



Universitat de Lleida

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

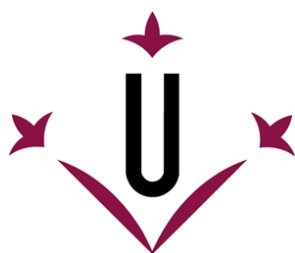
Núria Querol Solà

<http://hdl.handle.net/10803/667331>

**ADVERTIMENT.** L'accés als continguts d'aquesta tesi doctoral i la seva utilització ha de respectar els drets de la persona autora. Pot ser utilitzada per a consulta o estudi personal, així com en activitats o materials d'investigació i docència en els termes establerts a l'art. 32 del Text Refós de la Llei de Propietat Intel·lectual (RDL 1/1996). Per altres utilitzacions es requereix l'autorització prèvia i expressa de la persona autora. En qualsevol cas, en la utilització dels seus continguts caldrà indicar de forma clara el nom i cognoms de la persona autora i el títol de la tesi doctoral. No s'autoritza la seva reproducció o altres formes d'explotació efectuades amb finalitats de lucre ni la seva comunicació pública des d'un lloc aliè al servei TDX. Tampoc s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant als continguts de la tesi com als seus resums i índexs.

**ADVERTENCIA.** El acceso a los contenidos de esta tesis doctoral y su utilización debe respetar los derechos de la persona autora. Puede ser utilizada para consulta o estudio personal, así como en actividades o materiales de investigación y docencia en los términos establecidos en el art. 32 del Texto Refundido de la Ley de Propiedad Intelectual (RDL 1/1996). Para otros usos se requiere la autorización previa y expresa de la persona autora. En cualquier caso, en la utilización de sus contenidos se deberá indicar de forma clara el nombre y apellidos de la persona autora y el título de la tesis doctoral. No se autoriza su reproducción u otras formas de explotación efectuadas con fines lucrativos ni su comunicación pública desde un sitio ajeno al servicio TDR. Tampoco se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al contenido de la tesis como a sus resúmenes e índices.

**WARNING.** Access to the contents of this doctoral thesis and its use must respect the rights of the author. It can be used for reference or private study, as well as research and learning activities or materials in the terms established by the 32nd article of the Spanish Consolidated Copyright Act (RDL 1/1996). Express and previous authorization of the author is required for any other uses. In any case, when using its content, full name of the author and title of the thesis must be clearly indicated. Reproduction or other forms of for profit use or public communication from outside TDX service is not allowed. Presentation of its content in a window or frame external to TDX (framing) is not authorized either. These rights affect both the content of the thesis and its abstracts and indexes.



**Universitat de Lleida**

**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.**

**Núria Querol Solà**

Memoria presentada para optar al grado de Doctor por la Universidad de Lleida  
Programa de *Doctorat en Enginyeria i tecnologies de la Informació*.

Directoras:

Dra. Luisa F. Cabeza (UdL)  
Dra. Camila Barreneche (UB)

Lleida, 20 de Julio de 2018



Departament d' Informàtica i Enginyeria Industrial

Escola Politècnica Superior

**Universitat de Lleida**

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

Memòria presentada per optar al grau de Doctor per la Universitat de Lleida redactada segons els criteris establerts en Acord núm. 67/2014 del Consell de Govern de 10 d'abril de 2014, pel qual s'aprova la Normativa Acadèmica de Doctorat de la Universitat de Lleida.

**Programa de Doctorat:** Enginyeria i tecnologies de la informació

**Directors de Tesis:** Dra. Luisa F. Cabeza i Dra. Camila Barreneche

La Dra. Luisa F. Cabeza, Catedràtica de l'Escola Politècnica Superior de la Universitat de Lleida i la Dra. Camila Barreneche del departament de Ciència de Materials i Química Física de la Facultat de Química de la Universitat de Barcelona.

### **CERTIFIQUEN**

Que la memòria: “Estudio experimental sobre el proceso de diseño, formulación y fabricación en fase inversa de emulsiones concentradas monomodales y bimodales de betún en agua.” presentada per Núria Querol Solà per optar al grau de Doctor s'ha realitzat sota la seva supervisió.

Lleida, 20 de Julio de 2018



## Agraïments

Volia agrair a totes aquelles persones que han fet possible que aquesta tesis doctoral sigui una realitat....

... Al les directores de la tesis, Dra. Luisa F. Cabeza i Dra. Camila Barreneche, pels seus coneixements, paciència, temps i esforç per tractar un tema allunyat del seu camp habitual amb la única finalitat que la presentació d'aquesta tesis hagi sigut possible...

... A SORIGUE, per deixar-me desenvolupar aquesta tesis industrial en les seves instal·lacions...

... A tots els meus companys de laboratori que m'han ensenyat molt durant tots aquests anys...

... Al meu pare, perquè m'ha ensenyat la cultura de l'esforç, el sacrifici i la constància...

... A la meva mare, perquè m'ha ensenyat la capacitat d'estimar de manera incondicional...

... A la meva germana, perquè m'ha ensenyat que el respecte, l'amabilitat i la paciència és un valor imprescindible per ser feliç...

... I a la meva família en general, perquè contribueixen a diari en el meu treball i superació personal....

... A tots els meus amics, perquè la seva alegria és contagiosa i en molt moments ha ajudat a seguir endavant, i en especial a tu Judit perquè la teva força vital és incansable i se'ns dubte m'ha servit de inspiració....

... A tu Alexandre pel teu recolzament incondicional, per estar-hi sempre, per les teves converses infinites i inacabables, per ser la meva estrella a seguir, per ser la meva llum en la foscor...





## RESUM

Els lligants bituminosos són els materials més versàtils, pràctics i manejables que s'utilitzen en la construcció de carreteres. Són materials cohesius, impermeabilitzants, flexibles i dúctils les propietats del quals canvien principalment per acció de la temperatura i la velocitat de les carregues aplicades. Aquestes propietats els converteixen en materials difícilment substituïbles.

Les tècniques actuals de fabricació de mescles asfàltiques, conegudes comunament com a mescles asfàltiques en calent, utilitzen com a lligant betum asfàltic. Aquestes tècniques s'anomenen tècniques en calent perquè es treballen a temperatures molt altes, 180-200 °C per als àrids i 150-170 °C pel betum asfàltic. Aquestes altes temperatures comporten que el sector de la pavimentació estigui subjecte a nivells molt alts d'emissions de CO<sub>2</sub>. Cada cop més, els esforços dels tècnics i experts en la matèria estan enfocats en la reducció d'aquestes temperatures, i en conseqüència la disminució de Tn de CO<sub>2</sub>, contribuint així a que els mescles asfàltiques siguin tècniques més amigables amb el medi ambient.

En aquest sentit apareixen les emulsions asfàltiques. El objectiu principal que persegueixen es la capacitat de poder moure un lligant hidrocarbonat molt pesat i viscós com és el betum a temperatura ambient. Les primeres emulsions asfàltiques neixen als anys 20 i s'utilitzen principalment com a regs asfàltics i mescles en fred.

La necessitat de canviar la tècnica de pavimentació de carreteres fa que hi hagi una creixent investigació en les emulsions bituminoses. Per tal de poder ser utilitzades en mescles, les emulsions han de tenir un contingut d'aigua molt baix, o el que és el mateix, una concentració de betum residual molt alt. En aquest punt apareixen les emulsions concentrades o les emulsions altament concentrades de betum en aigua. Aquest tipus d'emulsions fan necessaris nous sistemes de fabricació, diferents als convencionals del molins col·loïdals, com el procés HIPR (High Internal Phase Ratio) proposat en aquesta tesi. No obstant les emulsions concentrades tenen un handicap important, són molt viscoses i per tant difícils de bombejar i emprar en obra. Una manera de disminuir aquesta viscositat és fabricant emulsions bimodals.

El desenvolupament d'aquesta tesi està enfocada en la publicació de 4 articles científics relacionats amb el tema de la formulació d'emulsions concentrades de betum en aigua utilitzant el procés HIPR. Un primer article, dedicat a l'estat del art de la tècnica, un segon article enfocad en estudiar els paràmetres de control de formulació que influencien en la mida final de gota de la emulsió. Un tercer article on s'estudia la viscositat d'aquest tipus d'emulsions i s'incorpora la formulació d'emulsions bimodals i finalment, un quart article, on s'estudia l'estabilitat a l'emmagatzematge.







## RESUMEN

Los ligantes bituminosos son los materiales más versátiles, prácticos y manejables que se utilizan en la construcción de carreteras. Son materiales cohesivos, impermeabilizantes, flexibles y dúctiles las propiedades de los cuales cambian principalmente por acción de la temperatura y la velocidad de las cargas aplicadas. Estas propiedades los convierten en materiales difícilmente sustituibles.

Las técnicas actuales de fabricación de mezclas asfálticas, conocidas comúnmente como mezclas asfálticas en caliente, utilizan como ligante betún asfáltico. Estas técnicas se denominan técnicas en caliente porque se trabaja a temperaturas muy altas, 180-200 °C para los áridos y 150-170 °C para el betún asfáltico. Estas altas temperaturas conllevan que el sector de la pavimentación este sujeto a niveles muy altos de emisiones de CO<sub>2</sub>. Cada vez más, los esfuerzos de los técnicos y expertos en la materia están enfocados en reducir estas altas temperaturas y disminuir las Tn de CO<sub>2</sub> emitidas, contribuyendo así a que las mezclas asfálticas sean técnicas más amigables con el medio ambiente.

En este sentido aparecen las emulsiones asfálticas. El objetivo principal que persiguen es la capacidad de poder mover un ligante hidrocarbonado muy pesado y viscoso como es el betún a temperatura ambiente. Les primeras emulsiones datan de los años 20 y se utilizaban principalmente en riegos asfálticos y mezclas en frío.

La necesidad de cambiar la técnica de pavimentación de carreteras hace que haya una creciente investigación en las emulsiones bituminosas. Para poder ser utilizadas en mezclas, las emulsiones han de tener un contenido de agua muy bajo, o lo que es lo mismo, una concentración de betún residual muy alto. En este punto aparecen las emulsiones concentradas o altamente concentradas de betún en agua. Este tipo de emulsiones hacen necesarios nuevos sistemas de fabricación, diferentes a los convencionales molinos coloidales, como el proceso HIPR (High Internal Phase Ratio) propuesto en esta tesis. Sin embargo, las emulsiones concentradas tienen un hándicap importante, son muy viscosas y por lo tanto serán difíciles de bombear y utilizar en obra. Una manera sencilla de disminuir esta viscosidad es fabricando emulsiones bimodales.

El desarrollo de esta tesis está enfocado en la publicación de 4 artículos científicos relacionados con el tema de la formulación de emulsiones concentradas de betún en agua utilizando el proceso HIPR. Un primer artículo, dedicado al estado del arte de la técnica, un segundo artículo enfocado en estudiar los parámetros de control de formulación que influyen en el tamaño final de gota de la emulsión. Un tercer artículo donde se estudia la viscosidad de este tipo de emulsiones y se incorpora la formulación de emulsiones bimodales y finalmente, un cuarto artículo, donde se estudia la estabilidad al almacenamiento.





## SUMMARY

Bituminous binders are the most versatile, practical and manageable materials used in road construction. They are sticky, waterproof, flexible, and ductile materials. Their properties change mainly by the action of temperature and speed of the applied loads. These properties make them difficult to replace by other materials.

Current techniques for manufacturing asphalt mixtures, commonly known as hot mix asphalt, use bitumen as binder. These techniques are called hot techniques because they work at very high temperatures, 180-200 °C for the aggregates and 150-170 °C for the asphalt bitumen. These high temperatures lead to the paving sector be subject to very high levels of CO<sub>2</sub> emissions. Increasingly, the efforts of technical people and skilled in the art are focused on reducing these high temperatures and lowering the tons of CO<sub>2</sub> emitted, contributing to asphalt mixes techniques be more friendly to the environment.

Therefore the asphalt emulsions appear. The main objective pursued is the ability to move a very heavy, viscous hydrocarbon, such as bitumen binder, at room temperature. First emulsions were produced the 20s and were mainly used in tack coats and cold mix asphalt.

The need to change the paving techniques increases the research in bituminous emulsions. To be used in mixtures, emulsions must have very low water content, or what is the same, high concentration bitumen residual content. Here is where the concentrated and highly concentrated bitumen emulsions appear. Therefore, new manufacturing systems to produce such emulsions become necessary. Manufacturing systems different from conventional colloid mills, such as HIPR (High Internal Phase Ratio) method proposed in this thesis. However, concentrated emulsions have an important handicap, are very viscous and therefore will be difficult to pump and use on site. A simple way to decrease this viscosity is by manufacturing bimodal emulsions.

The development of this thesis is focused on 4 scientific publications related to the formulation of concentrated bitumen in water emulsions using the HIPR method. A first article, dedicated to the state of the art of the technique, a second article focused on studying the formulation control parameters that influence the final drop size of the emulsion. A third article was the viscosity of this type of emulsions is studied and the formulation of bimodal emulsions is incorporated and finally, a fourth article, where the storage stability is studied.





.....Com que no sabia que era impossible, ho vaig fer.....

