecto de la estabilidad de la capacidad antioxidante del ChLAox, podemos observar que post 10 días de secado, el ChLAox comienza a perder capacidad antioxidante (Figura 29) hasta alcanzar valores similares a los observados en ChAox (Preparado antioxidante a partir de orujo cepa Chardonnay sin proceso fermentativo) Figura 30. Por otra parte, puede observarse que el ChAox, no ve afectada su capacidad antioxidante durante el período de observación que alcanzó 17 días (Figura 30), lo que coincide con lo observado en el caso del CsAox, el cual tras 27 días de observación no presentó cambios significativos en su capacidad antioxidante (Figura 21).

De lo anterior podemos concluir que la elevada capacidad antioxidante que presenta el ChLAox es consecuencia del aporte de la levadura. Sin embargo, este beneficio en capacidad antioxidante, no es estable en el tiempo y disminuye quedando como remanente la capacidad antioxidante propia del orujo la cual es similar a la observada en el CsAox.

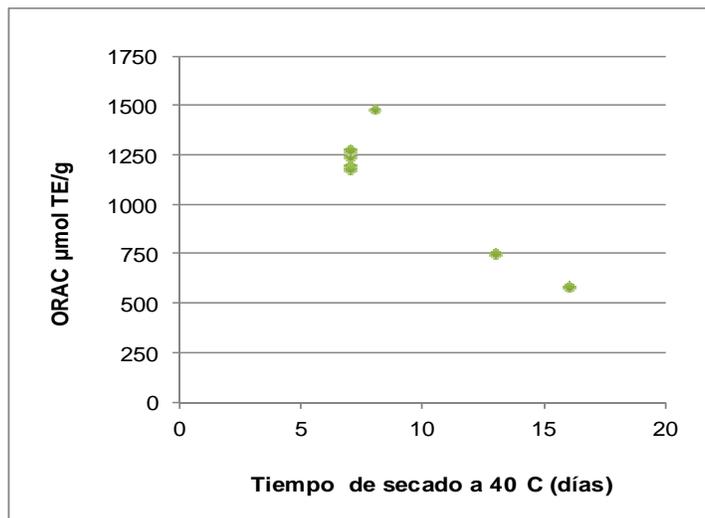


Figura 29: Capacidad antioxidante versus tiempo de secado para muestras de ChLAox

El porcentaje de humedad promedio del ChLAox fue de 4,50% con un COV de 19,15% para 7 - 8 días de secado a 40°C, período en el cual se obtienen los mayores valores de capacidad antioxidante.

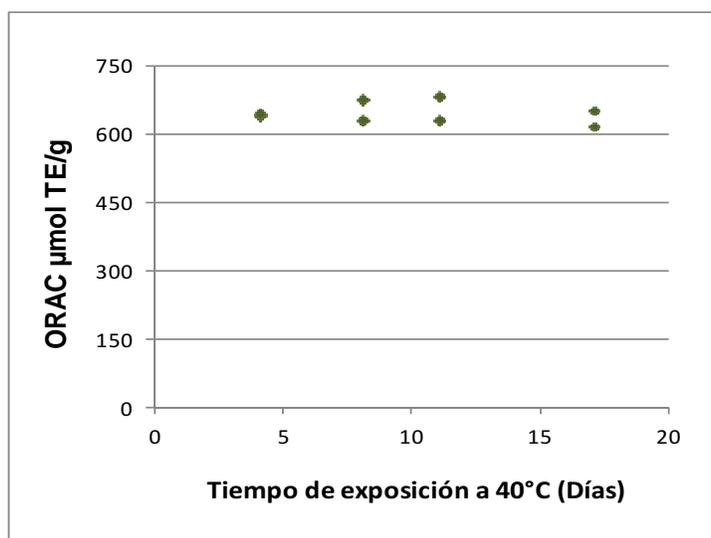


Figura 30: Capacidad antioxidante versus tiempo de secado para muestras de ChAox

6.2 Evaluación de las Propiedades Físicas del LA con Adición de ChLAox a Alta y Baja temperatura.

6.2.1 Resultados propiedades físicas a alta temperatura para muestras tratadas con ChLAox (Viscosidad Rotacional a 60°C).

- a) Resultados para tratamiento de envejecimiento estandarizado de corto y largo plazo para muestras tratadas con ChLAox.

Los resultados muestran que la adición de ChLAox logra reducir la rigidización por envejecimiento de corto y largo plazo para los porcentajes de adición de 10% y 20%, mostrando valores de IER significativamente menores ($p > 0,5$), 13,1% y 24,5% respectivamente post envejecimiento de corto plazo (Figura 31). Este beneficio se mantiene para la muestra con un 10% de adición post tratamiento de envejecimiento de largo plazo.

La muestra con un 20% de adición en tanto, presenta una reducción significativa del IER ($p < 0,05$), sin embargo, el porcentaje de reducción disminuye con respecto al observado post tratamiento de envejecimiento de corto plazo, alcanzando un valor de 14,3%. Estos resultados siguen la misma tendencia observada para el caso de la adición de CsAox (Figura 22).

Finalmente, la muestra con un 5% de adición de ChLAox no presenta reducciones significativas del IRE para ninguno de los intervalos analizados, lo que sugiere que este porcentaje de adición resulta insuficiente para controlar significativamente las consecuencias del daño oxidativo en las propiedades físicas del LA a alta temperatura (Figura 31).

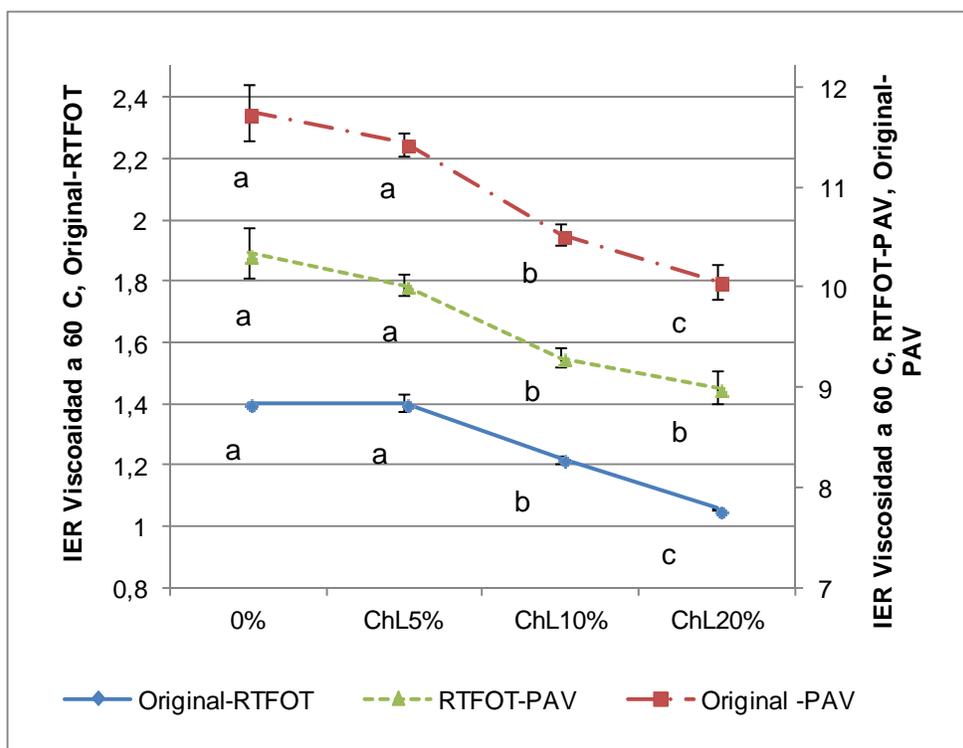


Figura 31: Cambios en la viscosidad para muestras tratadas con ChLAox, sometidas a tratamientos de envejecimiento acelerado de corto (RTFOT) y largo plazo (PAV).

(*) Diferentes letras implican diferencias significativas para un nivel de confianza de un 95%, ($p < 0,05$), IER: $(\eta_{\text{envejecimiento1}} - \eta_{\text{envejecimiento0}}) / \eta_{\text{original}}$

b) Resultados para tratamiento de envejecimiento en película delgada a 60°C para muestras tratadas con ChLAox.

Los resultados muestran una tendencia similar a la observada en las muestras con adición de CsAox, es decir, un 5% de adición no es suficiente para producir mejoras respecto de la reducción de la rigidización por envejecimiento en el tiempo. Las muestras con 5% de adición post 2 meses de envejecimiento presentan una reducción del IER de 8,1%, sin embargo este beneficio se pierde en el tiempo (Figura 32). La muestra con 20% de adición presenta una reducción en el IER de

alrededor de un 24% post 2 y 4 meses de envejecimiento, sin embargo, post 6 meses de envejecimiento presenta valores de IER superiores a la muestra control (Figura 32), tendencia observada con el preparado antioxidante CsAox (Figura 23), lo que da cuenta de que primaría el efecto filler por sobre el efecto antioxidante, indicando que un 20% de adición de ChLAox podría ser un exceso.

La muestra con 10% de adición en cambio, presenta mejoras significativas y sostenidas post tratamientos de envejecimiento no acelerado, evidenciando la reducción del IER de 10,6% post 6 meses (Figura 32).

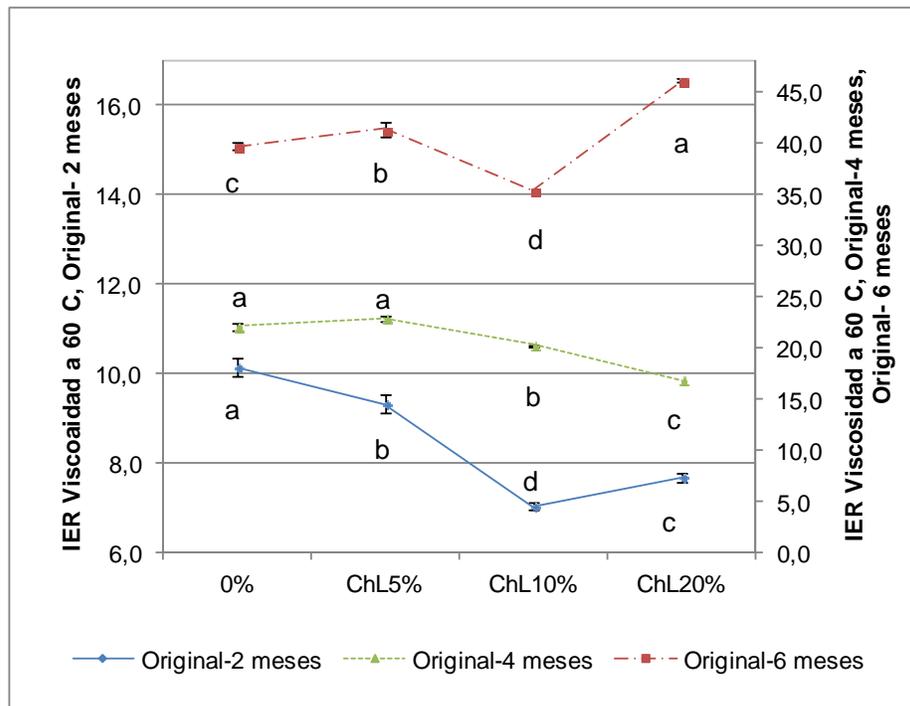


Figura 32: Cambios en la viscosidad para muestras con adición de ChLAox sometidas a tratamientos de envejecimiento a 60°C en película delgada.

(*) Diferentes letras implican diferencias significativas para un nivel de confianza de un 95%, ($p < 0,05$), IER: $(\eta_{\text{envejecimiento1}} - \eta_{\text{envejecimiento0}}) / \eta_{\text{original}}$

Finalmente, al igual que lo observado en el caso del CsAox, los resultados respecto de las propiedades físicas a alta temperatura para la adición de ChLAox indican que un 10% de adición, representaría una proporción adecuada para la reducción de la rigidización por envejecimiento.

