



Formación y caracterización de emulsiones altamente concentradas de betún en agua

María Martínez Rodríguez

ADVERTIMENT. La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX (www.tdx.cat) i a través del Dipòsit Digital de la UB (diposit.ub.edu) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX ni al Dipòsit Digital de la UB. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX o al Dipòsit Digital de la UB (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

ADVERTENCIA. La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR (www.tdx.cat) y a través del Repositorio Digital de la UB (diposit.ub.edu) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR o al Repositorio Digital de la UB. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR o al Repositorio Digital de la UB (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

WARNING. On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX (www.tdx.cat) service and by the UB Digital Repository (diposit.ub.edu) has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized nor its spreading and availability from a site foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository is not authorized (framing). Those rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.



Universitat de Barcelona
Facultat de Química



Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Instituto de Química Avanzada de Catalunya
Departamente de Nanotecnología Química y Biomolecular

FORMACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE EMULSIONES ALTAMENTE CONCENTRADAS DE BETÚN EN AGUA

María Martínez Rodríguez

Tesis dirigida por el Dr. Jordi Esquena Moret
Científico titular del Consejo Superior de Investigaciones
Científicas (CSIC)

Tutora: Dra. Carmen González Azón
Profesora titular de la Universitat de Barcelona

Programa de doctorado de Ciencia y Tecnología de Materiales

A mi familia
A mis hermanos y primos
que han asfaltado calles con sus propias manos

Agradecimientos

El mayor defecto de un sólido está en la superficie,
sin embargo, para nosotros es su mayor virtud.

La primera vez que el Dr. Jordi Esquena y la Dra. Conxita Solans me hablaron del betún de la carretera pensé en el alquitrán, como la gran mayoría de personas a las que les he explicado mi proyecto de tesis. Me aclararon que el alquitrán es el residuo del carbón y el betún el residuo del petróleo. Las primeras carreteras posiblemente se prepararon con alquitrán, que por cierto, es cancerígeno. De modo que el lenguaje popular no cambió la costumbre de llamar alquitrán a eso negro que ponen en las carreteras. El término betún se dejó para el betún de los zapatos.

De modo que, en quién primero pensé cuando me dijeron que iba a trabajar con esa cosa negra de la carretera fue en Williams Henry Perkin, él si que trabajó con alquitrán, pero esa es otra historia.

Cuando me explicaron que era para la construcción de carreteras, ahí ya sí que me situé bien y pensé en mis hermanos y primos que han trabajado asfaltando carreteras. Así que acepté este proyecto con la ilusión de poder llegar a casa y poder explicar a mi familia a que me iba a dedicar los próximos años. Doy las gracias al Dr. Jordi Esquena y a la Dra. Conxita Solans por ofrecerme este proyecto. Sé lo duro que es trabajar asfaltando calles, he visto a mis hermanos sufrir las consecuencias de un trabajo tan duro. Acepté este proyecto con la ilusión de poner mi granito de arena para que el trabajo de asfaltar calles no fuera tan duro. Me imagino a mis primos, en Almería, en pleno verano asfaltando aquel desierto y pienso que al menos he intentado ayudar un poco a estos trabajadores. Así que doy las gracias a mis hermanos, Sebas y Javi, por animarme a aceptar este proyecto, y a mis primos por alegrarse cuando les expliqué de que iba mi tesis. A mis padres, no podrían sentirse más orgullosos de mí, aunque no hubiera llegado al final. A mis hermanas Loli y Vanessa, que siempre supieron que llegaría al final a pesar de las complicaciones del camino, al fin y al cabo, el camino ha sido una carretera y las carreteras tienen baches y piedras. A mi cuñado Juan, que también supo siempre que hiciera lo que hiciera lo haría bien. A mi sobrino Marc y mis sobrinas Saray, Sheila y Suyay, ellos

siempre han escuchado mis rollos científicos con el humor típico de la infancia y la adolescencia.

Quiero dar las gracias a mis compañeros de laboratorio, primero a Jon, que fue quién empezó todo esto del betún y me enseñó a moverme por el laboratorio los primeros meses, gracias por ser un buen compañero de laboratorio, un buen compañero de piso y un buen amigo. A mi hermanito Alex, él siempre me escuchó, me ayudó, me apoyó en todo. Gracias por tus correcciones, por tus consejos, por formar parte de mi vida, por los cursos de doctorado en Sevilla, los congresos en Granada y Almería, las tapas en Hospi, por las largas horas que hemos pasado juntos en el laboratorio. Siempre quise tener un hermanito más pequeño que yo y ese habrías sido tú. A Manroshan, hemos pasado muchas horas trabajando juntos, hablando de ciencia, de la vida, animándonos mutuamente, gracias por tu filosofía de vida, te echo de menos Manro.

Gracias a Susana, a Silvia y a su madre Lola, son una gran familia, es un orgullo haber podido conocerlas. Gracias a Jonathan, Baltazar, María Valdepera y a Ricardo. Ricardo siempre estuvo dispuesto a discutir conmigo de ciencia, él desde su punto de vista de físico y yo desde mi punto de vista de química. Gracias por ayudarme con toda la parte de IR y de tensión superficial, sin tí esta tesis no sería lo mismo. Gracias también por traer al laboratorio a Miquel, Juan y Cristina, más físicos con los que discutir. A Miquel gracias por tu ayuda con el LATEX, estas cosas se os da mejor a los físicos, hay que reconocerlo. Gracias también por las charlas sobre divulgación científica. Siguiendo la lista de los físicos de mi vida, Ferran y Josep, los conocí hace muchos años, durante la carrera, pero el destino quiso que Ferrán viniera a trabajar con nosotros y formara parte indispensable de mi vida en el CSIC. Gracias Ferran por escucharme y animarme. Gracias Josep por animarme a hacer el doctorado.

Como no agradecer a los compañeros de los otros laboratorios, María Homs, Neus, Cristina, Aurora, Elena, Isabel, Txell, Javi, Adaris, Rolland y Mari Carmen. Gracias Carolina, ya sabes que te echo de menos. Gracias a Bet, una de mis primeras amigas en la universidad, fue una gran sorpresa saber que también trabajaba aquí, gracias por tus consejos en los primeros momento y por esta amistad que cumple ya 15 años. Gracias a Jeremie por su buen sentido del humor y las conversaciones tan interesantes en la comida. Gracias a Rodri, por tus notitas en mi mesa, por tirarme de la trenza cariñosamente, y por tus debates científicos a la hora de la comida, junto con Ferrán se vuelve todo una locura. Gracias a Maggie, gran amante de los gatos, como yo, gracias por los días en Monterrey, por animarme a seguir y a trabajar duro, tú nunca te cansas de trabajar duro, eres un gran ejemplo.

Gracias a Jordi Nolla, por toda la etapa que pasamos junto a Alberto con la

documentación para la auditoría, y gracias por todos los buenos consejos. Gracias a Laura que continuó el trabajo de Jordi Nolla con mucha profesionalidad, y gracias por escucharme siempre, gracias por tu paciencia y por animarme.

Gracias a Montse Sindreu, por lo momentos que hemos pasado trabajando juntas y las risas mientras mediamos en el Mastersizer. Gracias a Núria Azemar, fue un golpe muy duro perderla de repente, a veces pienso esto seguro lo sabrá Núria y me cuesta recordar que no volverá.

Gracias a los que vinieron de pasada pero se quedaron para siempre, a Lulú, mi gran amiga Lulú, es la persona en que más se puede confiar, ella y su familia son unas personas extraordinarias, me cuidaron como si fuera su hija, por eso no puedo evitar llamarles mi familia mexicana. Gracias a Marisol, Lupita, Gotham, Malgorzata, Elwira y el Dr. Martín. Gracias al Dr. Frutixxa, a Hernán, solo estuvo cinco semanas pero siempre hemos seguido en contacto, siempre me ha animado a seguir y a seguir y a trabajar y trabajar. Gracias a Noraini, por ser mi amiga y compartir tan buenos momentos juntas, Granada fue un viaje increíble.

Gracias a los compañeros de pasillo, Jordi Morros, Neus Lozano, Aurora, Marta, Ramón Pons, con su peculiar sentido del humor, Imma, Aurora Pinazo, a Lourdes Pérez, Rosa María Infante, Gelen y Merce, todos ellos dan vida a nuestro querido pasillo.

Gracias a Luisa Codech, Meritxell, Clara, Cristina y Laia, compañera de pasillo y compañeras de laboratorio de mi hermana Vanessa, gracias por ayudarla a sentirse bien en el CSIC y por animarme siempre con la tesis.

Gracias a Josep Carilla, Amelia, Rocío y Núria por la ayuda con el análisis térmico, creo que nadie les llevó nunca muestras tan negras y que ensuciaran tanto.

Gracias a Jaume Caellas, por todos los espectros de Rayos X y por todas las explicaciones teóricas del equipo y los truquillos de la preparación de muestras, he aprendido mucho contigo, ha sido muy gratificante.

Gracias a Lúdia, que siempre dice Terrassa *bona raça*, siempre estás alegre y sonriente. Gracias a Josefina Estremera, por ser tan cariñosa y querer siempre leer mis textos de narrativa y animarme a escribir. Gracias a Amalia, ella también siempre me animó a escribir y a seguir adelante. Gracias a las Isabeles, a Isabel Muñoz e Isabel Yuste, siempre con sus enormes sonrisas. Gracias Isabel Yuste por cuidar y enseñar tan bien a mi hermana Vanessa.

Gracias a Teresa García por acogernos en tu laboratorio cuando el nuestro estuvo en obras, y gracias a Isabel Ribosa por hacer la estancia tan agradable. Gracias a Francesc Comelles por sus consejos sobre reología y tensión superficial.

Gracias a Toni, a Rosi, a Pablo Pulido, a Giorgio, a Nicola, a Marina y

Alberto, ahí vamos, seguimos para adelante, para atrás solo para coger carrerilla. Gracias Alberto por estar ahí en los buenos y malos momentos, por creer siempre que podría hacerlo.

Gracias a Isabel, que siempre me ha dado consejos para limpiar el betún, que me hizo delantales, con dibujos de gatitos, para no ensuciar tanto las batas de laboratorio, que siempre me trajo cajitas de porexpan para que tirara las sucias de betún, que me animó siempre a trabajar, compartió conmigo historias de gatos, de cuadros, de la vida, gracias por tu risa alegre. Gracias también a Núria, por saludarme cada mañana con tanta alegría, es una ilusión encontrarte por el pasillo. Gracias a los JP's, a Jordi y Paco, siempre tan divertidos y siempre dispuesto a ayudarme y a hacer reír con sus bromas.

Gracias a José Guadalupe y a César, compañeros de los cursos de doctorado, gracias por los viajes juntos y los buenos momentos, esos que nunca se olvidan.

Gracias a mis jefas en la época de la biblioteca de Física y Química, gracias a Isabel, a Teresa y sobre todo a Anna Gomar, tú siempre afirmastes que podría con todo.

Gracias a Ela, me alegro mucho que hayas podido repetir tu estancia con nosotros en estos días que voy a presentar la tesis. Gracias por los ánimos y los buenos ratos trabajando con la Milagritos, creo que es el único equipo que tiene nombre propio y ni siquiera se lo puse yo, pero no puedo evitar llamarlo así.

Gracias a Javi el asturiano, por ser mi compañero de conferencias de divulgación científica. Que lástima que a tí siempre te tocaron las malas, te prometo que he ido a conferencias muy buenas, solo que a tí te tocaron las malas, pero ya sabes, siempre se aprende algo, aunque el conferenciante no sea bueno, siempre se aprende algo que te lleva a un nuevo lugar. Gracias por escucharme todo este tiempo, por estar ahí en todos los momentos malos y por tus consejos.

Raúl, muchas gracias por acordarte de mi, por llamarme mmr, por invitarme a excursiones, vacaciones, *calçotadas* y presentarme a todos tus amigos, gracias por Edurne y Fito, sois una gente muy maja. Gracias por cada comida que hemos pasado juntos, por las conversaciones sobre cine, me encanta tus criticas de cine, sólo un buen cinéfilo es capaz de hacer esos comentarios. Gracias por estar aquí en esta etapa.

Gracias a mis amigas italianas, María Luisa y Ramona, siempre me habéis dado mucho cariño y buenas consejos. Gracias Ramona por encontrarme y por volver a reencontrarme con Alexis, sois una pareja genial y os deseo lo mejor del mundo. Gracias a Aimee, Raimón, Leticia y a Ana, gracias por todas las tardes de *teino*, por todos los NAP's, los Ciccio times, por todas las risas, habéis hecho que me sintiera una más de vuestro laboratorio. Gracias a Eunice, por las tardes que hemos compartido, por esa risa tan característica y por ser siempre

tan positiva. Gracias a Sergi, siempre a dispuesta a ayudar con los problemas informáticos.

Gracias a mis amigas de la uni, a Núria Martín, Miriam, Núria Omeñaca, Eva, a Agnès, por vuestra comprensión y vuestros ánimos. Gracias Mari, siempre has estado ahí, siempre me has dado buenos consejos y siempre has sido para mí un ejemplo a seguir.

Gracias a Sheila, por todos los buenos consejos, por traerme todos los días agua a la biblioteca, por los caramelos, los bombones, las notitas en mi mesa, por tus palabras amables y por escucharme siempre que lo he necesitado, por decirme que disfrutara lo máximo de estos momentos.

Y por último, agradecer al Dr. Alessandro Patti, el italiano más andaluz que he conocido en mi vida, gracias por leer la primera versión de mi tesis, por decirme que una tesis es una novela, con otro registro, pero al fin y al cabo una novela. Gracias por decirme que intentara poner la pasión con la que explico las cosas, seguramente no lo he conseguido, pero al menos lo he intentado.

Índice general

1. Introducción	1
1.1. Tensioactivos	3
1.1.1. Generalidades	3
1.1.2. Propiedades de los tensioactivos	4
1.1.3. Comportamiento fásico y propiedades de autoagregación de sistemas tensioactivos	9
1.1.4. Caracterización y propiedades de los cristales líquidos líotropos	13
1.2. Emulsiones	18
1.2.1. Características generales de las emulsiones	18
1.2.2. Formación de emulsiones	21
1.2.3. Formación de emulsiones altamente concentradas	27
1.2.4. Estabilidad de emulsiones	31
1.2.5. Aplicaciones	44
1.3. Betún	46
1.3.1. Composición química	47
1.3.2. Propiedades Físicas	49
1.3.3. Tipos de betunes	50
1.3.4. Aplicaciones	51
1.3.5. Emulsiones bituminosas	54
1.3.6. Propiedades reológicas de las emulsiones bituminosas	56
2. Objetivos	59
3. Experimental	65
3.1. Materiales	67
3.1.1. Betunes	67

3.1.2.	Tensioactivos	67
3.1.3.	Otros materiales	69
3.2.	Equipos Experimentales y Métodos	69
3.2.1.	Análisis Térmico	69
3.2.2.	Dispersión de Rayos X	73
3.2.3.	Diagramas de Fases	77
3.2.4.	Difracción de luz láser	78
3.2.5.	Espectroscopía Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)	80
3.2.6.	Determinación de la movilidad electroforética	82
3.2.7.	Formación de emulsiones bituminosas concentradas y altamente concentradas	84
3.2.8.	Microscopía óptica	88
3.2.9.	Tensiometría	88
3.2.10.	Sistemas de homogenización	94
3.2.11.	Reología del betún y de emulsiones bituminosas	96
4.	Resultados y Discusión	101
4.1.	Propiedades químicas y naturaleza coloidal de los betunes	103
4.1.1.	Naturaleza química	103
4.1.2.	Tensioactivos endógenos presentes en los betunes	114
4.1.3.	Propiedades superficiales de los betunes	117
4.1.4.	Autoagregación en el seno de los betunes y estudio de su nanoestructura	118
4.2.	Estudio del comportamiento fásico y selección de los sistemas tensioactivos	137
4.2.1.	Tensioactivos de la gama Redicote	137
4.2.2.	Tensioactivo Ampholak 7TX	143
4.2.3.	Tensioactivo Asfier 218	144
4.2.4.	Tensioactivos de la gama Telcodinac	146
4.2.5.	Tensioactivos de la gama Polyram	148
4.2.6.	Tensioactivos seleccionados	154
4.3.	Preparación y caracterización de emulsiones de betún en agua	154
4.3.1.	Propiedades electrostáticas de emulsiones diluidas	155
4.3.2.	Preparación y caracterización de emulsiones concentradas y altamente concentradas	164
4.3.3.	Preparación y caracterización de emulsiones altamente concentradas con tamaño de gota controlado	170
4.3.4.	Caracterización de emulsiones preparadas a escala piloto	192

<i>Índice general</i>	XV
5. Conclusiones	199
6. Perspectivas futuras	207
7. Glosario	211
7.1. Abreviaturas	211
7.2. Símbolos en alfabeto latino	212
7.3. Símbolos en alfabeto griego	217
A. FTIR de betún y de la capa de betún formada sobre diyodo- metano	221
B. Viscosidad de emulsiones con quitosano	225
C. Publicaciones	231

Capítulo 1

Introducción

Existe un enorme océano de azar e incertidumbre entre la creación de una gran novela - o una pieza de joyería o una galleta con pedacitos de chocolate - y la presencia de grandes montones de esa novela, joya o galletas en el escaparate de miles de tiendas. Por eso los éxitos, en todos los campos son casi miembros universales de un cierto grupo, el grupo de gente que no se rinde.

Leonard Mlodinow

1.1. Tensioactivos

El presente trabajo ha consistido principalmente en la formulación de emulsiones bituminosas utilizando diferentes tensioactivos comerciales y un tensioactivo puro. Los tensioactivos son los responsables de la estabilidad de sistemas coloidales en general y de emulsiones en particular. En la siguiente introducción se explicarán conceptos básicos del campo de los tensioactivos.

1.1.1. Generalidades

Los tensioactivos son moléculas de características anfífilas (también llamadas anfipáticas). Estas moléculas presentan dos partes separadas espacialmente, una parte lipofílica y una parte lipofóbica (fig 1.1). El carácter anfífilico de las moléculas de tensioactivo se traduce en la presencia de afinidad por líquidos inmiscibles entre sí [1].

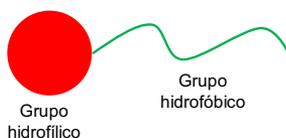


Figura 1.1: Representación esquemática de la molécula de tensioactivo.

Se clasifican en tensioactivos iónicos cuando la molécula de tensioactivo presenta carga eléctrica, catiónicos si la carga es positiva y aniónicos si es negativa; tensioactivos no iónicos cuando la molécula de tensioactivo no presenta cargas eléctricas y tensioactivos anfóteros cuando presentan tanto carga positiva como negativa en la misma molécula y pueden comportarse como aniónicos o catiónicos según el pH de la solución [2].

1.1.2. Propiedades de los tensioactivos

Las dos propiedades fundamentales que debe presentar una molécula para poder ser considerada un tensioactivo son la capacidad de adsorberse en la interfase y la capacidad de autoagregación. El hecho que una sustancia sea capaz de disminuir la tensión superficial no es suficiente para ser considerada como tensioactivo. Además, debe poseer capacidad de autoagregación formando micelas.

Las propiedades anfífilas de los tensioactivos son las responsables de la tendencia que presentan estas moléculas a adsorberse en las interfases. Tienen por lo tanto actividad superficial. La parte polar del tensioactivo queda atraída por la parte más polar de la interfase y lo mismo sucede con la cadena apolar. En el caso de la interfase aire/agua, el aire constituye la fase apolar, debido a las bajas interacciones intermoleculares, de forma que las moléculas de tensioactivo se orientan con las cadenas apolares en el aire y las cadenas polares en el agua (fig 1.2). Esta capacidad de adsorberse en la interfase produce la disminución de la tensión interfacial.

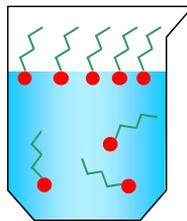


Figura 1.2: Representación esquemática de la orientación de los tensioactivos en la interfase aire-agua.

La parte polar del tensioactivo forma puentes de hidrógeno con el agua y la parte hidrófoba se agrega con otras moléculas de tensioactivo mediante interacciones de Van der Waals para evitar el contacto con las moléculas de agua.

El proceso de autoagregación en agua se produce a una concentración definida de tensioactivo, que se denomina concentración micelar crítica (CMC) y que es característica de cada tensioactivo [2]. A esta concentración, un gran número de propiedades físicas sufren un cambio, propiedades físicas como tensión superficial, Conductividad, Presión Osmótica, Dispersión de luz, etc. [2-4] de modo que puede determinarse la CMC a partir de alguno de estos cambios observados (fig 1.3).

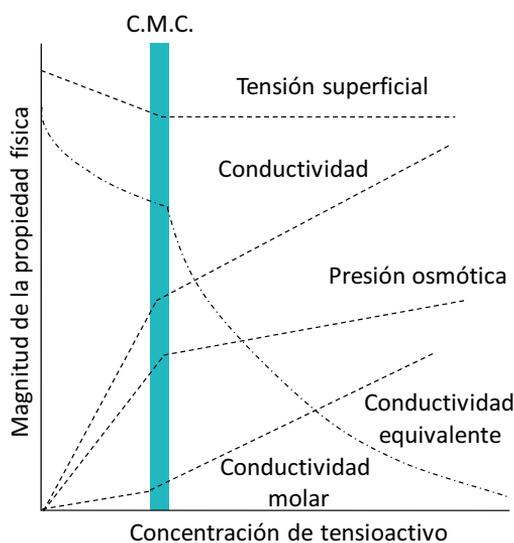


Figura 1.3: Representación esquemática de la variación de algunas propiedades físicas en función de la concentración del tensioactivo dodecilsulfato de sodio en agua [2, 4].

Cuando la concentración de tensioactivo está por debajo de la CMC, las moléculas de tensioactivo se comportan como un electrolito fuerte, pero por

encima de la CMC, se forman las micelas y su comportamiento es equivalente al de partículas en un sistema coloidal.

La presencia de tensioactivo en medio acuoso a concentraciones por debajo de la CMC provoca una disminución de la tensión superficial. Sin embargo cuando la concentración es superior, la tensión superficial se mantiene constante dado que las moléculas de tensioactivo no se acumulan en la interfase y forman agregados en el seno de la disolución. En el caso de presión osmótica, lo que se observa es un cambio de la masa molecular promedio del soluto, lo mismo que se observa en la radiación esparcida. En la CMC la conductividad de la solución disminuye dado que las micelas son más grandes y se reduce su movilidad.

Una de las técnicas más utilizadas para la determinación de la CMC es la tensiometría superficial. Para ello es necesario preparar soluciones con diferentes concentraciones de tensioactivo, medir la tensión superficial y representar la tensión superficial frente al logaritmo de la concentración de tensioactivo (fig 1.4).

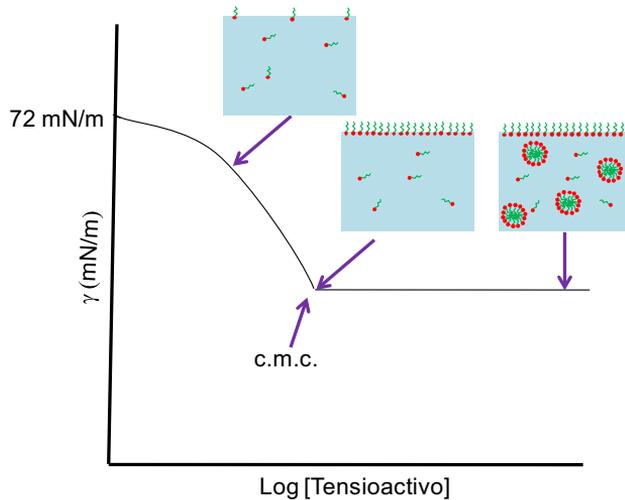


Figura 1.4: Tensión superficial en función del logaritmo de la concentración de tensioactivo en agua y representación esquemática de proceso de autoagregación.

Las moléculas anfifílicas pueden formar una variedad muy amplia de autoagregados, las posibles estructuras que pueden formar están limitadas por la necesidad que tienen los tensioactivos de mantener la parte polar y no polar en el medio adecuado. Generalmente, las moléculas de tensioactivo se organizan de forma esférica cuando la concentración es próxima a la CMC, cuando la concentración es mayor, pueden formarse micelas cilíndricas, discoidales, etc, en función del empaquetamiento del tensioactivo. La morfología de los agregados de tensioactivos en solución puede determinarse utilizando características geométricas de las moléculas. Estas características son el área superficial de la cadena polar (a), el volumen de la cadena apolar (v) y la longitud de dicha cadena (l) (fig. 1.5).

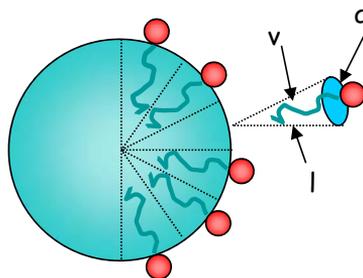


Figura 1.5: Representación esquemática del empaquetamiento de una micela esférica.

Se define el **parámetro de empaquetamiento** (P) como un parámetro adimensional [5,6] (ec 1.1):

$$P = \frac{v}{a \cdot l} \quad (1.1)$$

La curvatura de los agregados se relaciona con el parámetro de empaquetamiento. Cuando dicho parámetro de empaquetamiento es menor a 0,33, las moléculas de tensioactivo se organizan en micelas esféricas; valores comprendidos entre 0,33 y 0,5 forman micelas cilíndricas; entre 0,5 y 1 estructuras en bicapas (cristal líquido laminar) y valores superiores a 1 formarán estructuras

inversas.

Este parámetro también puede utilizarse para prever cambios en la estructura de los agregados producidos por el pH, la carga, la concentración de electrolito y la longitud de las cadenas hidrocarbonadas. Sin embargo, hay que tener en cuenta las fuerzas atractivas entre las cadenas hidrocarbonadas y las fuerzas repulsivas que existen entre las cadenas polares adyacentes. El principal inconveniente de la utilización del parámetro de empaquetamiento es que no considera las fuerzas de interacción intermoleculares. Por ello, el parámetro de empaquetamiento no permite predecir la curvatura del tensioactivo en sistemas multicomponentes.

Para predecir el tipo de emulsión que puede formar un tensioactivo se utiliza de forma cualitativa la **regla de Bancroft** [7]. Los tensioactivos de solubilidad preferente en agua formaran emulsiones del tipo aceite en agua (O/W), mientras que los tensioactivos de solubilidad preferente en aceite formaran emulsiones del tipo agua en aceite (W/O). Posteriormente a la regla de Bancroft surgió el concepto de balance hidrófilo-lipófilo o **número HLB** (N_{HLB}) (*Hydrophilic Lipophilic Balance*). Para determinar el valor de N_{HLB} de tensioactivos no iónicos etoxilados, pertenecientes a la familia de los alcoholes etoxilados, se puede utilizar la ecuación de Griffin [8] (ec 1.2):

$$N_{HLB} = \frac{H}{H + L} \cdot 20 \quad (1.2)$$

donde H y L representan las masa molecular de los grupos hidrófilo y lipófilo respectivamente. Si el valor de N_{HLB} es superior a 10, el tensioactivo posee un carácter hidrófilo, mientras que si es inferior a 10, el carácter será lipófilo. Puede utilizarse este parámetro para clasificar los tensioactivos en sus posibles aplicaciones (1.1):

Tabla 1.1: Clasificación de los tensioactivos según su número HLB y su aplicación [9]

N_{HLB}	Aplicación
3-6	Emulsión tipo W/O
7-9	Humectante
8-18	Emulsión tipo O/W
13-15	Detergente
15-18	Solubilizante

Para el cálculo del número HLB en tensioactivos iónicos puede utilizarse la ecuación de Davies [10] (ec 1.3):

$$N_{HLB} = 7 + \sum(\text{hidrofilos}) + \sum(\text{lipofilos}) \quad (1.3)$$

Se calcula el valor de N_{HLB} sumando las contribuciones hidrófilas y lipófilas del tensioactivo. Se asigna a cada grupo funcional un valor positivo, si la contribución al balance es hidrófila, y un valor negativo si la contribución es lipófila.

1.1.3. Comportamiento fásico y propiedades de autoagregación de sistemas tensioactivos

Una herramienta muy importante para el estudio del comportamiento fásico de sistemas tensioactivos es la elaboración de diagramas de fase. Estos pueden ser binarios (de dos componentes), o ternarios (de tres componentes). En los binarios se representa en el eje de coordenadas la temperatura y en el eje de abscisas un parámetro de composición, a presión constante [11]. Un ejemplo de diagrama de fases binario se muestra en la fig. 1.6 donde se presenta el comportamiento fásico del tensioactivo bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB). El comportamiento fásico del CTAB presenta un diagrama de comportamiento fásico con cinco regiones. A temperaturas inferiores a 30 °C se encuentra en estado sólido formando una suspensión con el agua. A partir de esa temperatura, a concentraciones bajas forma una fase líquida isótropa, solución micelar y al

aumentar la concentración se forman cristales líquidos hexagonal, cúbico y por último laminar.

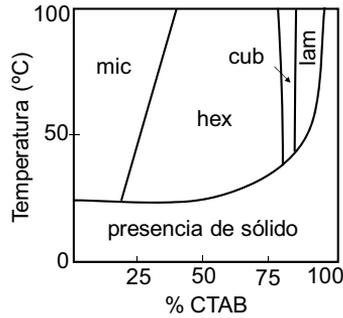


Figura 1.6: Diagrama de fases binario del sistema CTAB/agua. *mic* solución micelar, *hex* cristal líquido hexagonal, *cub* cristal líquido cúbico, *lam* cristal líquido laminar y *solid* fase sólida. Adaptado de la bibliografía [12].

El tensioactivo bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB), también denominado como bromuro de hexadeciltrimetilamonio, ha sido ampliamente utilizado y estudiado tanto en el campo de la química, síntesis de materiales [12–14], como en el campo de la genética y biología molecular [15].

Una de las características principales de los tensioactivos iónicos en solución es su curva de solubilidad o curva de Krafft. El punto de Krafft se suele definir como la temperatura de fusión del tensioactivo hidratado a una composición del 1 % en peso [16]. Cuanto mayor es la longitud de la cadena alquílica del tensioactivo mayor es su punto de Krafft y su curva de solubilidad. Asimismo, cuanto mayor es el volumen de la carga asociada al tensioactivo iónico (contraíón), mayor es también el punto de Krafft y la curva de solubilidad [16]. Por lo general, la curva de solubilidad va aumentando con la concentración de tensioactivo.

A concentraciones bajas, los tensioactivos forman soluciones moleculares, donde las moléculas se encuentran disueltas en el medio acuoso sin organización. Al aumentar la concentración, las moléculas anfifílicas se adsorben en la interfase aire-agua orientando la parte apolar de la molécula hacia el aire. Una vez saturada la interfase aire-agua, empieza la autoagregación en el seno de la solución formando micelas. Al aumentar la concentración de tensioactivo, apa-

recen las estructuras de cristal líquido.

El término cristal líquido fue utilizado por primera vez por el botánico Friedrich Reinitzer [17] y el físico Otto Lehmann [18] a finales del siglo XIX. Se define como un estado de agregación que posee propiedades tanto de líquido, presenta fluidez, como de sólido, presenta anisotropía de propiedades. Las interacciones entre las moléculas son interacciones débiles, como por ejemplo de tipo Van der Waals y de tipo $\pi - \pi$.

Los cristales líquidos se pueden clasificar según el agente que induce su estructura, como en cristales líquidos termótrpos, si es efecto de la temperatura, y liótrpos, si es efecto de la presencia de un disolvente.

Por lo tanto, se define como cristal líquido liótrpo a un material viscoso en fase condensada, que posee un orden periódico, formado por moléculas anfífilas y un disolvente como segundo componente.

Los cristales líquidos liótrpos se clasifican según la estructura de la mesofase y ésta depende de la composición, temperatura, presión y geometría de las moléculas de tensioactivo.

En la fig 1.7 se representa la mesofases liótrpas más comunes. Estas fases son la Laminar (L_α y L_β); Hexagonal (H); Cúbica Bicontinua (V que puede ser del tipo Ia3d, Pn3m o Im3m) y Cúbica Discontinua (I , del tipo Fd3m). Se llaman mesofases normales (H_I y V_I) a aquellas que la parte hidrófila de la molécula de tensioactivo se encuentra formando una interfase convexa con el agua, y mesofases reversas (H_{II} y V_{II}) a las que forman una interfase cóncava. Los agregados tensioactivos en cristales líquidos laminares poseen curvatura cero.

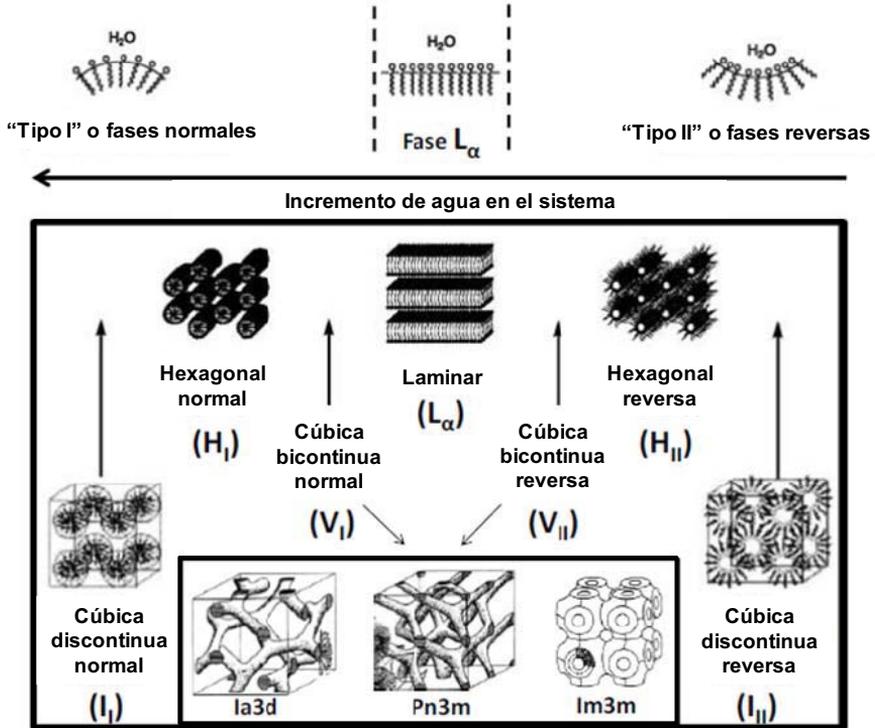


Figura 1.7: Fases más comunes presentes en los cristales líquidos liótropos [19].

Shinoda definió la temperatura a la que un tensioactivo cambia su solubilidad relativa en sistemas ternarios [20] y la denominó Temperatura HLB (T_{HLB}). Kunieda relacionó esta temperatura con el número HLB para sistemas puros. Es posible calcular la T_{HLB} para un determinado componente oleoso mediante la siguiente ec 1.4 [21]:

$$T_{HLB} = K_{oil} (N_{HLB} - N_{oil}) \quad (1.4)$$

Dónde K_{oil} es una constante que suele tomar el valor de 17 para la mayoría

de aceites, N_{oil} , es el grado de lipofilia de cada aceite y N_{HLB} , el número HLB. Ésta ecuación es válida para tensioactivos no iónicos etoxilados puros. Para mezcla de tensioactivos, como ocurre con los tensioactivos comerciales, es posible calcular la T_{HLB} siempre y cuando se conozca la fracción en peso de cada tensioactivo [21] (ec 1.5):

$$T_{HLB} = T_{HLB,1}\phi_1 + T_{HLB,2}\phi_2 \quad (1.5)$$

Dónde $T_{HLB,i}$ corresponde a la temperatura HLB del componente i y ϕ_i la fracción en peso del componente i .

1.1.4. Caracterización y propiedades de los cristales líquidos liótropos

Las técnicas más utilizada en la caracterización de cristales líquidos es la Microscopía Óptica mediante luz polarizada. Los cristales líquidos hexagonales y laminares presentan el fenómeno llamado birrefringencia o doble refracción. Cuando un rayo de luz incidente atraviesa un cristal líquido, los planos de éste giran el ángulo de polarización de la luz. Según el tipo de cristal líquido, se observan unas texturas determinadas. Estas texturas son llamadas texturas ópticas y son debidas a los defectos que poseen los cristales líquidos [16, 22, 23].

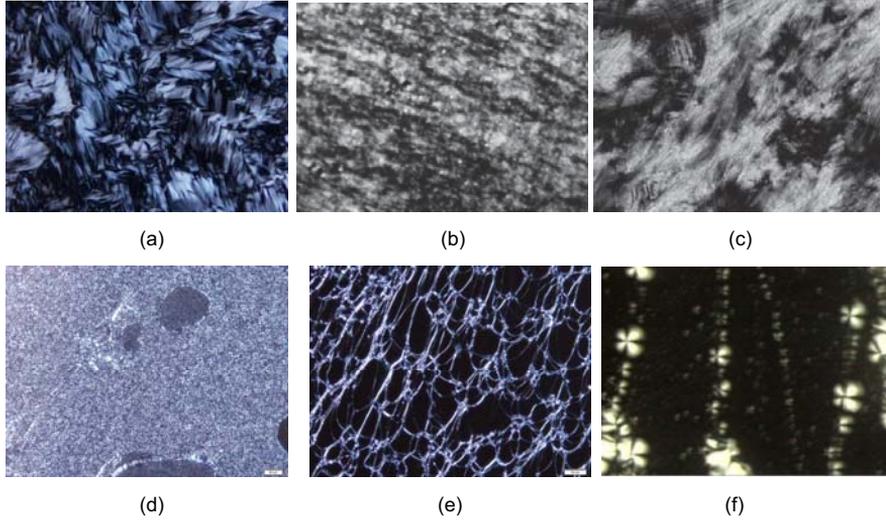


Figura 1.8: Microscopía óptica de cristal líquido hexagonal con textura óptica (a) tipo abanico, (b) textura geométrica simple [24], (c) textura no geométrica estriada [24]; cristal líquido laminar con textura (d) tipo mosaico, (e) textura tipo *oily streaks* y (f) textura con cruces de Malta [25].

La textura tipo abanico (fig 1.8a) es la más comúnmente asociada a los cristales hexagonales, sin embargo, existen otras estructuras menos comunes nombradas por Rosevear en 1954 como texturas no geométricas [24, 26, 27]. Estas texturas las clasificó en no geométricas no estriadas (fig 1.8b) y en no geométricas estriadas (fig 1.8c). Las texturas geométricas, es decir, la tipo abanico, pueden transformarse en no geométricas por deformación mecánica. Los cristales líquido laminares presentan las estructuras tipo mosaico (fig 1.8d), *oily streaks* (fig 1.8e) o cruces de malta (fig 1.8f) [16, 28]. Esta propiedad no se advierte en cristales líquidos cúbicos dado que no poseen anisotropía, manifiestan la misma estructura en los tres ejes del espacio.

Otra de las técnicas más utilizadas para caracterizar las fases de cristal líquido presentes en los sistemas tensioactivos es la dispersión de Rayos-X. Cuando la longitud de onda de la radiación emitida es del orden de la distancia entre los planos de simetría, se produce una interferencia constructiva del haz dispersado

para ciertos ángulos, que se traduce en la aparición de picos de difracción. En el caso de cristales líquidos, estos picos presentan una secuencia determinada que permite identificarlos. Por ejemplo, un cristal líquido laminar, presenta una secuencia $1 : 2 : 3$ y un cristal líquido hexagonal presenta la secuencia $1 : \sqrt{3} : 2$ (fig. 1.9) [24, 29].

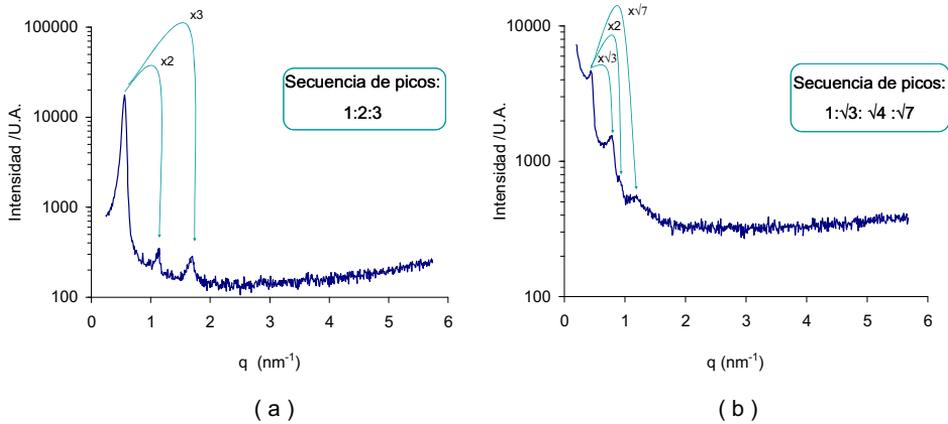


Figura 1.9: Ejemplos de espectro de difracción para a) cristal líquido laminar y b) cristal líquido hexagonal.

A partir de la secuencia de picos se obtiene la distancia entre capas o distancia de Bragg relacionando la posición de los picos con los índices de Miller. Un cristal líquido laminar presenta como índices de Miller reflexiones en los planos $(1\ 0\ 0)$, $(2\ 0\ 0)$, $(3\ 0\ 0)$ y así sucesivamente. Un cristal líquido hexagonal presenta reflexiones en los planos $(1\ 0\ 0)$, $(1\ 1\ 0)$, $(2\ 0\ 0)$, $(2\ 1\ 0)$, etc. Según el tipo de estructura cúbica los planos de reflexión pueden ser muy variados. Como ejemplo, cabe destacar las estructuras cúbicas bicontinuas tipo diamante ($Pn3m$), tipo giroide ($Ia3d$) y primitiva ($Im3m$), y la estructura cúbica discontinua tipo diamante ($Fd3m$) [30].

Para calcular la distancia entre capas puede representarse la inversa de d frente a h , para cristales líquidos laminares; frente a la raíz cuadrada de $(h^2 + hk + k^2)$, en el caso de cristales líquidos hexagonales y frente a la raíz cuadrada de $(h^2 + k^2 + l^2)$ para cristales cúbicos. La inversa de la pendiente proporciona

la distancia entre capas.

En sistemas tensioactivos, los espectros de dispersión a ángulo grande (WAXS) también proporcionan información, (d_2) corresponde a la distancia entre moléculas de tensioactivo en una misma capa (fig. 1.10).

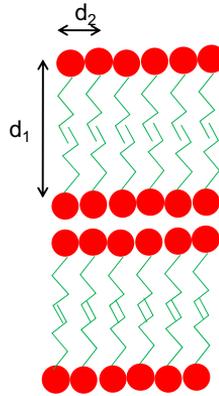


Figura 1.10: Representación esquemática de un cristal líquido laminar donde d_1 es la distancia de repetición obtenida a ángulo pequeño (SAXS) y d_2 es la distancia de repetición obtenida a ángulo grande (WAXS).

Se denominan cristales líquidos L_α a los cristales líquidos laminares cuyas moléculas se encuentran ordenadas en planos paralelos pero cuyas cadenas alquílicas presentan movilidad, es decir, en un espectro de WAXS no presenta señal. Sin embargo, los cristales líquidos L_β también son laminares y presentan la misma organización que los L_α . En este caso, las cadenas alquílicas no poseen movilidad de modo que se observa un pico en la región de WAXS. Normalmente este pico se encuentra a 0.41 nm, la distancia entre cadenas alquílicas. Esta fase L_β , también se denomina fase gel [28, 31, 32].

Otra zona de interés en los espectros a ángulo grande se encuentra entre 0.36 y 0.38 nm, distancia entre moléculas aromáticas unidas por enlace $\pi - \pi$ ($\pi - \pi$ *stacking*) [33, 34].

En los cristales líquidos hexagonales, la distancia entre capas (d) no coincide

con la distancia de repetición (a), por razones geométricas (fig. 1.11).

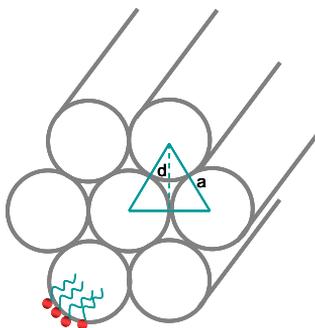


Figura 1.11: Representación esquemática de un cristal líquido hexagonal donde d corresponde a la distancia entre capas y a a la distancia de repetición.

Por trigonometría, el ángulo entre dos vectores de lado a es de 60° . La distancia de repetición (a) puede calcularse como (ec 1.6):

$$\text{sen}(60) = \frac{\sqrt{3}}{2} = \frac{d}{a} \quad (1.6)$$

Por lo tanto, la distancia de repetición se expresa como $a = 2d/\sqrt{3}$.

1.2. Emulsiones

Las emulsiones son sistemas coloidales en los que dos líquidos inmiscibles se combinan para formar un sistema macroscópicamente homogéneo pero microscópicamente heterogéneo. Son sistemas termodinámicamente inestables, aunque pueden poseer estabilidad cinética. Un sistema termodinámicamente inestable presenta una variación positiva de la energía libre de Gibbs. Dado que el término de entropía ($T\Delta S$) generalmente es pequeño, se define la variación de la energía de Gibbs, para formar una emulsión, como el producto entre la tensión superficial y la variación del área de contacto ($\Delta G = \gamma\Delta A$). Para obtener una variación de la energía libre de Gibbs negativa, la variación del área de contacto deber ser también negativa. Esto implica que un sistema bifásico tiende a disminuir el área de contacto, es decir, a separarse en dos fases. Desde ahora en adelante, cuando hablemos de estabilidad, sólo nos referiremos a estabilidad cinética.

Se llama fase continua a la fase externa y fase dispersa a la fase interna que constituyen las gotas. Para poder formar emulsiones estables es necesario un tercer componente que puede ser moléculas tensioactivas o partículas sólidas con propiedades anfífilas.

1.2.1. Características generales de las emulsiones

Las emulsiones pueden clasificarse según la naturaleza de sus fases en emulsiones agua en aceite (W/O), cuando la fase dispersa está constituida por el agua (W) y la continua por el aceite (O); o emulsiones aceite en agua (O/W) en el caso en que la fase dispersa esté constituida por el aceite (O) y la fase continua por el agua (W) [9]. Emulsiones múltiples son aquellas cuyas gotas internas, o sea, la fase dispersa, presenta en su interior gotas de otra fase, que puede ser el mismo medio que la fase continua o de carácter químico diferente. Pueden obtenerse emulsiones del tipo W/O/W o O/W/O (fig 1.12).

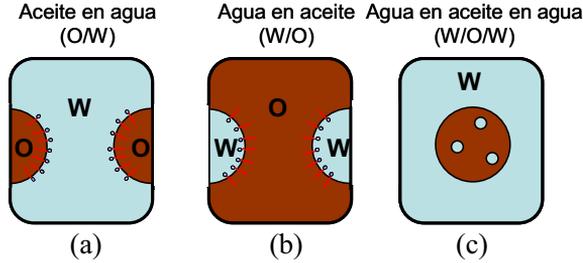


Figura 1.12: Representación esquemática de emulsiones tipo aceite en agua (O/W) (a), agua en aceite (W/O) (b) y agua en aceite en agua (W/O/W) (c).

Según el componente que estabilice las emulsiones, pueden clasificarse en emulsiones estabilizadas mediante tensioactivos y emulsiones estabilizadas mediante partículas. Las emulsiones estabilizadas mediante partículas son denominadas *pickering emulsions*. La presencia de partículas sólidas adsorbidas en la superficie de las gotas evitan el contacto de las fases y por lo tanto la coalescencia, permitiendo la obtención de dichas emulsiones [35,36].

