

IAG160-01-2013
CONTROL DEL ENVEJECIMIENTO DEL LIGANTE ASFALTO A
TRAVÉS DE LA UTILIZACIÓN DE RESIDUO DE VINO BLANCO
CHARDONNAY
CONTROLO DE ENVELHECIMENTO DO LIGANTE ATRAVÉS DO USO
DE RESÍDUOS DA FABRICAÇÃO DE VINHO BRANCO.

Alejandra Calabi-Floody
Universidad de la Frontera
Temuco, Chile
alejandra.calabi@ufrontera.cl

Guillermo Thenoux
Pontificia Universidad Católica de Chile
Santiago, Chile
gthenoux@ing.puc.cl

Gonzalo Sandoval
Pontificia Universidad Católica de Chile
Santiago, Chile
gsandoval@dictuc.cl

Gonzalo Valdés
Universidad de la Frontera
Temuco, Chile
gonzalo.valdes@ufrontera.cl

Resumen

El trabajo presenta la segunda fase de una investigación en la cual se experimenta con los antioxidantes provenientes del residuo de la industria vitivinícola de Chile. En una primera fase de la investigación se experimentó con residuos provenientes del vino tinto (Cabernet Sauvignon) y parte de los resultados fueron presentados en CILA 2011. El presente trabajo muestra los resultados del estudio realizado con residuos de vino blanco (Chardonnay). La producción de vino blanco difiere importantemente de la producción de vino tinto; el residuo del vino tinto se descarta después de la fermentación del mosto, mientras que en el proceso productivo del vino blanco, el residuo se descarta previa fermentación del mosto, obteniéndose un residuo con un elevado contenido de azúcares. En consecuencia, este trabajo presenta la investigación realizada respecto de la factibilidad de uso del residuo de uva blanca (Chardonnay), considerando las diferencias del proceso productivo del vino blanco, pero a su vez, considerando que la primera etapa de la investigación con vino tinto permitió demostrar el efecto positivo del anti-oxidante del residuo de orujo de uva. La investigación realizada con el vino blanco resultó ser más compleja debido a la dificultad de aislar el efecto de las azúcares en el estudio de envejecimiento de ligantes tratados con residuo de vino blanco. El trabajo muestra la diferencia entre ambos

estudios (vino tinto y vino blanco) y una evaluación de las propiedades reológicas de muestras de ligante modificadas con antioxidante sometidas a tratamientos de envejecimiento estandarizado; RTFOT y PAV siguiendo el mismo protocolo de la investigación precedente. Los resultados muestran beneficios respecto de diferentes parámetros de envejecimiento (post RTFOT y post PAV), sin embargo, surgen problemas asociados a la interpretación de resultados, debido a la presencia de azúcares, impidiendo lograr conclusiones tan directas como ocurrió con el estudio de vino tinto.

Resumo

O trabalho apresenta a segunda fase da pesquisa em que experimentos com antioxidantes a partir do resíduo da indústria do vinho no Chile. Na primeira fase da pesquisa é experimentada com resíduos de vinho tinto (Cabernet Sauvignon) e alguns dos resultados foram apresentados na IBWC 2011. O presente trabalho mostra os resultados do estudo com o vinho branco residual (Chardonnay) . Produção de vinho branco difere significativamente a produção de vinho tinto, vinho o resíduo é descartado após a fermentação do mosto , ao passo que o processo de produção de vinho branco , o resíduo é descartado mosto fermentado até um resíduo um elevado teor de açúcar. Consequentemente, este trabalho apresenta a pesquisa sobre a viabilidade do uso de resíduos de uva branco (Chardonnay), considerando as diferenças de branco processo de produção de vinho, mas por sua vez , considerando-se que a primeira fase da investigação com vinho tinto permitiu demonstrar o efeito positivo de anti -oxidante resíduo bagaço de uva . A investigação realizada com o vinho branco foi encontrada para ser mais complexa, devido à dificuldade de isolar os efeitos de açúcares no aglutinante envelhecimento estudo resíduo tratado vinho branco. O trabalho mostra a diferença entre os dois estudos (vinho tinto e vinho branco) e uma avaliação das propriedades reológicas das amostras com antioxidante modificados envelhecimento tratamentos pasta sob padronizados; RTFOT e PAV seguindo o mesmo protocolo do inquérito anterior . Os resultados mostram os benefícios no que diz respeito a diferentes parâmetros de envelhecimento (pós e pós RTFOT PAV) , no entanto , existem problemas associados com a interpretação dos resultados , devido à presença de açúcares , impedindo alcançar tais conclusões directos como com o estudo de vinho tinto