6.3.2 Resultados propiedades físicas a baja temperatura para muestras tratadas con ChLAox (Punto de Fragilidad Fraass).

- a) Resultados para tratamiento de envejecimiento estandarizado de corto y largo plazo para muestras tratadas con ChLAox

Los resultados muestran que post envejecimiento de corto plazo, el efecto de la adición de un 20% de ChLAox logra una reducción en la rigidización por envejecimiento, manteniendo el Punto Fraass $1,19^{\circ}\text{C}$ por debajo del Punto Fraass de la muestra control (Figura 33). La adición de 5% y 10% de ChLAox sin embargo, no muestra diferencias significativas en la temperatura de Punto Fraass con respecto a la muestra control (Figura 33). Por otra parte, se observa que en el largo plazo, la adición tanto de 5%, 10% y 20% de ChLAox logra reducir significativamente el endurecimiento por envejecimiento manteniendo la temperatura de Punto Fraass de las muestras con adición de ChLAox por debajo de la temperatura de Punto Fraass de la muestra control, alcanzando diferencias de $2,8^{\circ}\text{C}$, $3,2^{\circ}\text{C}$ y $5,7^{\circ}\text{C}$ respectivamente (Figura 33). Estas diferencias indicarían que las muestras con adición de ChLAox iniciarían su vida de servicio en similares condiciones de rigidización que el LA sin tratar, sin embargo, durante su vida de servicio, tendrían un mejor desempeño frente al agrietamiento a baja temperatura debido a que las muestras tratadas con ChLAox se rigidizan significativamente menos que la muestra control.

Por otra parte, al comparar los efectos de la adición de ChLAox versus los obtenidos al adicionar CsAox, podemos concluir que la tendencia es similar, es decir, post envejecimiento de corto plazo, el efecto de la adición del preparado

antioxidante es poco significativo, sin embargo post envejecimiento largo plazo, se observan reducciones significativas en el punto de fragilidad siendo en ambos casos el 20% de adición de preparado antioxidante el que logra el punto de fragilidad menor alcanzando valores de $-10,5^{\circ}\text{C}$ para el caso del ChLAox (Figura 33) y -11°C en el caso del CsAox (Figura 24) versus los $-4,8^{\circ}\text{C}$ observados en la muestra control.

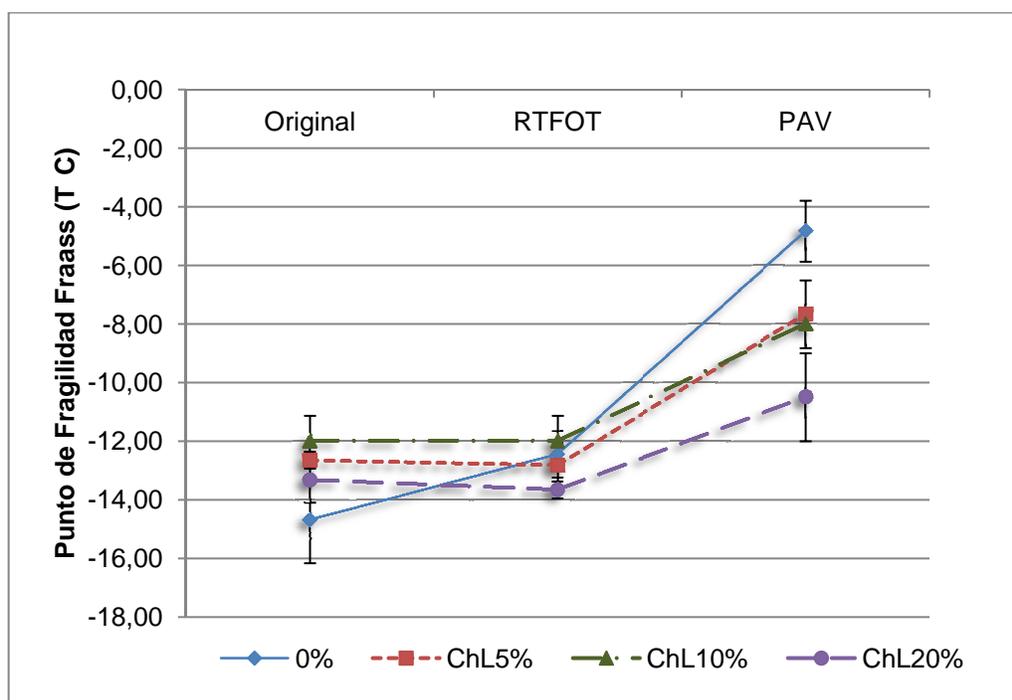


Figura 33: Evolución temperatura de Punto Fraass ($^{\circ}\text{C}$) para muestras con adición de ChLAox sometidas a tratamientos de envejecimiento estandarizado de corto y largo plazo.

Por último, a diferencia del CsAox, la adición de 20% de ChLAox no provoca el efecto de relajación observado post envejecimiento de corto plazo. En este sentido, se recomienda verificar si este efecto de relajación es real, o es producto de un resultado errático de el ensayo de Punto Fraass, debido a la dificultad de interpretación de este ensayo cuando se realiza para LA en condición original, puesto que el esfuerzo de tracción a baja velocidad al que es sometida la muestra

de LA durante el ensayo, unido al hecho de que se aplique a un LA sin envejecer, podría dar como resultado un comportamiento más viscoso (en el rango viscoelástico) durante la ruptura (Thenoux et al, 1985). Para comprobar lo anterior, se realizarán pruebas a baja temperatura usando un Reómetro de Corte Dinámico, aplicando esfuerzos a frecuencia que aseguren un comportamiento elástico de la muestra.

- b) Resultados para tratamiento de envejecimiento en película delgada a 60°C para muestras tratadas con ChLAox.

En la Figura 34, podemos observar que para todos los intervalos de envejecimiento en película delgada a 60°C analizados, la adición de 10% y 20% de ChLAox logra reducir la rigidización por envejecimiento del LA. Post 2 meses de envejecimiento la reducción en el Punto de Fragilidad Fraass con respecto de la muestra control, alcanza valores de 3,5°C y 5,17°C para las muestras ChL10% y ChL20% respectivamente. Esta diferencia se estrecha post 4 meses de envejecimiento manteniéndose post 6 meses de envejecimiento en valores cercanos a 1°C y 2°C por debajo de la muestra control para la muestra ChL10% y ChL20% respectivamente (Figura 34).

Ambas muestras, ChL10% y ChL20% presentan una evolución lineal del punto de fragilidad Fraass prácticamente paralelas entre sí, siendo la muestra con un 20% de adición la que se desplaza mayormente bajo la curva desarrollada por la muestra control. La muestra con un 5% de adición en tanto, presenta una curva de comportamiento similar a la desarrollada por la muestra control, ligeramente desplazada hacia abajo. Esto sugiere que un 5% de adición no logra modificar significativamente el comportamiento del LA a baja temperatura respecto de la evolución del Punto de Fragilidad Fraass, sin embargo, adiciones superiores (10% y 20%), si lo consiguen, haciendo suponer que ligantes con porcentajes de adición de ChLAox por sobre 10% presentarán un mejor comportamiento frente al agrietamiento a baja temperatura.

Comparando los resultados obtenidos con la adición de ChLAox respecto de los obtenidos con la adición de CsAox, podemos observar una tendencia similar. La muestra ChL20% provoca beneficios significativos y sostenidos durante todo el período evaluado desarrollando una curva de evolución lineal (Figura 34), las muestras con 5 y 10% de adición de ChLAox desarrollan curvas de evolución de Punto Fraass similares entre sí, siempre por debajo de la muestra control, obteniendo la muestra ChL10% valores de Punto Fraass significativamente menores (Figura 25).

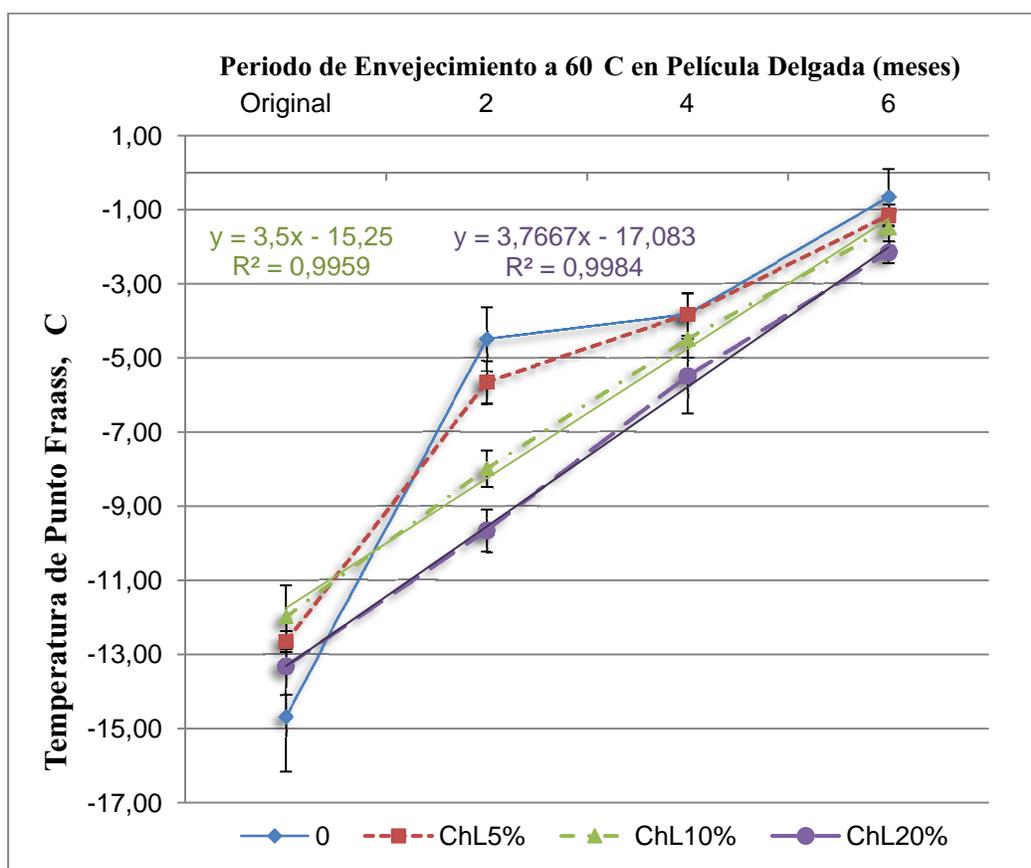


Figura 34: Evolución temperatura de Punto Fraass (°C) para muestras tratadas con ChLAox sometidas a tratamientos de envejecimiento en película delgada a 60°C durante 2, 4 y 6 meses.

En el caso del preparado antioxidante CsAox, los 3 porcentajes de adición modifican la curva de evolución del punto Fraass de la muestra control, cumpliéndose la tendencia de que a mayor porcentaje de adición, mayor el beneficio (Figura 25).

6.4 Resultados Propiedades Químicas para Muestras Tratadas con ChLAox (Contenido de asfaltenos).

6.4.1 Resultados para tratamiento de envejecimiento estandarizado de corto y largo plazo para muestras tratadas con ChLAox.

En la Figura 35 se puede observar que la muestra con un 10% de adición de ChLAox, presenta una reducción significativa de la ganancia de asfaltenos, disminuyendo el IER en un 79% y 34% post tratamiento de envejecimiento de corto y largo plazo respectivamente. Las muestras con 5% y 20% de adición en tanto no logran beneficios significativos. La muestra con 5% de adición presentó siempre valores de IER similares a la muestra control. Estos resultados concuerdan con lo observado en las pruebas físicas tanto a baja como a alta temperatura, donde un 5% de adición de ChLAox no logra reducciones significativas en los parámetros evaluados (Viscosidad a 60°C y Punto de Fragilidad Fraass), lo que confirmaría que un 5% de adición de ChLAox no es suficiente para controlar el daño oxidativo en el LA. La muestra con un 20% de adición mostró en todos los casos valores de IER superiores a la muestra control, situación que no concuerda con el hecho de que en las pruebas físicas a baja y alta temperatura, este porcentaje de adición presenta los mayores beneficios en términos de reducción de la rigidización por envejecimiento. Lo anterior puede deberse, tal como se sugiriera en el caso del CsAox, a la interferencia que puede estar causando el contenido de FDI del preparado antioxidante, al cual en este caso además se agrega algún porcentaje de azúcar, por lo que es recomendable contrastar estos resultados con

pruebas que permitan monitorear la ganancia de especies oxidadas para verificar la efectividad química del modificador.

