

Modificación del asfalto con orujo de uva roja como material antioxidante

Asphalt modification with red grape pomace as an antioxidant material

Gabriel Rojas Rojas

Dinaju S.A.

Costa Rica

gabriel.rojas@dinaju.com

Eliécer Arias Barrantes

LanammeUCR

Universidad de Costa Rica

Costa Rica

eliecer.arias@ucr.ac.cr

José Pablo Aguiar Moya

LanammeUCR

Universidad de Costa Rica

Costa Rica

jose.aguiar@ucr.ac.cr

Alejandra Baldi

LanammeUCR

Universidad de Costa Rica

Costa Rica

alejandra.baldi@ucr.ac.cr

Fecha de recepción: 30 de octubre de 2020 / **Fecha de aprobación:** 25 de enero de 2021

RESUMEN

El presente estudio evaluó las propiedades antioxidantes del orujo de uva roja y si este aportaba algún beneficio al adicionarlo al asfalto. Se modificó asfalto con orujo de uva roja en porcentajes de 1%, 2% y 3% como agente antioxidante. Las muestras preparadas se expusieron a oxidación natural a la intemperie durante 12 semanas. Adicionalmente, las muestras se envejecieron en un horno de radiación ultravioleta (UV) para comparar con el envejecimiento experimentado a la intemperie. El grado de oxidación se estimó a partir de espectroscopía infrarroja, tomándose tres grupos funcionales como parámetros de referencia: índice de carbonilos, índice de dobles enlaces carbono-carbono e índice de sulfóxidos. El asfalto modificado con 3% de orujo tuvo el menor incremento del índice de carbonilos con respecto a los otros asfaltos, indicando que este porcentaje logra retardar la oxidación en comparación con el asfalto sin modificar. Los índices asociados al material colocado en la intemperie resultan ser mayores que los obtenidos en el horno UV, por lo que se concluye que este método aún no simula correctamente la oxidación en la intemperie. Por estos motivos, se recomienda realizar una investigación con porcentajes de orujo mayores al 3% para determinar el efecto del aditivo a mayores concentraciones y realizar modificaciones al método de oxidación con radiación UV en laboratorio.

Palabras clave: Asfalto, orujo de uva roja, antioxidantes, oxidación, oxidación a intemperie, horno UV.

ABSTRACT

This study evaluated the antioxidant properties of red grape pomace and its benefits as an additive for asphalt binder. The samples were modified using red grape pomace as an antioxidant agent in concentrations of 1%, 2% and 3%. These samples were left outdoors to undergo natural oxidation for 12 weeks. Another set of samples were aged in an ultraviolet radiation (UV) chamber to compare the results between both oxidation methods. Three functional groups were taken in consideration to measure the degree of oxidation: the carbonyl, the carbon-carbon double bond and the sulfoxide indexes. The asphalt modified with 3% red grape pomace had the lowest increase in carbonyl index, showing that the additive works as an agent to delay the oxidation process in asphalt. The indexes obtained for the field aged samples were significantly larger than the ones associated to the UV chamber, consequently aging in a UV chamber did not properly reproduce environmental conditions. Further research analyzing higher percentages of red grape pomace (greater than 3%) to understand the effect of larger contents of additive is recommended, as well as to perform modifications to the oxidation processes with UV radiation on laboratory.

Keywords: Asphalt, red grape pomace, antioxidant, oxidation, outdoor oxidation, UV oven.

INTRODUCCIÓN

El proceso de envejecimiento del asfalto se relaciona con su grado de oxidación, causando modificaciones físicas y químicas en la estructura molecular de este. Asimismo, el envejecimiento altera propiedades intrínsecas del asfalto como la dureza, la rigidez y las propiedades de cohesión y adhesión respecto a un asfalto nuevo. El proceso de oxidación del asfalto corresponde a una reacción química irreversible del material con el oxígeno de la atmósfera (Apeageyi, 2011). Este proceso resulta en un aumento en la polaridad en las moléculas del asfalto; lo que se traduce en un incremento de la dureza y rigidez como respuesta física del material (Faisal, Ahmad, y Tarefder, 2018).

En la estructura química del asfalto, según las fracciones de Corbett, se encuentran: compuestos saturados, naftenos aromáticos, aromáticos polares y asfaltenos. Petersen (2009) asegura que, de estas fracciones, las más propensas -o las más reactivas- a la oxidación son los naftenos aromáticos y los aromáticos polares. Según varias investigaciones, durante la oxidación del asfalto ocurren reacciones que dan la formación de compuestos como sulfóxidos y carbonilos, que a su vez generan el apilamiento de grupos polares en el material; resultando en el ya mencionado aumento de la rigidez (Petersen y Glaser, 2011; Qin, Schabron, Boysen, y Farrar, 2013; Tang y Dong, 2020).

El envejecimiento del asfalto en el laboratorio se puede realizar mediante procesos a largo y a corto plazo. Para simular el proceso a corto plazo se emplea una prueba llamada *Rolling Thin Film Oven* o RTFO (ASTM D 2872), por sus siglas en inglés. Esta prueba busca representar el envejecimiento que sufre el asfalto durante la producción, almacenamiento, transporte y colocación del material. Por otro lado, el envejecimiento a largo plazo se simula con un equipo llamado *Pressurized Aging Vessel* o PAV (ASTM D 6521), por sus siglas en inglés; y busca simular el envejecimiento del asfalto en 7 a 10 años de servicio (Cheng, Han, Liu, y Xu, 2019).

