



premio internacional
A LA INNOVACIÓN EN CARRETERAS

JUAN ANTONIO FERNÁNDEZ DEL CAMPO

Séptima
Edición
2017 • 2018

CONVOCA:



 **Fundación**
Asociación Española de la Carretera

Texto completo del trabajo:

Estudio experimental sobre el proceso de diseño, formulación y fabricación en fase inversa de emulsiones concentradas monomodales y bimodales de betún en agua

Autora:

Núria Querol Solà, Técnico de I+D+i en Sorigué S.A.

Publicado como artículo en el número Especial de la 
Revista *Carreteras* 225 (julio/agosto 2019) 

2018

Estudio experimental sobre el proceso de diseño,
formulación y fabricación en fase inversa de
emulsiones concentradas monomodales y bimodales
de betún en agua.



Núria Querol Solà

23/09/2018

Este trabajo corresponde a la síntesis de la memoria de tesis Doctoral: *“Estudio experimental sobre el proceso de diseño, formulación y fabricación en fase inversa de emulsiones concentradas monomodales y bimodales de betún en agua”*, presentada para optar al grado de Doctor por la Universidad de Lleida, dentro del programa de Doctorado en Ingeniería y tecnologías de la Información, dirigido por la Dra. Luisa F. Cabeza y la Dra. Camila Barreneche.

La tesis Doctoral presentada es en formato artículos, concretamente consta de 4 artículos científicos totalmente vinculados entre si. En este resumen se presentan las conclusiones más importantes halladas en el desarrollo de estos 4 artículos.

RESUMEN

El betún asfáltico supone uno de los materiales más versátiles que existe para la construcción de firmes bituminosos. Se trata de un material cohesivo, impermeabilizante, flexible, dúctil, tenaz, aglomerante, cuyas propiedades cambian fácilmente por acción, básicamente de la temperatura y de la velocidad de las cargas aplicadas. Y aunque el porcentaje del betún en las mezclas asfálticas es muy bajo (del orden del 5%), constituye el ligante de las mismas y juega un papel esencial en su comportamiento mecánico y estructural. Todas estas características hacen que se trate de un material difícilmente sustituible.

La Estrategia Europa 2020 es la agenda de crecimiento y empleo de la UE en esta década. Señala el crecimiento inteligente, sostenible e integrador como manera de superar las deficiencias estructurales de la economía europea, mejorar su competitividad y productividad y sustentar una economía social de mercado sostenible. Uno de sus objetivos relacionados con el cambio climático y energía, es la reducción de emisiones de gases de efecto invernadero para que sean un 20% menor a la de los niveles de 1990.

Con este objetivo de ahorro de energía y disminución de emisiones de gases de efecto invernadero, se están desarrollando productos que permitan realizar el asfaltado de carreteras a temperaturas significativamente más bajas que las actuales (160-180°C). El reto consiste en el desarrollo de las mezclas asfálticas denominadas mezclas templadas, para las que las temperaturas de fabricación y extendido se encuentran por debajo de los 100°C, con el considerable ahorro de emisiones de CO₂ que esto conlleva. Para la fabricación de estas mezclas templadas no podemos utilizar los betunes asfálticos directamente, ya que debido a sus propiedades reológicas, estos son semisólidos a 100°C. Una buena alternativa es convertir los betunes asfálticos en emulsión.

Las emulsiones bituminosas a utilizar en mezclas templadas, son emulsiones especiales. Estas deben tener el máximo contenido de betún asfáltico residual (emulsiones concentradas), para evitar introducir agua en las mezclas templadas. Los métodos tradicionales de fabricación de emulsiones tienen limitado el contenido máximo de ligante al 70%, por lo tanto será necesario el desarrollo de nuevos sistemas de fabricación que nos permitan fabricar emulsiones concentradas. El sistema de fabricación desarrollado en este trabajo se conoce como método *High Internal Phase Ratio* (HIPR). Se trata de un sistema de fabricación en régimen laminar, sin utilizar ningún molino coloidal, donde se trabaja en fase inversa y en una sola fase para conseguir emulsiones concentradas estables de hasta el 85% de betún asfáltico residual.

Una vez superado el reto de la obtención de emulsiones concentradas siguiendo el método HIPR, nos encontramos con el hándicap relacionado con el comportamiento reológico de este tipo de emulsiones, su elevada viscosidad. La alta concentración de ligante residual para las emulsiones concentradas hace que tengan una viscosidad elevada. Esta característica se traduce en una mala envuelta del árido con la emulsión.

Sera necesario entonces, desarrollar emulsiones con menor viscosidad sin perjuicio del alto contenido de betún asfáltico residual. Este reto pasa por el desarrollo de las denominadas emulsiones bimodales. Las emulsiones convencionales y concentradas desarrolladas hasta el momento, tienen una distribución monomodal, centrada en un tamaño medio de gota, siguiendo una campana de Gauss típica. Las emulsiones bimodales, en cambio, se caracterizan por tener una distribución bimodal, centrada en dos tamaños medios de gota perfectamente controlados y calculados, formando una doble campana de Gauss. Esta distribución granulométrica confiere a las emulsiones bimodales un comportamiento reológico distinto al de sus homologas monomodales: menor viscosidad a igual contenido de betún asfáltico residual, además de mayor estabilidad al almacenamiento aun teniendo menor viscosidad.

Tabla de contenido

RESUMEN	3
1. INTRODUCCION GENERAL	7
1.1 Introducción	7
1.2 Definición emulsión	10
2. EMULSIONES ALTAMENTE CONCENTRADAS	11
2.1 Introducción	11
2.2 Definición de emulsiones altamente concentradas	12
2.3 Estabilidad de las emulsiones altamente concentradas	12
2.4 Aplicaciones	13
2.5 Estructura poliédrica	14
2.6 Comportamiento viscoelástico	15
2.7 Método HIPR	15
2.8 Referencias	17
3. OBJETIVOS	18
4. ESTRUCTURA TRABAJO	19
5. ARTICULO 1: Asphalt emulsion formulation: state of the art of formulation, properties and results of HIPR emulsions	20
5.1 Introducción.....	20
5.2 Contribución al estado del arte	24
5.3 Referencias.....	29
5.4 Artículo científico	30
6. ARTICULO 2: Method for controlling mean droplet size in the manufacture of phase inversion bituminous emulsions	31
6.1 Introducción	31
6.2 Contribución al estado del arte.....	34
6.3 Referencias	36
6.4 Artículo científico	37
7. ARTÍCULO 3: Viscosity properties of bimodal bitumen emulsions	38
7.1 Introducción	38
7.2 Contribución al estado del arte	40
7.3 Referencias	41
7.4 Artículo científico	42
8. ARTÍCULO 4: Storage stability of bimodal emulsions vs monomodal emulsions	43
8.1 Introducción	43
8.2 Contribución al estado del arte.....	45
8.3 Referencias	46
8.4 Artículo científico	47
9. CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO	48
9.1 Conclusiones que se aportan	48
9.2 Líneas futuras de investigación y trabajos abiertos	50



1. INTRODUCCION GENERAL

1.1 Introducción

Los ligantes bituminosos, Figura 1, son los materiales más versátiles, prácticos y manejables de que se utilizan en el sector de la construcción de carreteras.



Figura 1: Ejemplo de ligante hidrocarbonado básico.

Son materiales cohesivos, impermeabilizantes, flexibles, dúctiles, tenaces, cuyas propiedades cambian fácilmente por acción, básicamente de la temperatura y de la velocidad de las cargas aplicadas (estáticas o dinámicas). Es precisamente esta versatilidad de sus propiedades la cara y la cruz de estos materiales: por una parte, los hace muy manejables, de forma que puedan ser aplicados con facilidad en una gran variedad de procedimientos constructivos: riegos, másticos, mezclas bituminosas, materiales de sellado, emulsiones, lechadas bituminosas, etc.; por otra, al variar también su comportamiento en la carretera con el tráfico, el tiempo y las condiciones climatológicas, ocurre que durante su uso se producen unas pérdidas importantes de estas propiedades, como consecuencia de su envejecimiento, dando lugar al fallo y deterioro de las carreteras.

Es por tanto necesario conocer muy bien la variación de las características de estos materiales, seleccionando aquellos que presenten un adecuado comportamiento dentro del rango de temperaturas y de sollicitaciones a que van a estar sometidos. En estas características están basados los diferentes métodos de caracterización de ligantes y las especificaciones para su uso y empleo.

Los ligantes hidrocarbonados empleados en carretera proceden prácticamente del tratamiento del material procedente de la destilación del petróleo. Este residuo de destilación es conocido como asfalto y de ahí el nombre de ligantes asfálticos que con bastante frecuencia se les da genéricamente a los ligantes empleados en carretera. Estos ligantes tienen unas propiedades y características que son las que los hacen idóneos para su uso en carretera. Propiedades que son modificadas y mejoradas mediante su tratamiento, dando lugar a diferentes tipos de betunes [1].

En la Figura 2: se detalla un esquema de la estructura de los diferentes ligantes hidrocarbonados donde se puede ver como se nombran la diferente terminología empleada en ligantes hidrocarbonados. En él se puede clasificar las emulsiones bituminosas, que son la base del desarrollo de esta tesis doctoral.

Bajo el paraguas de ligante hidrocarbonado se pueden englobar diferentes tipos de ligantes. Una primera clasificación es la que diferencia los ligantes bituminosos, que provienen de la fracción pesada de la destilación directa del petróleo, y los alquitranes o breas, que provienen de la destilación del carbono de hulla. Estos últimos no se utilizan en carreteras y están prohibidos desde hace años debido a su peligrosidad al ser sustancias cancerígenas [3]. Dentro de la clasificación de ligantes bituminosos procedentes del petróleo encontramos otra sub clasificación. Los betunes asfálticos son los ligantes utilizados en las mezclas asfálticas en caliente para la construcción de firmes asfálticos mientras que las emulsiones bituminosas son los ligantes empleados en las técnicas en frío o como riegos de adherencia o imprimación. La clasificación de los diferentes ligantes hidrocarbonados se presenta en la Figura 2 [1].

Los ligantes bituminosos son los ligantes más comunes y mayoritarios de los ligantes hidrocarbonados. Si estos betunes asfálticos están modificados con polímeros se denominan betunes modificados, si contienen aceites se denominan betunes fluidificados y si estos betunes están oxidados se denominan betunes fluxados [4]. Cada uno de estos ligantes tiene su finalidad y sus propiedades específicas. Si los betunes no provienen de la destilación directa de petróleo, sino que son de fabricación industrial, lo que tendremos son betunes industriales de diferente penetración. Finalmente, otro de los ligantes procedentes del petróleo son las emulsiones bituminosas en las que hablaremos muy detenidamente en esta tesis doctoral por ser nuestro principal trabajo. Las emulsiones bituminosas son un producto especial dentro de los ligantes bituminosos, que tiene diversas aplicaciones ya sea para riegos de adherencia, imprimación o sellado o como ligante para mezclas en frío.

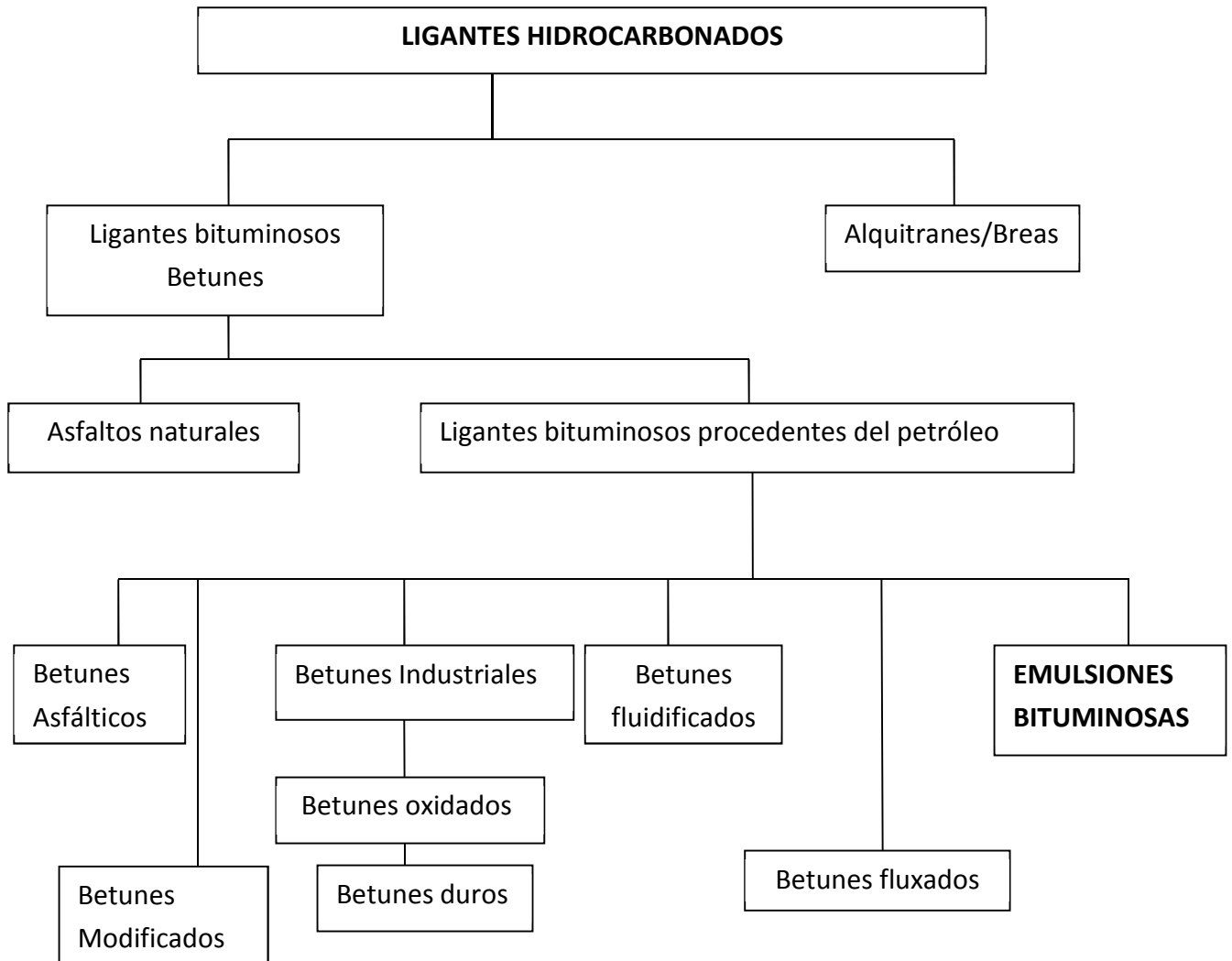


Figura 2: Resumen con diferentes productos derivados de los ligantes hidrocarbonados [1].