Otra de las clasificaciones utilizadas para denominar las emulsiones es según la fracción de volumen (Φ) de la fase dispersa [37]. Si la fracción en volumen de fase dispersa es inferior a 0,2, se denominan emulsiones diluidas. Concentraciones entre 0,2 y 0,74 dan lugar a emulsiones concentradas. Altamente concentradas son las emulsiones que poseen una fracción superior a 0,74 [38–40] (ec 1.7), que corresponde al máximo empaquetamiento de esferas rígidas y monodispersas.

$$\Phi = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0,7405 \quad (1.7)$$

Esferas rígidas pueden empaquetarse con una fracción máxima de 0,74 por cuestiones geométricas. Sin embargo, las emulsiones compuestas de gotas deformables pueden tener empaquetamientos superiores a 0,74 a expensas de la deformación de las gotas (fig 1.13). Las gotas de las emulsiones altamente concentradas se deforman formando estructuras poliédricas similares a las estructuras de las espumas [41].

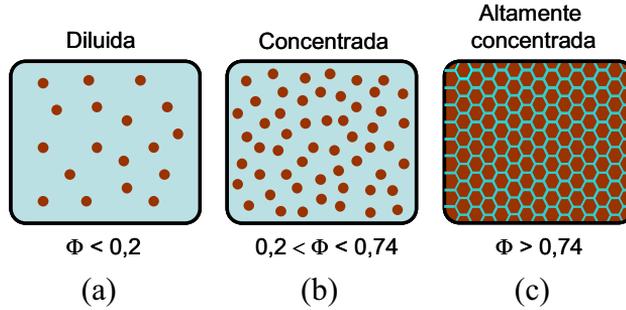


Figura 1.13: Representación esquemática de la clasificación de emulsiones según la fracción de fase dispersa (Φ), (a) emulsión diluida, (b) concentrada y (c) altamente concentrada .

Las emulsiones también pueden clasificarse según el tamaño de gota en macroemulsiones, si el tamaño es superior a $0.5 \mu m$ y en nano-emulsiones si el tamaño de gota es inferior. Mientras que las macroemulsiones suelen tener un aspecto lechoso dado que el tamaño de gota es mayor que la longitud de onda de la luz, las nano-emulsiones generalmente poseen un aspecto translúcido azulado [42].

Normalmente, si el tensioactivo utilizado es más soluble en la fase acuosa, se obtendrán emulsiones O/W y por el contrario emulsiones W/O, es efecto es llamado regla de Bancroft. Hay otros factores que también determinan el tipo de emulsión que se obtendrán como son el tipo de emulgente utilizado, la fracción de volumen, el método de preparación y la temperatura, tanto de preparación como de almacenamiento.

Al agitar una mezcla aceite agua, no solo se forman gotas de aceite, también se forman gotas de agua, el emulgente migra y se adsorbe en la interfase lo que puede producir o bien la estabilización de las gotas, o por el contrario la coalescencia. La fase continua será aquella que coalesce más rápidamente, de acuerdo con la regla de Bancroft.

El método de preparación de emulsión también es muy importante dado que la formación de una emulsión es un proceso de no equilibrio, el orden de adición de los componentes también puede determinar cual será la fase continua,

normalmente, la fase dispersa se añade sobre la fase continua manteniendo la agitación.

Se puede determinar el carácter de la emulsión (O/W o W/O) mediante varios métodos. Los más utilizados son la prueba de solubilidad de un colorante, la de la conductividad y la de la dilución.

La prueba de solubilidad consiste en añadir un colorante y observar si efectivamente el colorante se solubiliza. Puede utilizarse azul de metileno para la fase acuosa y sudan III para fase oleosa. Sin embargo, este método no es adecuado en el caso de emulsiones bituminosas ya que la coloración negro-marrón oscuro no permite una buena observación.

Otro método utilizado consiste en la medida de conductividad. las emulsiones O/W presentan mayores conductividades que emulsiones W/O debido a que el agua es un buen conductor dada la polaridad de la molécula.

Otro método, más sencillo es el de dilución. Este método consiste en diluir un poco de emulsión en agua y observar como se dispersan adecuadamente las gotas de aceite en el agua. Para emulsiones W/O se añade un poco de emulsión a una cantidad de aceite que puede ser el mismo aceite de la fase continua de la emulsión u otro tipo de aceite.

Respecto al contenido en agua, éste se puede determinar mediante análisis termogravimétrico.

1.2.2. Formación de emulsiones

Para la formación de emulsiones es necesario administrar energía al sistema de modo que la fase dispersa pueda formar gotas y quedar distribuidas homogéneamente en el medio continuo.

La energía suministrada puede ser energía mecánica, aplicada mediante agitación, o energía química que se libera al poner en contactos las diferentes fases de la emulsión. Por lo tanto, los métodos de preparación de emulsiones se clasifican en métodos de alta energía y métodos de baja energía si la energía suministrada es mecánica, en el primer caso, y química, en el segundo caso.

Métodos de alta energía

Los métodos de alta energía son aquellos métodos en los que se aplica una cizalla al sistema para formar las gotas de fase dispersa. Mediante agitación se generan las gotas que se estabilizan por moléculas de tensioactivos que se adsorben en la interfase. La agitación puede ser con agitador de palas o Ultraturrax. Una vez formada la emulsión, puede disminuirse el tamaño de gota de la fase dispersa aplicando más cizalla mediante sistemas homogenizadores como el molino coloidal (homogenizador de cizalla) o el Microfluidizer (homogenizador de alta presión) (fig 1.14) [43].

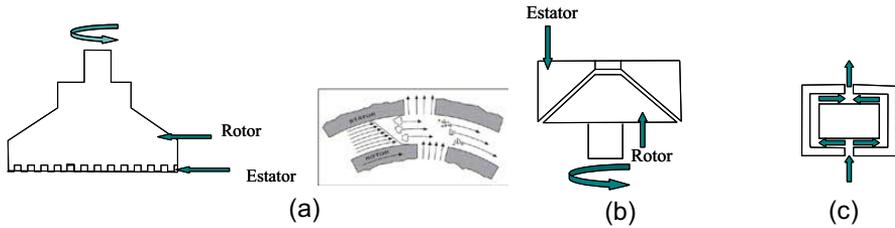


Figura 1.14: Representación esquemática de a) Ultraturrax, b) molino coloidal y c) Microfluidizer.

En los métodos mecánicos las gotas se forman al romperse la interfase entre las dos fases líquidas. A continuación, las gotas más pequeñas se originan por la rotura de las gotas grandes. Este segundo paso es el más importante y el que implica un mayor coste energético, debido a la presión de Young-Laplace (p) que se opone a la deformación y se define como la diferencia entre la presión interior y exterior de la gota [44]. Para una gota esférica de radio r y tensión superficial γ la ley de Young-Laplace se expresa de acuerdo (ec 1.8):

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{r} \quad (1.8)$$

Al romper gotas grandes en gotas pequeñas se produce un incremento de p cuando r disminuye de manera que debe aplicarse un gradiente de presión externa (ec 1.9):

$$\frac{dp}{dr} = -\frac{2\gamma}{r^2} \quad (1.9)$$

Si se quiere generar gotas más pequeñas, el gradiente de presión que debe hacerse será también mayor. Por otra parte, en el proceso de emulsificación se produce un aumento del área interfacial generada (A), de forma que el incremento de energía libre de Gibbs (ΔG) en la formación de gotas es (ec 1.10):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \cong \Delta H = \gamma\Delta A \quad (1.10)$$

En los métodos mecánicos de emulsificación hay que suministrar al sistema una energía mucho mayor que la calculada según la ecuación 1.10, debido a las pérdidas en forma de calor. Esto se traduce en un proceso de emulsificación extremadamente ineficaz si hablamos en términos termodinámicos, debido a que la energía suministrada es mucho mayor que la energía requerida.

Formación de emulsiones por métodos de agitación rotor-estator

El sistema rotor-estator es el más utilizado en la industria por las características que posee, ser relativamente económico y versátil [45]. Consiste en un rotor de alta velocidad dentro de un estator separados una distancia de puede variar entre 100 y 3000 μm [43] y la velocidad tangencial de giro del rotor puede ser de entre 10 y 50 ms^{-1} . La combinación de la velocidad de giro y la distancia entre el rotor y el estator genera suficiente cizalla como para producir emulsiones de menor polidispersidad con tamaños de gota entre 1 y 20 μm . El consumo energético por unidad de masa de producto es grande, requiriendo mucha energía en un tiempo muy corto. La calidad del producto final está relacionada con la estructura y propiedades reológicas, y es esencial que los componentes de la emulsión estén uniformemente distribuidos.

Otros métodos homogenizadores consisten en ultrasonidos y válvulas de alta presión, como el Microfluider. Con estos métodos se pueden obtener emulsiones de tamaños similares. Sin embargo, respecto a los dispositivos tipo rotor-estator, poseen la desventaja de menor versatilidad, coste relativamente mayor y dificultades en el escalado. Por ello, a escala industrial, el método más utilizado para la preparación de emulsiones bituminosas es el molino coloidal [46, 47], que posee una configuración de tipo rotor-estator.

El **molino coloidal** se utiliza para producir emulsiones previamente mezcladas, normalmente con agitador de palas, y obtener un tamaño pequeño y monomodal, aunque también se utiliza para desaglomerar y dispersar diferentes tipos de nanopartículas, incluyendo pigmentos. Se caracterizan por poseer rotores en forma cónica (fig 1.14b). La forma lisa o rugosa del conjunto rotor-estator producen diferentes tipos de flujo; una superficie lisa generará un flujo laminar mientras que una superficie rugosa o estriada producirá un flujo turbulento [43]. A parte del tipo de rotor-estator también puede seleccionarse la separación entre éstos y la velocidad de giro. El tamaño de gota vendrá determinado por estos parámetros. La energía disipada es alta, es entre 10^5 y 10^6 Wkg^{-1} [47]. Un inconveniente es la poca capacidad de bombeo que posee, lo que implica preemulsionar, por ejemplo, con un agitador de palas o un Ultraturrax, que se encuentre en línea con una bomba externa [45]. Sin embargo, pueden prepararse emulsiones bituminosas con una fracción de volumen alta.

Los **dispositivos dentados**, como el Ultraturrax, no precisan bombeo debido a su estructura abierta [45]. La mayoría de los fabricantes ofrecen una amplia gama de vástagos de diferentes tamaños según el volumen de muestra. La velocidad varía entre los 7000 rpm hasta 30000 rpm, según el modelo. Estos agitadores se utilizan en la industria alimentaria, cosmética, papelería y pinturas. Referentes a campos más específicos también se utiliza en la microencapsulación [48].

Tanto el Ultraturrax como el molino coloidal son homogenizadores del tipo rotor-estator. Sin embargo, por las características técnicas, una emulsión puede prepararse directamente con Ultraturrax mientras que en un molino coloidal es necesario preparar una preemulsión que al pasar por el molino se reducirá el tamaño.

Predicción del tamaño de gota obtenidos mediante métodos de agitación

A pesar de que no existe un modelo teórico para predecir la distribución del tamaño de gota para sistemas líquido-líquido, sí que existen modelos mecanísticos que permiten hacer una estimación del tamaño de gota máximo estable en una emulsión sometida a agitación. Este tamaño puede estimarse teniendo en cuenta dos factores, la tensión cohesiva (τ_c) y la tensión disruptiva (τ_d). La tensión cohesiva depende del radio de la gota (r), de la viscosidad de la fase dispersa (η_d) y de la tensión interfacial entre la fase continua y la fase dispersa (γ). Para fases continuas no viscosas la tensión cohesiva sería aproximadamente

(ec 1.11) [43–45, 49]:

$$\tau_c \approx \frac{\gamma}{r} \quad (1.11)$$

La intensidad de la tensión disruptiva vendrá dada por la velocidad de cizalla ($\dot{\gamma}$) en el caso de flujo laminar y por la velocidad de dispersión de energía (ϵ) en el caso de flujo turbulento. La gota de fase dispersa será estable si la tensión disruptiva es menor o igual a la tensión cohesiva ($\tau_d \leq \tau_c$). El tamaño máximo de gota estable vendrá dado cuando la tensión disruptiva presente el mismo valor que la tensión cohesiva. En el caso de flujo laminar, la tensión disruptiva puede expresarse como (ec.1.12) [43–45, 49]:

$$\tau_d = \eta_c \dot{\gamma} \quad (1.12)$$

Se denomina *capillary number* (C_a) al cociente de la tensión disruptiva (τ_d) entre la tensión cohesiva (τ_c), para flujo laminar. Esta relación se utiliza para asociar el tamaño de gota con las condiciones hidrodinámicas y las propiedades físicas de las fases dispersa y continua [44, 45, 49, 50]. Se obtiene la ec 1.13 para predecir el tamaño de gota:

$$r = \frac{C_a \gamma}{\mu_c \dot{\gamma}} \quad (1.13)$$

Esta ecuación únicamente es válida para flujo laminar.

Para discernir si el flujo al que se está sometiendo la emulsión es laminar o turbulento puede determinarse el *Número de Reynolds* (R_e). Éste es un número adimensional utilizado en mecánica de fluidos, diseño de reactores y fenómenos de transporte y se utiliza para caracterizar el tipo de movimiento de un fluido al pasar por una tubería. Viene determinado a partir de la siguiente ecuación (ec 1.14):

$$R_e = \frac{\rho v_s D}{\mu} \quad (1.14)$$

Dónde ρ es la densidad, v_s la velocidad característica del fluido, μ la viscosidad cinemática del fluido y D el diámetro de la tubería. Para dispositivos de agitación del tipo rotor-estator, se recomienda el cálculo del *Número de Reynolds Gap*, R_{eg} , que viene dado por la siguiente ec 1.15 [51]:

$$R_{eg} = \frac{Dns\rho}{\mu} \quad (1.15)$$

Dónde D es el diámetro del rotor, s es la distancia entre el rotor y el estator (*gap*), n la velocidad rotacional del rotor y μ la viscosidad a la cizalla aplicada. Si el valor de R_e es inferior a 2000, se considera flujo laminar, entre 2000 y 4000 se considera regimen de transición y valores superiores a 4000 corresponden a flujo turbulento.

Métodos de baja energía

Los métodos de baja energía utilizan la energía química intrínseca al sistema para la formación de la emulsión. Generalmente, se basan en transiciones de fases producidas durante la emulsificación, produciendo cambios de la curvatura de los agregados de tensioactivos [52]. Estos métodos utilizan el potencial químico en lugar de la agitación mecánica. Las transiciones de fase producen reorganización molecular, que puede concluir en la formación espontánea de gotas. Por lo tanto, la formación de las emulsiones puede lograrse aplicando muy poca energía o incluso sin agitación mecánica [53].

Dos familias de métodos son los utilizados, la **Inversión de fases por Temperatura** (PIT) [20, 53–56], donde se varia la temperatura; y la **Inversión de Fases por Composición** (PIC) [57–59] donde se varia la composición. En ambos métodos es muy importante conocer la naturaleza química de los componentes y el comportamiento físicos del sistema.

Existe otro familia de métodos, denominados de **Inversión Catastrófica**. Se produce cuando la concentración de la fase interna es muy alta, generando la formación de una emulsión múltiple (O/W/O o W/O/W) debido a que el sistema no puede solubilizar más fase dispersa en el interior de las gotas. Este sistema de emulsificación es irreversible y presenta una zona de histéresis en la

cual la frontera de inversión depende de las condiciones del proceso. La fracción de fase dispersa a la que se produce el fenómeno de inversión de fases es llamada Punto de Inversión de Fases (*Phase Inversion Point*, PIP) [60–66].

Los métodos de **sustitución de disolvente mediante dilución**, basados en el efecto Ouzo, son métodos de baja energía de emulsificación. Se produce al añadir agua a un componente muy hidrófobo que se encuentra solubilizado en un alcohol miscible en agua. Como ejemplo, este efecto es observado al añadir agua a ciertas bebidas de anís. Este tipo de bebidas contienen un aceite esencial, el trans-anetol, que se encuentra solubilizado en etanol, miscible en agua. Al añadir agua a la bebida de anís se forma una emulsión sin necesidad de aplicar ni energía mecánica ni térmica [42, 67–69]. Debido al elevado grado de dilución, este método sólo permite la obtención de emulsiones diluidas.

1.2.3. Formación de emulsiones altamente concentradas

Como se indicó anteriormente, las emulsiones altamente concentradas son aquellas que poseen una fracción de volumen de fase dispersa igual o superior a 0.74 [38–40] (ec 1.7). Estas emulsiones están formadas por gotas de forma poliédrica separadas por una fina capa de fase continua. Su morfología recuerda a la estructura de las espumas sólidas y líquidas. También se denominan emulsiones gel [53, 70, 71].

La formación de emulsiones altamente concentradas se puede llevar a cabo tanto por métodos de baja energía como por métodos de alta energía. Dentro de los métodos de alta energía se incluye el **método convencional**. Éste método de preparación consiste en disolver el tensioactivo en la fase dispersa y añadir lentamente la fase continua. La agitación puede ser mediante sistema de palas, rotor-estator (Ultraturrax) o incluso Vórtex [53, 70, 72].

Otro método considerado de alta energía es el denominado **método de emulsión múltiple** en el que se introducen todos los componentes a la vez y se agitan. En este método, en una etapa intermedia se genera una emulsión múltiple, que al agitar se va concentrando en la fase más interna. La coalescencia simultánea de la fase intermedia da lugar a una emulsión altamente concentrada [53, 70, 72, 73]. El tiempo de emulsificación depende del volumen y del sistema de agitación utilizado. La intensidad de agitación es muy importante dado que una

cizalla muy grande, como en el caso del Ultraturrax, no permite la obtención de emulsiones altamente concentradas [70, 73].

Los métodos de baja energía utilizados para la formación de emulsiones altamente concentradas son la **Inversión Catastrófica** [60–66] y el método de **Inversión de fases por Temperatura (PIT)** [20, 53–56]. En ambos métodos, es necesario conocer el comportamiento fásico del sistema y el valor del Número HLB del tensioactivo utilizado. Además influyen factores como el contenido de sal en la fase acuosa, la naturaleza del aceite, la presencia de alcoholes y la temperatura [61].

En la fig 1.15 se representa el esquema bidimensional Formulación-Composición para una concentración de tensioactivo constante.

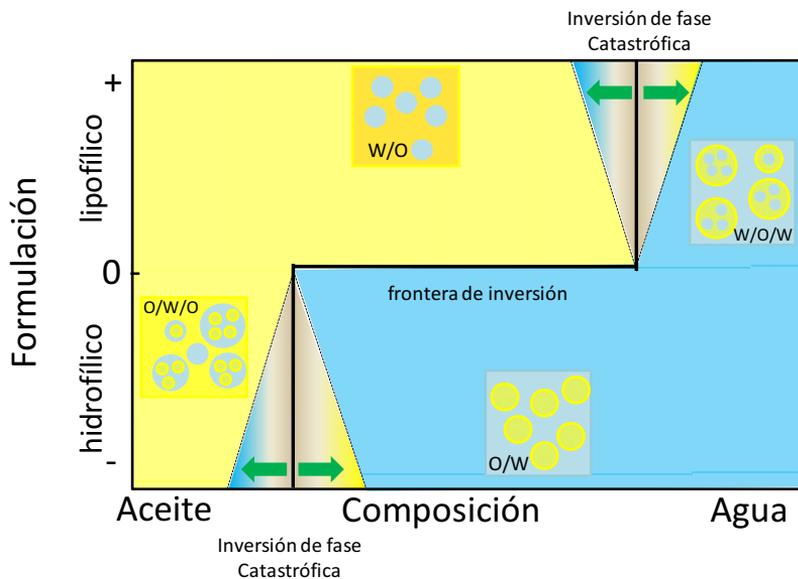
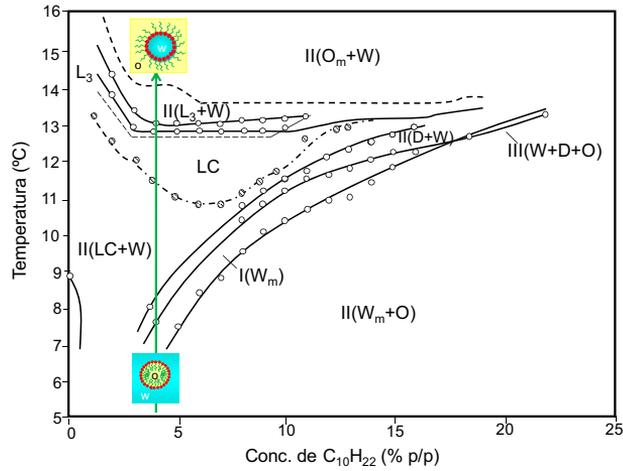


Figura 1.15: Esquema bidimensional Formulación-Composición a concentración de tensioactivo constante, para la obtención de emulsiones altamente concentradas por inversión de fases catastrófica. Las flechas indican las regiones donde se produce la inversión de fases. Adaptado de la bibliografía [60, 61, 64–66].

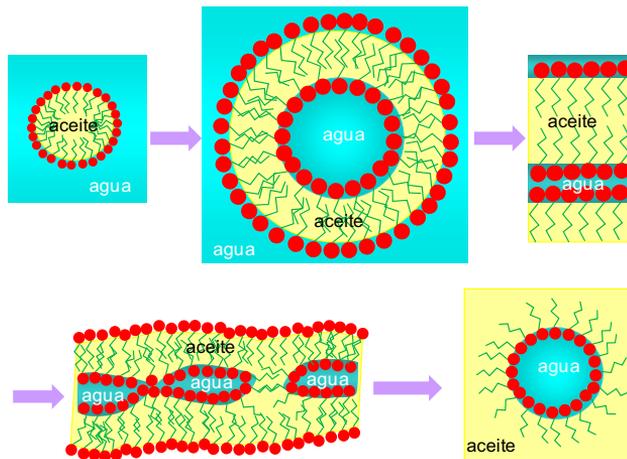
Respecto a la inversión de fases por cambio de temperatura, también es muy importante conocer en detalle el comportamiento fásico. En la fig 1.16 se muestra un ejemplo de inversión de fases en un sistema aceite/agua a agua/aceite.

La fig 1.16a corresponde al comportamiento fásico del sistema compuesto por 0.1M NaCl/ $C_{12}EO_4$ /decano en función de la concentración de decano y la temperatura. Al aumentar la temperatura, la curvatura de los agregados de tensioactivos se invierte, de convexa a cóncava con respecto al agua [70, 74].

En la fig 1.16b se describe esquemáticamente la evolución de los agregados tensioactivos, durante el aumento de temperatura. La inversión de fase se produce desde una microemulsión O/W a una emulsión altamente concentrada W/O pasando por la formación de un cristal líquido laminar y una microemulsión bicontinua [70, 74].



(a)



(b)

Figura 1.16: (a) Diagrama de fases del sistema $0.1M \text{NaCl}/C_{12}EO_4/\text{decano}$ en función de la temperatura. W_m , solución micelar en medio acuoso; O_m , solución micelar inversa en medio oleoso; D , microemulsión; L_3 , microemulsión bicontinua bicontinua; O , solución oleosa; W , solución acuosa; LC , cristal líquido laminar; I, II y III indican una-, dos- y tres- regiones de fases. (b) Representación esquemática del cambio de curvatura en los agregados de tensioactivos en el proceso de formación de una emulsión altamente concentrada de tipo W/O, mediante aumento de la temperatura. Adaptado de la bibliografía [70, 74].

1.2.4. Estabilidad de emulsiones

Dado que las emulsiones son termodinámicamente inestables, es importante el estudio de su estabilidad cinética y los mecanismos de desestabilización que pueden ocurrir.

Las gotas de una emulsión están sometidas a fuerzas de largo alcance que son atractivas, que son debidas a interacciones de tipo Van der Waals. Por lo tanto, para obtener emulsiones estables deberán existir fuerzas repulsivas que puedan contrarrestar a las fuerzas atractivas.

Los dos métodos principales para estabilizar una emulsión son la estabilización electrostática y la estabilización estérica [75]. En el primer caso, la fuerza que contrarresta Van der Waals sería la repulsión de Coulomb entre superficies cargadas electrostáticamente. En el segundo caso la estabilización viene dada por repulsiones estéricas asociadas a exclusiones de volumen.

Generalmente, en la estabilidad coloidal se pueden considerar tres tipos de fuerzas que actúan a distancias largas, a) las fuerza de Coulomb (electrostáticas); b) las fuerzas "híbridas" producidas por las interacciones ión-dipolo permanente o por las interacciones ión-dipolo inducido, y c) las fuerzas de Van der Waals que se clasifican en fuerzas de orientación de Keesoom, fuerzas de inducción de Debye y fuerzas de dispersión de London [30, 76–78].

Repulsiones Electroestáticas

Las fuerzas coulombicas, electrostáticas, están presentes en especies con carga neta. Son las fuerzas fisicoquímicas más intensas en interfaces y coloides. La energía potencial (Φ) es inversamente proporcional a la distancia entre los átomos, moléculas o partículas (ec 1.16).

$$\Phi^{coulombicas} = \frac{(ze)_1(ze)_2}{4\pi\epsilon_0x} \rightarrow \Phi \propto \frac{1}{x} \quad (1.16)$$

Donde z es la valencia del ión, e la carga del electrón, ϵ_0 la permitividad en el vacío y x la distancia entre los átomos o moléculas.

Las fuerzas híbridas se encuentran entre las fuerzas coulombicas y las de Van der Waals, están presentes cuando se producen interacciones entre especies con cargas y especies neutras, como por ejemplo un ión rodeado de moléculas de agua. Son interacciones débiles pero importantes en la energía total de interacción. Se clasifican en interacciones ión-dipolo permanente e ión-dipolo inducido. En el primer caso la energía potencial ($\Phi^{ion-dip-perm}$) es inversamente proporcional al cuadrado de la distancia (ec 1.17) y en el segundo caso ($\Phi^{ion-dip-ind}$) a la distancia elevada a 4 (ec 1.18).

$$\Phi^{ion-dip-perm} = \frac{(ze)_1 \mu_2 \cos\theta}{4\pi\epsilon_0 x^2} \rightarrow \Phi \propto \frac{1}{x^2} \quad (1.17)$$

$$\Phi^{ion-dip-ind} = \frac{-\alpha(ze)^2}{16\pi\epsilon_0 x^4} \rightarrow \Phi \propto \frac{1}{x^4} \quad (1.18)$$

Donde α es la polarizabilidad de las moléculas, μ el momento dipolar y θ el ángulo que forman el vector momento dipolar y la fuerza.

Atracciones de Van der Waals

Las fuerzas de Van der Waals son muy importantes en química de superficies y en química coloidal. Estas fuerzas actúan entre átomos, moléculas y partículas y tienen su origen en la distribución asimétrica de cargas electrostáticas. Son más fuertes en el caso de objetos macroscópicos como es el caso de las partículas coloidales dado que cada partícula presenta un gran número de átomos y moléculas. En emulsiones, las fuerzas de Van der Waals son siempre atractivas. Son de largo alcance comparadas con el resto de fuerzas intermoleculares o interatómicas, con un alcance de actuación desde 0.2 nm hasta 10 nm.

Se clasifican en: a) fuerzas de orientación de Keelson, producidas por interacciones entre dipolos permanentes; b) fuerzas de inducción de Debye, producidas por interacciones dipolo-dipolo inducido y c) fuerzas de dispersión de London, producidas por interacciones entre dipolos inducidos.

La energía por orientación de Keelson es inversamente proporcional a la inversa de la distancia elevada a 6, según la ec 1.19, que se aplica a la interacción

entre partículas individuales.

$$\Phi^{Keeson} = -\frac{2}{3} \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 k_B T x^6} \rightarrow \Phi^{Keeson} \propto \frac{1}{x^6} \quad (1.19)$$

La energía de inducción de Debye es producida por interacciones dipolo-dipolo inducido y la energía potencial, como en el caso de la orientación de Keeson, y también es inversamente proporcional a la distancia elevada a 6 (ec 1.20):

$$\Phi^{Debye} = -\frac{\mu_1^2 \alpha_{01} + \mu_2^2 \alpha_{02}}{(4\pi\epsilon_0)^2 x^6} \rightarrow \Phi^{Debye} \propto \frac{1}{x^6} \quad (1.20)$$

Las interacciones presentes entre una molécula polar, como por ejemplo, de HCl y un átomo de Argón, serían del tipo inducción de Debye, a pesar de que el Argón es un gas noble y por lo tanto no presenta carga neta, la nube electrónica alrededor del núcleo se encuentra distorsionada debida a la presencia de la molécula de HCl que produce un momento dipolar pequeño en el átomo. Esta interacción es débil, del orden de 1 kJ/mol.

Y por último, las fuerzas de dispersión de London son aquellas que están presentes entre dos dipolos inducidos. La energía potencial, entre dos partículas individuales, también es proporcional a la inversa de la distancia elevado a 6 (ec 1.21).

$$\Phi^{London} = -\frac{3}{4} \frac{\alpha_0^2 h\nu}{(4\pi\epsilon_0)^2 x^6} \rightarrow \Phi^{London} \propto \frac{1}{x^6} \quad (1.21)$$

Las fuerzas de London son no aditivas, de origen cuántico y siempre están presentes, dado que no necesitan la presencia de una carga neta, una polaridad permanente o inducida. Tanto átomos neutros, como los gases nobles, o moléculas apolares como los hidrocarburos, presentan fuerzas atractivas de London. Estas interacciones son importantes en la física de adhesión y en la tensión superficial y por lo tanto son importantes en fenómenos de mojado, estructuras de macromoléculas como polímeros o proteínas, estabilidad de espumas y formación de capas finas. Las fuerzas de London también influyen en propieda-

des intrínsecas de sólidos, líquidos y sólidos como son el punto de fusión o de vaporización.

Así pues, las fuerzas de Van der Waals juegan un papel muy importante en la determinación de propiedades y el comportamiento de sistemas coloidales y en interfaces.

Las ecuaciones anteriores (ec 1.19, ec 1.20 y ec 1.21) se refieren a la interacción entre dos partículas individuales, separadas entre sí por una distancia R . Si el tamaño de estas partículas es muy pequeño, entonces la energía de interacción es proporcional a la inversa de R^6 . En este caso, la energía de interacción se define como la energía libre necesaria para aproximar dos partículas individuales, desde el infinito, hasta una distancia x .

Sin embargo, para objetos más grandes, constituidos por muchas partículas, moléculas o átomos individuales, el cálculo de la energía total debería considerar la suma de todos los pares de interacciones presentes. Ello produce que la interacción total sea proporcional a $1/R^2$ en lugar de $1/R^6$. Por lo tanto, la interacción que inicialmente era de corto alcance ($1/R^6$) se haya transformado en una interacción a largo alcance ($1/R^2$).

Suponiendo un modelo ideal de dos esferas idénticas de radio r y con una distancia entre sus centros de R , la energía de interacción de Van der Waals corresponde a (ec 1.22):

$$V_A = -\frac{A}{6} \left(\frac{2r^2}{R^2 - 4r^2} + \frac{2r^2}{R^2} + \frac{R^2 - 4r^2}{R^2} \right) \quad (1.22)$$

Ecuación válida para una distancia de separación mayor de 15 nm y mucho mayor que a . La constante de Hamaker (A) depende de la naturaleza química de las partículas y del medio de dispersión, suele tener un valor entre $10^{-19}J$ y $10^{-20}J$, y suele expresarse como (ec 1.23):

$$A = \pi^2 C \rho_1 \rho_2 \quad (1.23)$$

Donde C es el coeficiente de interacción y ρ_1 y ρ_2 el número de átomos por unidad de volumen de las dos partículas que interaccionan [79, 80].

Es importante señalar que la ecuación 1.22 es de aplicación general, e incluye los tres tipos de interacciones de Van der Waals (Keeson, Debye y London). Sin embargo, existe una gran dificultad en la determinación del coeficiente de interacción. Por ello, generalmente se utilizan diferentes aproximaciones, que permiten el cálculo de la constante de Hamaker, a partir de los índices de refracción y de las constantes dieléctricas, de los medios implicados.

Fuerzas Electrostáticas

Las fuerzas electrostáticas se producen por la presencia de dobles capas electrostáticas que envuelven las partículas en suspensión. Si ambas partículas poseen densidades superficiales de carga y potenciales de superficie del mismo signo y de la misma magnitud, serán fuerzas repulsivas. Cuando las partículas presentan cargas superficiales debidas a la adhesión de iones, el potencial de superficie (ψ_0) estará determinado por estos iones y permanecerá constante mientras no varíen las interacciones entre las partículas. Sin embargo, la densidad de carga superficial no es constante en numerosas ocasiones, ya que puede depender de la fuerza iónica del medio. En cambio, si la carga de las partículas es resultado de la ionización de las mismas, la densidad superficial de carga será la que permanecerá constante y será el potencial el que variará según el medio.

Dado que la velocidad de superposición de las capas eléctricas producida por el movimiento Browniano es demasiado rápido como para mantener un equilibrio en la adsorción, puede considerarse que tanto el potencial de superficie como la densidad superficial de carga son independientes del movimiento Browniano.

Considerando un sistema de partículas cargadas iguales que se aproximan, se producirá un aumento de la concentración de contraiones en el espacio entre las superficies, esto producirá un aumento de presión osmótica local que a su vez producirá una fuerza de repulsión. La energía de interacción repulsiva será la siguiente (ec 1.22):

$$V_R = 2\pi\epsilon_0 r \rho_0^2 e^{-\kappa H} \quad (1.24)$$

Donde κ es el parámetro de Debye-Hückel; r , el radio; H , la separación entre las superficies y ϵ_0 la constante dieléctrica del vacío. Esta ecuación es válida

para distancias largas, $H > \kappa^{-1}$ y se puede aplicar para partículas grandes, $a \gg \kappa^{-1}$, y potenciales de superficie bajos, $z\rho_0 < 25mV$, donde z es la valencia del contraión.

Teoría DLVO

La teoría DLVO fue desarrollada por Derjaguin y Landau, en la Unión Soviética y por Verwey y Overbeek en Holanda, de forma independiente. Esta teoría se publicó en los años 40 del siglo XX y consistió en un análisis cuantitativo sobre la estabilidad de los coloides liófilos [77, 81].

Al comienzo de este apartado se han descrito las fuerzas de Van der Waals y las fuerzas electrostáticas, dado que son de suma importancia en sistemas coloidales. Las interacciones de largo alcance en estos sistemas vienen regidas por las fuerzas de Van der Waals, que son normalmente atractivas, y las fuerzas electrostáticas, de carácter mayoritariamente repulsivo. Estas interacciones de largo alcance determinarán la estabilidad de los sistemas coloidales de modo que la energía de interacción total, que varía con la distancia entre las partículas, es la suma de los dos potenciales (ec 1.25):

$$V = V_A + V_R \quad (1.25)$$

Donde V_A es la energía de interacción atractiva (de Van der Waals) y V_R la energía de interacción repulsiva (electrostática).

De modo que la estabilidad coloidal viene definida por la curva de la energía en función de la distancia, donde a la energía potencial asociada con la repulsión se le asignó por convención el signo positivo y a la energía potencial asociada a la atracción se asignó un signo negativo. La combinación de estas dos energías puede presentar el gráfico de la figura 1.17.

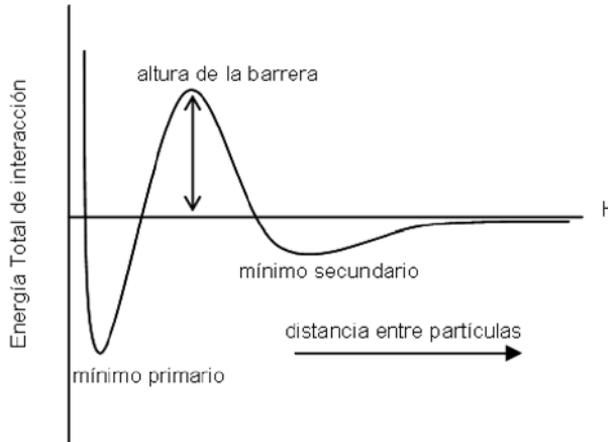


Figura 1.17: Ejemplo curva de energía potencial frente a la distancia entre partículas.

Puede observarse un mínimo secundario poco profundo a distancias grandes y un mínimo primario a distancias cortas, separados por un máximo que corresponde a la altura de la barrera. Los valores de los mínimos y el máximo dependen de las características del sistema. En la mayoría de sistemas la barrera de energía se encuentra a distancias intermedias, es decir, distancias entre partículas aproximadamente igual a κ^{-1} . Las partículas tienen tendencia a aproximarse al mínimo primario, es decir, al estado en el que se encuentran agregadas, pero para alcanzar este mínimo es necesario sobrepasar la barrera energética. Por lo tanto, la barrera es el obstáculo que dificulta la agregación y su altura es análoga a la energía de activación en una reacción química. En el ejemplo de la fig 1.17, a unos 100 nm se encuentra el mínimo secundario. Si es un poco más profundo que la energía térmica (kT), las partículas flocularán pero podrán redispersarse con agitación, lo que implica floculación reversible. En cambio, si su valor es inferior a kT , las partículas estarán repeliéndose de manera continua. Partículas cuyo tamaño sea inferior a $0,1 \mu m$ raramente caerán en este mínimo secundario dado que está limitado a partículas grandes. Si el máximo es suficientemente grande, puede actuar como barrera frente a la coagulación. Normalmente, el mínimo primario es tan profundo que, una vez que las partículas han llegado a él, el proceso se convierte en irreversible.

Sin la presencia de esta barrera energética, la emulsión será inestable y por lo tanto se agregará fácilmente. Por el contrario, si esta barrera es del orden de $20 - 25 kT$, la emulsión será estable ya que las partículas no alcanzarán el mínimo primario.

Aunque el potencial zeta es el potencial en la capa de Stern y el potencial de la teoría DLVO es el potencial en la superficie de la partícula, puede correlacionarse ambos potenciales y el potencial zeta puede ayudar a predecir la estabilidad de una emulsión en presencia de electrolitos.

Mecanismos de desestabilización

Los principales mecanismos de desestabilización son los que se describen a continuación: la sedimentación o cremado, la floculación, la coalescencia y la maduración de Ostwald [82]. Evidentemente, estos cuatro mecanismos suelen producirse simultáneamente, y conducen a la completa separación de fases (fig 1.18).

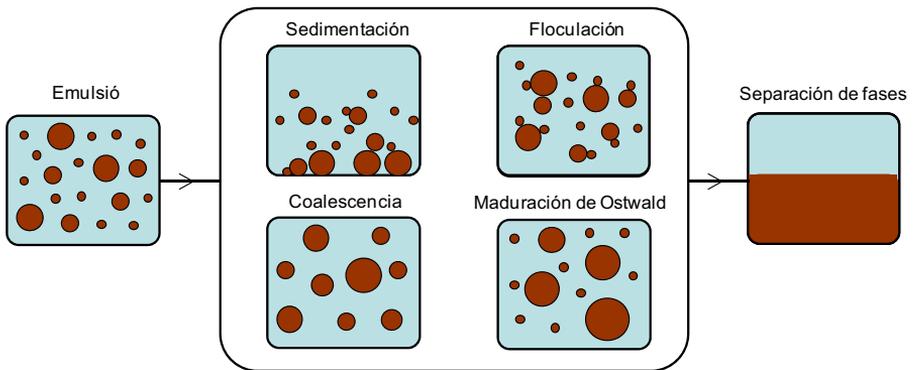


Figura 1.18: Representación esquemática de los mecanismos de desestabilización de las emulsiones. Esquema adaptado de la referencia [82].

Sedimentación o cremado

La sedimentación o el cremado se producen por la diferencia de densidades existentes entre las fases de la emulsión. Las gotas de emulsión pueden acumularse en la parte superior, si la densidad de la fase continua es inferior a la de la fase dispersa, formando una crema; o por el contrario, pueden acumularse en la parte inferior formando un sedimento. Dado que la densidad del betún es superior a la densidad del agua, las emulsiones bituminosas tienden a manifestar sedimentación. Este proceso de desestabilización es reversible, es decir, se puede regresar al estado original aplicando una agitación suave.

Puede expresarse la velocidad de sedimentación (v_s) a partir de la ley de Stokes [83] en la que se considera la diferencia de densidades entre los dos medios, $\Delta\rho$; la gravedad, g ; el radio de las gotas, r y la densidad del medio continuo η (ec 1.26):

$$v_s = \frac{2\Delta\rho gr^2}{9\eta} \quad (1.26)$$

Una esfera que se encuentra sumergida en un líquido está afectada por tres fuerzas, la fuerza de la gravedad, ρVg , el empuje que el líquido ejerce sobre esta esfera, $\rho_E Vg$, y la fuerza friccional que se produce debido a la viscosidad del medio en el que se encuentra esta esfera, f_v . Donde V es el volumen, ρ es la densidad de la esfera y ρ_E es la densidad del medio externo. La diferencia entre el peso en el vacío y la flotación es proporcional a la diferencia de densidades $\Delta\rho$.

Según la ley de Newton, el peso debe ser igual a la diferencia entre el empuje y la fuerza friccional (ec 1.27),

$$\rho Vg = \rho_E Vg - f_v = m \frac{dv}{dt} \quad (1.27)$$

La fuerza friccional es proporcional a la velocidad de las partículas siendo f el coeficiente friccional, de modo que (ec 1.28):

$$f_v = f v_t \quad (1.28)$$

Aislando f_v de la ecuación (ec 1.27) se obtiene (ec 1.29):

$$V \Delta \rho g = f v_t \quad (1.29)$$

Para partículas esféricas de radio r , el coeficiente friccional es $6\pi\eta r$, según dedujo Stokes en el año 1851. Aislando v_t y teniendo en cuenta que el volumen de una esfera es $(4/3)\pi r^3$, la velocidad de sedimentación se expresa como en la ecuación (ec 1.26).

La ecuación de Stokes relaciona el radio, la velocidad de sedimentación, la viscosidad y la diferencia de densidades entre el medio continuo y el medio disperso. Las partículas con radios igual o superior a $0.5 \mu m$ son las que obedecen la ley de Stokes. En cambio, partículas de tamaños menores se encuentran afectadas por el movimiento Browniano, que contrarresta la sedimentación. Para inducir la sedimentación de gotas menores es necesario utilizar una aceleración mayor que la fuerza de la gravedad. En estos casos se recurre a las ultracentrifugación.

La velocidad de sedimentación de gotas de tamaño alrededor de $1 \mu m$ presenta un valor aproximado de $1 mm/h$ en dispersiones acuosas. Para evitar esta sedimentación puede reducirse el tamaño de gota de la fase dispersa, reducir la diferencia de densidades entre la fase dispersa y la fase continua, o incrementar la viscosidad del medio de dispersión.

La viscosidad del medio continuo puede aumentarse añadiendo un espesante, como pueden ser almidones, gomas o quitosano. Hay que considerar que generalmente las soluciones poliméricas presentan carácter no Newtoniano. Ello implica que no puede utilizarse la ley de Stokes, dado que la viscosidad depende de la cizalla.

Otra particularidad a tener en cuenta es que la ley de Stokes sólo es válida para esferas rígidas, es decir, para medios dispersos que puedan considerarse con viscosidad interna infinita y que no puedan agregarse cuando se diluyen. En emulsiones estables puede considerarse que las gotas son esferas rígidas y se

asume que el comportamiento hidrodinámico de una esfera rígida es similar al de una gota recubierta de tensioactivo.

Floculación

La floculación se manifiesta cuando un número de gotas de fase dispersa se unen para formar agregados. Puede ser un proceso reversible o no, pero en ningún caso las gotas pierden su identidad, aunque se comporten como una sola gota. Esto es debido a que a pesar de estar en contacto, las gotas están separadas por una fina capa de fase continua que evita la rotura de las paredes y por lo tanto la formación de una gota mayor, como en el caso de la coalescencia.

El sistema será un poco más estable, la energía de interacción será menor, si la distancia entre las gotas es igual a la distancia del mínimo secundario en la DLVO, en ese caso, las gotas flocularán de forma reversible.

Si la distancia entre las gotas es igual al mínimo primario, las gotas pasan a estar coaguladas, lo que equivale a floculación irreversible. Cuando la curva de energía solo posee un mínimo, no están claras las diferencias entre floculación y coagulación.

La posibilidad de que aparezca floculación aumenta al aumentar la polidispersidad del tamaño de gota de la fase dispersa dado que la velocidad de sedimentación o cremado es diferente entre gotas grandes y pequeñas, lo que facilita el acercamiento entre gotas y por lo tanto, la floculación.

Coalescencia

De los diferentes sistemas coloidales existentes, sólo en las emulsiones puede manifestarse el fenómeno de coalescencia. Esta consiste en la unión irreversible de dos gotas de fase dispersa, pero a diferencia de la floculación, en la coalescencia hay una rotura de las paredes de las gotas que se encuentran unidas para formar una gota mayor.

El fenómeno de coalescencia en comparación con la sedimentación/cremado o floculación, es más grave ya que conlleva la rotura de la emulsión y por lo

tanto la separación de fases.

La velocidad de coalescencia dependerá de la velocidad de rotura de las películas de las diferentes gotas. A su vez, la velocidad de rotura de las películas dependerá de la repulsión película-película y de la cinética de desorción.

Aunque no hay una teoría cuantitativa que prediga el proceso de coagulación, si puede determinarse la probabilidad de que dos gotas coalezcan. La probabilidad de coalescencia espontánea es muy baja, es decir, la probabilidad de que dos gotas que se encuentren por procesos naturales como el movimiento Browniano o el cremado/sedimentación es muy poco probable, sin embargo, si las gotas han estado en contacto largo período de tiempo, esta probabilidad aumenta. La película de fase continua ha de disminuir hasta un valor mínimo para que se produzca la coalescencia.

Hay diferentes procesos que evitan la coalescencia, es decir, que evitan el drenaje de la película de fase continua entre las gotas. Estos procesos son las repulsiones electrostáticas, estéricas y de Born, el efecto Gibbs-Marangoni y las propiedades viscoelásticas.

Si la capa de emulgente adsorbida sobre las gotas de fase continua presenta resistencia a la rotura mecánica, será más difícil observar coalescencia entre las gotas.

El efecto Gibbs-Marangoni consisten en dos efectos dinámicos relacionados que favorecen la estabilización de emulsiones y evitan la coalescencia. Este efecto se observa en la mezcla de dos líquidos con presencia de tensioactivos que pueden adherirse a la interfase. La velocidad de coagulación y coalescencia puede verse influenciada por la velocidad a la que este soluto responde a la aproximación de otra interfase, a las alteraciones locales de curvatura de las gotas o la formación de nuevas interfases. Cuando una gota aumenta de tamaño, aumenta la interfase y por lo tanto aumenta el área superficial. Este aumento es más rápido que la adsorción de soluto, que es el que disminuye la tensión interfacial. Se producen aumentos transitorios de la tensión interfacial en estos procesos. Surge por lo tanto un gradiente de tensión interfacial que genera una fuerza por unidad de longitud igual a la diferencia de tensión superficial, el tensioactivo fluye desde el área de baja tensión interfacial hasta el área de alta tensión interfacial y en este movimiento, las moléculas de tensioactivo arrastran la capa de líquido adyacente produciendo el efecto llamado de Marangoni. Este proceso es más rápido que

la difusión del tensioactivo presente en la superficie. Por lo tanto, el efecto de Marangoni consiste en la estabilización rápida de una capa fina pero uniforme, alrededor de una gota [44, 84].

Por otra parte, el efecto de Gibbs está relacionado con la elasticidad interfacial, si el área de una interfase aumenta rápidamente, la cantidad de sustancia que se puede adsorber está limitada de manera que la tensión interfacial aumenta. Este efecto tiene características de equilibrio y no cinéticas.

El efecto Marangoni es proporcional a la elasticidad de Gibbs de la película entre las gotas, por este motivo se llama efecto Marangoni-Gibbs y la elasticidad de la película puede determinarse mediante la siguiente ecuación (ec 1.30):

$$E = 2A \frac{d\gamma}{dA} \quad (1.30)$$

Donde A es el área y γ , la tensión interfacial. Este efecto es estabilizante pero sólo funciona si el tensioactivo se encuentra en la fase continua.