Los métodos anteriormente mencionados corresponden a pruebas de envejecimiento térmico oxidativo del asfalto. Sin embargo, hay otra modalidad de oxidación importante que corresponde al envejecimiento UV (Sánchez, 2017; Rojas, Amado, Fernández y Reyes, 2012; Vargas y Reyes, 2010; Martínez y Caicedo, 2005). Esta técnica se utiliza comúnmente ya que algunos estudios determinaron que la radiación ultravioleta afecta directamente el ligante asfáltico, dependiendo del origen de la muestra (Rojas *et al.*, 2012). Para

esta prueba hay factores importantes que pueden afectar los resultados, tales como: la temperatura, densidad de radiación UV, tipo de radiación UV y el grosor de la muestra. Esta es una prueba necesaria para poder simular en el laboratorio las condiciones de la intemperie y donde el material servirá durante su vida útil (Zeng *et al.*, 2018).

Cabe resaltar que estos procedimientos buscan representar adecuadamente la oxidación del asfalto en el laboratorio. Esto es necesario ya que la oxidación es uno de los procesos más comunes que pueden llegar a causar fatiga y agrietamiento en la mezcla asfáltica, ya que las características de oxidación del ligante dictan el comportamiento y durabilidad del pavimento (Vargas y Reyes, 2010). De igual manera, al iniciar la oxidación del asfalto, se aumenta el número de moléculas polares y de mayor tamaño que alteran propiedades del material como el módulo viscoelástico y el ángulo de fase. A su vez, estas propiedades generan una respuesta en las propiedades físicas del asfalto al oxidarse, y se evidencian como presencia de fisuras y agrietamiento (Parada, Lepesqueur, y Caicedo, 2005).

Por lo tanto, es importante considerar que el asfalto puede modificarse con materiales que mejoren sus propiedades según se requiera. Entre los aditivos que buscan retardar el envejecimiento del asfalto se encuentran los antioxidantes. Estos se deben elegir adecuadamente para evitar problemas de degradación o volatilidad una vez que el asfalto se encuentre en la intemperie (Apeageyi, 2011).

En la literatura se encuentran varios estudios con diversos materiales considerados por los investigadores como antioxidantes, como el ditiocarbamato de zinc (Santucci, Goodrich, y Sundberg, 1981) o el plomo (Haxo y White, 1979). Una revisión más completa de los materiales empleados, así como de los fenómenos asociados, ha sido elaborada por Petersen (2009). De igual manera, en el estudio realizado por Apeageyi (2011), se empleó vitamina E como antioxidante por su estabilidad a temperaturas entre 30°C y 80°C, que corresponden a las temperaturas de servicio de pavimentos. Asimismo, es un compuesto que cuenta con alta resistencia a la extracción y bajo punto de fusión (entre 2,5°C y 3,5°C).

En este sentido, para el presente estudio se utilizó el orujo de la uva como aditivo antioxidante en el asfalto, ya que es un material que está compuesto de semillas y hollejos; y químicamente posee compuestos antioxidantes de tipo fenólicos, como ácidos fenólicos, las antocianinas, flavonoles, catequinas, entre otros. En especial, el hollejo que conforma el orujo posee compuestos antioxidantes como las flavonas (Zúñiga, 2005) y antiocianinas (Agustin, Medina, Soto,

Manzanares, y Gámez, 2014) y ha probado ser de utilidad como aditivo del asfalto previamente (Calabi, 2012). Por lo tanto, el objetivo del presente estudio es evaluar los efectos de la adición de orujo de uva roja al asfalto y las propiedades de este ante la oxidación a la intemperie y en el laboratorio.

METODOLOGÍA

Modificación de los asfaltos

La preparación del antioxidante inicia con el secado del orujo, donde este se coloca en un horno durante 3 días a una temperatura de 90 °C. Posteriormente, se pasó por dos molinos, el primero para obtener una consistencia más homogénea, y el segundo para lograr el tamaño requerido (malla con abertura de 0,5 mm). El cambio en la textura del orujo luego de este tratamiento se aprecia en la Figura 1, donde se muestra el orujo secado en el horno (Figura 1a) y luego de ser molido (Figura 1b).

El siguiente paso consiste en mezclar el orujo con asfalto: el porcentaje de orujo agregado correspondió a 1%, 2% y 3% por peso de asfalto. El asfalto modificado y original se colocó en bandejas antiadherentes para producir películas de 1 mm de espesor. El total se prepararon 192 muestras; de las 8 bandejas empleadas 7 se dejaron a la intemperie y la restante se envejeció con lámparas UV. Cada bandeja tiene capacidad para acomodar 24 muestras individuales.

Oxidación del asfalto

Las muestras se colocaron a la intemperie durante tres meses y se fueron recolectando semanalmente para su evaluación. Sin embargo, para sintetizar la información, en el presente artículo se muestran únicamente las muestras correspondientes a 0, 4, 8 y 12 semanas de exposición.

Por otro lado, para las muestras que se envejecieron con la prueba UV se utilizó una temperatura de 30 °C y el tiempo de exposición se varió según el número de días que se deseaba simular, de acuerdo con lo detallado en el Cuadro 1.