Las emulsiones bituminosas con fluidos complejos. Su estabilidad depende de las fuerzas intermoleculares resultantes del balance de las fuerzas repulsivas y atractivas existentes. El formulador debe entender hábilmente el balance de estas fuerzas para que la emulsión se pueda producir con consistencia suficiente para ser almacenada, bombeada, transportada y aplicada sin experimentar ningún tipo de percance en la operación.

Las emulsiones bituminosas son la base de muchas de las técnicas de pavimentación en la industria del asfalto relacionadas con las técnicas conocidas como técnicas en frío, como el reciclado en frío, los microaglomerados, mezclas abiertas almacenables, incluyendo sellado de grietas, sellado de calzadas o aislamiento de cubiertas, sin olvidar los riegos de adherencia y de curado. Además las emulsiones tienen cada día más importancia en la industria de las carreteras por su posible utilización en mezclas a baja temperatura, WMA (Warm Mix Asphalt) o HWMA (Half Warm Mix Asphalt) que sustituirían las actuales mezclas en caliente, HMA (Hot Mix Asphalt). Sus propiedades reológicas (por ejemplo la fluencia) determinan los usos por los que son adecuadas. Por ejemplo, las propiedades viscoelásticas de una emulsión de rotura lenta o rápida son diferentes. Se espera poder predecir algún día el éxito o fracaso de una emulsión en sus respectivas aplicaciones a través de sus propiedades reológicas. Aun cuando las propiedades reológicas no son críticas en el producto final, influyen en la trabajabilidad de la emulsión a ser aplicada, como en los riegos de adherencia o los tratamientos superficiales. Durante los últimos años se han realizado avances importantes en la fabricación de emulsiones de alta calidad [5]. Sin embargo sigue habiendo aun un considerable trabajo por hacer. La mejora significativa en la construcción de carreteras sólo puede ocurrir cuando los principios de la química y la física se incorporen plenamente en la práctica de ingeniería de construcción de carreteras.

El estudio de la emulsión bituminosa en nuestra industria solo puede llegar a ser más que un simple proceso intelectual cuando se empiecen a incorporar los nuevos avances realizados en la teoría de coloides, en la industria de la pavimentación, y se cree un renacimiento de la técnica de aplicación de las emulsiones bituminosas en nuestras carreteras [5,6].

1.2 Definición emulsión

Una definición sencilla de una emulsión es una dispersión de un líquido (fase dispersa) en forma de pequeñísimas partículas en el seno de otro líquido (fase continua) con el que no es miscible.

Existen numerosas definiciones más precisas que hacen referencia al tamaño de las partículas de la fase dispersa, al número de fases o a propiedades específicas, como por ejemplo la estabilidad, pero probablemente una de las definiciones más precisas y completas desde el punto de vista científico es la definición propuesta por Becher, 1961: “ Una emulsión es un sistema heterogéneo, termodinámicamente inestable, formado por al menos dos fases inmiscibles, donde una está dispersa en la otra en forma de pequeñas gotas, cuyo tamaño es generalmente superior a $0.1 \mu\text{m}$ [7]. Este sistema se caracteriza por tener un mínimo de estabilidad que puede ser mejorada con la adición de agentes apropiados como los surfactantes (tensoactivos), o sólidos finamente divididos. [2]

2. EMULSIONES CONCENTRADAS

2.1 Introducción

Las emulsiones bituminosas son un campo muy poco estudiado científicamente y mucho menos aún las emulsiones altamente concentradas de betún en agua. Su formulación y comportamiento es todavía hoy una asignatura pendiente.

Las emulsiones se utilizan en el sector de la pavimentación, sobretudo en la industria de carreteras. Las emulsiones asfálticas presentan una alternativa al uso de betún a bajas temperaturas. En técnicas tradicionales, se utiliza betún caliente, entre 140-160°C, estas condiciones hacen que el betún sea una materia prima cara al transportar, almacenar y difícil de trabajar debido a estas altas temperaturas, además se convierte en material peligroso para el personal que lo maneja. Cuando el betún se emulsiona en agua el material obtenido, la emulsión, es fluido a temperatura ambiente (0.5 – 10 Poises a 60°C frente a los 1000-4000 Poises para el betún) permitiendo que se utilice con gran facilidad. Una vez la emulsión rompe y se elimina toda el agua, el betún resultante presenta las mismas características que el que habíamos utilizado para la fabricación de la emulsión [5].

La concentración habitual de agua en una emulsión está comprendida entre el 55-35%. Cuanta más agua tenga la emulsión más tiempo tardará en evaporarla, y por lo tanto supondrá más tiempo de curado. Además, si utilizamos la emulsión como ligante para mezclas templadas, esta agua dificultara el proceso de fabricación y puesta en obra, de ahí nuestro interés en la fabricación de emulsiones concentradas. Estas presentarán cantidades de agua inferiores al 30%. Los métodos convencionales de fabricación limitan la concentración final de las emulsiones al 70% wt. Por eso, si queremos aumentar el contenido de betún asfáltico residual de la emulsión será necesario utilizar un sistema de fabricación diferente al convencional y fabricar emulsiones altamente concentradas de betún en agua.

Además las emulsiones altamente concentradas pueden presentar propiedades diferentes a las emulsiones convencionales, concretamente pueden presentar un comportamiento reológico debido a que adoptan una estructura interna diferente al aumentar el contenido de ligante residual.

Las emulsiones altamente concentradas son mayoritariamente utilizadas en el mundo de los adhesivos y todavía mayoritariamente en la industria farmacéutica y alimentaria. No existe, pero, un campo de aplicación todavía donde se utilicen este tipo de emulsiones, pero tienen un futuro claro como aplicación en las mezclas a baja temperatura.

2.2 Definición de emulsiones altamente concentradas

Las emulsiones altamente concentradas se caracterizan por poseer fracciones de volúmenes de fase dispersa mayores que $\phi=0.74$, que corresponde al máximo empaquetamiento de esferas monodispersas. Por lo tanto las gotas dispersas están muy cerca unas de otras, separadas por una película muy fina de fase continua, formada en cada punto donde las gotas se tocan [15].

2.3 Estabilidad de las emulsiones altamente concentradas

La estabilidad de una emulsión altamente concentrada depende de la estabilidad de la película líquida interfacial, la cual a su vez depende de la presión de desunión. La presión de desunión es una presión hidrostática en el interior de la película líquida interfacial, que actúa perpendicular a la superficie de las gotas. Esta presión se opone al contacto entre las gotas y por consiguiente a su coalescencia. En otras palabras, la presión de desunión es una fuerza por unidad de área, que se opone al drenaje de la fase continua contenida en la película líquida interfacial [16].

Las principales fuerzas que actuando dentro de la película líquida interfacial, contribuyen significativamente con la presión de desunión, son las fuerzas de London, Van der Waals y las fuerzas de repulsión electrostática.

Cada película interfacial, está sometida a una presión de compresión, la cual es contrarrestada por una presión de desunión, generada dentro de la película interfacial, debido a la existencia de fuerzas de atracción de Van der Waals y de fuerzas de repulsión electrostáticas. Del equilibrio entre estas fuerzas depende la estabilidad de una emulsión.

La presencia de una monocapa de surfactante adsorbida sobre la superficie de las gotas dispersas en la emulsión, es responsable de conferir una magnitud adecuada a la presión de desunión y así preservar la estabilidad y las otras propiedades de estos sistemas.

En emulsiones, es de fundamental importancia controlar la estabilidad y las propiedades reológicas durante el proceso de formación y posteriormente durante el almacenamiento y el transporte. Mediante un control cuidadoso de la naturaleza y magnitud de las fuerzas de interacción entre gotas, es posible controlar las propiedades de estos sistemas.

La estabilidad de una emulsión puede medirse determinando el tiempo que transcurre entre su formación y la separación completa de las fases.

2.4 Aplicaciones

Las emulsiones concentradas tienen muchísimas aplicaciones industriales. Encontramos muchos ejemplos en el sector farmacéutico, cosmético e incluso de la industria química pero en el sector de la pavimentación la aplicación de este tipo de emulsiones está todavía en desarrollo. Su aplicación está directamente relacionada con la reducción de temperaturas de fabricación de las mezclas, concretamente en la aplicación directa como ligante para las mezclas asfálticas a baja temperatura, sustituyendo el betún convencional por su homóloga emulsión.

Utilizando la tecnología HIPR (*High Internal Phase Ratio*), en la que profundizaremos más adelante, se pueden obtener emulsiones con diámetro medio de gota inferior a $1\ \mu\text{m}$ con un contenido de betún residual superior al 70% wt. Las emulsiones con un tamaño medio alrededor de $1\ \mu\text{m}$ tendrían, en consecuencia una superficie específica mayor a las emulsiones convencionales, Figura 3. Esto significaría que se podrían obtener emulsiones con capacidades de envuelta superiores a las de las emulsiones convencionales, lo que permitiría mejorar las técnicas en frío donde se utiliza emulsión, como el reciclado en frío o las lechadas bituminosas [17].

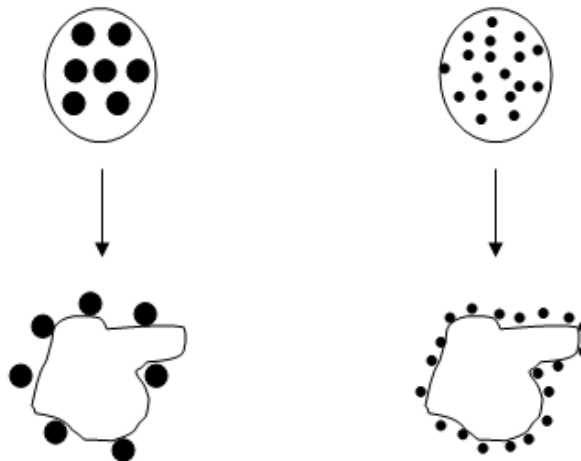


Figura 3: Representación esquemática de la capacidad de envuelta de una emulsión convencional (izquierda) frente a una microemulsión (derecha)

2.5 Estructura poliédrica

Las emulsiones altamente concentradas se caracterizan por poseer fracciones de volúmenes de fase dispersa mayores que $\phi=0.74$, que corresponde al máximo empaquetamiento de esferas monodispersas [15]. Por lo tanto las gotas dispersas están muy cerca unas de otras, separadas por una película muy fina de fase continua, formada en cada punto donde las gotas se tocan. Debido a este máximo empaquetamiento, las gotas pierden su forma esférica y pasan a tener una estructura típicamente poliédrica, Figura 4.

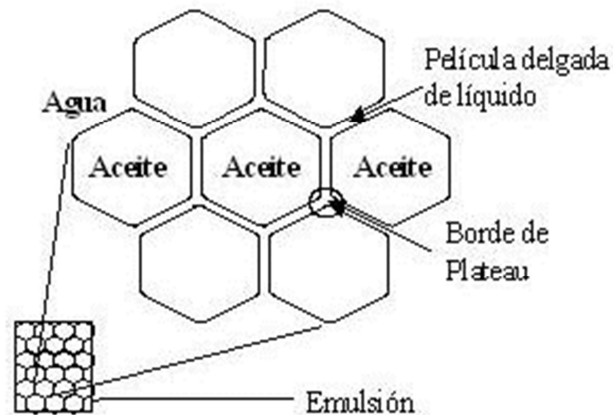


Figura 4: Estructura poliédrica de una emulsión concentrada.[9]

Tres películas interfaciales convergen en el borde de Plateau, como se observa en la figura 4, que corresponde al vértice donde todas las gotas se tocan. La curvatura de la superficie de la gota en el borde de Plateau, genera una diferencia de presión entre la película líquida interfacial y el borde de Plateau, originando un flujo de fase continua desde la película líquida interfacial hacia los bordes de Plateau. De esta forma, la película líquida interfacial se hace cada vez más delgada con el tiempo, pudiendo eventualmente romperse, en cuyo momento la emulsión se desestabiliza [18].

2.6 Comportamiento viscoelástico

Las propiedades reológicas de las emulsiones concentradas de aceite en agua juegan un papel importante en la determinación de su idoneidad para su aplicación. En general, las emulsiones de aceite en agua presentan un comportamiento reológico típico, así, para fracciones bajas de volumen disperso, las emulsiones se comportan como líquidos no-newtonianos. Sin embargo, a medida que la fracción de volumen de fase dispersa aumenta, este comportamiento se vuelve pseudo-plástico, mostrando comportamiento viscoelástico a grandes volúmenes de fase dispersa [19].