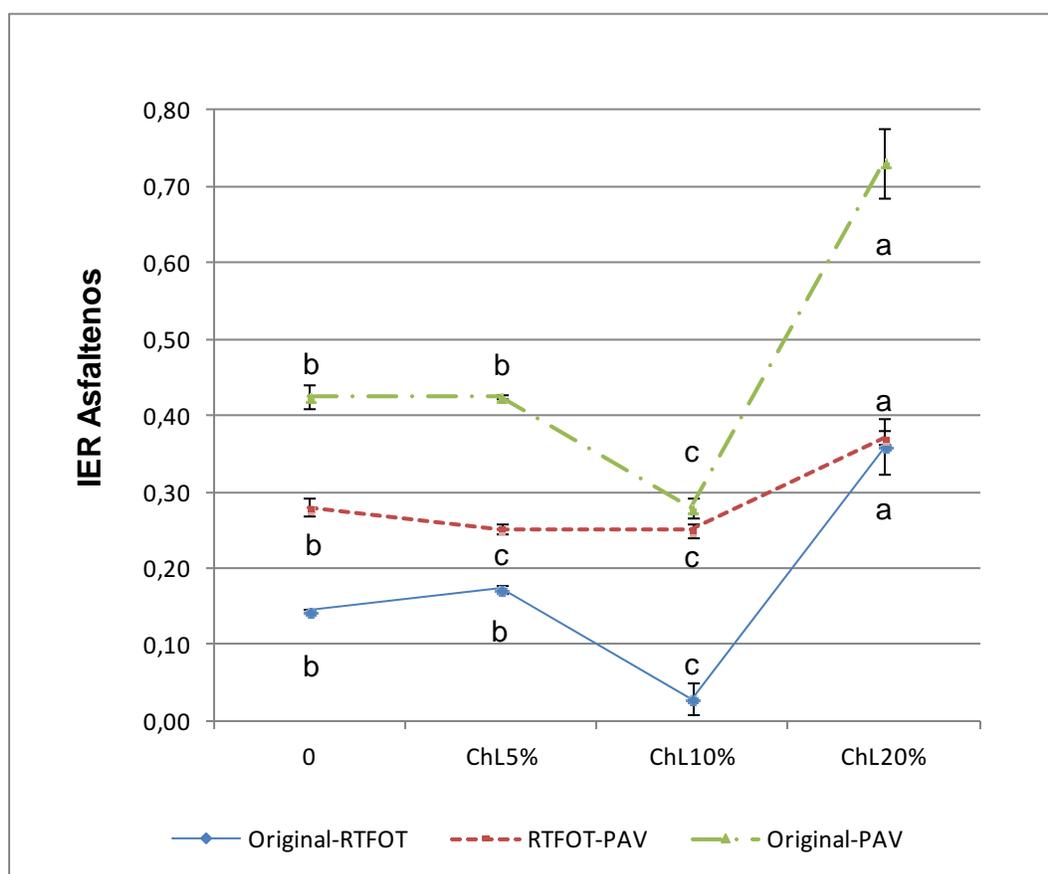


Figura 35: Evolución del contenido de asfaltenos entre intervalos de envejecimiento estandarizado de corto y largo plazo para muestras tratadas con ChLAox.

(*)Diferentes letras implican diferencias significativas para un nivel de confianza de un 95%, ($p < 0,05$), IER: $(\%A_{\text{envejecimiento}} - \%A_{\text{envejecimiento0}}) / \%A_{\text{original}}$

6.4.2 Resultados para tratamiento de envejecimiento a 60°C en película delgada para muestras tratadas con ChLAox.

Los resultados obtenidos respecto de la evolución del IER post tratamientos de envejecimiento en película delgada, muestran nuevamente que la muestra con un 10% de adición de ChLAox logra reducciones significativas del daño oxidativo a través de la disminución de la ganancia de Asfaltenos para todos los intervalos de envejecimiento analizados en este estudio, presentando disminuciones de 39,7%, 28,5% y 22,4% post 2, 4 y 6 meses de envejecimiento respectivamente (Figura 36).

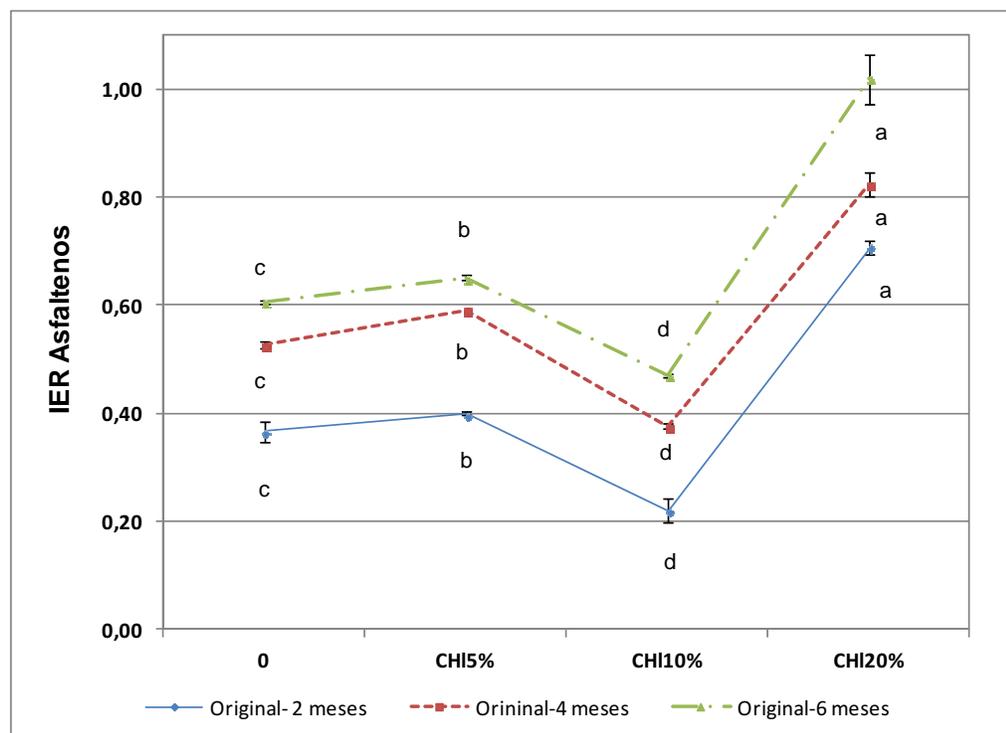


Figura 36: Evolución del contenido de asfaltenos para tratamiento de envejecimiento en película delgada a 60°C durante 2,4 y 6 meses para muestras tratadas con ChLAox.

(*)Diferentes letras implican diferencias significativas para un nivel de confianza de un 95%, ($p < 0,05$), IER: $(\%A_{\text{envejecimiento}} - \%A_{\text{envejecimiento0}}) / \%A_{\text{original}}$

En la Figura 36 se puede observar además que la tendencia de evolución de la ganancia de asfaltenos para todas las muestras se mantiene en el tiempo y es similar a la observada en los tratamientos de envejecimiento acelerado (Figura 35). Por otra parte, la muestra con un 5% de adición de ChLAox no logra beneficios respecto del control del daño oxidativo, presentando en todos los intervalos analizados IER ligeramente superiores a la muestra control, por lo tanto se confirma el hecho de que un 5% de adición de ChLAox no sería suficiente para controlar el daño oxidativo. Por otra parte, nuevamente los mayores valores de IER corresponden a la muestra con un 20% de adición, lo que no se condice con los resultados obtenidos en las pruebas físicas a baja y alta temperatura, donde esta muestra presentó los mayores beneficios en cuanto al control de la rigidización por envejecimiento. Lo anterior como se explicara, puede deberse a la interferencia que causaría el alto contenido de FDI de las muestras, por lo que se recomienda realizar otras pruebas que permitan contrastar estos resultados, como la cuantificación de especies oxidadas por medio de espectroscopía infrarroja.

6.5 Conclusiones preliminares respecto de la adición de ChLAox.

Debido a que el orujo proveniente de cepa Chardonnay posee un elevado contenido de azúcar, es necesario realizar un proceso fermentativo adicional para obtener el preparado antioxidante. El proceso fermentativo tiene por objetivo transformar el azúcar en alcohol de forma similar a lo que ocurre en el proceso fermentativo del vino, es decir a través de la adición de levadura.

El preparado antioxidante proveniente de cepa Chardonnay post proceso fermentativo posee una elevada capacidad antioxidante alcanzando valores promedio de ORAC 1.285.72 $\mu\text{m TE/gr}$, los cuales corresponden a aproximadamente 2 veces la capacidad antioxidante presentada por el CsAox (ORAC 650.91 $\mu\text{m TE/gr}$). Sin embargo, este exceso de capacidad antioxidante corresponde al aporte de la levadura, la cual se pierde en el tiempo (post 10 días) estabilizándose la capacidad antioxidante del ChLAox en valores similares a los

obtenidos por el ChAox (ORAC 653.35 $\mu\text{m TE/gr}$), que corresponde a un preparado antioxidante proveniente de cepa Chardonnay sin proceso fermentativo, por lo tanto, sin adición de levadura, cuya capacidad antioxidante resulta además similar a la observada en el preparado antioxidante CsAox (ORAC 650.91 $\mu\text{m TE/gr}$)

El tiempo de secado necesario para obtener contenidos de humedad bajo 5% corresponde a 7 - 8 días, similar a lo observado en el caso del CsAox.

Con respecto a los efectos de la adición de ChLAox en las propiedades físicas post tratamientos de envejecimiento, se pudo observar que un 5% de adición resulta insuficiente, pues no provoca reducciones significativas en el endurecimiento por envejecimiento tanto a baja como a alta temperatura post tratamientos de envejecimiento estandarizados de corto y largo plazo, y en película delgada a 60°C (no acelerado).

Adiciones de 10% y 20% de ChLAox logran reducciones significativas de la rigidización por envejecimiento, observándose la tendencia de que a mayor adición de ChLAox, mayor es el beneficio obtenido (Reducción $\text{IER}_{\text{Viscosidad}}$ post RTFOT ChL10 = 13,1%, ChL20 = 24,5%, reducción temperatura de Punto Fraass post PAV ChL10 = 3,17°C, ChL20 = 5,67°C)

Respecto de la ganancia de asfaltenos, pudo observarse la misma tendencia evidenciada por las muestras tratadas con CsAox, es decir, un 5% de adición no logra reducciones significativas del IER, mientras que un 10% de adición si lo consigue para todos los casos estudiados (Reducción IER Asfaltenos post PAV de 34,2% y post 6 meses de envejecimiento en película delgada a 60°C de 22,4%).

La muestra con 20% de adición de ChLAox, presenta valores de IRE superiores incluso a la muestra control, situación que no se condice con la disminución de la rigidización por envejecimiento presentada por esta muestra tanto a alta como a baja temperatura. Lo anterior posiblemente se debe al elevado contenido de Fibra

Dietaria Insoluble (FDI: 67%), que podría estar interfiriendo en la interpretación de los resultados al igual que lo observado en los resultados de muestras con adición de CsAox.

7 SEGUNDA FASE EXPERIMENTAL

Como resultado de la primera fase de investigación, pudo observarse que los efectos presentados por el preparado antioxidante proveniente de la cepa Cabernet Sauvignon (CsAox) fueron muy similares a los obtenidos con el preparado antioxidante proveniente de la cepa Chardonnay (ChLAox). Estos efectos fueron promisorios toda vez que pudo comprobarse que la adición de preparado antioxidante proveniente de orujo logra reducir los efectos del daño oxidativo tanto en las propiedades físicas a alta y baja temperatura como en las propiedades químicas del LA, dando como resultado ligantes que podrían tener un mejor desempeño frente al agrietamiento. Fueron detectadas también ciertas incongruencias respecto del indicador químico del beneficio, dado que las muestras con 20% de adición tanto de CsAox como de ChLAox, que obtuvieron los mayores beneficios respecto de la reducción de la rigidización por envejecimiento presentaron la mayor ganancia aparente de asfaltenos, situación que podría corresponder a un resultado errático debido al alto contenido de fibra dietaria insoluble (FDI) del preparado antioxidante. Por otra parte, se observó un efecto de relajación a baja temperatura post tratamiento de envejecimiento de corto plazo para la muestra Cs20%. Todo lo anterior hace necesario verificar los efectos de la adición del preparado antioxidante en las propiedades reológicas del LA, considerando un rango de temperaturas que cubra desde los -10°C hasta los 50°C y los tres estados de envejecimiento: original, corto plazo y largo plazo. Esto permitirá confirmar y explicar los resultados obtenidos en las pruebas anteriores.

Por otra parte y dado que:

- a) Los efectos observados para ambos preparados antioxidantes fueron similares,
- b) Ambas muestras control (Cs0% y Eq20%) presentaron un comportamiento similar en todas las pruebas realizadas,

- c) En general se observó que un 10% de adición lograba beneficios significativos en todas las pruebas realizadas sin el efecto de relajación aparente que presenta la muestra Cs20%,

Se opta por continuar la segunda fase experimental incluyendo un solo control, que corresponde a la muestra con 0% de adición, las muestras con 5%, 10% y 20% de adición de CsAox y la muestra ChL10%. Se opta por privilegiar el estudio en el preparado antioxidante proveniente de la cepa Cabernet Sauvignon debido a la simpleza en su proceso de obtención (no requiere tratamiento fermentativo) la estabilidad en su capacidad antioxidante y su representatividad dado que corresponde a la cepa más cultivada en Chile.