Cuadro 1. Equivalencia de exposición en el horno con lámparas UV

Tiempo que se desea simular (días)	Tiempo de exposición en el horno (minutos)
15	63
30	126
45	189
60	252
75	315
90	378

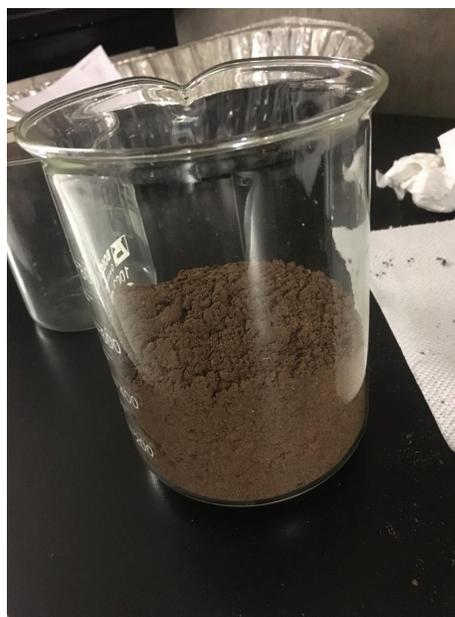
Basado en el trabajo de Sánchez (2017)

Caracterización de los materiales

La caracterización tanto del asfalto modificado como del original se realizó mediante espectroscopía infrarroja, para esto se utilizó el espectrómetro de infrarrojo marca Thermo



a)



b)

Figura 1. El orujo de uva roja a) seco previo a molerse y b) luego del proceso de molido

Scientific modelo Nicolet iS50FT-IR. A ambos asfaltos se le realizaron tres pruebas de infrarrojo para conocer las condiciones iniciales, principalmente aquellas relacionadas con las señales asociadas con el avance de la oxidación en el material, como la de carbonilos, dobles enlaces y sulfóxidos.

En el caso del envejecimiento a la intemperie se realizaron 3 repeticiones de los espectros para cada muestra, por cada semana de exposición, completando un total de 156 espectros.

Por otro lado, para el envejecimiento en el horno con lámparas UV, se realizaron 3 espectros por muestra, para cada tiempo que se detalla en el Cuadro 1, completando un total de 72 espectros. A cada espectro obtenido se cuantificó el área bajo la curva de las señales de interés con el software Omnic (Thermo Scientific, 2012).

Finalmente, se calcularon índices para representar la intensidad de las bandas asociadas a las frecuencias de 1700 cm^{-1} , 1030 cm^{-1} y 1600 cm^{-1} ; que corresponden a las señales de carbonilos, sulfóxidos y dobles enlaces carbono-carbono (o insaturaciones), respectivamente (Ecuaciones 1, 2 y 3). Estos se consideran como parámetros de oxidación para el presente estudio ya que, en el caso de los carbonilos y sulfóxidos, estos son altamente reconocidos por aparecer cuando aumenta la cantidad de oxígeno en las moléculas del material, por lo que aportan polaridad y rigidez a las moléculas. Por otro lado, las insaturaciones se dan al perderse los enlaces entre el carbono y el hidrógeno, formándose así enlaces múltiples que restan flexibilidad al asfalto, por lo que se consideran de gran importancia como indicadores del comportamiento mecánico final del asfalto oxidado (Villegas-Villegas, Baldi-Sevilla, Aguiar-Moya, y Loria-Salazar, 2018).

$$\text{Índice carbonilos, } I_{C=O} = A_{C=O} / A_{\text{total}} \quad (1)$$

$$\text{Índice sulfóxidos, } I_{S=O} = A_{S=O} / A_{\text{total}} \quad (2)$$

$$\text{Índice insaturaciones, } I_{C=C} = A_{C=C} / A_{\text{total}} \quad (3)$$

Donde $A_{C=O}$, $A_{S=O}$ y $A_{C=C}$ son las áreas de las señales en el espectro infrarrojo correspondientes a los grupos carbonilo, sulfóxido y doble enlace carbono-carbono, respectivamente; y A_{total} es la suma del área de todas las señales del espectro.

RESULTADOS

La modificación de asfalto con orujo ocasiona la aparición de la señal de grupos funcionales ausentes en el asfalto sin modificar y sin haber aplicado ningún tipo de envejecimiento en el material. Esto es evidente en la Figura 2, donde se muestra la comparación entre el ligante control y el modificado con orujo, a manera de referencia.

Se observan algunas variaciones entre ambos asfaltos, por ejemplo, hay una señal en los 1700 cm^{-1} en el espectro del asfalto modificado con orujo, ausente en el asfalto original, antes de los envejecimientos. Esto indica que al modificar el asfalto con orujo hay una fracción de los carbonilos que es aportada por el aditivo.

De igual manera, en la región de 1030 cm^{-1} , el espectro obtenido para el asfalto modificado con orujo presenta una señal, ausente en el asfalto original. Por tanto, el índice de sulfóxidos que se obtuvo podría verse influenciado a causa de la adición de orujo. En el caso de la señal de 1600 cm^{-1} , el comportamiento es similar para ambos asfaltos, por lo que no hubo formación de dobles enlaces al adicionar orujo al asfalto. Es importante mencionar que se observa un ligero desplazamiento a la derecha de los picos en las longitudes de onda entre 1600 cm^{-1} y 1700 cm^{-1} para el asfalto modificado en comparación con el original.

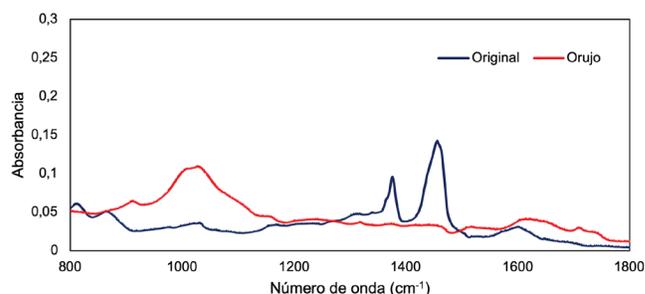


Figura 2. Espectro IR del asfalto original y del orujo empleado (ampliación de la región de interés entre 800 y 1800 cm^{-1})

Oxidación del asfalto a la intemperie

En la Figura 3, se observa el crecimiento en las señales de longitudes de onda 1600 cm^{-1} y 1700 cm^{-1} para uno de los asfaltos modificados con orujo, a manera de ejemplo. Se observa que para la semana 0 (tiempo inicial) hay una ausencia de estas señales. En las siguientes semanas, ambas empiezan a volverse notorias, hasta alcanzar un valor máximo en la semana 12. Esto indica el aumento de la presencia de carbonilos y un incremento de los dobles enlaces, que en conjunto brindan rigidez al material.