Esta variabilidad en el comportamiento reológico hace aún más interesante el desarrollo e investigación de este tipo de emulsiones.

2.7 Método HIPR

Las técnicas disponibles actualmente para la formulación de emulsiones bituminosas requieren alta temperatura para la fase dispersa, betún, (superiores a los 120°C), presión (superior a 3 atm) y velocidades altas de cizalla (superiores a los 5.000 rpm). En este método se trabaja en régimen turbulento de fase continua. Debido a estas condiciones iniciales con este sistema de fabricación se obtienen emulsiones con un contenido de betún inferior al 70% wt., con tamaños medios de gota superiores a las 5 micras con una alta heterogeneidad. Con sistemas convencionales de fabricación es difícil de obtener emulsiones con contenidos altos de betún residual estables al almacenamiento.

El procedimiento HIPR (*High Internal Phase Ratio*), propuesto en este resumen de la tesis doctoral como vía para la obtención de emulsiones altamente concentradas de betún en agua, trabaja sin ningún tipo de molino coloidal y requiere una dispersión inicial superior al empaquetamiento crítico. Este método facilita la formación de emulsiones altamente concentradas con una distribución de tamaño de gota pequeña, estables al almacenamiento.

Con este método de fabricación además de la posibilidad de fabricación de emulsiones altamente concentradas, es posible controlar la morfología de la emulsión final realizando cambios en la formulación y en las condiciones de fabricación.

Aquellas emulsiones que contienen un % de betún residual $>70\%$ wt. de fase interna son conocidas como HIPR emulsiones. Las HIPR emulsiones se preparan normalmente por dispersión aumentando la cantidad de fase dispersa en la fase continua hasta que la fase interna supera el $\phi=0.74$. El método que vamos a utilizar a lo largo de esta tesis doctoral se basa en la mezcla directa de una fase muy viscosa (betún), que tenga en el momento de emulsificación una viscosidad comprendida entre 1-5000 Pa-s con una segunda fase no miscible en la primera, con la presencia de al menos un tensioactivo, que conduce, bajo un reducido cizallado y en tiempo muy reducido una pasta viscoelástica que contiene las propiedades deseadas de la emulsión final, y que va a ser diluida en agua hasta conseguir la concentración final deseada.

Este método permite fabricar emulsiones del tipo W/O (aceite en agua), muy concentradas por mezclado directo de las dos fases en régimen de cizallado laminar.

Las condiciones de fabricación relacionadas con el método HIPR se resumen a continuación:

- La viscosidad del betún en el momento de emulsificación es alta (1-5.000 Pa-s)
- Se trabaja en régimen laminar de baja cizalla ($250-2500 \text{ s}^{-1}$)
- El tiempo de obtención de la emulsión es reducido, pocos minutos.
- La emulsión preparada debe ser diluida con agua hasta conseguir la concentración deseada.

Teniendo en cuenta estos criterios de formulación se pueden conseguir emulsiones de concentraciones de betún residual comprendidas entre el 75-95% de betún, con un tamaño de gota pequeño, inferior a $2 \mu\text{m}$, con alta superficie específica, baja polidispersidad (distribuciones granulométricas estrechas), por lo tanto muy estables al almacenamiento.

2.8 Referencias

- [1] F.E. Perez y A. Bardesi, Manual para la caracterización de ligantes y másticos bituminosos, Madrid: REPSOL YPF, 2006.
- [2] P. Ferre, Las emulsiones de betun su química- física, ATEB (Asociación técnica de emulsiones bituminosas), 1982.
- [3] C. Giavarini and F. Pochetti, Characterization of petroleum products by DSC analysis of Thermal Analysis, Vol. 5, 83--94, 1973.
- [4] A. Paez, E. Moreno, E. Romero, A. Bardesi, F.J. Martinez, P. Partal, F.J. Navarro, C. Gallegos, Process for continuous preparation of submicronic bitumen emulsions. European Patent EP 2.213.704A1 (2010).
- [5] D. R. Salomon, Asphalt Emulsion Technology, Transportation Research Board Characteristics of Bituminous Materials Committee, 2006.
- [6] Donald, Asphalt Cold Mix. Patente Francesa no. 364.943. Paris. 1922.
- [7] B. Eckmann, Particle Size Distribution of Bituminous Emulsions: Measurement and Prediction, nº 794, 2001.
- [8] T.F. Tadros, B. Vincent; P. Becber (Ed.), Emulsion Stability–Encyclopedia of Emulsion Technology, vol. 1, Marcel Dekker, New York, 1983, pp. 1–56.
- [9] H. Rivas, X. Gutiérrez, F. Silva, M. Chirinos, Sobre emulsiones de bitumen en agua, Acta Científica Venezolana, Vol 54, 216-234, 2003.
- [10] K. S. Birdi, Handbook of surface and colloid chemistry, CRC Press, Taylor&Francis group, Boca Raton, Florida, 2009.
- [11] J. Amundaraín, M. Chodakowski and L. Bingwen, Characterization of Physically and Chemically Separated Athabasca, energy&fuels, pp. 25,5100-5112, 2011.
- [12] Derjaguin, B. Theory of Stability of Colloids and Thin Liquid Films; Plenum Consultants Bureau: New York, NY, USA, 1987; Chapter 3, pp. 53–83.
- [13] L. Loeber, G. Muller, J. Morel, O. Sutton, Bitumen in colloid science: a chemical, structural and rheological approach, vol. 77, nº 1443-1450, 1998.
- [14] P. Walstra, P. Becher (Ed.), Formation of Emulsions. Encyclopedia of Emulsion Technology, vol. 1, Marcel Dekker, New York, 1983, pp. 57–127 (Chapter 2).
- [15] Salomon, D.R. Asphalt Emulsion Technology; Circular Transportation Research Board: Washington, DC, USA, 2006.
- [16] B. J. Fernando Leal Calderon, Method for preparing concentrated emulsions calibrated in a highly viscous phase in particular bitumen emulsions, Bordeaux, France, 2003.
- [17] X. Gutierrez, F. Silva, M. Chirinos, J.Leiva y H. Rivas, Bitumen-in-water emulsions: An overview of formation, stability, and rheological properties, nº 23(1-3), 405-418 (2002).
- [18] Holleran, G. Analysis of Emulsion Stability and Asphalt Compatibility. In Proceedings of the AEMA International Symposium on Asphalt Emulsions, Washington, DC, USA, 11–14 November 1999.
- [19] D. John, Analytical Chemistry Handbook., New York, MacGraw Hill, 1995, pp. 15.1-15.5.

3. OBJETIVOS

El principal objetivo de este trabajo es estudiar el diseño y la formulación de emulsiones de betún en agua haciendo especial hincapié en el desarrollo de las emulsiones concentradas de betún en agua. Para el desarrollo de las emulsiones concentradas de betún en agua es necesaria la investigación en un nuevo sistema de fabricación, método HIPR (High Internal Phase Ratio), ampliamente estudiado en esta tesis Doctoral. El desarrollo de las emulsiones concentradas es de gran interés para el sector de la pavimentación asfáltica y su formulación es clave para poder avanzar la técnica de asfaltado a bajas temperaturas.

Para cumplir estos objetivos se han establecido los siguientes objetivos parciales:

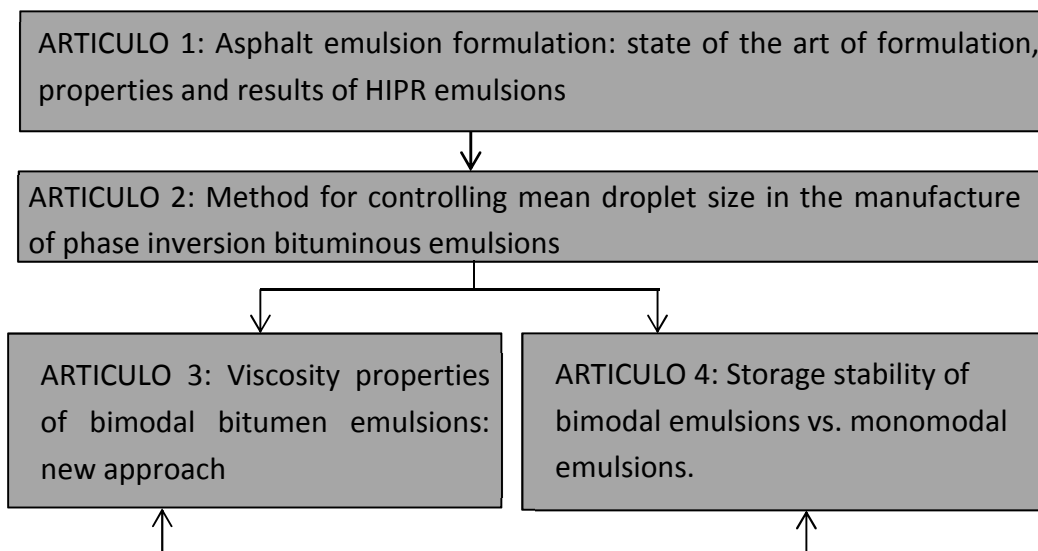
- Realizar una búsqueda bibliográfica con el objetivo de disponer del estado del arte de la técnica referente a la fabricación de emulsiones bituminosas a través del método HIPR. Adicionalmente será necesario realizar una búsqueda bibliográfica del método de fabricación convencional para saber cuál es la limitación de la técnica.
- Determinar y estudiar las limitaciones asociadas a cada una de las técnicas en la fabricación de emulsiones concentradas.
- Estudiar la influencia que tienen los diferentes parámetros relacionados en el procedimiento de fabricación de fase inversa en el control del tamaño medio de gota final de una emulsión:
 - _ Velocidad de cizalla
 - _ Tiempo de mezclado
 - _ Concentración de tensioactivo
 - _ Grado de penetración del betún usado
 - _ Proporción de la segunda fase utilizada durante la fabricación
- Estudio de las propiedades físico-químicas de las emulsiones concentradas, haciendo especial hincapié en la evaluación de la viscosidad.
- Formulación, diseño y fabricación de emulsiones bimodales.
- Estudio de la viscosidad y estabilidad al almacenamiento de emulsiones bimodales.

4. ESTRUCTURA DEL TRABAJO

El trabajo de la tesis doctoral está basado en 4 artículos interrelacionados entre sí, 3 de ellos publicados en Revistas indexadas en el SCI (Science Citation Index) y un artículo enviado a revisión en el momento de redacción de este resumen.

El trabajo está incluido dentro del ámbito de desarrollo de ligantes bituminosos para la construcción de firmes asfálticos, concretamente el desarrollo de emulsiones concentradas de betún en agua.

La revisión del estado del arte sobre los métodos de fabricación de emulsiones de betún en agua ya sea con método convencional o con método HIPR ha dado como fruto el primer artículo: *Asphalt emulsion formulation: state of the art of formulation, properties and results of HIPR emulsions*. El primer desarrollo experimental fue el estudio del proceso de fabricación para controlar el tamaño medio de gota en la de emulsiones de betún en agua. Este desarrollo experimental dio como fruto el segundo artículo: *Method for controlling mean droplet size in the manufacture of phase inversion bituminous emulsions*. De este trabajo se puede extraer que es posible la fabricación de emulsiones concentradas de betún en agua utilizando para ello el método HIPR. Las emulsiones concentradas de betún en agua tienen una elevada viscosidad debido a su alta concentración de betún residual. Así, el segundo desarrollo experimental estuvo relacionado con el desarrollo de emulsiones concentradas que tuvieran una menor viscosidad, en este caso emulsiones bimodales y la medida de viscosidad de estas. Este trabajo dio como fruto un tercer artículo: *Viscosity properties of bimodal bitumen emulsions: new approach*. Y finalmente el tercer desarrollo experimental estuvo relacionado con la estabilidad al almacenamiento de las emulsiones bimodales. Durante la experimentación en la formulación de emulsiones bimodales, se observa que además de tener una menor viscosidad poseen unos valores más altos en estabilidad al almacenamiento que sus homologas monomodales. Este desarrollo experimental da como fruto el cuarto artículo: *Storage stability of bimodal emulsions vs monomodal emulsions*.



5. ARTICULO 1: Asphalt emulsion formulation: state of the art of formulation, properties and results of HIPR emulsions

5.1 Introducción

El primer documento relacionado con la fabricación de emulsiones de betún en agua data de 1949 y corresponde a Vilas et al. Bajo el título: *Emulsiones de betún en agua* [1]. Los autores ilustran un método de fabricación de emulsiones de asfalto de tamaño de partícula promedio más pequeñas y mejoradas para su uso en impermeabilización y encolado de papel y cartón. Sin embargo, estas emulsiones tienen una característica muy indeseable; los residuos bituminosos obtenidos en el papel son fácilmente reemulsionables en agua o lixiviados en agua. Solo un año después de eso, 1950 Earl Stanley Fenelon et al. patenta el trabajo que lleva por título: *Dispersión de resina de petróleo y su uso* [2]. Los autores ilustran otro método de preparación de emulsiones mejoradas de tamaño de partícula más pequeñas, también enfocadas en el uso de impermeabilización. Esta patente emplea colofonia de madera y resina de petróleo para preparar lo que se llama una solución fina o una dispersión que no contiene partículas mayores de 0,1 μ m. Pero, cuando el porcentaje de resinas de petróleo supera el 50% y la colofonia libre llega a ser inferior al 10%, las emulsiones de bajada son dispersiones turbias que tienen partículas observables de un tamaño superior a 0,1 μ m. Además, estas emulsiones de bajada pierden su capacidad de tamaño de papel cuando se almacenan durante un tiempo apreciable. Otra desventaja de estas emulsiones es que requieren el uso de un coadyuvante de fraguado tal como alumbre de fabricación de papel para hacer que el asfalto se adhiera firmemente a las fibras celulósicas [2].