1. ANTECEDENTES GENERALES

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). 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, pudiendo transitar desde un material solido-frágil, hacia uno viscoelástico e incluso puramente viscoso dependiendo de la combinatoria de factores como: temperatura, velocidad y magnitud de carga a la cual se vea sometido. Este complejo comportamiento reológico además varía en el tiempo debido a la modificación molecular que sufre el material a consecuencia del proceso natural de envejecimiento que experimenta. La principal consecuencia de este proceso, es la rigidización del material, lo que comúnmente se conoce como “Endurecimiento por envejecimiento”, caracterizado por un incremento en la viscosidad (Airey, 2003; Lu & Isacson, 2002; Read & Whiteoak, 2003; Apeageyi, 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 aumenta el potencial de agrietamiento del LA (Huang y Zeng, 2007), disminuyendo la durabilidad de los pavimentos asfálticos, principalmente producto del agrietamiento y pérdida de adherencia en la matriz árido-ligante (Mill et al, 1995(b), Bishara et al, 2006).

Se ha logrado determinar que existen al menos quince factores que intervienen en el proceso de envejecimiento (Read & Whiteoak, 2003), 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.

1.2. 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). 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 redunde en el aumento de la fracción de asfaltenos, 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.

Expuesto lo anterior, queda claro que una forma directa de contribuir en extender la durabilidad de los pavimentos asfálticos sería disminuir la tasa de oxidación del LA. En este contexto surge la

alternativa de la incorporación de un preparado antioxidante al LA, a partir del residuo de la industria vitivinícola. Lo anterior debido a tres condiciones fundamentales:

- La riqueza en antioxidantes del residuo de la industria vitivinícola (para Cepa Cabernet Sauvignon, $651 \pm 118.9 \mu\text{mol TE/g}$, Calabi-Floody et al 2011)
- La gran cantidad de residuo que actualmente genera la industria del vino que para el año 2011 ascendiera a aproximadamente 11 millones de toneladas, (Calabi-Floody et al 2011).
- Que 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 el año 2011, Calabi-Floody et al, publicaron un estudio, en el que concluye que la adición de porcentajes comprendidos entre 5 y 20% de antioxidante a partir de Orujo de uva Cabernet Sauvignon, produjo importantes beneficios en la reducción de la rigidización del LA post tratamientos de envejecimiento tanto de corto como largo plazo, sin embargo, los procesos productivos del vino tinto y el vino blanco son diferentes, lo que implica que generan residuos distintos. El porcentaje de cultivo de uva para vino blanco asciende a alrededor de 28% en Chile (Wine of Chile, 2013), por lo cual una importante cantidad de residuos no ha sido considerada en la investigación preliminar.

La diferencia básica entre los procesos productivos de vino tinto y vino blanco difiere en la etapa de descarte del orujo. En el caso del vino tinto, el descarte se produce post proceso fermentativo, lo cual implica que el orujo descartado ha transformado, vía proceso fermentativo sus azúcares en alcohol. Por el contrario, en el caso del proceso productivo del vino blanco, el descarte del orujo se produce previo al proceso fermentativo, por lo cual el residuo es rico en azúcares, lo que debe modificarse previa adición al LA.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Ligante Asfáltico.

Se utilizó un ligante asfáltico control CA24, PG 70-22 provisto por Shell Bitumen, cuya caracterización puede observarse en la Tabla 1.

Tabla 1. Caracterización Ligante Asfáltico.