7.1 Resultados Obtenidos Para las Pruebas Reológicas.

En esta sección, se presentarán los resultados obtenidos para las pruebas reológicas que corresponden a: evolución del Módulo Complejo (G^*), evolución del Ángulo de Fase (δ), evolución de los parámetros de fatiga y ahuellamiento. Estos parámetros serán evaluados a temperaturas de -10°C , 0°C , 10°C , 20°C , 40°C y 50°C en tres estados de envejecimiento, los que corresponden a sin envejecer u original (O), envejecido de corto plazo (RTFOT) y envejecido de largo plazo (PAV).

7.1.1 Módulo Complejo (G^*)

Con respecto a la rigidez (G^*) de las muestras post tratamiento de envejecimiento acelerado de corto plazo, se puede observar que para todas las temperaturas estudiadas, la muestra control presentó valores de Módulo Complejo siempre mayores que los evidenciados por las muestras tratadas con preparado antioxidante (Figura 37). Estos resultados sugieren que la adición tanto de CsAox como ChLAox reduce los efectos del envejecimiento de corto plazo, dando como resultado ligantes asfálticos menos rígidos post condición de envejecimiento de corto plazo, alcanzando la muestra Cs20% una reducción de G^* a 20°C de 47%

respecto de la muestra control (Figura 37c). Esta disminución en la rigidez post tratamiento de envejecimiento de corto plazo continua siendo significativa a temperaturas comprendidas en el rango 20°C, -10°C (Figura 37 c-f). Estos resultados son interesantes debido a que en este rango de temperaturas el ligante asfáltico es más propenso a agrietarse.

Por otra parte, los resultados obtenidos en la muestra Cs20% al evaluar las propiedades físicas a baja temperatura a través del ensayo de Punto Fraass se confirman (Figura 24). La muestra Cs20% presenta una disminución en su Módulo Complejo para las temperaturas de 0 y -10°C (Figura 37e y f) post envejecimiento de corto plazo respecto de su G^* inicial. Estudios posteriores relacionados con mezcla asfáltica son convenientes para verificar como afecta en el desempeño del pavimento esta relajación del material a baja temperatura.

La muestra con ChL10%, presenta a alta temperatura (Figura 37a y b) un comportamiento similar a la muestra con un 10 % de adición de CsAox post envejecimiento de corto plazo, sin embargo, a medida que la temperatura descende, el comportamiento de la muestra ChL10% se hace similar a la muestra Cs5% (Figura 37c, d) reduciendo el Módulo Complejo en 6,6% y 10% para temperaturas de 20°C y 10°C respectivamente a hasta finalmente, a -10°C, presentar valores de Módulo Complejo similares a la muestra control (Figura 37f), con lo cual se perdería el beneficio a diferencia de lo observado en la muestra Cs10% la cual presenta para el rango de temperaturas comprendido entre 20°C y -10°C siempre valores de rigidez menores que la muestra control post envejecimiento de corto plazo, reduciendo el módulo complejo en 17%, 16,8%, 10,8% y 7,7% respectivamente (Figura 37c-f).

Al analizar los resultados obtenidos post tratamiento de envejecimiento acelerado de largo plazo (PAV) se puede observar que las muestras con adición de 10% y 20% de CsAox mostraron rigideces menores que la muestra control en todas las

temperaturas estudiadas (Figura 37 a-e), alcanzando valores de reducción del Módulo Complejo de 19,6% y 23,7% a 20°C respectivamente.

Para la muestra con 5% de adición de CsAox, los valores de rigidez observados fueron similares a los de la muestra control en las temperaturas de borde de este estudio (Figura 37 a, d, e). Esto sugiere que un 5% de adición de CsAox puede ser insuficiente, aun cuando se observa una reducción del módulo complejo en el rango de temperaturas medias (10 y 20°C) de 9,8% y 8,8% respectivamente, lo que de todas formas implica un beneficio, pues en este rango de temperaturas es donde se produce el agrietamiento por fatiga.

Por otro lado, la muestra con adición de un 10% de CsAox, mostró mejoras respecto de la resistencia al envejecimiento para todas las temperaturas estudiadas post tratamientos de envejecimiento acelerado, tanto de corto como largo plazo, sin evidenciar el efecto de relajación a baja temperatura presentado en la muestra con 20% de adición (Figura 37e, f), lo que unido a los resultados obtenidos en las pruebas físicas y química, sugiere que un 10% sería una mejor proporción de adición de CsAox.

La muestra con un 10% de adición de ChLAox, presenta reducciones significativas del módulo complejo respecto de la muestra control post envejecimiento de largo plazo, las cuales se van incrementando a medida que la temperatura de ensayo disminuye, hasta presentar para las temperatura de 0 y -10°C (Figura 37 e y f), valores de G^* muy por debajo incluso del valor de Módulo obtenido por la misma muestra post envejecimiento de corto plazo, lo que constituye un comportamiento completamente inusual en un ligante asfáltico, similar al observado en la muestra Cs20% post envejecimiento de corto plazo (Figura 37 e y f), efecto que para el caso de la muestra ChL10% no fue evidenciado al analizar las propiedades físicas a baja temperatura (Punto Fraass). Lo anterior podría estar dando cuenta de un fenómeno de incompatibilidad química que se produce al combinar el efecto del envejecimiento y la baja temperatura, sin embargo, cabe destacar que ambos

efectos, tanto el observado para la muestra Cs20% post envejecimiento estandarizado de corto plazo, como para la muestra ChL10% post envejecimiento estandarizado de largo plazo, se presentaron luego de ser sometidas a tratamientos de envejecimiento acelerado, cuyas condiciones son más severas que el proceso de envejecimiento real que experimenta el LA. Por otra parte, estos efectos no fueron observados en las muestras sometidas a envejecimiento a 60°C en película delgada aun después de 6 meses, por lo cual es probable que la relajación del material se produzca a consecuencia de un proceso de envejecimiento muy severo como el que se desarrolla en laboratorio y no suceda durante un proceso de envejecimiento real, situación que se considera necesario evaluar en estudios posteriores que incluyan la evaluación de mezclas asfálticas confeccionadas con ligantes con adición de preparado antioxidante.

En este punto cabe mencionar que a excepción del efecto de relajación post envejecimiento de largo plazo a baja temperatura observado en la muestra ChL10%, los resultados de las pruebas reológicas son consistentes con las pruebas físicas realizadas tanto a alta como a baja temperatura, donde se confirma el efecto de relajación que presenta la muestra Cs20%, evidenciando una disminución del G^* entre estado original y post envejecimiento de corto plazo, para las temperaturas de 0 y -10°C, coincidiendo con los resultados obtenidos en el ensayo de Punto de Fragilidad Fraass (Figura 24), en tanto que a temperaturas altas (20 y 50°C), se observa que a mayor porcentaje de adición de preparado antioxidante, mayor es el beneficio en términos de disminución del incremento de G^* , tal como se observó en los resultados de viscosidad a 60°C para intervalos de envejecimiento acelerado (Figura 22).

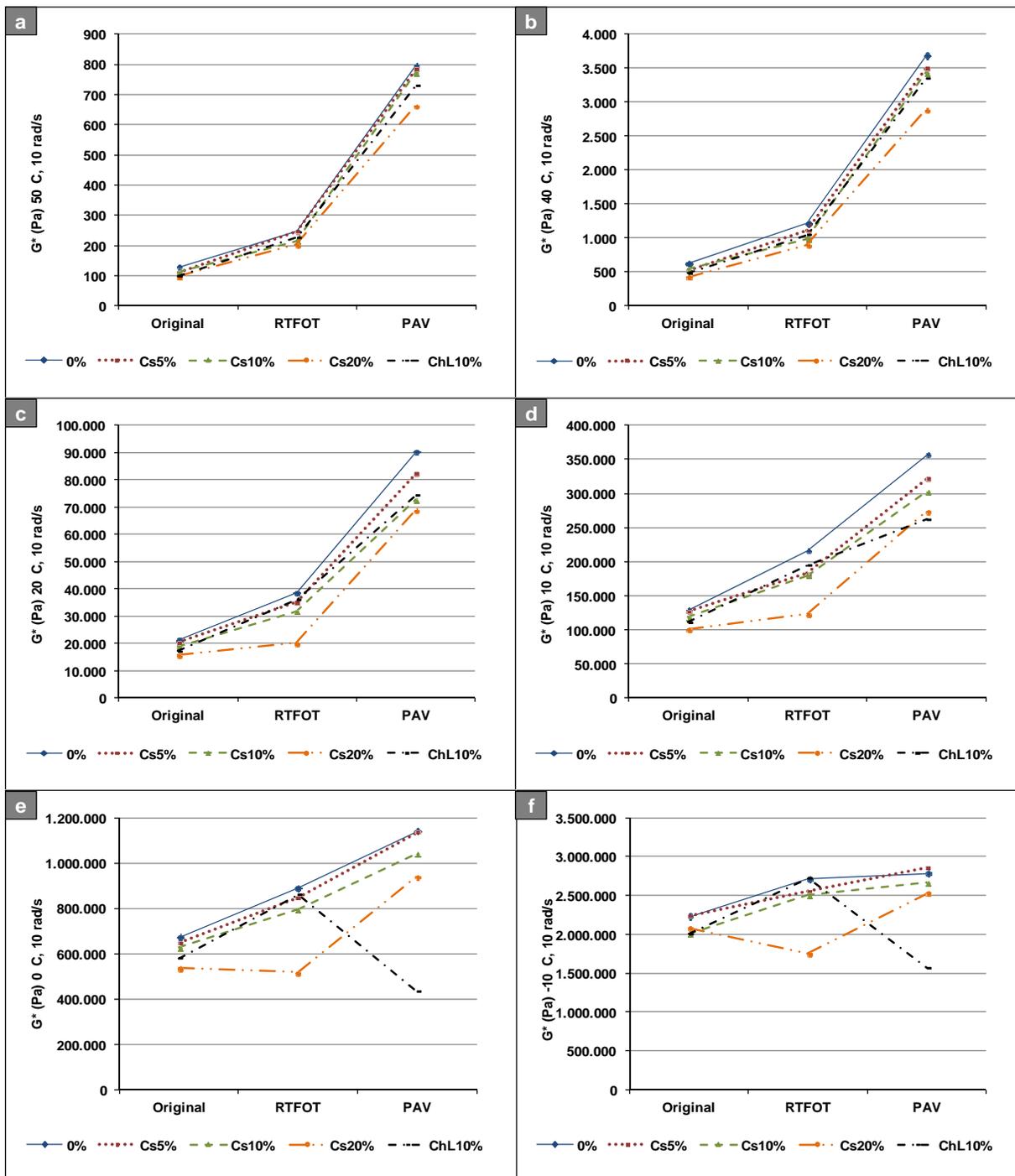


Figura 37: Cambios en G^* post tratamientos de envejecimiento de corto y largo plazo a diferentes temperaturas: a) 50°C, b) 40°C, c) 20°C, d) 10°C, e) 0°C, f) -10°C

7.1.2 Resultados Ángulo de Fase (δ)

Un Ángulo de Fase mayor, para un mismo nivel de rigidez indica un incremento en la capacidad del ligante de liberar tensión bajo la aplicación de carga en flujo viscoso. Así mismo, un ángulo de fase bajo, para un mismo nivel de rigidez, es señal de un incremento en la respuesta elástica del material y en consecuencia una mayor resistencia al flujo viscoso bajo condición de carga.

En este estudio puede observarse que para todas las temperaturas ensayadas post tratamientos de envejecimiento de corto y largo plazo, las muestras preservan un mayor ángulo de fase en el tiempo (Figura 38), siendo la muestra con un 20% de adición de CsAox la que muestra los valores más altos de este parámetro. Lo anterior indica que las muestras tratadas con preparado antioxidante tendrían mejores propiedades de flujo viscoso con lo cual resistirían mejor el daño por fatiga (Huang et al, 2002).