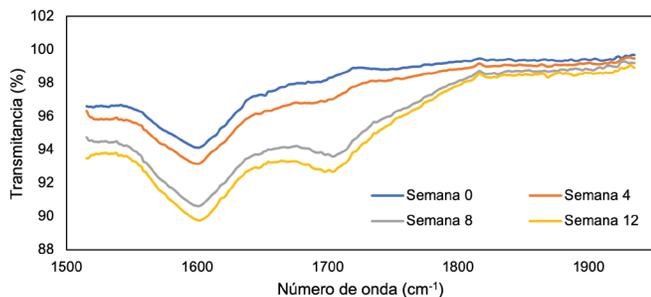


Figura 3. Comparación de los espectros para las semanas 0, 4, 8 y 12 para la oxidación a la intemperie del asfalto modificado en las longitudes de onda de 1600 cm⁻¹ y 1700 cm⁻¹

En la Figura 4, se observan los índices de carbonilos, cuantificados mediante el cálculo del área bajo la curva de la señal a 1700 cm⁻¹ y la utilización de la ecuación 1. Este índice crece conforme pasa el tiempo de exposición, aunque se aprecia que el crecimiento para el asfalto modificado con 3% de orujo es menor. De igual manera, se aprecia en la figura que los asfaltos modificados con 1% y 2% de orujo se comportan de forma similar al asfalto original, pero para el 3% sí hubo una disminución en el crecimiento del índice de carbonilos.

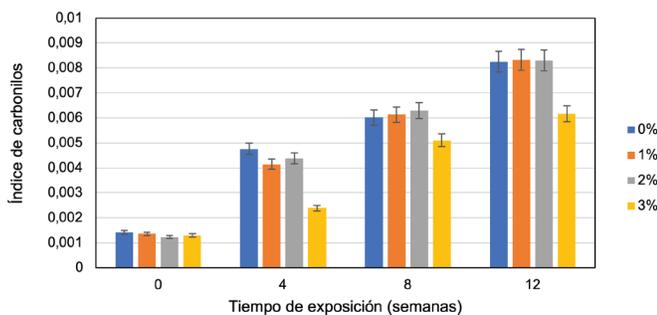


Figura 4. Comparación del índice de carbonilos para el asfalto original, y los asfaltos modificados con 1% de orujo, 2% de orujo y 3% de orujo a la intemperie

El porcentaje de crecimiento entre las semanas de exposición para el índice de carbonilos se aprecia en el Cuadro 2, donde se observa que el mayor aumento (70%) en carbonilos ocurre entre la semana 0 y la semana 4. En las siguientes semanas la tasa de crecimiento es relativamente constante.

Al comparar el asfalto original con el asfalto modificado con 1% de orujo y con 2% de orujo, el comportamiento es similar; donde el mayor crecimiento ocurre entre las semanas 0 y 4 el menor crecimiento entre la semana 8 y 12. Por lo tanto, los

resultados sugieren que en el asfalto modificado con 3% de orujo se da un aumento del índice de carbonilos, al igual que las otras muestras; sin embargo, en comparación con el asfalto original, se aprecia que el aditivo logra reducir la incidencia de este grupo oxidado.

Cuadro 2. Porcentajes de incremento semanales para el índice de carbonilo para el asfalto modificado y oxidado a la intemperie

Período	Porcentaje de Crecimiento			
	Original	1% Orujo	2% Orujo	3% Orujo
Semanas 0 a 4	70%	67%	72%	45%
Semanas 4 a 8*	20%	33%	31%	54%
Semanas 8 a 12**	27%	26%	25%	17%

*el porcentaje reportado corresponde al aumento observado desde el primer período (Semanas 0 a 4)

** el porcentaje reportado corresponde al aumento observado desde el segundo período (Semanas 4 a 8)

En la Figura 5, se aprecia el crecimiento del índice de dobles enlaces, en donde el valor mayor para el índice se obtiene en la semana 12. Asimismo, en la semana 4 se observa que el índice de enlaces dobles para la muestra modificada con 1% de orujo tiene un valor mayor a la muestra de asfalto original, y en las semanas posteriores muestra valores menores al control.

Por su parte, las muestras modificadas con 2% y 3% de orujo muestran valores menores en comparación al asfalto original y similares entre sí. Adicionalmente, en el Cuadro 3, se observa el crecimiento porcentual del índice de dobles enlaces para el tiempo de exposición. El mayor incremento del índice ocurre para el asfalto original, entre las semanas 8 y 12 con un 15% y el menor también para el asfalto original entre las semanas 0 y 4 con un 2%.

Contrario a lo anterior, la muestra modificada con orujo obtuvo el mayor crecimiento del índice entre las semanas 0 y 4 con 11% y, similar a la muestra de asfalto original, el modificado con 2% de orujo obtuvo el mayor crecimiento entre las semanas 8 y 12, con un 14%. Asimismo, el asfalto modificado con 3% de orujo tiene un crecimiento significativo entre las semanas 8 y 12 con un 8%.