Provisión Ligante asfáltico <i>Visc./Grado de Penetración/PG</i>	Shell Bitumen		
	CA 24	60/80	PG 70-22
	Resultados	Especificación	Norma
<i>Penetración 25°C, 100gr, 5s., (0.1mm)</i>	61	<i>Min.60 Máx.80</i>	- <i>NCh 2340-99</i>
<i>Punto de Ablandamiento (A&B), (°C)</i>	50	<i>Informar</i>	<i>NCh 2337-98</i>
<i>Ductilidad 25°C (cm)</i>	>150	<i>Min. 100</i>	<i>NCh 2342-99</i>
<i>Punto de inflamación en copa abierta</i>	298	<i>Min. 232</i>	<i>NCh 2338-98</i>

<i>Solubilidad en tricloroetileno (%)</i>	>99	<i>Min. 99</i>	<i>NCh 2341-99</i>
<i>Índice de Penetración (IP)</i>	-0,7	<i>-1,0 a +1,0</i>	<i>A&B/Pen</i>
<i>Viscosidad Absoluta 60°C (P)</i>	3.073	<i>informar</i>	<i>NCh 2336-98</i>
<i>Viscosidad Cinemática 135°C (P)</i>	4,8	<i>informar</i>	<i>NCh 2335-98</i>
<i>Residuo después de RTFOT (Rolling Thin Film Oven)</i>			
<i>Pérdida por calentamiento (%)</i>	0,2	<i>Max. 0.8</i>	<i>NCh 2346-99</i>
<i>Penetración 25°C, 100gr, 5s., (0.1mm)</i>	36	<i>Min. 54</i>	<i>NCh 2340-99</i>
<i>Ductilidad 25°C (cm)</i>	>150	<i>Min. 100</i>	<i>NCh 2342-99</i>
<i>Índice de Durabilidad (ID)</i>	2,3	<i>Max. 3.5</i>	<i>Residuo/Original</i>
<i>Viscosidad Absoluta 60°C (P)</i>	7.200	<i>informar</i>	<i>NCh 2336-98</i>
<i>Viscosidad Rotacional 120 °C, S21, 30 rpm, 68,1 %Torque, (cP)</i>	1.135	<i>informar</i>	<i>ASTM D4402-06</i>
<i>Viscosidad Rotacional 135 °C, S21, 90 rpm, 88,1 %Torque, (cP)</i>	489	<i>informar</i>	<i>ASTM D4402-06</i>
<i>Viscosidad Rotacional 150 °C, S21, 100 rpm, 48,0 %Torque, (cP)</i>	240	<i>informar</i>	<i>ASTM D4402-06</i>

2.2. Recolección y Preparación de las Muestras

En este estudio se utilizó residuo proveniente de la cepa Chardonnay, variedad de uva blanca proporcionada por la Viña Aquitania, cuyos cultivos se encuentran ubicados en la zona centro-sur de Chile. El material fue recolectado directamente desde la prensa post proceso de vinificación y almacenado en porciones a -24°C hasta que fuese requerido. 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. 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 primario. 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 descrito por Calabi-Floody et al, (2011), que consiste básicamente en secar el material en horno a 40°C durante aproximadamente 9 días hasta alcanzar contenidos de humedad bajo 5%. El orujo seco era molido y tamizado recuperando la fracción pasante malla ASTM N°100. Este polvo fino constituyó el preparado antioxidante, en adelante ChLAox, el cual era adicionado al ligante asfáltico como modificador antioxidante. Cada vez que se realizó una modificación de ligante asfáltico, se controló la capacidad antioxidante del ChLAox, de acuerdo a su Oxygen Radical Absorbance Capacity (ORAC μ mol TE/g) siguiendo el protocolo descrito por Wu et al. 2004.

2.3. Modificación del Ligante Asfáltico con el ChLAox.

El ligante asfáltico era calentado alrededor de 95°C para alcanzar viscosidades del orden de 7.000 - 8.000 P que permitieran realizar una mezcla homogénea. Posteriormente se adicionaba el ChLAox en forma de polvo y se mezclaba durante 5 a 10 minutos hasta obtener una mezcla homogénea. Este mismo proceso se realizó para la muestra control sin adicionar ChLAox para homogenizar la historia térmica de las muestras. Se prepararon muestras con 5%, 10% y 20% de PA en peso. (En adelante ChL5%, ChL10% y ChL20% respectivamente). Se utiliza un control, correspondiente al LA puro, denominado en adelante 0%. Todas las muestras fueron realizadas en triplicado.