Parece necesario desarrollar fabricaciones de emulsiones de betún en agua que proporcionen emulsiones nuevas y mejoradas con un tamaño de partícula promedio pequeño resistentes a las condiciones de almacenamiento de recipientes metálicos. En este sentido, en 1962, Eugene E. et al. [3] patentan el siguiente trabajo: *Emulsiones de betún en agua*. Esta patente es una invención que se refiere a emulsiones nuevas y útiles de betún en agua y al proceso de preparación de emulsiones mejoradas, pero todavía no está enfocada en el pavimento de asfalto.

Siguiendo en esta línea, en 1971, Jack N. Dybalski patentó: *Dispersiones bituminosas que tienen una adhesión mejorada y el proceso de las mismas* [4]. Los autores presentan una dispersión bituminosa que contiene una fase bituminosa en una cantidad de 20-90% en peso que puede proporcionarse con una adhesión inusualmente buena mediante la adición de ciertos

compuestos de nitrógeno alifáticos sustituidos con arilo. Estos compuestos son monoaralquil o diaralquil aminas de cadena larga, aralquil diaminas y sus sales solubles en aceite. Esta invención se refiere a mejoras en dispersiones bituminosas, generalmente conocidas bajo el nombre de emulsiones bituminosas catiónicas, tanto de los tipos de aceite en agua como de agua en aceite. Más particularmente, se refiere a dispersiones bituminosas mejoradas caracterizadas por una adhesión inusualmente buena a superficies de áridos silíceas y calcáreas. Por lo tanto, podríamos considerar esta patente como la primera patente relacionada con la fabricación de emulsiones de betún en agua.

Posteriormente, en 1989, Jean Marchal, introdujo el uso de molinos coloidales en la fabricación de emulsiones bituminosas. Este hecho permitió propiedades de emulsiones mejoradas tales como un tamaño de partícula promedio relativamente bajo, preparación continua y rápida mediante un proceso que comprende alimentar componentes de emulsión en el primero de al menos dos mezcladores estáticos, dispuestos en serie. El producto de emulsión final se obtiene de la salida del segundo mezclador [5].

A pesar del proceso patentado por Marchal et al., la fabricación de la emulsión era todavía una tarea difícil, y las emulsiones obtenidas frecuentemente tenían baja estabilidad. En 2003, Jacques Samanos, mejoró el método anterior y patentó el trabajo: *Método para preparar emulsión de betún, emulsión asfáltica correspondiente y uso de la misma* [6]. Es la primera patente enfocada solo en la producción de emulsión bituminosa para ser utilizada en la construcción y mantenimiento de superficies de carreteras. Samanos et al. afirman que las emulsiones de ligante bituminoso se preparan convencionalmente mezclando una fase dispersa y una fase de dispersión en un mezclador adecuado. La fase dispersa puede consistir en betún puro o de betún mezclado con un fundente, un agente de fluidización y/o un elastómero, es decir, betún modificado mezclado con molinos coloidales y mezcladores estáticos. De esta manera, los autores fabrican emulsiones que contienen 50-70% wt. de ligante bituminoso. El procedimiento de la invención permite un mejor control de la velocidad de ruptura, casi independientemente de la viscosidad y la distribución del tamaño de partícula de la emulsión.

Muchos son los trabajos que posteriormente se han desarrollado basados en el método de fabricación utilizado por Samanos et al. además, se empieza a estudiar la influencia de los parámetros relacionados con el sistema de fabricación utilizando molino coloidal tales como la influencia de la temperatura de la fase acuosa y oleosa, la velocidad de cizalla, el contenido de fase dispersa, la concentración de surfactante utilizada, la penetración de betún y la velocidad de

flujo, en la obtención del tamaño medio final de gota de la emulsión, como el trabajo de Gringas et al. en 2005 [7]. El procedimiento utilizado por los autores para la fabricación de emulsiones se resume en la siguiente Tabla 4:

Parámetros de proceso investigados		
Parámetros	Unidades	Rango
Velocidad de rotación	s ⁻¹	52-87
Flujo emulsión	Kg/h	90-400
Temperatura Betún	°C	70-140
Temperatura fase acuosa	°C	30-90
Contenido betún	Wt %	55-75
Grado Penetración Betún	1/10 mm	10/20; 160/220

Tabla 1: Resumen del procedimiento y formulación utilizada por Gringas et alter [7].

Posteriormente, si nos centramos en el desarrollo de emulsiones concentradas de betún en agua, se puede afirmar que el primer autor, que se podría considerar el inventor de las emulsiones concentradas de betún en agua, es K.J. Lissant et al. quien publicó por primera vez en 1974 el método de fabricación de una emulsión concentrada. Sin embargo, la mayoría de sus trabajos están relacionados con fueles, aceites, productos de limpieza, cosméticos,...y no de emulsiones de betún en agua [8].

En 1982, Aronson Michael et al. publican una patente relacionada con el método HIPR ampliamente estudiado en esta tesis doctoral, donde se describen los diferentes parámetros relacionados con el sistema de fabricación de las emulsiones o sus materias primas como los tensioactivos, la fase acuosa, diferentes aditivos, espumantes, etc. Se trata de un trabajo excelente para comprender la influencia de las materias primas o del sistema de fabricación de emulsiones fabricadas con metodología inversa, sin embargo su enfoque es muy general, y no contempla la fabricación de emulsiones de betún en agua [9].

Posteriormente M.L. Chirinos et al., 1995, son los primeros autores en publicar una patente relacionada con la fabricación de emulsiones altamente concentradas de betún en agua utilizando el método HIPR [10]. Y siguiendo esta línea es importante destacar el trabajo de Gutierrez et al. en 2002. Los autores estudian el efecto de diferentes parámetros de fabricación, como el tiempo de mezclado, la fracción inicial de volumen utilizada en la fabricación y la velocidad de agitación en el tamaño final de gota de emulsiones fabricadas siguiendo el método HIPR [11-13].

Y en cuanto a aplicación de este tipo de emulsiones se refiere, debemos destacar el trabajo presentado por Potti et al., en 2001: *Nanoemulsiones de betún y su interés para el reciclado en frío de mezclas bituminosas*, donde se muestra el comportamiento de este tipo de emulsiones fabricada siguiendo el método HIPR en la aplicación de mezclas en frío [14].

Para estudiar la estabilidad al almacenamiento de este tipo de emulsiones, F. Leal Calderon et al., en 2003, presentan la patente: *Método de preparación de emulsiones concentradas y calibradas en fase muy viscosa*. Calderon y sus colaboradores estudian el efecto de la cantidad de agua y surfactante tipo TTAB y la velocidad de cizalla en el diámetro medio final de gota para poder correlacionarlo con la estabilidad al almacenamiento [15].

En 2014 Calderon et al. presentan el artículo: *Preparation of highly concentrated bitumen emulsions by catastrophic phase inversion: Follow-up of the emulsification process*, donde se estudian las diferentes fases por la que pasa una emulsión inversa hasta convertirse en una emulsión directa [16]. Resulta un trabajo muy interesante para la comprensión del sistema de fabricación de emulsiones concentradas.

Y finalmente en cuanto a emulsiones bimodales se refiere, existe muy poca bibliografía al respecto. Tenemos que remontarnos a 1994, donde Rivas et al. publican la patente: *Emulsión de petróleo en agua, bimodal, de baja densidad y estable y su método de preparación*, estos presentan la metodología necesaria a desarrollar para la formulación de emulsiones bimodales. Este trabajo será de gran utilidad para la investigación en este campo y servirá de referencia durante muchos años posteriores [17].

5.2 Contribución al estado del arte.

Las emulsiones de betún en agua son un campo poco estudiado hasta la fecha. El artículo presentado en este capítulo ha recopilado todos los trabajos publicados hasta la fecha relacionados con el campo de la formulación de las emulsiones de betún en agua, las emulsiones concentradas y emulsiones bimodales.

Se ha realizado una exhaustiva búsqueda bibliográfica centrada principalmente en la formulación y fabricación de emulsiones concentradas utilizando el método HIPR. Los trabajos presentados en el artículo están ordenados cronológicamente, empezando con las primeras formulaciones de emulsiones concentradas hasta llegar a la formulación de las emulsiones bimodales.

Las técnicas de fabricación de emulsiones se pueden agrupar en dos grandes grupos. Emulsiones fabricadas por el método convencional, conocido como método de emulsificación directa, y emulsiones fabricadas por el método HIPR, conocido como alta relación de fase interna donde la emulsificación tiene lugar en fase inversa. Las emulsiones hechas con el método convencional tienen una concentración residual de betún que no puede exceder el 70% en peso de betún, tienen un tamaño medio de gota de alrededor de 5 μm y una alta polidispersidad. Por otro lado, con el método HIPR es posible obtener emulsiones concentradas y altamente concentradas de betún en agua, con un tamaño de gotita promedio de 1 μm , estable para el almacenamiento.

Para la fabricación de emulsiones siguiendo el método HIPR, se pueden diferenciar dos sistemas de fabricación: una fase única, donde toda la fase oleosa se introduce en la fase acuosa, o en dos fases, donde una cantidad de betún controlado se introduce parcialmente en la fabricación, seguido de toda la fase jabonosa. Una vez que se forma la emulsión, la concentración de betún residual aumenta al agregar lentamente la fase jabonosa restante.

La contribución más importante al estado del arte es la recopilación de los trabajos publicados, como ya se ha comentado en el anterior párrafo y agruparlos en un cuadro resumen en orden cronológico, tabla 2, donde se recogen las principales condiciones de fabricación utilizadas por cada autor, los hitos alcanzados y los hándicaps que quedarían por superar por cada uno de ellos:

Tabla 2: Tabla cronológica resumen de trabajos científicos sobre emulsiones bituminosas.

REFERENCIA	CONDICIONES	RESULTADOS	INCONVENIENTES
Lissant [23]	Tecnología HIPR	--	No está relacionado con emulsiones de betún en agua.
Arosón [24]	Descripción de los parámetros relacionados con la fabricación de emulsiones: temperatura, aceites, fase acuosa, aditivos, etc...	Mejora en la estabilidad de emulsiones.	No está relacionado con emulsiones de betún en agua.
Rivas et al. [14]	Betún de Cerro Negro Ratio fase betún/agua: 90/10; 85/15 Concentración de betún =70-85% d(0.5)l: 15-30 µm d(0.5)s: 5 µm Ratio tamaño grande pequeño - 1/5 (mejor 1/10)	Viscosidad de las emulsiones bimodales inferior a su correspondientes homologas monomodales.	Betunes de penetración más dura Estabilidad al almacenamiento no valorada.
Chirinos et al. [7]	Viscosidad betún: 200-500 Pa.s Ratio fase betún agua: 70/30-98/2 Velocidad de corte: 100-1.000 s-1 Sistema de fabricación en dos fases	Alta polidispersidad d(0.5) = 2 - 50µm Concentración betún = 70 - 98% Buena estabilidad almacenamiento Posibilidad de emulsionar betunes de residuo duro	Sistema utilizado para medir la estabilidad Viscosidad obtenida de la emulsión Grado de penetración utilizado Concentración surfactante utilizada
Gutierrez et al. [9]	Betún utilizado : "Cerro Negro" Concentración de betún = 0.40 – 0.85 % T= 60°C Concentración de tensioactivo : 3000 ppm	La fracción de volumen de betún, el diámetro medio de gota y la distribución afectan en gran medida el comportamiento reológico de las emulsiones monomodales de betún en agua. A concentraciones bajas de betún las emulsiones se comportan como líquidos Newtonianos, para concentraciones superiores al 70%, se comportan como líquidos no Newtonianos.	No se estudia la estabilidad Solo se evalúan betunes de grado de penetración blando.
Calderón et al. [6]	Viscosidad betún : 1-5.000 Pa.s Sistema de fabricación en una sola fase. Concentración tensioactivo: 0.5 – 5% Régimen Laminar, Re<1000 Velocidad de corte : 250-2.500 s-1 Patm	Concentración betún ≥ 75% d(0.5) aumenta cuando la velocidad de corte aumenta, o cuando la cantidad de fase aceitosa aumente d(0.5) obtenida <2µm. Polidispersidad < 40% Régimen laminar	Estabilidad y viscosidad de las emulsiones obtenidas. Grado de penetración del betún utilizado, ni el tiempo, ni el tiempo de fabricación empleado
Gringas et al. [22]	Velocidad de corte: 52-87 s-1 Velocidad de flujo: 190-400 kg/h T: 70-140°C Grado de penetración del betún: 10/20; 160/220	Concentración de betún : 55-75% d(0.5) aumenta cuando la velocidad de cizalla del molino coloidal disminuye, la temperatura de emulsificación aumenta o la concentración de tensioactivo disminuye.	Método HIPR utilizado. El tamaño medio de gota no se puede controlar con este método Penetraciones de residuo duro son difíciles de emulsionar.
Lessueur et al. [26]	Betún 70/100 Método de fabricación en una sola fase HIPR Viscosidad betún > 1 Pa.s	Buena cohesión Alta resistencia al almacenamiento Alto grado de cubrición	Solo se aplica al reciclado en frio. Es necesario evaluar el comportamiento de este tipo de emulsión con el resto de mezclas.
Paez et al. [28]	Método de fabricación por inversión de fases Mezcla de agitadores de alta cizalla con baja cizalla Uso de homogeneizadores Grado de penetración del betún utilizado : 150/220; 80/100	Obtención de emulsiones submicronicas. d(0.5)< 1µm	Difícil emulsificación Bajo rendimiento Baja repetitividad
Calderon et al. [11]	Betún utilizado : 70/100 Ratio betún fase acuosa: 90/10 Velocidad de corte: 300rpm t=2 min	Fases relacionadas con el paso de emulsión directa a inversa. Observación microscópica de las diferentes fases. Paso de emulsión directa a inversa in menos de 1 minuto	Estudios de betún de baja penetración serían deseables.