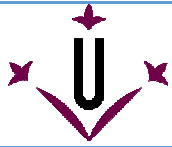
Albert Einstein



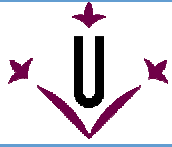
**Tabla de contenido**

<b>CAPÍTULO 1. INTRODUCCION GENERAL</b> .....	23
1.1 Introducción .....	25
1.2 Conceptos Generales .....	28
1.3 Parámetros relacionados con la fabricación de la emulsión .....	36
1.4 Propiedades de las emulsiones .....	42
<b>2. EMULSIONES ALTAMENTE CONCENTRADAS</b> .....	52
2.1 Introducción .....	52
2.2 Definición de emulsiones altamente concentradas .....	53
2.3 Estabilidad de las emulsiones altamente concentradas .....	53
2.4 Aplicaciones .....	54
2.5 Estructura poliédrica .....	55
2.6 Comportamiento viscoelástico .....	56
2.7 Método HIPR .....	56
<b>CAPÍTULO 2 OBJETIVOS</b> .....	63
<b>CAPÍTULO 3. ESTRUCTURA PhD</b> .....	69
<b>CAPÍTULO 4. PAPER 1: Asphalt emulsion formulation: state of the art of formulation, properties and results of HIPR emulsions</b> .....	75
4.1 Introducción.....	77
4.2 Contribución al estado del arte .....	81
4.3 Contribución del candidato.....	83
4.4 Referencias.....	83
4.5 Paper 1: Asphalt emulsion formulation: state of the art of formulation, properties and results of HIPR emulsions .....	85
<b>CAPÍTULO 5. PAPER 2: Method for controlling mean droplet size in the manufacture of phase inversion bituminous emulsions</b> .....	89
5.1 Introducción .....	91
5.2 Contribución al estado del arte.....	95
5.3 Contribución del candidato .....	96
5.4 Referencias .....	90
5.5 Paper 2. Method for controlling mean droplet size in the manufacture of phase inversion bituminous emulsions .....	98





<b>CAPÍTULO VI. PAPER 3: Viscosity properties of bimodal bitumen emulsions: new approach ...</b>	<b>101</b>
6.1 Introducción .....	103
6.2 Contribución al estado del arte .....	105
6.3 Contribución del candidato .....	106
6.4 Referencias .....	106
6.5 Paper 3: Viscosity properties of bimodal bitumen emulsions: new approach.....	108
<b>CAPÍTULO VII: PAPER 4: Storage stability of bimodal emulsions vs monomodal emulsions.....</b>	<b>111</b>
7.1 Introducción .....	113
7.2 Contribución al estado del arte.....	116
7.3 Contribución del candidato .....	117
7.4 Referencias .....	118
7.5 Artículo científico .....	119
<b>CAPÍTULO VIII: Conclusiones y trabajo futuro .....</b>	<b>123</b>
8.1 Conclusiones que se aportan .....	124
8.2 Líneas futuras de investigación y trabajos abiertos .....	126

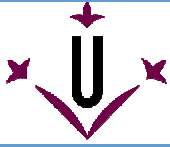


**LISTADO DE TABLAS**

Tabla 1: Formulacion típica de emulsiones asfálticas ..... 38  
Tabla 2: Química de los emulsionantes asfálticos..... 38  
Tabla 3: Temperatura de Equiviscosidad de los betunes más comunes..... 40  
Tabla 4: Resumen del procedimiento y formulación utilizada por Gringas et alter . ..... 79  
Tabla 5. Tabla cronológica resumen trabajos científicos emulsiones bituminosa.....80

**FIGURAS**

Figura 1: Ejemplo de ligante hidrocarbonado básico. ....	25
Figura 2: Resumen con diferentes productos derivados de los hidrocarburos .....	27
Figura 3: Clasificación emulsiones: Directas O/W, Inversas W/O, Múltiples O/W/O .....	32
Figura 4: Ejemplo de emulsión catiónica .....	33
Figura 5: Ejemplo de emulsión aniónica .....	33
Figura 6: Esquema proceso de rotura de la emulsión asfáltica .....	35
Figura 7: Representación del fenómeno de aproximación de los glóbulos de emulsión. ....	43
Figura 8: Representación de los fenómenos de floculación, cremado y coalescencia. ....	44
Figura 9: Representación de la rotura de la emulsión. ....	45
Figura 10: Esquema de la evolución de la estabilidad al almacenamiento de una emulsión .....	46
Figura 11: Funcionamiento del mecanismo de adhesividad .....	47
Figura 12: Representación de la adhesividad activa de una emulsión aniónica .....	48
Figura 13: Representación de la adhesividad activa de una emulsión catiónica .....	49
Figura 14: Representación de la distribución granulometría monodispersa y polidispersa. ....	49
Figura 15: Movimiento de las gotas esféricas. ....	50
Figura 16: Representación esquemática de la capacidad de envuelta de una emulsión convencional (izquierda) frente a una microemulsion (derecha) .....	54
Figura 17: Estructura poliédrica de una emulsión concentrada. ....	55
Figura 18: Esquema de fabricación emulsión con molino coloidal .....	90
Figura 19: Representación esquemática método fabricación HIPR .....	90
Figura 20: Descripción de la morfología de evolución en la cinética de formulación de la emulsión .....	90
Figura 21: Distribución granulométrica emulsión fabricada con sistema convencional vs. emulsión fabricada método HIPR .....	90
Figura 22: Ejemplo de distribución emulsión bimodal .....	103
Figura 23: Representación esquemática emulsión monomodal (A) y bimodal (B) .....	103
Figura 24: Distribución granulométrica de una emulsión bimodal .....	104
Figura 25: Esquema de la evolución de la estabilidad al almacenamiento de una emulsión .....	111
Figura 26: Distribución del tamaño de gota para una emulsión bimodal de 60% wt y B35/50. ....	113
Figura 27: Curva de sedimentación emulsión 60% B35/50 .....	114

**NOMENCLATURA**

$\alpha$ : tensión superficial

$\Delta A$ : incremento de área interfacial

**AC**: Asphalt Concrete

**AC<sub>wt</sub>**: % en masa de AC

**AC<sub>temp</sub>**: temperatura del AC

**BC**: *Bitumen Content*

**E**: dimensión del gap

**EIA**: *Environmental impact analysis*

**EVT**: *Equiviscosity*

$\Delta G (f)$ : energía libre de Gibbs

$\Delta H$ : *Entalpia de transición*

**h**: distancia entre glóbulos

**HMA**: *Hot mix asphalt*

**HIPR**: High Internal Phase Ratio

**K**: coeficiente de las especies disueltas en fase acuosa

**L/H**: lipophilic/hidrophilic

**L**: Longitud

$\sigma$ : tensión interfacial

**MEET**: *Minimun Emulsion Exit Temperature*

**n<sub>0</sub>**: volumen molar de las especies

$\eta$ : viscosidad

**O/W**: oil/water

**R**: Radio del molino coloidal (combinación del rotor y estator)

**Re**: Número de Reynolds

$\Delta S_{(conf.)}$ : cambio de entropía conformacional del sistema

**Soap<sub>wt</sub>**: % en masa de jabón en la emulsión

**Soap<sub>temp</sub>**: temperatura de introducción de jabón

**T**: temperatura absoluta (en K)

$\rho$ : Masa volumétrica medida

$\gamma$ : Velocidad de flujo

$\rho$ : densidad agua

$\rho_0$ : densidad betún

**V**: Velocidad de rotación (rpm)

**W/O**: water in oil emulsions









---

## CAPÍTULO I: Introducción

### 1. INTRODUCCIÓN GENERAL

#### 1.1 Introducción

#### 1.2 Conceptos Generales

1.2.1 Definición de Emulsión

1.2.2 Consideraciones teóricas

1.2.3 Clasificación

1.2.4 Ventajas del uso de emulsiones

#### 1.3 Parámetros relacionados con la fabricación de la emulsión

#### 1.4 Propiedades de las emulsiones

1.4.1 Viscosidad

1.4.2 Rotura libre emulsión

1.4.3 Velocidad de rotura

1.4.4 Estabilidad almacenamiento

1.4.5 Adhesividad

1.4.6 Tamaño particula

### 2. EMULSIONES CONCENTRADAS

#### 2.1 Introducción

#### 2.2 Definición

#### 2.3 Estabilidad

#### 2.4 Aplicaciones

#### 2.5 Estructura poliédrica

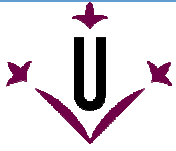
#### 2.6 Comportamiento viscoelástico

#### 2.7 Método HIPR

---







### 1. INTRODUCCION GENERAL

#### 1.1 Introducción

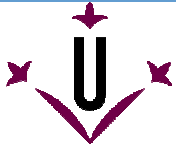
Los ligantes bituminosos, Figura 1, son los materiales más versátiles, prácticos y manejables de que se utilizan en el sector de la construcción de carreteras.



**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.

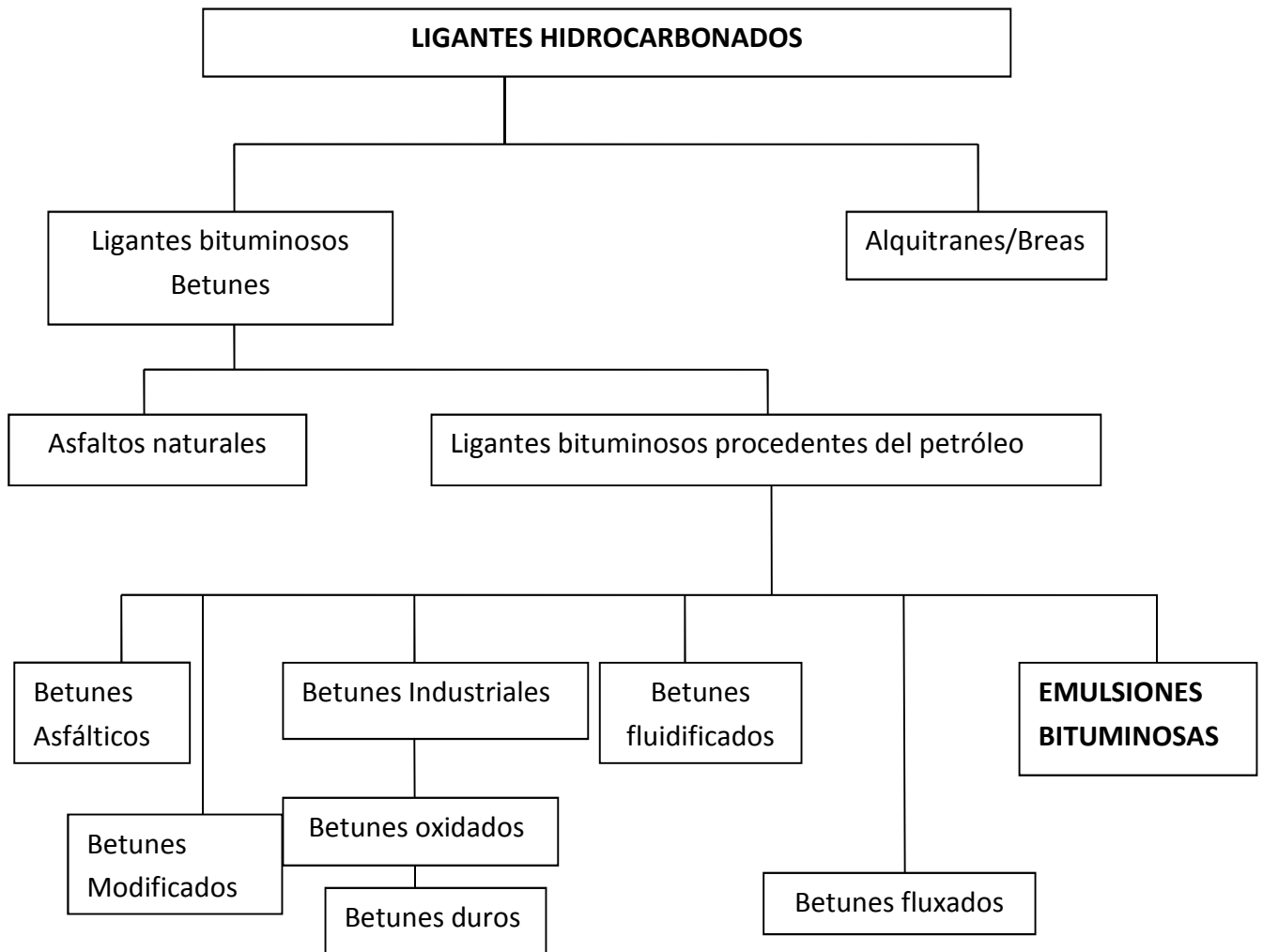
Es por tanto necesario conocer muy bien la variación de las características de estos materiales, seleccionando aquellos que presenten un adecuado comportamiento dentro del rango de temperaturas y de sollicitaciones a que van a estar sometidos. En estas características están basados los diferentes métodos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

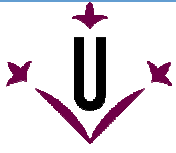
En la Figura 2: se detalla un esquema de la estructura de los diferentes ligantes hidrocarbonados donde se puede ver como se nombran la diferente terminología empleada en ligantes hidrocarbonados. En él se puede clasificar las emulsiones bituminosas, que son la base del desarrollo de esta tesis doctoral.

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]:



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

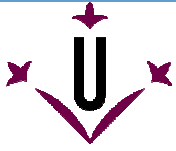


Las emulsiones bituminosas son fluidos complejos. Su estabilidad depende de las fuerzas intermoleculares resultantes del balance de las fuerzas repulsivas y atractivas existentes. El formulador debe entender hábilmente el balance de estas fuerzas para que la emulsión se pueda producir con consistencia 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 Conceptos generales

Históricamente, aunque se pueden encontrar referencias sobre emulsiones o dispersiones de alquitrán en agua utilizadas en la pavimentación de carreteras desde principios de siglo XX, no es hasta 1922 cuando aparece la primera patente de emulsión bituminosa [6].



Las primeras fábricas de emulsiones bituminosas se sitúan en Estados Unidos, Francia, Inglaterra y Alemania, y se estima que la producción mundial de emulsión bituminosa para el 1926 fue de alrededor de 150.000 Tn [2].

El objetivo que se perseguía con la aparición de la emulsión bituminosa era ser capaz de mover un ligante hidrocarbonado, muy pesado y viscoso, a temperatura ambiente.

Las primeras emulsiones desarrolladas eran de carácter aniónico. No es hasta el 1951, cuando aparecen en el mercado las emulsiones catiónicas, y se convierten rápidamente en las más utilizadas a nivel universal por su capacidad de utilización con casi cualquier tipo de árido y en condiciones climatologías adversas [2].

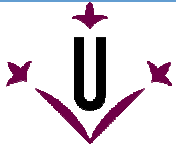
En España el desarrollo de las emulsiones bituminosas tuvo lugar con cierto retraso respecto otros países, pero hoy en día España es uno de los mayores productores de emulsiones del mundo, sólo por detrás de Estados Unidos y Francia. España es además el segundo país aplicador de técnicas en frío (donde se emplean emulsiones), por detrás de Francia, frente a las técnicas en caliente (empleando betún puro).

Se estima que la producción mundial de emulsiones bituminosas está alrededor de los 12 millones de toneladas, de las cuales alrededor del 30% se fabrican en Estados Unidos y el 10% en Francia. En España, la producción anual se sitúa alrededor de las 400.000 Tn/año, representando un 3.3% de la producción mundial [2].

A pesar de que se puede encontrar otras aplicaciones para las emulsiones bituminosas fuera del campo de la carretera, como por ejemplo el aislamiento de cubiertas, pinturas, etc. se puede estimar que el porcentaje de la producción destinada a carreteras puede exceder el 95% del total de la producción [2].

### 1.2.1 Definición de Emulsión

Una definición sencilla de una emulsión es una dispersión de un líquido (fase dispersa) en forma de pequeñísimas gotas 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 gotas 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 (tensioactivos), o sólidos finamente divididos. [2]

### 1.2.2 Consideraciones teóricas

Las emulsiones son sistemas termodinámicamente inestables y poseen cierta estabilidad cinética conferida por la presencia de un surfactante adsorbido a la interfase aceite/agua, el cual por ser capaz de disminuir la tensión interfacial, facilita también la dispersión de un líquido en el otro. El cambio de energía libre de Gibbs ( $\Delta G (f)$ ) durante el proceso de formación de una emulsión, viene dado por [8]:

$$\Delta G (f) = \sigma \Delta A - T \Delta S (\text{conf}) \quad \text{Ecuación 1}$$

donde:

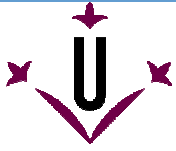
$\sigma$ : tensión interfacial

$\Delta A$ : incremento de área interfacial

T: temperatura absoluta (en K)

$\Delta S_{(\text{conf.})}$ : cambio de entropía conformacional del sistema.