Maduración de Ostwald

La maduración de Ostwald fue descrita por primera vez por Wilhelm Ostwald en 1896 [85]. Este proceso consiste en el crecimiento de gotas grandes a expensas de gotas pequeñas. Este crecimiento es debido al transporte de masa de material de la fase dispersa soluble a través de la fase continua.

Se definió anteriormente a una emulsión como la mezcla cinéticamente estable de dos líquidos inmiscibles, es decir, dos líquidos que no se disuelven mutuamente, pero hay que recordar que esta es una situación hipotética ya que, aunque sea en menor medida, siempre hay una parte de fase continua que puede disolverse en la fase dispersa. El cambio del potencial químico de la fase dispersa es la fuerza termodinámica que promueva la maduración de Ostwald. Este cambio de potencial se produce al incrementarse el radio de curvatura de la superficie de las gotas.

I. M. Lifshitz, V. V. Slyozov [86] y, de forma independiente, C. Wagner [87], desarrollaron en 1961 lo que se denomina teoría Lifshitz-Slezov y Wagner (LSW). Dicha teoría expresa la velocidad a la que sucede la maduración de Ostwald

mediante la siguiente ecuación [54, 88] (ec 1.31).

$$\omega = \frac{dr_c^3}{dt} = \frac{8 C_\infty \gamma V_m D}{9 \rho R T} \quad (1.31)$$

Dónde r_c corresponde al radio crítico; C_∞ , solubilidad de la fase dispersa en la fase continua; γ , tensión interfacial; V_m , volumen molar del soluto; D , coeficiente de difusión de la fase continua; ρ , densidad del aceite; R , constante de los gases ideales y T , temperatura. La ec 1.31 predice una relación lineal entre r^3 y el tiempo [54].

Una emulsión monodispersa, cuyas gotas sean del mismo tamaño, no sufrirá maduración de Ostwald o será casi inexistente, si embargo, si la emulsión es polidispersa, las gotas más grandes aumentarán de tamaño y las gotas pequeñas acabarán desapareciendo, el sistema llegará a un equilibrio en el que el tamaño de gota será monodisperso.

1.2.5. Aplicaciones

A parte de las aplicaciones de las emulsiones bituminosas que se mencionarán en el próximo apartado 1.3, las emulsiones están presentes en la industria alimentaria, farmacéutica y cosmética, agricultura y construcción. El hecho de que las emulsiones estén presentes en tan variados campos es debido a su propia naturaleza dual, es decir, a que presenta como mínimo dos fases, una oleosa y otra acuosa, de manera que interaccionan tanto con sustancias hidrosolubles como liposolubles.

En la industria alimentaria las emulsiones tienen una gran importancia ya que se encuentran presentes en la leche ¹, la mantequilla, sopas, salsas como la mayonesa, el allioli. Pero no solo en alimentación cotidiana, también se encuentran presentes en alimentación parental. Las emulsiones intravenosas consisten en líquidos isotónicos que aportan ácidos grasos y triglicéridos esenciales a pacientes incapaces de alimentarse vía oral. Cuando la emulsión se inyecta en el

¹Una de las primeras cosas que posen en contacte un nadó amb el món que l'acull és un col.loide: la llet. Joan Estelrich

paciente, los macrófagos del hígado captan las gotas de emulsión que no pueden superar las $3 \mu\text{m}$ de diámetro.

Dado que las emulsiones se pueden aplicar fácilmente sobre el área a tratar o afectada, son ampliamente utilizadas en la industria farmacéutica y cosmética. Además de estas propiedades, se utilizan emulsiones como vehículos para la liberación controlada de principios activos, normalmente emulsiones altamente concentradas. Son de gran interés las emulsiones W/O para el estudio de la liberación controlada de moléculas solubles en agua [89,90]. Las nanoemulsiones también están siendo estudiadas para sustituir la administración de fármacos por vía parental a administración por vía tópica [91] dado que está favorecida la penetración cutánea de fármacos cuando se trata de gotas del tamaño aproximado de $0,2 \mu\text{m}$ [92].

El uso de pesticidas en agricultura es de suma importancia para el control de plagas, pero además es importante el tipo de pesticidas utilizados y como afectan, no solo a los productos que luego serán consumidos, si no también al medio ambiente que les rodea. Por ello, desde hace unas décadas se ha ido sustituyendo el uso de pesticidas por el uso de emulsiones cuyo principio activo sea el pesticida en cuestión. Las emulsiones presentan ventajas muy importantes como son la sustitución de disolventes orgánicos por otros menos perjudiciales, además de la necesidad de usar una cantidad de disolvente orgánico mucho menor. Las emulsiones son así más biodegradables, menos tóxicas e irritan menos la piel del operario que trabaja con dicha emulsión. También se formulan emulsiones cuya liberación del pesticida se encuentra controlada por la naturaleza de la emulsión [93].

Otro ejemplo de uso de emulsiones en la industria de la construcción, a parte de las emulsiones bituminosas, son las emulsiones de pinturas y las emulsiones de parafina para la fabricación de tableros aglomerados.

Las emulsiones de pinturas son llamadas pinturas a base de agua y son emulsiones W/O donde la fase oleosa es la que proporciona el color. Las más comunes son las de acetato de polivinilo, pintura de látex de acetato acrílico de vinilo, pintura látex de acrílico puro y pintura látex de estireno acrílico. La ventaja de usar pinturas al agua, a parte de facilitar la limpieza, es que una vez depositada sobre la pared, por ejemplo, esta pintura permite el paso de vapor de agua, pero no de agua líquida, de manera que la pared puede transpirar evitando la formación de ampollas producidas por la humedad ocluida.

Las emulsiones de parafina poseen propiedades hidrofugantes e impermeabilizantes [94] lo que las hacen idóneas para usos como recubrimiento impermeabilizante en envases de alimentación y para la fabricación de tableros de aglomerado. Los tableros de aglomerados están compuestos por virutas de madera prensadas, formaldehído como aglomerante y parafina para impedir la adsorción y retención de agua por las partículas de madera. Dado que la parafina es hidrófoba y la madera hidrófila, el recubrimiento directo con parafina no es efectivo, además del gasto energético que supone calentar la parafina ya que a temperatura ambiente es sólida. Aplicando la parafina como emulsión aceite en agua sobre las virutas de madera se favorece el mojado de la madera por la presencia de agua y se promueve el recubrimiento de partículas de parafina sólida [95–98].

1.3. Betún

El betún es uno de los productos más antiguos utilizados en ingeniería. Los restos arqueológicos más antiguos encontrados en los cuales se utilizó betún datan de hace unos 180.000 años, en Siria. Dada sus propiedades adhesivas, aislantes e impermeables, el betún ya fue utilizado por los Neandertales para sus herramientas de piedra [99]. Ya en la Biblia es nombrado el betún como el aislante utilizado por Noé para la elaboración del arca, y también se nombra el betún como aglomerante utilizado en los ladrillos que se colocaron en la torre de Babel [99–101].

Los indios del Amazonas empleaban el betún como remedio para la cura del reuma y otras enfermedades dermatológicas sumergiéndose en los yacimientos naturales. En el antiguo Egipto se utilizó para momificar. A las orillas del mar muerto se formaban placas de betún procedentes de yacimientos que llegaban a la superficie y solidificaban, estas placas eran vendidas a las comunidades cristianas de Palestina que esculpían figuras religiosas para los peregrinos de Occidente [101].

La primera vez que se utilizó betún para la construcción de carreteras fue en el antiguo reino de Babilonia, en la época del rey Nabopolassar que reinó entre el 625 y 604 antes de Cristo. Pero hasta principios del siglo XIX no vuelve a utilizarse el betún como aglomerante en carreteras. En la segunda década del

siglo XIX dejó de utilizarse el betún natural para pasar al betún obtenido como residuo del petróleo [100].

El betún es un material viscoelástico que puede obtenerse directamente de la naturaleza, o como residuo de la destilación del petróleo, la fracción más pesada en el proceso de craqueo del petróleo.

Los betunes obtenidos de la naturaleza son llamados betunes naturales o nativos. Éstos se han formado por migración de determinados petróleos procedentes de capas internas de la tierra a la superficie terrestre a través de fisuras y rocas porosas. Estos betunes a lo largo del tiempo han perdido las partes volátiles por evaporación y han formado yacimientos naturales de betún. Los más importantes son las tierras bituminosas de Alberta, en Canadá; la gilsotina (palabra derivada del nombre de la persona que inició la explotación), betún que se encuentra en Utah, en Estados Unidos y el asfalto de Trinidad, que se encuentra en la isla Trinidad, cerca de Venezuela [102].

Como material procesado, las propiedades del betún dependen de la naturaleza de éste y de los procesos de destilado al que haya sido sometido. Los principales yacimientos de petróleo y por lo tanto las principales fuentes de betún procesado son Venezuela, Irán, Irak y Arabia Saudita.

1.3.1. Composición química

El análisis elemental del betún nos desvela que la composición mayoritaria de éste es el Carbono, que representa entre el 80 y 88 % en peso, y el segundo componente mayoritario es el Hidrógeno, con una presencia entre el 8 y el 12 %, esto es debido a que el betún está formado principalmente por hidrocarburos. En menor proporción, el betún está compuesto por heteroátomos como el Azufre, entre 0 y 9 %, el Nitrógeno, entre 0 y 2 %, y el Oxígeno, también entre 0 y 2 %. Trazas de metales de transición también pueden estar presentes, como el Vanadio y el Níquel (aproximadamente 200 ppm de cada metal) [100,103].

Los sulfuros presentes suelen estar formando grupos funcionales como tioles, sulfoxidos y/o sulfidos, que constituyen los grupos funcionales más polares seguidos por los grupos funcionales formados por oxígeno como son los ácidos carboxílicos, cetonas y fenoles. El nitrógeno se encontraría en grupos funcionales

tales como los pirroles, piridinas y especies anfotéricas como 2-quinolonas. Los metales de transición se encuentran de forma acomplejada como metaloporfirinas.

Dada la complejidad en la composición del betún, es necesaria una clasificación más exhaustiva para comprender el comportamiento de éste. Una de las clasificaciones más utilizadas es según el llamado proceso SARA (fig 1.19). El proceso SARA es una técnica que separa el betún (después de separarlo de los componentes gaseosos) en Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos, dependiendo de su solubilidad y polaridad [100, 103, 104].

La fracción de betún que es soluble en n-heptano se conoce como fracción *Malténica*. Esta fracción fue denominada así dado su parecido al betún Malta, un tipo nativo de betún blando. La fracción insoluble constituye los *Asfaltenos*. A su vez, la fracción soluble en n-heptano/tolueno constituyen los *Hidrocarburos Saturados*, la fracción soluble en tolueno/metanol, *Hidrocarburos Aromáticos* (también llamados *Naftenos-aromáticos*) y por último en tricloroetileno las *Resinas* (fig 1.19).

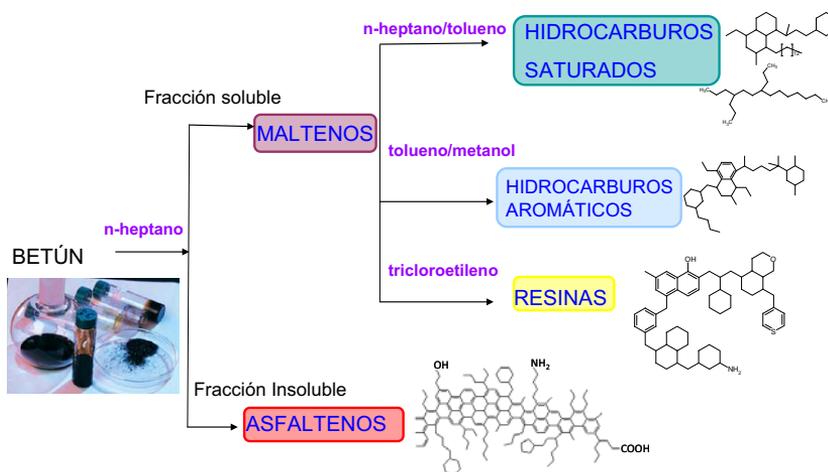


Figura 1.19: Composición del betún según el proceso SARA.

El 60 % del betún contiene componentes neutros, las especies ácidas y básicas se encuentra principalmente en las resinas y los asfaltenos.

Una representación esquemática del betún se muestra en la fig 1.20, en la que el betún está compuesto mayoritariamente por una matriz amorfa llamada malténica [100, 103–108]. En esta matriz malténica se encuentran dispersos los agregados de asfaltenos, formados por apilamiento de moléculas aromáticas (π - π *stacking*) [109–111] también se encuentran dispersos cristales de parafina de tamaño nanométrico [112, 113].

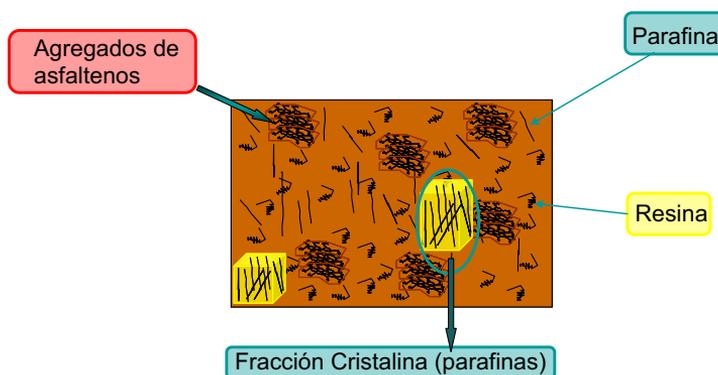


Figura 1.20: Representación esquemática de la composición química del betún.

Los betunes contienen lo que en la bibliografía son llamados tensioactivos endógenos o tensioactivos naturales [114, 115]. Estos tensioactivos endógenos pueden modificar las propiedades interfaciales de los betunes en contacto con el agua [101, 114].

1.3.2. Propiedades Físicas

De todas las propiedades físicas que posee el betún, las más importantes en el trabajo presente son la densidad, las propiedades reológicas (la viscosidad) y las propiedades térmicas.

La densidad es una propiedad importante a la hora de la preparación de

emulsiones de betún. El betún posee densidades de entre 1.01 y 1.04 g/cm^3 , es decir, densidades superiores a la del agua. Esto hace que la desestabilización de las emulsiones de betún sea principalmente por sedimentación [100].

Las propiedades reológicas de los betunes son altamente dependientes de la temperatura a la que se encuentra el betún estudiado así como de la composición del mismo, principalmente de la concentración de asfaltenos presentes en el betún. Un betún con alto contenido en asfaltenos presentará una mayor dureza y por lo tanto una mayor viscosidad que un betún con bajo contenido en asfaltenos.

1.3.3. Tipos de betunes

Una de las formas más comunes de clasificar los betunes es según la naturaleza del crudo del que proceda. De este modo, los crudos se clasifican en *Parafínicos*, si se compone mayoritariamente de moléculas saturadas; *Nafténicos*, cuya mayor composición son moléculas cíclicas y *Aromáticos*, moléculas aromáticas. Los betunes también son clasificados con la misma denominación, por ejemplo, los betunes venezolanos son llamados betunes nafténicos dado que el crudo del que proceden es nafténico [100].

Otra clasificación es según el grado de penetración del betún. Este ensayo consiste en dejar caer una aguja de dimensiones dadas en el betún con una fuerza determinada y medir los mm que la aguja ha penetrado, fijando las condiciones de peso, 100g, tiempo, 5s y temperatura, 25 °C. La nomenclatura utilizada para definir dicho ensayo hace referencia a las décimas de mm que la aguja penetra en el betún. Por ejemplo, 80/100 indica que la aguja ha penetrado entre 80 y 100 décimas de mm [102].

Por otra parte, los *betunes modificados* con polímeros son utilizados en el asfalto para obtener carreteras más resistentes dado que la adición de polímeros reduce la fragilidad causada por las bajas temperaturas, proporciona una mayor tenacidad y cohesión, y una mayor resistencia a la fatiga y las deformaciones. Los polímeros más utilizados para modificar los betunes son el tribloque copolímero de estireno-butadieno-estireno, caucho estireno-butadieno, polvo de neumático, acetato de etilenvinilo y polietileno [116]. La nomenclatura utilizada para los betunes modificados es BM, seguido de un guión y un número del 1 al

4, de menor a mayor penetración, y una letra, a, b o c que se refiere al grado de modificación, de nuevo de menor a mayor. Por ejemplo, un betún BM-3b equivaldría a un betún modificado con un grado de penetración 50/70 y un grado de modificación medio [117].

Se denominan *betunes aditivados* a aquellos betunes que contienen cantidades entre 0.1 y 2% de aditivos comerciales. Estos aditivos suelen ser ceras que proporcionan una menor viscosidad a los betunes, disminuyendo así la temperatura a la que el betún adquiere una viscosidad óptima para su aplicación. La viscosidad óptima es de $3000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$. Según la cera aditivada, puede llegar a reducirse la temperatura de aplicación del betún a 100 o 120°C, es decir, unos 20 o 30°C menos que la temperatura de aplicación del betún sin aditivar. Estas ceras acostumbra a ser derivados de ácidos grasos, ceras de polietileno o ceras parafínicas de bajo peso molecular [118].

Y por último, se denominan *betunes oxidados*, aquellos a los que han pasado aire en condiciones controladas. Estos betunes pueden prepararse en presencia de un catalizador, ácido fosfórico o cloruro férrico y presentan un punto de reblandecimiento mayor así como una menor susceptibilidad térmica. Así mismo, son utilizados en la construcción como impermeabilizantes y aislantes en tejados y suelos.

1.3.4. Aplicaciones

Como se ha comentado anteriormente, el betún es un material que fue utilizado en la antigüedad para diferentes aplicaciones. Se han encontrado restos arqueológicos que demuestran que el betún fue utilizado en la construcción, como adhesivo, en la fabricación de utensilios domésticos, esculturas, joyería e incluso momificación [99].

Aunque hoy en día es también utilizado como aislante para tejados, la aplicación más importante del betún desde principios del siglo XIX ha sido la fabricación de carreteras, en las que el betún actúa como aglomerante de la grava. Cabe destacar que la concentración típica de betún en las mezclas asfálticas es de un 5%.

A pesar de que las carreteras también pueden ser elaboradas con placas

de cemento, el betún presenta numerosas ventajas respecto a éste último. Entre ellas se encuentra la reducción del ruido de circulación de los vehículos, la mayor resistencia del betún frente al cemento a soportar vehículos de carga pesada y la fácil reparación del pavimento, ya que con el uso de cemento, la reparación es mucho más costosa dado que debe sustituirse gran parte de la carretera. Otras ventajas afectan directamente al usuario, ya que la circulación por carreteras que contienen betún como aglomerante de la grava, aumenta la vida media de los neumáticos y reduce el consumo de gasolina, en comparación con la circulación por carreteras de cemento.

Aislante para tejados

La aplicación más importante del betún por la gran cantidad de toneladas necesarias es el asfaltado de carreteras. Sin embargo, otra aplicación también importante es la elaboración de telas asfálticas para el aislamiento en tejados y terrazas. La tela asfáltica es un material compuesto, es decir, un material que aprovecha las propiedades de dos materiales individuales para obtener una propiedad final mejor. El betún actúa como aislante impermeable y la tela proporciona la consistencia y cohesión necesaria. La tela en realidad consiste en fibras de vidrio, aluminio o pizarra.

Asfaltado de la carretera

El asfaltado de la carretera es la aplicación más importante del betún. Se necesitan 10.000 toneladas de betún para la construcción de 55 km de carretera nueva de dos carriles [119], siendo el betún es el 5% del pavimento, como se ha comentado anteriormente. Esto hace que el uso de betún, por una parte, y de emulsiones de betún por otra, sea muy elevado, mucho más elevado que todas las emulsiones fabricadas en cosmética, alimentación, farmacia, pinturas, etc.

Procedimientos de asfaltado de carretera

1. Asfaltado en caliente

El método convencional de asfaltado de carreteras consiste en calentar el

betún a 140°C , temperatura a la que la viscosidad del betún es igual o inferior a $3000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ para poder ser bombeado, mezclarlo con la grava y aplicarlo en caliente sobre la carretera. Después de aplicarlo en la carretera es necesario compactarlo con una apisonadora. Cabe destacar que trabajar a 140°C supone un coste energético muy elevado, y además puede causar efectos nocivos al trabajador.

2. Asfaltado en frío o templado

La exposición prolongada a los humos generados por el betún y el contacto de éste con la piel puede producir cáncer según los estudios realizados hasta el momento [120]. Una posible solución es la utilización de emulsiones bituminosas aplicadas en frío o a temperaturas templadas. Otro motivo para la utilización de emulsiones bituminosas es reducir el coste energético que supone calentar el betún hasta 140°C para poder ser aplicado en la carretera.

El asfaltado en frío o templado consiste en mezclar la grava con una emulsión bituminosa, como el betún se encuentra emulsionado, la viscosidad es mucho menor y puede aplicarse a temperatura ambiente.

Durante la aplicación, las gotas de betún coalescen y recubren completamente la grava, el agua se evapora y el resultado final es similar el asfaltado en caliente (fig 1.21). La eliminación del agua se denomina fijado y curado. En este proceso también influyen las interacciones que se presentan entre el tensioactivo y la grava. El tensioactivo es adsorbido por la superficie de la grava y esto desestabiliza a la emulsión produciendo la rotura de la misma.



Figura 1.21: Representación esquemática de la aplicación en carretera de una emulsión bituminosa y la posterior rotura de ésta.

1.3.5. Emulsiones bituminosas

Las emulsiones bituminosas destacan del resto de emulsiones por encontrarse en nuestro entorno más directo y por poseer el mayor número de toneladas producidas en un año, ningún otro tipo de emulsión se produce en cantidades tan grandes. Europa se considera la cuna de las emulsiones bituminosas ya que fue en 1902 cuando se recubrió la costa mediterránea de Mónaco para evitar el polvo producido por el tráfico. Además, se organizó el primer simposium internacional sobre emulsiones bituminosas. No fue hasta tres años después cuando el químico Emile Feigel fabricó la primera emulsión bituminosa en planta, fue en Elsass, en la ciudad de Lutterbach, Alemania. La primera patente apareció en 1922 y fue escrita por Mac Kay, británico y ya en 1951 apareció la patente francesa de emulsiones catiónicas [46, 101].

Pueden obtenerse tanto emulsiones de betún en agua (O/W) como emulsiones de agua en betún (W/O). No obstante, las utilizadas para el asfaltado de calles son las de betún en agua.

Tipos de emulsiones bituminosas

Según la carga del tensioactivo utilizado, las emulsiones bituminosas se clasifican en emulsiones aniónicas o catiónicas. Al mezclar la emulsión bituminosa con los áridos, se selecciona el tipo de emulsión en función del tipo de árido. Las emulsiones aniónicas son mezcladas con áridos cargados positivamente, como el basalto, la dolomita y la caliza. Por otra parte, las emulsiones catiónicas se mezclan con áridos cargados negativamente, como el cuarzo, el granito, la arenisca y la grava de río.

El porcentaje de árido fino y polvo mineral presente en la grava a tratar tiene un papel muy importante en la velocidad de rotura de la emulsión, y por este motivo, otra clasificación utilizada para las emulsiones bituminosas es la de rotura rápida, media o lenta. Las emulsiones de rotura rápida se utilizan en tratamientos superficiales, aplicaciones de sellado y pavimento de penetración. Las de rotura media se utiliza para áridos más gruesos y se prefiere una rotura un poco más lenta para que el material sea manejable durante un tiempo más largo. Y por último las de rotura lenta se utiliza con áridos densos, con un alto contenido en áridos finos. Éstas suelen ser emulsiones más diluidas, aproxima-

damente del 50 % [101, 117].

Aplicaciones de las emulsiones bituminosas

Hasta ahora, las aplicaciones descritas para el uso de emulsiones bituminosas han sido básicamente el asfaltado de carreteras, pero existen otras aplicaciones que serán descritas en este apartado.

Asfaltado en frío o templado Como se comentó en el apartado anterior, el asfaltado en frío es una aplicación con un gran interés industrial, a los motivos nombrados anteriormente puede añadirse el uso de emulsiones bituminosas en la construcción de carreteras que se encuentre lejos de las plantas de procesado. En estas carreteras, la preparación de la mezcla betún-áridos a 140 °C en la planta de procesado no se considera un procedimiento adecuado cuando la planta de procesado se encuentra a una distancia considerable. Una alternativa es la utilización de emulsiones y la mezcla de estas con la grava en el mismo lugar de la construcción de la carretera.

Reciclado de carreteras Una de las opciones para el reciclado de carreteras consiste en la extracción de las capas superiores de la carretera a reciclar, el tratamiento con emulsiones bituminosas y el posterior aplicado en la carretera. A este procedimiento se le denomina *in situ* en frío y es una técnica que reduce el coste económico y ecológico dado que se realiza en el mismo lugar de extracción del firme de la carretera evitando el transporte a la planta de procesado.

El proyecto Europeo Road Pavement Rehabilitation Techniques Using Enhanced Asphalt Mixtures (PARAMIX) realizado en el 2003 analizó y propuso mejoras para la obtención de un producto final más útil y adecuado. Estudiaron los betunes extraídos y diseñaron emulsiones bituminosas, para el reciclado en frío, y betunes, para el reciclado en caliente, añadiendo nuevos componentes que compensaran las carencias del asfalto obtenido de la carretera [121].

La exposición a la radiación del sol, así como el cambio de temperatura al que es sometido el betún de las carreteras, produce su envejecimiento, y consecuentemente reduciendo su grado de penetración, lo que provoca que el

betún se vuelva más quebradizo. Para compensar esta pérdida, se han estudiado mezclas con emulsiones bituminosas formadas con betunes más blandos. Otra solución propuesta ha sido la utilización de betunes modificados con polímeros [122].

1.3.6. Propiedades reológicas de las emulsiones bituminosas

Las propiedades físicas que influyen en el comportamiento reológico de las emulsiones son el contenido de fracción interna, la viscosidad y comportamiento reológico de la fase continua y la fase dispersa, la temperatura, el tamaño, la forma, la distribución de tamaño y la deformabilidad de las gotas [123]. Sin embargo, el comportamiento de las emulsiones bituminosas se ve principalmente afectado por la concentración de betún, el tamaño promedio de gota y la distribución del tamaño de gota [124]).

Emulsiones con una fracción de betún inferior al 60% se comportan como un fluido Newtoniano mientras que a partir del 70% el comportamiento es no-newtoniano, se comportan como un material viscoelástico. La viscosidad aumenta al disminuir el tamaño de gota y al aumentar la fracción de betún [71]. A partir de una concentración de betún del 50% (p/p), la viscosidad aumenta exponencialmente. Estos resultados son los esperados dado que al aumentar la concentración de betún, la distancia de separación entre gotas disminuye y las interacciones entre ellas son más fuertes provocando así un incremento de la viscosidad [124]. Este comportamiento también se da en otros tipos de sistemas coloidales como aerosoles, la sangre, el yogurt o emulsiones alimentarias de aceite en agua [123].

La viscosidad de emulsiones de hasta un 40% de fase dispersa no se ve afectada por el tamaño de gota dado que no se manifiestan interacciones entre dichas gotas. Sin embargo, en emulsiones concentradas y altamente concentradas, son importantes las fuerzas hidrodinámicas y Brownianas, así como la rigidez y flexibilidad que poseen las gotas.

Una forma de relacionar el tamaño de gotas rígidas (dada la alta viscosidad del betún, éstas pueden considerarse rígidas) con la velocidad de cizalla y el movimiento Browniano, es a través del parámetro adimensional Peclet (P_e),

que viene expresado por la siguiente ecuación (ec 1.32):

$$P_e = \frac{\dot{\gamma}\eta_c d^3}{kT} \quad (1.32)$$

Dónde η_c es la viscosidad de la fase continua, d es el diámetro de gota, k la constante de Boltzman y T la temperatura. Si P_e es menor a la unidad, predomina el movimiento Browniano y por lo tanto la viscosidad es independiente del tamaño de gota. Sin embargo, si P_e proporciona valores altos, predomina las fuerzas hidrodinámicas y, también en esta ocasión, la viscosidad es independiente del tamaño de gota. Sólo a valores de P_e intermedios, la viscosidad aumentará al disminuir el tamaño de gota [123].

En el caso de emulsiones bituminosas, el tamaño de gota promedio afecta considerablemente a la viscosidad de las emulsiones, es decir, tamaños de gota alrededor de la micra proporcionan viscosidades varios ordenes de magnitud superiores a tamaños superiores a las 10 μm . Ésto es debido al aumento del área interfacial y al aumento del número de interacciones entre las gotas proporcionando emulsiones más viscosas [124].

La viscosidad se reduce al aumentar la polidispersidad del tamaño de gota. Dos distribuciones que proporcionen el mismo tamaño de gota promedio, proporcionará una viscosidad menor la distribución que presente un ancho de pico mayor, por lo tanto, la forma de la curva de la distribución de tamaño afectará significativamente a la viscosidad de la emulsión. Este efecto viene dado por la eficacia en el empaquetamiento de las gotas pequeñas entre las gotas grandes. Las gotas pequeñas y el medio continuo se comportan como una fase pseudocontinua donde se encuentran dispersas las gotas grandes reduciendo así el volumen efectivo de fase continua [123].

La preparación de emulsiones monomodales con diferentes tamaños de gota y la formación de emulsiones bimodales a partir de las monomodales ha mostrado como afecta la relación de tamaños y la proporción de cada emulsión en la viscosidad final. Una relación de tamaños de 1 a 10 proporciona un mayor descenso en la viscosidad. Estudios realizados demuestran que, siendo el tamaño de gota menor de 2 μm y el mayor de 20 μm , el mayor efecto en la reducción de viscosidad se encuentra cuando la proporción es entre 25 y 50 % de gotas pequeñas, siendo 25 % el porcentaje óptimo [124]. Estos estudios también de-

muestran como la viscosidad de la emulsión bimodal es menor que la viscosidad de la emulsión monomodal de tamaño de gota grande.

El hecho que un agente emulsionante proporcione viscosidad al medio continuo también influirá en la estabilidad de la emulsión. Si el medio continuo es más viscoso que la fase dispersa, podrán observarse dos efectos importantes: mayor estabilidad, dado que el efecto de desestabilización producida por precipitación de las gotas es menor ya que en medios viscosos la difusión de las gotas es mucho más lenta; y obtención de tamaños de gota menores en el momento de la emulsificación, debido a que se produce una cizalla mayor en medios viscosos. Es por este motivo que puede darse el caso que la presencia de una mayor cantidad de tensioactivo sea el responsable de la obtención de menores tamaños de gota. Este efecto puede ser producido por una mayor viscosidad del medio continuo debida a una mayor concentración de tensioactivo, y no por la cantidad de moléculas de tensioactivo presentes en el sistema.

Capítulo 2

Objetivos

Tenemos que romper las reglas,
pero con buenos argumentos

Roger Penrose

Actualmente, la pavimentación de carreteras se realiza aplicando las mezclas asfálticas (que consisten de betún, áridos y otros componentes) a temperaturas elevadas (aproximadamente 120-150 °C). Ello supone elevados costes energéticos y ambientales, por emisiones de CO_2 y de compuestos orgánicos volátiles.

Por ello, la pavimentación de carreteras a temperatura ambiente presenta grandes ventajas tanto económicas como sociales y ambientales. Las principales ventajas económicas son la reducción del consumo energético y facilitar la construcción de carreteras en lugares alejados de las plantas de producción de mezclas asfálticas en caliente [101]. En cuanto a ventajas sociales y de medio ambiente, cabe destacar la posibilidad de reciclar el pavimento de las carreteras, mezclando el pavimento envejecido con emulsiones bituminosas. Otras ventajas de la disminución de la temperatura del asfaltado de carreteras son la mejora de las condiciones laborales de los operarios, la disminución de las emisiones de polvos y de gases perjudiciales para la salud [120]. Por estos motivos, el estudio de la preparación de emulsiones bituminosas, para ser aplicadas a temperatura ambiente, es de gran importancia a diferentes niveles.

A pesar de las grandes ventajas que comporta la utilización de emulsiones bituminosas, en la industria sigue siendo muy común la utilización de las mezclas asfálticas en caliente. El motivo principal es el tiempo que se requiere para abrir de nuevo la carretera al tráfico, después de pavimentar con emulsiones bituminosas. Cuando la mezcla asfáltica se aplica en caliente, la carretera se puede abrir casi inmediatamente al tráfico, debido a que el betún posee un calor específico muy bajo, es decir, la capacidad que tiene de almacenar calor es baja. Ello implica que la temperatura disminuye rápidamente al disiparse la energía térmica de la mezcla [112].

En cambio, la reapertura al tráfico es mucho más lenta cuando se utilizan emulsiones bituminosas para la pavimentación. En este caso, es necesario esperar a que el agua contenida en la emulsión se elimine por evaporación, para poder garantizar la estabilidad mecánica del pavimento. La eliminación del agua es un proceso lento, y ello impide la utilización de las emulsiones bituminosas en zonas urbanas, donde generalmente los trabajos en la vía pública se limitan a un corto periodo de tiempo en horario nocturno.

Por estos motivos, las emulsiones altamente concentradas de betún en agua pueden presentar grandes ventajas, frente a las emulsiones convencionales, con menor concentración de betún. La menor cantidad de agua en las emulsiones altamente concentradas reduce considerablemente el tiempo de espera para la apertura de la carretera al tráfico. Por ello, es sumamente importante el estudio de las emulsiones altamente concentradas de betún en agua, por ser un tema de gran interés tecnológico. Además, es interesante señalar que actualmente son poco numerosos los trabajos científicos publicados sobre emulsiones altamente concentradas de betún en agua. Una de las causas son las dificultades en la manipulación de los betunes, que son productos de muy elevada viscosidad, dificultando la obtención de emulsiones altamente concentradas con tamaños de gota pequeños.

Por todo ello, el principal objetivo en el presente trabajo de investigación ha sido obtener emulsiones altamente concentradas de betún en agua, y poder controlar el tamaño de gota de las emulsiones, lo que ayudaría mejorar las mezclas asfálticas y así extender ampliamente su uso.

Para alcanzar este objetivo principal se procedió a desarrollar los siguientes objetivos parciales.

- Estudiar la nanoestructura de los betunes, relacionando su naturaleza química con sus propiedades físico-químicas. Ello implica estudiar la formación de autoagregados de las moléculas de asfaltenos y de nanocristales de parafinas, mediante la utilización de distintas técnicas de caracterización (principalmente FTIR, DSC, TGA, SAXS y WAXS).
- Estudiar las propiedades superficiales de los betunes, determinando las tensiones superficiales de los betunes y sus componentes polares y dispersivas, a temperaturas próximas a la ambiente. Ello es complejo, desde el punto de vista experimental, debido a la muy elevada viscosidad de los

betunes a bajas temperaturas.

- Estudiar el comportamiento fásico de los tensioactivos comerciales utilizados actualmente en la formulación de emulsiones bituminosas. Ello permite seleccionar los tensioactivos más adecuados que pueden ser utilizados en la preparación y estabilización de emulsiones altamente concentradas de betún en agua.
- Preparar con un tensioactivo catiónico emulsiones de betún en agua y emulsiones diluidas de betún sin la presencia de tensioactivos. Se pretende estudiarla influencia de los denominados tensioactivos endógenos. Estos son compuestos polares, generalmente iónicos, que se encuentran presentes de forma natural en los betunes, y se conoce que su presencia influye enormemente en las propiedades coloidales de los betunes. Por ello, se ha realizado un estudio del potencial zeta, en función del tiempo, del pH y de la salinidad, calculando la densidad de carga electrostática superficial en gotas de betún. Ello permite evaluar la influencia de los tensioactivos endógenos sobre las propiedades de las gotas de emulsión, principalmente la estabilidad electrostática de los betunes.
- Obtener emulsiones concentradas de betún en agua y estudiar sus propiedades. Se considera de gran interés conocer la influencia de los parámetros de preparación. Se pretende estudiar el tamaño de gota de las emulsiones obtenidas con diferentes tensioactivos, en función de los parámetros de composición, y para betunes de diferente dureza.
- Obtener emulsiones altamente concentradas de betún en agua y estudiar sus propiedades. Estas emulsiones han sido poco descritas en la bibliografía. Otro objetivo importante es evaluar la influencia de la viscosidad en las propiedades de las emulsiones. Los betunes poseen viscosidades muy elevadas, y ello dificulta enormemente la obtención de gotas de emulsión con tamaños pequeños y controlados. Por ello, se plantea estudiar la influencia de la viscosidad de los betunes y de la fase externa acuosa en la formación de las gotas de emulsión por métodos mecánicos de agitación. Se pretende controlar la viscosidad de la fase externa acuosa mediante la adición de polímeros con propiedades espesantes y con baja capacidad de adsorción en interfaces. Para ello, se han utilizado quitosano y poliacrilamida.

Capítulo 3

Experimental

Experiencia es lo que obtienes cuando no obtienes lo que quieres

Randy Pausch

3.1. Materiales

3.1.1. Betunes

Los betunes utilizados fueron:

Betunes Nafténicos: con grados de penetración 60/70, 80/100, 150/180 B y 150/180 A *Betunes Parafínicos*: con grado de penetración 150/180 B *Betún Modificado*: Bm-3b

El grado de penetración fue determinado por la empresa CIESM y sigue la norma EN 1426 que se encuentra dentro de de las normas UNE EN 12591 y UNE EN 13924 marcadas por CE desde el 2010 [117].

3.1.2. Tensioactivos

Tensioactivos comerciales

Los tensioactivos comerciales utilizados fueron suministrados por CIESM. Todos los tensioactivos estudiados son catiónicos, excepto el Ampholak 7TX que es anfotérico.

fabricados por AkzoNobel

Redicote E-4875: su composición es seboalquildiamina etoxilada (5-10 %), nonilfenol etoxilado (10-30 %), lignina amina (10-30 %), 2-propanol (1-5 %), oleildiamina etoxilada (2-5 %) y agua.

Redicote EM-44: su composición es alquildiamina etoxilada (100 %).

Redicote E-11-HF: su composición es pentametil-N-alquilo de sebo-1.3-cloruro de propanodiamonio (40-60 %), éter metílico de dipropilenglicol (20-30 %), etilenglicol (20-30 %).

Redicote EM-48: su composición es sebo hidrogenado alquilamina etoxilada (10-30 %), lignina amina (5-10 %), oleildiamina etoxilato (1-5 %), seboalquildiamina etoxilada (5-10 %), agua (30-60 %).

Ampholak 7TX: su composición es nonilfenol polietoxilado.

fabricados por KAO

Asfier 218: fabricado por KAO, cuya composición es derivados de alquilpoliamina.

fabricado por Elsamex

Telcodinac Teide S: resina modificada con derivados de aminas.

Telcodinac PR: su composición es seboamfopolicarboxiglicinato de sodio 30 %, NaCl 10 %, agua 60 %.

fabricados por BASF

Polyram L-80: mezcla de propileno poliamina de sebo propoxilado, amidas, dietilenotriamina, trietilenotetramina, dietanolamina.

Polyram L-90: su composición es alquilimidazolina y amina grasa.

Tensioactivo puro

CTAB: fabricado por Sigma-Aldrich, bromuro de cetiltrimetil amonio, también nombrado bromuro de hexadeciltrimetilamonio, pureza del 98 %. Es una sal de amonio cuaternario con tres metilos y una cadena alquílica compuesta de 16 carbonos ($(C_{16}H_{33})N(CH_3)_3Br$). Esta cadena alquílica constituye la parte hidrófoba de la molécula mientras que el grupo amino constituye la parte hidrófila. Es un tensioactivo catiónico dado que presenta una carga positiva localizada sobre el átomo de nitrógeno y presenta como contraión un anión de bromo.

3.1.3. Otros materiales

HCl: distribuido por Sigma-Aldrich, 37 % de pureza.

Quitosano: distribuido por Sigma-Aldrich, es un espesante catiónico de peso molecular medio (300kDa) y un 85 % de desacetilación.

Poliacrilamida: distribuido por Sigma-Aldrich, es un espesante no-iónico de peso molecular alto (6000kDa).

3.2. Equipos Experimentales y Métodos

3.2.1. Análisis Térmico

Las técnicas de análisis térmico utilizadas fueron la calorimetría diferencial de barrido (DSC) y la termogravimetría (TGA).

Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido es una técnica que determina la diferencia de calor entre una referencia y una muestra, en función de la temperatura. Se mide el calor necesario para mantener la muestra a la misma temperatu-

ra que la referencia, de modo que pueden ser determinadas las temperaturas de transformaciones físicas, es decir, temperaturas de cambio de fase, como la temperatura de fusión, correspondiente a una transición de primer orden, o la temperatura de transición vítrea que corresponde a una transición de segundo orden.

Los betunes presentan una estructura y composición muy compleja y mayoritariamente amorfa. Pueden determinarse, mediante DSC, la temperatura de transición vítrea y la entalpía de fusión de la fracción cristalina presente en el betún. Para la determinación de la entalpía de fusión de la fracción cristalina es necesario obtener el área de la banda a temperaturas por encima de 0°C .

Se pesaron entre 9 y 12 *mg* de muestra en crisoles de aluminio de 40 μL de capacidad. También se utilizó una cápsula de referencia vacía. El calorímetro utilizado fue el DSC 821 de Mettler Toledo con atmósfera de Nitrógeno. El equipo se calibró con Indio y Zinc, el rango de medida comprende desde -150°C a 500°C y la velocidad de calentamiento/enfriamiento es de 0.1 a $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Se realizó un estudio previo de optimización del procedimiento que consistió en la realización de diferentes ciclos de enfriamiento-calentamiento a diferentes velocidades. Se seleccionó un procedimiento en el que primero se calentó el betún a 100°C a una velocidad de $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y se mantuvo la temperatura durante 10 min. Después se realizó un enfriamiento lento de $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta llegar a la temperatura de -150°C , fue necesario un enfriamiento lento para que las moléculas de parafina pudieran reorganizarse y formar dominios cristalinos. Después se calentó hasta 200°C , a una velocidad de $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$, en esta última etapa es donde se pudo observar la temperatura de transición vítrea (T_g) y la entalpía de fusión de la fracción cristalina (ΔH), es decir, de los dominios cristalinos formados por las parafinas.

A partir de la entalpía de fusión de la fracción cristalina de la muestra pudo determinarse el porcentaje de fracción cristalina (FC) de cada uno de los betunes suponiendo que la entalpía de fusión correspondiente a las cadenas hidrocarbonadas es de $180\text{J}/\text{g}$ [103, 112] (ec 3.1).

$$FC = \frac{\Delta H}{180} \times 100 \quad (3.1)$$

Donde T_g es la temperatura de transición vítrea, ΔH la entalpía de fusión de la fracción cristalina y FC el porcentaje de fracción cristalina de la muestra (fig. 3.1).

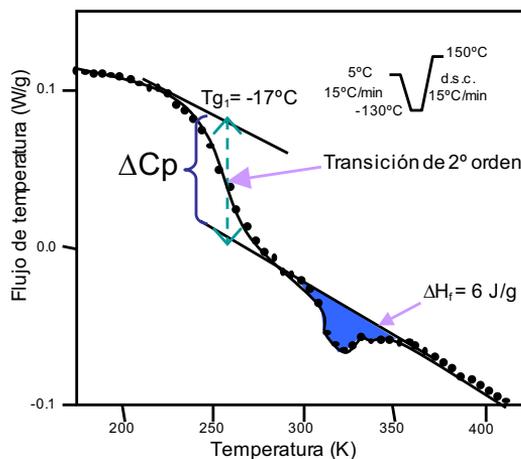


Figura 3.1: Ejemplo de DSC extraído de la bibliografía [112] donde se señala la temperatura de transición vítrea (T_g) y la entalpía de fusión de las parafinas (ΔH).

Termogravimetría (TGA)

La termogravimetría consiste en calentar una muestra de peso conocido y determinar a cada temperatura su pérdida de masa. El equipo utilizado fue una termobalanza Mettler Toledo modelo TG-50 con rango de temperatura entre 25 y 1000°C con una precisión de $\pm 2^\circ\text{C}$ y una velocidad de calentamiento/enfriamiento de 0 a 100°C/min .

Las medidas se realizaron en crisoles de aluminio a una velocidad de calentamiento de 10°C/min en una atmósfera de Nitrógeno desde los 25°C hasta los 550°C .

En el caso de betunes puede determinarse su temperatura de descomposición. También puede ser una técnica complementaria del proceso SARA ya que puede estimarse de forma muy aproximada la composición del betún (porcentaje de asfaltenos, saturados, aromáticos y resinas), según la temperatura a la que cada componente se descompone.

Según la bibliografía [103], pueden considerarse tres regiones en el proceso de descomposición del betún: temperaturas inferiores a 350 °C, la masa perdida en esta región es debida a la descomposición térmica de los saturados y aromáticos; temperaturas entre 350 °C y 450 °C, donde la descomposición más importante es la de las resinas, junto con aromáticos y asfaltenos; y finalmente temperaturas superiores a 450 °C, donde la descomposición se debe a los asfaltenos, aunque también contribuyen en menor medida los aromáticos y resinas (fig 3.2).

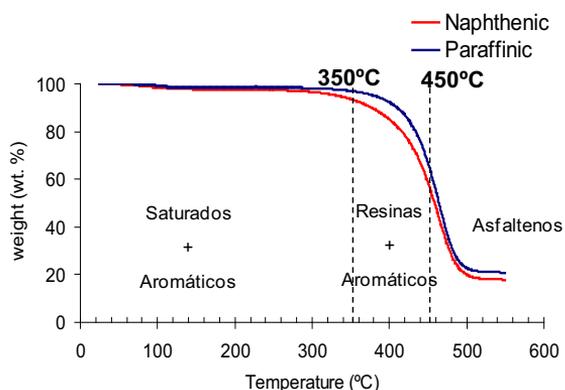


Figura 3.2: Regiones en el proceso de descomposición del betún mediante TGA.

En el caso de emulsiones bituminosas o/w pueden determinarse el contenido de agua. Si la emulsión a caracterizar es del tipo w/o/w, puede determinarse el porcentaje de agua que se encuentra en el interior de las gotas de betún y el porcentaje de agua que forma la fase continua de la emulsión. El agua presente en la fase continua corresponde a la pérdida de peso a temperaturas inferiores a 100 °C. Para poder determinar el agua confinada dentro de las gotas de betún es necesario aumentar la temperatura suficientemente como para que el betún

fluya y pueda liberar el agua a temperaturas entre 100 y 130 °C. A temperaturas superiores a 177 °C ya empieza a descomponerse el betún.

3.2.2. Dispersión de Rayos X

Esta técnica permite obtener información estructural y morfológica, a escala de nanómetros. Para ello, se irradia una muestra con rayos X y el equipo determina el ángulo de la radiación dispersada (fig. 3.3).

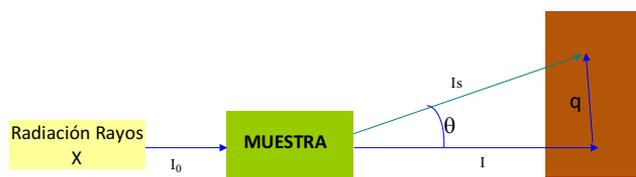


Figura 3.3: Representación esquemática de la dispersión de rayos-X indicando el vector de dispersión (q), el ángulo de dispersión (θ), el haz incidente (I_0), el haz difractado (I_s) y el haz que pasa por la muestra sin cambiar de trayectoria (I).

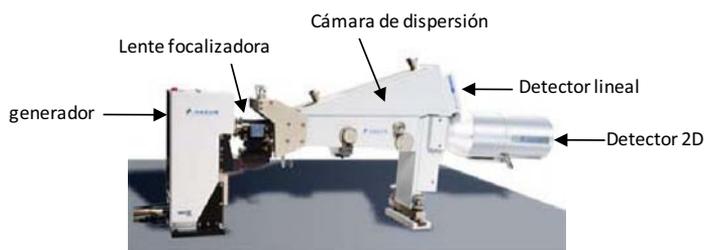


Figura 3.4: Equipo S3 Micro Hecus, indicando los distintos elementos que lo componen.