2.4. Proceso de Envejecimiento de las Muestras.

Las muestras fueron controladas en tres estados de envejecimiento: Sin envejecer (Original), post envejecimiento de corto plazo según procedimiento envejecimiento de película delgada en horno rotatorio (RTFOT), de acuerdo a estándar (AASHTO T-240, 2009), y post envejecimiento a largo plazo según ensayo Pressure Aging Vessel (PAV), de acuerdo a estándar (AASHTO R-28 2009).

2.5. Control de Efectos en las Propiedades Físicas del Material.

A medida que el ligante asfáltico envejece, su viscosidad se incrementa, por lo cual, los incrementos de viscosidad en el tiempo son ampliamente reconocidos como un parámetro para medir la susceptibilidad de envejecimiento del ligante asfáltico. Para observar los cambios en esta propiedad a alta temperatura de servicio de pavimento, se controló la Viscosidad Rotacional a 60°C, según estándar (ASTM D-4402-06 2006). Los resultados serán expresados como Índice de Envejecimiento Relativo (IER), de acuerdo a la Ecuación 1.

$$IER = (\eta_{\text{Estado Envejecido}} - \eta_{\text{Estado Original}}) / \eta_{\text{Estado Original}} \quad (1)$$

Donde,

IER: Índice envejecimiento relativo.

η : Viscosidad.

Para verificar las propiedades físicas a baja temperatura, se determinó el Punto de Fragilidad FRAASS según procedimiento 8.302.17 contenido en el (MCV°8 2003).

2.6. Control de Efectos en las Propiedades Reológicas del Material.

Se realizó la caracterización por grado de desempeño de acuerdo a la metodología SHRP (AASHTO MP1 1998; AASHTO T-315 2009; AASHTO T- 313 2009).

2.7. Control de la Efectividad Química en la Reducción del Daño Oxidativo.

Se hizo a través de la cuantificación de incrementos de la fracción asfaltena entre estados de envejecimiento. Este procedimiento fue modificado dado el contenido de fibra insoluble del PA, por lo cual, al proceso inicial (precipitación de asfaltenos en n-heptano descrito en (Nch2034-99 1999) que permitió cuantificar la fracción de asfaltenos + PA, se agregó un precipitado secundario, utilizando tricloroetileno, que permitió contabilizar la fracción del PA.

2.8. Análisis Estadístico.

El análisis estadístico se realizó utilizando el software R, versión 2.11.1. Las diferencias significativas fueron determinadas a través de análisis de comparación múltiple para un valor $p < 0,05$.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización del Preparado Antioxidante (ChLAox).

El preparado antioxidante proveniente de cepa Chardonnay sin proceso fermentativo (ChAox), muestra una capacidad antioxidante promedio equivalente a ORAC 653 $\mu\text{mol TE/g}$ con un COV de 3,34%, (Figura 1a) similar a la reportada por Calabi-Floody et al (2011) para el preparado antioxidante proveniente de Cepa Cabernet Sauvignon (ORAC 651 $\mu\text{mol TE/g}$).