El primer término del lado derecho de la ecuación anterior ( $\sigma \Delta A$ ), representa el trabajo que debe suministrarse al sistema para expandir la interfase durante la emulsificación. Esto significa que la energía que debe suministrarse al sistema para crear una determinada área interfacial, es menor mientras menor sea  $\sigma$ . Así, la presencia de un surfactante en la formulación, el cual reduce substancialmente el valor de  $\sigma$ , facilita considerablemente el proceso de formación de una emulsión.



El término  $T\Delta S_{(conf)}$  de la ecuación 1, representa el aumento de entropía como resultado de la dispersión de un componente en un gran número de gotas, dicho término es positivo y promueve la emulsificación.

Para el caso de las macroemulsiones (diámetro de gotas mayor a 1 micra)  $\sigma\Delta A > T\Delta S_{(conf)}$ , por lo cual  $\Delta G(f) > 0$  (ecuación 1), lo que significa que el proceso de emulsificación **es un proceso no espontáneo**. Por consiguiente, las emulsiones son sistemas termodinámicamente inestables, y su estabilidad viene determinada por efectos cinéticos. [9]

### 1.2.3 Clasificación

Las emulsiones se pueden clasificar según 4 criterios:

#### i. Tipo de emulsión

Una de las clasificaciones más extendidas en el campo de las emulsiones es la que se refiere al tipo de emulsión, así se pueden clasificar en directas, inversas o múltiples [2].

##### i.1) Emulsiones Directas

Las emulsiones directas, son aquellas donde la fase dispersa es una sustancia lipofílica (grasa o aceite) y la fase continua es hidrofílica (normalmente agua). Estas emulsiones se conocen como L/H (del inglés: lipophilic/hydrophilic) o O/W (del inglés: oil/water). Como ejemplos podríamos nombrar: emulsiones bituminosas (la mayoría), aceite, mayonesa, algunas pinturas, pesticidas, etc.

##### i.2) Emulsiones Inversas

Las emulsiones inversas, por el contrario, son aquellas donde la fase dispersa es la sustancia hidrofílica, mientras que la fase continua es la lipofílica. Estas emulsiones se denominan con la abreviación H/L o W/O. Como ejemplos podríamos destacar las margarinas, los fluidos hidráulicos y la mayoría de cremas cosméticas.

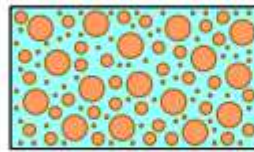


### i.3) Emulsiones Múltiples

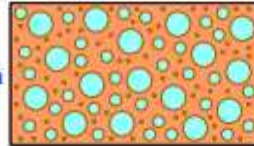
Finalmente, las emulsiones múltiples, son aquellas que tienen una emulsión inversa como fase dispersa mientras que la fase continua es un líquido acuoso. Estas emulsiones se denominan H/L/O o W/O/W. Este tipo de emulsiones se utilizan principalmente en la industria farmacéutica.

Por tipos de fases:

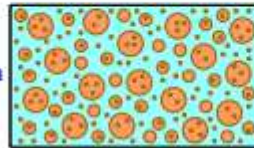
• **Directas: O/W**  
Fase dispersada **lipofólica**  
Fase continua **hidrofílica**



• **Inversas: W/O**  
Fase dispersada **hidrofílica**  
Fase continua **lipofólica**



• **Múltiples W/O/W**  
Fase dispersada **hidrofílica**  
Fase dispersada **lipofólica**  
Fase continua **hidrofílica**



Por el tamaño de micela:

• **Emulsiones**  
( $\phi \cong 10^{-6}$  m)



**Microemulsiones**  
( $\phi \cong 10^{-8}$  m)



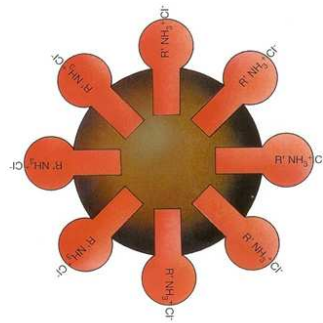
Figura 3: Clasificación emulsiones: Directas O/W, Inversas W/O, Múltiples O/W/O [2].

#### i.i . Diámetro del tamaño de gota

Otra manera de clasificar las emulsiones es a través del diámetro de gota que constituye la fase dispersa. De este modo se puede diferenciar entre emulsiones (diámetro medio de gota  $>1 \mu\text{m}$ ), microemulsiones (diámetro gota: 10-100nm) y nanoemulsiones (diámetro medio de gota: 20-200 nm).

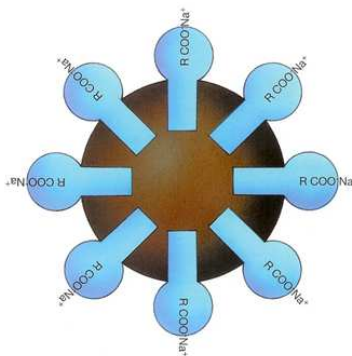
### iii. Carga de las gotas

Según el signo de la carga de las gotas se puede clasificar las emulsiones en catiónicas o aniónicas [7]. En las emulsiones catiónicas las gotas de betún de la emulsión están envueltas por cargas positivas como resultado de la utilización de un tensioactivo catiónico, Figura 4:

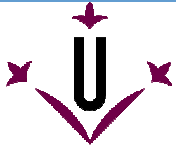


**Figura 4:** Ejemplo de emulsión catiónica [2]

En las emulsiones aniónicas, en cambio, las gotas de betún de la emulsión están envueltas por cargas negativas como resultado de la utilización de un tensioactivo aniónico, Figura 5:



**Figura 5:** Ejemplo de emulsión aniónica [2]



### iv. Según su reactividad frente a un árido

Según la reactividad que tengan estas emulsiones frente a un árido de referencia se pueden clasificar en emulsiones rápidas, medias o lentas. Este parámetro corresponde al ensayo UNE-EN13075 mediante el cual se determina la cantidad de *filler* (árido fino de granulometría controlada) que necesita cada emulsión para llegar a coalescencia.

Así se puede diferenciar emulsiones:

- **Rápidas:** Las emulsiones rompen rápido en contacto con el árido de baja superficie específica. Se consideran de rotura rápida aquellas emulsiones que tienen un índice de rotura (UNE-EN 13075-01) comprendido entre 50-130. Normalmente se utilizan en riegos de adherencia o riegos de curado.
- **Medias:** Las emulsiones medias rompen suficientemente lento para poder ser mezcladas con un árido de baja superficie específica. Se consideran emulsiones de rotura medias aquellas emulsiones que tienen un índice de rotura comprendido entre 70-130. Normalmente se utilizan como ligante en mezclas abiertas.
- **Lentas:** Las emulsiones lentas deben de poder mezclarse con árido de gran superficie específica. Se consideran emulsiones lentas aquellas que tengan un índice de rotura comprendido entre 120 -230. Normalmente se utilizan con áridos poco reactivos como ligante de mezclas en frío.

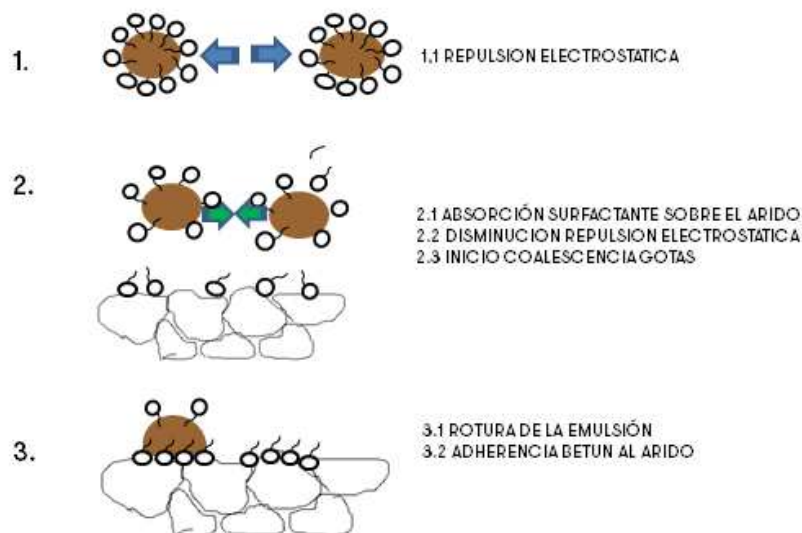
#### 1.2.4 Ventajas del uso de emulsiones

El betún es un hidrocarburo pesado y muy viscoso a baja temperaturas. Se trata de un sólido viscoelástico difícil de manipular, bombear y trabajar a temperaturas inferiores a los 100 °C. Con viscosidades del rango de 50 – 1000 mPa.s a 60°C, puede resultar una buena opción para bombear betún a temperatura ambiente, dispersarlo en agua en forma de emulsiones. [1,10].

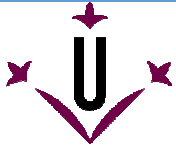
Las técnicas en frío con emulsión utilizadas ya sea para la construcción de carreteras o su mantenimiento, reducen emisiones de CO<sub>2</sub>, disminuyen el consumo energético, evitan la oxidación del betún manteniendo intactas sus propiedades tras la fabricación de las mezclas asfálticas y son menos peligrosas que las técnicas en caliente. Además son más económicas y medioambientalmente amigables. [11]

El beneficio medioambiental que aportan las emulsiones asfálticas es particularmente positivo cuando estas se utilizan en técnicas in-situ, que evaden el uso de la energía utilizada y las emisiones asociadas al calentamiento, secado y transporte de los áridos. Se calcula que la construcción de una carretera mediante una técnica en frío consume la mitad de la energía consumida por una misma mezcla fabricada en caliente (*hot mix asphalt*, HMA). La técnica de impacto medioambiental (*environmental impact analysis*, EIA) también conocida como “eco-eficiencia” se ha aplicado a las técnicas de mantenimiento de las emulsiones y se ha concluido que la técnica que utiliza emulsión tiene un impacto medioambiental menor que una superficie delgada fabricada con HMA.

Las emulsiones son base acuosa, y en algunos casos pueden ser diluidas en agua para aplicaciones como el control de polvo y una capa delgada de emulsión. También son compatibles con ligantes hidráulicos como el cemento, así como polímeros de base acuosa como los látex sintéticos o naturales. Cuando una mezcla de cemento, látex y emulsión cura, Figura 6, se obtiene un ligante con una estructura que no puede ser obtenida con la técnica del HMA, y con propiedades significativamente mejoradas comparadas con el asfalto puro. [11]



**Figura 6:** Esquema proceso de rotura de la emulsión asfáltica



Por estos motivos comentados anteriormente y debido a la situación actual, las emulsiones bituminosas son una técnica que se utiliza cada día más por ser más económica que las técnicas convencionales en caliente (HMA, *Hot Mix Asphalt*).

### 1.3 Parámetros relacionados con la fabricación de la emulsión

#### i. Formulación

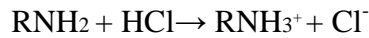
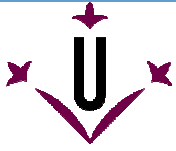
Las emulsiones se fabrican mezclando el betún caliente con agua que contiene los agentes emulsionantes y aplicando energía mecánica suficiente para romper el betún en pequeñas gotas.

El sistema de fabricación de la emulsión puede influir en la propia emulsión final. Está claro que el sistema de fabricación de la emulsión no sólo afectará las propiedades físicas de la emulsión sino que también afectará su comportamiento.

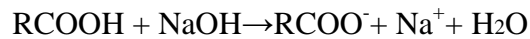
En sistemas convencionales de fabricación, el proceso de emulsificación se opone por la cohesión interna existente, la alta viscosidad del betún durante el proceso de fabricación y por la tensión superficial de las gotas formadas que se resisten a la creación de una nueva interfase. La formación de gotas pequeñas viene favorecida por la aplicación de una alta energía, una baja viscosidad para el betún a la temperatura de emulsificación y por la elección del tipo y concentración del tensioactivo (que reduce la tensión interfacial). En los sistemas convencionales más comunes, el tensioactivo se disuelve en la fase acuosa de la emulsión, y esta solución acuosa conocida como “jabón” se mezcla con el betún caliente en un molino coloidal.

Los emulsionantes normalmente se distribuyen en forma insoluble en agua por el fabricante por lo que es necesaria su neutralización con un ácido o una base para generar la forma aniónica o catiónica soluble en agua necesaria para preparar la fase jabonosa. La elección del ácido o la base, su concentración, y el pH final, determinaran el pH final de la emulsión así como sus propiedades finales y su comportamiento.

El ácido clorhídrico y ocasionalmente el ácido fosfórico son los ácidos más usados, mientras que el hidróxido de sodio y de potasio son los alcalinos más utilizados. Las emulsiones catiónicas son normalmente ácidas y las emulsiones aniónicas con típicamente alcalinas [11]:



Forma insoluble acuosa- forma soluble acuosa



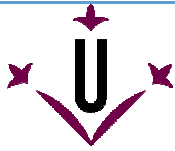
Forma acuosa insoluble- forma aniónica soluble

Estos productos, así como los emulsionantes no-iónicos, permiten la formulación de emulsiones que tienen un pH neutro.

Aumentando la concentración de emulsionante, disminuye la reactividad de la emulsión. Las emulsiones rápidas y medias generalmente se formulan con el mismo tipo de emulsionante pero variando la concentración, siendo más alta para las emulsiones de rotura media. La concentración de tensioactivo utilizada oscila entre el 0.2 - 0,8% sobre emulsión. La formulación de emulsiones se puede adaptar para hacer frente a la reactividad de los áridos o a las altas temperaturas, generalmente aumentando la concentración de emulsionante o haciendo una mezcla de ellos para disminuir su reactividad.

Se utiliza una gran cantidad de ciencia química para la producción de emulsionantes, Tabla 2. Además de los emulsionantes catiónicos, no-iónicos o aniónicos, hay productos que contienen un grupo anfotérico en la cabeza de la cadena que puede adoptar carga positiva o negativa dependiendo del pH. Las formulaciones más comunes utilizadas en el campo de la pavimentación se muestran en la Tabla 1, donde se presentan cuatro posibles formulaciones para cuatro tipos de emulsiones diferentes: una emulsión catiónica rápida, una emulsión catiónica lenta, emulsión aniónica rápida y emulsión aniónica lenta. En el cuadro resumen se puede observar el contenido de betún medio de cada emulsión, el tipo y cantidad de tensioactivo utilizado, el % de HCl necesario para la saponificación total del jabón y el pH final la emulsión. En la Tabla 2 se presenta una tabla resumen de los tipos de tensioactivos más comúnmente utilizados para la formulación de emulsiones bituminosas.

Algunos tipos de emulsionantes, como los compuestos de sales cuaternarias y los alquilbenzenosulfonatos, tienen cabezas cargadas permanentemente y no necesitan reaccionar con ácidos o bases para ser activadas, Tabla 2.