El equipo utilizado fue el espectrómetro Hecus X-ray Systems GMBH Graz

modelo S3-Micro (fig 3.4), con focalización puntual, dos detectores lineales sensibles a la posición Mbraun PSD-50M y detector 2D. El detector de ángulo pequeño mide entre 0.2 y 8° (entre 0.02 y 5.7 nm^{-1}) y el ángulo grande entre 18 y 26° (entre 12.7 y 18.3 nm^{-1}). No se obtienen datos entre 8° y 18° debido a que los detectores individuales están separados entre sí. La temperatura de la celda se controla mediante un dispositivo Peltier de Anton Paar. La potencia de radiación del equipo es de 50 kV y 1 mA . La radiación emitida consiste en un haz prácticamente monocromático producida por un ánodo de Cu de longitud de onda 1.54 nm .

Las muestras fluidas se depositan en capilares de 1 mm de diámetro con un grosor de pared de 0.01 mm . Las muestras viscosas se depositan en un dispositivo metálico con una ventana de 5 mm de largo y 2 mm de ancho donde se deposita la muestra entre papel de plástico transparente a la radiación, papel kallebrat (Kalle Austria).

El detector consta de 1024 canales donde llegan los fotones dispersados y cada canal corresponde a un ángulo de dispersión (θ). Si la muestra presenta ordenación, la radiación se dispersará, principalmente, a ciertos ángulos, dando lugar a picos de difracción. La asignación final del tipo de estructura se realiza asociando los picos de difracción a los planos de simetría, según los índices de Miller (h, l, k).

Las muestras que presentan cierta ordenación suelen caracterizarse por poseer una distancia de repetición (fig 3.5). Esta distancia produce difracción, según la ley de Bragg (ec 3.2),

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (3.2)$$

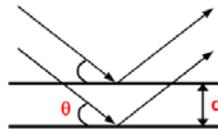


Figura 3.5: ley de Bragg

Dónde d representa la distancia entre planos o capas (también conocida como distancia de Bragg), n un número entero y λ la longitud de onda.

La distancia entre capas (d) y el módulo del vector de dispersión (q) se relacionan entre sí mediante la siguiente ecuación (ec 3.3):

$$q = \frac{2\pi}{d} \quad (3.3)$$

Relacionando las dos ecuaciones anteriores se obtiene el módulo del vector de dispersión en función del ángulo de dispersión (ec 3.4).

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta/2) \quad (3.4)$$

Como se observa en estas ecuaciones, cuanto mayor sea la distancia repetitiva en la estructura, menor será el ángulo de dispersión.

Generalmente, la región que comprende entre 0.004 y 0.141 rad se denomina la región SAXS (*Small Angle X Ray Scattering*), es decir, ángulo pequeño, y a la región entre 0.327 y 0.474 rad la región de WAXS (*Wide Angle X Ray Scattering*), ángulo grande. Se denomina SWAXS (*Small Wide Angle X Ray Scattering*) cuando se nombran ambas regiones a la vez.

En el caso de muestras de betún parafínico, sólo se observan picos de dispersión en la región de WAXS. Sin embargo, se observa una disminución suave de la intensidad dispersada en la región de SAXS que, como se observará más adelante, proporciona información sobre el tamaño de los agregados de asfaltenos.

Preparación de capilares con muestras de betún

Se disolvió 5 g de betún en 20 g de diclorometano para que pudiera fluir sin ser calentado y se introdujo en un capilar de 1 mm de diámetro utilizando una jeringa de 1 mL y una aguja espinal de 0.9 mm de diámetro. Se calentó el capilar en un baño de aceite Rhodorsil a 35 °C durante una hora. Después se calentó a 70 °C, una hora más y a 90 °C otra hora más. Finalmente se mantuvo

4h a 140 °C. Para el enfriamiento lento del betún, se bajó la temperatura a 1 °C/*min* y para el enfriamiento rápido se introdujo el capilar en $N_2(l)$.

Preparación de los capilares con fracción malténica

Se disolvió la fracción malténica de 5 g de betún en 20 g de n-pentano. Se decantó la fracción superior y se filtró con embudo de forma alemana y un filtro de 20 – 25 μm de tamaño de poro. Se volvió a filtrar en una placa porosa con un tamaño de poro de 0,45 μm y en bomba de vacío. A esta fracción, soluble en pentano, se la llamó fracción malténica. Se llenó un capilar de 1 mm de diámetro. Se utilizó una jeringa de 1 mL y una aguja espinal de 0,9 mm de diámetro.

Se observó que la fracción malténica contenía aún restos de asfaltenos y se procedió a separarlos mediante diferentes lavados con n-pentano. Después de cada lavado se centrifugó a 4000 rpm durante 10 min, se decantó, se filtró con un filtro de 0,22 μm Nylon, filtro para HPLC, y se evaporó el n-pentano con una corriente de $N_2(g)$. Después de 11 lavados se preparó un capilar.

Tratamiento de datos

En la región SAXS de los espectros de betún, a ángulos pequeños, se observó una disminución suave de la intensidad dispersada, en función del ángulo. A partir de la ley de Guinier [106, 109, 110, 125] (ec 3.5) puede determinarse el tamaño de los agregados de asfaltenos dispersos en la matriz malténica.

$$I(q) = I(0) \cdot e^{-R_g^2 q^2 / 3} \quad (3.5)$$

Donde $I(q)$ es la intensidad de la señal a diferentes q , $I(0)$ la intensidad inicial, R_g el radio de giro y q el vector de dispersión. Esta ley sólo es aplicable cuando los valores de q son menores a la inversa del radio de giro.

En la región a ángulo grande (WAXS) puede determinarse de forma cualitativa la presencia de fracción cristalina en el betún, esta fracción cristalina

se manifiesta con la presencia de un pico a $0,41 \text{ nm}$, pico característico de las parafinas debido a que corresponde a la distancia entre cadenas alquílicas.

A través de la ecuación de Scherrer [125] (ec 3.6) puede determinarse el tamaño de los cristales de parafina presente en los betunes. Solo los betunes con una cantidad de fracción cristalina suficiente, es decir, los parafínicos, pueden caracterizarse a partir de esta técnica.

$$L = \frac{K\lambda}{B_{size}\cos\theta} \quad (3.6)$$

Donde L es el diámetro de los agregados de asfaltenos, K una constante cuyo valor es 0.89, B_{size} el ancho del pico a media altura, λ la longitud de onda del haz incidente y θ el ángulo de difracción.

3.2.3. Diagramas de Fases

Se realizó estudio del comportamiento fásico de los diferentes tensioactivos suministrados por la empresa CIESM. Este estudio fue llevado a cabo mediante la elaboración de diagramas de fases pseudobinarios tensioactivo/agua. De acuerdo al método de concentración constante [11], se prepararon muestras a diferentes concentraciones de tensioactivo en tubos sellados a la llama. Primero se preparó una disolución madre a pH 2.5 ajustado con HCl. A partir de esta disolución se prepararon las diferentes diluciones añadiendo agua de pureza Milli Q, se homogenizó la muestra en un agitador tipo Vortex y se selló a la llama. Una vez preparadas las muestras, se congelaron a -19°C durante 8 horas. Se introdujeron las muestras en un baño termostatzado hasta alcanzar el equilibrio.

Las fases presentes en cada región y a cada temperatura fueron identificadas primero mediante observación visual a través de polarizadores cruzados. Los cristales líquidos presentes se caracterizaron mediante microscopía óptica y difracción de rayos X, así como las fracciones sólidas presentes, éstas también fueron estudiadas mediante difracción de rayos X.

3.2.4. Difracción de luz láser

Para la determinación del tamaño de gota se utilizó el Difractómetro Mastersizer 2000 modelo APA 2000 (Malvern). Este equipo consta una unidad de dispersión Hydro 2000G, lasers de luz roja y azul de 630 y 466 nm respectivamente y rango de medida de 0.1 a 1000 μm . Se hace incidir un haz monocromático sobre la muestra (fig 3.6), primero un haz de luz roja y luego un haz de luz azul. La luz incidente es difractada por las partículas a diferentes ángulos. El equipo presenta detectores en la parte posterior, para detectar la luz reflectada, y en la parte delantera, para la luz difractada. El equipo posee una lente que se encuentra entre los detectores y la muestra, esta lente focaliza la luz. Cuanto mayor es el ángulo de difracción, menor será el tamaño de la partícula [126].

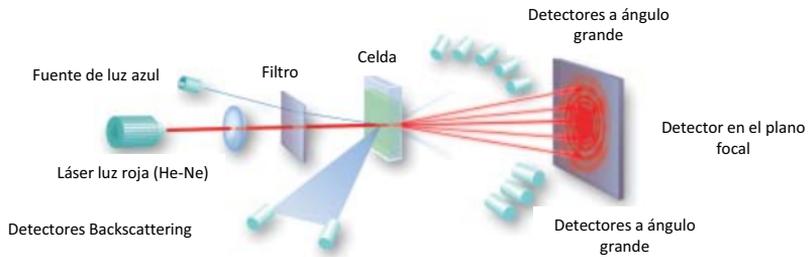


Figura 3.6: Representación esquemática de medidas por difracción láser [126].

La ley de Mie o solución de Mie, proporciona una solución analítica a las ecuaciones de Maxwell para la interacción de partículas esféricas con radiación electromagnética [127]. Por lo tanto, a partir de los datos de medida de las distribuciones de intensidad y de los ángulos, se calcula la distribución en volumen de las esferas que han dispersado la luz incidente. Esta ley tiene en cuenta tanto la dispersión como la absorción de la radiación incidente en la partícula. Estos cálculos son realizados por el software del equipo (MS2000 V5.40) que proporciona un espectro donde se representa el porcentaje en volumen de las partículas frente al tamaño de las mismas. La ley de Mie es más precisa para tamaños de partículas menores a 50 μm y presenta el inconveniente que es necesario conocer el índice de refracción y absorbancia del medio continuo y de la fase dispersa.

Para tamaños mayores a $50 \mu m$ puede utilizarse tanto la ley de Mie como la teoría de Fraunhofer. En ambos casos las partículas se consideran esféricas. La teoría de difracción de Fraunhofer es más correcta cuando la distancia entre la fuente de luz y el plano de detección desde el punto de interacción del objeto es mayor que la longitud de onda. De todos modos, la aplicación de la teoría de Fraunhofer es cuestionable cuando las partículas a analizar se encuentran suspendidas en un líquido y estas son más pequeñas que la longitud de onda de la luz incidente y los índices de refracción son similares [126].

A partir del espectro obtenido, se calcula el tamaño de las partículas y la polidispersidad. Los parámetros más importantes son el $D[4,3]$ (ec 3.7), momento del volumen y el *span* (ec 3.8), la polidispersidad.

$$D[4, 3] = \frac{\sum_{i=1}^{i=m} d_i^4 X_i}{\sum_{i=1}^{i=m} d_i^3 X_i} \quad (3.7)$$

Donde $D[4,3]$ es el diámetro medio de las partículas, d_i es el diámetro de la partícula, X_i el porcentaje de partículas que presenta este diámetro y m el número total de medidas.

$$span = \frac{d(0,9) - d(0,1)}{d(0,5)} \quad (3.8)$$

El *span* corresponde a la polidispersidad de tamaños de partículas medidas y se calcula a partir del $d(0,9)$ diámetro por debajo del cual se encuentra el 90 % del volumen de las partículas; $d(0,1)$ corresponde al diámetro por debajo del cual se encuentra el 10 % del volumen de las partículas y $d(0,5)$ el 50 %, o mediana de la distribución (fig 3.7).

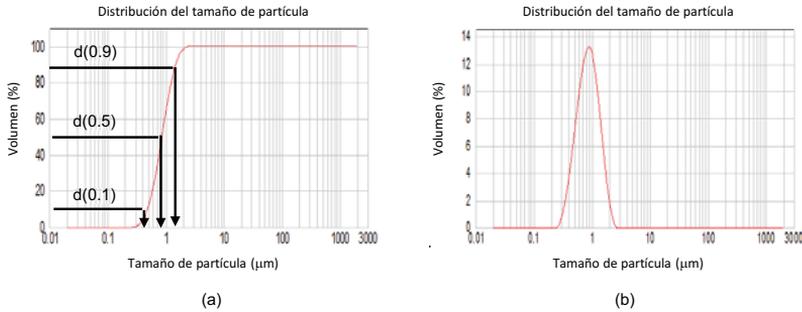


Figura 3.7: (a) Distribución acumulada y (b) distribución en volumen.

Es importante conocer el índice de refracción de la fase dispersa y de la fase continua dado que estos datos serán utilizados para el cálculo del tamaño de las gotas. El índice de refracción para la fase continua, agua en este caso, fue de 1.33 y para la fase dispersa, betún, de 1.58 [128].

Las muestras fueron diluidas en agua destilada y dispersadas a una velocidad constante de 2100 *rpm* mediante la unidad de dispersión. Esta unidad consiste en un agitador de hélice con el que se consigue un flujo constante de partículas a través de la celda por donde pasa el haz. El control de la dilución se realiza mediante el ajuste de la obscuración, el ajuste de nivel de turbidez. La turbidez se utiliza para controlar la concentración de partículas que atraviesa la celda de medida evitando así fenómenos de dispersión múltiple.

3.2.5. Espectroscopía Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

A partir de la espectroscopía de Infrarojos pueden determinarse la presencia de grupos funcionales como carbonilos, anillos aromáticos, cadenas alquílicas, etc, en el betún. Las bandas identificadas fueron las bandas estudiadas en la bibliografía [129–136]. El espectrofómeto utilizado fue el IR Nicolet 360 FT-IR en modo transmisión, con una resolución de 4 cm^{-1} y 64 scans.

El betún se disolvió en diclorometano y se depositó en un cristal de NaCl. Para asegurar la completa evaporación del diclorometano se pasó $N_2(g)$ sobre la muestra durante unos minutos.

Las bandas estudiadas en la bibliografía [129–136] son las indicadas en la tabla 3.1:

Tabla 3.1: Longitud de onda de los modos de vibración de los grupos funcionales presentes en el betún.

$\lambda(cm^{-1})$	grupo funcional	modo de vibración
2924	C-H	stretching asimétrico
1376	C-H	deformación
2856	C-H	stretching asimétrico
1460	C-H	deformación
1702	C=O	stretching del COOH
1601	C=C	stretching vibración del anillo
1030	S=O	vibración
812	2 CH	2 CH adyacentes al anillo aromático
747	4 CH	4 CH adyacentes al anillo aromático

La banda de mayor intensidad es la banda entre 3000 cm^{-1} y 2800 cm^{-1} , probablemente debido a que la composición mayoritaria del betún es la de cadenas hidrocarbonadas [130, 131]. Esta banda es llamada también banda alifática junto con la banda entre 3100 cm^{-1} y 3000 cm^{-1} llamada banda aromática [135]. Puede calcularse el índice de aromaticidad (ec 3.9) dividiendo el área integrada de la banda aromática entre el área integrada de la banda alifática [135].

$$I.A. = \frac{\text{banda}_{3000-3100\text{cm}^{-1}}}{\text{banda}_{2800-3000\text{cm}^{-1}}} \quad (3.9)$$

La presencia de la banda a 1702 cm^{-1} correspondiente al grupo carbonilo es la que indica la presencia de grupos polares y por lo tanto el carácter polar del betún.

La degradación del betún por envejecimiento es uno de los problemas que se presentan a la hora del mantenimiento de carreteras. Esta degradación puede deberse a procesos oxidativos producidos por la incidencia de la radiación solar, la presencia de $O_2(g)$ o por ciclos de calentamiento/enfriamiento del betún.

Puede determinarse el envejecimiento a partir de medidas de FTIR, la presencia de una mayor cantidad de grupos carboxílicos se observa con un aumento de intensidad de la banda a 1702 cm^{-1} . También se asocia al envejecimiento del betún al aumento de la banda 1600 cm^{-1} , esta banda se asocia con dobles enlaces C=C. E Valcke [132] cuantifica el envejecimiento de betunes a partir de la variación de la intensidad de estos dos picos.

La banda 1620 cm^{-1} indica la presencia de un carbonilo conjugado con un doble enlace carbón-carbón-hidrógeno, o asociado con un ión carboxilato o una estructura dicetónica [130].

3.2.6. Determinación de la movilidad electroforética

El equipo utilizado para determinación de la movilidad electroforética fue el Zetasizer Nano Z de Malvern. Utiliza láser de luz roja He-Ne de 633 nm de longitud de onda. Mediante la aplicación de un campo eléctrico alterno se provoca un movimiento de las gotas que causa cierta fluctuación de intensidad de luz dispersa, proporcional a la velocidad de la partícula. El instrumento, que posee un detector de luz dispersa a un ángulo de aproximadamente 13° , capta dicha fluctuación. A partir de estos datos se determina la movilidad electroforética (μ).

El potencial zeta es el potencial eléctrico hidrodinámico (fig. 3.8), es decir, es la carga superficial de las partículas suspendidas en un medio acuoso y la capa adyacente de ese medio que se mueve junto con la partícula.

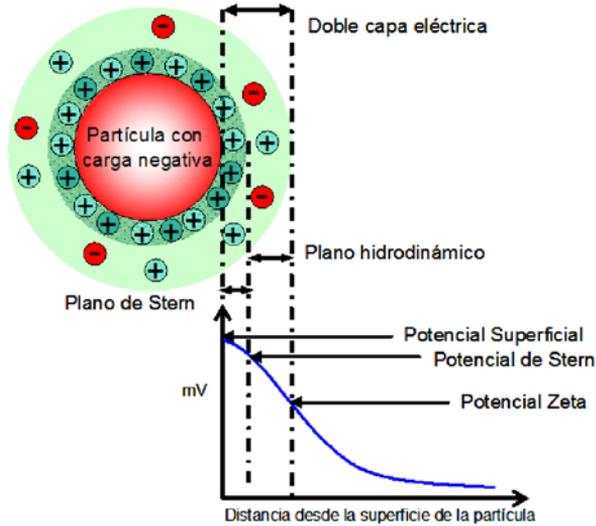


Figura 3.8: Representación esquemática de la doble capa electrostática de una partícula y los diferentes potenciales asociados a ella.

La movilidad de las partículas en un campo eléctrico (μ) se determina mediante la técnica conocida como *Laser Doppler Electrophoresis*. La relación entre la movilidad electroforética y el potencial zeta se describe por la ecuación de Smoluchowski (ec 3.10).

$$\mu = \frac{\zeta \cdot \epsilon_r \cdot \epsilon_0}{\eta} \quad (3.10)$$

Donde μ es la movilidad electroforética de las partículas de betún, ζ , el potencial zeta, ϵ_r la constante dieléctrica en el medio, ϵ_0 la constante dieléctrica en el vacío y η la viscosidad del medio [137–139].

Se prepararon suspensiones de betún en agua, sin la presencia de tensioactivo para caracterizar al betún. También se evaluó la estabilidad electrostática de emulsiones bituminosas dispersando diferentes concentraciones de betún en soluciones con diferentes concentraciones de NaCl.

Según la bibliografía [140], betunes con una alta relación resina/asfaltenos proporcionan un potencial zeta en agua ácida elevado (mayor a $+50 \text{ mV}$) dan-

do lugar a suspensiones estables, sin embargo, betunes con una relación resina/asfaltenos bajos proporcionan potenciales bajos (menores a $+50\text{ mV}$), dando como resultado suspensiones metaestables.

Puede estudiarse el potencial zeta en función de la concentración de sal presente en el medio y en función del pH, estas medidas nos proporciona información sobre el comportamiento del betún con el aumento de las concentraciones de iones en el medio y el punto isoelectrico del betún.

Los betunes presentan componentes con capacidades anfifílicas, lo que la bibliografía denomina tensioactivos naturales o endógenos [100, 114, 141, 142]. Estos compuestos se encuentran cargados negativamente y a través de estudios del potencial zeta a diferentes temperaturas y en función del tiempo, puede determinarse como estas moléculas anfifílicas producen una pérdida de carga superficial en las partículas de betún suspendidas en medio acuoso.

3.2.7. Formación de emulsiones bituminosas concentradas y altamente concentradas

En la elaboración de emulsiones bituminosas concentradas y altamente concentradas se utilizaron tres métodos diferentes. Un primer método de una etapa, este método se utilizó para la elaboración de emulsiones al 60 % con tensioactivos comerciales. Un segundo método en dos etapas, para la elaboración de emulsiones con CTAB como tensioactivo y concentraciones de betún entre 60 y 80 %. Y por último el método denominado en tres etapas para la elaboración de emulsiones al 90 %, también con CTAB como tensioactivo. El betún se almacenó en polvo congelado y se pesó también congelado.

Método en una etapa

Se preparó la disolución de tensioactivo ajustando el pH a 2.5 con HCl (37 %, Merck). Los tensioactivos utilizados fueron el Redicote E-4875, Redicote E-11-HF, Redicote EM-44 y Asfier 218; y los betunes 80/100 y 60/70.

Se termostató el betún a 140°C y la fase acuosa a 65°C . El proceso de emulsionado se realizó en un baño a 90°C . Se añadió la fase acuosa sobre la oleosa y se agitó a 11400 rpm durante 5 min . En este método se utilizó el vástago del Ultraturax, S25N-18G (fig 3.9).

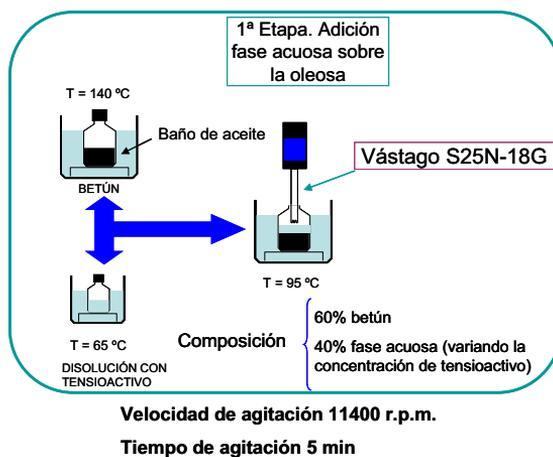


Figura 3.9: Representación esquemática de la elaboración de emulsiones al 60 % en una etapa.

Una vez preparada la emulsión, se deja en reposo en un baño a 25 °C.

Método en dos etapas

Denominado en dos etapas porque consiste en la preparación de una emulsión inicial al 60 % de fase oleosa en la que la fase acuosa que se encuentra termotizada a 65 °C, es añadida sobre la fase oleosa termotizada a 90 °C. La mezcla se agita a 11700rpm con el vástago S25N-8G durante 5 min. La segunda etapa consiste en añadir lentamente la fase oleosa sobre la emulsión preparada en la primera etapa. El betún es añadido en polvo, es decir, congelado. Para mantener el estado sólido del betún, el vial que lo contiene se mantiene en contacto con nieve carbónica. El tiempo de agitación en la segunda etapa es variable porque depende de la cantidad de betún que debe añadirse para obtener emulsiones hasta el 80 % (fig 3.10).



Figura 3.10: Representación esquemática de la elaboración de emulsiones del 60 % al 80 % en dos etapas.

Una vez preparada la emulsión, se deja en reposo en un baño a 25 °C. Este método fue utilizado con el tensioactivo CTAB y con los betunes 150/180 A Nafténico y 150/180 B Parafínico.

Método en tres etapas

En el método en tres etapas se procede igual que en el método en dos etapas para la obtención de una emulsión hasta el 80 % en fase oleosa. En una tercera etapa se obtiene la emulsión al 90 %. Para ello, se trasvasan 17 g de emulsión al 80 % a un nuevo vial y se añade más betún en fase sólida y en polvo (fig 3.11). Como en los métodos anteriores, una vez preparada la emulsión, se deja en reposo en un baño a 25 °C.

Es necesario añadir una tercera etapa debido a las características técnicas del vástago utilizado, el S25N-8G. Si se hiciera en dos etapas debería añadirse una cantidad de betún superior al mínimo volumen permitido por el vástago.

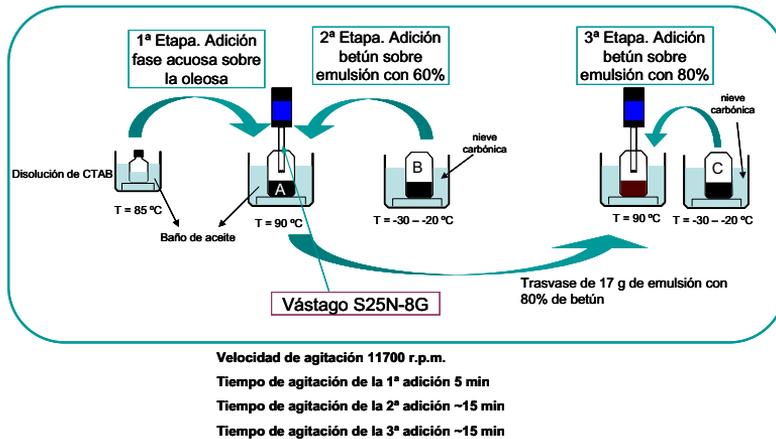


Figura 3.11: Representación esquemática de la elaboración de emulsiones al 90 % en tres etapas.

Formación de suspensiones de betún en agua

Para la elaboración de suspensiones de betún se siguió un procedimiento similar al de emulsificación en una etapa, en este caso, se calentaron 5 g de betún y se añadió 10 g de agua Mili Q. Debido a las características químicas del betún 150/180 A Nafténico, no puede prepararse suspensiones con concentraciones superiores al 0.6 % de betún en agua. La cantidad de betún utilizada se encuentra en exceso para asegurar la concentración máxima (fig 3.9).

Adición de un espesante para aumentar la viscosidad de la fase acuosa

Se seleccionó el quitosano como espesante dado que es catiónico, igual que el tensioactivo seleccionado CTAB. Un espesante aniónico neutralizaría las cargas del tensioactivo restándole eficacia a la hora de emulsionar.

Se prepararon soluciones de quitosano al 1, 2 y 3 % en una disolución de ácido clorhídrico de concentración 0.1 M. Para una completa homogenización de la solución de quitosano, se dejó agitando durante toda la noche a temperatura ambiente y se disolvió el CTAB a 65 °C. Después se procedió a preparar las emulsiones con el mismo procedimiento descrito anteriormente.

Otro polímero seleccionado fue la poliacrilamida (PAAM). Se preparó del

mismo modo que el quitosano, se disolvió en una disolución 0.1 M de HCl. Se prepararon disoluciones al 2, 3 y 5% de PAAM.

3.2.8. Microscopía óptica

Se utilizó el microscopio óptico Leica Reichert Polyvar, equipado con polarizadores de luz, prisma de contraste interferencial, objetivos de inmersión y objetivos de contraste de fases. Dispone de una videocámara digital Sony CC-DIris conectada a un ordenador mediante un adaptador de cámara Sony y un captador de imágenes Leica IM500.

Las muestras se depositaron sobre portaobjetos de vidrio y se cubrieron con cubreobjetos también de vidrio, procurando formar una capa fina aplicando presión sobre el cubreobjetos. Las medidas se realizaron a temperatura ambiente. Las emulsiones se observaron con luz transmitida, en campo claro. Además, las emulsiones altamente concentradas se observaron a través del prisma de contraste interferencial, también llamado prisma de Nomarski, que proporciona un efecto de relieve a las gotas de emulsión. Los cristales líquidos que se observaron a alta temperatura se depositaron igualmente sobre portaobjetos y se cubrieron con cubreobjetos sellados con cianoacrilato, para evitar evaporación. Para aumentar y mantener la temperatura de la muestra se utilizó un dispositivo calefactor Modelo FP28HT Hot Stage de Mettler Toledo.

3.2.9. Tensiometría

Ángulo de contacto

Con el fin de poder determinar el ángulo de contacto del betún con diferentes solventes de diferente polaridad se prepararon, mediante spin coating en el equipo POLOS 300 Manual Chemical Disperse, capas de betún de grosor del orden de nm. El betún se disolvió en ciclohexano y se preparó en soporte de vidrio, se depositó entre 25 y 40 μL de disolución y se agitó durante 10 s a 1500 rpm.

El equipo utilizado fue el KSV CAM-200 Auto 4 Contact Angle Meter. A través de diferentes inyectores puede depositarse diferentes líquidos inmiscibles con diferentes polaridades en la superficie de betún (fig 3.12a). La superficie y la gota del líquido son gravadas con una cámara con lente de 50 mm a 130 frames/s (fig 3.12b).

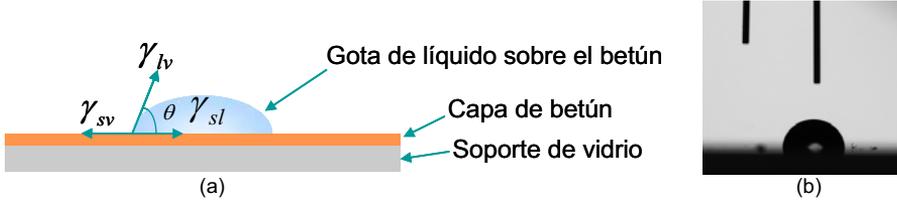


Figura 3.12: (a) Esquema de la medida del ángulo de contacto de capas de betún con líquidos de diferentes polaridades y (b) fotografía de una gota de agua depositada sobre betún 150/180 A (Nafténico).

Donde γ_{lv} es la tensión interfacial líquido/vapor, γ_{sv} , sólido/vapor y γ_{sl} , sólido/líquido. Mediante la ecuación de Young (ec 3.11) puede observarse como la tensión superficial está relacionada con el ángulo de contacto (θ) de la gota depositada en la capa de betún.

$$\gamma_{lv} \cdot \cos\theta = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \quad (3.11)$$

El trabajo de adhesión (W_{SL}) del betún con el líquido está relacionado con las componentes polares (γ^p) y dispersivas (γ^d) de la tensión superficial del betún y del líquido en contacto [78, 143–146] según la siguiente ec 3.12.

$$W_{SL} = 2\sqrt{\gamma_L^d \cdot \gamma_S^d} + 2\sqrt{\gamma_L^p \cdot \gamma_S^p} \quad (3.12)$$

Donde γ_L^p corresponde a la componente polar de la tensión superficial del líquido, γ_L^d a la componente dispersiva del mismo líquido, γ_S^p a la componente polar de la tensión superficial del sólido, betún en este caso, y γ_S^d a la componente dispersiva del betún. Las componentes dispersivas y polares de la tensión superficial de un sólido pueden determinarse mediante la ecuación ec 3.13 utilizando diferentes líquidos de mojado con diferentes polaridades.

$$\cos\theta = -1 + 2\sqrt{\gamma_S^d} \left(\frac{\sqrt{\gamma_L^d}}{\gamma_L} \right) + 2\sqrt{\gamma_S^p} \left(\frac{\sqrt{\gamma_L^p}}{\gamma_L} \right) \quad (3.13)$$

Donde γ_L es la tensión superficial total del líquido depositado sobre el sólido, el betún. Los líquidos utilizados fueron agua, diyodometano, formamida y eti-

lenglicol que presentan los siguientes valores de la componente dispersiva (γ_L^d) y polar (γ_L^p) de la tensión superficial (tabla 3.2):

Tabla 3.2: Componente polar (γ_L^p), componente dispersiva (γ_L^d) y tensión superficial total (γ_L^{total}) de los líquidos utilizados ($mJ/m^2 [=]mN/m$) [147, 148].

líquido	γ_L^p	γ_L^d	γ_L^{total}
agua	51.0	21.8	72.8
formamida	19.0	39.0	58.0
diyodometano	0.0	50.8	50.8
etilenglicol	19.0	29.0	48.0

El diyodometano es completamente apolar y su valor de la componente polar es cero. Con estos datos, se pueden obtener la tensión superficial (γ_S^{total}) y sus componentes polar (γ_S^p) y dispersiva (γ_S^d) de la película de betún, a partir de medidas de ángulo de contacto, utilizando la ecuación 3.13. Para resolver dicha ecuación, sólo se necesitarían dos líquidos, sin embargo, es preferible utilizar varios líquidos para minimizar el error experimental.

Placa de Wilhelmy

Como se comentó en el apartado anterior, los betunes presentan en su composición moléculas con carácter anfifílico, estas moléculas en contacto con el agua pueden pasar a difundir al medio acuoso produciendo una disminución de la tensión interfacial betún agua y por lo tanto en la tensión superficial del agua. En la bibliografía [114] puede encontrarse estudios en los que se determina la tensión interfacial betún agua, estos métodos presentan dificultades debido a que para poder conseguir la formación de gotas de betún necesita calentarse el betún a altas temperaturas para que fluya. Otros métodos [149] estudian el avance y el retroceso del ángulo de contacto de capas de betún sumergidas en solventes de diferente polaridad, el problema de estos métodos es que no tiene en cuenta la difusión de las moléculas anfifílicas desde el betún hasta el solvente.

Con el fin de poder estudiar el comportamiento del betún a temperatura ambiente y frente al agua puede determinarse la tensión superficial de agua en contacto con betún en función del tiempo.

La variación de la tensión interfacial betún agua $\gamma(t)$ está controlada por la difusión de tensioactivos endógenos presentes en la matriz del betún, del mismo

modo que tensioactivos exógenos pueden moverse en la solución acuosa mediante el movimiento Browniano.

La tensión superficial del agua disminuirá en el tiempo al aumentar la concentración de estos tensioactivos presentes en el betún, de modo que puede medirse la tensión superficial de agua en contacto con betún en función del tiempo y relacionar los resultados con el coeficiente de difusión de los tensioactivos presentes en el betún.

Para medir la tensión superficial puede utilizarse una electrobalanza, en este caso se utilizó el tensiómetro Krüss GMBH TK12 donde puede utilizarse el método de la placa de Wilhelmy en el que se coloca en la interfase aire / agua una placa de platino. El aparato compensa la flotación situando la placa al nivel de la superficie ($F_b = 0$). Éste método no requiere ningún coeficiente de corrección.

La electrobalanza determina la cantidad de líquido adherida a la superficie de la placa, es decir, pesa el menisco (fig 3.13). La unidad de procesamiento registra los datos y calcula la tensión superficial en función del peso del menisco y corrige la fuerza de flotación. El baño controla la temperatura en la cápsula de medida.

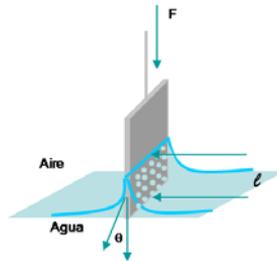


Figura 3.13: Placa de Wilhelmy sobre una superficie de líquido a medir.

Al sumergir la placa de perímetro p en un líquido de tensión superficial γ_L , se establece un equilibrio de fuerzas entre la fuerza de mojado F_w y la fuerza de flotación F_b , que es en sentido contrario. El sensor del aparato mide la fuerza total F cuando el sistema está en equilibrio (ec 3.14).

$$F = F_w - F_b = \gamma_L \cdot p \cdot \cos \theta - F_b \quad (3.14)$$

El equipo compensa la flotación colocando la placa al nivel de la superficie. El perímetro de la placa es conocido, al ser una placa plana, se considera $2L$,

donde L es la longitud de la placa. La tensión superficial viene dada por la ecuación ec 3.15.

$$\gamma_L = \frac{F}{2L} \quad (3.15)$$

La placa es rugosa para asegurar un completo mojado de manera que puede considerarse el ángulo θ prácticamente igual a cero y por lo tanto $\cos \theta$ igual a 1.

Se pesa $1g$ de betún en una cubeta, previamente se calienta para hacer fluir el betún y obtener una capa de grosor homogéneo y cubrir toda la base de la cubeta, posteriormente se deja enfriar a temperatura ambiente.

Se coloca la cubeta con betún en el equipo durante 5 minutos para que adquiera la temperatura de 27°C , la temperatura a partir de la cual las moléculas anfífilas empiezan a difundir. En un baño se termostatiza 10 mL de agua, también a 27°C . Se añade el agua sobre el betún y se pone en marcha el cronómetro para controlar el tiempo en el que empieza la difusión (fig 3.14).

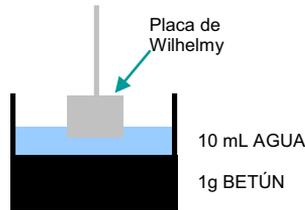


Figura 3.14: Esquema del montaje para la medida de la tensión superficial de agua en contacto con betún.

A partir de la ecuación de Ward y Tordai (ec 3.16) se define $\Gamma_{(t)}$, concentración superficial de exceso, corresponde a la concentración superficial de tensioactivo para procesos de difusión limitada.

$$\Gamma_t = 2C_b \sqrt{D_T \frac{t}{\pi}} - 2 \sqrt{\frac{D_T}{\pi}} \int_0^{\sqrt{t}} C_s d(\sqrt{t-\tau}) \quad (3.16)$$

Donde C_b la concentración en el seno de la disolución (*bulk*), D_T coeficiente de difusión translacional, C_s , concentración superficial y τ variable de integración.

Fainerman [150] propuso una solución asintótica para $\Gamma(t)$, en el límite a tiempos cortos (ST) y a tiempos largos (LT).

A tiempos cortos se utiliza la isoterma de adsorción de Henry (ec 3.17), y a tiempos largos la ecuación de Gibbs(ec 3.18).

$$\Delta\gamma(t)_{ST} = \gamma_0 - \gamma(t) = -2RTC_b\sqrt{D_t\frac{t}{\pi}} \quad (3.17)$$

$$\Delta\gamma(t)_{LT} = \gamma(t) - \gamma_\infty = -RT(\Gamma_{SAT})^2\sqrt{\frac{\pi}{4D_Tt}}C_b^{-1} \quad (3.18)$$

Donde Γ_{sat} es la concentración superficial de saturación.

En este caso, se mide la $\gamma_{aire/agua}$, de modo que la tensión superficial del agua descende con el tiempo.

A tiempos cortos la concentración de tensioactivos procedentes del betún es muy baja, es una fase muy diluida, de modo que $\Delta\gamma(t)_{ST}$ es proporcional a C_b y a la raíz cuadrada del tiempo. A tiempos largos, la saturación de la interfase está restringida por la accesibilidad y $\Delta\gamma(t)_{LT}$ es inversamente proporcional a la C_b y a la inversa de la raíz cuadrada del tiempo.

El coeficiente de difusión D_T posee el mismo valor para tiempos cortos y largos dado que la difusión en el *bulk* del betún no depende de la saturación de la interfase.

Estas variaciones asintóticas pueden ser utilizadas para obtener información cuantitativa de las especies que están difundiendo desde el betún al agua como C_b , concentración de los tensioactivos endógenos, el radio y la concentración de exceso de saturación Γ_{sat} .

Si se representa $\Delta\gamma(t)_{ST}$ en función de la raíz cuadrada del tiempo, y $\Delta\gamma(t)_{LT}$ en función de la raíz cuadrada de la inversa del tiempo, puede calcularse Γ_{sat} a partir de la multiplicación de las pendientes (ec 3.19):

$$pendiente\Delta\gamma(t)_{ST} \times pendiente\Delta\gamma(t)_{LT} = (RT\Gamma_{sat})^2 \quad (3.19)$$

Con estas dos ecuaciones no es posible calcular los parámetros C_b y r , pero si consideramos que a tiempos largos la interfase betún-agua está totalmente cubierta de tensioactivos endógenos de betún, puede relacionarse Γ_{sat} con DT .

Para moléculas empaquetadas, el área por molécula se define como (ec 3.20):

$$\Lambda = \pi r^2 \quad (3.20)$$

Que está relacionada con Γ_{sat} a través de la siguiente aproximación (ec 3.21):

$$\Lambda \cong (N\Gamma_{sat})^{-1} \quad (3.21)$$

Donde N es el número de Avogadro. Obtenemos que (ec 3.22):

$$r = (\pi N\Gamma_{sat})^{-1/2} \quad (3.22)$$

Una vez conocemos r , el coeficiente de difusión puede calcularse a partir de la ecuación de Stokes-Einstein (ec 3.23):

$$D_T = \frac{kT}{6\pi\eta r} \quad (3.23)$$

Y finalmente se obtiene la concentración de tensioactivos endógenos del betún (ec 3.24):

$$C_b = \frac{\text{pendiente}\Delta\gamma(t)_{ST}}{2RT (D_T/\pi)^{1/2}} \quad (3.24)$$

Donde R es la constante de los gases ideales.

3.2.10. Sistemas de homogenización

Homogenización rotor-estator: Ultraturrax

El homogenizador rotor-estator utilizado fue el Ultraturrax IKA T-25 que posee un rango de velocidad de 8000 a 24000 rpm. Según el vástago utilizado, el volumen varía desde los 2mL hasta los 2L. El movimiento del rotor somete al material a grandes esfuerzos de cizalla, se produce una gran turbulencia que provoca una buena dispersión. Los vástagos utilizados fueron el S25N-8G, se utilizó para la preparación de un volumen de emulsión entre 15 y 20 mL, y el S25N-18G, para 40 mL.

Un inconveniente que presenta este sistema de agitación es la formación de espuma. Para intentar evitar la formación de espuma es necesario cubrir, además del rotor-estator, los dos orificios superiores que presenta el vástago y

que pueden producir la entrada de aire en el sistema y por lo tanto la formación de espuma.

Homogenizador de alta presión: Microfluidizer

El homogenizador de alta presión utilizado fue el Microfluidizer. Consta de una bomba de alta presión que actúa neumáticamente, además de un pistón. El equipo bombea aire comprimido a través de un motor neumático unido a una bomba intensificadora que multiplica la presión de entrada. La preemulsión fluye por gravedad o es ayudada mediante un pistón manual para pasar posteriormente por la cámara de interacción en forma de Y. La cámara de interacción consta de un capilar de $75\ \mu\text{m}$ de diámetro. La preemulsión entra en el capilar y sufre una gran cizalla por la presión. Las gotas de emulsión se rompen en gotas menores por el impacto y cavitación disminuyendo así el tamaño y la polidispersidad (fig 3.15).

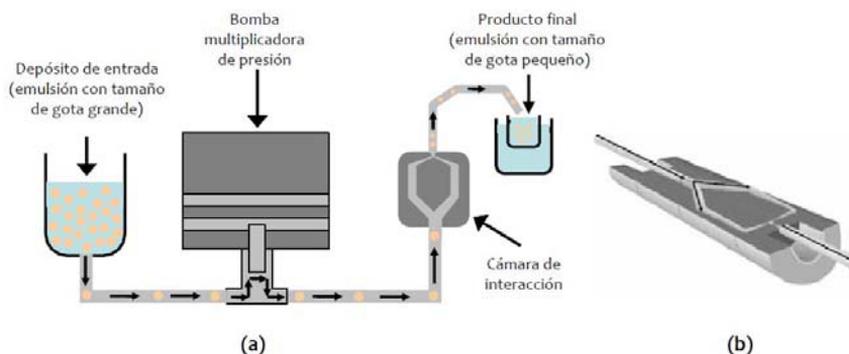


Figura 3.15: (a) Representación esquemática del funcionamiento del homogeneizador de alta presión Microfluidizer. Dibujo adaptado de la bibliografía. (b) Representación esquemática de la cámara de interacción con geometría Y utilizada para la formación de emulsiones [151].

Como puede observarse en la figura 3.16, se obtienen tamaños de gota menores con el sistema Microfluidizer (MF) que con el sistema Molino Coloidal (CM), sin embargo, el aporte energético necesario es dos órdenes de magnitud

mayor con el MF que con el CM u otros sistemas como el dispensador de discos dentados (TDDM) o el homogeneizador de alta presión de válvula estándar (HPH) [152]. Otro inconveniente que presenta el MF es la viscosidad de la muestra, como ya se ha comentado, es necesario introducir una preemulsión, pero esta preemulsión tiene que fluir lo suficiente como para caer por gravedad, o presionando manualmente con un pistón, esto significa que emulsiones altamente concentradas de betún en agua no pueden ser preparadas por MF, como mucho emulsiones del 60 %.

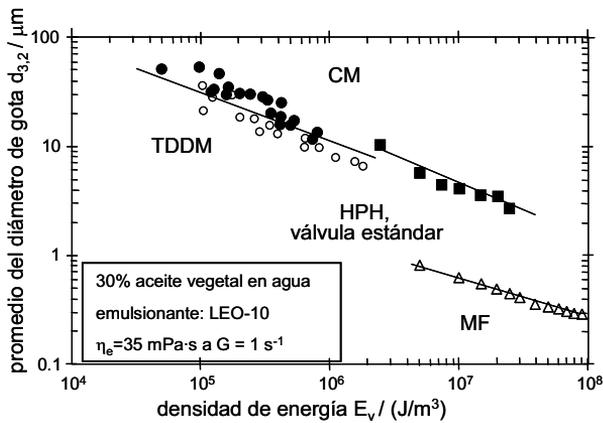


Figura 3.16: Tamaño de gota en función de la energía necesaria para preparar una emulsión O/W para distintos dispositivos de emulsificación: Microfluidizer (MF), Molino Coloidal (CM), Dispensador de discos dentados (TDDM) y Homogeneizador de alta presión de válvula estándar (HPH) [84].

3.2.11. Reología del betún y de emulsiones bituminosas

La viscosidad de las emulsiones y del betún fueron medidas con el viscosímetro Brookfield modelo RVDV-II+P. Debido al pH de 1.5 que poseen las emulsiones, no pudieron estudiarse en un reómetro convencional. Este equipo posee un torque de $0,7187 \text{ mN}/\text{m}$, un rango de velocidad entre 0.01 y 200 rpm, soporta temperaturas entre -100°C y 300°C . Las viscosidades que pueden medirse en este equipo son entre 25 y $12,500,000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ y puede controlarse manualmente o a través del software denominado Rheocalc.

La temperatura está controlada a través de una sonda sumergida en el baño de aceite y conectada directamente al equipo de manera que queda registrada la temperatura de medida. Los husillos utilizados fueron el SC4-21 para las emulsiones y el SC4-27 para el betún. La ventaja de utilizar estos husillos es que poseen una geometría cilíndrica, si el recipiente utilizado para la medida no excede dos veces el radio de la geometría, es posible calcular la velocidad de cizalla y el esfuerzo cortante. El software calcula estos parámetros a partir de las siguientes ecuaciones (ec 3.25), velocidad de cizalla, $\dot{\gamma}$ (s^{-1});(ec 3.26), esfuerzo cortante, σ ($dynes/cm^2$),(ec 3.27), viscosidad, η ($mPa \cdot s$):

$$\dot{\gamma} = \frac{2\omega R_c^2 R_b^2}{x^2 (R_c^2 - R_b^2)} \quad (3.25)$$

$$\sigma = \frac{M}{2\pi R_b^2 L} \quad (3.26)$$

$$\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} \quad (3.27)$$

Donde ω es la velocidad angular del husillo (rad/s , $(\frac{2\pi}{60}) N$, $N = rpm$, R_c , el radio del contenedor (cm), R_b , el radio del husillo (cm), x , radio a partir del cual es calculada la velocidad de cizalla ($\dot{\gamma}$), M es el torque ($dina \cdot cm$) y L la longitud efectiva del husillo, (cm) (fig 3.17).

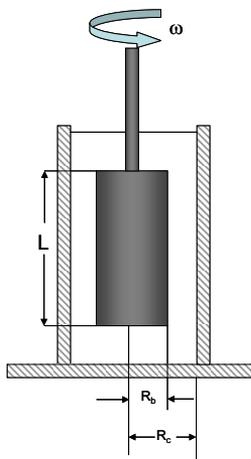


Figura 3.17: Representación esquemática de un husillo cilíndrico.

Los fluidos se clasifican en Dilactantes, Newtonianos, Pseudoplásticos, Plásticos general y Plástico de Bingham según la variación de la viscosidad al ser sometidos a diferentes velocidades de cizalla. Según la forma de la curva de flujo podrá determinarse el tipo de material estudiado (fig 3.18a). También presenta una forma característica la curva de viscosidad (fig 3.18b) [153].