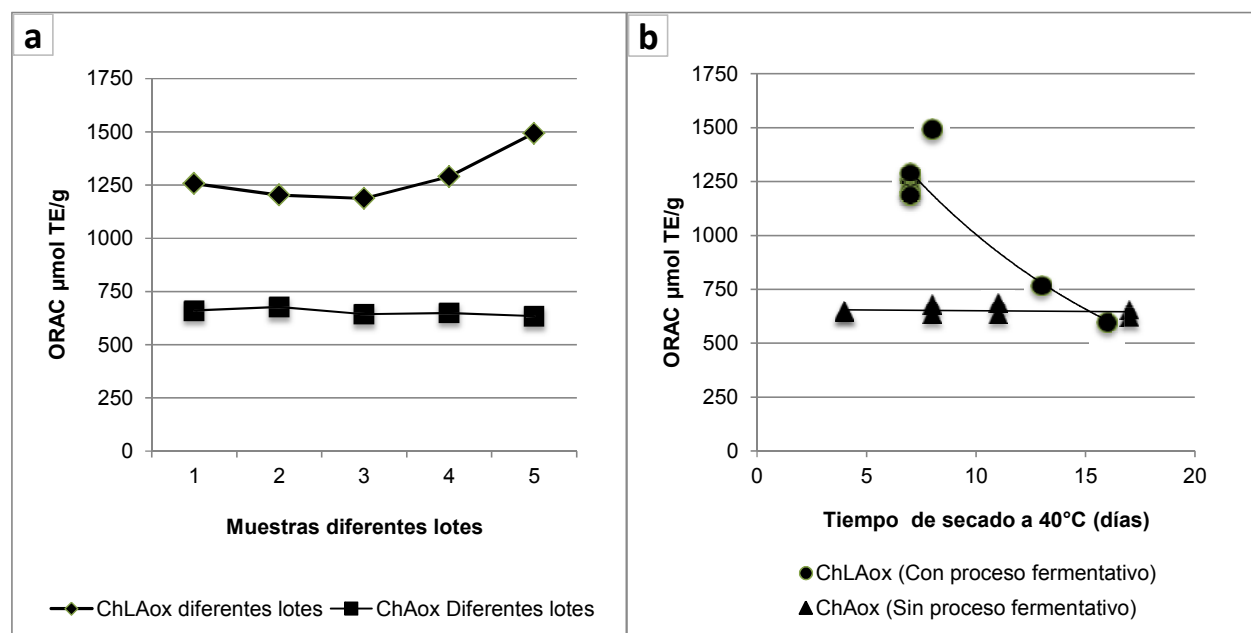


Figura 1, a: Comparación Capacidad Antioxidante ChLAox- ChAox, b: Evolución Capacidad antioxidante de muestras de ChLAox y ChAox en el tiempo.

Sin embargo, como se explicara en los puntos 1.2 y 2.2, debido al alto contenido de azúcar presente en este residuo, para la obtención del ChLAox se requiere un proceso fermentativo previo a su preparación (2.2) que permita descartar el azúcar. En consecuencia el preparado antioxidante a partir de cepa Chardonnay post proceso fermentativo (ChLAox) presenta una elevada capacidad antioxidante, alcanzando un valor promedio de ORAC 1285,72 $\mu\text{mol TE/g}$ con

un COV de 9,56% para muestras con 7 - 8 días de secado, la cual corresponde a aproximadamente el doble de la evidenciada para el ChAox y CsAox (Figura 1a).

Este aumento sustancial en la capacidad antioxidante del ChLAox puede deberse a la adición de levadura, lo que se deduce al observar la fuerte ganancia que presenta la muestra cuando se adiciona levadura durante el proceso fermentativo, que alcanzó una proporción de 2,16 veces mayor para la muestra con levadura. Sin embargo, esta ganancia en capacidad antioxidante debido no es estable en el tiempo. En la Figura 1b, podemos observar que post 10 días de secado, el ChLAox comienza a perder capacidad antioxidante hasta alcanzar valores similares a los observados en ChAox. Por otra parte, puede observarse que el ChAox, no ve afectada su capacidad antioxidante durante el período de observación que alcanzó 17 días (Figura 1b), 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 (Calabi-Floody et al, 2011).

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.

3.2 Resultados propiedades físicas a alta y baja temperatura.

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 2a). 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% (Figura 2a). Estos resultados siguen la misma tendencia observada para el caso de la adición de CsAox reportados por Calabi-Floody et al (2011), donde se reporta que un 20% de adición de CsAox reduce IER en 23% y 19% post tratamiento de envejecimiento de corto y largo plazo respectivamente.

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.

Respecto de las propiedades físicas a baja temperatura, 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°C por debajo del Punto Fraass de la muestra control (Figura 2b). 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 2b). 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°C, 3,2°C y

5,7°C respectivamente (Figura 2b). Estas diferencias indicarían que las muestras con adición de ChLAox iniciarían su vida de servicio en similares condiciones de rigidización que el LA sin adición de antioxidante, 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.