En la Figura 38e y f, se puede observar que la muestra con 5% de adición de CsAox a temperaturas de 0°C y -10°C, presenta Ángulos de Fase superiores en 5,2° y 10,1° a los observados en la muestra control. Bajo esta misma condición combinada envejecimiento-temperatura, la muestra Cs5% presentó valores similares de G^* a los evidenciados por muestra control (Figura 37e y f), lo que daría cuenta de que la muestra tratada con CsAox, a largo plazo, mantendría su rigidez asociada a un beneficio en sus propiedades de flujo viscoso, mejorando en consecuencia su resistencia a la fatiga térmica. Esta tendencia es similar a la observada por Huang et al, (2002).

La muestra con un 10% de adición de ChLAox vuelve a presentar un comportamiento errático post envejecimiento de largo plazo a baja temperatura (Figura 38e y f) aumentando radicalmente su Ángulo de Fase dando cuenta de un comportamiento primordialmente viscoso bajo dicha condición combinada.

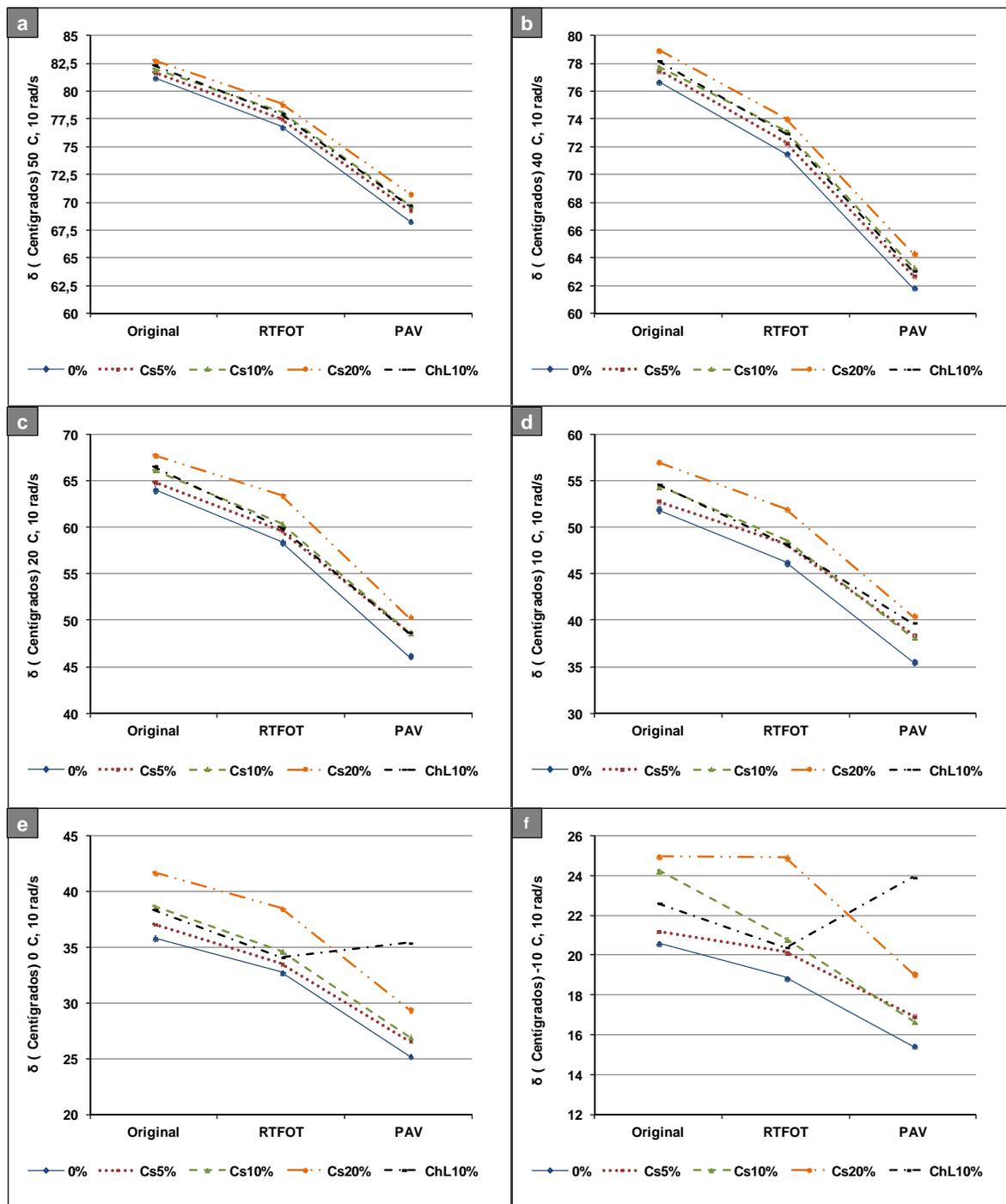


Figura 38: Cambios en δ post tratamientos de envejecimiento de corto y largo plazo a diferentes temperaturas: a) 50°C, b) 40°C, c) 20°C, d) 10°C, e) 0°C, f) -10°C

Finalmente, la muestra con un 10% de adición de CsAox, presenta valores de Ángulo de Fase siempre superiores que la muestra control, cuyo aumento post envejecimiento de corto plazo alcanza valores de 5% a 10°C y 10,4% a -10°C (Figura 38d y f), en tanto que post envejecimiento de largo plazo, el aumento en el Ángulo de Fase respecto de la muestra control alcanza valores de 5,6% a 20°C y 8,5% a -10°C (Figura 38c y f), indicando que esta muestra podría tener una mayor resistencia al agrietamiento debido a los beneficios en términos de mejoras en sus propiedades de flujo viscoso (Huamg et al, 2002)

7.1.3 Resultados Parámetro de Fatiga ($G^*\sin\delta$)

Los resultados obtenidos al evaluar el Parámetro de Fatiga ($G^*\sin\delta$) post tratamiento de envejecimiento de corto plazo, son similares a los observados con el Modulo Complejo (Figura 37), es decir, las muestras con adición de preparado antioxidante mostraron un Parámetro de Fatiga menor que la muestra control, lo que sugiere que la adición de antioxidante mejora la resistencia a la fatiga post envejecimiento de corto plazo (Figura 39). Estos resultados concuerdan con los reportados por Apeagyei, (2010).

Por otra parte, el efecto de relajación a baja temperatura de la muestra Cs20% fue nuevamente confirmado, lo que es esperable puesto que obedece a la disminución en el Módulo Complejo observada en la sección 7.1.1 (Figura 39c, d). La muestra con 10% de adición de ChLAox presentó reducciones en el parámetro de fatiga respecto de la muestra control, de 5% y 7,3% para las temperaturas intermedias de este estudio (20°C y 10°C respectivamente), sin embargo, a baja temperatura -10°C el Parámetro de Fatiga de esta muestra fue superior en un 9% al de la muestra control. Esto hace suponer que la muestra ChL10% podría reducir el daño por fatiga a temperaturas intermedias, sin embargo, tener un peor desempeño al agrietamiento a baja temperatura. En este punto, cabe recordar que de todas formas, la muestra ChL10% evidenció un ángulo de fase superior al de la muestra control en un 8% para las mismas condiciones (Figura 38f), lo que da cuenta de

que aun cuando el Parámetro de Fatiga sea mayor, el ligante con adición de 10% de ChLAox tendría mejores propiedades de flujo viscoso bajo estas condiciones mejorando su desempeño frente al agrietamiento (Huang et al, 2002).

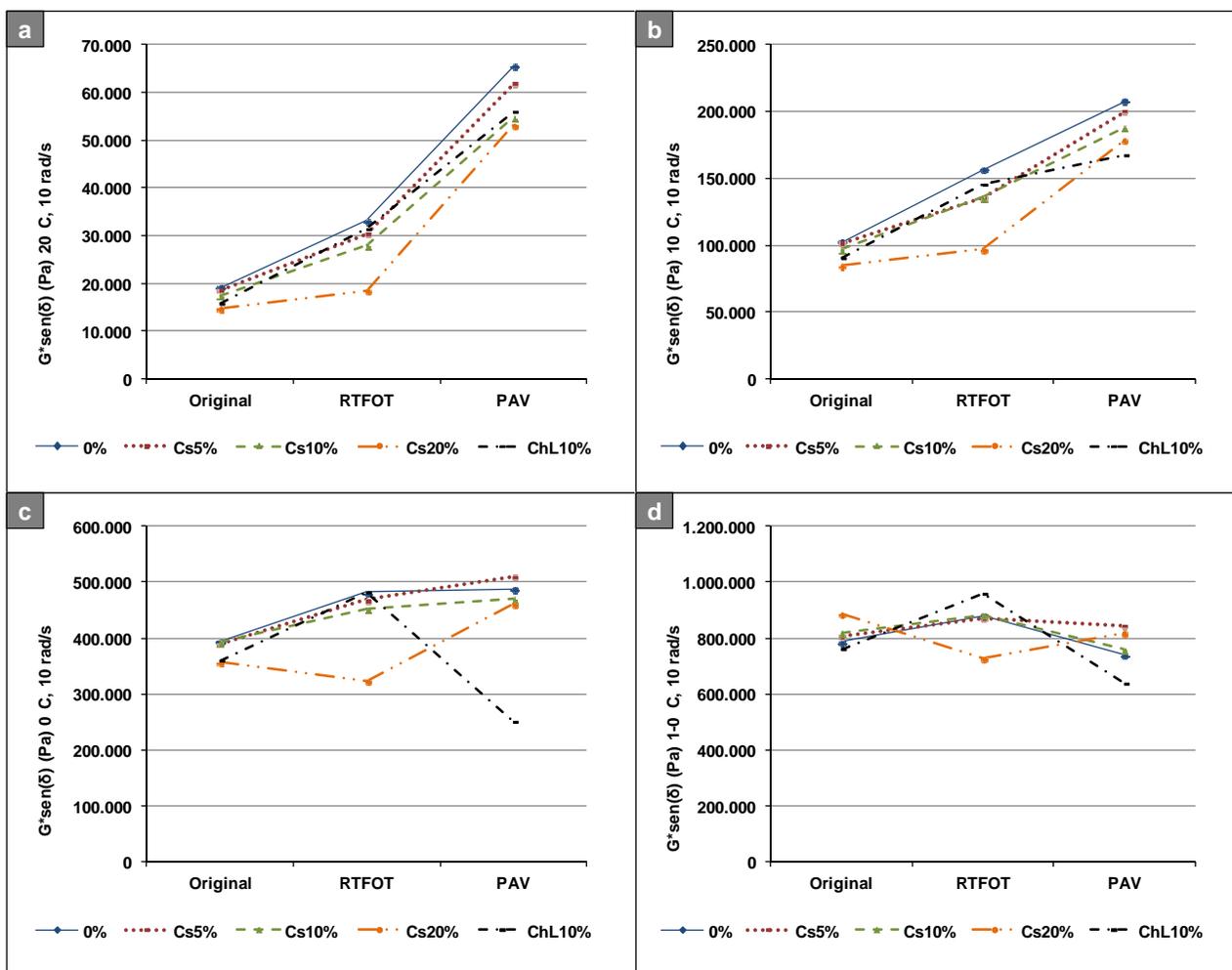


Figura 39: Cambios en el Parámetro de Fatiga ($G^*sen\delta$) en muestras sometidas a tratamientos de envejecimiento a diferentes temperaturas: a) 20°C; b) 10°C; c) 0°C and d) -10°C.

En el caso del envejecimiento de largo plazo, los resultados muestran que las muestras con 10% y 20% de adición de CsAox evidenciaron rigideces menores que la muestra control en todas las temperaturas estudiadas alcanzando valores

20% y 24% de reducción del Parámetro de Fatiga a 20°C respectivamente (Figura 39). Estos resultados son similares a los reportados por Bishara et al, (2006), quienes evidenciaron a 25°C un 26,6% de reducción en el parámetro de fatiga para una adición de 4% de preparado antioxidante, básicamente consistente en lignina extraída de madera. La muestra con un 5% de adición de CsAox presenta reducciones en el Parámetro de Fatiga para las temperaturas intermedias estudiadas (20°C y 10°C) alcanzando valores de 5,4 y 3,5% respectivamente. Esto podría indicar que a temperaturas intermedias, donde ocurre daño por fatiga, las muestras con un 5% de adición de CsAox resistirían mejor el daño por fatiga que la muestra control, sin embargo, a baja temperatura (0°C y -10°C) un 5% de adición de CsAox no sería suficiente pues no mostró mejoras respecto de la resistencia al envejecimiento (Figura 39c, d). La muestra con 10% de adición de ChLAox presenta un fenómeno de relajación similar al observado en la muestra Cs20% post RTFOT, el cual se acrecienta a baja temperatura (Figura 39) Dado que este comportamiento no es propio de un ligante para pavimentos, se requiere información adicional que permita verificar como afecta el comportamiento del pavimento.