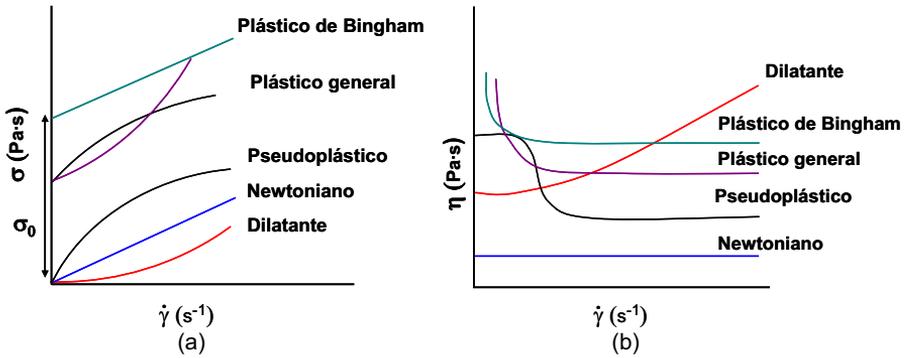


Figura 3.18: (a) Curva de flujo y (b) curva de viscosidad para diferentes tipos de fluidos.

Se denomina fluido Newtoniano a aquel cuya viscosidad solo depende de la presión y de la temperatura. Un fluido Newtoniano presenta una línea recta que pasa por el origen de coordenadas en la curva de flujo (fig 3.18a). Para un fluido newtoniano el esfuerzo de cizalla viene dado por la siguiente ecuación (ec 3.30) [153]:

$$\sigma = \eta \dot{\gamma} \quad (3.28)$$

Dónde σ es el esfuerzo de cizalla, η , la viscosidad y $\dot{\gamma}$, la velocidad de cizalla. Sin embargo, cuando la recta no pasa por el origen de coordenadas, el fluido necesita un esfuerzo inicial para comenzar a fluir. Este esfuerzo inicial es llamado esfuerzo umbral o límite de fluencia (σ_0). El fluido pasa a llamarse Plástico de Bingham y el modelo matemático modelo de Bingham(ec 4.5) [153]:

$$\sigma = \sigma_0 + \eta \dot{\gamma} \quad (3.29)$$

El comportamiento del betún a altas temperaturas corresponde a un Plástico de Bingham [154, 155]. Sin embargo, el rango de velocidades del viscosímetro no

permitió medir en la región de la gráfica dónde la viscosidad disminuye con la velocidad de cizalla (fig 3.18b).

El comportamiento de emulsiones concentradas y altamente concentradas es no-Newtoniano. El modelo matemático de Casson [156] es uno de los modelos utilizados para estudiar el comportamiento reológico de emulsiones. Este modelo es parecido al modelo de Bingham, con la diferencia que el modelo de Casson es el modelo utilizado para fluidos pseudoplásticos que muestran un comportamiento no-Newtoniano después de empezar a fluir. Proporciona el límite de fluencia (σ_0), que es la cantidad de esfuerzo cortante necesaria para comenzar a fluir, y la viscosidad plástica (η), que es la viscosidad del material después de empezar a fluir (ec 3.30):

$$\sqrt{\sigma} = \sqrt{\sigma_0} + \sqrt{\eta\dot{\gamma}} \quad (3.30)$$

A partir de la raíz cuadrada de la ordenada en el origen se obtiene el límite de fluencia (σ_0), y partir de la raíz cuadrada de la pendiente se obtiene la viscosidad plástica (η).

Capítulo 4

Resultados y Discusión

A medida que pase el tiempo, nuevos experimentos, que utilizan una mejor tecnología o nuevas ideas, exonerarán a los que fueron lo bastante valientes para estar en lo cierto sin todo el respaldo de los datos.

Michael Brooks

4.1. Propiedades químicas y naturaleza coloidal de los betunes

Como se comentó en la introducción (apartado 1.3.1), el betún está formado mayoritariamente por hidrocarburos que contienen heteroátomos como Azufre, Oxígeno y Nitrógeno. Por lo tanto, el betún contiene numerosos grupos funcionales como ácidos carboxílicos, cetonas, fenoles, tioles, aminas etc. Para determinar los grupos funcionales presentes en los betunes estudiados se procedió a la obtención de espectros de FTIR.

Los betunes poseen una gran complejidad y numerosos autores consideran que posee estructura coloidal [100, 103–108], con presencia de cristales de parafina [112, 113] y agregados supramoleculares, formados por apilamiento de moléculas aromáticas (mediante π - π *stacking*), denominados agregados de asfaltenos [109–111]. Ambos se encuentran dispersos en una matriz malténica. En el presente trabajo, inicialmente se han determinado las características de los betunes utilizados. Para ello, se estudiaron los cristales de parafina a partir del análisis térmico de los betunes y mediante la realización de medidas de dispersión de rayos X a ángulo grande (WAXS). Los agregados de asfaltenos se estudiaron por dispersión de rayos X a ángulo pequeño (SAXS). En primer lugar, se describen los resultados obtenidos por espectrofotometría infrarroja (FTIR).

4.1.1. Naturaleza química

Los grupos funcionales presentes en los betunes analizados son los pertenecientes a cadenas alquílicas, anillos aromáticos y, en el caso del betún 150/180

A Nafténico, a grupos carbonilos (fig 4.1). Las bandas de mayor intensidad son las bandas entre 2800 y 3000 cm^{-1} correspondientes a cadenas alifáticas, y las bandas entre 1376 y 1462 cm^{-1} , también relacionadas con las cadenas alquílicas. El resto de bandas son de poca intensidad y pueden corresponder a anillos aromáticos.

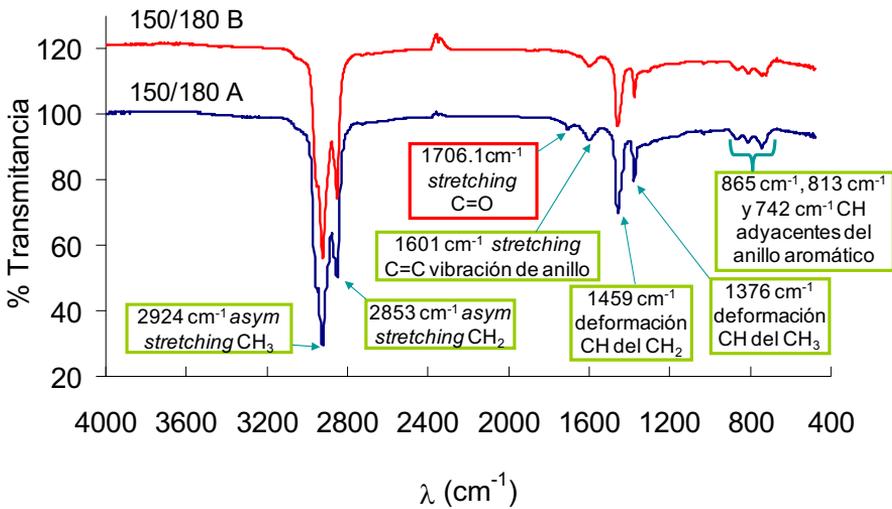


Figura 4.1: Espectro de FTIR del betún 150/180 A Nafténico y del betún 150/180 B Parafínico.

Al comparar betunes de la misma dureza, 150/180, pero de composición diferente, nafténica y parafínica (fig 4.1), se advierte que los betunes nafténicos presentan un pico a 1706 cm^{-1} , correspondientes al modo de vibración *stretching* del enlace carbonilo. La presencia de este pico permite discernir si un betún es parafínico o nafténico (fig 4.1). En la literatura [157–160] se encuentran descritos los espectros de IR de las diferentes fracciones del betún y se asocia la banda de grupo funcional carbonilo principalmente a los asfaltenos y resinas, consideradas fracciones más polares.

En la siguiente fig 4.2 se comparan betunes parafínicos con diferente dureza. El betún 60/70 presenta los picos asociados a anillos aromáticos más intensos. El

pico a 1600 cm^{-1} corresponden al *stretching* del doble enlace carbono-carbono de los anillos aromáticos. Un aumento de su intensidad se relaciona con una mayor aromaticidad. Así mismo, los picos a 865 , 813 y 741 cm^{-1} corresponde a los enlaces $C-H$ de los anillos aromáticos, lo que nos indica una mayor presencia de anillos aromáticos [161,162]. Por lo tanto, el betún 60/70 es más aromático. También se observa que la banda aromática presente entre 3000 y 3100 cm^{-1} es más intensa con respecto a los otros betunes. Los picos a 1462 , 1377 y 1264 cm^{-1} se relacionan con las cadenas alifáticas. Se asocia la relación de intensidad entre el pico a 1373 y a 1452 cm^{-1} a la ramificación de las cadenas alifáticas [161,162], de modo que el aumento en la intensidad de estos picos puede ser debido a una mayor ramificación de las cadenas alquílicas.

Los betunes 60/70 y 80/100 presentan un pico de poca intensidad a 1032 cm^{-1} . Este pico se asocia a la vibración del enlace $S=O$ [132,161,162] y no es observado en los betunes más blandos 150/180 A Nafténico y 150/180 B Parafínico.

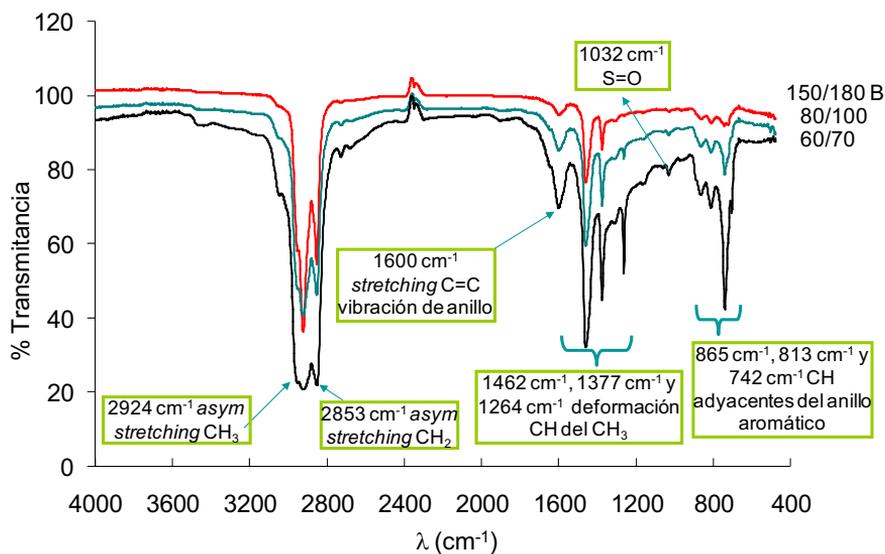


Figura 4.2: Espectro de FTR del betún 150/180 B, 80/100 y 60/70. Estos betunes son parafínico.

En los betunes estudiados no fue posible calcular el índice de aromaticidad (apartado 3.2.5, pág 80) dado que la intensidad de la banda entre 3000 cm^{-1} y 3100 cm^{-1} , llamada banda aromática, es mucho menor que la banda entre 2800 cm^{-1} y 3000 cm^{-1} , llamada banda alifática. Probablemente, la componente aromática de estos betunes es baja, y ello impide calcularlo con precisión.

Comportamiento frente a líquidos de diferente polaridad

En la sección anterior se ha descrito que los betunes pueden poseer moléculas polares, que contienen heteroátomos. Para confirmarlo, se ha realizado un estudio de la fracción polar del betún mediante extracción con distintos disolventes: agua, formamida, diyodometano y etilenglicol. Se estudió el comportamiento de los betunes más blandos, 150/180 A Nafténico y 150/180 B Parafínico. Se seleccionaron estos betunes dado que el proceso de extracción es más favorable en betunes blandos. Se sumergieron estos betunes en los diferentes disolventes y se dejó en reposo durante 24 horas. Posteriormente, extrajo la película de betún formada en la superficie del disolvente y se realizaron espectros de FTIR. Estos estudios fueron realizados en colaboración con el Dr. Ricardo Molina (IQAC-CSIC).

Fracción hidrófila extraída con agua

La fig 4.3 muestra la formación espontánea de una película de betún en la interfase agua/aire. La formación espontánea de esta película puede relacionarse con la presencia de carboxilatos que se difunden a través del agua. En anteriores trabajos, se ha descrito la presencia de carboxilatos con propiedades tensioactivas, presentes en los betunes [115].

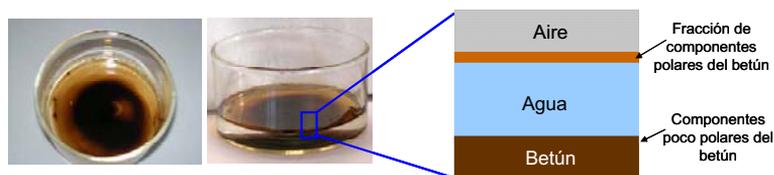
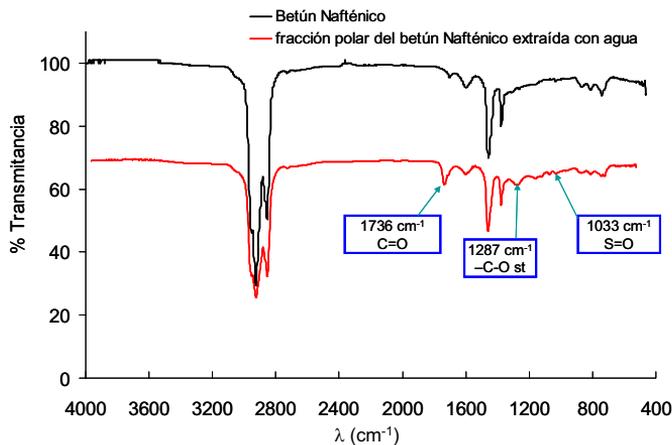
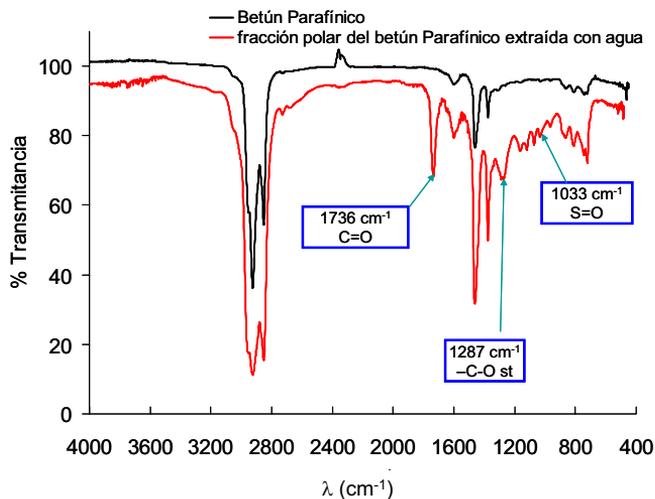


Figura 4.3: Representación esquemática de la formación espontánea de una película de betún sobre la interfase agua/aire.

Se analizaron por FTIR las películas de betún formadas sobre el agua. Los resultados se muestran en la fig 4.4.



(a)



(b)

Figura 4.4: FTIR de películas de betún formadas espontáneamente sobre el agua. (a) Betún 150/180 A Nafténico y (b) 150/180 B Parafínico.

Las películas depositadas sobre agua de ambos betunes presentan grupos polares que se asocian principalmente a asfaltenos y resinas [157–160]. Estos espectros ampliados se muestran en la figura 4.5.

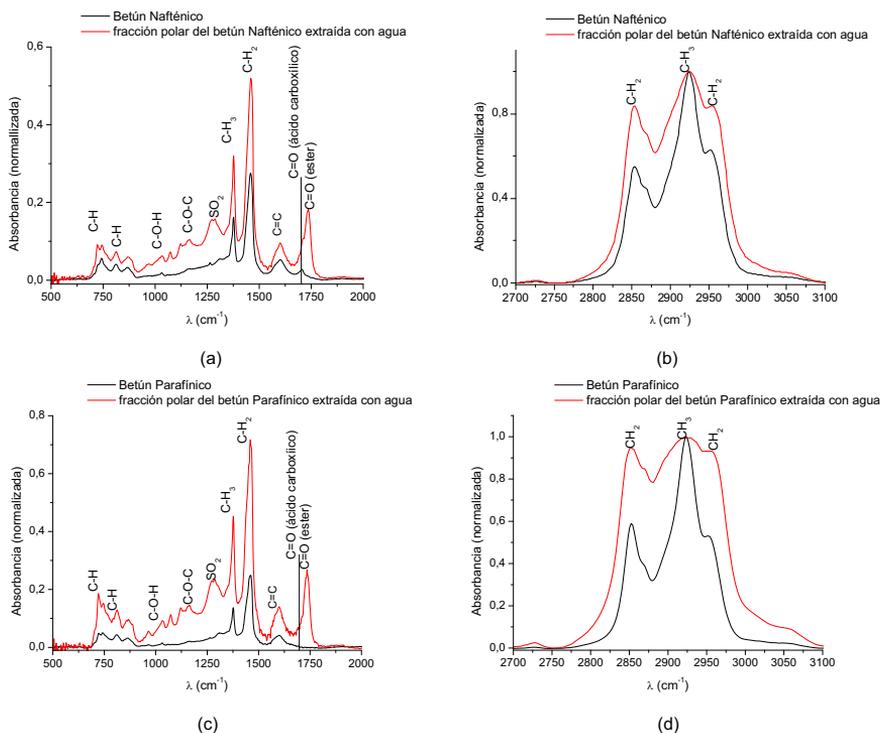


Figura 4.5: Comparación entre el betún (a y b) 150/180 A Nafténico y (c y d) 150/180 B Parafínico y la película formada espontáneamente sobre el agua.

Las películas de los betunes nafténicos (fig 4.5a y b) y parafínicos (fig 4.5c y d) formadas espontáneamente sobre el agua presentan espectros FTIR muy similares. La única diferencia observada es la distinta intensidad de la banda *stretching* $\text{C} = \text{O}$ a 1706 cm^{-1} , que es más intensa en el caso del betún nafténico.

Como puede apreciarse en la figura 4.5, en las películas de betún formadas sobre agua se aprecian numerosos picos en el rango 1000 y 1375 cm^{-1} . Estos picos se deben a grupos funcionales polares como $\text{C} - \text{O} - \text{H}$, $\text{C} - \text{O} - \text{C}$, $\text{S} = \text{O}$

y SO_2 . En esta región, el pico del SO_2 es el más intenso. La aparición de este pico y el correspondiente a $S = O$ a 1030 cm^{-1} se asocia al envejecimiento del betún estudiado por J. Lamontagne [162] y M. Mouazen [161] en sendos trabajos. Mientras que J. Lamontagne estudió el proceso de envejecimiento al someter al betún a procesos de extrusión, M. Mouazen se centró en el cambio sufrido por el betún en tratamientos térmicos. En ambos casos, estos autores supusieron que la aparición de estos picos era debida a reacciones de oxidación.

Sin embargo, en el caso estudiado, las películas de betún formadas sobre el agua podrían ser más ricas en asfaltenos y resinas. Los cambios observados no serían causados por una oxidación, sino por un simple proceso de difusión y captura de moléculas polares. Estudios sobre la composición del betún en las tierras bituminosas de Alberta sugieren que en la interfase entre los granos de arena y el betún aparece una película de agua adsorbida (fig 4.6). Gracias a la presencia de esta capa de agua, el betún adherido al grano de arena es más rico en asfaltenos y resinas que se concentran en dicha interfase agua/betún [160]. Tal como se ha observado experimentalmente, la presencia de agua produce un enriquecimiento en moléculas polares, por un proceso de difusión.

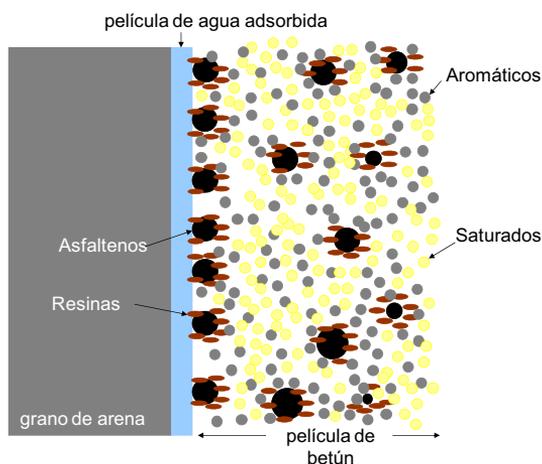


Figura 4.6: Adaptación del modelo propuesto por Lin He [160] donde se presenta la distribución de los componentes de una película de betún sobre arena bituminosa de Athabasca, Canadá.

En el modelo propuesto por He (fig 4.6) los asfaltenos y las resinas (moléculas más polares) tienden a localizarse cerca de la interfase agua/betún, mientras que aromáticos y saturados tienden a observarse en la interfase betún/aire [160].

En la figura 4.5b y figura 4.5c se observa que la presencia de hidrocarburos saturados es mayor en las películas formadas sobre agua, tanto en el betún nafténico como en el parafínico. Estos cambios probablemente son debidos a la migración de asfaltenos y de resinas hacia la interfase agua/betún. Es poco probable que se produzcan reacciones de oxidación/reducción a temperatura ambiente.

Según los resultados anteriores, el betún posee componentes polares que pueden transferirse al agua. Este podría ser uno de los motivos del envejecimiento en las carreteras. El betún de las carreteras no sólo se degradaría por la radiación solar y por los cambios de temperatura, sino también por la acción del agua de lluvia. Es interesante señalar que la presencia de compuestos polares solubles en el agua puede ser una fuente de contaminación ambiental, actualmente poco estudiada.

Fracción del betún extraída con etilenglicol

El espectro de la película depositada sobre etilenglicol (fig 4.7) muestra la presencia de un ácido carboxílico, de restos de etilenglicol y la desaparición de picos de vibración de anillos aromáticos. Un posible mecanismo consistiría en la migración de moléculas con grupos carbonilos, presentes en el betún, a la interfase betún/etilenglicol.

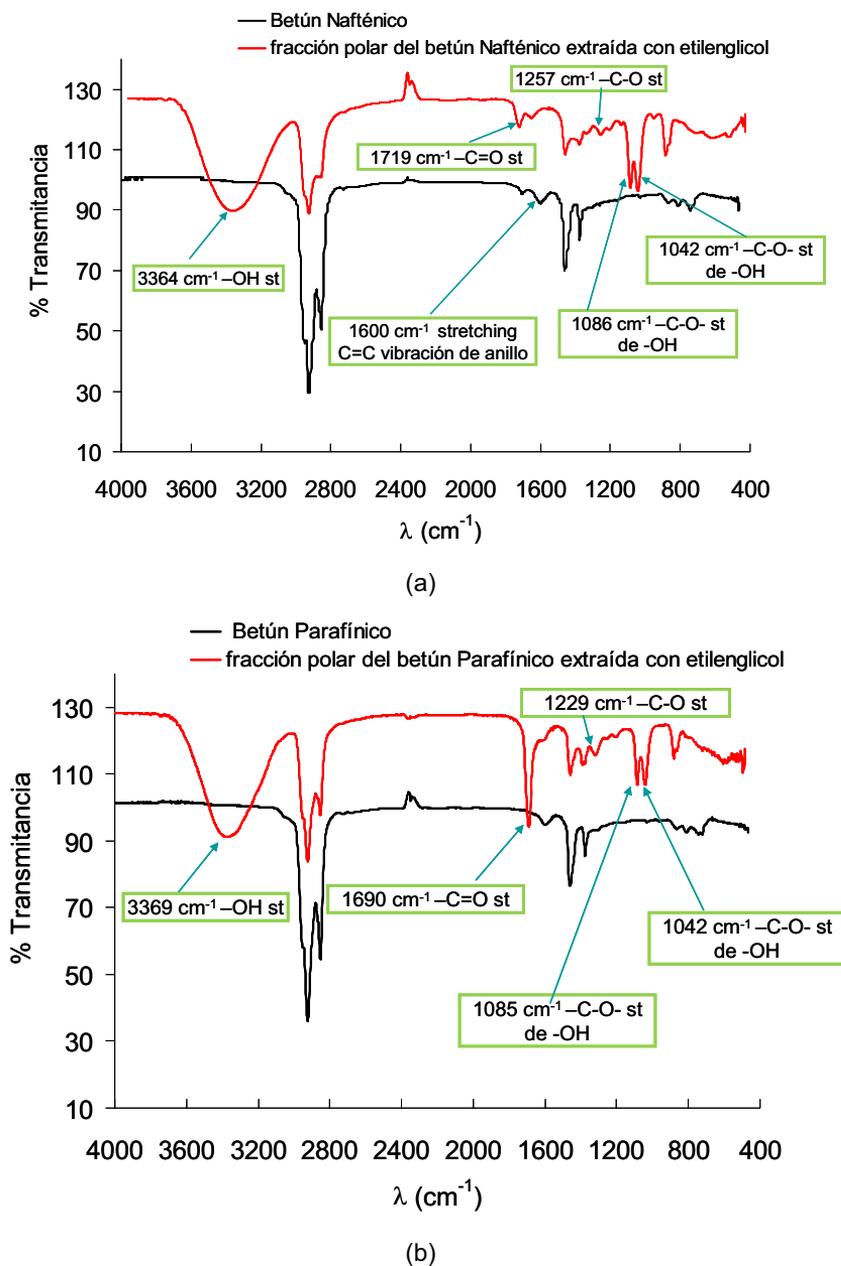


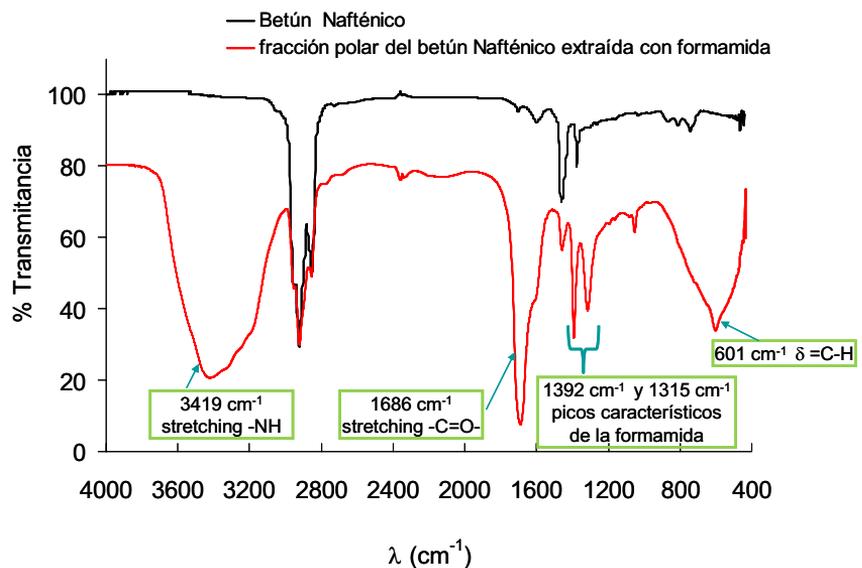
Figura 4.7: Comparación de espectros de FTIR del betún (a) 150/180 A Nafténico, (b) 150/180 B Parafínico y la película de betún depositada sobre etilenglicol.

Fracción del betún extraída con diyodometano

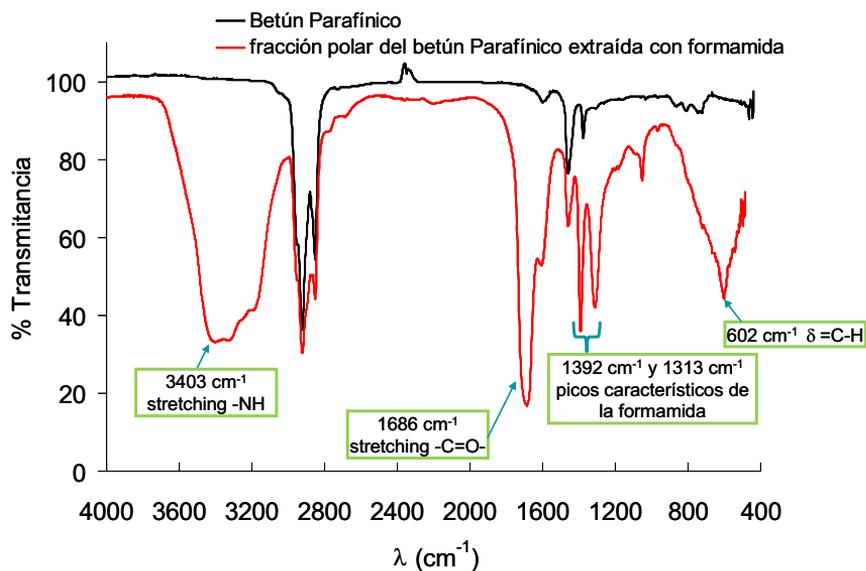
La película de betún formada en diyodometano presenta un espectro FTIR muy similar al del betún inicial 150/180 A (fig A.1a del Apéndice, pág 223). En el caso del betún 150/180 B solo observamos un pequeño pico correspondiente a CO *stretching* de un alcohol a 1109 cm^{-1} (fig A.1b del Apéndice, pág 223). Debido a que el diyodometano es completamente apolar, no interacciona con los grupos carbonilo del betún. La película de betún formada en diyodometano posee prácticamente la misma composición que el betún inicial.

Fracción del betún extraída con formamida

En las películas de betún formadas sobre formamida no se observan los picos correspondientes a amina secundaria de la formamida, aunque probablemente esté enmascarada con la banda -OH *stretching* . Por otra parte, el posible pico del carbonilo, de especies presentes en el betún, también queda enmascarado, debido al mismo carbonilo de la formamida. Por estas razones, la utilización de formamida como disolvente, no permite obtener conclusiones sobre la composición química de los betunes (fig 4.8).



(a)



(b)

Figura 4.8: Comparación de espectros de FTIR del betún (a) 150/180 A Nafténico, (b) 150/180 B Parafínico y la película de betún depositada sobre formamida.

Sin embargo, con estos resultados puede afirmarse que el betún interactúa con el agua y el resto de disolventes, en mayor o menor grado según la polaridad del disolvente. Disolventes polares, como el agua y el etilenglicol, permiten extraer moléculas polares presente de forma natural en el betún. En los tres casos, se observa la presencia de grupos carbonilo, asociados a moléculas polares. Ello no se observa en la extracción con diyodometano. Como se estudiará en el apartado 4.1.2, las medidas de ángulo de contacto con los diferentes disolventes se definirán a tiempo cero. Hay que tener en cuenta que la lenta difusión de los componentes del betún puede afectar a las determinaciones del ángulo de contacto. No sería correcto suponer que la composición de los betunes, en contacto con un disolvente, es constante.

4.1.2. Tensioactivos endógenos presentes en los betunes

Miguel Ángel Rodríguez Valverde determinó la tensión superficial del agua que había estado en contacto con betún en períodos de tiempo de 1h, 24h y 72h [101]. El estudio realizado en la presente tesis consistió en medir la tensión superficial de agua en contacto con betún de forma ininterrumpida durante 7 horas, para comparar un betún nafténico con uno parafínico. La temperatura de trabajo fue de 27 °C. Estas medidas se realizaron con el método de Wilhelmy.

En la curva de tensión superficial en función del tiempo (fig 4.9), se pueden observar dos regiones distintas, tal como ya ha descrito P. Chaverot [114].

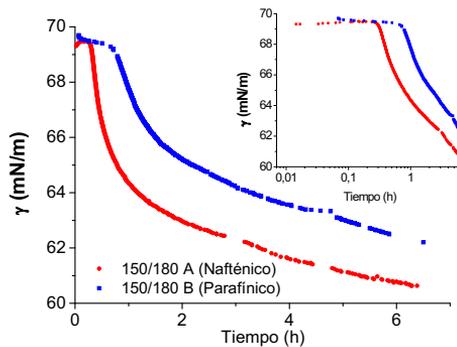


Figura 4.9: Tensión superficial de agua en contacto con betún 150/180 A Nafténico y 150/180 B Parafínico en función del tiempo.

A tiempos cortos, la variación de la tensión superficial (denominada $\Delta\gamma_{ST}$) varía linealmente en función de $t^{1/2}$. En cambio, a tiempos largos, la variación de la tensión superficial (denominada $\Delta\gamma_{LT}$) es función lineal de $t^{-1/2}$. En la fig 4.10 se representan las regiones lineales, observándose muy buena correlación, tanto a tiempos cortos como a tiempos largos.

Es evidente que se produce difusión de compuestos con propiedades tensioactivas. Estos compuestos, presentes en el betún, se les denomina tensioactivos naturales o endógenos en la bibliografía consultada [100, 101, 114, 141, 142].

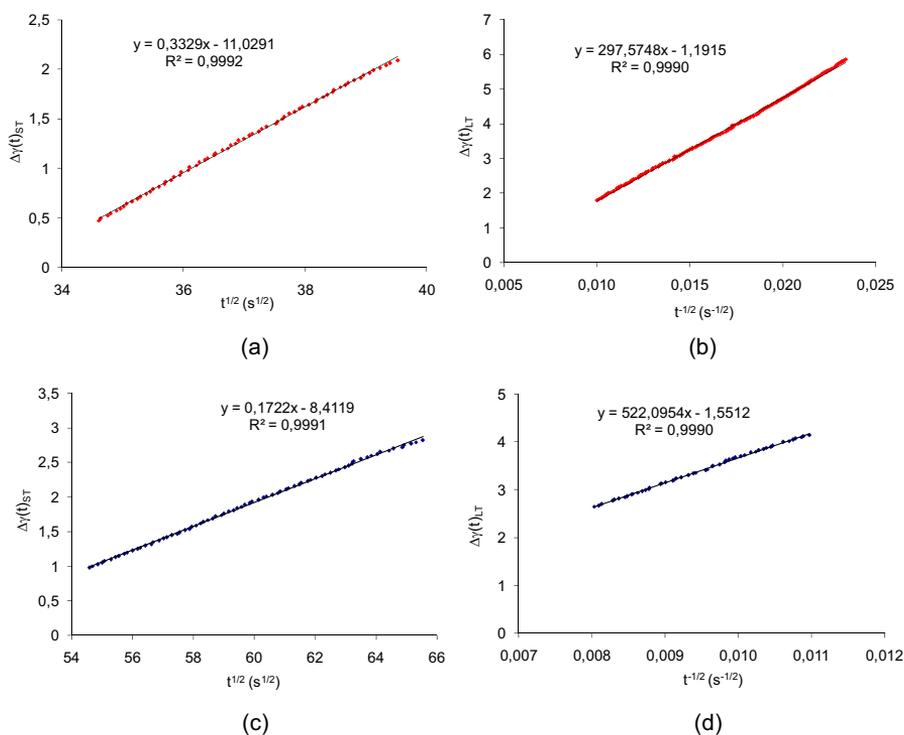


Figura 4.10: Ajustes lineales de las regiones (a, c) a tiempos cortos y (b, d) a tiempos largos, del betún (a, b) 150/180 A Nafténico y (c, d) 150/180 B Parafínico.

Sin embargo, estrictamente hablando, faltaría demostrar la capacidad de autoagregación de estos compuestos endógenos, para afirmar que se trata realmente de tensioactivos.

En la tabla 4.1 se muestran los resultados obtenidos a partir de los ajustes lineales, utilizando la ecuación 3.17 a tiempos cortos, y la ecuación 3.18, para tiempos largos. Aplicando el modelo de Ward y Tordai (descritos en la sección 3.2.9, pág 90), se puede calcular el tamaño efectivo de los agregados responsables de la difusión.

El tamaño calculado de los agregados de tensioactivos endógenos fue igual para ambos betunes, 0.4 nm, así como la tensión superficial final de aproximadamente 60 mN/m . El coeficiente de difusión D_T también presentó valores similares para los dos betunes estudiados, $6 \cdot 10^{-10} m^2/s$. La concentración de saturación (Γ_{SAT}) fue $4,0 \cdot 10^{-6} mol/m^2$ en el betún 150/180 A Nafténico y $3,7 \cdot 10^{-6} mol/m^2$ en el betún 150/180 B Parafínico, ambas muy similares. Estas concentraciones de saturación corresponden a áreas por molécula de 0.42 y 0.45 nm^2 , respectivamente. Sin embargo, la concentración en el *bulk* (C_b) para el betún 150/180 A Nafténico presentó un valor de $4,8 \cdot 10^{-6} mol/dm^3$, prácticamente el doble que para el betún 150/180 B Parafínico ($2,5 \cdot 10^{-6} mol/dm^3$), esto podría ser debido a una mayor presencia de grupos polares en el betún nafténico, como se observó en los espectro de FTIR.

Tabla 4.1: Comparación de: (Γ_{SAT}) concentración superficial de saturación, (A) Área por molécula, (D_T) coeficiente de difusión, (r) radio de los agregados difundidos, (C_b) concentración y (γ_{final}) tensión superficial final, entre los betunes 150/180 A Nafténico y 150/180 B Parafínico

Betún	$\Gamma_{SAT} \cdot 10^{-6}$ (mol/m^2)	A (nm^2)	$D_T \cdot 10^{-10}$ (m^2/s)	r (nm)	$C_b \cdot 10^{-6}$ (mol/dm^3)	γ_{final} (mN/m)
150/180 A	4.0	0.42	6.0	0.4	4.8	60.6
150/180 B	3.7	0.45	5.9	0.4	2.5	60.5

Las curvas de tensión superficial, en función del tiempo, presentan una rápida disminución aunque no se alcanza valores bajos de tensión superficial ($\gamma \cong 60 mN/m$ a 6 horas). Probablemente, los betunes contienen componentes anfífilicos que puedes ser tensioactivos, con capacidad de formación de autoagregados en el seno del agua. Sin embargo, su difusión en el agua es lenta. Ello implica que probablemente estos compuestos endógenos son relativamente

hidrófobos y pueden encontrarse a concentraciones bajas, en el seno del agua.

Es importante señalar que los valores de tensión superficial disminuye muy poco (valores de γ_{final} próximos a 60 mN/m). Además, el tamaño de los agregados es bastante pequeño (alrededor de 0.4 nm). Ello podría indicar que realmente no son tensioactivos, aunque sean moléculas que puedan formar pequeños agregados y adsorberse en forma de monocapas.

En conclusión, los datos obtenidos no permiten afirmar que los compuestos polares presentes en el betún, sean realmente tensioactivos.

4.1.3. Propiedades superficiales de los betunes

Se midió el ángulo de contacto de líquidos con diferente polaridad sobre películas de betún preparadas mediante *spin coating* y se determinaron la tensión superficial (γ_s^{total}) y sus componentes polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d), de acuerdo con el método descrito en la sección experimental (apartado 3.2.9, pág 88). Los resultados obtenidos se resumen en la tabla 4.2. Puede observarse que los distintos betunes presentan propiedades superficiales muy semejantes. Se verificó que los betunes 150/180 A Nafténico y 150/180 B Parafínico, a pesar de presentar diferentes composiciones, superficialmente presentan el mismo comportamiento. Esto puede ser debido a que los grupos polares presentes en mayor cantidad en los betunes nafténicos, se encuentran en el seno del betún y poco accesibles superficialmente. Las moléculas pueden distribuirse de forma que las partes polares de sus cadenas se orienten hacia el interior del betún y lejos de su superficie, debido a que estos grupos polares no presentan afinidad por el aire. De igual modo, los betunes nafténicos podrían orientar hacia el interior los grupos polares que poseen, proporcionando tensiones superficiales similares a los betunes parafínicos.

Tabla 4.2: Resumen de las propiedades superficiales, obtenidas por mediciones del ángulo de contacto, para distintos betunes. $W_{S/L}$ trabajo de adhesión sólido-líquido, γ_s^d componente dispersiva de la tensión superficial, γ_s^p componente polar de la tensión superficial y γ_s tensión superficial total.

$(mJ/m^2 [=] mN/m)$	150/180 A	150/180 B	80/100	60/70
$W_{S/L}$ Agua	65,1	73,6	71,8	72,9
$W_{S/L}$ Formamida	80,9	85,2	84,5	85,1
$W_{S/L}$ Diyodometano	86,5	84,7	85,3	85,2
$W_{S/L}$ Etilenglicol	70,5	75,0	74,2	74,8
γ_s^d	$36,6 \pm 0,4$	$35,1 \pm 1,2$	$35,8 \pm 0,1$	$35,7 \pm 0,7$
γ_s^p	$0,5 \pm 0,4$	$1,8 \pm 0,7$	$1,3 \pm 0,7$	$1,4 \pm 0,4$
γ_s^{Total}	$37,2 \pm 0,1$	$36,9 \pm 1,7$	$37,1 \pm 0,7$	$37,2 \pm 1,1$

Como puede observarse en la tabla 4.2, el trabajo de adhesión (W_a) frente a los diferentes líquidos utilizados, así como la tensión superficial (γ_s) de los betunes estudiados poseen valores muy similares. La contribución más importante en la tensión superficial de los betunes viene dada por la componente dispersiva (γ^d) lo que indica que el betún es un material mayoritariamente apolar.

4.1.4. Autoagregación en el seno de los betunes y estudio de su nanoestructura

Debido a la alta complejidad en la composición, estructura y propiedades de los betunes, es importante su caracterización. Parámetros como la penetración o el comportamiento reológico de los betunes está ampliamente estudiados en la bibliografía [100, 102, 116]. Este trabajo se centrará en propiedades químicas y no mecánicas, que ejercen una importante influencia en la preparación y estabilidad de las emulsiones.

Estudio de los parámetros físico-químicos mediante el análisis térmico de los betunes

Como se ha comentado anteriormente, los betunes son considerados sistemas coloidales [100, 103–108] formados por una matriz malténica donde se encuentran dispersos nanocristales de parafina [112, 113], agregados de asfaltenos [109–111] y moléculas de resinas.

Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Como se comentó en el apartado Equipos Experimentales y Métodos (3.2.1), a partir del análisis térmico de los betunes se determinó el porcentaje de fracción cristalina presente, la temperatura de transición vítrea y la temperatura de descomposición.

Optimización del método de medida Fue necesario un estudio previo de los ciclos de enfriamiento/calentamiento del betún para poder observar en el termograma la temperatura de transición vítrea (T_g) y la entalpía de fusión (ΔH) de la fracción cristalina. En la fig 4.11 se describen los perfiles de temperatura (T vs tiempo) para los tres métodos estudiados.

Se realizó un primer ensayo cuyo ciclo de temperaturas consistió en aumentar la temperatura de -80°C a 200°C a $20^\circ\text{C}/\text{min}$. En este primer ensayo no se pudo extraer información sobre la temperatura de transición vítrea y la entalpía de fusión. Por lo tanto se realizó un segundo ensayo en que se enfrió la muestra lentamente de 100°C a -120°C a $5^\circ\text{C}/\text{min}$ y después se calentó hasta 200°C a $15^\circ\text{C}/\text{min}$. Sin embargo, a pesar de empezar a definirse el punto de inflexión correspondiente a la temperatura de transición vítrea, la entalpía de fusión de la fracción cristalina tampoco se observó. Por lo tanto, se realizó un tercer ensayo en el que se enfrió lentamente la muestra para que la fracción cristalina, es decir, las cadenas alifáticas del betún, pudieran cristalizar. En este caso, al aumentar la temperatura se observó la fusión de esta fracción cristalina, y se pudo determinar la entalpía.

Tabla 4.3: Descripción de los perfiles de temperatura, en los tres métodos utilizados en el análisis térmico.

Ensayo	Proceso	T_0 (°C)	T_f (°C)	Velocidad (°C/min)	tiempo total (min)
1	Enfriamiento	30	-80	20	5,5
	Calentamiento	-80	200	20	14
2	Calentamiento	30	100	15	4,7
	Isoterma	100	100	0	10
	Enfriamiento	100	-120	5	44
	Calentamiento	-120	200	15	80
3	Calentamiento	30	100	15	4,7
	Isoterma	100	100	0	10
	Enfriamiento	100	-150	1	250
	Calentamiento	-150	200	15	23,3

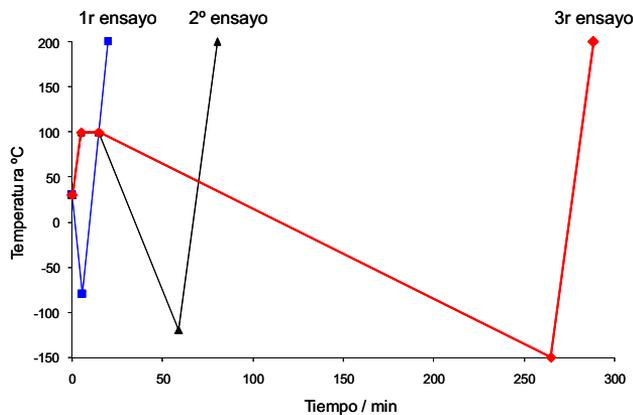


Figura 4.11: Perfiles de temperatura de los tres métodos utilizados en el análisis térmico.

En la fig 4.12 se comparan los resultados de los tres métodos con los betunes 80/100 y 60/70. Como puede observarse, no es posible determinar ningún parámetro relevante en el termograma del primer ensayo. Sin embargo, en el se-

gundo ensayo la temperatura de transición vítrea (T_g) del betún 80/100 puede observarse, aunque con dificultades, y coincide con la temperatura de transición vítrea determinada en el tercer ensayo. Con respecto a la entalpía de fusión de la fracción cristalina (ΔH), sólo se puede observar mediante el tercer método. Por lo tanto, se consideró que el tercer método es el más adecuado para el análisis térmico por DSC. En determinaciones posteriores (como en la fig 4.14), únicamente se ha utilizado este método.

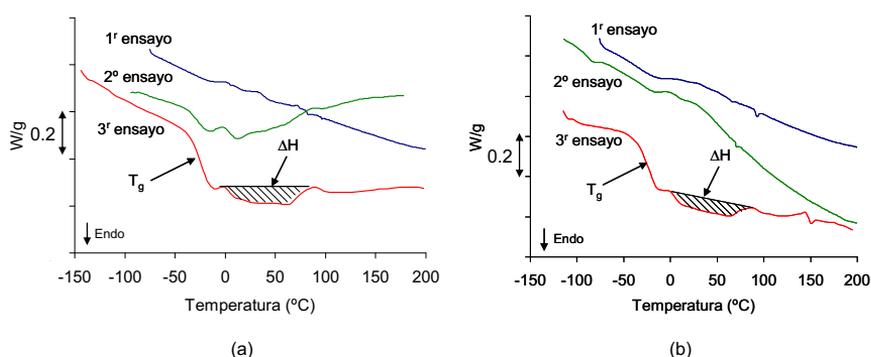


Figura 4.12: Comparación de las medidas de DSC a diferentes velocidades de enfriamiento calentamiento para los betunes (a) 80/100, (b) 60/70. Dónde T_g es la temperatura de transición vítrea y ΔH la entalpía de fusión de la fracción cristalina.

El comportamiento del betún según los ciclos de enfriamiento al que se ha sometido, se encuentra descrito en la bibliografía [103, 112] dónde se describe que es necesario enfriar los betunes muy lentamente para permitir la formación de cristales de parafina. Por ello, la transición vítrea solamente se observa si previamente se ha realizado un enfriamiento muy lento. En la fig 4.13 se muestra un esquema del curso de solidificación de la estructura del betún [112]. En este esquema se representan dominios de moléculas alquílicas más o menos agrupadas según la velocidad de enfriamiento al que se ha sometido el betún. Philippe Chambrion en 1996 [112] y posteriormente J. F. Masson en el 2001 [113] observaron dos temperaturas de transición vítrea, una temperatura a más alta temperatura (T_{g2}), correspondiente a betún más enriquecido en fracción parafínica, y otra temperatura más baja (T_{g1}), correspondiente a betún más empobrecido en parafinas.