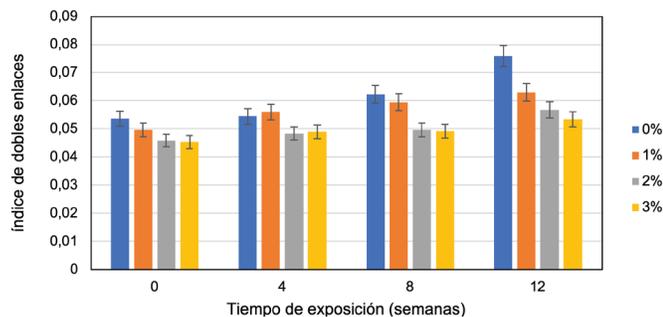


Figura 5. Comparación del índice de dobles enlaces para el asfalto original, y los asfaltos modificados con 1% de orujo, 2% de orujo y 3% de orujo a la intemperie

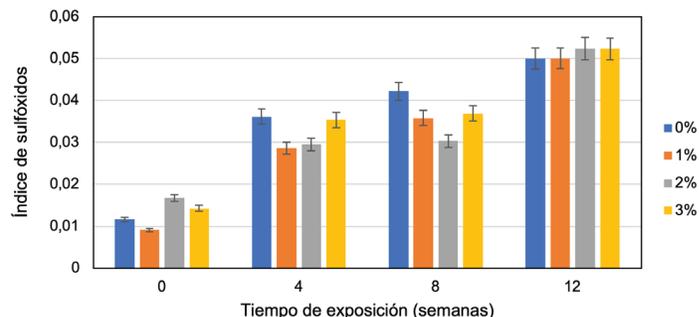


Figura 6. Comparación del índice de sulfóxidos para el asfalto original, y los asfaltos modificados con 1% de orujo, 2% de orujo y 3% de orujo a la intemperie

Cuadro 3. Porcentajes de crecimiento entre semanas de exposición para el índice de dobles enlaces

Período	Porcentaje de Crecimiento			
	Original	1% Orujo	2% Orujo	3% Orujo
Semanas 0 a 4	2%	11%	5%	7%
Semanas 4 a 8*	12%	6%	3%	1%
Semanas 8 a 12**	15%	5%	14%	8%

*el porcentaje reportado corresponde al aumento observado desde el primer período (Semanas 0 a 4)

** el porcentaje reportado corresponde al aumento observado desde el segundo período (Semanas 4 a 8)

Los resultados expuestos en el Cuadro 3 sugieren que durante las primeras 4 semanas de exposición se da la oxidación del asfalto para las muestras modificadas con el orujo. Sin embargo, en comparación con el asfalto sin orujo, se observa que a partir de la semana 4 el aditivo genera una disminución en la incidencia de dobles enlaces, lo cual es un indicio de que el material adicionado logra reducir la oxidación de este tipo de compuestos.

Con respecto a los sulfóxidos, en la Figura 6 se observa el aumento del índice de estos a través del tiempo de exposición. A diferencia de los otros índices, para este en particular no se observan cambios significativos entre la muestra de asfalto original y las muestras modificadas.

En el Cuadro 4 se aprecia el incremento porcentual del índice de sulfóxidos a través del tiempo de exposición, y para el asfalto original el mayor crecimiento se obtiene entre las semanas 0 y 4 con 68%; al igual que para el asfalto modificado con 1% de orujo. De igual forma, para los asfaltos modificados con 2% y 3% de orujo, el mayor crecimiento se obtuvo entre las semanas 0 y 4 con 43% y 60%, respectivamente.

Cuadro 4. Porcentajes de crecimiento entre semanas de exposición para el índice de sulfóxidos

Período	Porcentaje de Crecimiento			
	Original	1% Orujo	2% Orujo	3% Orujo
Semana 0 a 4	68%	68%	43%	60%
Semana 4 a 8*	14%	15%	3%	4%
Semana 8 a 12**	16%	33%	42%	29%

*el porcentaje reportado corresponde al aumento observado desde el primer período (Semanas 0 a 4)

** el porcentaje reportado corresponde al aumento observado desde el segundo período (Semanas 4 a 8)

Los resultados anteriores se resumen en el Cuadro 5, donde se muestra una comparación en el crecimiento de cada índice con respecto al tiempo de envejecimiento a la intemperie, esto para todos los asfaltos utilizados.

Los resultados apuntan a que al agregar 1% o 2% de orujo no hay un beneficio real en las tasas de crecimiento de carbonilo. Sin embargo, al agregar 3% de orujo sí hubo una reducción en la ocurrencia de este índice. En el caso del índice de dobles enlaces se muestra que, al agregar orujo al asfalto, este no afecta las tasas de crecimiento de dobles enlaces a través del tiempo. También, al modificar el asfalto con 2% y 3% de orujo para el análisis del índice de sulfóxidos, sí hay una leve disminución de la presencia de este grupo funcional en comparación con el asfalto original o modificado con 1% de orujo.

Cuadro 5. Aumento del índice de carbonilos, dobles enlaces y sulfóxidos al terminar las 12 semanas con respecto a la semana 0 en la intemperie

Asfalto	Índice de Carbonilos	Índice de Dobles Enlaces	Índice de Sulfóxidos
Original	5,8 veces	1,4 veces	4,3 veces
1%	6,1 veces	1,3 veces	5,5 veces
2%	6,7 veces	1,2 veces	3,1 veces
3%	4,7 veces	1,2 veces	3,7 veces

De acuerdo con los resultados del Cuadro 5 es posible deducir que la adición de un 3% de orujo reduce la aparición de los grupos oxidados como carbonilos, sulfóxidos y enlaces dobles, en comparación con el asfalto sin el aditivo, siendo el índice de enlaces dobles carbono-carbono el menos afectado.