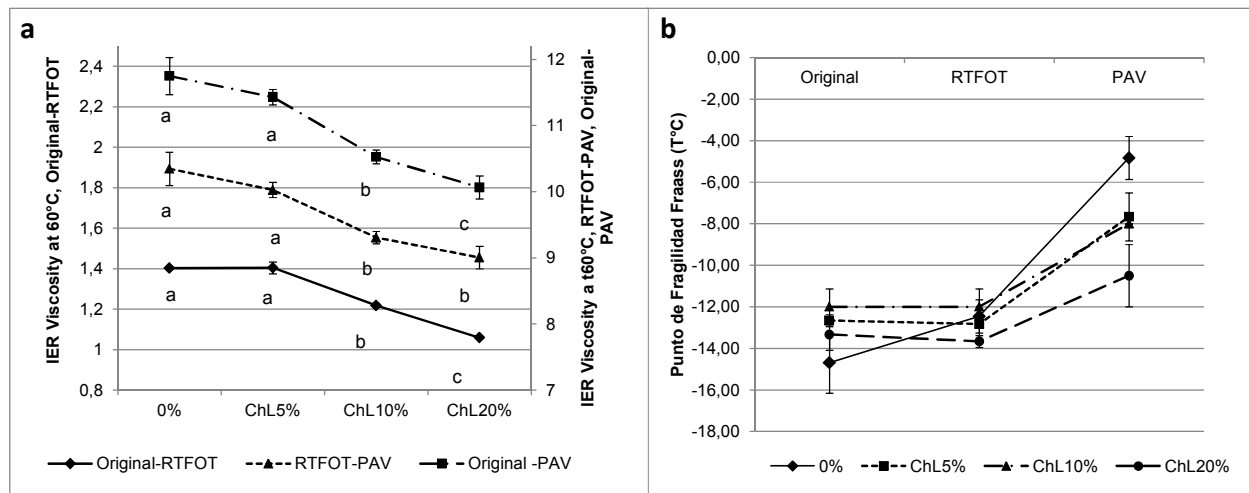


Figura 2, a: Cambios en la viscosidad para muestras tratadas con ChLAox, sometidas a tratamientos de envejecimiento acelerado de corto (RTFOT) y largo plazo (PAV), b: Evolución temperatura de Punto Fraass (°C) para muestras con adición de ChLAox sometidas a tratamientos de envejecimiento estandarizado de corto y largo plazo

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

Por otra parte, al comparar los efectos de la adición de ChLAox versus los resultados reportados por Calabi-Floody et al (2011), 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°C para el caso del ChLAox (Figura 2b) y -11°C en el caso del CsAox (Calabi-Floody et al 2011) versus los -4,8°C observados en la muestra control.

3.3 Resultados Propiedades Químicas.

En la Figura 3 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 (Figura 3). La muestra con 5% de adición presentó siempre valores de IER similares a la muestra control (Figura 3). 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.