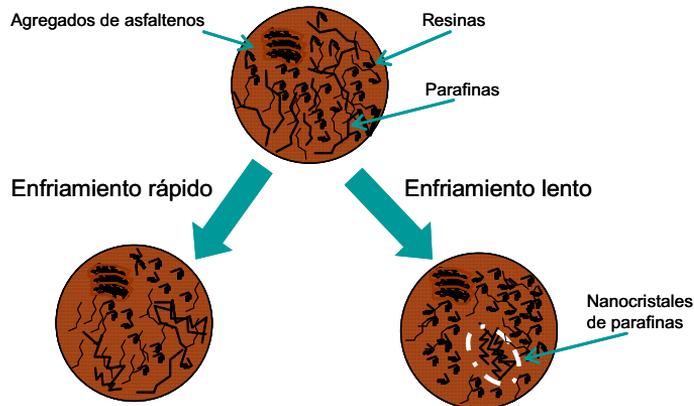


Figura 4.13: Representación esquemática de las variaciones de la nanoestructura del betún durante procesos de enfriamiento.

Por lo tanto, la estructura de la fracción cristalina dependerá de la velocidad de enfriamiento del betún. Un tiempo prolongado de enfriamiento proporcionará una mayor separación de las parafinas que podrán cristalizar produciendo un pico endotérmico más acusado en los análisis de DSC.

Comparación entre betunes Se analizaron por DSC los betunes 80/100, 60/70, 150/180 A Nafténico y 150/180 B Parafínico. En la fig 4.14 se representa los termogramas de los betunes 80/100, 60/70 y 150/180 A Nafténico. Como puede observarse, los tres betunes presentan temperaturas de transición vítrea (T_g), pero sólo los betunes 80/100 y 60/70, de naturaleza parafínica, presentan entalpía de fusión de la fracción cristalina (ΔH).

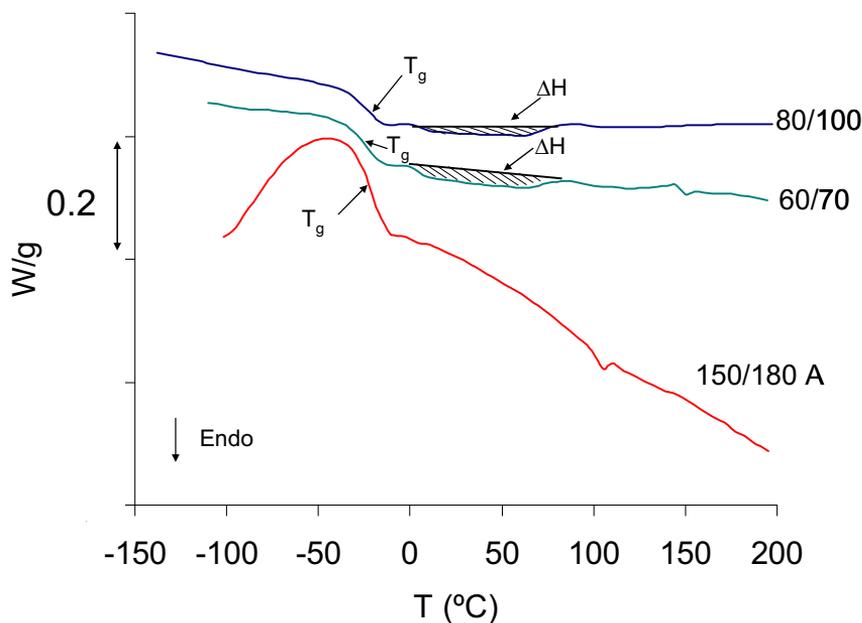


Figura 4.14: DSC de los betunes 80/100, 60/70, 150/180 A.

En el rango que comprende entre $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, el aumento de la capacidad calorífica puede atribuirse a la temperatura de transición vítrea (T_g) de la matriz malténica. En la fig 4.14 se indican las T_g , que se manifiestan como puntos de inflexión en las curvas (transiciones de segundo orden).

El betún 150/180 B Parafínico presenta un termograma diferente (fig 4.15). Se observa un efecto exotérmico debido a la cristalización de las especies que no habían cristalizado previamente, durante el enfriamiento. Entre $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ se observa un efecto endotérmico que corresponde a la disolución de la fracción cristalina (FC) en la matriz hidrocarbonada [112, 116, 163]. La temperatura de transición vítrea se encuentra entre $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Para poder determinarla es necesario realizar un DSC modulado debido a que el DSC normal enmascara la T_g [113, 163].

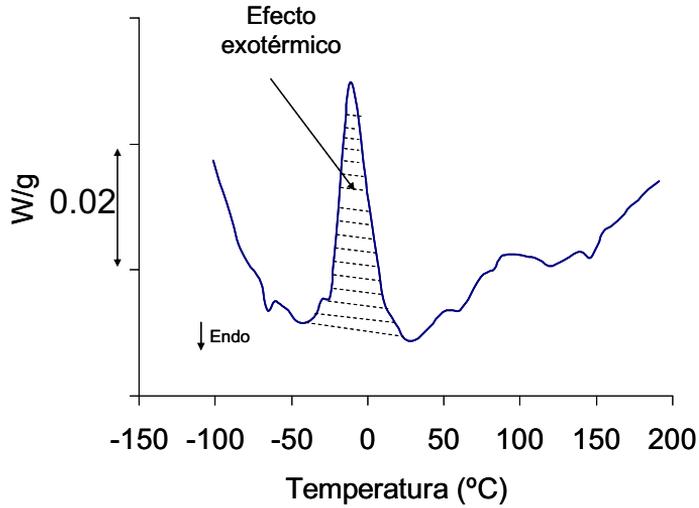


Figura 4.15: DSC del betún 150/180 B Parafínico. Se observa un pico exotérmico descrito en la bibliografía [113, 163] y atribuido a una histéresis en la cristalización.

Los resultados de calorimetría (DSC) claramente muestran que la T_g disminuye al aumentar la dureza del betún, tal como se preveía [113, 164]. Además, los betunes duros (60/70 y 80/100) poseen una fracción cristalina mayor que el betún blando (150/180 A Nafténico) (tabla 4.4).

Tabla 4.4: Temperatura de transición vítrea (T_g), entalpía de fusión de la fracción cristalina (ΔH) y fracción cristalina (FC). Estos parámetros no se han podido determinar para el betún 150/180 B Parafínico.

Betún	T_g (°C)	ΔH (J/g)	FC (%)
60/70	-24,1	-5,2	2,9
80/100	-25,6	-4,5	2,5
150/180 A Nafténico	-18	-	-

Termogravimetría (TGA) Se estudiaron los betunes mediante termogravimetría para determinar la temperatura de descomposición (fig 4.16). En la tabla 4.5 se muestra como los betunes estudiados presentan temperaturas de descomposición muy similares, entre 461 y 467°C. Sin embargo, el residuo carbonoso varía entre 14 y 23 %.

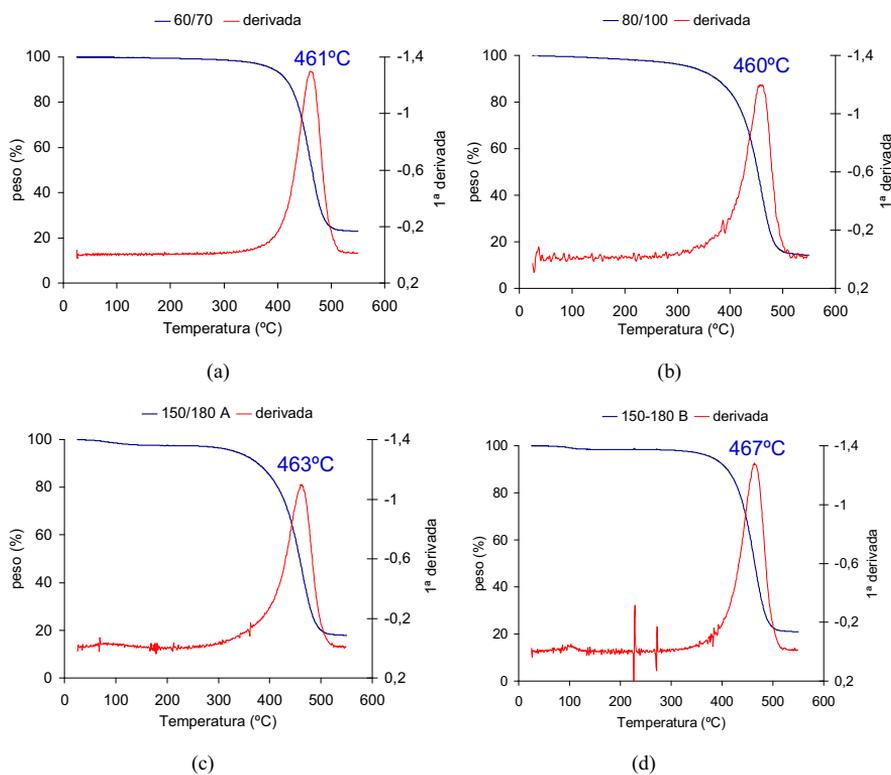


Figura 4.16: TGA de los betunes (a) 60/70, (b) 80/100, (c) 150/180 A Nafténico, (d) 150/180 B Parafínico. Para cada betún se presenta la señal del termograma y su primera derivada.

Tabla 4.5: Temperatura de transición vítrea (T_g), entalpía de fusión de la fracción cristalina (ΔH) y fracción cristalina (FC).

Betún	60/70	80/100	150/180 A	150/180 B
T descomp ($^{\circ}\text{C}$)	428 – 487	415 – 481	415 – 487	426 – 486
Punto de inflexion	461	460	463	467
Residuo carbonoso (%)	23	14	18	21

También se estudio el betún modificado betún Bm-3b (fig 4.17), éste presenta una primera reducción de peso a 59°C , que probablemente corresponde a la eliminación de componentes volátiles presentes en el betún. Se considera que este betún contiene restos de un disolvente, y por ello no se ha utilizado en experimentos posteriores.

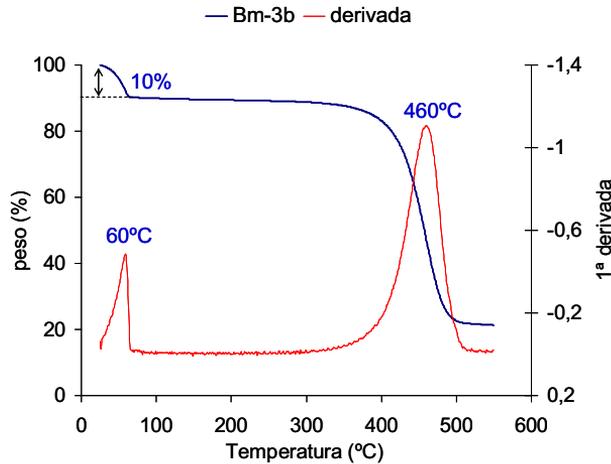


Figura 4.17: TGA del betún modificado Bm-3b

Determinación de la microestructura del betún mediante medidas de dispersión de rayos X

Utilizando la técnica de dispersión de rayos X pudo determinarse el tamaño de los agregados de asfaltenos (espectro de SAXS) y el tamaño de los cristales de parafina (WAXS). Los métodos se describen en la sección experimental

(apartado 3.2.2, pág 73). Se determinó que el tiempo de medida necesario para obtener espectros con un ruido de fondo pequeño era de dos horas. Todos los espectros se obtuvieron por duplicado, para comprobar la reproducibilidad de las medidas. El radio de giro de los agregados de asfaltenos se calculó mediante la ley de Guinier (ec 3.5, pág 76) a partir de los espectro de SAXS, y el tamaño de los cristales de parafina, utilizando la ecuación de Scherrer (ec 3.6, pág 77), a partir de los espectro de WAXS.

Determinación del tamaño de los agregados de asfaltenos Según la bibliografía [100,165–167], los agregados de asfaltenos son los responsables de la dispersión de rayos X observada en SAXS. Ésto se puede demostrar separando los asfaltenos de la fracción malténica del betún. Se procedió a dicha separación mediante el procedimiento explicado en el apartado 3.2.2 (pág 73) basado en una extracción con n-pentano. Se analizaron por Rayos X tanto la fracción malténica inicial como la sometida a varios lavados. En la fig 4.18 se compara el espectro de difracción del betún 150/180 A Nafténico y la correspondiente fracción malténica, antes y después de haber sido sometida al proceso de lavado con n-pentano. La fracción malténica, tanto la inicial como la lavada presentan intensidades en el espectro de dispersión de rayos X a ángulo pequeño (SAXS) significativamente inferiores en comparación con el betún inicial.

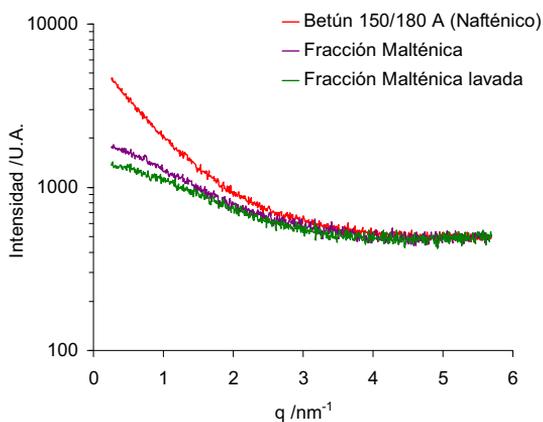


Figura 4.18: Espectro de difracción de Rayos X del betún 150/180 A, la fracción malténica y la fracción malténica lavada.

Al realizar los lavados con n-pentano se extraen principalmente las moléculas poliaromáticas (que constituyen los asfaltenos). Estas moléculas poseen una densidad electrónica distinta del resto de componentes del betún. Por ello, al lavar con n-pentano, se disminuye la concentración de poliaromáticos, y por lo tanto, disminuye la intensidad de los espectros de SAXS. Las moléculas poliaromáticas poseen la capacidad de autoagregarse, y este fenómeno está descrito en el betún [110].

Una vez se comprobó que la dispersión observada en los espectro de rayos X a ángulo pequeño era debida a los agregados de asfaltenos, se procedió a calcular el tamaño de los mismos. Se realizaron medidas de dos horas. Además, con el objetivo de reducir el ruido de fondo de los espectros de SAXS, se suavizó el espectro, promediando 5 valores de intensidad para cada ángulo. El radio de giro se calculó aplicando la ley de Guinier ($I(q) = I(0) \cdot e^{-R_g q^2/3}$) (ec 3.5, pág 76) a la región de ángulos pequeños, considerando la condición $q \leq 1/R_g$ [106, 109, 110, 125].

En la figura 4.19 se presentan los espectros y se muestran los ajustes de Guinier, representando el logaritmo de la intensidad en función de q^2 .

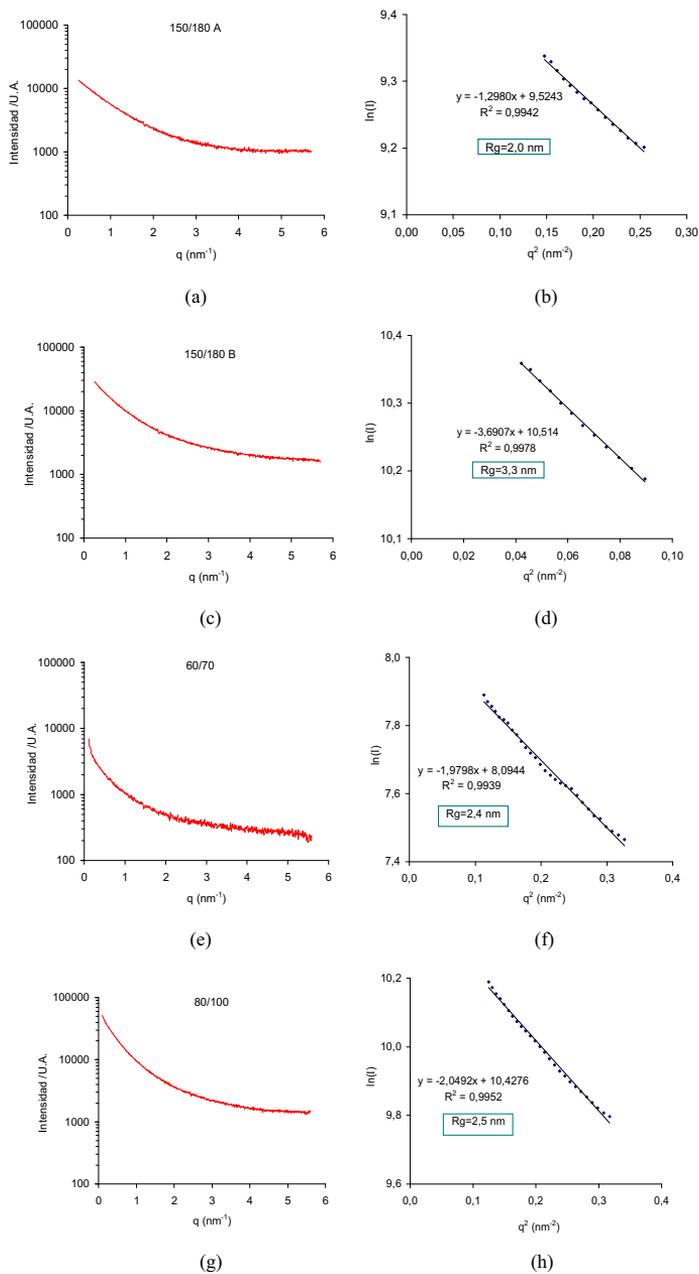


Figura 4.19: Espectro de SAXS y ajuste de Guinier del betún (a,b) 150/180 A , (c,d) 150/180 B , (e,f) 60/70 y (g,h) 80/100 a 25 °C. En todos los casos, los espectros se obtuvieron por duplicado, y se presentan los resultados que proporcionaron mejor coeficiente de regresión.

En la fig 4.19 se observa que los espectros obtenidos son muy similares y los radios de giro calculados varían entre 2 nm para el betún 150/180 A y 3.3 nm para el betún 150/180 B. Los betunes parafínicos, 150/180 B, 60/70 y 80/100 proporcionan tamaños algo superiores que el tamaño de los agregados del betún 150/180 A Nafténico. Estos resultados parecen indicar que el grado de dureza del betún no influye en el tamaño de los agregados de asfaltenos.

Determinación del tamaño de los nanocristales de parafina Se estudiaron los espectros en la región de WAXS y se observó que el betún 150/180 A Nafténico no presentaba ningún pico. Sin embargo, los betunes parafínicos 60/70, 80/100 y 150/180 B sí presentaron un pico a 0.41 nm, correspondiente a la distancia entre cadenas alquílicas (fig 4.20). Estos resultados concuerdan con los resultados obtenidos mediante DSC donde pudo calcularse la fracción cristalina de los betunes 60/70 y 80/100 y se observó un pico de cristalización en el termograma del betún 150/180 B Parafínico. Sin embargo, no se observó ningún pico en el termograma del betún 150/180 A Nafténico. Estos resultados confirman la presencia mayor de parafinas en los betunes parafínicos.

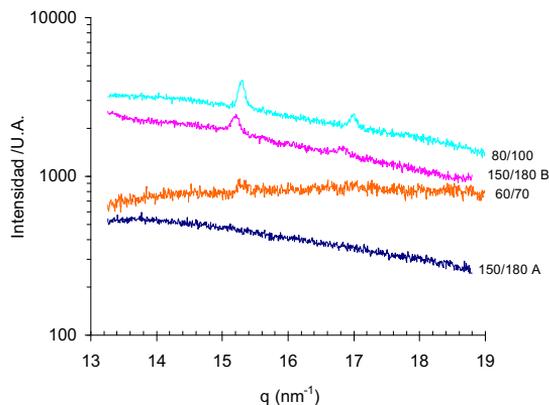


Figura 4.20: Espectro de WAXS de los betunes 150/180 A, 150/180 B, 60/70 y 80/100 a 25 °C.

A partir de la ecuación de Scherrer (ec 3.6, pág 77) se calculó el tamaño de cristal de los nanocristales de parafina. Se obtuvo que el tamaño era 46

nm para el betún 150/180 B Parafínico y de $54 nm$ para el betún 80/100. El tamaño de los cristales de parafina del betún 60/70 no pudo calcularse debido a que el pico era poco intenso, probablemente debido a que las cadenas alquílicas se encuentran más ramificadas según el espectro de FTIR (fig 4.2). El tamaño de los nanocristales de parafina se calculó mediante la ecuación de Scherrer $L = Kx/B_{size} \cos\theta$, que se describe en detalle en la sección experimental (ec 3.6, apartado 3.2.2, pág77).

Los betunes 80/100 y 150/180 B Parafínico presentaron también un pico a $0.37 nm$. Según la bibliografía [33, 34], la distancia entre moléculas aromáticas unidas por interacciones $\pi - \pi$ se encuentra entre 0.36 y $0.38 nm$. Como se comentó anteriormente, el betún presenta agregados supramoleculares, formados por apilamiento de moléculas aromáticas (π - π *stacking*), denominados agregados de asfaltenos [109–111]. Por lo tanto, este pico podría ser debido a la formación de dichos agregados. Según la ecuación de Scherrer (ec 3.6), el tamaño de estos agregados corresponde a $49 nm$ para el betún 80/100. En el caso de los agregados de asfaltenos puede observarse que el valor de radio de giro (obtenido mediante la ecuación de Guinier) es muy distinto al tamaño obtenido mediante Scherrer. Probablemente, el valor de Guinier es más preciso, ya que el método de Scherrer solamente puede aplicarse a cristales, y seguramente, los agregados de asfaltenos no poseen una estructura ordenada cristalina. Además, el elevado ruido de fondo en los espectros puede impedir aplicar Scherrer para obtener resultados fiables. En cambio, la buena linealidad en el ajuste de Guinier permite suponer que los resultados del radio de giro son más fiables.

Efecto de la temperatura en la microestructura de los betunes En la sección anterior se han presentado los resultados obtenidos a $25^\circ C$. Sin embargo, debido a que la temperatura de emulsificación es de $90^\circ C$, se procedió al estudio de la microestructura del betún a esta temperatura. Para ello se realizaron medidas de rayos X a $90^\circ C$, para determinar el efecto de la temperatura tanto en los agregados de asfaltenos como en los cristales de parafina. Se observó que la temperatura no afecta al tamaño de los agregados de asfaltenos (fig 4.21) dado que los radios de giro a $90^\circ C$ son prácticamente los mismos que a $25^\circ C$. Algunos autores han observado el mismo fenómeno [106, 110], que el tamaño de los asfaltenos no depende de la temperatura.

Sin embargo, se observó que el pico del espectro de WAXS desaparece a la temperatura estudiada (fig 4.22). La desaparición de este pico probablemente es debida a la fusión de la fracción cristalina de parafina. Por lo tanto, al calentar el betún desaparecen los nanocristales de parafina. Sin embargo, se mantienen

los agregados de asfaltenos.

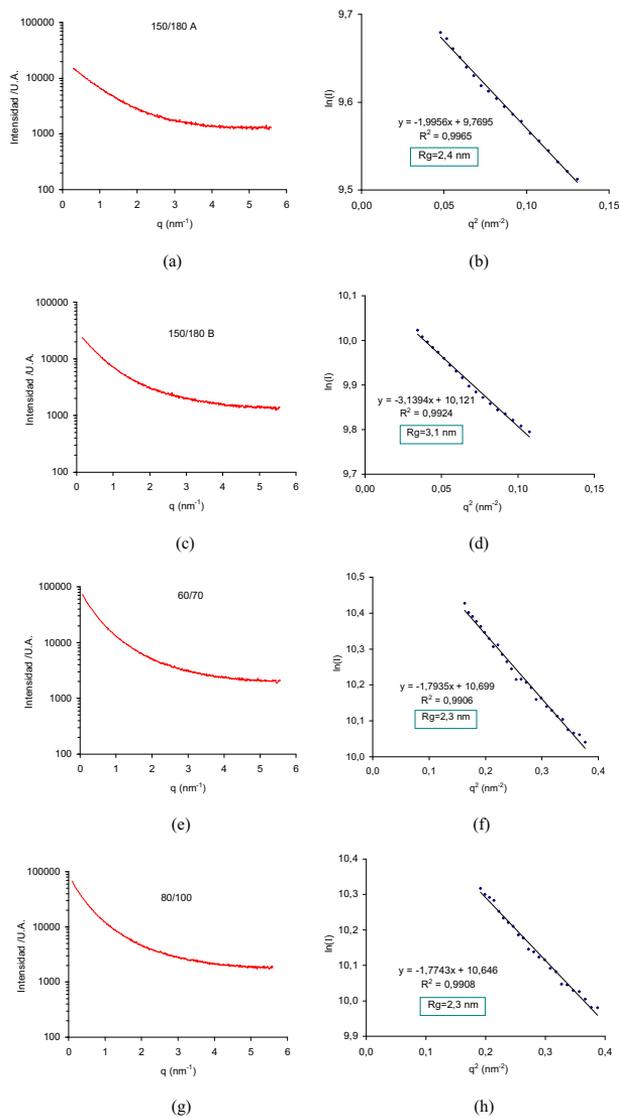


Figura 4.21: Espectro de SAXS y ajuste de Guinier del betún (a,b) 150/180 A, (c,d) 150/180 B, (e,f) 60/70 y (g,h) 80/100 a 90 °C.

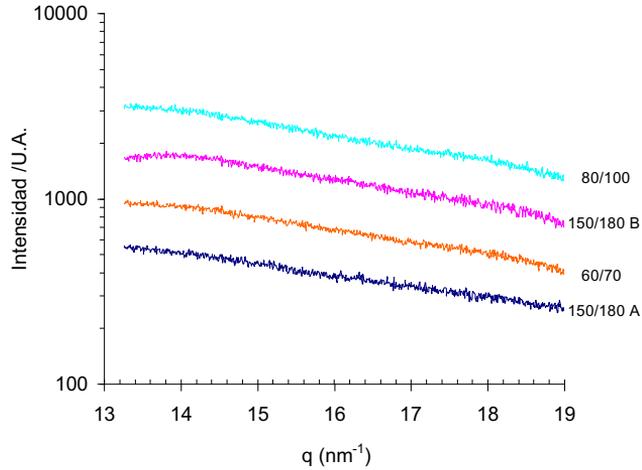


Figura 4.22: Espectro de WAXS de los betunes 150/180 A, 150/180 B, 60/70 y 80/100 a 90 °C.

En la figura 4.21, se observa como a 90 °C los agregados de moléculas poli-aromáticos (asfaltenos) continúan presentes. En cambio, en la figura 4.22, puede observarse como han desaparecido los picos correspondientes a nanocristales de parafinas. También a 90 °C desaparece el pico de WAXS asociado a interacciones $\pi - \pi$. Ello podría indicar cambios en los agregados de asfaltenos. Sin embargo no se han observado cambios en el radio de giro de Guinier.

En el tabla 4.6 se comparan los radios de giro a 25 °C y a 90 °C. Como puede observarse, el tamaño no varía significativamente con la temperatura.

Tabla 4.6: Radio de giro R_g , de los diferentes betunes estudiados y 25 °C y a 90 °C.

Betún	$R_g(\text{nm})_{25^\circ\text{C}}$	$R_g(\text{nm})_{90^\circ\text{C}}$
150/180 A	2,0	2,4
150/180 B	3,3	3,1
60/70	2,4	2,3
80/100	2,4	2,3

Como puede observarse, el tamaño no varía significativamente con la temperatura.

Influencia de la velocidad de enfriamiento en el tamaño de los agregados de asfaltenos y de los cristales de parafina

Se realizó un estudio, en función de la temperatura, entre 25 °C y 150 °C. Se evaluó la influencia de la velocidad de enfriamiento. Para ello, se prepararon dos capilares del betún 150/180 B Parafínico. Un capilar se enfrió rápidamente sumergiéndolo en $N_2(l)$ y el otro capilar se enfrió lentamente, con una velocidad de 1 °C/min, bajando la temperatura del baño de aceite.

La figura 4.23 presenta los espectros de SAXS, en función de la temperatura, entre 25 °C y 150 °C. No se observa ninguna diferencia. Por lo tanto, el tamaño de los agregados de asfaltenos no se ve afectado por la temperatura. En la bibliografía ya se encuentra descrita la independencia del tamaño de los agregados de asfaltenos [106, 110]. Algunos autores han descrito una ligera disminución del tamaño de los agregados de asfaltenos a 240 °C [168]. Ello es debido a la descomposición y/o oxidación de los betunes a estas temperaturas tan elevadas.

Sin embargo, se comprobó que la velocidad de enfriamiento tampoco producía una variación en el tamaño de los agregados de asfaltenos (fig 4.23).

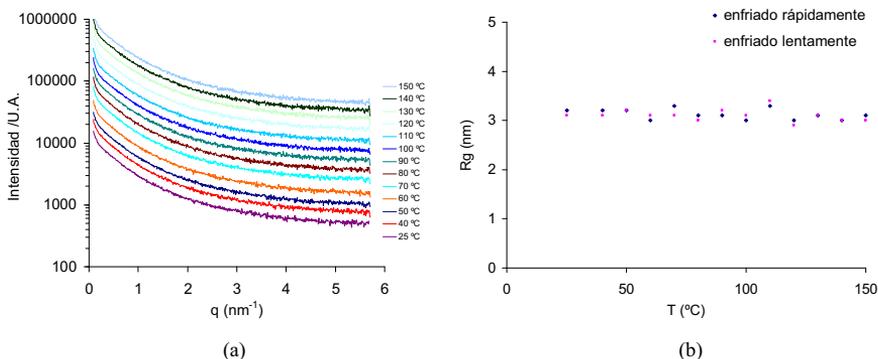


Figura 4.23: (a) Espectro de SAXS del betún 150/180 B Parafínico enfriado lentamente, utilizando un baño de aceite a 1 °C/min. (b) Radio de giro de los agregados de asfaltenos a diferentes temperaturas para el betún enfriado rápidamente y para el enfriado lentamente.

Se comprobó que el pico en WAXS a 0.41 nm, correspondiente a los cristales de parafinas, desaparece entre 60 °C y 70 °C. Esta es la temperatura de fusión de la parafina [169]. Esta temperatura de fusión de la fracción parafínica es independiente de la velocidad de enfriamiento. Sin embargo, se observó que el tamaño de los cristales de parafina del betún enfriado en $N_2(l)$ era menor que en el betún enfriado lentamente. En los espectros de la figura 4.24b (para el betún enfriado rápidamente) se observa que los picos son de muy poca intensidad. Ello impide aplicar la ecuación de Scherrer, y probablemente los nanocristales de parafina poseen un tamaño muy pequeño. Sin duda, un enfriamiento rápido con Nitrógeno líquido dificulta la cristalización. Estos resultados concuerdan con los termogramas de DSC realizados a velocidades de enfriamiento rápidas, donde tampoco pudo observarse la entalpía de fusión de la fracción cristalina.

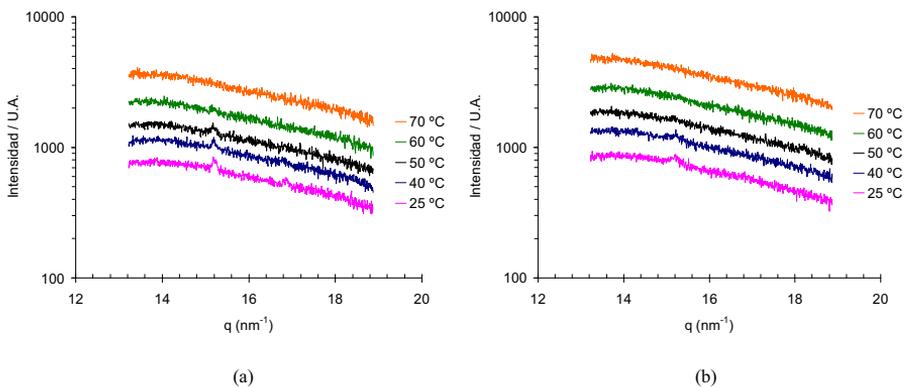


Figura 4.24: Espectro WAXS del betún 150/180 B Parafínico enfriado (a) lentamente, utilizando un baño de aceite a $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ y (b) rápidamente, sumergiendo el capilar en $N_2(l)$ (b). Los espectros se realizaron con medidas de 1 hora.

4.2. Estudio del comportamiento fásico y selección de los sistemas tensioactivos

El comportamiento fásico de sistemas tensioactivos es sumamente importante para el estudio y la formulación de emulsiones. Dado que no existen publicaciones científicas donde se describa en detalle el comportamiento fásico de tensioactivos comerciales utilizados en la elaboración de emulsiones bituminosas, se procedió al estudio de los diferentes tensioactivos comerciales suministrados por la empresa (CIESM). Se estudió el comportamiento fásico pseudobinario agua/tensioactivo de dichos tensioactivos y a partir dicho estudio se seleccionaron los tensioactivos adecuados para la elaboración de emulsiones concentradas y altamente concentradas de betún en agua. Se descartaron como tensioactivos adecuados aquellos que presentaron un sólido a la temperatura de trabajo de 90 °C. Los tensioactivos suministrados se clasificaron según su origen.

4.2.1. Tensioactivos de la gama Redicote

Tensioactivo Redicote E-4875

El comportamiento fásico del sistema agua/tensioactivo, hasta una concentración del 30 %, se muestra en la fig 4.25a. Se observaron dos regiones distintas. Se observó la formación de una fase líquida isótropa (L) a temperaturas inferiores y presencia de un sólido a temperaturas superiores y de una fase líquida isótropa (S+L). Una vez enfriada la muestra, el sólido no se redisolvió. Por lo tanto, el aspecto de las muestras no es el mismo al enfriar que al calentar. Ello puede implicar la existencia de un amplio fenómeno de histéresis, con la formación de fases y/o estructuras metaestables. Por ello, no se puede afirmar que el diagrama de fases sea en equilibrio termodinámico. Como criterio, el estudio del comportamiento fásico se ha realizado siempre calentando, y ello permite comparar los resultados obtenidos para distintos tensioactivos. De todas formas, es importante señalar que el comportamiento observado (formación de fases sólidas a temperaturas altas) es completamente opuesto al generalmente observado en tensioactivos iónicos, donde las fases sólidas aparecen a temperaturas bajas, inferiores al punto de Krafft. Ello podría ser debido, no sólo a histéresis, sino también debido a posibles reacciones químicas y/o formación de precipitados. No es posible extraer conclusiones debido a la compleja (y desconocida) naturaleza química de los tensioactivos comerciales.

Se analizó mediante dispersión de rayos X la fase sólida presente a altas

temperaturas y se observó que no presentaba ningún pico (fig 4.25b y c), ni en SAXS ni en WAXS, de modo que el sólido analizado poseía una estructura amorfa. En el análisis visual con luz polarizada no se observó birrefringencia. Con estos datos es difícil explicar las causas de su formación, probablemente es debida a algún tipo de reacción química.

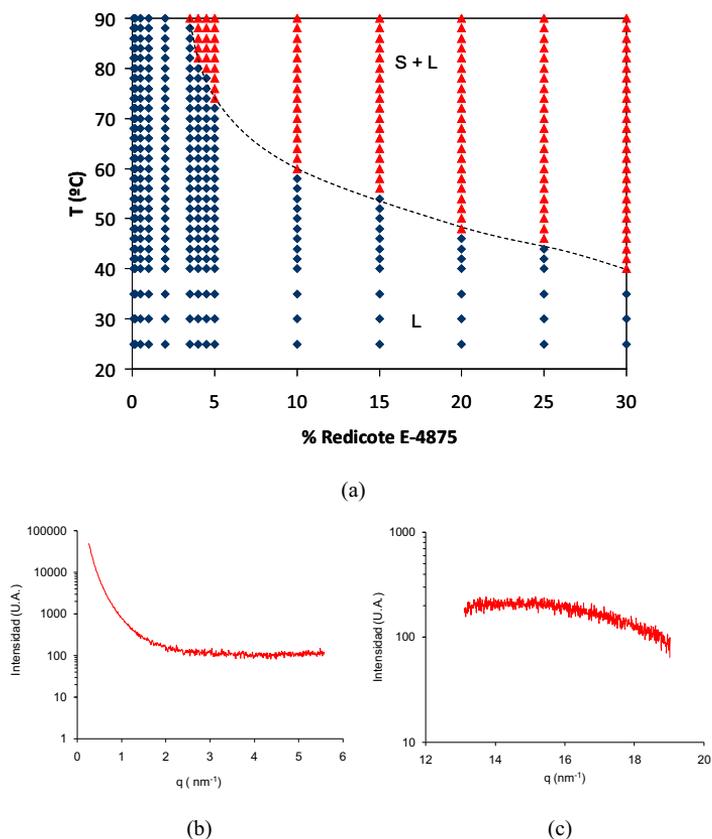


Figura 4.25: (a) Diagrama de fases pseudobinario Redicote E-4875/agua. L líquido isotrópico, S sólido amorfo. (b) Espectro de SAXS y (c) WAXS del sólido formado a una concentración del 30% de tensioactivo y a una temperatura de 90°C .

Este tensioactivo comercial no sería adecuado para la formulación de emulsiones con concentraciones de tensioactivo superiores al 3%. Sin embargo, se prepararon emulsiones a concentraciones superiores para comparar los resultados con emulsiones preparadas con tensioactivos más adecuados.

Tensioactivo Redicote EM-44

La fig 4.26a muestra el comportamiento fásico del sistema Redicote EM-44/agua, hasta una concentración del 25%. Se distinguen dos regiones, una región a temperaturas inferiores, donde se observa una fase líquida isotrópica, y una región a temperaturas superiores donde coexisten una fase líquida en equilibrio con una fase de cristal líquido hexagonal (L+H). La fase de cristal líquido se caracterizó por rayos X (SAXS) a 25 °C y a 70 °C. Además, se observó por microscopía óptica a 70 °C. La textura observada por microscopía óptica indica una estructura de tipo hexagonal (fig 4.26b) [24–27]. El espectro de rayos X presenta una secuencia de picos a relación $1:2:\sqrt{3} : \sqrt{7}$. Ello permitió confirmar la estructura de cristal líquido hexagonal, con una distancia entre capas (d) de 4.8 nm y una distancia de repetición (a) de 5.6 nm (fig 4.26c y d).

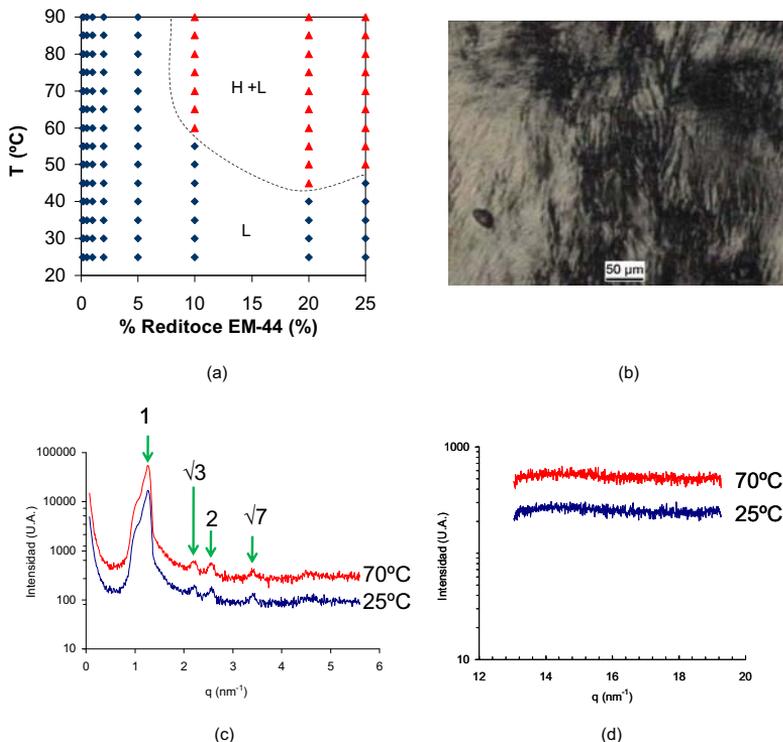


Figura 4.26: (a) Diagrama de fases del sistema pseudobinario Redicote EM-44/agua. L : Líquido isotrópico; H : Cristal líquido hexagonal. (b) Imagen de microscopía óptica de un cristal líquido con 25% de Redicote EM-44 a 70 °C, (c) espectros de SAXS y (d) espectros de WAXS.

Tensioactivo Redicote E-11 HF

La fig 4.27 muestra el comportamiento fásico del sistema Redicote E-11 HF/agua hasta una concentración del 30%. En todo el rango estudiado, el tensioactivo sólo presenta una única fase líquida isotrópica (L), lo que indica que se trata de un tensioactivo muy hidrófilo. Considerando que los betunes tienen ciertas propiedades polares, este tensioactivo podría ser un buen candidato para la preparación de emulsiones bituminosas.

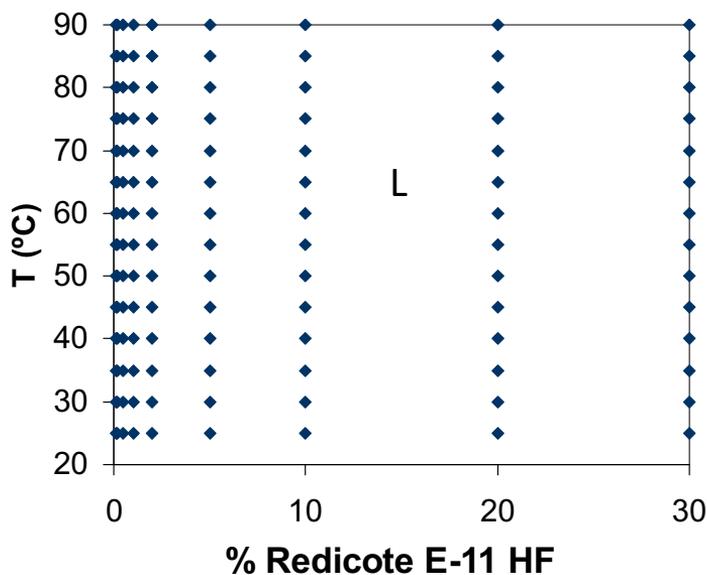


Figura 4.27: Diagrama de fases pseudobinario del sistema Redicote E-11 HF/agua, hasta una concentración de 30 %. *L* indica líquido isotrópico.

Tensioactivo Redicote EM-48

El diagrama de fases del sistema Redicote EM-48/agua (fig 4.28a) presenta tres regiones, una región a temperaturas inferiores a 50 °C donde se presenta una fase líquido isotrópico (L), una región multifásica entre 50 °C y 65 °C donde se observaron tres fases de distinta densidad con una fase sólida de mayor densidad, una fase líquida isotrópica intermedia y una capa de menor densidad, formando una crema en la parte superior. No se estudió la estructura de estas fases. A temperaturas superiores a 70 °C se observó la formación de un sólido amorfo en equilibrio con un líquido isotrópico (S + L).

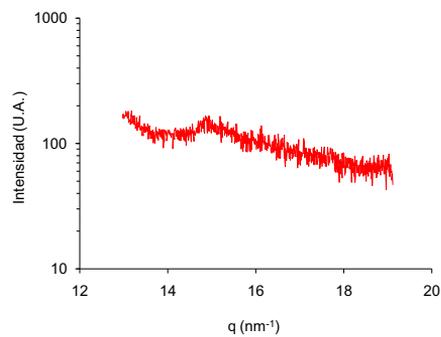
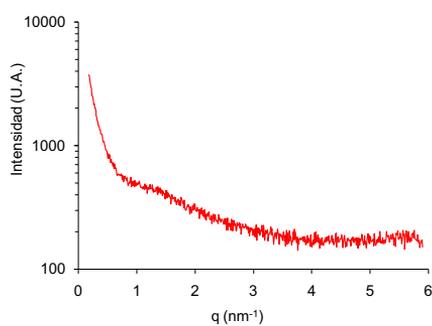
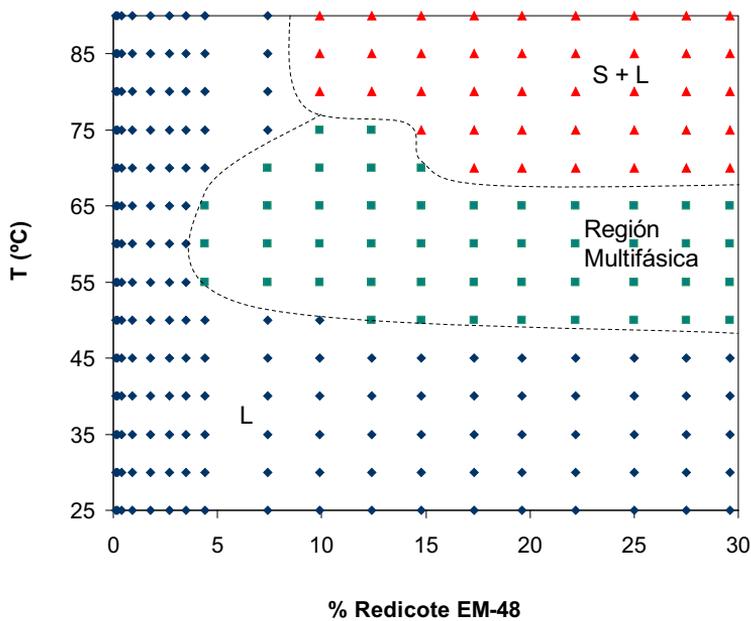


Figura 4.28: (a) Diagrama de fases del sistema pseudobinario Redicote EM-48/agua. *L* líquido isotrópico, *S* sólido amorfo, espectro de SAXS (b) y WAXS (c) del sólido formado a una concentración del 30% en tensioactivo Redicote EM-48 y a una temperatura de 90 °C.

Los espectros de SAXS (fig 4.28b) y de WAXS (fig 4.28c) de éste sólido presentaron solamente una banda, de poca intensidad a $q \cong 15nm^{-1}$. Además, no se observó birrefringencia con filtros polarizadores. Por lo tanto, se concluyó que el producto sólido no era un cristal líquido.

Este comportamiento es parecido al observado para el tensioactivo Redicote E-4875 (pág137). Tal como se ha comentado anteriormente, la precipitación de un sólido a temperaturas altas es el contrario de lo que cabría esperar, dado que en sistemas con un punto de Krafft, las fases sólidas desaparecen al aumentar la temperatura por encima de la temperatura de Krafft. Podrían suceder fenómenos de histéresis y/o reacciones químicas que produjesen la precipitación de un sólido a temperaturas altas. La compleja composición química de este tensioactivo comercial impide extraer conclusiones. En cualquier caso, se considera que es un tensioactivo poco adecuado para preparar emulsiones.

4.2.2. Tensioactivo Ampholak 7TX

En el diagrama de fases (fig. 4.29) del sistema Ampholak/agua se observan tres regiones, una región hasta el 15% de tensioactivo y en todo el rango de temperaturas, donde se observa una única fase líquida isotrópica (L), una región que comprende a partir del 20% de tensioactivo y hasta la temperatura de 50 °C que corresponde a una región multifásica y otra región desde 55 °C hasta 90 °C donde se observa una fase líquida isotrópica en equilibrio con un cristal líquido (L + CL). La estructura del cristal líquido no se estudió debido a la pequeña cantidad formada. Sin embargo se observó que era birrefringente, de modo que se trataría de una estructura laminar o hexagonal.