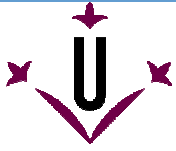


EMULSIONES CATIÓNICAS RÁPIDAS		EMULSIONES CATIÓNICAS LENTAS		EMULSIONES ANIÓNICAS RÁPIDAS		EMULSIONES ANIÓNICAS LENTAS	
BETÚN	65%	BETÚN	60%	BETÚN	65%	BETÚN	60%
DIAMINA DE SEBO	0.2%	CLORURO DE AMONIO DIQUATERNARIO	0.6%	TALL OIDE	0.3%	NONILFENOETO XILADO	0,5
HCl 35%	0.15%			HIDROXIDO DE SODIO	0.2%	lignina	0,5%
pH jabón	1.5-2.5	pH jabón	3 - 7	pH jabón	11 - 12	pH jabón	10 - 12
Agua	Hasta 100	Agua	Hasta 100	Agua	Hasta 100	Agua	Hasta 100

Tabla 1: Formulación típica de emulsiones asfálticas

Parte Lipofílica	Grupo Cabeza	Contra ión	Carga grupo cabeza, pH2	Carga grupo cabeza, pH11
Alquiltalloide-	$[-NH_2CH_2CH_2CH_2NH_3]^{2-}$	2 Cl <sup>-</sup>	Positiva	Neutral
Alquiltalloide-	$[-N(CH_3)_3]^+$	Cl <sup>-</sup>	Positiva	Positiva
Nonilfenil-	$[-O(CH_2CH_2O)_{100}H]$	None	Neutral	No iónica
Tall oide-	$[-COO]^-$	Na <sup>+</sup>	Neutral	Negativa
Alquilbenzeno	$[-SO_3]^-$	Na <sup>+</sup>	Negativa	Negativa

Tabla 2: Química de los emulsionantes asfálticos



### ii. Energía de dispersión

La dispersión de la emulsión es ocasionada por la energía mecánica y fisicoquímica aplicada durante la fabricación.

La energía mecánica (aplicada con los sistemas convencionales a través del molino coloidal) divide el betún en gotas finas. En los sistemas basados con molinos coloidales la finura de la emulsión viene determinada por la capacidad del molino en romper el betún.

Según esta energía aplicada al sistema se puede decir en el sistema convencional de molino coloidal se trabaja según régimen turbulento, con número de Reynolds superiores a 1000. El número de Reynolds en el sistema de emulsificación se puede calcular según la siguiente fórmula [16]:

$$Re = \frac{\rho \gamma x L}{\eta} \quad \text{Ecuación 2}$$

donde:

$\rho$ : densidad

$\gamma$ : velocidad de flujo

$L$ : Longitud

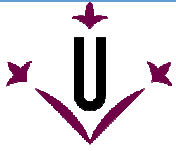
$\eta$ : viscosidad

La energía fisicoquímica viene dada por el emulsionante y este debe:

- Reducir la tensión superficial entre la fase hidrocarbonada (betún) y la fase acuosa (agua) con el fin de facilitar la emulsificación.
- Crear una película protectora alrededor de las gotas de betún.

En términos más simples, debe haber suficiente energía mecánica para proporcionar tamaños de partícula correctos, y suficiente tensioactivo para mantener la estabilidad de la emulsión.





### iv. Temperatura de equiviscosidad

A menudo la energía mecánica necesaria para proporcionar el tamaño de gota de betún deseado en la emulsión así como su concentración se puede conseguir aumentando la temperatura de la fase hidrocarbonada (betún). En otras palabras, a fin de poder dispersar adecuadamente el betún en el agua es necesario que la viscosidad sea relativamente baja en un molino coloidal.

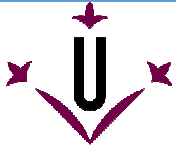
Para un molino coloidal la experiencia nos dice que la viscosidad ideal de emulsificación es de 200 mPa·s. Esta viscosidad se obtiene manteniendo el betún a la temperatura que alcance dicha viscosidad, esta se conoce como Temperatura de Equiviscosidad (EVT) [12]. La EVT de algunos betunes se muestra en la Tabla 3.

Asphalt Grade	EVT aproximado
<b>AC-5</b>	140°C
<b>AC-10</b>	150°C
<b>AC-30</b>	160°C
<b>7-9 dmm</b>	185°C

**Tabla 3:** Temperatura de Equiviscosidad de los betunes más comunes

El EVT límite de 200 mPa·s se obtiene de la experiencia en la fabricación de emulsiones. En la práctica actual sabemos de este trabajo porque las emulsiones de los betunes mencionados más arriba se fabrican a estas temperaturas. Si estas temperaturas se sobrepasan, se van a producir efectos no requeridos ni deseados. De hecho, si la temperatura de la emulsión en la salida del molino es mayor de 100°C la fase acuosa de la emulsión llegará a ebullición, ya que el agua tiene normalmente un punto de ebullición de 100°C. A altitudes más altas el punto de ebullición del agua será más bajo. Una buena regla general para la producción de emulsiones es la de no sobrepasar los 95°C a la salida del molino.

A menudo, la preparación de la fase acuosa requiere que el agua (fase jabonosa) esté a temperaturas alrededor de los 40°C o más altas para favorecer la activación del agente emulsionante, sin embargo, es necesario que la temperatura del ligante asfáltico no exceda una cierta temperatura para prevenir la ebullición de la emulsión.



### v. Temperatura de la Emulsión

La relación de la temperatura del ligante asfáltico con la temperatura de la fase acuosa y la temperatura de la emulsión final se puede resumir en la siguiente ecuación:

$$T_{emulsión} = \frac{[(ACwt\% \times AC temp \times 0.5) + ( Soap wt\% \times Soap temp \times 1.0)]}{(AC wt\% \times 0.5) + ( Soap wt\%)} \quad \text{Ecuación 3}$$

donde:

AC<sub>wt</sub>: % en masa de AC

AC<sub>temp</sub>: temperatura del AC

Soap<sub>wt</sub>: % en masa de jabón en la emulsión

Soap<sub>temp</sub>: temperatura de introducción de jabón

Como el punto de ebullición del agua varía directamente respecto al aumento o disminución de la presión ambiental, el punto de ebullición del agua puede ser aumentado, aumentando la presión ambiental. Así pues, si se mantiene una cierta presión a la emulsión, hasta que la temperatura este por debajo del punto de ebullición, se puede prever la ebullición de la emulsión.

La siguiente ecuación ofrece la temperatura óptima de la fase jabonosa para una emulsión dada:

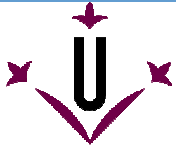
$$Soap temp = \frac{(AC wt\% \times 0.5) + (Soap wt\%) - (AC wt\% \times 0.5 \times EVT)}{Soap wt\%} \quad \text{Ecuación 4}$$

donde:

AC<sub>wt</sub>: % en masa de AC

Soap<sub>wt</sub>: % en masa de jabón en la emulsión

EVT: *Equiviscosity*



### vi. Dosificación de los componentes

La adición de los diferentes componentes en el proceso de fabricación de las emulsiones debe ser extremadamente preciso, especialmente la adición del emulsionante y del agente activante (HCl o NaOH), así como la correcta activación de la fase jabonosa es muy importante. Una variación, ni que sea pequeña, puede comportar graves consecuencias. Las soluciones jabonosas para emulsiones catiónicas convencionales normalmente se fabrican entre 40–70 °C.

### 1.4 Propiedades de las emulsiones

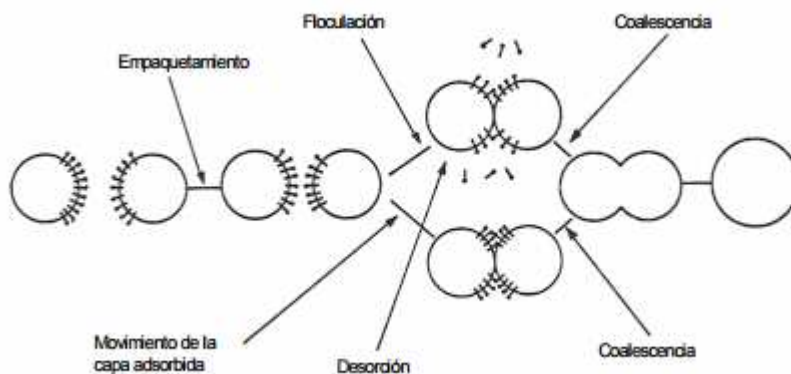
La principal característica que presentan las emulsiones asfálticas es que permiten el uso de ligantes bituminosos a temperatura ambiente. Su consistencia fluida permite el riego de las superficies de las capas de la carretera y la envuelta de los áridos, a los que se adhieren las gotas de betún una vez rompe la emulsión.

#### 1.4.1 Viscosidad

Característica relacionada con la aplicación de la emulsión. En tratamientos superficiales una viscosidad alta permitirá una película más espesa que proporcionará una mejor sujeción de los áridos y además un menor escurrimiento del ligante, por el contrario, para su uso como ligante en mezcla una baja viscosidad permitirá una mejor envuelta con el árido. El factor que influye de manera más directa en la viscosidad es la concentración de la fase dispersada, esto es, el porcentaje de ligante de la emulsión. Otros factores que pueden afectar a la viscosidad son: la viscosidad de la fase dispersante (que puede ser incrementada por la incorporación de sales minerales, etc.), la distribución de tamaño de los glóbulos, naturaleza del betún (su viscosidad y presencia de fluidificantes), así como de los medios mecánicos utilizados en la fabricación. Una emulsión con un tamaño de partícula pequeño y con una distribución granulométrica estrecha, tendrá una alta viscosidad. Los emulsionantes también juegan un papel importante en la viscosidad final. Actualmente existen emulsionantes capaces por sí solos de aumentar notablemente la viscosidad de una emulsión sin cambiar el tamaño de los glóbulos. [2]

### 1.4.2 Rotura libre de la emulsión

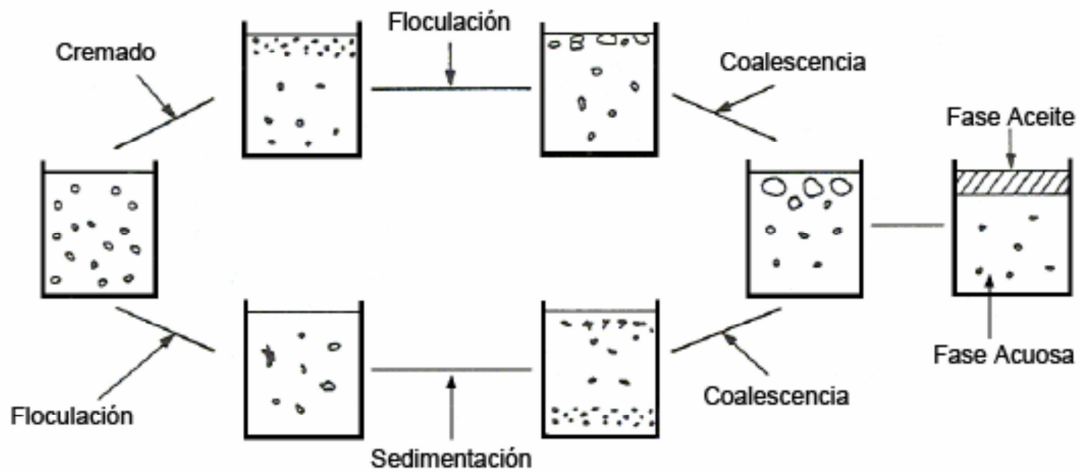
Cuando los glóbulos se aproximan, debido al aumento de concentración por sedimentación o cremado, la posibilidad de contacto es mucho mayor. Bien sea debido al empaquetamiento o al rozamiento entre los glóbulos, algunas moléculas del emulsionante se eliminan de la superficie y estas zonas sin protección son puntos que permiten su agregación, la floculación [14].



**Figura 7:** Representación del fenómeno de aproximación de los glóbulos de emulsión.

La continuidad de este fenómeno provoca la coalescencia. Estos fenómenos a diferencia del cremado o sedimentación son ya procesos irreversibles.

Tras las primeras coalescencias, los fenómenos, que han originado el cremado o sedimentación y posteriormente la coalescencia de los glóbulos, se aceleran dando lugar a la rotura total, separación de las fases, de la emulsión. Cabe destacar que debido a la alta viscosidad del betún, los fenómenos de coalescencia se producen de forma extremadamente lenta. Ocurre entonces otro mecanismo de rotura con la formación de un gel creado por asociación de gotas [2].

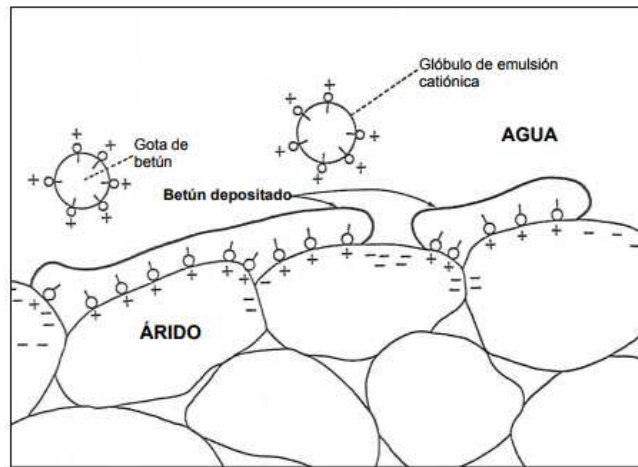


**Figura 8:** Representación de los fenómenos de floculación, cremado y coalescencia.

Estos fenómenos descritos hasta ahora se refieren a la estabilidad y rotura de la emulsión “per se” sin intervención de agentes externos. A continuación veremos la influencia del emulsionante cuando las emulsiones bituminosas se enfrentan a un agente externo, los áridos.

### 1.4.3 Velocidad de rotura

En la sección anterior se explicó el mecanismo químico de la rotura de la emulsión sin contacto con el árido. Veamos ahora de manera muy simplificada el proceso completo que se produce a partir del contacto de una emulsión con el árido, Figura 9 . En primer lugar se produce una absorción parcial del agua y emulsionante libre por el árido, lo que origina una mayor concentración de glóbulos en las proximidades del árido y una desestabilización de la emulsión. Este proceso da como resultado la floculación y la aproximación de los glóbulos de betún a la superficie del árido. [2]



**Figura 9:** Representación de la rotura de la emulsión.

A continuación comienza la coalescencia produciéndose la formación de coágulos de betún, lo que entraña ya la separación irreversible de las fases. Al final del proceso de coalescencia se produce la rotura de la emulsión en sentido estricto. Las dos fases, betún y agua, se separan completamente. Paralelamente también se produce un aumento del pH de la emulsión por la neutralización del emulsionante, lo que contribuye a la desestabilización de la misma. Dependiendo de la naturaleza del árido este cambio de pH es más o menos rápido. A partir de este momento comienza la pérdida de agua del sistema. Esta pérdida de agua produce un incremento rápido de la cohesión y se traduce visualmente en el paso de un color marrón oscuro, típico de la emulsión, a un color negro, típico del betún. Posteriormente se produce la pérdida de los fluidificantes añadidos al betún, si los hubiera proceso que se denomina curado y en las mezclas con emulsión la eliminación del agua que permanece en los huecos de éstas, proceso que se denomina maduración [2]

Estos fenómenos de curado y maduración son de naturaleza física y dependen de las condiciones de temperatura y aireación, así como del espesor de la capa de mezcla.