Oxidación del asfalto en cámara ultravioleta (UV)

A continuación, se analizarán los resultados obtenidos para los asfaltos empleando el envejecimiento en horno UV, empezando con el índice de carbonilos obtenido para 12 semanas de exposición. En la Figura 7 se observa un cambio poco significativo entre las muestras modificadas en comparación con el asfalto original. Asimismo, se observa que el crecimiento de la semana 8 a la 12 es muy similar y dicho aumento es de 0,5%, únicamente. Para el asfalto modificado con 1% de orujo el mayor aumento del índice de carbonilos ocurre de la semana 0 a la 4 con un 15%. De igual manera, para el modificado con 2% de orujo el mayor aumento ocurre de la semana 0 a la 4 con un 40% y para el modificado con 3% de orujo que aumenta en 27%.

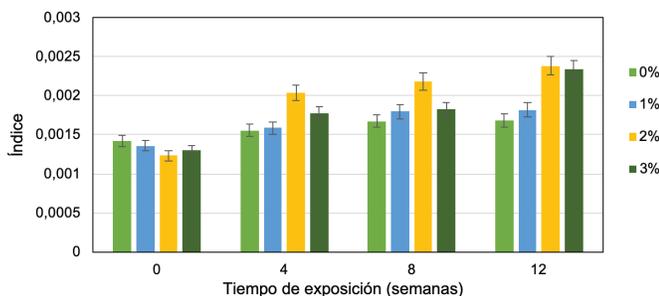


Figura 7. Comparación del índice de carbonilos para el asfalto original, y los asfaltos modificados con 1% de orujo, 2% de orujo y 3% de orujo en el horno UV

En la Figura 8, se aprecian los resultados obtenidos para el índice de dobles enlaces, donde dicho índice aumenta con el tiempo de exposición. Para el asfalto original el mayor aumento del índice ocurre de la semana 4 a la 8 con un 5%, al igual que para el asfalto modificado con 1% de orujo, con un 10% de aumento. El asfalto modificado con 2% orujo tuvo un crecimiento importante de la semana 0 a la 4 con 16%, al igual que el modificado con 3% de orujo con un 15% de incremento.

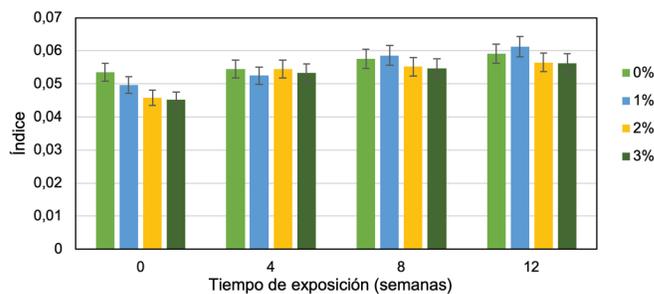


Figura 8. Comparación del índice de enlaces dobles para el asfalto original, y los asfaltos modificados con 1% de orujo, 2% de orujo y 3% de orujo en el horno UV

El comportamiento del índice de sulfóxidos se observa en la Figura 9, donde este crece conforme aumenta el tiempo de exposición. El asfalto original aumenta el índice de sulfóxidos de la semana 0 a la 4 en un 63,8%; también en esas semanas incrementa el índice para el asfalto modificado con 1% orujo en un 70%. Un comportamiento similar ocurrió con el orujo modificado con un 2%, que incrementó el índice de sulfóxidos en un 46% al igual que el modificado con 3% de orujo que incrementó en 67%.

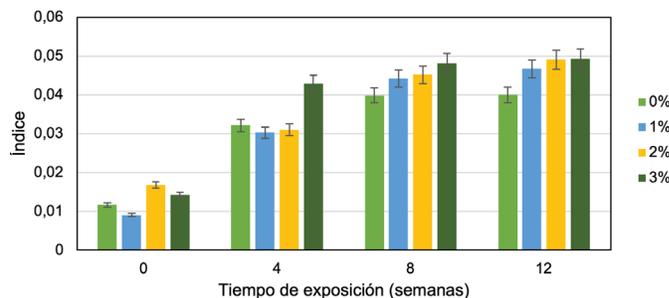


Figura 9. Comparación del índice de sulfóxidos para el asfalto original, y los asfaltos modificados con 1% de orujo, 2% de orujo y 3% de orujo en el horno UV

En el Cuadro 6 se muestran las comparaciones del asfalto original y modificados en la semana 0 y el asfalto envejecido en horno UV al final del período. Se observa que este tipo de envejecimiento, en donde se busca simular las 12 semanas de exposición a la intemperie, no ocurre un cambio significativo en la disminución de los grupos oxidados, por lo que se deducen dos observaciones principales al comparar la oxidación en ambos períodos: 1) la adición del orujo no tiene un efecto sobre la aparición o reducción de los índices, 2) la oxidación en el horno UV no favorece la formación de grupos carbonilo en el asfalto, en comparación con la oxidación a la intemperie.

Por tanto, al comparar el envejecimiento de las muestras en la intemperie y en el horno UV durante todo el período, se observa que el índice de carbonilos para la semana 12 es 5 veces mayor en el envejecimiento a la intemperie. También, el índice de dobles enlaces es 1,3 veces mayor que el obtenido en el horno UV y el índice de sulfóxidos 1,25 veces mayor que el simulado en el horno UV. Esto indica que las condiciones seleccionadas para simular el envejecimiento en el horno UV no simulan correctamente la oxidación que sufre el asfalto en la intemperie, por lo que es necesario hacer modificaciones al procedimiento, de modo que ambos métodos presenten el mismo nivel de oxidación.