Por último podemos observar que nuevamente, los resultados sugieren que un 10% de concentración de CsAox, sería una alternativa factible para mejorar la resistencia al envejecimiento del ligante asfáltico debido a que reduce el Parámetro de Fatiga post tratamientos de envejecimiento para todas las temperaturas estudiadas.

7.1.4 Resultados Parámetro de Ahuellamiento ($G/sen\delta$)

En este caso, sucede lo mismo que con el Parámetro de Fatiga, es decir, el incremento es menor para las muestras tratadas con preparado antioxidante, lo que *no* constituye una mejora, sin embargo, la diferencia es más marcada hacia las bajas temperaturas y post envejecimiento de largo plazo, donde el deterioro por ahuellamiento no es característico (Figura 40).

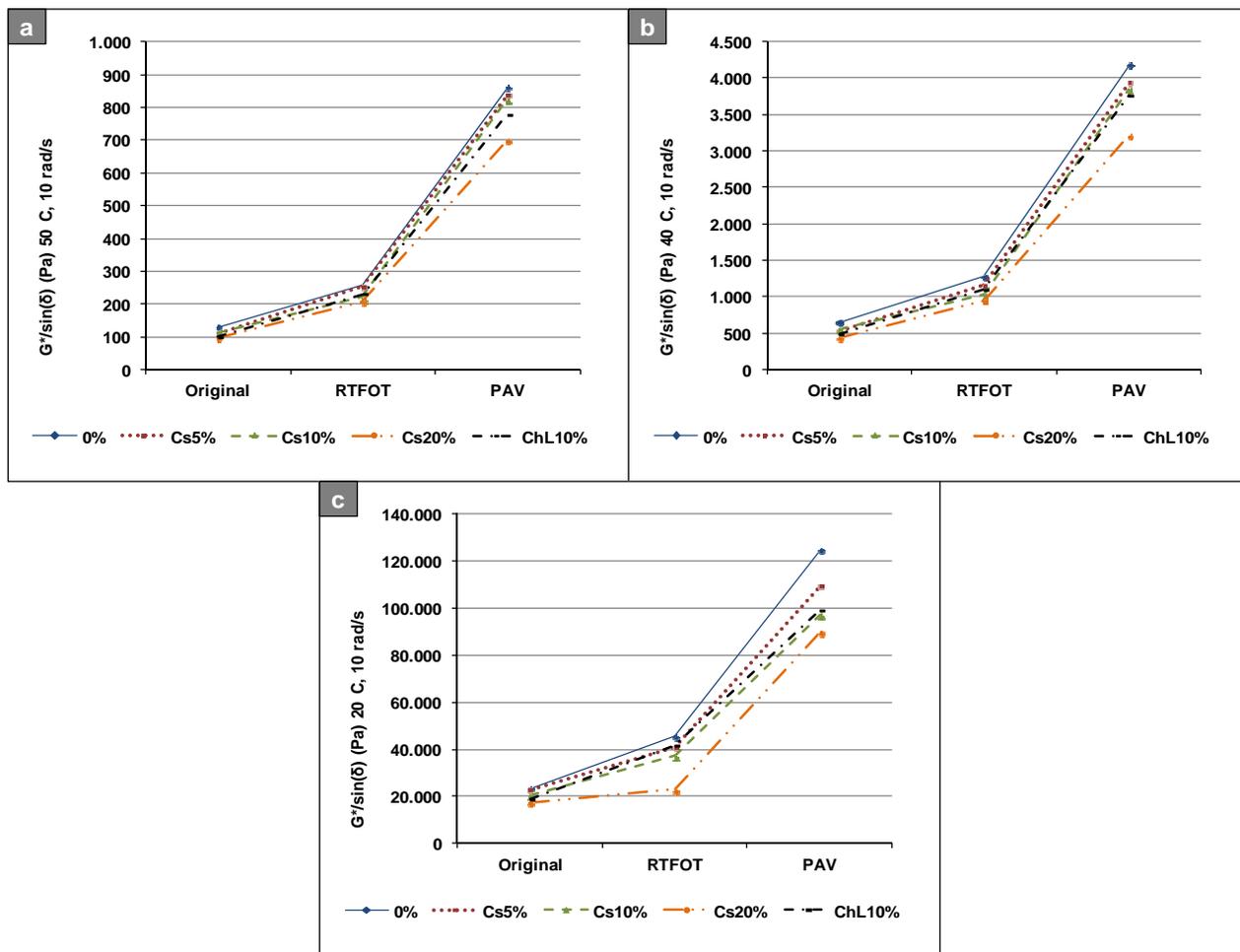


Figura 40: Cambios en el Parámetro de Ahuellamiento ($G^*/\sin\delta$) en muestras sometidas a tratamientos de envejecimiento a diferentes temperaturas: a) 50°C; b) 40°C; c) 20°C.

A temperaturas elevadas, 40 - 50°C, es decir, donde el comportamiento del LA tiende a ser viscoso y susceptible a acumular deformación permanente, las muestras ChL10%, Cs10 y Cs5 presentan valores de parámetro de ahuellamiento ligeramente menores que la muestra control (Figura 40), lo que podría indicar, que en términos de beneficio, la muestra Cs10 es la que concilia ambos aspectos, es decir, reduce la probabilidad de agrietamiento por fatiga toda vez que disminuye el valor de este parámetro, sin provocar cambios significativos en el comportamiento

al ahuellamiento, ya que el valor del Parámetro de Ahuellamiento. Estos resultados parecieran seguir la misma tendencia observada por Bishara et al, (2006), quien reporta que para porcentajes de adición de B108 superiores a 4% se observa una ligera disminución en el Parámetro de Ahuellamiento a 64°C, sin embargo para la muestra con 4% de adición a 64°C, el parámetro decrece en 14,67%. La diferencia entre preparados antioxidantes radica en el contenido de aceite tanto del CsAox y del ChLAox, el cual al ser adicionado al LA le confiere propiedades viscosas al material, lo que es especialmente notorio al incrementar la cantidad de adición. Por el contrario, el preparado antioxidante proveniente de la madera utilizado en la investigación reportada por Bishara et al, (2006), carece de componentes oleicos. Este preparado consiste básicamente en lignina, un polifenol de alto peso molecular, de estructura tridimensional que le confiere la rigidez a la pared celular de las plantas, con lo cual un aumento en las proporciones adicionadas tenderá a rigidizar el LA.

7.2 Caracterización del LA por Grado de Desempeño.

Los resultados indican que los cambios reológicos que se producen en el asfalto modificado con los preparados antioxidantes no influyen en el rango de temperaturas de servicio bajo los estándares SHRP, es decir, tanto el ligante control como las muestras modificadas CS5%, Cs10%, Cs20% y ChL10% corresponden a un ligante PG 70-22. Aún así, se pueden evidenciar cambios que podrían traducirse en beneficios respecto de la susceptibilidad de agrietamiento del material.

En la Figura 41 puede observarse que el comportamiento frente al ahuellamiento de las muestras tratadas es similar al de la muestra control, siendo el Parámetro de Ahuellamiento de las muestras tratadas ligeramente menor que el de la muestra control tanto para la condición sin envejecimiento (Original) como para el residuo post envejecimiento de corto plazo. Esto concuerda con lo observado al analizar la evolución de este parámetro a las temperaturas de 40° y 50°C (Figura 40).

Respecto del comportamiento a la fatiga, es posible prever una mayor resistencia al agrietamiento por fatiga de las muestras tratadas con antioxidante, en este caso, todas las muestras tratadas con antioxidante redujeron el Parámetro de Fatiga respecto de la muestra control, siendo las muestras Cs10% y Cs20% las que evidenciaron las mayores reducciones alcanzando valores 39% y 40% más bajos que la muestra control post envejecimiento de largo plazo. Estos valores son bastante superiores a los reportados por Bishara et al, (2006), quienes reportaron una reducción en el Parámetro de Fatiga del orden del 27% bajo condiciones similares. Por su parte, Apeagyei (2010), reporta resultados similares a los observados en esta investigación, indicando que para la adición de una combinación de DLDPT/furfural (2,0/1,5) y DLDPT (1,5) se observaron reducciones en el Parámetro de Fatiga de 43,8% y 38% respectivamente.

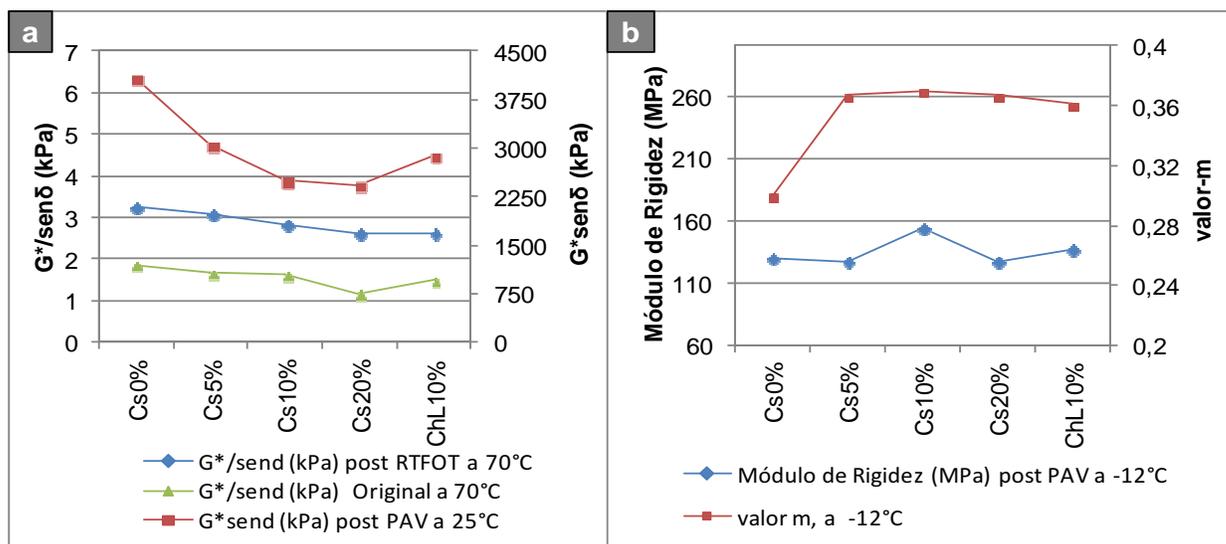


Figura 41: Parámetros de caracterización por grado de desempeño de acuerdo a metodología SHRP: a) Comparación entre Parámetros de Ahuellamiento y Fatiga, b) Resultados del ensayo BBR a 12 °C y 60 s de carga y valor-m, pendiente del logaritmo de la rigidez en creep versus el logaritmo del tiempo post tratamiento de envejecimiento PAV.

En relación a las propiedades reológicas a baja temperatura, se puede observar que en general, las muestras tratadas presentaron una rigidez similar a la muestra control (Figura 41b), a excepción de la muestra Cs10% que aumentó su rigidez, sin embargo, junto con esto, todas las muestras tratadas incluso la muestra Cs10 aumentaron su valor- m en alrededor de un 20%, siendo la muestra Cs10% la que presentó el mayor aumento en el valor- m alcanzando un 23,33% de incremento respecto de la muestra control.

Lo anterior, indicaría que las muestras tratadas con preparado antioxidante, aun cuando presenten una mayor o igual rigidez que la muestra control, tendrían una mayor resistencia al agrietamiento a baja temperatura dado que ven aumentada su capacidad de relajar tensión a baja temperatura. En la investigación realizada por Bishara et al, (2006), la muestra de ligante H con adición de 4% de lignina tipo B108, mostró un aumento de un 1,5% de rigidez a baja temperatura aunado a un aumento de un 3,3% del valor m , cifras bastante menores que las observadas en este estudio, lo que podría indicar una mayor efectividad del preparado antioxidante utilizado en esta investigación. Respecto de los resultados evidenciados por Apegyei (2010), este presenta reducciones importantes en la rigidez a baja temperatura, alcanzando valores 41,1% y 32,6% más bajos de rigidez que la muestra control, y valores- m superiores en un 8,6% y 10% respectivamente para las mismas muestras. Al comparar dichos valores con los obtenidos en este estudio, se prevé un mejor comportamiento de las muestras tratadas con preparado antioxidante en base a orujo, debido que la rigidez a baja temperatura se mantiene, sin embargo, la capacidad de relajar tensiones aumenta en más del doble respecto de lo observado por Apegyei (2010) (23,33% versus 10%).