5.3 Referencias

- [1] Vilas E. Watts, Los Altos, Lyndon G. Thomson, Bituminous emulsion, San Francisco, California Patent US 2.481.374, September 1949.
- [2] Earl J. Stanley Fenelon, Pavilonis E. J., Petroleum resin dispersion and the use thereof. Wilmington (Delaware) Patent UA 2.505.080, March 1950.
- [3] Eugene E. Woodward, Shiprock, N. Mex, Bitumen in water emulsions. United States Patent US3.036.015, 22 mayo 1962.
- [4] Dybalski J. N., Bituminous dispersions having improved adhesion and process thereof. United States Patent US 3577249, May 1971.
- [5] Marchal J., Bitumen emulsions, Houpperville, France Patent US 4.832.747, May 1989.
- [6] Samanos J., Method for preparing a bitumen emulsion, corresponding bitumen emulsion and use thereof, Billancourt (France) Patent US 6.576.050B1, June 2003.
- [7] Gringas J. P., Tanguy P. A., Mirotti S., Chaverot P., Effect of process parameters on bitumen emulsions. Chemical Engineering and Processing, Vols. 44, 979-986 (2005).
- [8] K. Lissant, "Emulsion and Emulsion Technology," New York: Dekker, Marcel; 1st ed., 1974.
- [9] Aronson M. , High Internal Phase Emulsions. Patent US Patent 4606913, 1982.
- [10] Chirinos M. L., Taylos A. S. ; Taylos S. E., Method of preparing HIPR bituminous emulsions. Patent US 5.670.087, 1997.
- [11] Gutierrez X., Silva F., Chirinos M., Leiva J., Rivas H., Bitumen in water emulsions: An overview of formation, stability, and rheological properties, Journal of Dispersion Science and Technology, Vols. 23(1-3), pp. 405-418, 2002.
- [12] Querol N., Bituminous emulsion and composite material for road containing it. Patent EU 2571940, 2016.
- [13] Querol N., Barreneche C. and Cabeza L. F., "Method for controlling mean droplet size in the manufacture of phase inversion bituminous emulsions," vol. 527, no. 49-54, 2017.
-

5. 4 Artículo científico

Enviado para evaluación a la revista *Construction and Building Materials*: 09/07/2018

Asphalt emulsion formulation: state of the art of formulation, properties and results of HIPR emulsions

Nuria Querol¹, Camila Barreneche², Luisa F. Cabeza^{3,*}

¹SORIGUE, Crta. C-12 pk 162 25600-Balaguer, Lleida, Spain

³DIOPMA, Department of Materials Science & Physical Chemistry, Universitat de Barcelona, Barcelona, Spain.
Martí i Franqués 1-11, 08028 Barcelona, Spain

²GREiA Research Group, INSPIRES Research Centre, Universitat de Lleida, Pere de Cabrera s/n, 25001-Lleida, Spain

*Corresponding author: lcabeza@diei.udl.cat

Abstract

As a way to make pavements more economic, less polluting, and with lower energy consumption bitumen emulsions can be used. The formulation of bitumen emulsions is a complex task and they are usually produced using colloid mills. This method presents several limitations; the maximum bitumen concentration of the dispersed phase, 69%, being the most significant. The HIPR (High Internal Phase Ratio) method must be used for higher bitumen concentrations. With this second method, apart from it being possible to obtain concentrated emulsions, with a volume fraction higher than 70%, it is possible to control the distribution and average droplet diameter of the emulsion. This control is achieved by changing variables such as the volume fraction, the concentration and type of surfactant and the temperature of the dispersed phase, the type of bitumen used, and mechanical variables such as the rotational speed and time employed. The current study aims to review the state-of-the-art of the manufacture of bitumen in water emulsions, with a special emphasis on the concentrated bitumen emulsions manufactured following the HIPR method.

6. ARTICULO 2: Method for controlling mean droplet size in the manufacture of phase inversion bituminous emulsions

6.1 Introducción

El proceso de formación de emulsiones de betún en agua implica la creación de una extensa área interfacial. Para generar esta área interfacial es necesario disminuir la energía libre interfacial con la ayuda de un surfactante [1] y de transferir energía mecánica al sistema, a través de un proceso adecuado de mezcla [2,3]. La distribución y el diámetro medio de gota de una emulsión dependen de variables de formulación como la fracción de volumen, la concentración y tipo de tensioactivo y la temperatura empleada, así como de variables mecánicas como de la velocidad de cizalla utilizada y el tiempo de agitación. Para la fabricación de emulsiones de betún en agua se puede diferenciar dos métodos, el método convencional y el método HIPR:

Método convencional

Los procesos industriales convencionales de fabricación de emulsiones de betún en agua utilizan sistemas de alta energía a través de molinos coloidales, Figura 5. En estos sistemas la emulsión se fabrica en régimen turbulento, producido por un dispositivo de rotor-estator trabajando a velocidades de rotación muy altas alrededor de 5000 rpm. El betún caliente, a una temperatura de aproximadamente 140°C, juntamente con la fase jabonosa, a unos 50°C, se hace pasar por una pequeña apertura durante un tiempo muy corto, menos de 1 min. Con este sistema se consiguen emulsiones de concentración de betún residual de entre el 60-70% wt., con un tamaño medio de gota de 5 a 50 μm , y distribuciones granulométricas anchas.

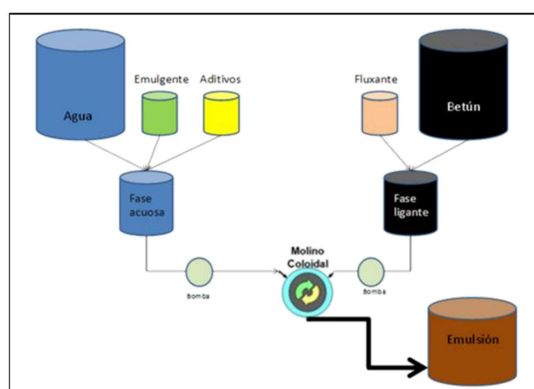


Figura 5: Esquema de fabricación emulsión con molino coloidal [4].

En concentraciones superiores al 70% wt. el sistema de molino coloidal no es efectivo ya que conlleva la un aumento de la producción de gotas grandes de emulsión y en consecuencia las emulsiones no son estables en el tiempo. El proceso de agitación no es eficiente para generar gotas pequeñas en una fase oleosa de viscosidad alta. El incremento del ratio betún/agua, aumenta la viscosidad del producto a emulsionar, y reduce la efectividad del cizallado para romper las gotas y la mayor parte de la energía mecánica se disipa en forma de calor en la fase continua [5].

Método High Internal Phase Ratio - HIPR

El sistema de fabricación ideal para dispersar dos fases inmiscibles cuando una de ellas tiene alta viscosidad es el método HIPR (High Internal Phase Ratio) que utiliza inversión de fases. Este método tiene en consideración la naturaleza fisicoquímica de cada componente y las proporciones utilizada de cada uno durante la fabricación, Figura 6. Es decir, que variando la formulación y la composición de las variables de fabricación se puede controlar el tipo de emulsión a obtener así como sus propiedades.

Este método consiste en la mezcla directa de una fase muy viscosa, 1-5000 Pa·s a 100 °C, con una segunda fase inmiscible en la primera, en presencia de al menos un agente tensioactivo, que con un bajo cizallado, en régimen laminar y en tiempo muy reducido, consigue obtener una pasta viscoelástica, que puede ser diluida posteriormente a la concentración de fase dispersa requerida. Con este sistema es posible obtener emulsiones concentradas y altamente concentradas, 70–95 wt.%, estables al almacenamiento, con distribución granulométrica estrecha, de tamaño de gota pequeño, alrededor de 1 µm. El tamaño de gota de las emulsiones fabricadas con este método se puede controlar fácilmente por medio de la velocidad de cizalla, los parámetros de formulación o mediante la concentración de fase diluyente utilizada en el momento de fabricación [6,7].

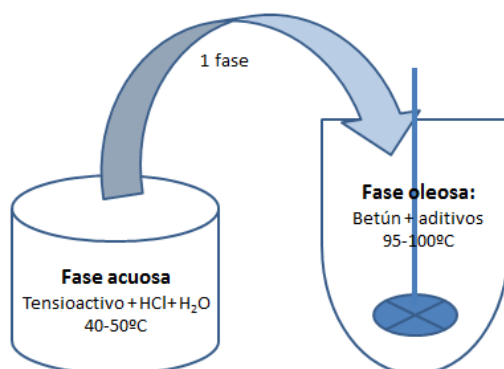


Figura 6: Representación esquemática método fabricación HIPR

En términos generales, el proceso de formulación en fase inversa es un proceso mediante el cual una emulsión cambia su morfología de agua en aceite (W/O) a aceite en agua (O/W) o viceversa. Según Calderon et al. [5], el proceso de formación de una emulsión en fase inversa no es un proceso instantáneo. Se pueden diferenciar claramente cuatro zonas de comportamiento cinético diferenciadas, Figura 7.

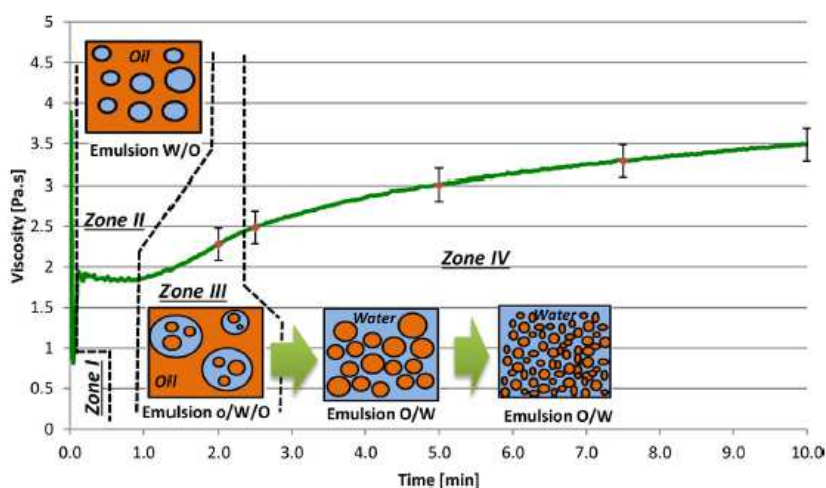


Figura 7: Descripción de la morfología de evolución en la cinética de formulación de la emulsión [5].

La Zona I, que tiene lugar en los primeros segundos de fabricación, se caracteriza por presentar una fuerte subida de viscosidad como consecuencia de la homogenización de la dispersión. La Zona II, tiene lugar entre los pocos segundos y 1 minuto, se caracteriza por mantener constante la viscosidad, corresponde a la formación de la emulsión inversa de W/O, como resultado de la diferencia entre el ratio de aceite-agua. La Zona III, entre el minuto 1 y minuto 2.5, donde vuelve a haber un aumento de viscosidad con una fuerte pendiente, puede ser atribuida a la formación de emulsiones múltiples O/W/O, donde la incorporación de las gotas de betún en las gotas de agua, conduce al aumento del volumen aparente de la fase dispersa. El sistema pasa de ser O/W/O a O/W siguiendo la regla de Bancroft, que establece que la formación de una emulsión de aceite-en-agua o de agua-en-aceite no depende de los porcentajes relativos de aceite o de agua, si no de cuál de las fases de la emulsión tiene más afinidad por el emulgente [6]. Al final de la Zona III se puede considerar que el proceso de inversión de fases ha concluido. Y finalmente, la Zona IV, a partir del minuto 3, donde la viscosidad aumenta ligeramente hasta mantenerse constante, esta se asocia a la reducción gradual del tamaño medio de gota bajo agitación mecánica continua.

Método convencional vs. método HIPR

Los métodos tradicionales de fabricación, basados en un sistema de agitación turbulento donde se emplean altas velocidades de cizalla, permiten obtener emulsiones de concentración máxima residual de 70% wt., con un tamaño medio de gota, $d(0.5)$, comprendido entre 5-50 μm , con una distribución granulométrica ancha. El método HIPR, permite obtener emulsiones concentradas, y altamente concentradas de betún en agua, 70-90% de betún residual, con un tamaño de gota $d(0.5)$ alrededor de 1 μm y distribución estrecha. Si comparamos las distribuciones granulométricas obtenidas con el método convencional o utilizando el método HIPR, Figura 8, se puede observar que efectivamente, utilizando la misma formulación, obtenemos una distribución mucho más estrecha, y con un tamaño medio de gota menor para las emulsiones fabricadas con inversión de fases que utilizando el sistema convencional [5,8,9].

