



Orujo de uva post proceso de vinificación, una alternativa para mejorar la durabilidad de los pavimentos asfálticos.

Use of ITS data to calibrate microscopic simulation models for incident conditions

Calabi A.1, Thenoux G.2, Sandoval G.2 y Valdés G.1

¹Departamento de Ingeniería en Obras Civiles, Universidad de La Frontera, Chile.

²Departamento de Ingeniería y Gestión de la Construcción, Pontificia Universidad Católica de Chile
alejandra.calabi@ufrontera.cl, Phone: + 56 452592816

INFORMACIÓN DEL ARTICULO

Historial del
artículo:

Recibido
11-07-2013
Aceptado
22-11-2013
Publicado
18-12-2013

Palabras Claves:
Simulación de
tráfico
Calibración
Incidentes
Datos de Sistemas
Inteligentes
de Transporte

Article history:

Received
11-07-2013
Accepted
22-11-2013
Available
18-12-2013

Keywords:
Traffic Simulation
Calibration
Incidents
Intelligent
Transportation
System Data

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 (ORAC 650µmol TE/g).

En consecuencia, el objetivo de este estudio fue determinar el potencial del orujo proveniente de cepa Cabernet Sauvignon como antioxidante para ligante asfáltico para reducir el daño oxidativo del material. Para evaluar los efectos de la adición del antioxidante, las muestras fueron sometidas a tratamientos de envejecimiento de corto y largo plazo de acuerdo a los estándares SUPERPAVE (RTFOT y PAV). Los resultados indican que las muestras con 10% de adición de antioxidante redujeron el factor de fatiga en un 14% y mejoraron el comportamiento frente al agrietamiento a baja temperatura (incremento valor-m 23%) post envejecimiento de largo plazo. Estos resultados sugieren que el orujo de uva podría constituir una alternativa factible para la reducción del daño oxidativo en ligantes asfálticos contribuyendo a mejorar la durabilidad de los pavimentos.

Abstract

Worldwide, around of 95% of pavements containing asphalt binder . Mainly due to the oxidation process , the asphalt binder increases its stiffness becoming a fragile material , therefore, increasing its cracking potencial . Moreover, the wine industry generates annually about 11 million tons of waste (pomace) . This byproduct is rich in antioxidants (ORAC 650µmol TE / g) .

Accordingly, the aim of this study was to determine the potential of pomace from Cabernet Sauvignon as anti-oxidant for asphalt binder, to reduce the oxidative damage to the material. To evaluate the effects of adding the antioxidant, the samples were subjected to short and long term aging treatments according SUPERPAVE (RTFOT and PAV) standards . The results indicate that the samples with 10% of antioxidant, reducing fatigue factor by 14% and it presents improving of performance respect to cracking at low temperature (m-value increasing 23%) after long-term aging . These results suggest that grape pomace could be a feasible alternative for the reduction of oxidative damage in asphalt binders helping to improve the durability of pavements.

1. Introducción

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(1). El ligante asfáltico 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(2, 3). En consecuencia, es un producto residual por lo cual las características propias de cada ligante asfáltico dependerán de las características del crudo de petróleo del cual proviene

Sin embargo, en términos generales puede describirse como una compleja mezcla de moléculas polares y apolares, donde predominan los hidrocarburos, que contiene además una pequeña cantidad de grupos funcionales que a su vez contienen átomos de azufre, nitrógeno y oxígeno. En el Liganteasfáltico se observan además trazas de metales como vanadio, níquel, hierro, magnesio y calcio en forma de sales inorgánicas y óxidos (1, 3-4 entre otros) o bien en forma de porfirinas(3, 5 entre otros). 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 (6). 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, caracterizado por un incremento en la viscosidad(3, 7-11 entre otros), tornándolo un material cuyas propiedades mecánicas comienzan a parecerse más a las de un sólido(8). Este fenómeno es conocido como “endurecimiento por envejecimiento”.

Existen alrededor de 15 factores que contribuyen al endurecimiento por envejecimiento (3), sin embargo, algunos de estos factores pueden ser reversibles, como aquellos que contribuyen al envejecimiento físico, o también denominado envejecimiento tixotrópico, asociado a la rigidización del ligante asfáltico 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 (10, 12-13).