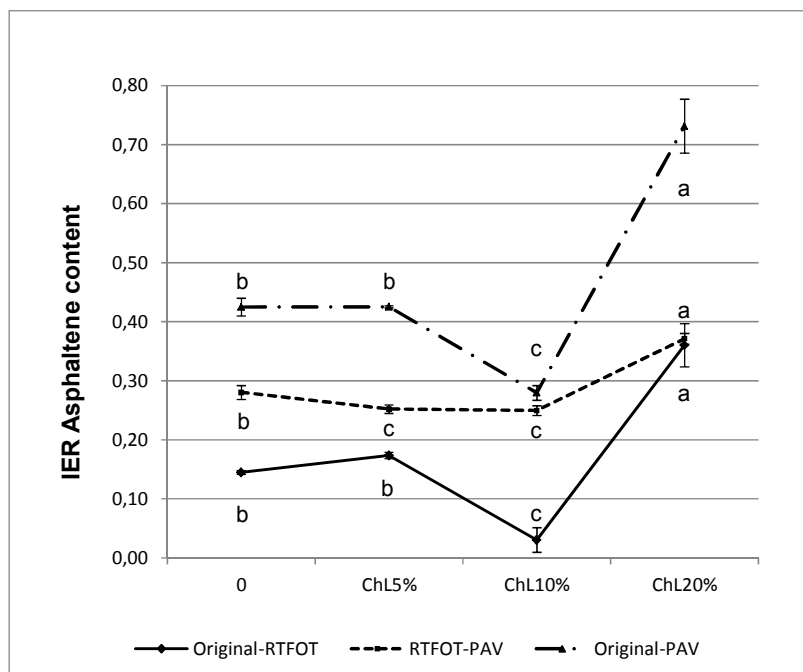


Figura 3: Evolución del contenido de asfaltenos entre intervalos de envejecimiento estandarizado de corto y largo plazo para muestras tratadas con ChLAox.

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 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.

3.4. Caracterización del LA por Grado de Desempeño.

Debido a que de los tres porcentajes de adición de ChLAox (5%, 10% y 20%), en las pruebas físicas solo las adiciones de 10 y 20% mostraron efectos significativos en la reducción de la rigidización tanto a baja como alta temperatura, y que por otra parte, se comprobó que un 20% de adición presentara resultados respecto del $IRE_{(asfaltenos)}$ que no concuerdan con los evidenciados en las pruebas físicas, probablemente producto de la interferencia a consecuencia del exceso de FDI en esta muestra, en una segunda fase experimental, se opta por realizar la caracterización por grado de desempeño solo a la muestra ChLAox10% comparándola con su homóloga Cs10% y la muestra control 0%. En este contexto, 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 LA control como las muestras modificadas ChL10% y Cs10%, corresponden a un LA 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 4 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.

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, las muestras tratadas con antioxidante redujeron el Parámetro de Fatiga respecto de la muestra control, observándose en la muestra ChL10% una reducción que alcanza un 29,7%, inferior a la reducción que logra la muestra con el mismo porcentaje de adición de preparado antioxidante proveniente de cepa Cavernet Sauvignon (39%) post envejecimiento de largo plazo. Estos valores son superiores a los reportados por Bishara et al, (2006), quienes reportaran una reducción en el Parámetro de Fatiga del orden del 27% bajo condiciones similares. Por su parte, Apeagyei (2010), reporta resultados superiores al observado en esta investigación para la muestra ChL10%, sin embargo similar al observado en la muestra Cs10%, 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.