Cuadro 6. Aumento del índice de carbonilos, dobles enlaces y sulfóxidos al terminar las 12 semanas con respecto a la semana 0 en el horno UV

Asfalto	Índice de Carbonilos	Índice de Dobles Enlaces	Índice de Sulfóxidos
Original	1,2 veces	1,2 veces	3,4 veces
1%	1,3 veces	1,2 veces	5,1 veces
2%	1,9 veces	1,2 veces	2,9 veces
3%	1,8 veces	1,2 veces	3,5 veces

Predicción de la oxidación en el tiempo

A manera de complementar el análisis mostrado anteriormente, así como para cuantificar el efecto de cada variable en el estudio (tiempo y modo de envejecimiento, y porcentaje de orujo adicionado) sobre la aparición de las señales de oxidación en el material, se generó un modelo estadístico lineal con la siguiente forma estructural (Ecuación 4).

$$I_i = \beta_1 + \beta_2 t + \beta_3 M + \beta_4 \%R + \varepsilon \quad (4)$$

donde I_i corresponde al indicador de interés (ej. $I_c=c$), t corresponde al tiempo de oxidación, M corresponde al método de oxidación (1 corresponde a oxidación a la intemperie, 0 oxidación en horno), $\%R$ corresponde al porcentaje de rejuvenecedor, β_j son los parámetros estimados por el modelo y ε representa toda la variabilidad que no es capturada por el modelo. En el Cuadro 7 se presentan los modelos generados para el estudio de las señales de carbonilos, sulfóxidos y dobles enlaces sobre el modo de oxidación de cada lámina de asfalto a las condiciones estudiadas.

Cuadro 7. Estadísticos del modelo predictivo del crecimiento de carbonilos, sulfóxidos e insaturaciones con el tiempo, cantidad adicionada de orujo y modo de oxidación (intemperie vs. horno)

Señal	Factor	Coficiente del modelo	Error estándar	P-value
Carbonilo	β_1	0,0002103	0,00060581	0,7292749
	β_2	0,00029473	5,7244E-05	1,4819E-06
	β_3	0,00297553	0,000512	8,8237E-08
	β_4	-0,0001538	0,00022898	0,50345495
Sulfóxido	β_1	0,01524564	0,00245236	1,4673E-08
	β_2	0,00286002	0,00023173	3,206E-21
	β_3	-0,00120906	0,00207262	0,56108696
	β_4	0,00133256	0,0009269	0,15392777
Instauraciones	β_1	0,052919632	0,001510156	5,27726E-55
	β_2	0,000949777	0,000142696	1,99991E-09
	β_3	0,000213224	0,001276315	0,867687538
	β_4	-0,002888235	0,000570785	2,13475E-06

En el caso del grupo carbonilo, se encontró que las variables significativas para provocar una variación en la cantidad de estos grupos son el tiempo y el modo de oxidación. Entre los resultados, se tiene que cada semana adicional de exposición a la radiación genera un aumento del 0,03% en los carbonilos. Adicionalmente, oxidar el material a la intemperie tiene un efecto en la aparición de este grupo (un aumento del 0,3% en la cantidad detectada de carbonilos), en comparación con la utilización del horno UV. Lo anterior confirma la necesidad de modificar el método de envejecimiento en la cámara UV, para apegarse al proceso de campo. Por otro lado, el aumento en el antioxidante utilizado genera una disminución en la aparición de carbonilos, sin embargo, tal efecto no es significativo a niveles de confianza típicos (95%).

Para el modelo del grupo sulfóxido se observa que el tiempo de exposición es el factor más significativo en el cambio de este grupo químico, siendo que se espera que por cada semana de exposición la cantidad de sulfóxidos se incremente en un 0,3%. Por otro lado, el porcentaje de orujo utilizado para modificar el asfalto tiene un efecto un poco menos importante (un nivel de confianza del 85%), sin embargo, se encontró que con la adición de orujo el índice de sulfóxidos aumenta, lo cual es congruente a lo observado en las muestras. No se encuentra significancia en el efecto del tipo de envejecimiento que se utiliza para oxidar al material, por tanto, con respecto a los sulfóxidos, el horno UV sí es capaz de simular adecuadamente el cambio ocurrido en campo.

En el caso de los dobles enlaces (insaturaciones) se encontró que tanto el tiempo como el porcentaje de orujo adicionado tienen un impacto sobre el cambio en este índice. Se muestra que se da un aumento en la aparición de dobles enlaces de un 0,09% semanal, mientras que la adición de orujo hace que se reduzca la aparición de estos grupos en un 2% por punto porcentual de aditivo utilizado.

Los resultados del modelo son congruentes con las tendencias mostradas en las secciones anteriores donde, en general, se observó que el grupo carbonilo es el que se ve más afectado por la oxidación a la intemperie, en comparación con el envejecimiento en el horno UV. Por otro lado, los grupos de dobles enlaces y sulfóxidos sufrieron cambios similares bajo ambos tipos de acondicionamiento, lo que es evidente luego del análisis estadístico mostrado.

CONCLUSIONES

El uso de un 3% de orujo tiene el efecto significativo de retardar la aparición de enlaces dobles y de sulfóxidos durante las primeras semanas de exposición a la intemperie, las cuales se consideran las más agresivas en términos de formación de especies oxidadas. Por lo tanto, el uso de este material resultaría beneficioso, y se recomienda que se pruebe en porcentajes mayores al 3%, verificando que se mantengan las propiedades reológicas que permitan al asfalto tener un buen desempeño en campo.