8 CONCLUSIONES FINALES

El uso de polvo deshidratado de orujo como preparado antioxidante evidencia beneficios respecto de la reducción del daño oxidativo en el asfalto estudiado, siendo un 10% de adición de CsAox el óptimo pues presenta beneficios en todas las pruebas realizadas, tanto para tratamientos de envejecimiento acelerado como no acelerado para ambos preparados antioxidantes.

El método de producción del preparado antioxidante proveniente de cepa Cabernet Sauvignon utilizado en esta investigación es simple y de bajo costo, consistente en tiempo de secado, molienda y tamizado, lo que facilitaría su uso industrial.

El método de preparación del ChLAox requiere de un proceso adicional consistente en la fermentación de la materia prima a través de la adición de levadura. Este proceso, reduce el contenido de azúcar de la materia prima, a la vez que adiciona capacidad antioxidante, llegando a valores que doblan la capacidad antioxidante del preparado sin proceso fermentativo, sin embargo, esta capacidad antioxidante adicional se pierde en el tiempo estabilizándose en valores similares a las presentadas por el CsAox. Este proceso adicional implicaría un aumento en los costos de producción del ChLAox.

La muestra control (0% de adición) y la muestra Eq20% evidenciaron un comportamiento similar respecto a los diferentes indicadores de envejecimiento analizados en este estudio, lo que permite descartar el efecto dilutor del aceite contenido en el preparado antioxidante.

En términos reológicos, un exceso de preparado antioxidante redundaría en cambios reológicos importantes a baja temperatura, provocando una relajación del material post envejecimiento RTFOT en el caso del CsAox y post PAV en el caso del ChLAox, este aspecto requiere de mayor estudio, sin embargo, para el CsAox se podría inferir que un 20% de adición resulta excesivo, en tanto que para ChLAox un 10% de adición resulta excesivo.

El efecto de relajación observado tanto para la muestra de LA con adición de 20% CsAox, como 10% de ChLAox fue evidenciado bajo una combinación de envejecimiento acelerado a alta temperatura y esfuerzos aplicados a baja temperatura, condición particular que no fue observada para muestras sometidas a envejecimiento no acelerado, por lo que es conveniente investigar si este efecto de relajación efectivamente será evidenciado en condiciones reales u obedece a una condición de laboratorio.

Los resultados de las diferentes pruebas realizadas son coincidentes entre sí. La singularidad observada en la disminución del Módulo Complejo tras envejecimiento RTFOT para baja temperatura es también observada en el ensayo de Punto Fraass para la muestra con 20% de adición de CsAox. Tanto en las propiedades físicas a alta temperatura como a baja temperatura entre tratamientos de envejecimiento estandarizado, se observó que a mayor cantidad de adición, mayor beneficio, en tanto que entre tratamientos de envejecimiento de película delgada a 60°C, el beneficio inicial de la adición decrece en el tiempo aún cuando para los 6 meses de estudio, la adición de preparado antioxidante continua produciendo un beneficio en términos de reducción de la rigidización por envejecimiento.

Respecto de los efectos en las propiedades reológicas del LA, los resultados indican que los cambios reológicos que se producen en el LA modificado con preparado antioxidante, no influyen en el rango de temperaturas de servicio bajo los estándares SHRP, es decir, tanto el LA control como las muestras modificadas CS5%, Cs10%, Cs20% y ChL10% corresponden a un asfalto PG 70-22. Aún así, se pueden evidenciar cambios significativos en el G^* , el Parámetro de Fatiga y el valor- m , que podrían traducirse en beneficios respecto de la susceptibilidad de agrietamiento del material

El contenido de FDI (67% aprox.) produce efectos que no fue posible aislar en esta investigación, por lo que se recomienda estudiar en profundidad.

Respecto de la efectividad química de la reducción de reacciones oxidantes, el ensayo de precipitación de asfaltenos no es concluyente, fundamentalmente por la interferencia de

material insoluble por lo que se recomienda investigar los cambios moleculares utilizando otras técnicas que permitan contrastar los resultados como por ejemplo espectroscopia infrarroja.

Aun cuando los resultados de esta investigación son promisorios, es fundamental estudiar el comportamiento del material como parte integrante de una mezcla asfáltica, así como también ampliar el alcance de la investigación en términos de investigar orujos de diferentes cepas y fuentes en diferentes ligantes asfálticos.

BIBLIOGRAFIA

AASHTO MP1 (1998). Standard Specification for Performance Graded Asphalt Binder. *American Association of State Highway and Transportation Officials*

AASHTO R-28 (2009). Standard Practice for Accelerated Aging of Asphalt Binder Using a Pressurized Aging Vessel (PAV). *American Association of State Highway and Transportation Officials*

AASHTO T-240. (2009). Standard Method of Test for Effect of Heat and Air on a Moving Film of Asphalt Binder (Rolling Thin-Film Oven Test). *American Association of State Highway and Transportation Officials*

AASHTO T- 313 (2009). Standard Method of Test for Determining the Flexural Creep Stiffness of Asphalt Binder Using the Bending Beam Rheometer (BBR). *American Association of State Highway and Transportation Officials*

AASHTO T-315. (2009). Standard Method of Test for Determining the Rheological Properties of Asphalt Binder Using a Dynamic Shear Rheometer (DSR). *American Association of State Highway and Transportation Officials*

Airey, G. (2003). State of the art report on ageing test methods for bituminous pavement materials. *The International Journal of Pavement Engineering* , 4, 165-176.

Akbarzadeh, K., Bressler, D.C., Wang, J., Gawrys, K.L., Gray, M.R., Kilpatrick, P.K., et al., (2005) Association behavior of pyrene compounds as models for asphaltenes. *Energy Fuels*, 19(4), 1268–1271.

Andersen, S.I. y Birdi, K.S. (1990). Influence of Temperature and solvent on the precipitation of asphaltenes, *Fuel Sci. and Tech. Int'l.* 8(6), 593-615.

Apeageyi, A. K. (2006). Antioxidant treatments for asphalt binders and mixtures. *Doctorate Thesis* . Urbana- Champaign, Illinois: University of Illinois at Urbana-Champaign.

Apeageyi, A. K., Buttlar, W., y Dempsey, B. (2008). Investigation of cracking behavior of antioxidant-modified asphalt mixtures. *Association of Asphalt Paving Technologists, 83rd Annual Meeting, T-015*. Philadelphia, Pennsylvania.

Apeageyi, A. K. (2010). Laboratory evaluation of antioxidants for asphalt binders. *Construction and Building Materials* .

Asphalt Institute. (2007). *The Asphalt Handbook MS-4* (Séptima edición ed.). United States.

ASTM D3279 – 07, A. S. (2007). Standard Test Method for n-Heptane Insolubles. *ASTM D3279 – 07*

ASTM D-4402-06, A. S. (2006). Standard Test Method for Viscosity Determination of Asphalt at Elevated Temperatures Using a Rotational Viscometer. *ASTM D-4402-06* .

Bahia, H.U., y Anderson, D. A. (1994), The pressure aging vessel (PAV): A test to simulate rheological changes due to field aging, *Special Technical Publication 1241*, ASTM, Philadelphia.

Bahía, H., y Anderson, D. A. (1995) The Pressure Aging Vessel (PAV): A Test to Simulate Rheological Changes Due to Field Aging. *Physical Properties of Asphalt Cement Binders, John C. Hardin*, ASTM publications. pgs 67-88.

Baydar, N. G., Cetin, E. S., y Özkan, G. (2007). Characterization of grape seed and pomace oil extracts. *Grasas y Aceites* , 29-33.

Bearsley S., Forbes A. y Haverkamp R. G., (2004) Direct observation of the asphaltene structure in paving-grade bitumen using confocal laser-scanning microscopy *Journal of Microscopy*, Vol. 215(2), 149–155

Bell, C. (1989). *Aging of Asphalt- Aggregate Systems, Summary report, Proyect A-305*. Strategic Highway research program.

Bianchetto, H., Miró, R., Pérez-Jiménez, F., y Martínez, A. H. (2007). Effect of calcareous fillers on bituminous mix aging. *Transportation Research Record* (1998), 140-148.

Bishara, S. W., Robertson, R. y Mahoney, D. (2006). Lignin as an antioxidant: a limited study on asphalt frequently used on Kansas roads. *Transportation Research Board, 85th Annual Meeting*, (pp. CD - 06-0254).

Centeno, G., Trejo, F., Ancheyta, J. y Carlos A. (2004) Precipitación de asfaltenos del crudo Maya en un sistema a presión, *Revista. Sociedad. Química. Mexicana*. 48, 179-188.

Corbett, L. (1969). Composition of asphalt based on generic fractionation, using solvent deasphalting, elution-adsorption chromatography and densimetric characterization. *Analytical Chemistry*, 41 (41), 576-579.

Dávila, A., (1997) Floculación de Asfaltenos Parte III, *Tesis de Pregrado*, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela.

Delgado, J. (2006). Asfaltenos: Composición, agregación, precipitación. Universidad de los Andes, Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química. Merida, Venezuela.

de Solminihaç T., H. (2001). *Gestión de Infraestructura Vial* (Segunda edición ed.). Santiago, Chile: Ediciones Universidad Católica de Chile.

Dickie, J.P. y Yen T.F. (1967). Macrostructure of the asphaltic fractions by various instrumental methods. *Analytical Chemistry*, 39, 1847–52.

Dorrence, S. M, Barbour, F. A. y Petersen, J. C. (1974) Direct evidence of ketones in oxidized asphalt, *Analytical Chemistry*, 46(14), 2242-2244.

Dow, A. W., (1903) Asphalt Eeperiments at washington. *Engineering Record*, 47(18).

European Committee for Standarization. (2000). EN 12597 Bitumen and Bituminous Binders- Terminology. Bruselas.

FAOSTAT, F. a. (2012, 8 4). *FAOSTAT*. Retrieved 8 4, 2012, from FAO Statistical database: <http://www.fao.org/>

García Ochoa, O. E., Benito Infante, R., y Rivera, C. j. (2008). Hacia una definición de la fibra alimentaria. *Anales Venezolanos de Nutrición* , 21, 25-30.

Gasthauer, E., Mazé ,M., Marchand, J.P. y Amouroux, J. (2007) Characterization of asphalt fume composition by GC/MS and effect of temperature, *Fuel*, 87(7), 1428–1434.

Ghuo, L., Wang, L. H., Yang, J. Y., Zhao, Y. Q., y Dong, Y. X. (2007). Direct in vivo evidence of protective effects of grape seed procyanidin fractions and other antioxidants against ethanol-induced oxidative DNA damage in mouse brain cells. *Food Chemistry* , 55, 5881-5891.

Goñi, I., Martín, N., y Saura-Calixto, F. (2005). In vitro digestibility and intestinal fermentation for grape seed and peel. *Food Chemistry* , 90, 281-286.

Groenzin, H. y Mullins, O., (1999) Asphaltene molecular size and structure *The Journal of Physical Chemistry A.*, 103(50), 11237-11245.

Hak-Hee, K., Kwang-Bo, C. y Myung-Nyu, K. (1996) Measurement of the asphaltene and resin content in crude oils, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2(1),72-78

Hidalgo, J. (2003) Tratado de Enología, Editorial Mundi-Presa. 2da edición Madrid.

Huang, S., Petersen, J.C., Robertson, R.E., y Branthaver, J.F. (2002), Effect of hydrated lime on long-term oxidative aging characteristics of asphalt. *Transportation Research Record*, 1810, 17-24.

Huang, S.-C., y Zeng, M. (2007). Characterization of aging effect on rheological properties of asphalt-filler systems. *International Journal of Pavement Engineering* , 8 (3), 213-223.

Knotnerus, J. (1971). Oxygen uptake by bitumen solutions as a potential measure of bitumen durability, *Preprints - American Chemical Society, Division of Petroleum Chemistry*, 16(1), D37-D59.

Koots, J.A. y Speight, J. G. (1975) Relation of petroleum resins to asphaltenes, *Fuel*, 54(3), 179–184.

Krehma, L., y Gagle, D. (1974). In A. P. Technologist, *A U.S.A. history of asphalt refined from crude oil and its distribution* (pp. 25-28).

Lafka, T.-I., Sinanoglou, V., y Lazos, E. S. (2007). On the extraction and antioxidant activity of phenolic compounds from winery wastes. *Food Chemistry* , 104, 1206-1214.

Law, L. (2010) Production of biobutanol from white grape pomace by clostridium saccharobutylicum using submerged fermentation, *A thesis submitted to Master of Science degree* , Auckland University of Technology.