Por otro lado, se tiene el envejecimiento químico, el cual es un proceso irreversible, y corresponde a una consecuencia de la suma de reacciones de oxidación y polimerización, existiendo un consenso en la comunidad científica en que los efectos de la oxidación del li-

gante asfáltico en las propiedades físicas y reológicas son el mayor responsable del endurecimiento por envejecimiento del material y en consecuencia del deterioro en las propiedades deseables de éste(3-4, 11, 14 entre otros).

Petersen(13), señala que la interacción del ligante asfáltico con el oxígeno es la mayor causa del endurecimiento del material y que este fenómeno 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. Podemos inferir entonces que el proceso de envejecimiento del ligante asfáltico y su consecuente endurecimiento aumentan el potencial de agrietamiento del pavimento asfáltico, 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.

Lo anterior se puede ver reflejado en las técnicas tradicionales para aumentar la durabilidad de los pavimentos asfálticos. Éstas se basan en la reducción del daño oxidativo directa o indirectamente a través de diferentes mecanismos, como por ejemplo: maximizar el espesor del film asfáltico a través del aumento del contenido asfáltico, la adecuada graduación granulométrica y selección de agregados, reducción del contenido de vacíos hasta un máximo de 8% (15), la adición de filler, lo que provoca un aumento en la viscosidad del ligante asfáltico aumentando el espesor del film que recubre los agregados y en consecuencia reduciendo la tasa de envejecimiento (16), y por último y de forma más directa, mediante el uso de antioxidantes.

Publicaciones en esta materia datan de 1960. Algunos autores mencionan entre los aditivos antioxidantes el carbón, compuestos de plomo, y sales de calcio (18), Aminas, compuestos de órgano-zinc, órgano-plomo, y fenoles (3). Oliver (19), reporta los beneficios del uso de LDADC (Lead diamylidithion-carbanate), sin embargo el éxito en la aplicación de estas técnicas ha sido limitado (9).

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. Un estudio realizado por Apeagyeig(20), 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. En los últimos años se han observado estudios respecto del uso de lignina, un polifenol con capacidad antioxidante, proveniente de la madera (12) o extraído a partir de bioproductos de la industria del biocombustible etanol, demostrando este último beneficios respecto de la reducción de la tasa de envejecimiento e incluso provocando mejoras en las propiedades reológicas del ligante asfáltico tendiendo a ampliar el grado de desempeño en la temperatura superior (21).

Por otra parte, Moure et al. (22) han calificado al orujo de uva, bioproducto de la industria enológica compuesto de la piel, pepas y tallos de uva post proceso de vinificación, como el bioproducto más promisorio en términos de fuente de antioxidantes.

La producción mundial de uvas para el año 2010 ascendió a aproximadamente 68 mil toneladas (23), alrededor del 80% de esta producción es utilizada por la industria del vino (24), de las cuales alrededor de un 20% se transforma en orujo (24-25), por lo que anualmente existe una disponibilidad a nivel mundial de aproximadamente 10 millones de toneladas de este bioproducto. Actualmente y aun cuando se han estudiado un sin número de aplicaciones, una reducida cantidad de este bioproducto es reciclado (26) constituyendo mayormente un elemento contaminante (27). Por esta razón, el objetivo de este estudio es determinar el poten-

cial del orujo de uva como antioxidante para ligante asfáltico, para el control del endurecimiento por envejecimiento, evaluando los cambios, físicos, químicos y reológicos que experimente el material a diferentes estados de envejecimiento.

2. Materiales & 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.

Provisión Ligante asfáltico	Shell Bitumen		
Visc./Grado de Penetración/PG	CA 24	60/80	PG 70-22
	Resultados	Especificación	Norma
<i>Penetración 25°C, 100gr, 5s., (0.1mm)</i>	61	<i>Mín.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>
Residuo después de RTFOT (RollingThin Film Oven)			
<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>

Tabla 1 Caracterización Ligante Asfáltico

2.2 Recolección & preparación de las muestras

La principal cepa cultivada en Chile corresponde a la variedad tinta Cabernet Sauvignon, representado un 57% de la plantación total de uva tinta de Chile (28), por lo cual fue seleccionada para realizar este estudio. El orujo de Cabernet Sauvignon fue provisto por la Viña Aquitania, ubicada en la zona central 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 fue realizada una modificación de ligante asfáltico incorporándole orujo, una porción de este material era secada 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 P-Aox, 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 P-Aox, de acuerdo a su Oxygen Radical Absorbance Capacity (ORAC $\mu\text{mol TE/g}$) siguiendo el protocolo descrito por Wu et al(29).