En cuanto al envejecimiento en el horno UV, se encontró que este es limitado en cuanto a la simulación adecuada de la oxidación que sufre el asfalto a la intemperie, sobre todo de la semana 8 a la semana 12, donde se observó que ocurren los mayores cambios. Por lo tanto, se recomienda revisar las características del horno, así como factores que puedan influenciar en la oxidación: la temperatura, tiempo de exposición, distancia entre las muestras y la fuente UV, potencia de la fuente UV y longitudes de onda de esta, entre otros. Esto con el objetivo de variar estas condiciones hasta conseguir una mejor aproximación al fenómeno natural.

BIBLIOGRAFÍA

- Agustin, S., Medina, L. A., Soto, H., Manzanares, E., y Gámez, N. (2014). Influence of the solvent system on the composition of phenolic substances and antioxidant capacity of extracts of grape (*Vitis vinifera* L.) marc. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 20(2), 208-213. DOI: 10.1111/ajgw.12063
- Apeageyi, A. (2011). Laboratory evaluation of antioxidants for asphalt binders. *Construction and Building Materials*, 25(1), 47-53. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2010.06.058
- Calabi Floody, A. T. (2012). *Control del envejecimiento del asfalto a través de la adición de polvo deshidratado de orujo, bioproducto de la industria enológica* [Tesis doctoral, Universidad Católica de Chile]. Recuperado de: <https://repositorio.uc.cl/handle/11534/2925>
- Cheng, X., Han, S., Liu, Y., y Xu, O. (2019). Laboratory investigation on low-temperature performance of asphalt at different aging stages. *Construction and Building Materials*, 229, 1-8. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.116850
- Faisal, H., Ahmad, M., y Tarefder, R. (2018). *Effects of Pores and Oxidative Aging on the Nanomechanical Behavior of Asphalt Concrete*. En *International Conference on Transportation and Development 2018*. Pittsburgh, Pennsylvania.
- Haxo, H. E., y White, R. M. (1979). Reducing the Hardening of Paving Asphalts Through the Use of Lead Antioxidants. *Association of Asphalt Paving Technologist Proceedings*, 48, 611-645.
- Martínez, G., y Caicedo, B. (2005). *Efecto de la radiación ultravioleta en el envejecimiento de ligantes y mezclas asfálticas*. [Tesis de Maestría, Universidad de Los Andes].
- Parada, M. L., Lepesqueur, A. J., y Caicedo, B. (2005). *Estudio del envejecimiento de mezclas asfálticas por oxidación*. [Tesis, Universidad de Los Andes].
- Petersen, J. (2009). A Review of the Fundamentals of Asphalt Oxidation. *Transportation Research Circular, E-C140*.

- Petersen, C., y Glaser, R. (2011). Asphalt Oxidation Mechanisms and the role of Oxidation Products on Age Hardening Revisited. *Road Materials and Pavement Design*, 12(4), 795-819. DOI: 10.1080/14680629.2011.9713895
- Qin, Q., Schabron, J., Boysen, R., y Farrar, M. (2013). Field aging effect on chemistry and rheology of asphalt binders and rheological predictions for field aging. *Fuel*, 121, 86-94. DOI: 10.1016/j.fuel.2013.12.040
- Rojas, G. (2020). *Implementación de protocolo de análisis en laboratorio de materiales antioxidantes para el asfalto*. [Tesis de grado, Universidad de Costa Rica].
- Rojas, J., Amado, H., Fernández, W., y Reyes, F. (2012). Efectos de la radiación ultravioleta en asfaltos colombianos. *Ciencia e Ingeniería*, 15(1), 96-104. DOI: 10.14483/23448350.3947
- Sánchez, M. (2017). *Implementación de Metodología de Envejecimiento de Asfaltos Mediante Radiación UV*. [Tesis de grado, Universidad de Costa Rica]. Recuperado de: <http://repositorio.sibdi.ucr.ac.cr:8080/jspui/handle/123456789/10368>
- Santucci, L. E., Goodrich, J. E., y Sundberg, J. E. (1981). The Effect of Crude Source and Additives on the Long-Term Oven Aging of Paving Asphalts. *Association of Asphalt Paving Technologists Proceedings*, 50, 560-571.
- Tang, N., y Dong, R. (2020). Anti-Aging potential of sulphur in terminal blend rubberized asphalt binder. *Construction and Building Materials*, 250, 1-10. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.118858
- Thermo Scientific (2012). OMNIC 9 [Software]. Recuperado de: <https://www.thermofisher.com>
- Vargas, X., y Reyes, F. (2010). El fenómeno de envejecimiento de los asfaltos. *Ingeniería e Investigación*, 30(3), 27-44.
- Villegas-Villegas, R. E., Baldi-Sevilla, A., Aguiar-Moya, J. P., y Loria-Salazar, L. (2018). Analysis of asphalt oxidation by means of accelerated testing and environmental conditions. *Transportation Research Record*, 2672(28), 244-255. DOI: 10.1177/0361198118777630
- Zeng, W., Wu, S., Pang, L., Chen, H., Hu, J., Sun, Y., y Chen, Z. (2018). Research on Ultraviolet (UV) aging depth of asphalts. *Construction and Building Materials*, 160, 620-627. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2017.11.047
- Zúñiga, M. (2005). *Caracterización de fibra dietaria en orujo y capacidad antioxidante en vino, hollejo y semilla de uva*. [Tesis de pregrado, Universidad de Chile]. Recuperado de: <http://repositorio.uchile.cl/handle/2250/101763>