### 1.4.4 Estabilidad al almacenamiento

Durante el almacenamiento la emulsión sufre una primera etapa de disminución de la estabilidad donde 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 protegidos 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 10. Los factores determinantes en la estabilidad al almacenamiento de la emulsión son su viscosidad, la densidad de las fases y el tamaño de partícula. [2]

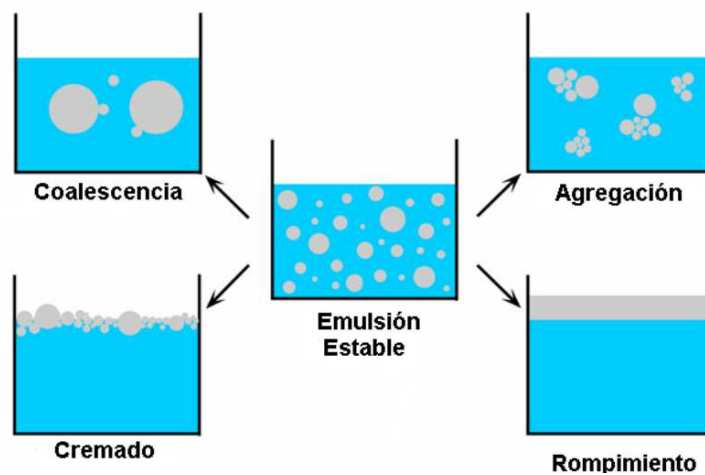


Figura 10: Esquema de la evolución de la estabilidad al almacenamiento de una emulsión.

### 1.4.5 Adhesividad

Se define adhesividad como "La capacidad de un ligante para permanecer fijado a un árido recubriéndolo sin ningún riesgo de desplazamiento aún en presencia de agua o tráfico". La adhesividad puede ser activa (capacidad de un ligante para mojar el árido durante su mezcla) o pasiva (resistencia del betún a ser desplazado de la superficie del árido por el agua o el tráfico) Figura 11. Como se señaló anteriormente la carga del glóbulo de la emulsión, cuando esta se enfrenta a una superficie mineral, juega un papel básico en la adhesividad por medio de una reacción química. [2]

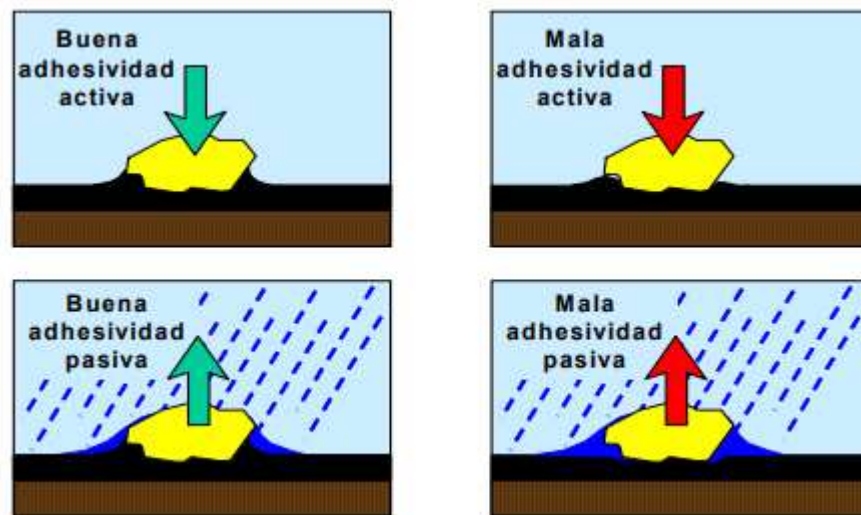
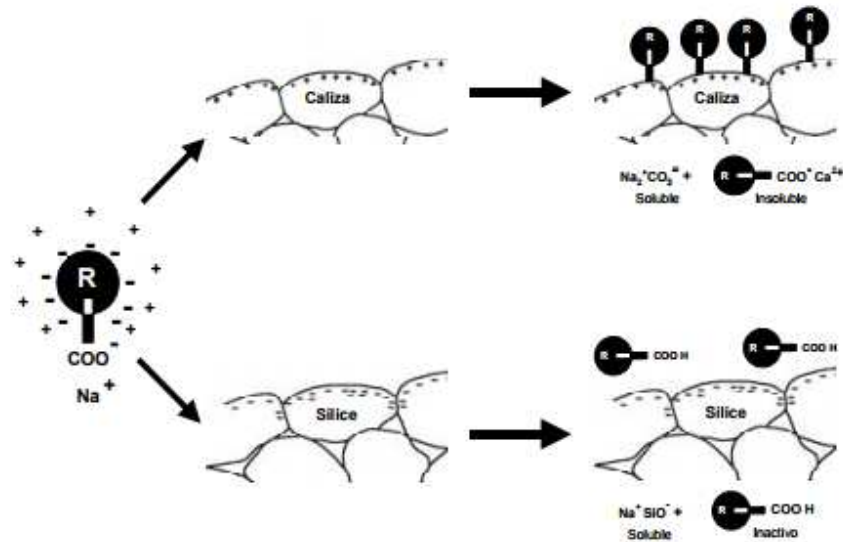


Figura 11: Funcionamiento del mecanismo de adhesividad [2].



En las emulsiones aniónicas, Figura 12, cargadas negativamente, la adhesividad activa con áridos de naturaleza electropositiva (calizas, basaltos) está garantizada por la complementariedad de las cargas del árido y de los glóbulos de betún. Por contra, la adhesividad con los áridos electronegativos, cargas del mismo signo, prácticamente no existe [2].



**Figura 12:** Representación de la adhesividad activa de una emulsión aniónica [2].

En las emulsiones catiónicas, Figura 13, cuyos glóbulos están cargados positivamente, la adhesividad activa con los áridos electronegativos (sílice, cuarzo, granito) está garantizada por la atracción de las cargas eléctricas, opuestas, del árido y de los glóbulos. Sin embargo, la adhesividad activa de las emulsiones catiónicas también es buena con la mayor parte de los áridos electropositivos. En este caso, y presentando una explicación muy simple del fenómeno, se puede decir que se produce un ataque del ion cloruro  $\text{Cl}^-$  a al ion calcio  $\text{Ca}^{++}$  del árido, y en la superficie del mismo sólo quedan iones carbonato, negativos, que atraen las cargas positivas del emulsionante catiónico (aminas) dando lugar a la formación de un carbonato de amina insoluble. Estos mecanismos de rotura adhesividad permiten explicar el gran desarrollo de las emulsiones catiónicas frente a las aniónicas pues garantizan mejores resultados con mayor diversidad de áridos [2].

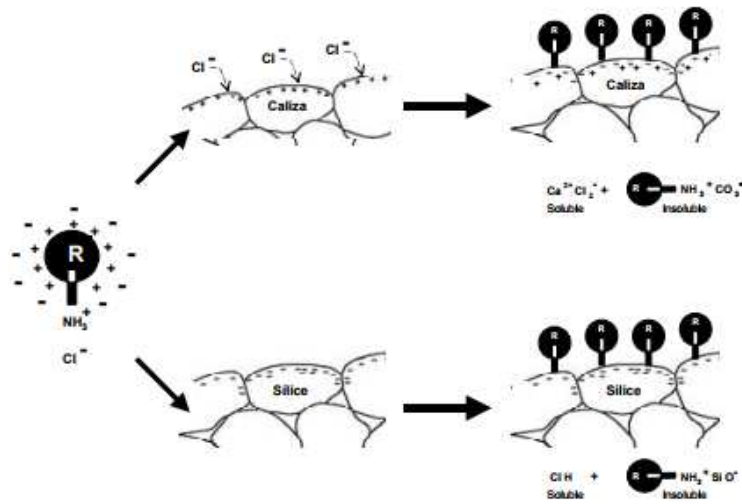


Figura 13: Representación de la adhesividad activa de una emulsión catiónica [2].

### 1.4.6 Tamaño de gota

El tamaño medio de gota de las emulsiones es un parámetro muy importante a tener en cuenta pues va a suponer una medida indirecta de la estabilidad de la emulsión y de su viscosidad. Por otro lado hay que decir que no sólo es importante el tamaño de las gotas si no también su distribución, es decir, si son mono o polidispersas. Cuando todas las gotas que forman parte de una muestra presentan un tamaño igual o similar se consideran monodispersas mientras que si por el contrario, presentan una gran variabilidad, dan lugar a un índice de polidispersidad.

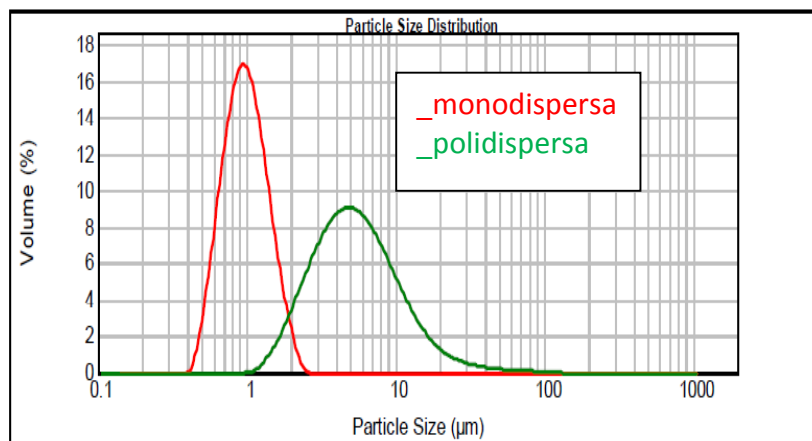
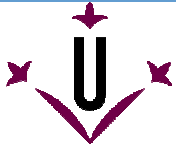
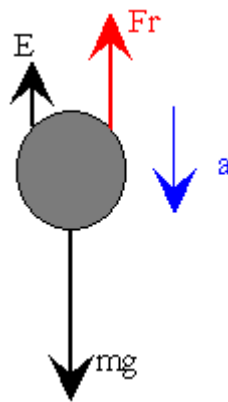


Figura 14: Representación de la distribución granulometría monodispersa y polidispersa.



La forma de la partícula de las emulsiones bituminosas es totalmente esférica por lo que seguirá la ley de Stokes.

La Ley de Stokes se refiere a la fuerza de fricción experimentada por objetos esféricos moviéndose en el seno de un fluido viscoso en un régimen laminar de bajo número de Reynolds. Fue derivada en 1851 por George Gabriel Stokes tras resolver un caso particular de las ecuaciones de Navier-Stokes. En general la ley de Stokes es válida en el movimiento de gotas esféricas pequeñas moviéndose a velocidades bajas, Figura 15. [20]



**Figura 15:** Movimiento de las gotas esféricas

La ley de Stokes puede escribirse como:

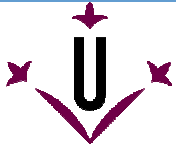
$$F_R = 6\pi R\eta v \quad \text{Ecuación 5}$$

Donde

R es el radio de la esfera.

v su velocidad .

$\eta$  la viscosidad del fluido.



La condición de bajo número de Reynolds (inferior a 1000) implica un flujo laminar lo cual puede traducirse por una velocidad relativa entre la esfera y el medio inferior a un cierto valor crítico. En estas condiciones la resistencia que ofrece el medio es debida casi exclusivamente a las fuerzas de rozamiento que se oponen al deslizamiento de unas capas de fluido sobre otras a partir de la capa límite adherida al cuerpo. La ley de Stokes se ha comprobado experimentalmente en multitud de fluidos y condiciones.

Si las gotas están cayendo verticalmente en un fluido viscoso debido a su propio peso puede calcularse su velocidad de caída o sedimentación igualando la fuerza de fricción con el peso aparente de la partícula en el fluido [21].

$$V = \frac{2a^2(\rho - \rho_0)g}{9\eta} \quad \text{Ecuación 6}$$

Donde

$V_s$ : es la velocidad de caída de las gotas (velocidad límite).

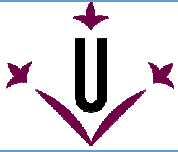
$a$  : es el radio del glóbulo.

$\rho$  y  $\rho_0$ : las densidades del betún y del agua.

$\eta$ : es la viscosidad de la emulsión.

$g$  : es la aceleración de la gravedad.

Por lo tanto, según la ley de Stokes, el diámetro medio de gota de la emisión influye directamente en la velocidad de sedimentación de la emulsión. Cuanto menor sea este tamaño, menor será la velocidad de sedimentación.



## 2. EMULSIONES CONCENTRADAS

### 2.1 Introducción

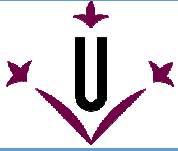
Las emulsiones bituminosas son un campo muy poco estudiado científicamente y mucho menos aún las emulsiones altamente concentradas de betún en agua. Su formulación y comportamiento es todavía hoy una asignatura pendiente.

Las emulsiones se utilizan en el sector de la pavimentación, sobretodo 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].

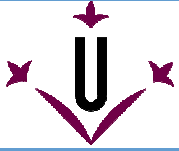
Las principales fuerzas que actuando dentro de la película líquida interfacial, contribuyen significativamente con la presión de desunión, son las fuerzas de London, Van der Waals y las fuerzas de repulsión electrostática.

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.

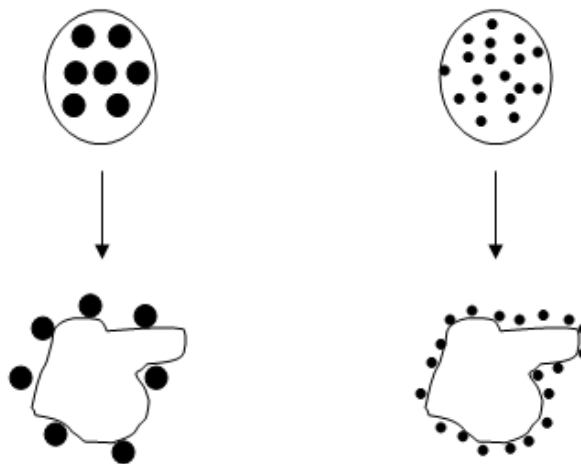
La estabilidad de una emulsión puede medirse determinando el tiempo que transcurre entre su formación y la separación completa de las fases.



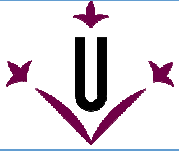
## 2.4 Aplicaciones

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 16. 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].