2.3 Modificación del ligante asfáltico con el P-Aox

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 P-Aox 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 P-Aox para homogenizar la historia térmica de las muestras. Se prepararon muestras con 5%, 10% y 20% de P-Aox en peso. (En adelante Cs5%, Cs10% y Cs20% respectivamente). La muestra control corresponde a ligante asfáltico puro, denominado en adelante Cs0%. Todas las muestras fueron realizadas en triplicado, los resultados presentados corresponden al promedio de las muestras.

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(30), y post envejecimiento a largo plazo según ensayo PressureAgingVessel (PAV), de acuerdo a estándar AASHTO R-28 (31).

2.5 Control de efectos en las propiedades reológicas del material

Se realizó la caracterización por grado de desempeño de acuerdo a la metodología SHRP (32-34). Adicionalmente se llevó a cabo un barrido de frecuencia utilizando un reómetro de corte dinámico, 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 y observar los cambios en el módulo complejo (G^*) y los parámetros de ahuellamiento ($G^*/\sin\delta$) y fatiga ($G^*\sin\delta$) bajo diferentes condiciones de envejecimiento, (Original, Envejecido RTFO y Envejecido PAV).

3. Análisis de resultados

3.1 Caracterización P-AOX

Los resultados muestran que el P-Aox posee una elevada capacidad antioxidante, lo que coincide con lo reportado por Moure et al. (22). Cuando se analizó la capacidad antioxidante del P-Aox, se observó un promedio de capacidad de absorbancia de radical oxígeno (ORAC) entre muestras de un mismo lote de $664,08 \pm 30,82 \mu\text{mol TE/g}$, con un coeficiente de variación (COV) de 4,64%(Figura 1). Para muestras de diferentes lotes, la capacidad de absorbancia de radical oxígeno promedio ascendió a $650 \pm 118,92 \mu\text{mol TE/g}$, con un COV de 18,27% (Figura 1). Este aumento del COV se debe a la diferencia entre la proporción de pepas y piel de cada lote.1.

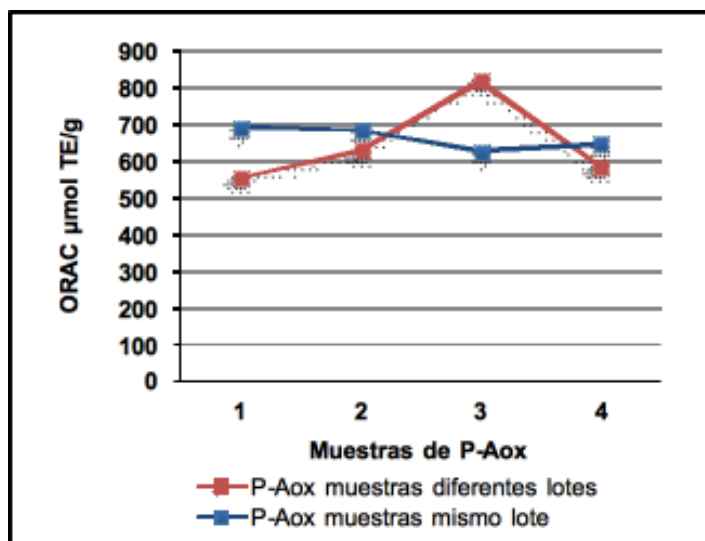


Figura 1 Capacidad antioxidante de muestras de P-Aox.

Para comprobar lo anterior, se analizó por separado la el aporte de capacidad antioxidante de la piel y las pepas, observando que el contenido de pepas de la muestra total representa el 52,95% en peso de materia seca (Tabla 2). Éstos resultados concuerdan con los reportados por Maier et al. (24), quienes observan que las pepas de orujos de uva de diferentes cultivares representan entre

el 38% y 52% del total de la muestra. Por otra parte, se observó que la capacidad antioxidante de las pepas 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 variar en forma importante la capacidad antioxidante del P-Aox.

	ORAC $\mu\text{molTE/g}$	% en peso de materia seca	Contribución ORAC
Piel	440,7	47,05%	207,35
Pepas	1.016,59	52,95%	538,28
Orujo			745,63

TABLA 2 Proporción en peso y capacidad antioxidante de pepas y piel en muestras de P-Aox.