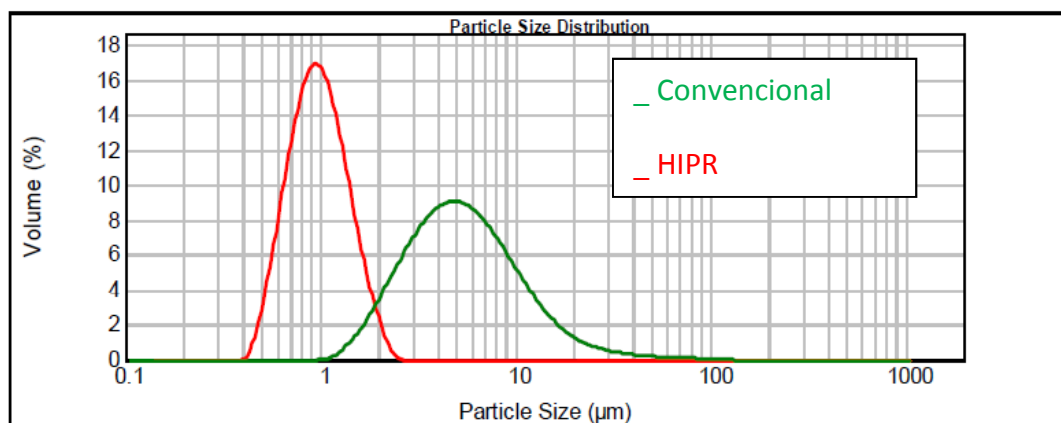


Figura 8: Distribución granulométrica emulsión fabricada con sistema convencional vs. emulsión fabricada método HIPR [9].

6.2 Contribución al estado del arte

Los factores más importantes relacionados con la fabricación de emulsiones en fase inversa de betún en agua se discuten en este artículo. La distribución y el diámetro medio de gota de una emulsión depende de variables de formulación como la fracción de volumen, la concentración y tipo de tensioactivo y la temperatura empleada, así como de variables mecánicas como de la velocidad de cizalla utilizada y el tiempo de agitación.

Las emulsiones fabricadas para el estudio se prepararon siguiendo el método High Internal Phase Ratio (HIPR), que requiere que la dispersión inicial se lleve a cabo a fracciones de fase interna superiores al empaquetamiento crítico $\phi=0.74$, que trabaja en fase inversa. Se trata de un método totalmente diferente al método convencional utilizado donde se utilizan molinos coloidales, por lo que su estudio representa un gran avance en el estado del arte de la técnica.

Concretamente, se estudió la influencia de la velocidad de agitación en el tamaño medio de gota de la emulsión preparando dos emulsiones diferentes, donde se empleó como tensioactivo el n-aquil propilene diamina de cadena larga y propilen alquil poliamina a una concentración de 4000 ppm variando la velocidad de rotación de 800 a 1300 rpm.

Una vez elegido el tipo de tensioactivo y la velocidad óptima de cizalla que nos proporcionaba un menor tamaño medio de gota, se pasó a evaluar la influencia del tiempo de agitación en la fabricación de la emulsión.

Con el tipo de tensioactivo elegido, la velocidad de cizalla seleccionada y el tiempo óptimo de agitación evaluado, el siguiente paso fue estudiar la concentración óptima de tensioactivo para obtener el menor tamaño medio de gota.

Otro factor importante estudiado en este artículo, y que significa un avance en la técnica es el estudio de la influencia del grado de penetración utilizado en el tamaño medio de gota. Hasta la fecha el estado del arte presenta estudios donde el grado de penetración del betún utilizado en la formulación de emulsiones de betún en agua no se considera un parámetro importante. El presente artículo presenta los resultados obtenidos de la influencia del grado de betún, además de añadir en la formulación una nueva gama de betunes, los betunes conocidos como de residuo duro de penetración, B15/25 y B35/50, muy poco estudiados hasta la fecha por su dificultad de fabricación.

Una vez estudiados los parámetros que influyen en el proceso de fabricación de la emulsión, tales como velocidad de agitación, el tiempo de mezclado y la velocidad de cizalla, así como seleccionado el mejor tensioactivo y la concentración óptima, se estudia la influencia de la fracción de volumen utilizada para fabricar la emulsión. En la formulación de emulsiones en fase inversa la fracción de volumen es uno de los parámetros que más influencia en el tamaño medio de gota final de la emulsión.

6.3 Referencias

- [1] T. F. Tadros, B. Vincent, P. Becher (Ed.), Emulsion Stability-Encyclopedia of Emulsion Technology, Volume 1, Marcel Dekker, New York, 1983, pp. 1-56, (Chapter 3).
- [2] P. Walstra, P. Becher (Ed.). Formation of Emulsions-Encyclopedia of Emulsion Technology, Volume 1, Marcel Dekker, New York, 1983, pp. 57-127, (Chapter 2).
- [3] M. L. Briceño, M. L. Chirinos, I. Layrisse, G. Martínez, G. Nuñez, A. Padron, L. Quintero, H. Rivas. Emulsion technology for the production and handling of extra-heavy crude oils and bitumen. Rev. Tec. Intevep 2:101-110, 1989
- [4] ATEB. Asociación Técnica de Emulsiones Bituminosas. <http://www.ateb.com>. Emulsiones de Betún. Su Química y Física. Accedido en Diciembre de 2017.
- [5] E. A. Calderon, V. Sadtler, P. Marcha, L. Choplin, D. Delfosse, M. Maze. Preparation of highly concentrated bitumen emulsions by catastrophic phase inversion: Follow-up of the emulsification process. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 458, 25-31, 2014.
- [6] K. S. Birdi. Handbook of Surface and Colloid Chemistry. CRC Press. Taylor&Francis group. Boca Raton, Florida. 2009
- [7] F.L. Calderon, J. Bibette, F. Guimberteau. Method for preparing concentrated and emulsions calibrated in a highly viscous phase, in particular bitumen emulsions. US Patent 6.602.917B1. 2003.
- [8] L. Bonakdar, J. Philip, P. Bardusco, J. Petkov, J. Potti, P. Méléard, F. Leal-Calderon. Rupturing of bitumen-in-water emulsions: experimental evidence for viscous sintering phenomena. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 176, 185–194, 2001.
- [9] N. Querol. Bituminous emulsion and composite material for road containing it. Patent Europea EP2571940, 2010.

6.4 Artículo científico

Colloids and Surfaces A 527 (2017) 49–54



Contents lists available at ScienceDirect

Colloids and Surfaces A

journal homepage: www.elsevier.com/locate/colsurfa



Method for controlling mean droplet size in the manufacture of phase inversion bituminous emulsions 

Núria Querol^a, Camila Barreneche^b, Luisa F. Cabeza^{c,*}

^a SORIGUE, Crta. C-12 pk 162, 25600 Balaguer, Lleida, Spain
^b DIOPMA, Department of Materials Science & Metallurgical Engineering, Universitat de Barcelona, Martí i Franqués 1-11, 08028 Barcelona, Spain
^c GREIA Innovació Concurrent, INSPIRES Research Centre, Universitat de Lleida, Pere de Cabrera s/n, 25001, Lleida, Spain

ARTICLE INFO

Keywords:
Highly concentrated emulsions
HIPR procedure
Mean droplet diameter
Storage stability
Hard penetration bitumen grade

ABSTRACT

The most important factors related to the manufacture of phase inversion bitumen in water emulsions are discussed in this paper. The distribution and average droplet diameter of an emulsion depends on formulation variables such as the volume fraction, the concentration and type of surfactant and the temperature of the dispersed phase employed, the type of bitumen used, and mechanical variables as the rotational speed and time used. The emulsions for this study are prepared according to the High Internal Phase Ratio (HIPR) procedure, which requires that the initial dispersion is conducted with internal phase fractions higher than the critical packing ($\phi > 0.74$). The bitumen used in this paper are 15/25, 35/50, 50/70 and 70/100. This procedure allows the manufacture of high concentration emulsions, with a small average droplet size, and narrow particle size distribution. Results show that both the droplet size and the particle size distribution obtained can be controlled by changing the parameters of the formulation. Specially one of the most important parameters to consider in the emulsion formulation if we want to obtain the smallest mean droplet size is the penetration grade bitumen used, such as the results presented in this paper.

La referencia completa del artículo es:

N. Querol; L.F. Cabeza; C. Barreneche. Method for controlling mean droplet size in the manufacture of phase inversion bituminous emulsions. Journal of Colloid and Interface Science. Category A. Colloidal Materials and Nanomaterials 527 (2016) 49-54.

<http://authors.elsevier.com/sd/article/S092777571730440>

7. ARTICULO 3: Viscosity properties of bimodal bitumen emulsions: new approach

7.1 Introducción

Las emulsiones concentradas y altamente concentradas se caracterizan por poseer fracciones de volúmenes de fase dispersa mayores a $\phi=0.74$ [1], que corresponde al máximo empaquetamiento de esferas monodispersas. Este hecho conlleva que sean emulsiones de una viscosidad muy elevada [2]. A medida que la concentración de betún residual aumenta la viscosidad final de la emulsión aumenta exponencialmente, además, son emulsiones con un tamaño y distribución granulométrica pequeña, factor que potencia la alta viscosidad de este tipo de ligantes [3].

Las propiedades reológicas de las emulsiones concentradas de betún en agua juegan un papel importante en la determinación de su idoneidad para su aplicación. En general, las emulsiones de betún en agua presentan un comportamiento reológico típico, así, para fracciones bajas de volumen disperso, es decir, poco concentradas, las emulsiones se comportan como líquidos no-newtonianos. Sin embargo, a medida que la fracción de volumen de fase dispersa aumenta, emulsiones concentradas, este comportamiento se vuelve pseudo-plástico, mostrando comportamiento viscoelástico a grandes volúmenes de fase dispersa [4].

Para la utilización de emulsiones como ligantes de mezclas asfálticas, se necesita que estas tengan concentraciones elevadas de betún residual, o lo que es lo mismo, un contenido bajo en agua ya que esta puede dificultar la compactación de la mezcla asfáltica y en consecuencia obtener resultados mecánicos finales inaceptables. En este sentido, se debe trabajar en la línea de la formulación de emu

lsiones concentradas pero trabajar hacia la baja viscosidad, con comportamiento reológico diferentes a las emulsiones concentradas convencionales. En esta línea las emulsiones bimodales pueden ser un campo de estudio muy interesante.

Rivas et al. [3] afirman que mientras el comportamiento de las emulsiones monomodales es claramente no-Newtoniano, las emulsiones bimodales se comportan como un fluido Newtoniano. Esta variabilidad en el comportamiento reológico hace aún más interesante el desarrollo e investigación de este tipo de emulsiones.

Las emulsiones bimodales se caracterizan por tener dos distribuciones granulométricas, con tamaños de gota distintos y controlados, formando una distribución bimodal característica [3].

Un primer tamaño de gota pequeño, $d(0.5)_p$, alrededor de $1\ \mu\text{m}$, y un segundo tamaño grande, $d(0.5)_g$, alrededor de las $5\ \mu\text{m}$. La distribución óptima entre las dos emulsiones se encuentra en una proporción de 1/2, es decir el doble de emulsión de $d(0.5)_g$ que $d(0.5)_p$, Figura 9.

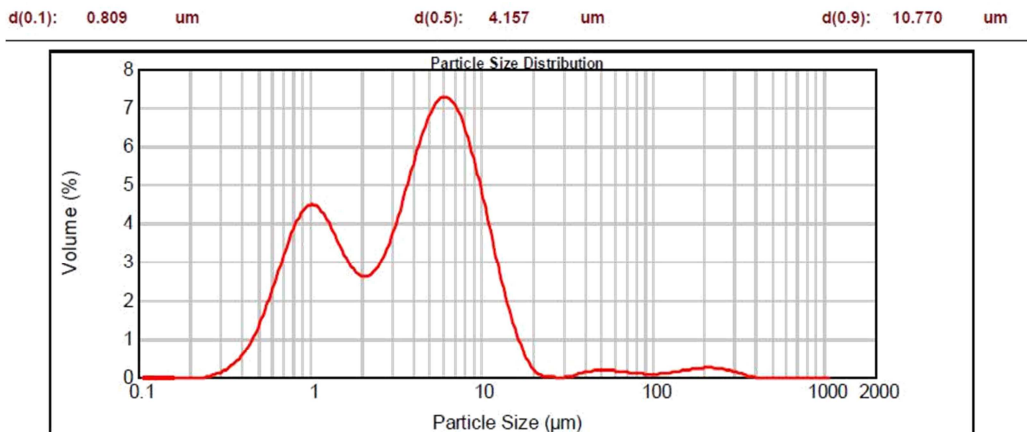


Figura 9: Ejemplo de distribución emulsión bimodal

La disminución de la viscosidad que se puede observar en las emulsiones bimodales si las comparamos frente sus equivalentes emulsiones monomodales se puede atribuir al empaquetamiento de las gotas de las emulsiones, Figura 10. En las emulsiones bimodales las gotas pequeñas se intentan recolocar en los huecos vacíos de la matriz cubica generados por la distribución de las gotas de $d(0.5)_g$ [5].