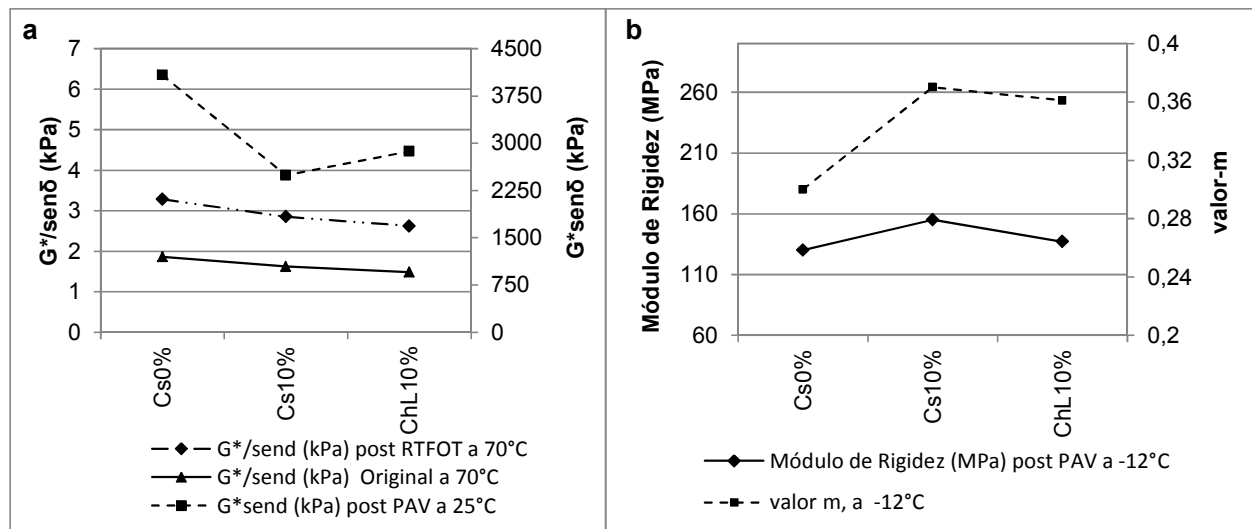


Figura 4: Parámetros de caracterización por grado de desempeño de acuerdo a metodología SHRP: a) Comparación entre Parámetros de Ahuellamiento y Fatiga, b) Resultados del ensayo BBR a 12 °C y 60 s de carga y valor-m, pendiente del logaritmo de la rigidez en creep versus el logaritmo del tiempo post tratamiento de envejecimiento PAV.

En relación a las propiedades reológicas a baja temperatura, se puede observar que la muestra ChL10% presentó una rigidez similar a la muestra control (Figura 4b), a diferencia de su homóloga Cs10% que aumentó su rigidez, sin embargo, junto con esto, ambas muestras tratadas incrementaron su valor-m en alrededor de un 20%, siendo la muestra ChL10% la que presentó el menor incremento en dicho valor (20,33%), a diferencia de su par 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 Apeageyi (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 Apeageyi (2010).

4. CONCLUSIONES

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. 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% . 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.

Las caracterización reológica no muestra cambios en la caracterización de la muestra ChL10% respecto de la muestra control, manteniéndose ambas muestra en el PG 70-22, sin embargo se evidenciaron cambios importantes tanto en el Parámetro de Fatiga (reducción 29,7%) como el valor-m (incremento 20%) que indicarían que esta muestra tendría una mayor resistencia a la fatiga y la fractura a baja temperatura respecto de la muestra control.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer a Johan Wolterboer de Altravie quien presentó la idea de esta investigación y Profesor Dr. Federico Leighton quien asistió con la interpretación de ensayos químicos. Nuestros agradecimientos se extienden también a la Pontificia Universidad Católica, RESTMAT, LNV, Viña Aquitania y Shell Bitumen, a CONICYT a través del financiamiento otorgado por el proyecto FONDECYT 1131016. A. Calabi-Floody agradece los aportes en becas de apoyo para los estudiantes de doctorado otorgados por CONICYT Chile y a la Universidad de la Frontera.

6. REFERENCIAS

- 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.
- 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. (2010). Laboratory evaluation of antioxidants for asphalt binders. *Construction and Building Materials* .
- 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* .
- Bell, C. (1989). *Aging of Asphalt- Aggregate Systems, Summary report, Project A-305*. Strategic Highway research program.
- 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).

- Calabi-Floody A., Thenoux G.(2011), IBP144_11, Utilización de residuo de la industria enológica como modificador antioxidante para ligante asfáltico, *XVI CILA Congreso Iberoamericano del Asfalto*, Brasil, Vol. (1); 679-689.
- FAOSTAT, F. a. (2012, 8 4). FAOSTAT. Retrieved 8 4, 2012, from FAO Statistical database: <http://www.fao.org/>
- 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.
- Krchma, 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).
- 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.
- 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.
- MCV°8. (2003). Método para determinar el punto de fragilidad FRAASS. *Manual de Carreteras* .
- 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*.
- Nch2034-99. (1999). Asfaltenos en petroleos combustibles- Método por insolubles en n-heptano. *Instituto nacional de normalización* . Chile.
- Ouyang, C., Wang, S., Zhang, Y., & Zhang, Y. (2006). Improving the aging resistance of asphalt by addition of Zinc dialkydithiophosphate. *Fuel* , 85, 1060-1066.
- 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.
- 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.
- 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. (1987). Chemical Characterization of Asphalt Cement Using Chromatographic Techniques. *PhD Thesis* . United States of America: Oregon State University.
- Vargas, X. y Reyes F. (2010) El fenómeno de envejecimiento de los asfaltos, *Ingeniería e Investigación*, 30(3), 27-44.
- 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.