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 (Porcentaje de humedad promedio 3,2% + 0,648; COV=20,32%), sin embargo pudo observarse que aumentar el tiempo de secado no influye significativamente en la capacidad antioxidante del modificador. El promedio observado de la capacidad antioxidante de las muestras fue de ORAC 625,58 $\pm$ 99,52, con un COV of 15,91%, (Figura 2).

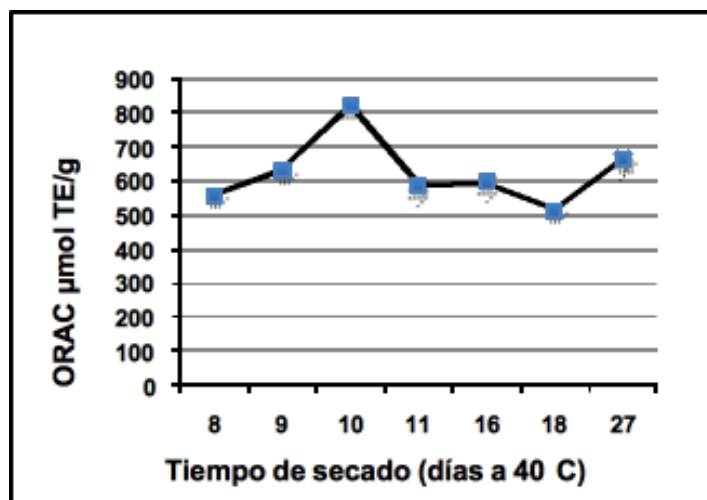


FIGURA 2 Capacidad antioxidante de P-Aox versus tiempo de secado de muestras de orujo.

3.4 Resultados propiedades reológicas

Con respecto a la rigidez (G^*) de las muestras post tratamiento de envejecimiento 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 P-Aox (Figura 3). Estos resultados sugieren que la adición de P-Aox reduce los efectos del envejecimiento de corto plazo, dando como resultado ligantes asfálticos menos rígidos (12%-47%) post condición de envejecimiento. Esta disminución en la rigidez post tratamiento de en-

vejecimiento de corto plazo es más significativa a temperaturas comprendidas en el rango 20°C, -10°C (Figure 5b, c, d, e). Estos resultados son interesantes debido a que en este rango de temperaturas el ligante asfáltico es más propenso a agrietarse. La muestra Cs20% presenta una disminución en el módulo complejo para las temperaturas de 0 y -10°C (Figura 5d y 5e) post envejecimiento de corto plazo. Esto sugiere que un 20% de adición de P-Aox, puede ser un exceso.

Estudios posteriores relacionados con mezcla asfáltica son convenientes para verificar como afecta esta relajación del material a baja temperatura en el desempeño del pavimento.

Al analizar los resultados obtenidos post tratamiento de envejecimiento de largo plazo se puede observar que las muestras con adición de 10 y 20% de P-Aox mostraron valores de G^* menores que la muestra control. Para la muestra con 5% de adición de P-Aox, los valores de G^* observados fueron similares a los de la muestra control en las temperaturas de borde de este estudio (Figure 5 a, d, e). Esto sugiere que un 5% de adición de P-Aox puede ser insuficiente, aun cuando se observa una reducción en el rango de temperaturas medias (10 y 20°C). Por otro lado, la muestra con adición de un 10% de P-Aox, mostró mejoras respecto de la resistencia al envejecimiento para todas las temperaturas estudiadas post tratamientos de envejecimiento tanto de corto como largo plazo, sin evidenciar el efecto de relajación a baja temperatura presentado en la muestra con 20% de adición (Figure 5d, e), lo que sugiere que un 10% sería una mejor proporción de adición de P-Aox.

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 4), es decir, las muestras con adición de P-Aox mostraron una rigidez menor que la muestra control, lo que sugiere que la adición de P-Aox mejora la resistencia a la fatiga post envejecimiento de corto plazo. Estos resultados concuerdan con los reportados por Apeagyei(20). Por otra parte, el efecto de relajación a baja temperatura de la muestra Cs20% fue confirmado (Figura 4c, d).