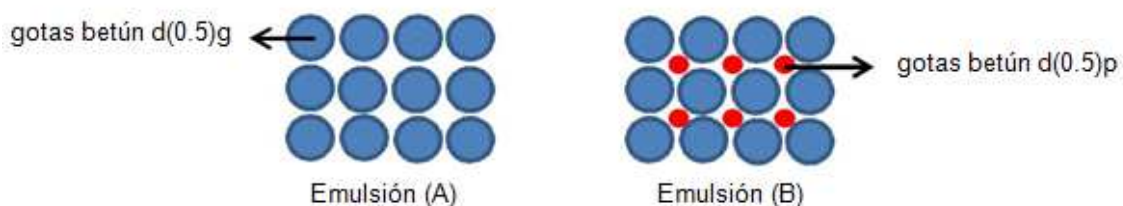


Figura 10: Representación esquemática emulsión monomodal (A) y bimodal (B) [3]

7.2 Contribución al estado del arte.

Para la obtención de emulsiones bimodales es necesario fabricar dos emulsiones de tamaño medio de gota muy controlado. Una emulsión de tamaño medio grande, $d(0.5)_g$ de alrededor $5\mu\text{m}$, y una emulsión de tamaño medio pequeña, $d(0.5)_p$, de alrededor $1\mu\text{m}$.

Uno de los grandes avances en el estado del arte de la formulación de emulsiones bimodales ha sido poder formular emulsiones de tamaño medio de gota controlado. Para ello se han aprovechado los conocimientos descritos en el artículo *Method for controlling mean droplet size in the manufacture of phase inversión bituminous emulsions*, descrito en el capítulo anterior, donde se estudiaban los parámetros relacionados con el sistema de fabricación de las emulsiones bituminosas para controlar el tamaño medio final de gota [6].

Una vez obtenidas las dos emulsiones de tamaño medio de gota controlado, se ha avanzado en el conocimiento de la proporción óptima a utilizar para obtener una emulsión con comportamiento bimodal. Los autores elaboraron el resumen de la Figura 11 para demostrar que no solo es importante obtener las dos emulsiones de tamaño medio controlado, sino que la proporción de utilizada de tamaño grande respecto la de tamaño pequeño en la formulación de la emulsión bimodal tiene influencia directa en el comportamiento reológico final.

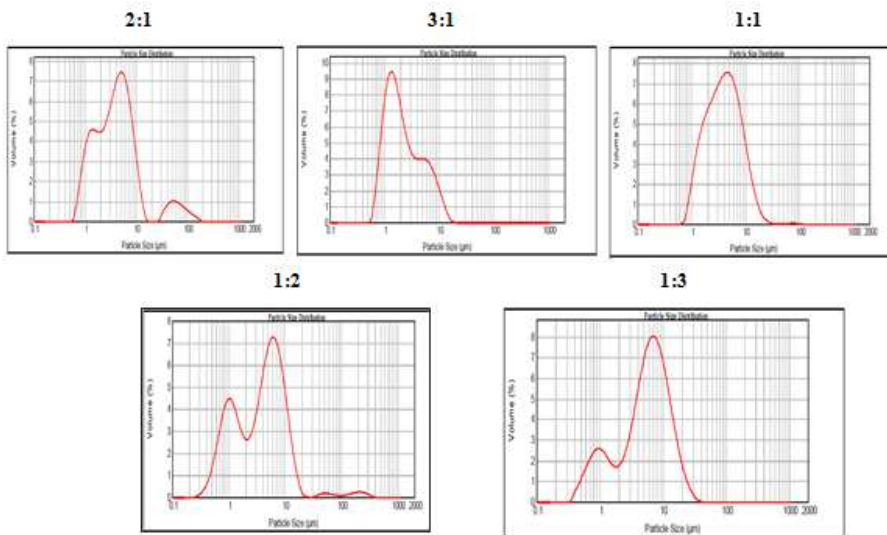


Figura 11: Distribución granulométrica de una emulsión bimodal

Como se ha comentado en la introducción, a medida que la concentración de betún residual aumenta la viscosidad final de la emulsión aumenta exponencialmente, por lo que resulta un gran avance en el estado del arte haber podido medir la viscosidad de las emulsiones bimodales formuladas, demostrando que estas tienen un comportamiento reológico distinto a las emulsiones convencionales. Es decir, el gran avance en el estado del arte es tener emulsiones concentradas bimodales de viscosidad inferior a sus homologas monomodales. La viscosidad obtenida para una emulsión concentrada del 70% wt. es cinco veces inferior que su homóloga monomodal.

7.3 Referencias

- [1] H. M. Princen. Rheology of foams and highly concentrated emulsions. II. experimental study of the yield stress and wall effects for concentrated oil-in-water emulsions. *Journal of Colloid and Interface Science*. Volume 105, Issue 1, May 1985, Pages 150-171.
- [2] E. Arenas-Calderon, P.M. Veronique Sadtler. Preparation of highly concentrated bitumen emulsions by catastrophic phase inversion: follow-up of the emulsification process. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspect*, 458(2014)25-31.20014.
- [3] H. Rivas. Bitumen in water bimodal emulsions stabilized by natural surfactants. N° BOOK 1, 1-11. 1998
- [4] A. Jadaa, C. Florentin, S. Mariotti. Study of the electrical properties of cationic bitumen emulsions by microelectrophoresis. *Advances in Colloid and Interface Science*. Pages 127-132. Volumes 108–109. 20 May 2004.
- [5] Hercilio Rivas. Sobre emulsiones de bitumen en agua. *Acta Científica Venezolana*, 54:216-234. 2003
- [6] N. Querol, L.F. Cabeza, C. Barreneche. Method for controlling mean droplet size in the manufacture of phase inversion bitumen emulsion. *Journal of Colloid and Interface Science*. Category A. Colloidal Materials and Nanomaterials, 527, 49-54, 2016

7.4 Artículo científico

Viscosity properties of bimodal bitumen emulsions: new approach

N. Querol¹, C. Barreneche^{2,3} and L.F. Cabeza^{2*}

¹SORIGUE. Crta. C-12 pk 162 25600-Balaguer, Lleida, Spain

²GREa Innovació Concurrent, Universitat de Lleida, Edifici CREA, Pere de Cabrera s/n, 25001, Lleida, Spain

³DIOPMA Department of Materials Science & Metallurgical Engineering, Universitat de Barcelona, Barcelona, Spain. Martí i Franqués 1-11, 08028 Barcelona, Spain

Propiedades de viscosidad de emulsiones bimodales de betún: nueva aproximación

Propietats de viscositat d'emulsions bimodals de betum: nova aproximació

RECEIVED: 24 APRIL 2017. REVISED: 23 JUNE 2017. ACCEPTED: 6 JULY 2017

La referencia completa del artículo es:

N. Querol, L.F. Cabeza; C. Barreneche. Viscosity properties of bimodal bitumen emulsions: new approach. *Afinidad*. Vol. 74, n. 580, december 2017.

<http://raco.cat/index.php/afinidad/article/view/329775>

8. ARTICULO 4: Storage stability of bimodal emulsions vs. monomodal emulsions.

8.1 Introducción

Las gotas o glóbulos de una emulsión están sometidos al movimiento Browniano, y por lo tanto pueden chocar unas con otras, la estabilidad de la emulsión dependerá de cómo éstas interactúan entre sí cuando se encuentren [1]. Las fuerzas de atracción de Van der Waals que se generan al aproximarse dos glóbulos, están representadas por la ecuación:

$$V_A = -\frac{A_r}{12h} \quad \text{Ecuación 7}$$

donde,

h: es la distancia entre las partículas

r: radio

A: una constante.

Estas fuerzas de atracción están contrarrestadas por las fuerzas de repulsión electrostática que el emulsionante proporciona a los glóbulos. Esta fuerza de repulsión viene expresada por la ecuación:

$$V_R = \frac{64 \pi a n_0 T \gamma}{K^2} \exp(-Kh) \quad \text{Ecuación 8}$$

donde,

K: coeficiente de las especies disueltas en fase acuosa

a: radio crítico de la gota

T: temperatura absoluta en tensión superficial

n_0 : volumen molar de las especies

h: distancia entre glóbulos

Por lo tanto la energía entre glóbulos vendrá dada por ecuación:

$$V_{tot(h)} = V_R(h) + V_A(h) \quad \text{Ecuación 9}$$

Esta ecuación 9 indica que al irse acercando los glóbulos existe una repulsión electrostática, pero una vez sobrepasada una cierta distancia la fuerza de atracción supera a la de repulsión y los glóbulos se unen, dando lugar en una primera etapa a la coalescencia y posteriormente a la rotura de la emulsión. El emulsionante situado en la interfase ayuda a aumentar la repulsión electrostática dificultando la floculación y coalescencia de los glóbulos [2].

Durante el almacenamiento de una emulsión en una primera etapa se produce el cremado o la sedimentación. Como cremado se conoce el aumento de concentración en la parte superior de la emulsión, mientras que la sedimentación es el aumento de concentración en la parte inferior. Posteriormente aparece la floculación, caracterizada porque los glóbulos se ponen en contacto, pero aún están parcialmente protegidas por la película del emulgente y mantienen su forma, después de este fenómeno aparece la coalescencia que es ya un proceso irreversible. Tras las primeras coalescencias, estos fenómenos se aceleran dando lugar a la rotura, separación de las fases de la emulsión, Figura [3].

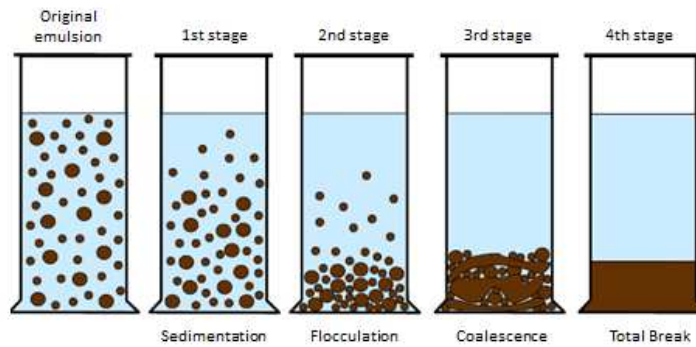


Figura 12: Esquema de la evolución de la estabilidad al almacenamiento de una emulsión [3]

La velocidad de sedimentación en el periodo de almacenamiento de una emulsión, viene regido por la ley de Stokes [4]:

$$V = \frac{2a^2 (\rho - \rho_0) g}{9\eta} \quad \text{Ecuación 10}$$

donde,

a es el radio del glóbulo

ρ densidad del betún

ρ_0 densidad del agua

η es la viscosidad de la emulsión

Entonces se puede deducir que:

- Cuanto mayor sea la viscosidad de la emulsión, mayor será su estabilidad al almacenamiento.
- Cuanto más parecida sea la densidad de las dos fases a emulsionar, fase dispersa y dispersante, menor tendencia tendrá la emulsión a separarse, y en consecuencia mayor estabilidad.
- Cuanto menor sea el tamaño de partícula de la emulsión, mayor será la estabilidad al almacenamiento, puesto que la velocidad de sedimentación es menor.

Como se ha comentado anteriormente, mientras el comportamiento de las emulsiones monomodales es claramente no-Newtoniano, las emulsiones bimodales se comportan como un fluido Newtoniano y consecuentemente tendrán un comportamiento distinto en cuanto a la estabilidad al almacenamiento.

8.2 Contribución al estado del arte.

La contribución más importante al estado del arte es la posibilidad de haber formulado y fabricado diferentes emulsiones bimodales suficientemente estables para poder medir su estabilidad en el tiempo y su viscosidad. Además cabe destacar que para la fabricación de estas emulsiones bimodales se ha utilizado betunes de penetración dura como el B35/50 y el B15/25, considerados por varios autores como betunes difíciles de emulsionar por su dureza. En este caso no solo ha sido posible emulsionarlos, sino que se ha conseguido controlar el tamaño medio de gota deseado, y se ha podido medir la viscosidad. Además, para el estudio se han preparado emulsiones de diferentes concentraciones crecientes, presentando en el artículo las más complicadas, como las emulsiones de concentración 60% y 70% wt., es decir emulsiones bimodales concentradas.

Para el estudio se han fabricado 3 grupos de emulsiones. Una emulsión al 60% de concentración residual, utilizando B35/50 y dos emulsiones al 70% wt., una de ellas con B35/50 y la otra con B15/25. El aporte al estado del arte consiste en el control exacto del tamaño de gota y posterior mezclado para formular las emulsiones bimodales.

Un ejemplo de la distribución granulometría obtenida para una emulsión de 60% w/w. formulada con B35/50 se representa en la Figura 13.

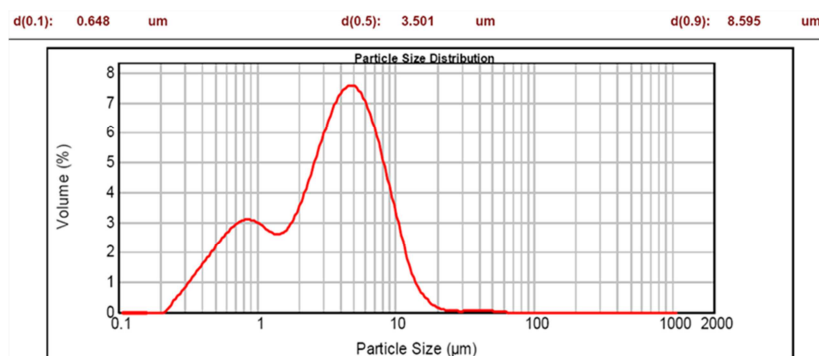


Figura 13: Distribución del tamaño de gota para una emulsión bimodal de 60% wt y B35/50.

Finalmente se ha evaluado la tendencia a la sedimentación de este tipo de emulsiones rellenando tubos verticales de 13 ml de volumen, dejados en reposo hasta 30 días y anotando el valor de sobrenadante correspondiente a la precipitación a diferentes días,

Figura . Este ensayo nos ha permitido concluir que las emulsiones bimodales son más estables al almacenamiento que sus propias homologas monomodales aun teniendo una viscosidad menor.