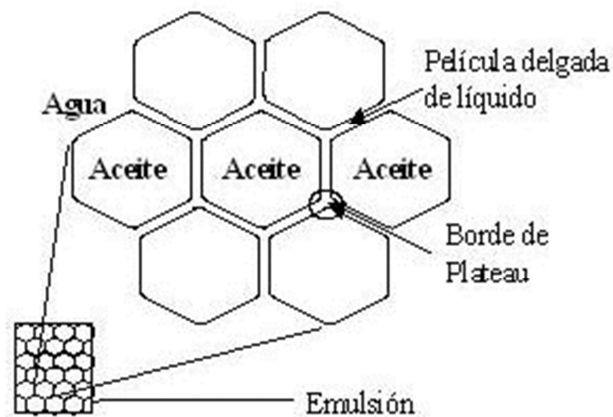


**Figura 16:** Representación esquemática de la capacidad de envuelta de una emulsión convencional (izquierda) frente a una microemulsión (derecha)



## 2.5 Estructura poliédrica

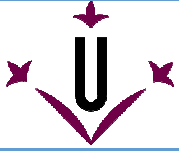
Las emulsiones altamente concentradas se caracterizan por poseer fracciones de volúmenes de fase dispersa mayores que  $\phi=0.74$ , que corresponde al máximo empaquetamiento de esferas monodispersas [15]. Por lo tanto las gotas dispersas están muy cerca unas de otras, separadas por una película muy 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 17.



**Figura 17:** Estructura poliédrica de una emulsión concentrada.

Tres películas interfaciales convergen en el borde de Plateau, como se observa en la figura, 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

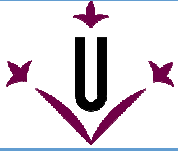
Las propiedades reológicas de las emulsiones concentradas de aceite en agua juegan un papel importante en la determinación de su idoneidad para su aplicación. En general, las emulsiones de aceite en agua presentan un comportamiento reológico típico, así, para fracciones bajas de volumen disperso, las 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 esta 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 dispersa 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.

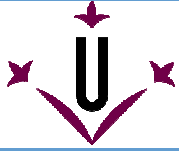
Las condiciones de fabricación relacionadas con el método HIPR se resumen a continuación:

- 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  $s^{-1}$ )
- El tiempo de obtención de la emulsión es reducido, pocos minutos.
- La emulsión preparada debe ser diluida con agua hasta conseguir la concentración deseada.

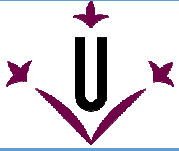
Teniendo en cuenta estos criterios de formulación se pueden conseguir emulsiones de concentraciones de betún residual comprendidas entre el 75-95% de betún, con un tamaño de gota pequeño, inferior a 2  $\mu m$ , con alta superficie específica, baja polidispersidad (distribuciones granulométricas estrechas),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

## 2. 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.

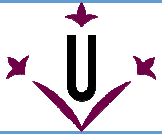


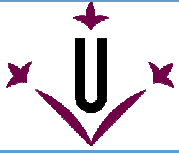
- [11] J. Amundaraín, M. Chodakowski and L. Bingwen, Characterization of Physically and Chemically Separated Athabasca, *energy&fuels*, pp. 25,5100-5112, 2011.
- [12] Derjaguin, B. Theory of Stability of Colloids and Thin Liquid Films; Plenum Consultants Bureau: New York, NY, USA, 1987; Chapter 3, pp. 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.
- [20] G. Batchelor, An Introduction to Fluid Dynamics, Vols. 1, Cambridge University Press. ISBN 0-521-66396-2, 1967.
- [21] Sandoval, C.; Caramy, J.; Salinas, J. The misleading simplicity of Stokes method for viscosity measurement. *Sociedad Brasileña de Física* 2009, 31, 4310.



## I. Introducción







## I. Introducción





---

## CAPÍTULO II: Objetivos

---





## II. Objetivos





### 2. OBJETIVOS

El principal objetivo de la presente tesis Doctoral 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.



## II. Objetivos





## II. Objetivos





## II. Objetivos

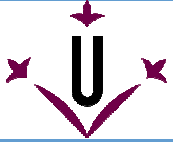


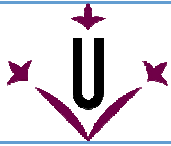


---

## CAPÍTULO III: Estructura PhD

---





Esta tesis doctoral está basada en 4 artículos, 3 de ellos publicados en Revistas indexadas en el SCI (Science Citation Index) y un artículo enviado en el momento de redacción de esta tesis.

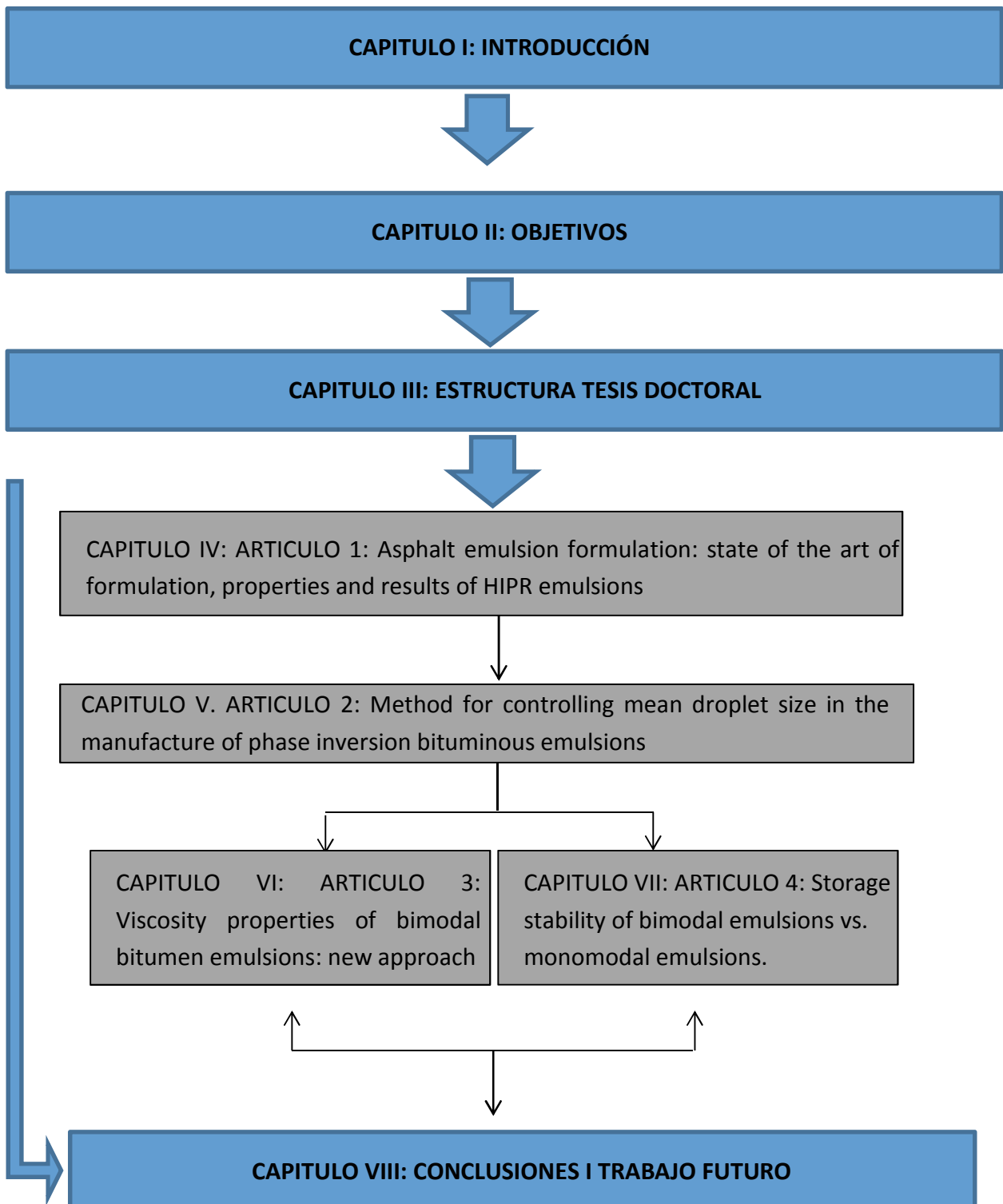
Esta tesis está incluida en el desarrollo de ligantes bituminosos para la construcción de firmes asfálticos, concretamente el desarrollo de emulsiones concentradas de betún en agua.

La revisión del estado del arte sobre los métodos de fabricación de emulsiones de betún en agua ha dado como fruto el primer artículo: *Asphalt emulsion formulation: state of the art of formulation, properties and results of HIPR emulsions*. Se ha realizado una búsqueda bibliográfica tanto de los métodos convencionales de fabricación de emulsiones como el método HIPR haciendo especial hincapié en los métodos de fabricación de emulsiones de betún en agua.

Relativo a esta búsqueda bibliográfica se ha detectado un escaso número de artículos científicos en general y muy pocos relacionados con los parámetros físico-químicos más influyentes en la formulación de emulsiones de betún en agua. 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. Esta elevada viscosidad puede llegar dar problemas de envuelta cuando las emulsiones concentradas se utilizan como ligante en mezclas asfálticas. 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*.

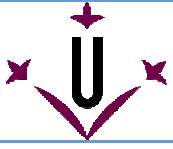






### III: Estructura PhD







---

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

- 4.1 Introducción
  - 4.2 Contribución al estado del arte
  - 4.3 Contribución del candidato
  - 4.4 Referencias
  - 4.5 Artículo científico
-



**Capítulo IV:** State of the art of  
bitumen emulsions





## 4.1 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. pat

enta 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 gotas mayores de 0,1  $\mu\text{m}$ . 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 gotas observables de un tamaño superior a 0,1  $\mu\text{m}$ . 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:

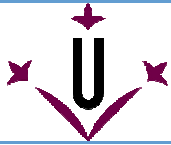
Parámetros de proceso investigados		
Parámetros	Unidades	Rango
Velocidad de rotación	$s^{-1}$	52-87
Flujo emulsión	Kg/h	90-400
Temperatura Betún	$^{\circ}C$	70-140
Temperatura fase acuosa	$^{\circ}C$	30-90
Contenido betún	Wt %	55-75
Grado Penetración Betún	1/10 mm	10/20; 160/220

**Tabla 4:** 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].



## 4.2 Contribución al estado del arte.

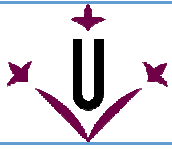
Las emulsiones de betún en agua son un campo poco estudiado hasta la fecha. El artículo presentado en este capítulo ha recopilado todos los trabajos publicados hasta la fecha relacionados con el campo de la formulación de las emulsiones de betún en agua, las emulsiones concentradas y emulsiones bimodales.

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  $\mu\text{m}$  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  $\mu\text{m}$ , estable para el almacenamiento.

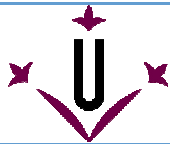
Para la fabricación de emulsiones siguiendo el método HIPR, se pueden diferenciar dos sistemas de fabricación: una fase única, donde toda la fase oleosa se introduce en la fase acuosa, o en dos fases, donde una cantidad de betún controlado se introduce parcialmente en la fabricación, seguido de toda 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 5, 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:



REFERENCIA	AÑO	CONDICIONES	RESULTADOS	LIMITACIONES
Lissant et al.	1974	Tecnología HIPR	--	No relacionado con emulsiones de betún en agua
Arosón et al.	1982	Descripción parámetros fabricación: temperatura, fase acuosa, aditivos, etc...	* Mejora método Lissant * Mejora estabilidad	No relacionado con emulsiones de betún en agua
Chirinos et al.	1997	*Betún de baja penetración * $\phi$ : 70/30 - 98/2 *Velocidad: 100-1.000 s-1 *Dos fases	*Alta polidispersidad *d(0.5): 2 - 50 $\mu$ m *[B]: 70 - 98% *Buena estabilidad almacenamiento	*Condiciones medida estabilidad? *Viscosidad emulsiones concentradas? * Tipo de betún utilizado: P,[TA]
Rivas et al.	1998	*Betún: Cerro Negro * $\phi$ : 90/10; 85/15 *[B]: 70-85% *d(0.5)l: 15-30 $\mu$ m *d(0.5)s: 5 $\mu$ m *Relación d(0.5)l/d(0.5)s: 1/5	* Formulación bimodales * Viscosidad emulsiones	*Betunes penetración inferior? *Estabilidad almacenamiento?
Gutierrez et al.	2002	*Betún: Cerro Negro *[B]: 40–85 % *[TA]: 2000 -3000 ppm *rpm: 1000-1200rpm	* $\phi$ influencia en las propiedades finales de la emulsión * [B] $\leq$ 60%; líquidos Newtonianos * [B] $\geq$ 70%; líquidos no Newtonianos.	*Betunes penetración inferior? *Estabilidad almacenamiento?
Gringás et al.	2005	*rpm: 52-87 s-1 *V <sub>fluxe</sub> : 190-400 kg/h * T: 70-140°C *P: 10/20; 160/220	* [B]: 55-75% * d(0.5) aumenta cuando rpm disminuye, la temp. emulsificación aumenta o la [TA] disminuye.	* Método HIPR utilizado? * d(0.5) no controlado * P <sub>b</sub> duro difícil emulsionar
Calderón et al.	2014	* $\eta_b$ : 1-5.000 Pa·s * 1 sola fase * [TA]: 0.5 – 5% * rpm: 250-2.500 s-1 * P <sub>atm</sub>	* [B] $\geq$ 75% * d(0.5) aumenta: rpm, $\phi$ * d(0.5) obtenida <2 $\mu$ m. * Polidispersitat < 40%	*Estabilidad almacenamiento? * $\eta$ ? * Grau P <sub>b</sub> * Condiciones de fabricación

Tabla 5: Tabla cronológica resumen de los trabajos científicos más relevantes en emulsiones bituminosas.



### 4.3 Contribución del candidato

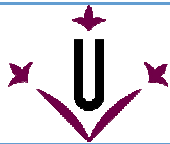
El candidato ha realizado una exhaustiva búsqueda bibliográfica sobre artículos científicos relacionados con la técnica de fabricación de emulsiones bituminosas de betún en agua, centrándose principalmente en el método HIPR, método ampliamente estudiado en esta tesis Doctoral. Los coautores han completado la búsqueda bibliográfica proponiendo artículos para su revisión.

El candidato ha realizado la revisión de los artículos, realizado un resumen y escrito el artículo científico. También ha dibujado y organizado la tabla resumen.

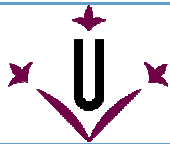
Los coautores realizaron una revisión del artículo y su traducción al inglés.