En el caso del envejecimiento de largo plazo, los resultados muestran que las muestras con 10% y 20% de adición de P-Aox evidenciaron rigideces menores que la muestra control en todas las temperaturas estudiadas (ej. 20% y 24% at 20°C respectivamente) (Figura 4). Sin embargo, a baja temperatura (0°C, -10°C), un 5% de adición de P-Aox no mostró mejoras respecto de la resistencia al envejecimiento (Figura 4c, d). En consecuencia, para un 5% de concentración de P-Aox, los resultados observados en el parámetro de fatiga fueron similares a los observados en la muestra control, confirmando los resultados observados para el módulo complejo (Figura 3d, e). Nuevamente, los resultados sugieren que un 10% de concentración de P-Aox, 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

Por otra parte, al analizar la resistencia al ahuellamiento, se observó que las muestras con adición de P-Aox siguieron una tendencia similar a los resultados reportados por Apeagyei(20). En este caso, el parámetro de ahuellamiento ($G^* / \sin \delta$) fue menor para muestras con adición de P-Aox que el observado en la muestra control (Figura 5).

Pudo observarse además que esta diferencia se incrementa a medida que la temperatura de ensayo decrece (Figura 5b, c). En este punto, cabe recordar que el ahuellamiento es un deterioro que se produce en el pavimento cuando este se encuentra sometido a alta temperatura o a cargas lentas, es decir cuando su comportamiento es mayormente viscoso. En este entendido, si se observa el parámetro de ahuellamiento a 50°C, puede comprobarse que muestras con 5% y 10% de adición de P-Aox presentan valores del parámetro de ahuellamiento similares a la muestra control (Figure 5a), lo que sugiere que muestras con un 5% y 10% de adición de P-Aox no tendrían un efecto negativo respecto de la resistencia al ahuellamiento.

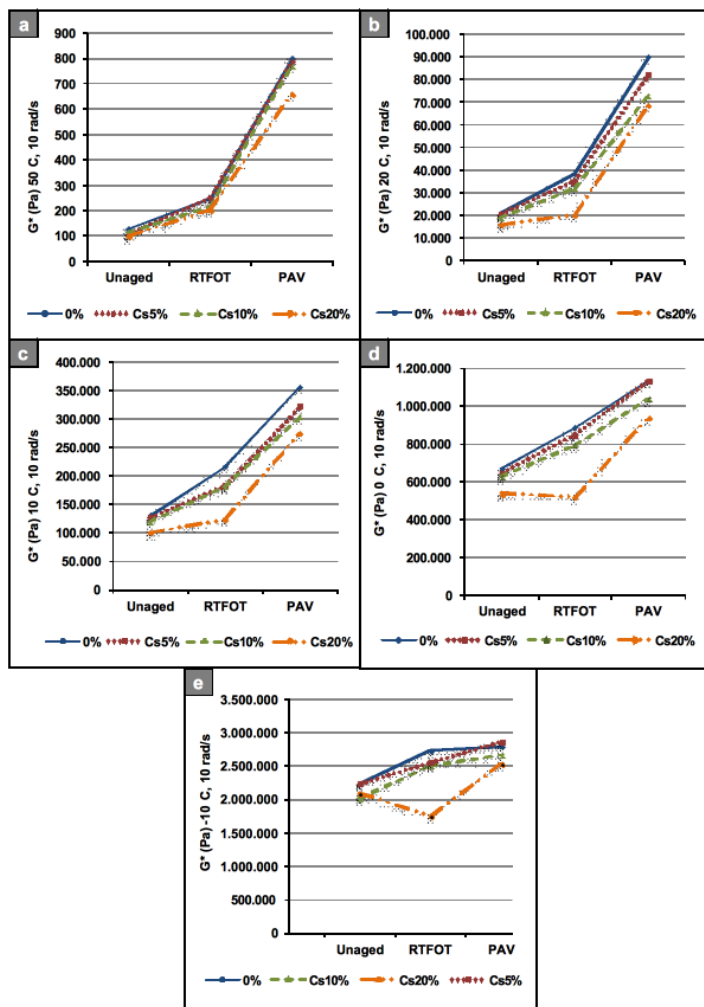


Figura 3 Cambios en G^* (10 rad/s) post tratamientos de envejecimiento a diferentes temperaturas: a) 50°C; b) 20°C; c) 10°C; d) 0°C and e) -10°C.