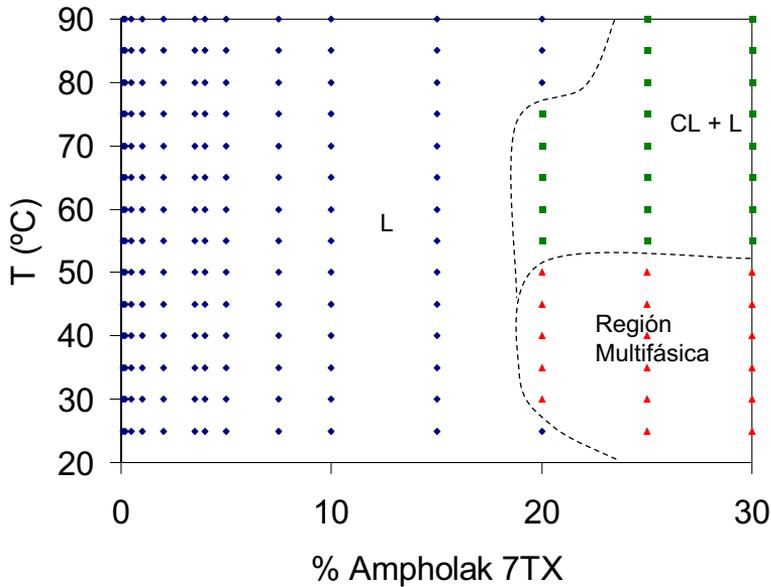


Figura 4.29: Diagrama de fases del sistema pseudobinario Ampholak 7TX/agua. L líquido isotrópico, CL cristal líquido sin determinar.

4.2.3. Tensioactivo Asfier 218

La fig 4.30a muestra el diagrama de fases del sistema pseudobinario Asfier 218/agua. Se distinguen dos regiones, una región a temperaturas inferiores donde se forma una fase líquida isotrópica (L), y una región a temperaturas superiores donde coexisten dos fases, un cristal líquido birrefringente y una fase líquida isotrópica ($L + H$). La fase de cristal líquido se caracterizó mediante microscopía óptica (fig 4.30b) con luz polarizada. La textura no se identifica claramente, aunque se asemeja a lo que podría observarse con cristales líquidos hexagonales [24, 26, 27]. Para confirmarlo, se procedió a caracterizar la fase mediante dispersión de rayos X a ángulo pequeño SAXS (fig 4.30c) y a ángulo grande WAXS (fig 4.30d).

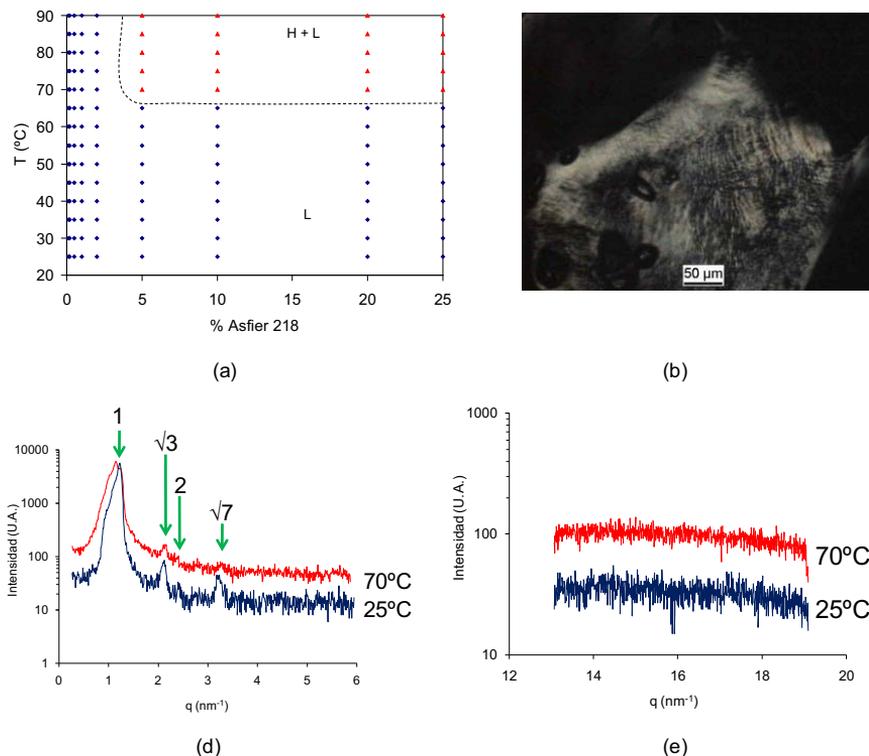


Figura 4.30: (a) Diagrama de fases del sistema pseudobinario Asfier 218/agua. L líquido isotrópico; H cristal líquido laminar, (b) imagen de microscopía óptica de un cristal líquido formado a partir de una disolución al 25% Asfier 218 y a 25 °C y a 70 °C y espectro de SAXS (c) y WAXS (d).

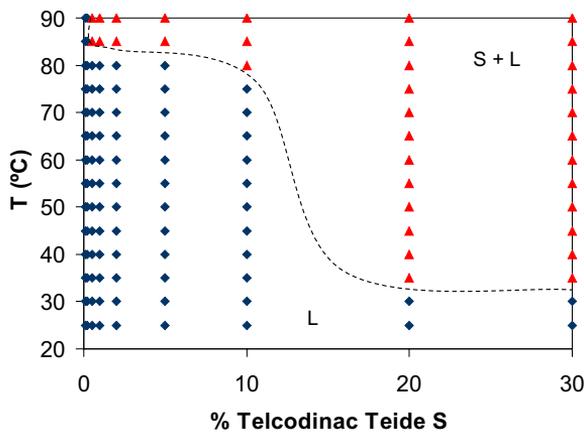
La secuencia de picos observada en el espectro de la fig 4.30c presenta una relación $1:\sqrt{3}:2:\sqrt{7}$, tanto a 25 °C como a 70 °C, esta secuencia de picos corresponde a una estructura de cristal líquido hexagonal (H). En el espectro a 70 °C la intensidad de los picos disminuye con respecto al espectro a 25 °C y el tercer pico no se observa. La distancia entre capas (d) a 25 °C es de 5.2 nm y la distancia de repetición (a) de 6 nm. Sin embargo, a 70 °C la distancia entre capas es de 4.9 nm y la distancia de repetición de 5.6 nm. Se confirma la presencia de

cristal líquido hexagonal.

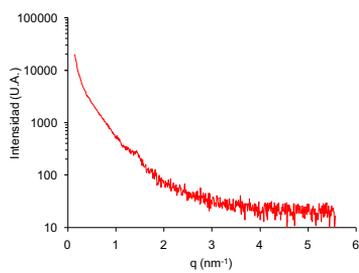
4.2.4. Tensioactivos de la gama Telcodinac

Tensioactivo Telcodinac Teide S

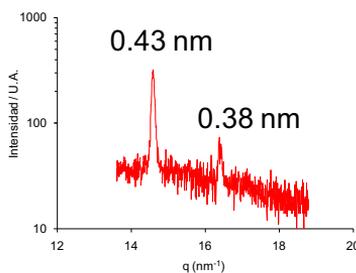
La figura 4.31a muestra el comportamiento fásico del sistema pseudobinario tensioactivo/agua hasta una concentración del 30% y una temperatura de 90 °C. Pueden observarse dos regiones, una región hasta el 10% de tensioactivo y temperaturas inferiores a 80 °C, y concentración hasta el 30% y temperatura hasta 30 °C, en esta región se observa una única fase de líquido isotrópico (L). Una segunda región, a temperaturas superiores, presenta dos fases, un líquido isotrópico (L) y una fase sólida que no presenta birrefringencia. La ausencia de picos de dispersión a ángulo pequeño (fig 4.31b), y la presencia de picos de dispersión a ángulo grande (fig 4.31c) permite afirmar que es un material sólido cristalino. Estos cristales producen un pico de dispersión a distancias entre 0.43 nm y 0.38 nm. Estas distancias coinciden con lo que se podría esperar del empaquetamiento de cadenas alquílicas ($d = 0,41nm$) y de anillos aromáticos ($d=0.37$ nm). No es posible, con los datos actuales, realizar hipótesis sobre el origen de este sólido cristalino.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.31: Diagrama de fases del sistema pseudobinario Telcodinac Teide S/agua, *S* sólido cristalino, *L* líquido isotrópico (a), espectro SAXS (b) y espectro WAXS (c).

En cualquier caso, este tensioactivo no es adecuado para preparar emulsiones a la temperatura de 90 °C debido a la formación de un sólido cristalino.

Tensioactivo Telcondinac PR

Como puede observarse en el diagrama de la fig 4.32, el sistema tensioactivo/agua presenta una región con una sola fase isotrópica (*L*) en todo el rango de concentraciones y hasta los 90 °C excepto entre 55 y 90 °C, a concentraciones

superiores del 15 % en tensioactivo. Aparecen una región multifásica entre 60 °C y 80 °C, y una región entre 85 °C y 90 °C donde se encuentran en equilibrio una fase líquida isotrópica (L) con un cristal líquido (CL). Se observó que el cristal líquido presentaba birrefringencia, por lo tanto corresponde a un cristal líquido hexagonal o laminar. No se realizaron estudios adicionales.

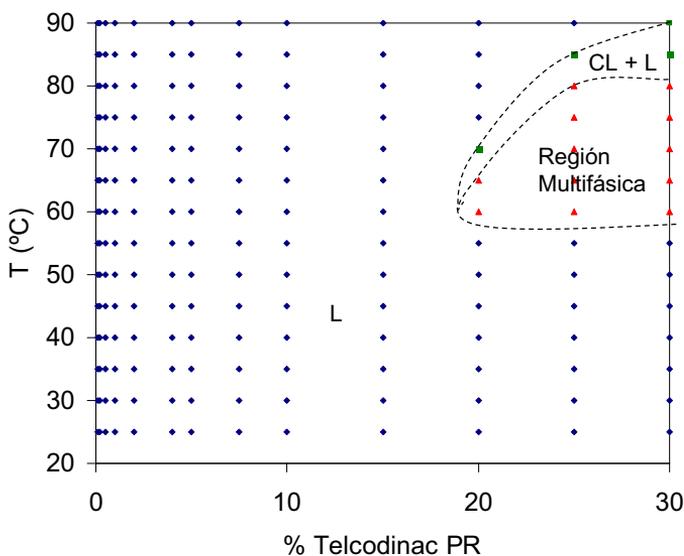


Figura 4.32: Diagrama de fases del sistema pseudobinario Telcodinac PR/agua. L líquido isotrópico, CL cristal líquido sin estructura determinada.

4.2.5. Tensioactivos de la gama Polyram

Polyram L-80

El diagrama de fases del sistema Polyram L-80/agua presenta tres regiones (fig 4.33a). Una región a concentraciones por debajo del 5 % donde se observa una única fase de líquido isotrópico (L), una región multifásica a partir de 10 % de tensioactivo y hasta 60 °C. También se observó una región a temperaturas superiores donde coexisten en equilibrio un cristal líquido hexagonal y un líquido isotrópico (H + L). Se caracterizó el cristal líquido mediante microscopía óptica

(fig 4.33d y e) y mediante dispersión de rayos X (fig 4.33b y c).

La imagen de microscopía óptica (fig 4.33d y e) se obtuvo con luz polarizada y se observó birrefringencia, indicando presencia de cristal líquido. La textura del cristal líquido se identifica con dificultad. Por ello, se realizaron los espectros de rayos X, para identificar la estructura de dicho cristal líquido.

Se analizó el espectro de SAXS y presenta una relación de picos $1 : \sqrt{3}$. Esta relación de picos corresponde a una estructura hexagonal con una distancia entre capas (d) de 5.3 nm y la distancia de repetición (a) es de 6.2 nm. No se observa el tercer pico de la secuencia de un cristal líquido hexagonal. La obtención de picos intermedios más intensos que el primer pico [170] y la pérdida de picos intermedios se encuentran descritos en la bibliografía [171,172]. Sin embargo, se observa el cuarto pico de la secuencia, que corresponde a una relación $1 : \sqrt{7}$, este pico confirma la estructura hexagonal.

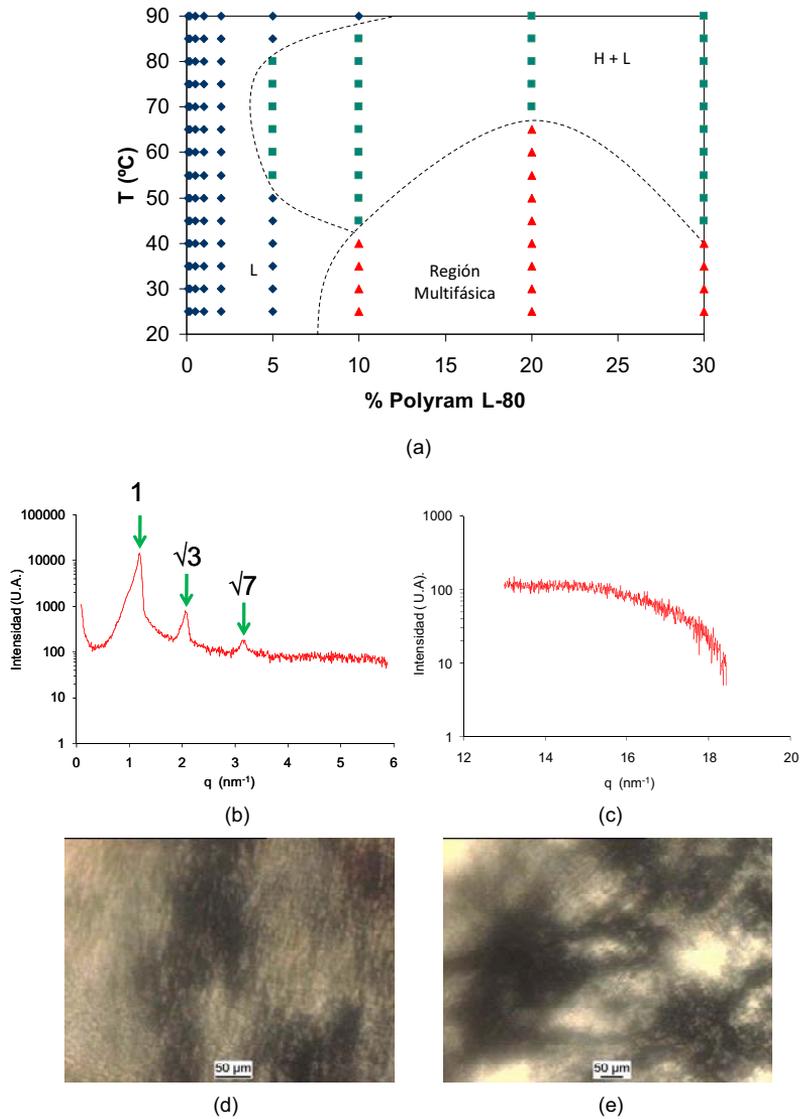


Figura 4.33: Diagrama de fases del sistema pseudodominario Polyram L-80/agua. *L* líquido isotrópico, *H* cristal líquido hexagonal (a), espectro de SAXS que presenta una secuencia de picos $1 : \sqrt{3} : \sqrt{7}$ (b) y WAXS (c) e imágenes de microscopía óptica (d y e) del cristal líquido H.

Polyram L-90

En la fig 4.34 se observa el diagrama de fases del sistema pseudobinario Polyram L-90/agua. Se distinguen tres regiones, una región hasta una concentración del 2% en tensioactivo, para todo el rango de temperaturas en la que se presenta una única fase líquida isotrópica (L). Una segunda región a concentraciones de tensioactivo superiores al 2% y hasta 70 °C, donde coexisten un sólido cristalino y una fase líquida isotrópica (S + L). También se observó una tercera región a temperaturas superiores donde se advierte la presencia de una fase cristal líquido hexagonal y una fase líquida isotrópica (H + L). La presencia de una fase sólida, por debajo de 75 °C, parece indicar que el punto de Krafft se encuentra entre 70 y 75 °C.

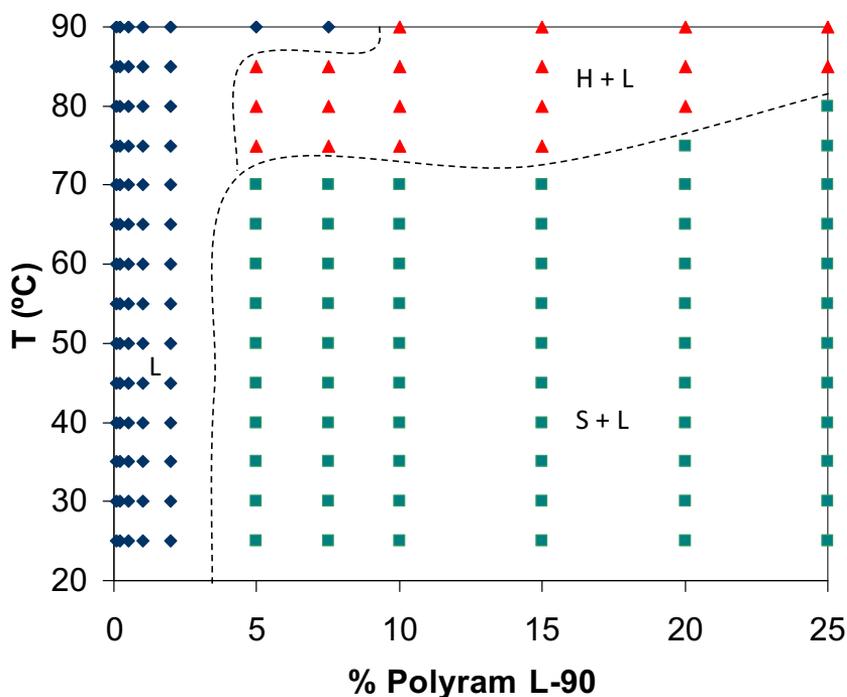


Figura 4.34: Diagrama de fases pseudobinario Polyram L-90/agua. *L* líquido isotrópico, *S* sólido cristalino, *H* cristal líquido hexagonal.

El cristal líquido formado a altas temperaturas fue caracterizado mediante Rayos X (fig 4.35b y c) y microscopía óptica (fig 4.35d y e). Las imágenes de microscopía óptica se realizaron mediante luz polarizada y se observó que el material presenta birrefringencia, sin embargo, la textura se identifica con dificultad. La estructura del cristal líquido se determinó mediante dispersión de rayos X. Esta estructura corresponde a un cristal líquido hexagonal con una distancia entre capas (d) de 5.2 nm y una distancia de repetición (a) de 6 nm. Como en el caso anterior, se observan tres picos de dispersión de rayos X a ángulo pequeño (SAXS), que probablemente corresponden al primero, segundo y cuarto pico de la serie $1:\sqrt{3}:2:\sqrt{7}$. La ausencia del tercer pico de la serie no impide afirmar que la estructura es de cristal líquido hexagonal. En el espectro a ángulo grande (WAX), no se observa ningún pico. Ello confirma que se trata de un cristal líquido.

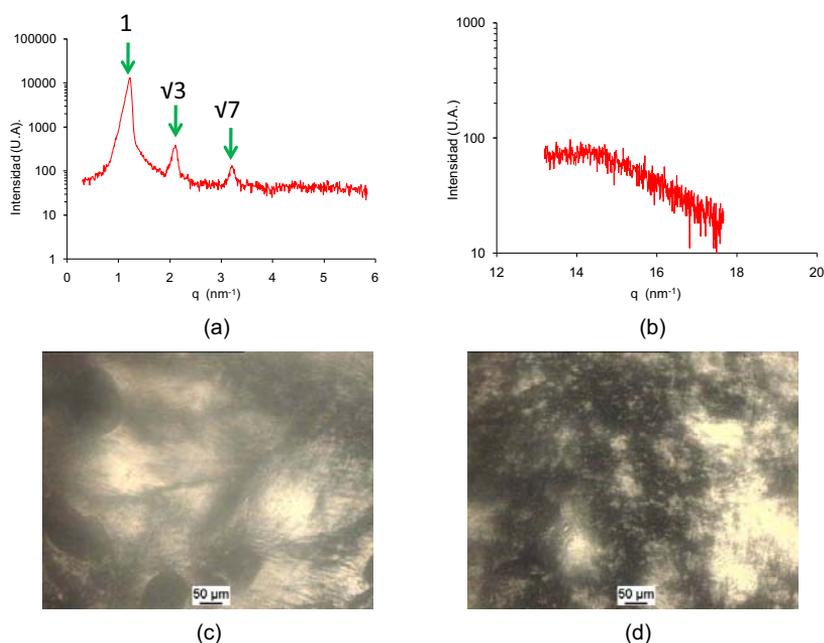


Figura 4.35: Caracterización de la fase sólida a 25 °C a una concentración del 25 % de tensioactivo, (a) SAXS, (b) WAXS, (c) y (d) imágenes de microscopía 25 % Polyram L-90, 85 °C.

El sólido cristalino también fue caracterizado mediante rayos X (fig 4.36b y c) y se observó en el espectro de SAXS una relación de picos poco habitual ($1:\sqrt{2}:2$). Esta secuencia no está descrita en cristales líquidos liótropos, aunque puede aparecer en materiales sólidos cristalinos. La secuencia de picos $1:\sqrt{2}:2$ corresponde a una estructura de cilindros de longitud infinita y de sección cuadrada. El esquema de dicha estructura se presenta en la figura 4.36a. La distancia de repetición es de 0.75 nm.

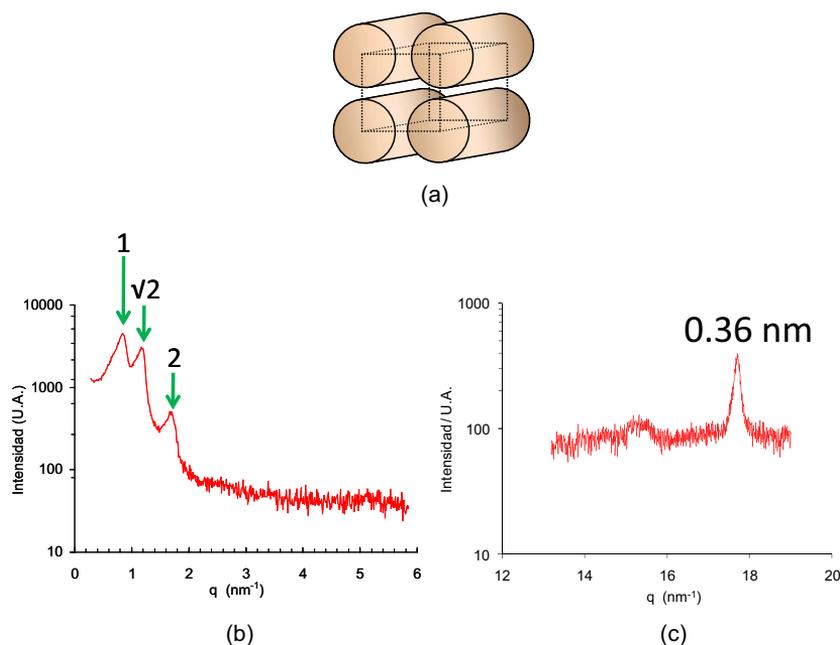


Figura 4.36: (a) Esquema de la estructura de un sólido cristalino constituido por cilindros de longitud infinita y sección cuadrada. Caracterización de la fase sólida a una concentración del 25% de tensioactivo, (b) SAXS y (c) WAXS.

El espectro de WAXS (fig 4.36c) confirma que se trata de un material sólido cristalino, dado que aparece un pico a 0.36 nm. Esta distancia es aproximadamente la misma que aparece en el caso de empaquetamiento de anillos aromáticos. Sin duda, la estructura de la molécula, una alquil imidazolina, determina la existencia de estructuras con simetría cuadrada, que es poco habitual en otros

sistemas tensioactivos.

4.2.6. Tensioactivos seleccionados

Los tensioactivos Redicote EM-44, Asfier 218, Polyram L-80 y Polyram L-90 presentaron en el diagrama de comportamiento fásico fases de cristal líquido hexagonal con distancias entre capas (d) muy similares, entre 4.8 y 5.3 nm y distancias de repetición (a) entre 5.6 y 6 nm. Sin embargo, en el tensioactivo Polyram L-90 se observó la presencia de un punto de Krafft, entre 70 y 75 °C.

En los tensioactivos Redicote E-4875, Redicote EM-48 y Telcodinac Teide S, se observó la presencia de fases sólidas a temperaturas altas, aunque estas fases no estaban inicialmente presentes a temperaturas bajas. Este comportamiento es poco habitual y es difícil plantear hipótesis sobre su formación. Podrían haber fenómenos de histéresis o bien de cambios químicos con la temperatura.

Un comportamiento muy distinto se observó para el tensioactivo Redicote E-11 HF. Este producto presentó una única fase de líquido isotrópico en todo el rango de concentraciones y temperaturas. Sin duda, se trata de un tensioactivo muy hidrófilo.

Todos estos tensioactivos fueron descartados para la formación de emulsiones bituminosas dado que presentaban sólidos a la temperatura de trabajo.

Los tensioactivos Redicote E-11 HF, Redicote EM-44 y Asfier 218 fueron los seleccionados para la elaboración de emulsiones bituminosas dado que no proporcionaron ningún sólido a la temperatura de trabajo. Además, se ha utilizado el tensioactivo CTAB, de elevada pureza, por ser un tensioactivo catiónico y por la presencia de grupos amino en su estructura.

4.3. Preparación y caracterización de emulsiones de betún en agua

Se prepararon emulsiones diluidas, concentradas y altamente concentradas de betún en agua. Las emulsiones diluidas se prepararon para determinar las propiedades electrostáticas de las gotas de betún en ausencia de tensioactivo. Se prepararon emulsiones concentradas utilizando los tensioactivos comerciales Redicote E-4875, Redicote EM-44, Redicote E-11 HF y Asfier 218 y se comparó el tamaño de gota. Para la preparación de emulsiones altamente concentradas se

utilizó el tensioactivo CTAB. Y por último se caracterizaron emulsiones preparadas en planta piloto por la empresa CIESM.

4.3.1. Propiedades electrostáticas de emulsiones diluidas

Comparación entre betunes

Se prepararon emulsiones diluidas sin tensioactivo añadido, con los betunes 150/180 A Nafténico y 150/180 B Parafínico y se determinó la movilidad electroforética a diferentes concentraciones de NaCl y a diferentes pH. Las soluciones de pH utilizadas fueron HCl para pH bajos y NaOH para pH altos.

Los resultados de la figura 4.37 muestran el potencial Zeta en función de la concentración de NaCl y a diferentes pH para el betún 150/180 A Nafténico y 150/180 B Parafínico.

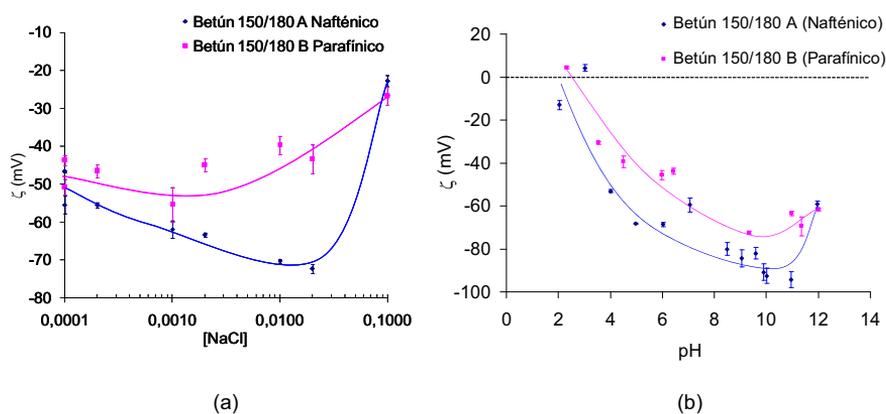


Figura 4.37: Comparación del Potencial Zeta (a) en función de la concentración de NaCl y (b) en función del pH, en emulsiones diluidas de betún 150/180 A Nafténico y 150/180 B Parafínico en ausencia de tensioactivo.

El betún 150/180 A Nafténico presenta una disminución del potencial zeta desde -50 mV hasta -70 mV al aumentar la concentración de NaCl hasta 0.02 M. Posteriormente, el potencial aumenta hasta -20 mV cuando la concentración es de 0.1 M. Por otra lado, el betún 150/180 B Parafínico presenta un potencial de -50 mV que se mantiene aproximadamente constante hasta 0.002 M de

NaCl. Como en el caso del betún 150/180 A Nafténico, el potencial aumenta hasta -20 mV a la concentración de 0.1 M de NaCl. El aumento del potencial a altas concentraciones de NaCl puede ser debido al efecto de apantallamiento de los iones de NaCl. Este efecto es conocido y ampliamente descrito en la bibliografía [137,173].

El potencial zeta en función del pH (fig 4.37b) muestra un comportamiento muy similar tanto para el betún nafténico como el Parafínico. El potencial disminuye paulatinamente hasta -90 mV a pH 10 y aumenta hasta -60 mV a pH muy básicos, entre 11 y 12. El punto isoeléctrico se encuentra aproximadamente a $\text{pH}=2.5$, debido a la presencia de grupos ácidos en el betún. A pH neutro, el valor absoluto del potencial Zeta es alto ($|\zeta| = 60 - 80\text{ mV}$). Esto puede proporcionar cierta estabilidad electrostática. El incremento del potencial zeta a pH superiores a 11 probablemente es debido a la alta concentración de iones.

Estos resultados concuerdan con la bibliografía [142,174–177]. Las gotas de betún poseen un carga electrostática negativa a pH altos como resultado a la disociación de los ácidos carboxílicos. En cambio, a pH bajos se observa una inversión de carga, lo que indica que los grupos amina o piridina se protonan a pH ácidos.

A continuación se describe el estudio del potencial zeta, para obtener información sobre los fenómenos de carga electrostática en las gotas de betún.

Potencial Zeta en función de la Temperatura

Se seleccionó el betún 150/180 A Nafténico para el estudio del potencial zeta en función de la temperatura, dado que es el que presenta mayor concentración de tensioactivos endógenos, como se comprobó en el apartado 4.1.2 (pág 114). Por ello, es posible emulsionar dicho betún en ausencia de tensioactivo añadido. Se determinó el potencial zeta de emulsiones al 0.3% de betún a $25, 50, 60$ y $70\text{ }^\circ\text{C}$ durante 7 horas. En la figura 4.38 se observa la evolución del potencial zeta en función del tiempo, para las distintas temperaturas. Puede observarse que el potencial zeta es constante a $25\text{ }^\circ\text{C}$, tal como podría esperarse. Sin embargo, a temperaturas altas ($50, 60$ y $70\text{ }^\circ\text{C}$) su valor absoluto disminuye hasta llegar a cero, e incluso aparece una cierta inversión de cargas, pasando de $\zeta = -60\text{ mV}$ a $\zeta = +5\text{ mV}$, en aproximadamente 6.5 horas.

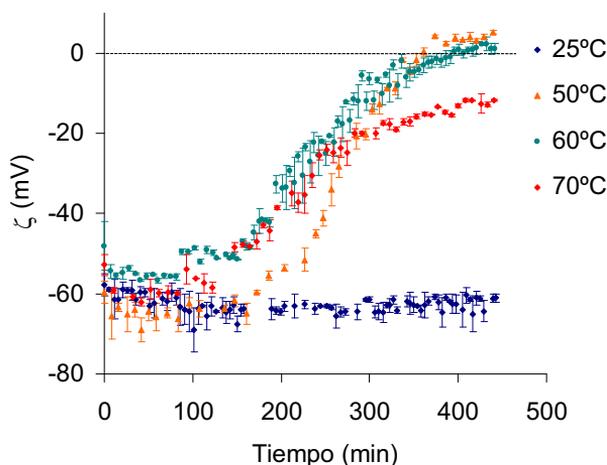


Figura 4.38: Potencial Zeta en función del tiempo a diferentes temperaturas de emulsiones al 0.3% betún 150/180 A Nafténico en ausencia de tensioactivo.

Los cambios observados en el potencial zeta en función del tiempo, a temperaturas altas, podrían ser causados por la desorción de moléculas anfifílicas, probablemente de los tensioactivos endógenos, presentes de forma natural en el betún [114, 141]. La variación de la tensión superficial de agua en contacto con betún apoyaría esta hipótesis. La tendencia observada es que al aumentar la temperatura aumenta la velocidad de desorción, lo que indicaría que se trata no sólo de un proceso termodinámico si no también cinético.

En cualquier caso, para la correcta estabilización de las gotas de betún, es muy importante considerar la carga electrostática producida por los tensioactivos endógenos del betún.

Formulación de emulsiones

Inicialmente, se deseaba conocer la estabilidad electrostática de emulsiones al 60% de betún y la concentración de tensioactivo requerida. Por ello, primero se realizó un estudio de la carga electrostática de las gotas de betún en función de la concentración de tensioactivo. Por lo tanto, se prepararon emulsiones al 60% de betún 150/180 A Nafténico con tensioactivo CTAB. Posteriormente se

diluyeron al 0.6 % y a partir de esta dilución se prepararon nuevas diluciones a 0.2, 0.3, 0.35, 0.4 y 0.5 % de betún. Se midió la movilidad electroforética (para calcular el potencial zeta) en función de la concentración de tensioactivo catiónico CTAB.

En la figura 4.39 se muestran los valores de potencial zeta en función de la concentración de CTAB, obtenidos utilizando diferentes concentraciones de betún.

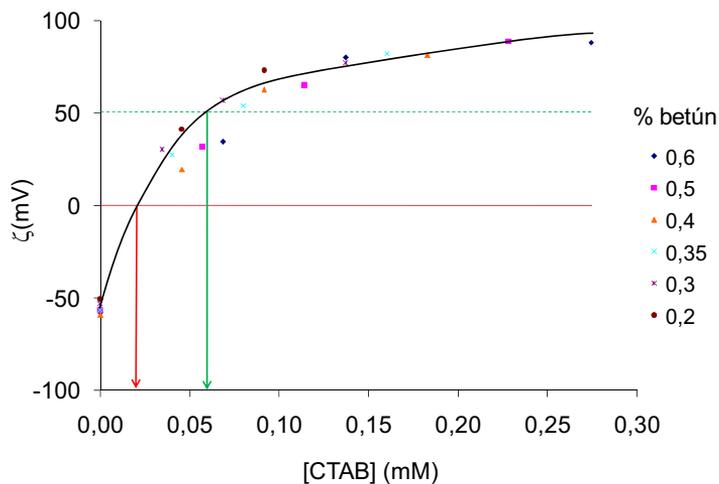


Figura 4.39: Potencial zeta en función de la concentración de tensioactivo para la determinación de la concentración de CTAB mínima y la obtención de emulsiones electrostáticamente estables.

Como puede observarse en la figura 4.39, el potencial zeta es independiente de la concentración de betún y aumenta con la concentración de tensioactivo CTAB. Esta misma tendencia también puede observarse en otros sistemas. Por ejemplo, en suspensiones de partículas de caliza (*limestone*) en cloruro de dodeciltrimetil amonio, cloruro de tetradecil trimetil amonio y cloruro de octadecil trimetil amonio [173], también puede observarse una inversión de carga. El betún, sin la presencia de tensioactivo, proporciona un potencial zeta aproximado de -50 mV. Al añadir un tensioactivo catiónico, el potencial zeta cambia de negativo a positivo. El punto isoeléctrico (con carga neta igual a cero) aparece

a aproximadamente 0.02 M de CTAB. Es necesaria una concentración de aproximadamente 0.06 mM de CTAB para obtener emulsiones electrostáticamente estable, es decir, con un potencial zeta alrededor de 50 mV.

La densidad de carga puede calcularse en función de la concentración de tensioactivo, considerando que no hay tensioactivo disuelto en el medio. Por lo tanto, se asume que todo el tensioactivo se encuentra en la superficie de las partículas, según la ecuación 4.1:

$$\sigma_0 = \frac{[T]N_A e}{V_T S_0} \quad (4.1)$$

Donde σ_0 es la densidad de carga superficial, $[T]$, la concentración de tensioactivo, N_A , el número de Avogadro, e , la carga del electrón, V_T es el volumen total y S_0 es la superficie que ocupan las gotas. La relación matemática entre S_0 y V_T viene dada por la siguiente ecuación 4.2:

$$\frac{S_0}{V_0} = \frac{3}{r} \quad (4.2)$$

El volumen de las gotas, V_0 , se expresa como $V_0 = \Phi_0 V_T$, siendo Φ_0 la fracción de volumen de betún. Por lo tanto, al aislar S_0 de la ecuación 4.2, se obtiene (ec 4.3):

$$S_0 = \frac{3}{r} \Phi_0 V_T \quad (4.3)$$

Y finalmente la densidad de carga superficial se expresa como (ec 4.4):

$$\sigma_0 = \frac{[T]N_A e r}{3\Phi_0} \quad (4.4)$$

De este modo puede calcularse la densidad de carga superficial (σ_0) a partir de la concentración de tensioactivo necesaria para neutralizar la carga electrostática en las gotas (tabla 4.7):

Tabla 4.7: Fracción de betún en las emulsiones (Φ_0), concentración de CTAB requerida para neutralizar la carga superficial de las gotas ($\zeta = 0$), y carga superficial inicial (σ_0). $T = 25^\circ\text{C}$.

Φ_0	$[CTAB](mM)$	$\sigma_0(Cm^{-2})$
0,002	0,022	0,36
0,003	0,023	0,25
0,0035	0,029	0,27
0,004	0,034	0,28
0,005	0,038	0,25
0,006	0,042	0,23

Tal como se observa en la tabla 4.7, la carga superficial a 25°C es aproximadamente constante e independiente de la fracción de betún, en el rango entre 0.002 y 0.006. Se obtienen valores entre 0.23 y $0.36 Cm^{-2}$ y puede considerarse un promedio de $0.29 \pm 0.07 Cm^{-2}$. Puede calcularse que una carga superficial de $0.29 Cm^{-2}$ corresponde a una concentración superficial de especies cargadas de $1.81 nm^{-2}$ y a un área por carga electrostática de $0.53 nm^2$. Este último valor podría corresponder al área por molécula de los tensioactivos iónicos endógenos del betún, que se encuentran accesibles en la superficie de las gotas y su carga se puede neutralizar con CTAB, si se consideran moléculas con una sola carga negativa.

Es interesante señalar que el valor obtenido, $0.53 nm^2$, es parecido al valor del área por molécula obtenido mediante medidas dinámicas de la tensión superficial ($0.42 nm^2$), calculado según el modelo de Ward y Tordai (tabla 4.1, pág 116).

Cálculo del potencial de superficie

Las propiedades electrostáticas en la interfase agua/betún pueden estudiarse mediante el modelo de Grupo de Superficie Ionizable (*Ionizable Surface-Group Model*) [101, 178]. Los resultados de la literatura [174–176, 179, 180] y los del presente trabajo muestran como la superficie del betún se encuentra cargada negativamente. Además, se asocia las cargas negativas a la presencia de tensioactivos endógenos o naturales [142], debidos a la presencia de grupos carboxílicos. Se define K_a como la constante de disociación de los grupos ácidos de la superficie de las partículas de betún y viene dada por la ecuación 4.5:

$$K_a = \frac{a_s(H^+)[RCOO^-]}{[RCOOH]} \quad (4.5)$$

Dónde $a_s(H^+)$ es la actividad de los protones en la vecindad de los grupos $RCOO^-$ presentes en la superficie. Se considera que la actividad de estos protones está relacionada con la actividad de los protones que se encuentran en el seno de la fase acuosa, $a_b(H^+)$, teniendo en cuenta el potencial reducido de superficie, y_0 , según la ecuación 4.6:

$$a_s(H^+) = a_b(H^+)e^{-y_0} \quad (4.6)$$

El potencial reducido de superficie, y_0 , es directamente proporcional al potencial de superficie, ψ_0 (ec 4.7):

$$y_0 = \frac{e\psi_0}{kT} \quad (4.7)$$

Dónde e es la carga del electrón, k la constante de Boltzmann y T la temperatura. Debido a que e^{-y_0} es mayor de 1, la actividad de los protones en la superficie será superior a la actividad en el seno de la disolución ($a_s(H^+) \geq a_b(H^+)$), lo que significa que los protones tienden a acumularse cerca de la superficie de las gotas de betún, debido a interacciones coulombicas entre los protones y la superficie cargada negativamente. Ésto se traduce en un pH menor cerca de la superficie de las gotas de betún. Este pH puede calcularse a partir de la ecuación 4.8:

$$pH_s = -\log [a_s(H^+)] = pH_b + \frac{y_0}{2,303} \quad (4.8)$$

Dónde pH_b es el pH en el seno de la disolución y pH_s es el pH en la vecindad de la superficie. La densidad de carga σ_d en la doble capa electrostática puede relacionarse con el potencial de superficie, igualando la carga superficial (σ_0) con la carga neta en la doble capa electrostática y aplicando la teoría Gouy-Champan [101,175] de la cual puede derivarse la ecuación de Grahame (ec 4.9) [6]:

$$\sigma_d = -(8n\epsilon kT)^{1/2} \sinh (zy_0/2) \quad (4.9)$$

Dónde n es el número de iones por unidad de volumen, z la valencia del electrolito y ϵ la constante dieléctrica del medio.

Conociendo la densidad superficial de carga, σ_0 y utilizando la ecuación 4.9, puede calcularse y_0 , el potencial de superficie, ψ_0 y el pH de superficie, pH_s , puede calcularse a partir de la ecuación 4.8. El valor de la valencia del electrolito, z , es 1 dado que se utilizó NaCl para la determinación del potencial zeta.

Como se observa en la figura 4.40, el pH en la vecindad de la superficie de las gotas de betún es siempre menor al pH del medio y aumenta al aumentar la concentración de NaCl. Este efecto es debido a que los iones de NaCl apantallan a las cargas electrostáticas situadas en la superficie de las gotas de betún, provocando una difusión de los protones desde la superficie de las gotas al seno del medio acuoso. Se obtienen por lo tanto valores de potencial de superficie menos negativos.

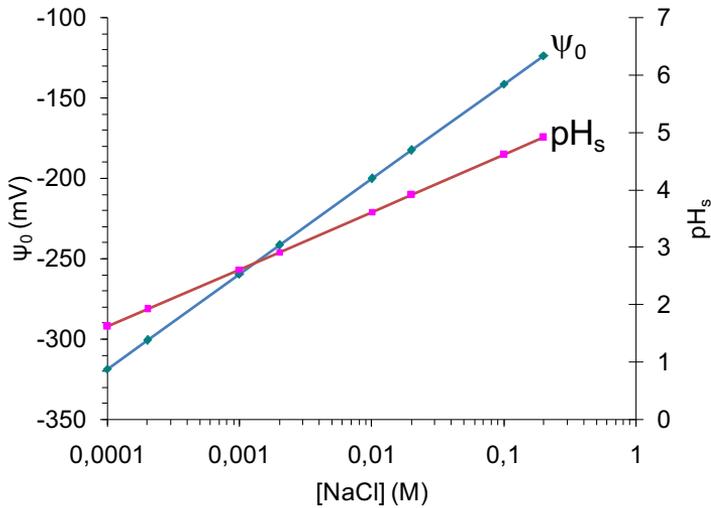


Figura 4.40: Potencial de superficie (ψ_0) y pH superficial de gotas de betún, en función de la concentración de NaCl.

Los valores obtenidos del potencial de superficie (ψ_0) y del pH en la superficie (pH_s) son semejantes a otros valores obtenidos en la bibliografía [175], determinados en betunes de Alberta.

En la figura 4.41 se representa esquemáticamente una gota de betún en una solución de NaCl. Como puede observarse en el esquema, la gota de betún

posee una carga superficial negativa (σ_0) debida a los grupos carbonilos en la superficie. Estos grupos carbonilo originan un potencial en dicha superficie (ψ_0). La gota de betún se encuentra rodeada de protones, disminuyendo así el pH en la superficie. La presencia de electrolitos, sodios y cloruros, apantallan las interacciones electrostáticas de modo que la concentración de protones en la superficie disminuye al aumentar la concentración de electrolitos, aumentando así el pH, como se ha comentado anteriormente.

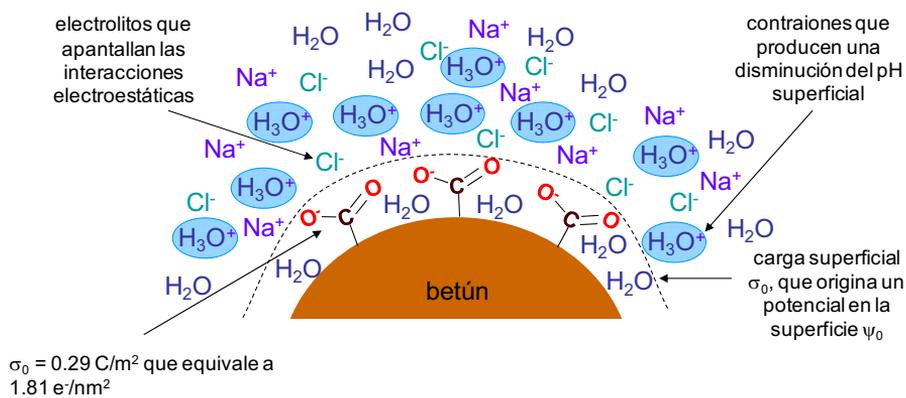


Figura 4.41: Representación esquemática de una gota de betún en una disolución ácida con presencia de iones sodio y cloruro.

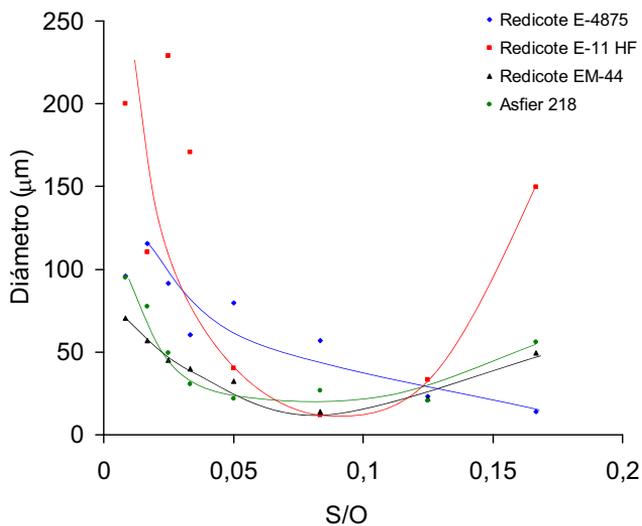
4.3.2. Preparación y caracterización de emulsiones concentradas y altamente concentradas

Las emulsiones bituminosas que se comercializan actualmente son emulsiones concentradas, entre 55 % y 70 % de betún, con tamaños de gota entre 5 y 50 μm [181]. Se procedió a estudiar la formación de emulsiones al 60 % de betún, las más comercializadas, con diferentes tensioactivos comerciales.

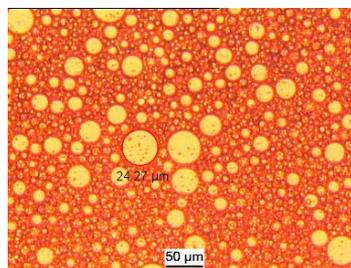
Emulsiones preparadas con tensioactivos comerciales

Se prepararon emulsiones al 60 % en peso del betún 80/100 con los tensioactivos comerciales seleccionados: Redicote E-4875, Redicote E-11 HF, Redicote EM-44 y el Asfier 218. Los tensioactivos seleccionados fueron aquellos que no presentaron ninguna fase sólida a la temperatura de trabajo de 90 °C, excepto el Redicote E-4875. Este tensioactivo sí presentó un sólido amorfo en la temperatura de trabajo aunque fue seleccionado para comparar los resultados obtenidos.

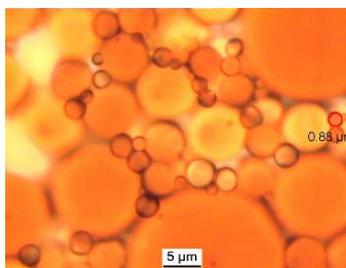
En la fig 4.42a se observa como la tendencia del tamaño de gota de las emulsiones es disminuir al aumentar la concentración de tensioactivo hasta llegar a un tamaño casi constante. Esta es la tendencia habitual, observada en numerosos sistemas. Sin embargo, también se observa un aumento de tamaño de gota cuando la concentración de tensioactivo es muy grande, a un relación tensioactivo/betún de 0.17. Este aumento es debido probablemente a la formación de espuma durante la agitación. También se muestra en la fig 4.42b y c dos imágenes de microscopía óptica a diferentes aumentos, de la emulsión preparada con un 3 % de tensioactivo comercial Asfier 218 ($S/O = 0.05$). En la figura fig 4.42c se aprecia como la emulsión es muy polidispersa.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.42: (a) Tamaño de gota promedio de emulsiones al 60% de betún 80/100 a diferentes concentraciones de tensioactivos comerciales. (b, c) Imágenes de microscopía óptica de la emulsión preparada con un 3% ($S/O = 0,05$) de tensioactivo Asfier 218. El aumento del tamaño a concentraciones altas de tensioactivo probablemente es un artefacto producido por la formación de espuma.