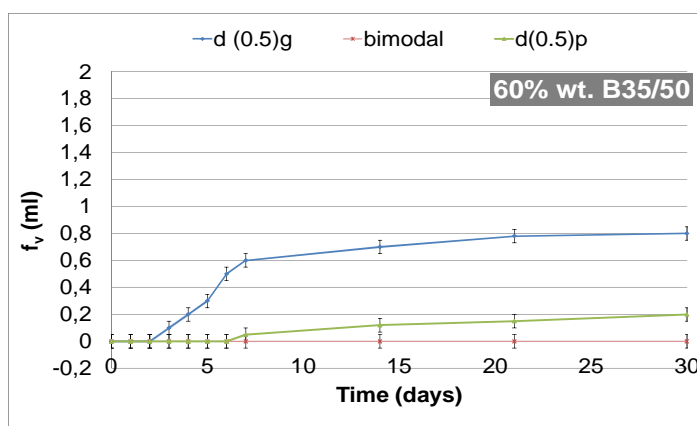


Figura 14: Curva de sedimentación emulsión 60% B35/50

8.3 Referencias

- [1] D. Michael; L. Meyer; S. Watson; C. Michael Walton; R. E. Skinner. Asphalt Emulsion Technology. Transport Research Circular E-C102. August 2006.
- [2] Walstra, P. Formation of Emulsions. Encyclopedia of Emulsion Technology, Becher P. (ed.) Marcel Dekker, New York, 1983; Vol. 1; p 57-127.
- [3] ATEB. Asociación Técnica de Emulsiones Bituminosas. Available from: <https://www.ateb.es>. Acceso 23/05/2016
- [4] Batchelor, G.K. An Introduction to Fluid Dynamics; Cambridge University Press: Cambridge, UK, 1967.

8.4 Artículo científico



Article

Storage Stability of Bimodal Emulsions vs. Monomodal Emulsions

Nuria Querol ¹, Camila Barreneche ² and Luisa F. Cabeza ^{3*}

¹ SORIGUE, Crta. C-12 pk 162 Balaguer, 25600 Lleida, Spain; n.querol@sorigue.com

² DIOPMA, Department of Materials Science & Physical Chemistry, Universitat de Barcelona, Martí i Franqués 1-11, 08028 Barcelona, Spain; c.barreneche@ub.edu

³ GREiA Research Group, INSPIRES Research Centre, Universitat de Lleida, Pere de Cabrera s/n, 25001 Lleida, Spain

* Correspondence: lcabeza@diei.udl.cat; Tel.: +34-973-003576

Received: 13 September 2017; Accepted: 2 December 2017; Published: 5 December 2017

Abstract: Storage stability is a very important parameter that has to be considered in the formulation of asphalt emulsions. When monomodal emulsions are formulated, Stokes' law is fulfilled, therefore the higher the viscosity the less sedimentation, or the lower average droplet size the less sedimentation. But when bimodal emulsions are formulated, this rule does not apply. In this paper, two types of different emulsions are formulated: monomodal emulsions and bimodal emulsions. Bimodal emulsions are a combination of one large bitumen size and a small one. For this study, hard penetration bitumens were used, B35/50 and B15/25, because they are the most difficult bitumen to emulsify and, consequently, the worst sedimentation values are expected. Once the emulsions are manufactured, they are diluted to a bitumen rate concentration of 60% and 70%. Results show that bimodal emulsions, although having lower viscosity than their monomodal counterparts, have higher storage stability.

Keywords: bimodal emulsions; storage stability; bimodal viscosity values

La referencia completa del artículo es:

N. Querol; L.F. Cabeza; C. Barreneche. Storage stability of bimodal emulsions vs. monomodal emulsions. Applied Science. 2017, 7(12), 1267.

<http://dx.doi.org/10.3390/app712126>

9. CONCLUSIONES

El principal objetivo de la tesis Doctoral resumida en este trabajo era estudiar el diseño y la formulación de emulsiones de betún en agua en fase inversa, haciendo especial hincapié en el desarrollo de las emulsiones concentradas.

El primer trabajo que se realizó fue una búsqueda bibliográfica relacionada con la técnica HIPR referente a la fabricación de emulsiones bituminosas en fase inversa, para determinar el estado del arte de la técnica y sus limitaciones. Tras realizar una exhaustiva búsqueda de *papers*, se puede concluir que existe muy poca información publicada de este tipo de emulsiones. Existe mucha publicación relacionada con emulsiones en general, incluso el uso del método HIPR, pero referente al estudio del comportamiento, propiedades, parámetros relacionados con la fabricación de las emulsiones de betún en agua, se han hallado muy pocas publicaciones.

Uno de los principales trabajos desarrollados fue estudiar la influencia que tienen los diferentes parámetros relacionados en el procedimiento de fabricación de fase inversa, utilizando el método HIPR, en el control del tamaño medio de gota final de una emulsión concentrada de betún en agua. Para este estudio se puede concluir:

- El tamaño final de gota de una emulsión y su distribución granulométrica se puede controlar utilizando el método HIPR. El proceso de emulsificación está directamente relacionado con el tipo y la concentración de tensioactivo utilizado, por la presencia de electrolitos, el tiempo y la velocidad de mezclado entre otros factores.
- El tamaño de gota y la distribución de tamaño de partícula obtenida se pueden controlar con los parámetros de formulación: velocidad de rotación, tiempo de mezcla y concentración de tensioactivo. El parámetro más influyente para controlar el tamaño de gota final es la fracción de volumen utilizada en el momento de la fabricación y el grado de penetración del betún utilizado. Para una concentración de tensioactivo fija, manteniendo constante el tiempo y la velocidad de mezclado, el diámetro promedio de gota disminuye al incrementar la relación betún/agua. Además, a mayor concentración de fase interna, más estrecha es la distribución de diámetro de gota, con lo cual la polidispersidad para este tipo de emulsiones disminuye. Y cuanto menor es el grado de penetración del betún, menor es el diámetro medio obtenido.

- Las técnicas disponibles actualmente para la formulación de emulsiones bituminosas, donde se utilizan molinos coloidales, requieren alta temperatura para la fase dispersa, betún, (superiores a los 120°C), presión (superior a 3 atm) y velocidades altas de cizalla (superiores a los 5.000 rpm), donde se trabaja en régimen turbulento de fase continua. Debido a estas condiciones iniciales con este sistema de fabricación se obtienen emulsiones con un contenido de betún inferior al 70% wt., con tamaños medios de gota superiores a las 5 micras con una alta heterogeneidad. Con sistemas convencionales de fabricación es difícil de obtener emulsiones con contenidos altos de betún residual estables al almacenamiento. Con el método HIPR, además de controlar el tamaño medio de gota, se pueden obtener emulsiones concentradas, de hasta el 85% de ligante residual, de tamaños medios de gota de 1µm, estables al almacenamiento.
- Las emulsiones altamente concentradas pueden presentar propiedades reológicas diferentes a las emulsiones convencionales, debido a que adoptan una estructura interna diferente al aumentar el contenido de ligante residual (estructura poliédrica). Las propiedades reológicas de las emulsiones concentradas de betún en agua juegan un papel importante en la determinación de su idoneidad para su aplicación. En general, las emulsiones de betún en agua presentan un comportamiento reológico típico, así, para fracciones bajas de volumen disperso, las emulsiones se comportan como líquidos no-newtonianos. Sin embargo, a medida que la fracción de volumen de fase dispersa aumenta, este comportamiento se vuelve pseudo-plástico, mostrando comportamiento newtoniano a grandes volúmenes de fase dispersa.
- Las emulsiones con un tamaño medio alrededor de 1 µm tendrían, en consecuencia una superficie específica mayor a las emulsiones convencionales. Esto significaría que se podrían obtener emulsiones con capacidades de envuelta superiores a las de las emulsiones convencionales, lo que permitiría mejorar las técnicas en frío donde se utiliza emulsión, como el reciclado en frío o las lechadas bituminosas.

Una vez fabricadas estas emulsiones y controlados los parámetros que influyen en el tamaño de gota final, se plantea la posibilidad de diseñar, formular y preparar emulsiones bimodales, utilizando el sistema HIPR y aplicando las conclusiones extraídas del primer estudio. El desarrollo de las emulsiones bimodales es interesante desde el punto de vista de la disminución de viscosidad que se puede obtener a concentraciones altas de ligante residual sin afectar la estabilidad al almacenamiento. Para ello se realizó un estudio de la viscosidad y estabilidad al almacenamiento de este tipo de emulsiones. De este segundo estudio se puede extraer las siguientes conclusiones:

- La formulación de estas nuevas emulsiones bimodales de tamaño de gota controlados fue posible utilizando el método HIPR.
- Las emulsiones bimodales se caracterizan por tener dos tamaños y distribución de gota diferente y controlada que le proporcionaran propiedades reológicas diferentes a las convencionales y a las emulsiones concentradas. Las emulsiones bimodales concentradas tienen menor viscosidad que las monomodales a igual contenido de betún residual, es decir, podemos obtener emulsiones concentradas al 80%, pero a su vez fluidas a temperatura ambiente.
- La viscosidad de una emulsión bimodal de 70% wt de concentración de betún es aproximadamente cinco veces menor que su homóloga monomodal. A 60 °C y 25 rpm, la viscosidad de la emulsión de tamaño medio pequeño de gota es de 1800 mPa · s, la de la emulsión de tamaño medio grande es de 1000 mPa · s, mientras que la viscosidad de la emulsión bimodal es de 400 mPa · s. Por lo tanto, la viscosidad de una emulsión bimodal con un 70% wt. de betún residual, formulada a B50/70, tiene la misma viscosidad a 60 °C y 50 rpm que el bitumen virgen a 150 °C.
- La estabilidad de almacenamiento es un parámetro muy importante que debe tenerse en cuenta en la formulación de emulsiones de betún en agua. La estabilidad de la emulsión determina su uso apropiado. Los principales factores que influyen en la estabilidad de almacenamiento de una emulsión son la viscosidad y el tamaño medio de gota. Centrándonos en la ley de Stokes, cuanto más bajo es el tamaño de gota de la emulsión, menor es la velocidad de sedimentación; y cuanto más viscosa es la emulsión, menor es la velocidad de sedimentación. Esta regla se cumple siempre que no se tengan en cuenta las emulsiones bimodales. Las emulsiones bimodales son mucho más estables al almacenamiento, aun teniendo una viscosidad menor.

Esta capacidad de control en la formulación, el tamaño medio de gota y su distribución, la concentración y/o su viscosidad, nos permitiría formular, emulsiones “a la carta”. Así, podríamos formular una emulsión C60B4, que aun teniendo la misma concentración de betún residual, tenga viscosidades claramente diferenciadas, y elegir la viscosidad en función de la aplicación. Si estamos trabajando en zonas con fuertes pendientes y no queremos escurrimientos de la emulsión, formularíamos con alta viscosidad, pero si estamos haciendo riegos de adherencia y necesitamos que la emulsión penetre en la superficie, formularíamos a baja viscosidad. Lo mismo podríamos hacer una emulsión C65B3, o con las emulsiones Termoaherentes.

A su vez, la capacidad de formular emulsiones con un tamaño medio de gota tan pequeño, $1\mu\text{m}$, obtenemos emulsiones con una superficie específica mucho mayor que las convencionales, por lo que podemos formular emulsiones con una mayor capacidad de envuelta para usos de mezclas abiertas o reciclados en frío.

Y finalmente, la capacidad de formular emulsiones concentradas bimodales, nos abre la puerta a una nueva generación de emulsiones para mezclas templadas, ya que se trata de emulsiones con un alto contenido de betún residual (70-85%), que tienen muy poca agua y esta se elimina casi en su totalidad durante el proceso de fabricación y además son fluidas a temperatura ambiente, convirtiéndose en excelentes ligantes para la formulación de mezclas asfálticas templadas.

En resumen, la capacidad de formulación de emulsiones utilizando el método HIPR significa una revolución en la fabricación de emulsiones, consiguiendo toda una nueva generación de emulsiones bituminosas con propiedades nuevas.

9.1 Líneas futuras de investigación y trabajos abiertos

Los excelentes resultados obtenidos hasta la fecha nos hacen considerar las siguientes líneas de trabajo:

- El estudio de la formulación de emulsiones bimodales preparadas a partir de la mezcla de betunes de diferente penetración. De ser posible se podrían obtener emulsiones por ejemplo de residuo duro, termoaderentes, mezclando emulsiones de tamaño grande formuladas con B15/25, más difíciles de emulsionar, con emulsiones de tamaño pequeño con betunes de B50/70, más fáciles de emulsionar. Sería relativamente sencillo poder obtener una emulsión de tamaño medio de gota de 10 μ m con un B15/25 y una emulsión de tamaño medio de gota de 1 μ m con un B50/70.
- A su vez, también podríamos experimentar los resultados obtenidos de la preparación de emulsiones bimodales resultantes de la mezcla de betunes modificados con polímeros, también más difíciles de emulsionar, por ello se emulsionarían para obtener un tamaño medio de gota grande y podrían mezclarse con emulsiones de tamaño pequeño de diferentes penetraciones finales. De esta forma se mantendrían las prestaciones finales de la emulsión y se podría jugar con la viscosidad, concentración y penetración final del residuo.
- Comprobar el comportamiento de estas emulsiones como ligantes de mezclas asfálticas a baja temperatura.