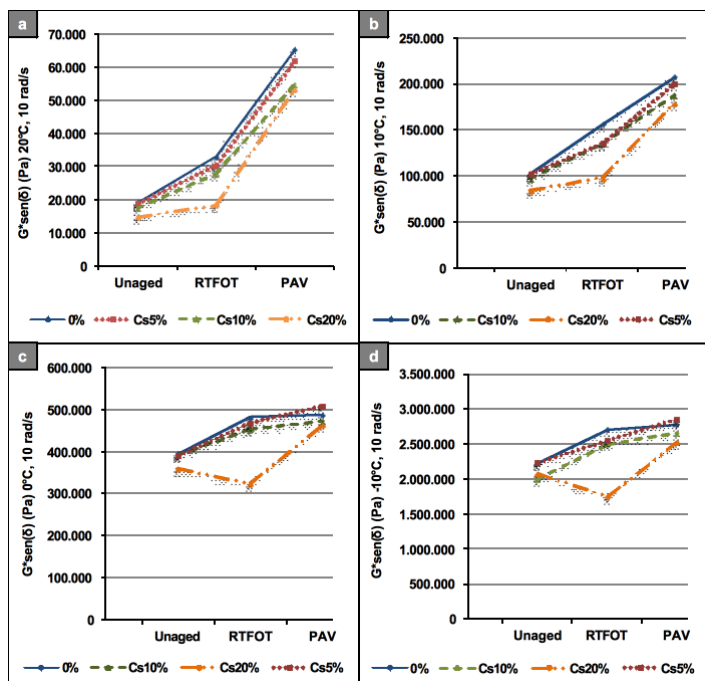


Figura 4 Cambios en $G^*sen\delta$ (10 rad/s) post tratamientos de envejecimiento a diferentes temperaturas: a) 20°C; b) 10°C; c) 0°C and d) -10°C

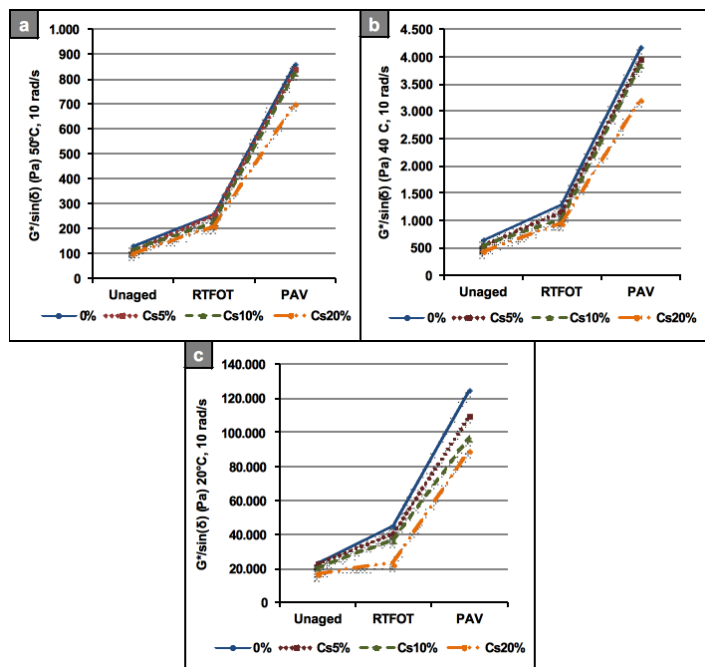


Figura 5 Cambios en $G^*/sin\delta$ (10 rad/s) post tratamientos de envejecimiento a diferentes temperaturas: a) 50°C; b) 40°C; and c) 20°C.

Finalmente, respecto de la caracterización por grado de desempeño, los resultados indican que los cambios reológicos inducidos por la adición de P-Aox al ligante asfáltico, no modifican su caracterización de acuerdo a los estándares SHRP. Tanto la muestra control, como las muestras con adición de P-Aox corresponden a un PG 70-22. Sin embargo, los efectos observados en los parámetros estudiados sugieren que las muestras modificadas con P-Aox podrían presentar un mejor desempeño frente a la resistencia al agrietamiento respecto de la muestra control. Las muestras tratadas con P-Aox presentan entre un 25 y 40% de reducción en el parámetro de fatiga (Figura 6a) y alrededor de un 22% de incremento del valor m post tratamiento de envejecimiento de largo plazo (Figura 6b). Este último parámetro sugiere mejoras respecto de la capacidad del material de relajar tensiones a baja temperatura. Por otra parte, como ya fuera mencionado anteriormente, se confirma una pequeña reducción en el parámetro de ahuellamiento que alcanza valores entre 5% y 12% para muestras con 5% y 10% de adición de P-Aox respectivamente, lo cual como ya se explicara, no causaría un efecto negativo.