### 4.4 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.
- [14] L. Didier, H. Laetitia, U. Núria, H. Javier, P. J. Luis, W. J. Potti Juan Jose and L. Ian, "Nanoemulsions de betun y su interes para el reciclado enf rio de mezclas bituminosas.," *Carreteras*, vol. XVI Congreso Mundial de la IRF, 2010.
- [15] L., Bonakdar; J., Philip; P., Bardusco; J., Petkow; J., Potti; P., Méléard; Calderon, Leal, Rupturing of bitumen in water emulsions: experimental evidence for viscous sintering phenomena, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, pp. 176, 185-194, 2001.
- [16] Calderon E., Sadtler V., Marchal P., Choplin L., Delfosse F. and Maze M., Preparation of highly concentrated bitumen emulsions by catastrophic phase inversion: follow-up of the emulsification process, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspect*, vol. 458, pp. 25-31, 2014.
- [17] Rivas H., Bitumen in water bimodal emulsions stabilized by natural surfactants, vol. 1, pp. 1-11, 1998.



#### 4.5 Artículo científico






Construction and Building Materials  
Volume 212, 10 July 2019, Pages 19–26



Review

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

Nuria Querol <sup>a</sup>, Camila Barreneche <sup>b</sup>, Luisa F. Cabeza <sup>a</sup>,   

[Show more](#)

<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.03.301> [Get rights and content](#)

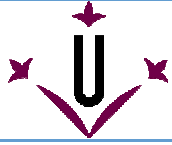
#### Highlights

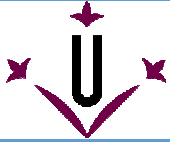
- Review the state-of-the-art of the **manufacture** of bitumen in water emulsions.
- Emphasis on the concentrated **bitumen emulsions** manufactured with the HIPR method.
- The HIPR (High Internal Phase Ratio) method has **important advantages**.
- It is possible to **obtain** concentrated emulsions, with a **volume fraction** higher than 70%.

La referencia completa del artículo es:

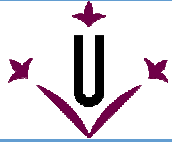
N. Querol, L.F. Cabeza; C. Barreneche. Asphalt emulsion formulation: State of the art of formulation, properties and results of HIPR emulsions . vol. 212. pp 19-26. 2019.

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0950061819307986>







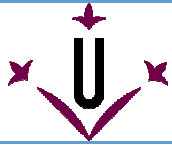




---

**CAPÍTULO V: Method for controlling mean droplet size in the manufacture of phase inversion bituminous emulsions**

- 5.1 Introducción
  - 5.2 Contribución al estado del arte.
  - 5.3 Contribución del candidato
  - 5.4 Referencias
  - 5.5 Artículo científico
-



**Capítulo V:** Method for controlling  
mean droplet size



## 5.1 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 18. 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  $\mu\text{m}$ , y distribuciones granulométricas anchas.

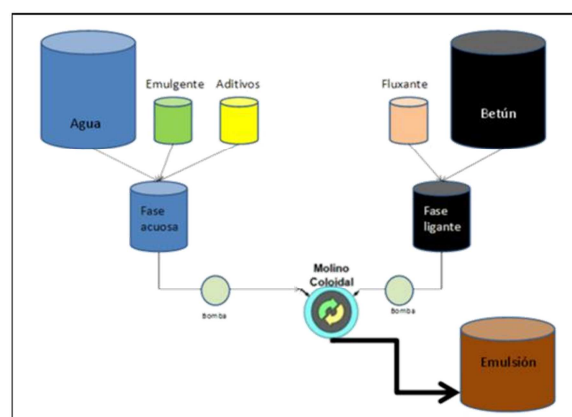
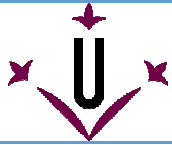


Figura 18: Esquema de fabricación emulsión con molino coloidal [4].



En concentraciones superiores al 70% wt. el sistema de molino coloidal no es efectivo ya que conlleva a 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 utilizadas de cada uno durante la fabricación, Figura 19. 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].

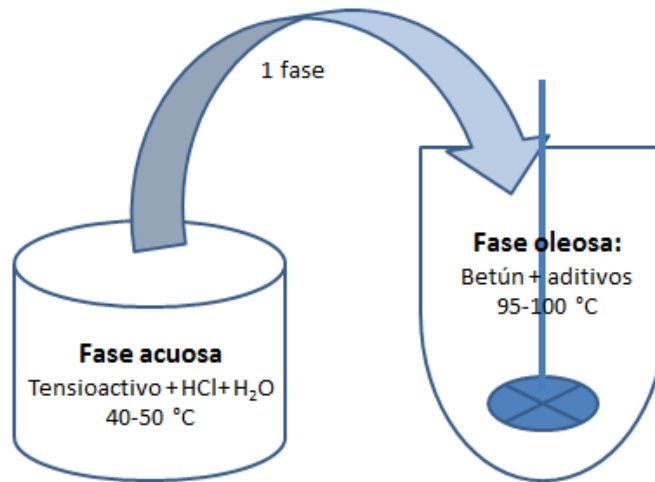


Figura 19: Representación esquemática método fabricación HIPR

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 20.

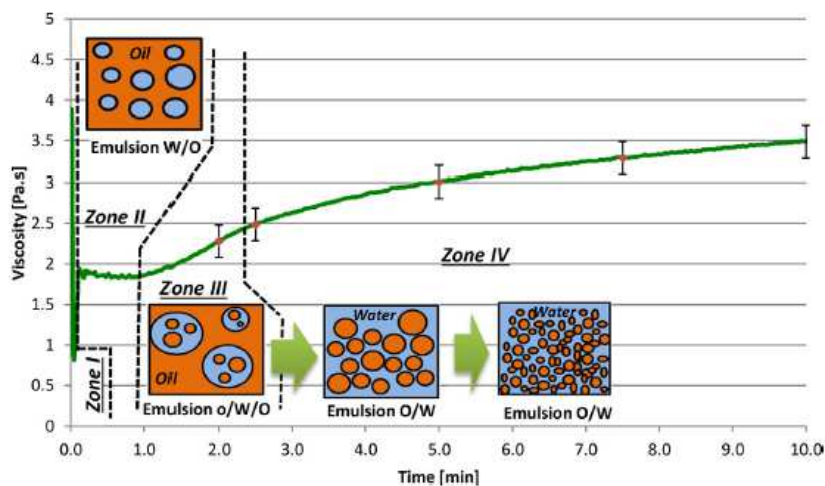
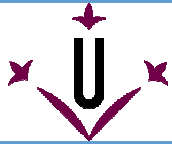


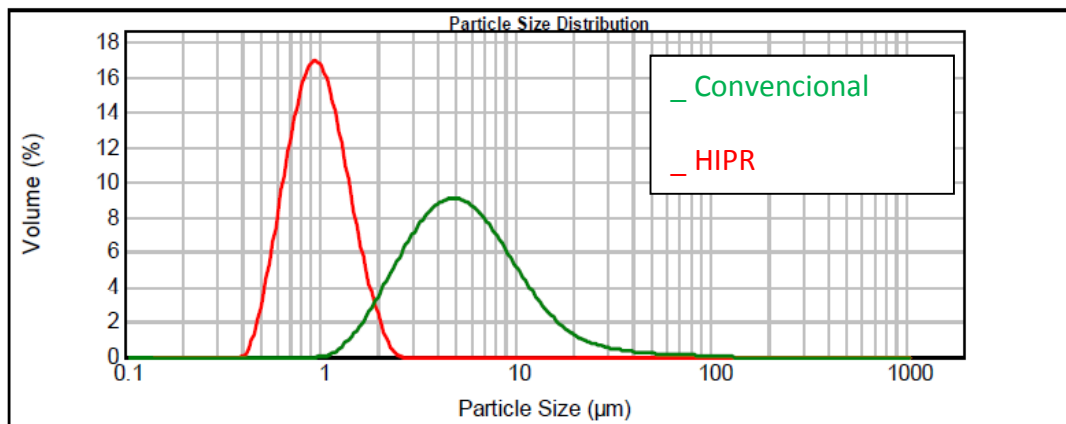
Figura 20: Descripción de la morfología de evolución en la cinética de formulación de la emulsión [5].



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  $\mu\text{m}$ , 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  $\mu\text{m}$  y distribución estrecha. Si comparamos las distribuciones granulométricas obtenidas con el método convencional o utilizando el método HIPR, Figura 21, 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 21:** Distribución granulométrica emulsión fabricada con sistema convencional vs. emulsión fabricada método HIPR [9].

## 5.2 Contribución al estado del arte

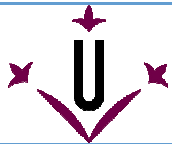
Los factores más importantes relacionados con la fabricación de emulsiones en fase inversa de betún en agua se discuten en este artículo. La distribución y el diámetro medio de gota de una emulsión depende de variables de formulación como la fracción de volumen, la concentración y tipo de tensioactivo 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 optima 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.

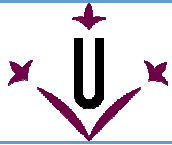
Una vez estudiados los parámetros que influyen en el proceso de fabricación de la emulsión, tales como velocidad de agitación, el tiempo de mezclado y la velocidad de cizalla, así como seleccionado el mejor tensioactivo y la concentración óptima, se estudia la influencia de la fracción de volumen utilizada 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.

### 5.3 Contribución del candidato

El candidato propuso una serie de artículos para su revisión relacionado con el sistema de fabricación en fase inversa, antes de pasar al proceso de fabricación. Esta lista fue posteriormente ampliada por los coautores.

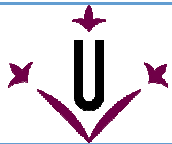
La formulación y fabricación de emulsiones bituminosas tuvo lugar en las instalaciones de SORIGUE, por lo que el candidato realizó un estudio experimental relacionado con la fabricación de diferentes emulsiones variando la velocidad de agitación, la concentración y tipo de tensioactivo, el tiempo de agitación, utilizando betunes de diferente penetración. Así pues, formuló, fabricó, y ensayó las diferentes muestras. Propuso la estructura del artículo y redactó las conclusiones.

Los coautores realizaron una revisión del artículo y su traducción al inglés.



## 5.4 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.



## 5.5 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](http://www.elsevier.com/locate/colsurfa)



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



Núria Querol<sup>a</sup>, Camila Barreneche<sup>b</sup>, Luisa F. Cabeza<sup>c,\*</sup>

<sup>a</sup> SORIGUE, Ctra. C-12 pk 162, 25600 Balaguer, Lleida, Spain

<sup>b</sup> DIOPMA, Department of Materials Science & Metallurgical Engineering, Universitat de Barcelona, Martí i Franqués 1-11, 08028 Barcelona, Spain

<sup>c</sup> GREa 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/S0927775717304405>



**Capítulo V:** Method for controlling  
mean droplet size





**Capítulo V:** Method for controlling  
mean droplet size





---

**CAPÍTULO VI: Viscosity properties of bimodal bitumen emulsions: new approach**

6.1 Introducción

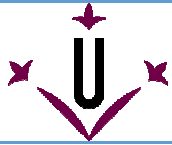
6.2 Contribución al estado del arte.

6.3 Contribución del candidato

6.4 Referencias

6.5 Artículo científico





## 6.1 Introducción

Las emulsiones concentradas y altamente concentradas se caracterizan por poseer fracciones de volúmenes de fase dispersa mayores a  $\varphi=0.74$  [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].

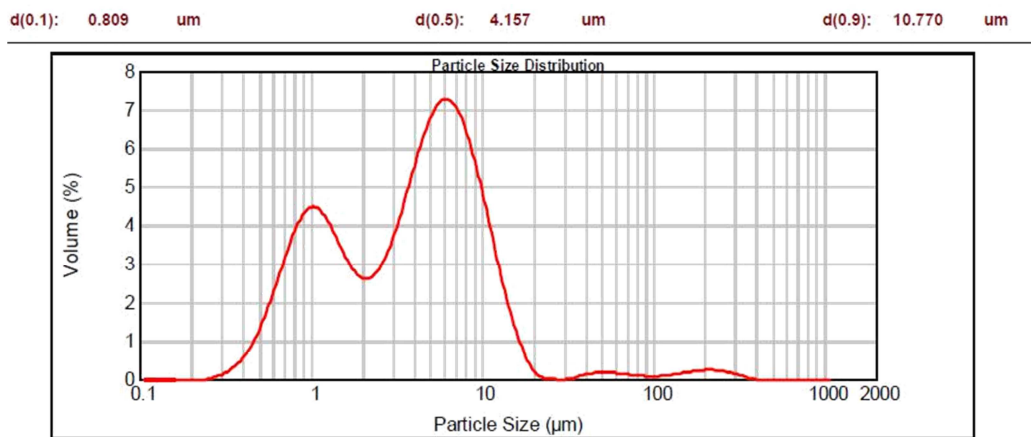
Para la utilización de emulsiones como ligantes de mezclas asfálticas, se necesita que estas tengan concentraciones elevadas de betún residual, o lo que es lo mismo, un contenido bajo en agua ya que esta puede dificultar la compactación de la mezcla asfáltica y en consecuencia obtener resultados mecánicos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

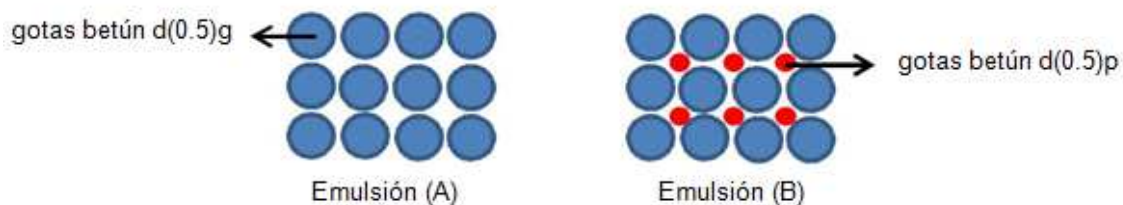


Un primer tamaño de gota pequeño,  $d(0.5)_p$ , alrededor de  $1\mu\text{m}$ , y un segundo tamaño grande,  $d(0.5)_g$ , alrededor de las  $5\mu\text{m}$ . La distribución óptima entre las dos emulsiones se encuentra en una proporción de  $1/2$ , es decir el doble de emulsión de  $d(0.5)_g$  que  $d(0.5)_p$ , Figura 22.

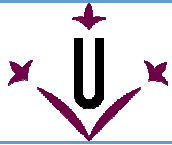


**Figura 22:** Ejemplo de distribución emulsión bimodal

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 23. 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 23:** Representación esquemática emulsión monomodal (A) y bimodal (B) [3]



## 6.2 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 inversion 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 24 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.