Lesueur, D. (2009). The colloidal structure of bitumen: consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification. *Advances in Colloid and Interface Science*, 145, 42-82.

Lian, H., Lin, J.R. y Yen, T.F. (1994) Peptization studies of asphaltene and solubility parameter spectra. *Fuel*, 73(3), 423-428.

Little, D. N. y Epps, J. A. (2001) The benefits of hydrated lime in hot mix asphalt, *National Lime Association*.

Llobera, A., y Cañellas, J. (2006). Dietary fibre content and antioxidant activity of Manto Negro red grape (*Vitis vinifera*): pomace and stem. *Food Chemistry*, 101, 659-666.

Loeber, L., Muller, G., Morel, J. y Sutton, O. (1998) Bitumen in colloid science: a chemical, structural and rheological approach, *Fuel*, 77(13), 1443–1450.

Lu, X., y Isacson, U. (2002). Effect of ageing on bitumen chemistry. *Construction and Building Materials*, 16, 15-22.

Maier, T. S., Kammerer, D. R., & Carle, R. (2009). Residues of grape (*Vitis vinifera* L.) seed oil production as a valuable source of phenolic antioxidants. *Food Chemistry*, 112, 551-559.

Martin, K. G. (1966) Influence of stabilizers on bitumen durability, *Journal of Applied Chemistry*, 16(7), 197–202.

McLean, J. y Kilpatrick, P. (1997) Effects of asphaltene solvency on stability of water-in-crude-oil emulsions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 189(2), 242–253.

MCV^o8. (2003). Método para determinar el punto de fragilidad FRAASS. *Manual de Carrerteras*.

Mill, T. and Hendry, D. G., (1980), Kinetics and mechanism of free radical oxidation of alkanes and olefins in the liquid phase, In comprehensive Chemical Kinetics, Vol. 16., C. H. Bamford and C.F.H. Tipper, (Ed)., Elsevier, Amsterdam, pp, 1-83.

Mill, T., Jayaweera, I. y Ross, D. S., (1995a), Hydrothermal oxidation of phenol, in Physical Chemistry of Aqueous Solutions, H. J. White, J. V. Sengers, and J. C. Bellows, (Eds)., Begell House, New York, pp. 589-592

Mill, T., Tse, D. S., Loo, B., Yao, D., & Canavesi, E. (1995b). *Oxidation pathways of asphalt*.

Mill, T. (1996). The role of hydroaromatics in oxidative aging in asphalt, *American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry.Preprints*. 41(4), 1245-1249.

Mill, T., Yao, e.e.D., and Su, M. (1997). Asphalt Oxidation Pathway Studies. Final Report, SRI Project No. 1271, prepared for Western Research Institute.

Ministerio de Obras Públicas. (2010). Especificaciones Técnicas para asfaltos usados en pavimentos. *Manual de Carreteras, 8* . Chile: Gobierno de Chile.

Ministerio de Obras Públicas. (2009). *Ministerio de Obras Públicas de Chile*. Retrieved Agosto 26, 2010, from Red vial nacional: Dimensionamiento y características 2009: http://www.vialidad.cl/areasdevialidad/gestionvial/Documents/Dimensionamiento_Características_Red_Vial_Nacional_2009.pdf

Ministerio de Obras Públicas. (2009). *Cuenta Pública Participativa, Ministerio de Obras Públicas, año 2009*. Retrieved Agosto 20, 2010, from Gobierno de Chile Ministerio de Obras Públicas: http://www.dirplan.cl/Cuenta_Publica/Documentos/2009/Cuenta_publica_2009.pdf

Mortazavi, M., y Moulthrop, J.S. (1993) The SHRP Materials Reference Library, *SHRP-A-646 Rreport, National Research Council, Washington, D.C.*

Moschopedis, S. E., & Speight, J. G. (1977). The effect of air blowing on the properties and constitution of a natural bitumen. *Journal of Materials Science* , 12, 990-998.

Moure, A., Cruz, J. M., Dominguez, H., Parajó, J. C., Franco, D., Sineiro, J., et al. (2001). Natual Antioxdants from residual sources. *Food Chemistry* , 72, 145-171.

Muench, S., Mahoney, J., Brown, E., Prowell, B., Voller, T., Ford, D., et al. (2005). Virtuall Superpave Laboratory. *National Asphalt Pavement Association* , ED-001.

Mushrush, G.W. (1992) Fuel instability 1: organo-sulfur hydroperoxide reactions, *Fuel Science and Technology International*, 10, 1523-1560.

Nch2034-99. (1999). Asfaltenos en petroleos combustibles- Método por insolubles en n-heptano. *Instituto nacional de normalización* . Chile.

Oliver, J. W. (1995). Results of road trials of two asphalt antioxidants. *Transportation Research Record* (1488), 96-102.

Ouyang, C., Wang, S., Zhang, Y., & Zhang, Y. (2006). Impfroving the aging resistance of asphalt dy addition of Zinc dialkydithiophosphate. *Fuel* , 85, 1060-1066.

Pacheco-Sánchez, J. y Mansoori, A. (1998) Prediction of the phase behavior of asphaltene micelle / aromatic hydrocarbon systems, *Petroleum Science and Technology*, 16(3-4),377-394.

Pazos, M., Gallardo, J. M., Torres, J. L., & Medina, I. (2005). Activity of grape polyphenols as inhibitors of the oxidation of fish lipids and frozen fish muscle. *Food Chemistry* , 92, 547-557.

- Petersen, J. C., Barbour, F. A y Dorrence, S. M., (1975) Identification of dicarboxylic anhydrides in oxidized asphalts, *Analytical Chemistry*, 47(1), 107-111.
- Petersen, J. C., y Plancher, H. (1981). Quantitative determination of carboxylic acids and their salts and anhydrides in asphalts by selective chemical reaction and differential infrared spectrometry. *Analytical Chemistry*, 53(6), 786-789.
- Petersen, J. C., (1984) Chemical Composition of Asphalt as Related to Asphalt Durability: State of the Art., *Transportation Research Record, Transportation Research Board*, 999, 13-30.
- Petersen J. C., Plancher H. y Hamsberger P.M. (1987) Lime treatments of asphalt to reduce age hardening and improve flow properties. *Proceedings of the Association of Asphalt Paving Technologists*, 56, 632-653
- Petersen JC. (1993). Asphalt oxidation — an overview including a new model for oxidation proposing that physicochemical factors dominate the oxidation kinetics. *Fuel science & technology international*, 11, 57–87
- Petersen, J.C., Harnsberger, P.M., y Robertson, R.E. (1996). *American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry. Preprints*. 41(4): 1232.
- Petersen, J. C. (1998). A dual, sequential mechanism for the oxidation of petroleum asphalt. *Petroleum Science and Technology*, 16(9&10), 1023-1059.
- Petersen, J. C., (2000) Chapter 14, Chemical Composition of Asphalt as Related to Asphalt Durability, In: Teh Fu Yen and George V. Chilingarian, Editor(s), *Developments in Petroleum Science*, Elsevier, 40(B), 363-399.
- Pfeiffer, J.P. y Saal R.N.J. (1940) Asphaltic bitumen as colloid systems. *The Journal of Physical Chemistry*, 44(2), 139–149.

Read, J., & Whiteoak, D. (2003). *The shell bitumen handbook* (5th Edition ed.). London: Thomas Telford Publishing.

Robertson, R.E., (1991) Chemical properties of asphalts and their relationship to pavement performance, *Strategic Highway Research Program-National Research Council*.

Roque, R., Birgisson, B., Drakos, C., & Sholar, G. (2005). *Final Report: Guidelines for use of modified binders*. Florida Department of Transportation: UF Project N° 4910-4504-964-12.

Rozeveld, S., Shin, E., Bhurke, A., France, L. y Drzal, L. (1997). Network morphology of straight and polymer modified asphalt cements, *Microscopy Research and Technique*, 38(5), 529-543.

Ruberto, G., Renda, A., Daquino, C., Amico, V., Spatafora, C., Tringali, C., et al. (2007). Polyphenol constituents and antioxidant activity of grape pomace extracts from five Sicilian red grape cultivars. *Food Chemistry*, 100, 203-210.

Sáyago-Ayerdi, S. G., Brenes, A., Viveros, A., & Goñi, I. (2009). Antioxidative effect of dietary grape pomace concentrate on lipid oxidation of chilled and long-term frozen stored chicken patties. *Food Chemistry*, 83, 528-533.

Speight, J. G., Long, R. B. y Trowbridge, T.D., (1984) Factors influencing the separation of asphaltenes from heavy petroleum feedstocks, *Fuel*, 63, 616-620.

Speight, J. G. (1999). *The chemistry and technology of petroleum*. New York, EE.UU.: Marcel Dekker, 3rd Edition.

Speight, J.G. (2004) Petroleum asphaltenes. Part 1. Asphaltenes, resins and the structure of petroleum. *Oil & Gas Science and Technology*.59, 467–477.

Spiecker, P. M., Gawrys, K.L., Trail, Ch.B. y Kilpatrick, P.K. (2003) Effects of petroleum resins on asphaltene aggregation and water-in-oil emulsion formation, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 220(1),9-27.

Spradling, V. B., & Awika, J. (2008, Agosto). Phenolics in red wine pomace and their potential application in animal and human health. *Thesis* . Missouri, Unites States: Faculty of the Graduate School at the University of Missouri.

Storm, D. A., Barresi, R. J. y Sheu E. Y. (1996) Development of solid properties and thermochemistry of asphalt binders in the 25–65 °C temperature range, *Energy Fuels*, 10(3), 855–864.

Thenoux, G. (1983). Durability of Bituminous Binder. *Master Science Thesis* . England: University of Birmingham.

Thenoux, G., Lees, G., & Bell, C. (1985). Laboratory Investigation of the Fraass Brittle Test. *Proceeding Association of Asphalt Paving Technologist* , 54, 529-550.

Thenoux, G. (1987). Chemical Characterization of Asphalt Cement Using Chromatographic Techniques. *PhD Thesis* . United States of America: Oregon State University.

Thenoux, G., & Carrillo, H. (2004). Superpave, Especificaciones para asfalto". (P. U. Chile, Ed.) *Centro de Ingeniería e Investigación Vial, DICTUC* .

Torres, J. L., Varela, B., Garcia, M. T., Carilla, J., Matito, C, et al. (2002). Valorization of grape (*Vitis vinifera*) byproducts. Antioxidant and biological properties of polyphenolic fractions differing in procyanidin compositios and flavonol content. *Food Chemistry* , 50, 7548-7555.

van Gooswilligen, G., de Bats, T. Th. y Berger, H. (1985): "Oxidation of bitumen in various tests". 3th Eurobitume Symposium. LaHaye. 1, 96-101.

Vargas, X. A., Marchal, P. H., Choplin, L., Afansjeva, N., & Alvarez, M. (2008). Asphalt rheology evolution through thermo-oxidation (aging) in a rheo-reactor. *Fuel*, 87, 3018-3023.

Vargas, X. y Reyes F. (2010) El fenómeno de envejecimiento de los asfaltos, *Ingeniería e Investigación*, 30(3), 27-44.

Walling, C. (1957) Free radicals in solution. John Wiley and Sons, New York, 631pgs.

Williams, R. C., & McCready, N. S. (2008). The utilization of agriculturally derived lignin as an antioxidant in asphalt binder. *Center for Transportation research and Education Iowa State University*, CTRE Project 06-260.

Wines of Chile. (n.d.). *Wines of Chile*. Retrieved 8 20, 2010, from Wines of Chile: <http://www.winesofchile.org/espanol/>

Wu, X., Gu, L., Holden, J., Haytowitz, D. B., Gebhardt, S. E., Beecher, G., et al. (2004). Development of a database for total antioxidant capacity in foods: a preliminary study. *Journal of Food Composition and Analysis*, 17, 407-422.

Xu, C., Zhang, Y., Wang, J., & Jiang, L. (2010). Extraction, distribution and characterization of phenolic compounds and oil in grapeseeds. *Food Chemistry*, 122, 688-694.

Yamakoshi, J., M, S., Kataoka, S., & Tokutake, S. (2002). Procyanidin-rich extract from grape seeds prevents cataract formation in hereditary cataractous (ICR/f) rats. *Food Chemistry*, 50, 4983-4988.

Zuñiga, M. C. (2005). Caracterización de fibra dietaria en orujo y capacidad antioxidante en vino, hollejo y semilla de uva. *Memoria de Título, Universidad De Chile, Facultad de Ciencias Agronómicas*, Santiago, Chile.