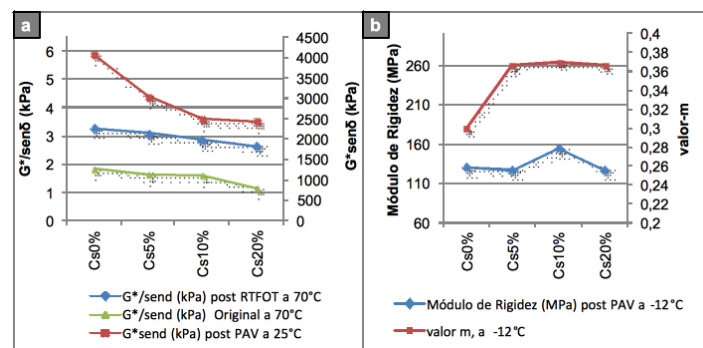


Figura 6 Parámetros de caracterización por Grado de Desempeño (PG). a) Comparación entre parámetros de ahuellamiento y fatiga; b) Resultados del test de viga reométrica de flexión (BBR) a -12 °C y 60 s de carga en creep y pendiente de la curva del logaritmo del la rigidez en creep versus el logaritmo del tiempo (m -value) post envejecimiento de largo plazo (PAV).

Conclusiones & Recomendaciones

El orujo de uva proveniente de cepa Cabernet Sauvignon, utilizado como antioxidante para ligante asfáltico en este estudio, reduce el endurecimiento por envejecimiento tanto de corto como largo plazo. En el presente estudio se observó que la adición del preparado antioxidante no modifica la clasificación por grado de desempeño de acuerdo a los estándares SHRP, sin embargo, cambios significativos en el módulo complejo, el parámetro de fatiga y el valor m , constituyen mejoras con respecto a la resistencia al agrietamiento del ligante asfáltico. Por otra parte, los resultados para las distintas pruebas realizadas sugieren que un 5% de adición del preparado antioxidante no es suficiente para obtener mejoras en la resistencia al envejecimiento del ligante asfáltico post envejecimiento de largo plazo para las temperaturas de borde estudiadas (-10°C , 0°C y 50°C). Se observa además que aun cuando un 20% de adición de preparado antioxidante provocó las mejoras más significativas respecto de la reducción del endurecimiento por envejecimiento, este porcentaje de adición también presentó un efecto de relajación a baja temperatura post envejecimiento de corto plazo. Finalmente, las muestras con adición de 10% de preparado antioxidante mostraron un comportamiento óptimo, toda vez que presentaron mejoras respecto de la resistencia al endurecimiento por envejecimiento en todas las temperaturas estudiadas tanto para envejecimiento de corto como largo plazo. En consecuencia, los resultados obtenidos en este estudio sugieren que un 10% de adición de preparado antioxidante proveniente de orujo de cepa Cabernet Sauvignon, es una alternativa económicamente factible y amigable con el medio ambiente para reducir el endurecimiento por envejecimiento del ligante asfáltico. Mayor investigación es necesaria para validar estos resultados incluyendo otros ligantes y pruebas en mezcla asfáltica, que permitan además entender el mecanismo de relajación del material observado a baja temperatura y sus implicancias en el desempeño del pavimento.

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.

Referencias

1. Lesueur D. 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, 2009.
2. Krchma, L. C., and Gagle, D. W., 1974, A U.S.A. History of asphalt refined from crude oil and its distribution, *Asphalt Paving Technologist*, 43A, 25-28, 1974.
3. Read, J., & Whiteoak, D. The shell bitumen handbook (5th Edition ed.). London: Thomas Telford Publishing. (2003).
4. Petersen, J. C. A dual, sequential mechanism for the oxidation of petroleum asphalt. *Petroleum Science and Technology*, 16(9&10), 1023-1059. (1998).
5. van Gooswilligen, G., de Bats, F., Berger, H. Oxidation of bitumen in various tests. 3th Eurobitume Symposium. Volume I, 96-101. La-Haye. (1985).
6. Thenoux G, Bell C A, Wilson J E. Evaluation of Physical and Fractional Properties of Asphalt and their Interrelationship. *Transportation Research Record* N° 1171, 1171; 82-97. (1988).
7. Airey, G. State of the art report on ageing test methods for bituminous pavement materials. *The international Journal of pavement engineering*, 4, 165-176. (2003).
8. Lu X, Isacson U. Effect of ageing on bitumen chemistry. *Construction and Building Materials*; 16:15-22. (2002).
9. Apeagyei, A. Antioxidant treatments for asphalt binders and mixtures. Doctorate Thesis. University of Illinois Urbana-Champaign; (2006)
10. Ouyang, C., Wang, S., Zhang, Y., y Zhang, Y. Improving the aging resistance of asphalt by addition of Zinc dialkyldithiophosphate. *Fuel*, 85, 1060-1066. (2006).
11. Bell, C. Aging of asphalt-aggregate systems, Summary report, Project A-305. Strategic Highway Research Program (1989).
12. Bishara S, Robertson R, Mahoney D. Lignin as an antioxidant: a limited study on asphalt frequently used on Kansas roads. *Transportation Research Board*, 85th Annual Meeting; CD - 06-0254. (2006)
13. Petersen J.C., 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*, 40B, 363-399. (2000)