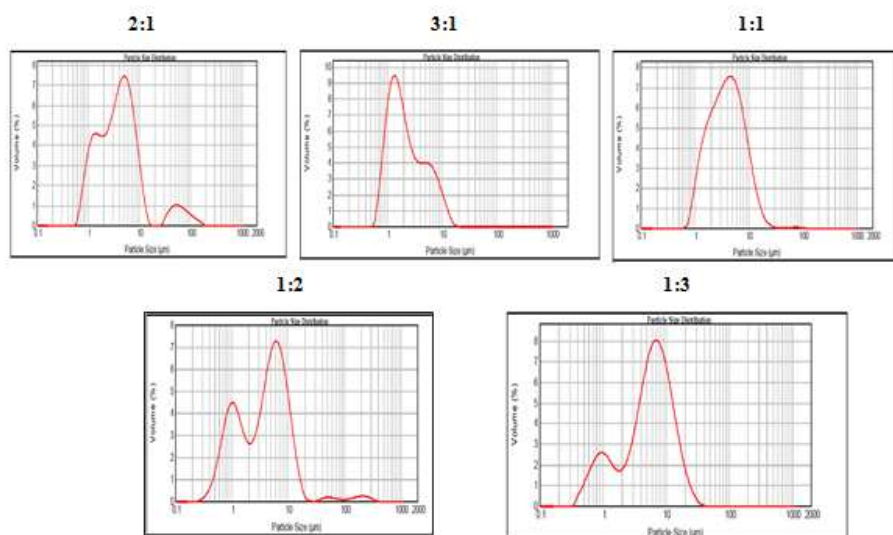
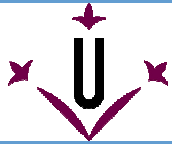


Figura 24: Distribución granulométrica de una emulsión bimodal



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.

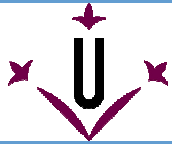
### 6.3 Contribución del candidato

El candidato propuso una serie de artículos para su revisión relacionados con la reología de emulsiones de betún en agua. Preparo las diferentes emulsiones en el laboratorio de SORIGUE, realizo las diferentes mezclas de las emulsiones, realizo la medida del tamaño medio de gota y midió la viscosidad de las emulsiones obtenidas.

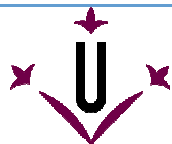
El análisis de los resultados obtenidos también formó parte del trabajo realizado por el candidato, quien también propuso la estructura del artículo, escribió y redactó las conclusiones. Los coautores realizaron una revisión del artículo, mejoraron las tablas y figuras y tradujeron el artículo al inglés.

### 6.4 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 Cientifica 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.



## 6.5 Artículo científico

# Viscosity properties of bimodal bitumen emulsions: new approach

**N. Querol<sup>1</sup>, C. Barreneche<sup>2,3</sup> and L.F. Cabeza<sup>2\*</sup>**

<sup>1</sup>SORIGUE. Crta. C-12 pk 162 25600-Balaguer, Lleida, Spain

<sup>2</sup>GREIA Innovació Concurrent, Universitat de Lleida, Edifici CREA, Pere de Cabrera s/n, 25001, Lleida, Spain

<sup>3</sup>DIOPMA 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*

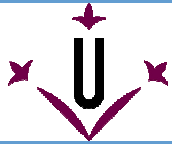
*Propietats de viscositat d'emulsions bimodals de betum: nova aproximació*

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>







---

## **CAPÍTULO VII: Storage stability of bimodal emulsions vs monomodal emulsions**

7.1 Introducción

7.2 Contribución al estado del arte.

7.3 Contribución del candidato

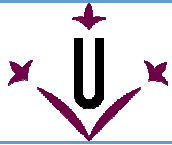
7.4 Referencias

7.5 Artículo científico

---







## 7.1 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 interaccionan 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 gotas

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:

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

donde,

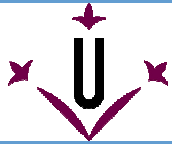
K: coeficiente de las especies disueltas en fase acuosa

a: radio crítico de la gota

T: temperatura absoluta en tensión superficial

$n_0$ : volumen molar de las especies

h: distancia entre glóbulos

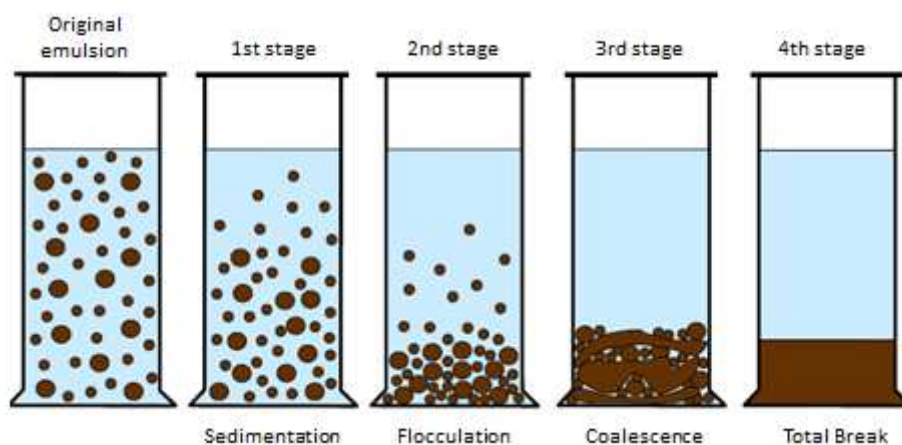


Por lo tanto la energía entre glóbulos vendrá dada por ecuación:

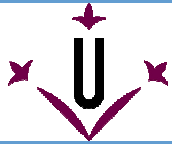
$$V_{tot(h)} = VR(h) + VA(h) \quad \text{Ecuación 9}$$

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 25 [3].



**Figura 25:** 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

$\rho$  densidad del betún

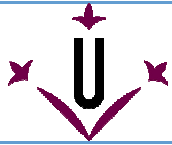
$\rho_0$  densidad del agua

$\eta$  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.

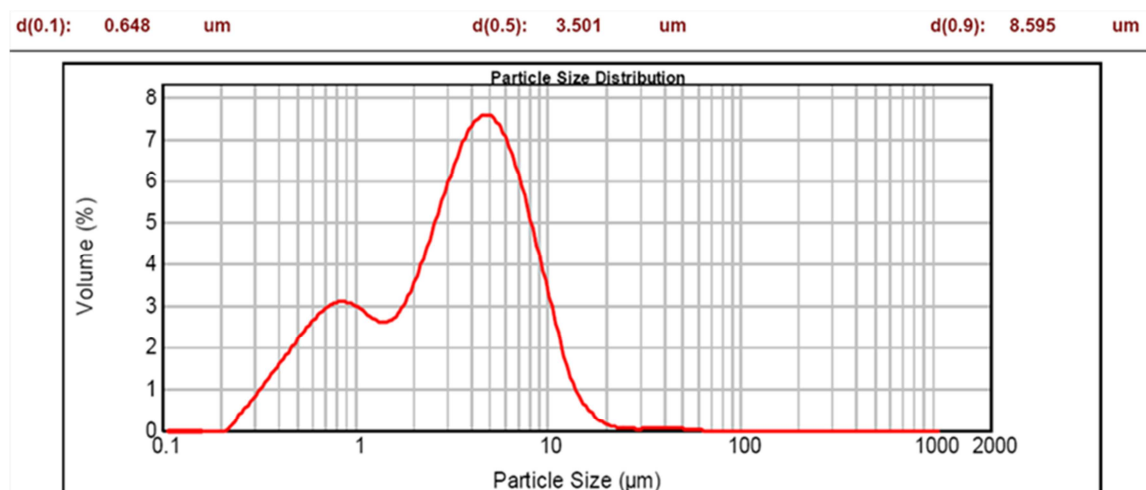


## 7.2 Contribución al estado del arte.

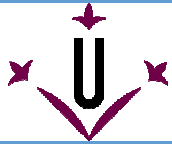
La contribución más importante al estado del arte es la posibilidad de haber formulado y fabricado diferentes emulsiones bimodales suficientemente estables para poder medir su estabilidad en el tiempo y su viscosidad. Además cabe destacar que para la fabricación de estas emulsiones bimodales se ha utilizado 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 26.



**Figura 26:** 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 27. 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.

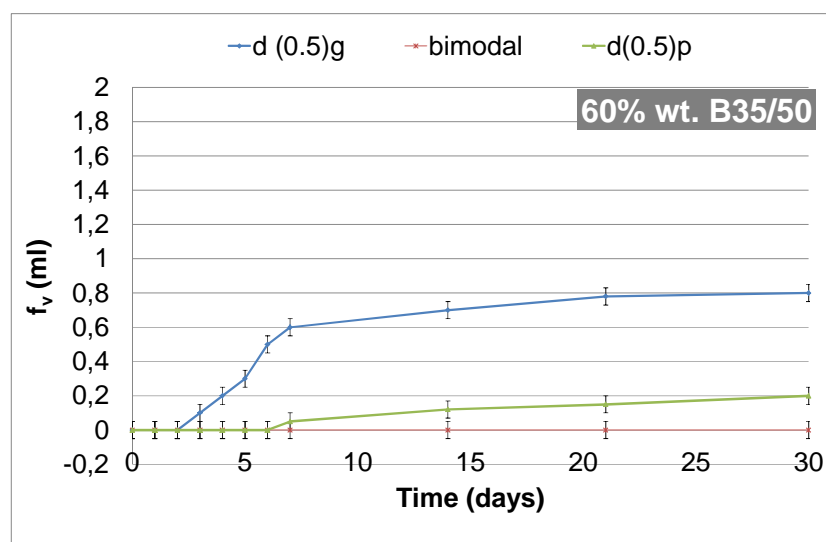


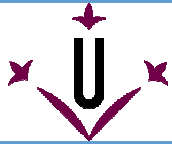
Figura 27: Curva de sedimentación emulsión 60% B35/50

### 7.3 Contribución del candidato

La formulación y fabricación de emulsiones bituminosas tuvo lugar en las instalaciones de SORIGUE, por lo que el candidato realizó las diferentes fabricaciones de las emulsiones, preparó las probetas de sedimentación, y realizó las diferentes lecturas a lo largo de los 30 días.

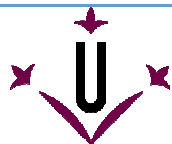
El candidato también redactó el artículo y las conclusiones.

Los coautores realizaron una revisión del artículo y su traducción al inglés.



## 7.4 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.



## 7.5 Artículo científico



Article

### Storage Stability of Bimodal Emulsions vs. Monomodal Emulsions

Nuria Querol <sup>1</sup>, Camila Barreneche <sup>2</sup> and Luisa F. Cabeza <sup>3,\*</sup>

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

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

<sup>3</sup> 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:

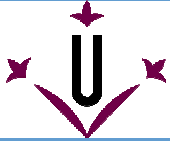
N. Querol; L.F. Cabeza; C. Barreneche. Storage stability of bimodal emulsions vs. monomodal emulsions. Applied Science. 2017, 7(12), 1267.

<http://dx.doi.org/10.3390/app7121267>











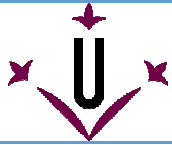
---

## **CAPÍTULO VIII: Conclusiones y trabajo futuro**

8.1 Conclusiones

8.2 Trabajo futuro

---



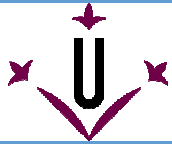
## 8.1 Conclusiones que se aportan

El principal objetivo de la presente tesis Doctoral era estudiar el diseño y la formulación de emulsiones de betún en agua 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 de las emulsiones de betún en agua, desarrollado en esta tesis, se han hallado muy pocas publicaciones.

Uno de los principales trabajos desarrollados en esta tesis doctoral ha sido 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:

- La formulación de emulsiones concentradas de tamaño de gota controlado es posible 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 cambiando los parámetros de la 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.



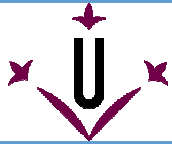
- La estabilidad de las emulsiones se ve afectada notablemente por el tipo y concentración de tensioactivo, ya que los factores pueden modificar la presión de desunión y la estabilidad de la película líquida interfacial.

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:

- Las emulsiones bimodales se caracterizan por tener dos tamaños y distribuciones de gotas diferentes y controladas. La formación de una nueva emulsión de tamaño de gota controlada fue posible utilizando el método HIPR.

La mejor formulación de emulsión bimodal, entendida como aquella que presenta una viscosidad más baja se alcanza cuando el tamaño de gota grande se mezcla con el tamaño de gota pequeño en una proporción de (1: 2), como resultado de la combinación de emulsiones de tamaño de gota controlado de 1 $\mu$ m y de 5 $\mu$ m.

- 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. La estabilidad de almacenamiento de las emulsiones bimodales es mucho más alta que sus contrapartes monomodales, a pesar de que tienen una viscosidad menor que estas.

Finalmente se puede añadir que las emulsiones concentradas son excelentes ligantes para la formulación de mezclas asfálticas templadas pues al tratarse de emulsiones que tienen muy poco agua esta se elimina casi en su totalidad durante el proceso de fabricación. Una mezcla templada fabricada a partir de emulsión bituminosa significa una reducción total de emisiones de GEI de casi el 17 % respecto una mezcla en caliente convencional.

### 8.2 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, termoadherentes, 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  $10\mu\text{m}$  con un B15/25 y una emulsión de tamaño medio de gota de  $1\mu\text{m}$  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.





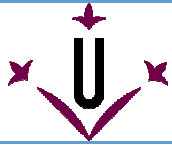


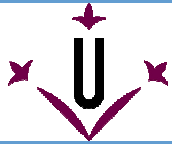


---

**Anexo: Participación en Congresos y conferencias**

---





## Participación en congresos y conferencias

- Núria Querol. Crumb Rubber Emulsions. V Congreso Mundial de emulsiones. Lyon, 12,14 Octubre 2010. Presentación oral.
- Emely Marty, Nuria Querol. Primera emulsión modificada con polvo de neumático fuera de uso. XVI Congreso Ibero Latinoamericano del Asfalto, CILA. Rio de Janeiro. Brasil. 20-25 Noviembre 2011. Presentación Poster.
- Emely Marty, Nuria Querol. C75B4. Emulsiones concentradas de betún. VII Jornada Nacional de ASEFMA. Madrid, 24 mayo 2012. Presentación Oral.
- Núria Querol. Crumb rubber modified bituminous emulsions / CRE emulsions. 5th Asphalt Rubber Conference. Munich, 23-26 Octubre 2012. Presentación Oral.
- Núria Querol. Emulsiones Viscoelásticas. VIII Jornada Nacional Asefma. Madrid, 11 Junio 2013. Participación escrito.
- María del Mar Colás Victoria, Nuria Querol, Nuria Uguet. Innovaciones en el campo de las emulsiones bituminosas. XVIII Congreso Ibero Latinoamericano del asfalto, CILA. 16 noviembre 2015. Presentación de poster.
- Julio del Pozo Velasco, Jordi Albareda Sambola, Núria Querol Solà. El reciclado en frio con emulsión en la conservación de carreteras. Congreso Multisectorial de la Carretera. Valladolid 11,12 Mayo 2015. Participación escrita.
- Guillermo Jimenez, Maria Villagra, Núria Querol. Reciclado en frio in situ con emulsión A-220; Almunia de doña Godina-Cariñena. Zaragoza, 26,27 abril de 2017. Presentación Oral