14. Mill T, Tse D, Loo B. Yao D, Canavesi E. Oxidation pathways of asphalt. Prepr. ACS Div. Fuel Chemistry; 37:1367-1375. (1995)
15. Asphalt Institute. The asphalt handbook MS-4 (Séptimaedición.).USA. (2007).
16. Bianchetto, H., Miró, R., Pérez-Jiménez, F. y Martínez, A. H..Effect of calcareous fillers on bituminous mix aging. Transportation Research Record 1998, 140-148. (2007)
17. Apeageig A, Buttlar W, Dempsey B. Investigation of cracking behavior of antioxidant-modified asphalt mixtures.Association of Asphalt Paving Technologists, 83rd Annual Meeting, T-015 Philadelphia, Pennsylvania. (2008)
18. Roque, R., Birgisson, B., Drakos, C. Y Sholar, G. Final Report: Guidelines for use of modified binders.Department of Transportation, Florida: UF Proyect N° 4910-4504-964-12. (2005).
19. Oliver, J. W. Results of road trials of two asphalt antioxidants. Transportation Research Record (1488), 96-102. (1995).
20. Apeageyi A. Laboratory evaluation of antioxidants for asphalt binders. Construction and Building Materials; 25: 47-53. (2011)
21. Williams C, McCready N. 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.(2008)
22. MoureA , Cruz JM, Franco D, Dominguez JM, Sineiro J, Dominguez H, Nuñez MJ, Parajo JC. NatualAntioxdants from residual sources. Food Chemistry;72:145-171. (2001)
23. FAOSTAT, Food and Agriculture Organization of the United Nations. FAOSTAT.FAO Statistical database.[Online] 8 4, 2012. [Cited: 8 4, 2012.] <http://www.fao.org/>.
24. Maier T, Schieber A, Kammerer D, Carle R. Residues of grape (vitisvinifera L.) seed oil production as a valuable source of phenolic antioxidants. Food Chemistry;112: 551-559.(2009)
25. Goñi I, Martín N, Saura-Calixto F. In vitro digestibility and intestinal fermentation for grape seed and peel. Food Chemistry; 90: 281-286. (2005)
26. Ruberto, G., Renda, A., Daquino, C., Amico, V., Spatafora, C., Tringali, C., et al. Poliphenol constituents and antioxidant activity of grape pomace extracts from five Sicilian red grape cultivars. Food Chemistry , 100, 203-210. (2007).
27. Lafka, T.-I., Sinanoglou, V., &Lazos, E. S. On the extraction and antioxidant activity of phenolic compounds from winery wastes. Food Chemistry , 104, 1206-1214. (2007).
28. Wines of Chile. [Online] [Cited: 12 4, 2012.] <http://www.winesofchile.org/espanol/>.
29. Wu X, Gu L, Holden J, Haytowitz DB, Gebhardt SE, Beecher G, Prior RL. Development of a database for total antioxidant capacity in foods: a preliminary study. Journal of Food Composition and Analysis; 17: 407-422. (2004)
30. AASHTO T-240.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. (2009).
31. AASHTO R-28 .Standard Practice for Accelerated Aging of Asphalt Binder Using a Pressurized Aging Vessel (PAV).American Association of State Highway and Transportation Officials. (2009).
32. AASHTO MP1. Standard Specification for Performance Graded Asphalt Binder. American Association of State Highway and Transportation Officials. (1998)
33. AASHTO T-315. 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. (2009)
34. AASHTO T- 313 .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. (2009)