A continuación, se estudió la preparación de las emulsiones con un betún de mayor dureza, 60/70. Se prepararon emulsiones al 60% con este betún, con

los tensioactivos Redicote E-4875 y Redicote E-11 HF (fig 4.43). Los resultados obtenidos con el tensioactivo Redicote E-4875 son similares tanto con el betún 60/70 como con el betún 80/100.

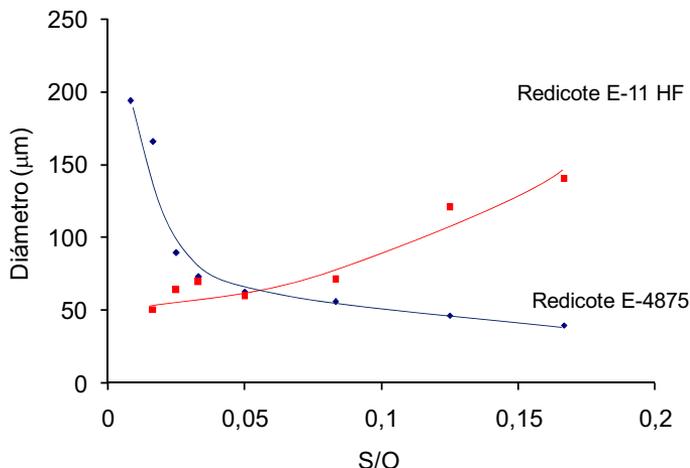


Figura 4.43: Tamaño de gota promedio de emulsiones al 60% de betún 60/70 a diferentes concentraciones de tensioactivos comerciales.

Se observó una disminución del tamaño de gota con el aumento de la concentración de tensioactivo. No se observó aumento de tamaño de gota a la relación S/O de 0,17. Sin embargo se observó que el tamaño de gota era mayor debido a que es más difícil emulsionar betunes de mayor dureza. Esto se debe al aumento de la viscosidad. Se observó que el tamaño de gota se mantuvo prácticamente constante en las emulsiones preparadas con el tensioactivo Redicote E-11 HF hasta la relación S/O de 0,083. A partir de esta concentración de tensioactivo, el tamaño de gota aumentó, probablemente por la formación de espuma.

Dado que se ha observado que la dureza del betún puede influir mucho en el tamaño de gota, se han comparado los resultados obtenidos para los dos tipos de betún, lo que se describe en la siguiente sección.

Influencia de la dureza del betún en el tamaño de gota

Se comparan las emulsiones al 60 % de betún, en función de la relación tensioactivo/betún (S/O), para los dos betunes estudiados, 60/70 y 80/100.

En la fig 4.44 se observa como los tensioactivos Redicote E-4875 y Redicote E-11 HF proporcionaron emulsiones con tamaños de gota menores con el betún 80/100, de menor dureza que con el betún 60/70. Esta tendencia se observó tanto con el tensioactivo Redicote E-4875 como con el tensioactivo Redicote E-11 HF. Sin embargo, la diferencia es mayor con el tensioactivo Redicote E-11 HF. Esto indica que la emulsificación es más eficiente con betunes de menor dureza dado que su viscosidad es menor, a la misma temperatura.

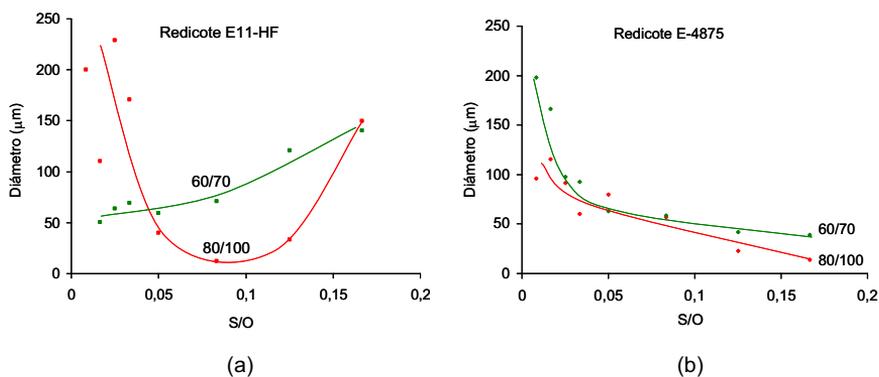


Figura 4.44: Comparación entre emulsiones con 60 % de betún de diferentes grados de penetración a diferentes concentraciones de tensioactivo (a) Redicote E-11 HF y (b) Redicote E-4875.

Influencia de la composición química del betún en el tamaño de gota

Se prepararon emulsiones al 60, 80 y 90 % de los betunes 150/180 A Nafténico y 150/180 B Parafínico y se observó que el tamaño de gota era muy grande para el betún Parafínico a 60 % de betún (fig 4.45). Dicho tamaño disminuyó hasta igualarse al tamaño obtenido con el betún Nafténico. Este comportamiento puede ser debido a que el betún 150/180 A Nafténico posee mayor concentración de grupos polares en su composición. Estos grupos polares ayudan a estabilizar las emulsiones concentradas. En emulsiones altamente concentradas la hipótesis es

que el tamaño viene determinado por la viscosidad, y por ese motivo, betunes con igual grado de penetración proporcionan tamaños de gota similares.

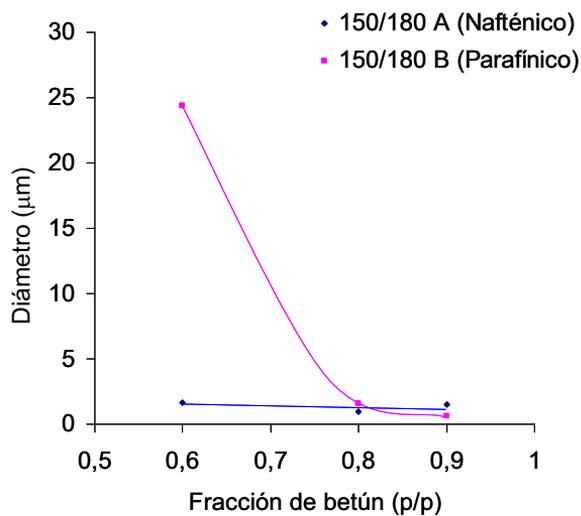


Figura 4.45: Comparación del tamaño de gota entre emulsiones preparadas al 60, 80 y 90 % de betún 150/180 A Nafténico y 150/180 B Parafínico con 5 % de CTAB.

A partir de los resultados obtenidos, se consideró que el betún nafténico es más adecuado para emulsionar. Por lo tanto, en la siguiente sección se ha utilizado únicamente el betún nafténico. De hecho, está descrito que los betunes Parafínicos presentan mayores dificultades en la emulsificación [182, 183].

Preparación de emulsiones bituminosas con homogenizador de alta presión (Microfluidizer)

Uno de los principales objetivos del presente trabajo es obtener tamaños de gota pequeños. En la industria, generalmente se utilizan técnicas de agitación que aplican altas velocidades de cizalla. Una de las técnicas utilizadas es la homogenización por alta presión. Por ello, se realizaron unas pruebas preliminares utilizando un homogenizador de laboratorio.

Se preparó una emulsión al 65 % de betún 150/180 A con CTAB y relación

tensioactivo/betún (S/O) de 0.02. El método de preparación fue el descrito en la sección Experimental (apartado 3.2.7, pág 84). Primero se utilizó un Ultraturax agitando durante 5 min a 11700 rpm. Inmediatamente después, las muestras se introdujeron en el Microfluidizer termostatzado a $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ y se circuló aplicando una presión de 275 atm. Se tomó una alicuota después del primer ciclo y otra alicuota después del segundo ciclo. A la salida de la emulsión, se introdujo la muestra en un baño de hielo para evitar coalescencia [184, 185]. El tamaño de gota se determinó mediante difracción de luz. Los resultados obtenidos se presentan en la figura 4.46.

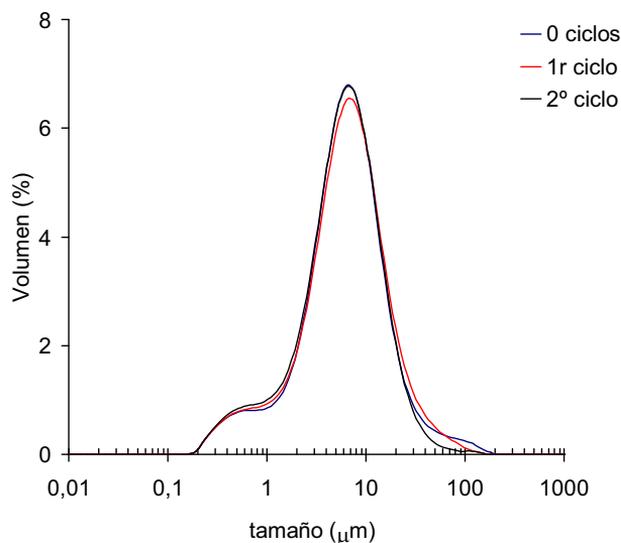


Figura 4.46: Comparación de la distribución de tamaño de gota de una emulsión al 65 % de betún preparada inicialmente con Ultraturax y después de someterla al Microfluidizer uno y dos ciclos.

Comparando con otros sistemas descritos en la bibliografía [186], el tamaño de gota puede llegar a aumentar si se aplica demasiada presión y un tratamiento agresivo en el Microfluidizer. En este caso sufren lo que se denomina *over-processing* o sobreprocesado. El principal motivo es la coalescencia de las gotas. Si la velocidad de adsorción del tensioactivo en la interfase es menor que la velocidad de colisión de las gotas, el tamaño de gota se mantendrá constante o

incluso aumentará [185–190]. Este puede ser el motivo por el que el tamaño de gota no disminuye al pasar la emulsión por el Microfluidizer. Este fenómeno se ha observado en emulsiones de d-limoneno [186] o de parafina [95].

4.3.3. Preparación y caracterización de emulsiones altamente concentradas con tamaño de gota controlado

La utilización de emulsiones bituminosas presenta la ventaja de poder pavimentar una carretera a temperatura ambiente, reduciendo por lo tanto el coste energético y la liberación de gases tóxicos perjudiciales. Sin embargo, el uso de emulsiones bituminosas presenta el inconveniente de requerir un tiempo para que el agua se evapore y la emulsión se rompa. Por este motivo es interesante el estudio de emulsiones altamente concentradas, dado que una mayor concentración de betún supone menor tiempo de evaporación y rápida apertura de la carretera al tráfico. En la presente sección se describe la preparación y caracterización de emulsiones bituminosas altamente concentradas, con diferente concentración de tensioactivo. A partir del tamaño de gota experimental se procedió a la comparación con el tamaño de gota mínimo teórico [95] asumiendo que todo el tensioactivo se encuentra adsorbido en la interfase.

Estudio del control del tamaño de gota

Se prepararon emulsiones utilizando un tensioactivo puro, el CTAB y el betún 150/180 A Nafténico. Para este estudio se seleccionó el tensioactivo catiónico Bromuro de Cetiltrimetil amonio (CTAB). Este tensioactivo fue seleccionado por dos motivos: a) era necesario un tensioactivo catiónico dado que las emulsiones catiónicas se utiliza en presencia de áridos aniónicos, siendo el tipo de árido más común; b) el tensioactivo CTAB es ampliamente conocido y sus propiedades físico-químicas están descritas. Por ello, puede utilizarse como un tensioactivo modelo, en lugar de tensioactivos comerciales de poca pureza y composición desconocida.

Así pues, se prepararon emulsiones del 60, 80 y 90% en peso de betún 150/180 A Nafténico a diferentes concentraciones de tensioactivo CTAB y se procedió a medir el tamaño de gota de las emulsiones (fig 4.47).

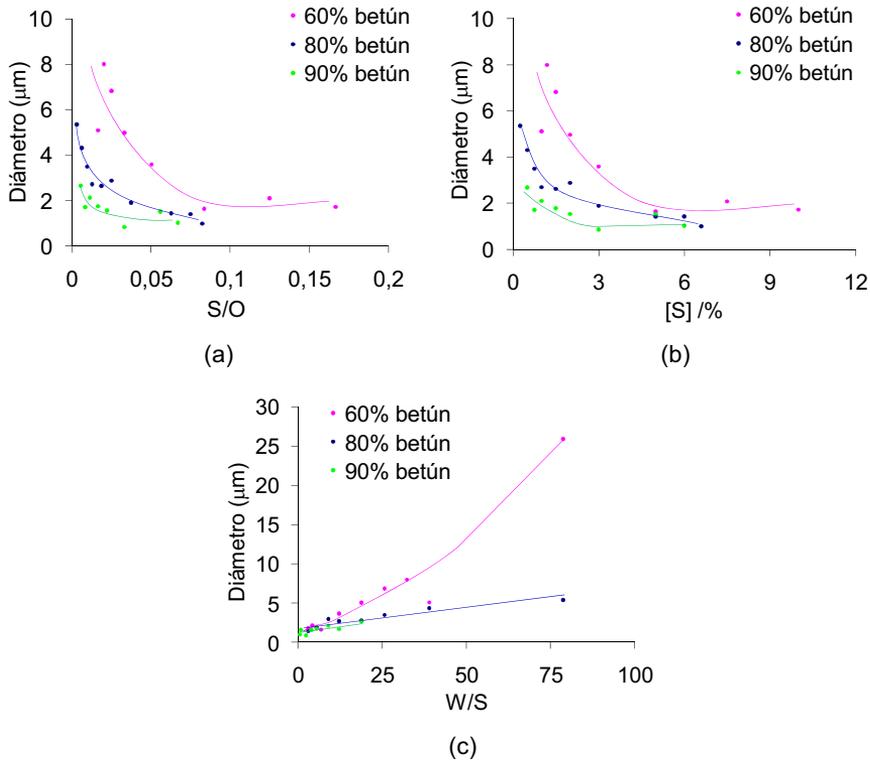


Figura 4.47: Comparación del tamaño de gota entre emulsiones preparadas con 60, 80 y 90% de betún 150/180 A Nafténico y a diferentes concentraciones de tensioactivo CTAB. (a) en función de la relación tensioactivo/betún (S/O), (b) en función de la concentración de tensioactivo y (c) en función de la relación agua/tensioactivo (W/S).

Se observó por microscopía óptica como efectivamente el tamaño de gota en emulsiones del 60% es superior al tamaño en las emulsiones del 80% y 90%, como puede comprobarse en la figura 4.48:

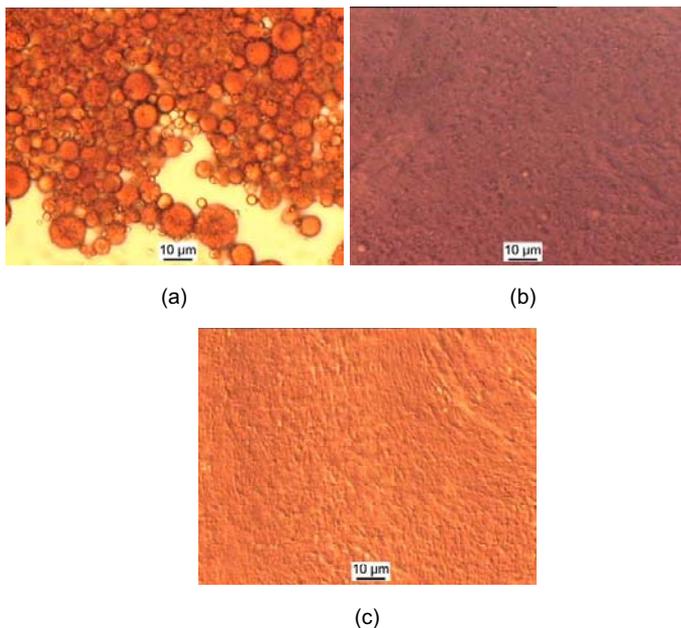


Figura 4.48: Imágenes de microscopía óptica de emulsiones al (a) 60 %, (b) 80 % y (c) 90 % de betún 150/180 A Nafténico con 1.5 % de CTAB.

El tamaño de gota disminuye con la relación S/O y con la concentración de CTAB, tal como era de esperar. También se observa que el tamaño de gota aumenta con la relación W/S (agua/CTAB) (fig 4.49) probablemente porque se dispone de menos tensioactivo para cubrir las gotas de betún.

Es importante señalar que el tamaño de gota disminuye al aumentar la fracción de betún. El tamaño de gota, en función de la fracción, para varias concentraciones de tensioactivo, se representa en la figura 4.49.

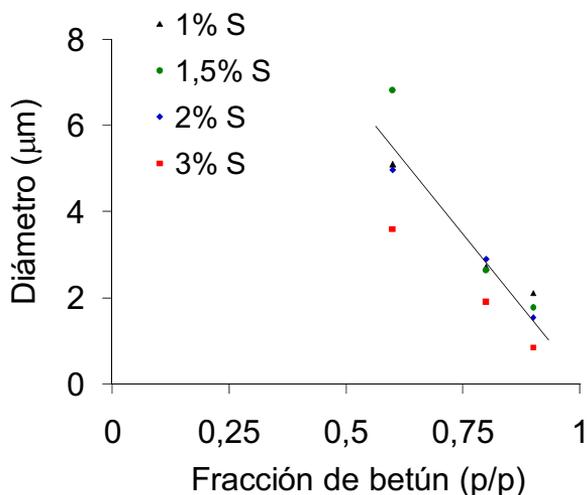


Figura 4.49: Tamaño de gota de las emulsiones de betún 150/180 A Nafténico en función de la fracción de betún.

La disminución del tamaño de gota, al aumentar la fracción de volumen en emulsiones altamente concentradas, ha sido ya descrita en la bibliografía en otros sistemas [115], donde se relaciona el tamaño de gota con la disipación de la energía suministrada al sistema, por efectos viscosos. Al aumentar la proporción de fase interna, es decir, de betún, la viscosidad aumenta y el sistema es más eficiente en la utilización de la energía mecánica para emulsionar. La energía aplicada se consume en romper las gotas y hacerlas más pequeñas [115].

Puede calcularse el tamaño de gota mínimo teórico de fase dispersa para una concentración de tensioactivo dada, asumiendo ciertas aproximaciones. Se considera que la concentración de tensioactivo en la fase acuosa corresponde a la concentración micelar crítica (CMC) y que la concentración de tensioactivo en la fase oleosa es despreciable. El tensioactivo que se encuentra en la interfase aire/líquido también se puede considerar despreciable. Estas aproximaciones se muestran esquemáticamente en la figura 4.50.

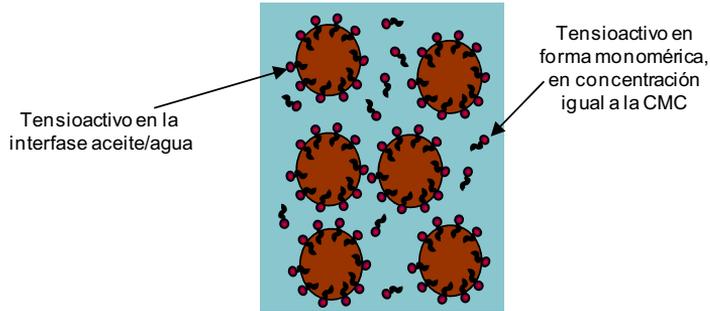


Figura 4.50: Representación esquemática de la distribución de tensioactivo en la emulsión.

La concentración total de tensioactivo se puede expresar como (ec 4.10):

$$T_{Total} = T_M + T_I \quad (4.10)$$

Donde T_{Total} corresponde a la concentración de tensioactivo total, T_M la concentración de tensioactivo en forma monomérica y T_I la concentración de tensioactivo adsorbido en la interfase betún/agua.

La cantidad de tensioactivo en forma monomérica puede calcularse a partir de su concentración y el volumen de la fase externa (ec 4.11):

$$T_M = CMC \cdot V_T \cdot (1 - \Phi_0) \cdot M_W \quad (4.11)$$

Teniendo en cuenta que CMC es la concentración micelar del tensioactivo, V_T el volumen total, Φ_0 la fracción de fase dispersa y M_W el peso molecular del tensioactivo.

Si consideramos que todas las gotas de aceite dispersas en el agua son del mismo tamaño, la superficie de todas las gotas de la emulsión S_0 será la siguiente (ec 4.12):

$$S_0 = N \cdot 4\pi \cdot r^2 \quad (4.12)$$

Donde N es el número total de gotas y r su radio. El volumen de todas estas gotas corresponderá a (ec 4.13):

$$V_0 = N \cdot \frac{4}{3} \pi \cdot r^3 \quad (4.13)$$

El cociente de la superficie total por el volumen total es igual a $3/r$ y la superficie de las gotas (S) puede calcularse como (ec 4.14):

$$S = \frac{3V_T \Phi_0}{r} \quad (4.14)$$

Donde V_T es el volumen total y Φ_0 , la fracción de fase oleosa.

La cantidad de tensioactivo que se encuentra en la interfase aceite/agua es igual a (ec 4.15):

$$T_I = \frac{3V_T \Phi_0}{r} \frac{M_w}{a_s \cdot N_a} \quad (4.15)$$

Obtenemos el radio r al sustituir en la ecuación 4.10 la ecuación 4.11 y la ecuación 4.15:

$$r = \frac{3 \cdot \Phi_0}{a_s \cdot N_A \cdot \left(\frac{T_{Total}}{M_w} + CMC(\Phi - 1) \right)} \quad (4.16)$$

De este modo se calcula el radio de gota mínimo teórico para una concentración de tensioactivo dada (T_{Total}) si se conoce el área superficial por molécula de tensioactivo (a_s) y a la concentración micelar crítica (CMC) de dicho tensioactivo. Este modelo se denomina modelo clásico [95].

El modelo clásico (ec 4.16) no tiene en cuenta el espesor de la capa hidrófila del tensioactivo adsorbido en la partícula, por lo tanto, es correcto aplicar este modelo a gotas de tamaño grande (macroemulsiones) donde el tamaño del espesor de la capa (d_H) es despreciable frente al tamaño de gota y a bajas concentraciones de tensioactivo.

Para los cálculos teóricos se utilizó el valor de CMC de $1,1 \cdot 10^{-3}$ M y un área por molécula de $0,64 \text{ nm}^2$ [13]. En la fig 4.51 se compara el tamaño de gota experimental y mínimo teórico de emulsiones de betún 150/180 A Nafténico para emulsiones al 60, 80 y 90 % de betún, a diferentes relaciones tensioactivo/betún (S/O). Se compara también a diferentes concentraciones de tensioactivo CTAB ([S]) y diferentes relaciones agua/tensioactivo (W/O). En todas las gráficas representadas se observa como el valor mínimo teórico se encuentra muy por debajo del valor experimental.

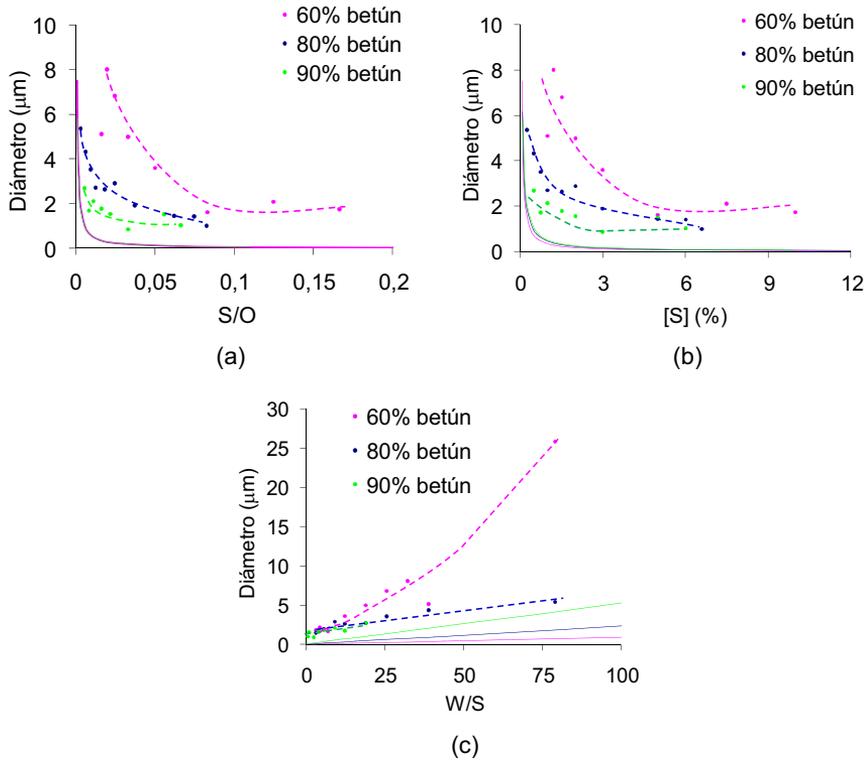


Figura 4.51: Comparación entre el tamaño de gota teórico y el experimental de emulsiones de betún 150/180 A Nafténico, en función de (a) la relación tensioactivo/betún (S/O), (b) la concentración de tensioactivo CTAB ([S]) y (c) la relación agua/tensioactivo (S/O). Se representa con línea discontinua los datos experimentales y con línea continua el mínimo teórico.

Tal como se observa en los gráficos, el tamaño de las gotas es muy superior al tamaño mínimo teórico. Sin duda, la emulsificación es muy ineficiente, y sólo una pequeña fracción del tensioactivo se encuentra estabilizando las gotas. Probablemente, la agitación al emulsionar es poco eficiente debido a la alta viscosidad del betún.

Sin embargo, es importante señalar que el tensioactivo CTAB permite formar emulsiones estables. Se han obtenido emulsiones altamente concentradas (hasta

90 % de betún) y con tamaños de gota próximos a una micra. El tamaño de gota disminuye con la concentración de CTAB [50] y aumenta con la relación W/S (agua/CTAB). También disminuye con la fracción de betún (fig 4.51).

En cualquier caso, la viscosidad del sistema parece un parámetro muy importante para el control del tamaño de gota. En las emulsiones bituminosas, existe una gran diferencia de viscosidades entre la fase externa y la fase continua. La elevada viscosidad del betún impide obtener gotas de tamaño más pequeño, próximas al tamaño teórico. Por lo tanto, se considera de gran interés el estudio de la viscosidad del sistema, lo que describe en la siguiente sección.

Estudio del tamaño de gota en función de la viscosidad del medio continuo

Los dos motivos más importantes por los que el betún es calentado antes de ser emulsionados son: la disminución de la viscosidad al aumentar la temperatura y la migración de los componentes polares desde el interior del betún a la interfase betún/agua [142]. Diferentes trabajos han demostrado que la presencia de asfaltenos en el betún es la responsable de la viscosidad del mismo [161]. Para estimar el efecto de los asfaltenos en la viscosidad del betún, John M. Dealy [191] añadió un 5 % de asfaltenos a un betún que ya contenía 16 %. Observó que la viscosidad era más de tres veces superior comparada con la viscosidad inicial. Por otra parte, I. Hénaut [192] estudió el comportamiento reológico del crudo. Comprobó que la viscosidad de crudo con un 18 % más de asfaltenos presentaba una viscosidad cincuenta veces superior a la viscosidad de los maltenos, con 0 % de asfaltenos, a 20 °C.

Se midió la variación de la viscosidad del betún 150/180 A Nafténico desde 110 °C y disminuyendo la temperatura hasta 60 °C. Se comprobó que el betún presenta un comportamiento newtoniano en el rango de velocidades estudiado, es decir, que su viscosidad no depende de la cizalla aplicada (fig 4.52). Sin embargo, otros autores [154,155] indican que el betún presenta límite de fluencia, necesita un esfuerzo inicial para empezar a fluir, su comportamiento se describe mediante el modelo de Bingham (ec 4.5) ($\sigma = \sigma_0 + \eta\dot{\gamma}$). El límite de fluencia se asocia a la presencia de parafinas y decrece con la temperatura debido a la fusión de la fracción parafínica del betún [154].

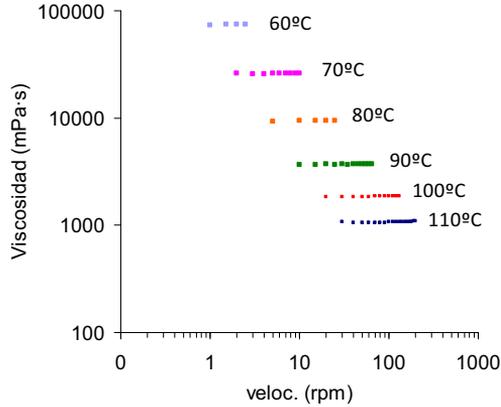


Figura 4.52: Viscosidad del betún 150/180 A Nafténico en función de la velocidad de cizalla a diferentes temperaturas. Las viscosidades se determinaron con el viscosímetro Brookfield.

Como cabía esperar, al disminuir la temperatura la viscosidad aumenta considerablemente. Por ejemplo, la viscosidad a 60 °C es aproximadamente cien veces superior que la viscosidad a 110 °C. Por lo tanto, la manipulación del betún requiere temperaturas elevadas, tal como es ampliamente conocido. Mouhamad Mouazan [155] estudió la viscosidad de un betún de dureza 70/100 y ajustó los resultados a la ley de Arrhenius representando el logaritmo neperiano de la viscosidad frente a la inversa de la temperatura (ec 4.17):

$$\ln\eta(T) = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (4.17)$$

Dónde $\eta(T)$ es la viscosidad en $Pa \cdot s$ a la temperatura dada, A es un factor preexponencial o factor de frecuencia (indica la frecuencia de las colisiones en el caso de reacciones químicas), E_a es la energía de activación (asociada a las interacciones entre los agregados de asfaltenos), R la constante de los gases ideales y T la temperatura en Kelvin. Mouhamad Mouazan [155] determinó la viscosidad de un betún de dureza 70/100 en el rango entre 22 °C y 90 °C. A partir de la ley de Arrhenius, determinó que el betún estudiado presentó una temperatura crítica de 50 °C. La energía de activación a temperaturas inferiores a 50 °C fue de 175 kJ/mol mientras que a temperaturas superiores fue de 114 kJ/mol .

En el betún estudiado, 150/180 A Nafténico, se observó que la temperatura crítica era de 90°C (fig 4.53). No pudo determinarse el rango de temperaturas estudiado por Mouazan dado que el equipo utilizado no permite medir viscosidades tan elevadas. La energía de activación de 90°C a 110°C fue de 72 kJ/mol y de 103 kJ/mol entre 60°C y 90°C . El cambio en la energía de activación viene asociado a un aumento de la rigidez de la estructura a temperaturas inferiores a 90°C . Se atribuye a la aparición de interacciones entre los agregados de asfaltenos. Estas interacciones se vuelven más fuertes a temperaturas por debajo de los 90°C .

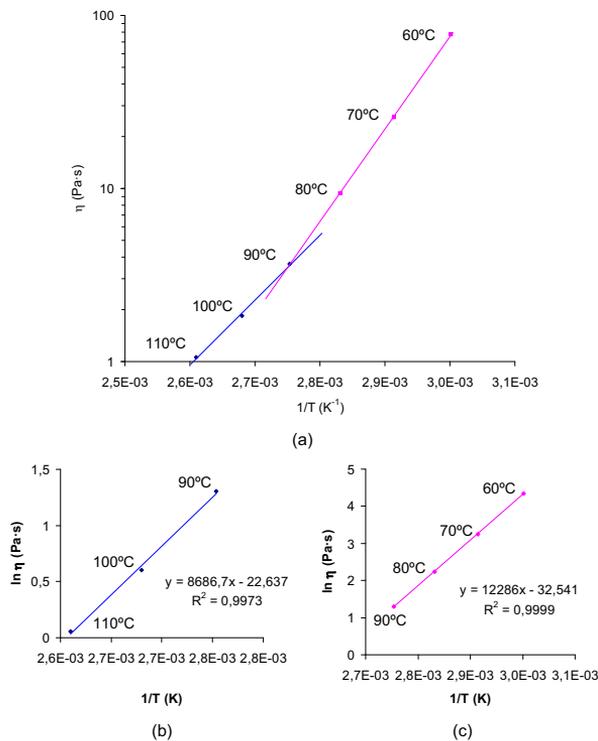


Figura 4.53: (a) Viscosidad del betún 150/180 A Nafténico en función de la inversa de la temperatura y ajuste lineal para el rango de (b) 90°C a 110°C y (c) 60°C a 90°C .

Una vez conocida la viscosidad de la fase oleosa, se procedió al estudio del tamaño de gota de emulsiones variando la viscosidad de la fase continua. Se prepararon emulsiones al 60, 70 y 80 % (p/p) de betún 150/180 A Nafténico cuya fase acuosa contenía quitosano como espesante. Se seleccionó el quitosano como espesante dado que es catiónico, del mismo modo que el tensioactivo utilizado, CTAB.

Se observó que el tamaño de gota disminuye significativamente con la presencia de quitosano en el medio acuoso. Esta disminución es más acusada en emulsiones al 60 % que en emulsiones al 70 % y poco apreciable en emulsiones al 80 % (fig 4.54). La influencia de la viscosidad en la fase continua es más notable en emulsiones al 60 % dado que presentan mayor cantidad de fase acuosa. La película de fase continua entre las gotas de betún es mayor en emulsiones al 60 % que en emulsiones al 80 %.

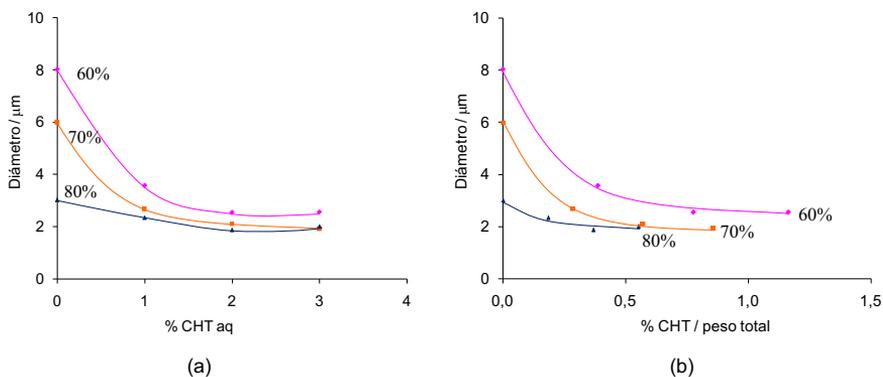


Figura 4.54: Tamaño de gota en función de (a) la concentración de quitosano total y (b) de la concentración de quitosano en el medio acuoso.

En la siguiente figura 4.55 se observan imágenes de microscopía óptica de emulsiones al 60, 70 y 80 % de betún con un 2 % de quitosano en la fase acuosa y una relación S/O de 0.02:

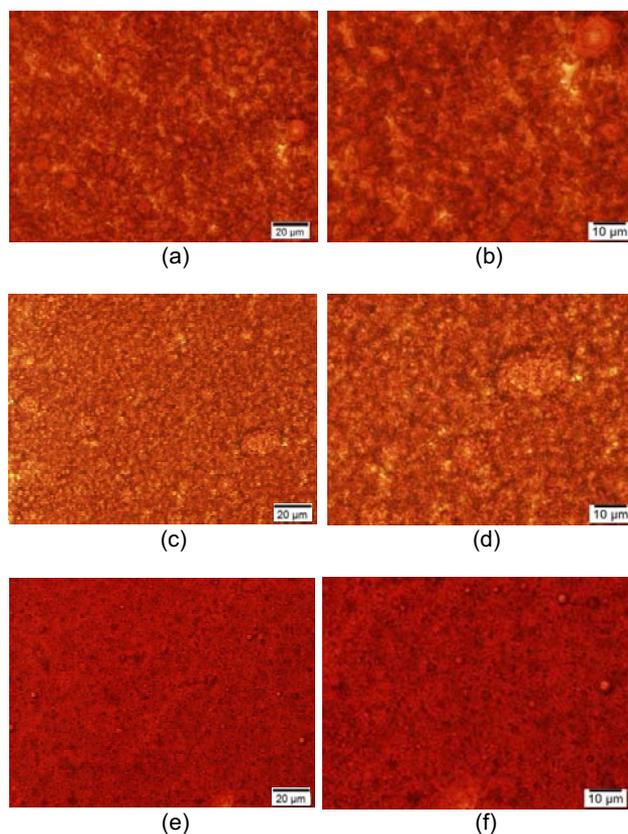


Figura 4.55: Imágenes de microscopía óptica de emulsiones (a, b) al 60 %, (c, d) 70 % y (d, f) 80 % de betún, 2 % de quitosano y S/O 0.02.

Se observó también que el tamaño de gota entre las emulsiones preparadas con 2 y 3 % de quitosano proporcionaban tamaños de gota muy similares así que se optó por estudiar emulsiones con diferentes concentraciones de tensioactivo pero fijando la concentración de quitosano en la fase acuosa al 2 %. Se observó que el tamaño de gota disminuye al aumentar la relación S/O y que el tamaño de gota disminuye al aumentar la fracción en peso de betún, tal como se apuntó en apartados anteriores (fig 4.56).

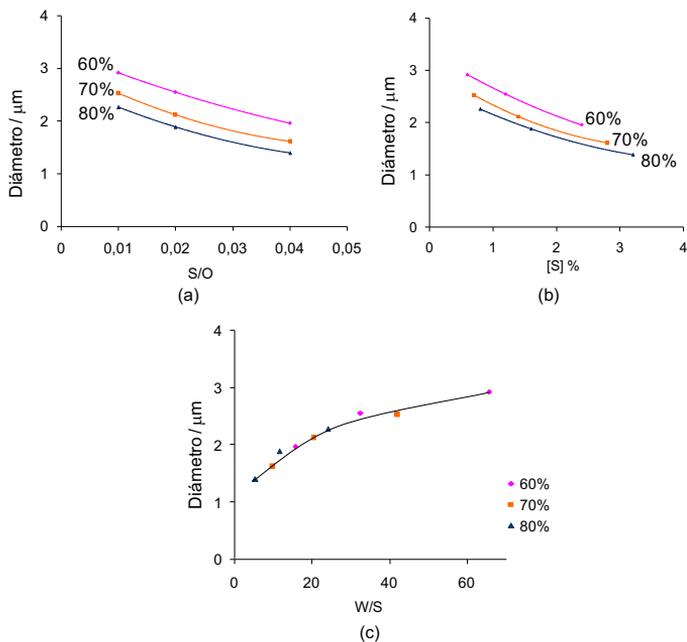


Figura 4.56: (a) Tamaño de gota en función de la relación S/O, (b) concentración de tensioactivo [S] % y (c) relación W/S manteniendo constante la concentración del 2% de quitosano en la fase acuosa.

Con el aumento de la relación W/S se observa un aumento del tamaño de gota, como en emulsiones sin quitosano, sin embargo, en emulsiones con quitosano este aumento sigue una única curva, probablemente es independiente de la concentración de betún en la emulsión. El parámetro W/S es probablemente el parámetro más importante.

Se comparó el tamaño de gota de emulsiones al 60 y 80% de betún sin presencia de quitosano en la fase acuosa, con 2% de quitosano y con las curvas teóricas. La incorporación de quitosano en el medio acuoso disminuye significativamente el tamaño de gota sin embargo, sigue estando lejos del valor calculado teóricamente (fig 4.57). Esto puede ser debido a que el modelo teórico planteado no tiene en cuenta factores como las fuerzas de deformación, las interacciones entre las gotas o incluso la forma de la gotas [181].

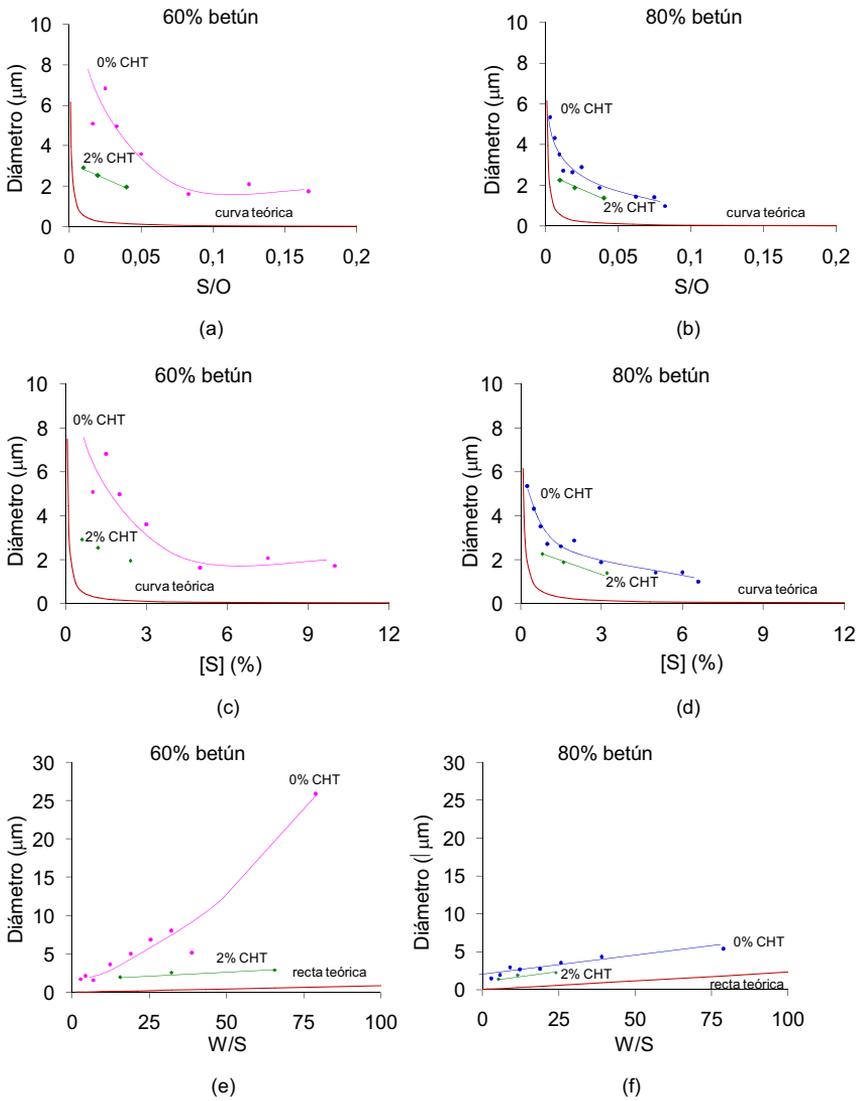


Figura 4.57: (a, b) Tamaño de gota de emulsiones al 60 y 80 % de betún, sin quitosano, con 2 % de quitosano y comparación con la curva teórica frente a la relación S/O, (c, d) frente a la concentración de tensioactivo ([S]/% y (e, f) frente a la relación W/S.

Las variaciones de viscosidad en una emulsión en función de la viscosidad de la fase continua, así como en función de la concentración de fase dispersa es muy compleja [49, 193, 194]. La viscosidad de la fase oleosa juega un papel muy importante a la hora de la formación de emulsiones aceite en agua. Una viscosidad elevada de la fase dispersa dificulta la obtención de gotas pequeñas por métodos mecánicos. La fase oleosa debe sufrir la elongación y posterior rotura en gotas pequeñas. La alta viscosidad que presenta el betún hace necesario calentar la fase oleosa a temperaturas superiores a los 90°C para poder ser emulsionado. Éste es uno de los motivos por el que el tamaño de gota experimental está lejos de alcanzar el tamaño de gota teórico aún incluso con la incorporación de quitosano en la fase externa.

Se determinó la viscosidad de la fase continua a la temperatura de emulsificación, 90°C , pH de 2.3 y CTAB. Se obtuvo un valor de $26\text{ mPa}\cdot\text{s}$ para soluciones del 2% de quitosano y $145\text{ mPa}\cdot\text{s}$ para soluciones con 3% de quitosano. La viscosidad del agua a esa temperatura es de $0.31\text{ mPa}\cdot\text{s}$ [195] lo que indica que la incorporación de quitosano en la fase continua aumentó la viscosidad dos órdenes de magnitud en la solución del 2% de quitosano y de tres órdenes de magnitud en la solución del 3% de quitosano. No pudo determinarse la viscosidad de la solución que contenía 1% de quitosano debido a que se encuentra fuera del rango de medida del equipo, su valor es inferior a los $10\text{ mPa}\cdot\text{s}$.

También se determinó a la temperatura de 90°C la viscosidad de las emulsiones preparadas cuya fase acuosa contenía un 2% de quitosano. Como puede observarse en la fig 4.58, la viscosidad aumenta de forma importante al aumentar la fracción en peso de betún presente en la emulsión [50].

Sin embargo, la viscosidad no presenta variaciones significativas al variar la concentración de tensioactivo para una misma fracción de betún. Estos resultados podrían demostrar que la viscosidad final de las emulsiones se ve más afectada por la viscosidad de la fase continua que no por el tamaño de gota.

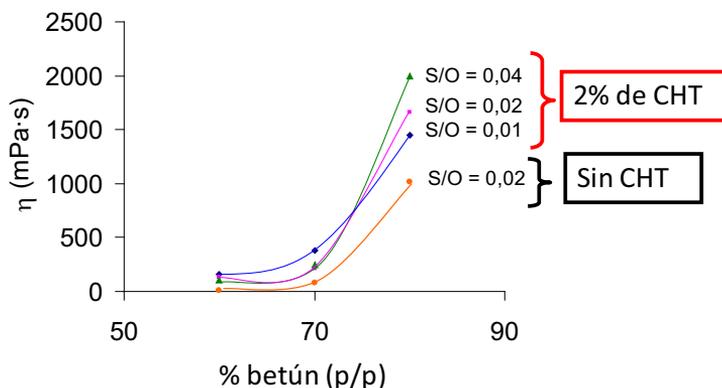


Figura 4.58: Viscosidad a 90 °C de emulsiones con y sin quitosano en función del porcentaje de betún (p/p). El porcentaje de quitosano se refiere a la fase externa acuosa.

También se determinó la viscosidad de emulsiones preparadas con una relación S/O de 0.02 pero sin la presencia de quitosano, la viscosidad de la emulsión con un 70 % (p/p) de betún proporcionó una viscosidad de $82.4 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ mientras que la emulsión al 80 % (p/p) proporcionó una viscosidad de $1015 \text{ mPa} \cdot \text{s}$. La viscosidad de la emulsión al 60 % (p/p) no pudo ser determinada con precisión, su valor se encuentra alrededor de $10 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ y se encuentra fuera del rango de medida del equipo.

Las curvas de viscosidad frente a la velocidad de cizalla y los ajustes de Casson se encuentran en el Apéndice B (págs 227-229).

Utilización de poliacrilamida como espesante

En el apartado anterior se describieron emulsiones que fueron preparadas con quitosano como espesante. Como se comentó anteriormente, se seleccionó el quitosano dado que es un espesante catiónico. La poliacrilamida (PAAM) es un polímero catiónico, aunque su precio es siete veces superior al del quitosano.

Se prepararon emulsión al 60 % de betún 150/180 A con una relación S/O de 0.02 y una concentración de PAAM del 2, 3 y 5 % en la fase acuosa. El PAAM se disolvió en una solución de HCl 0.1 M, como en las muestras de quitosano.

También se determinó la viscosidad de la fase continua que contenía PAAM, a la temperatura de emulsificación, 90°C y se obtuvo un valor de $67\text{ mPa}\cdot\text{s}$ para soluciones del 3% de PAAM y $1249\text{ mPa}\cdot\text{s}$ para soluciones con 5% de PAAM. No pudo determinarse la viscosidad de la solución que contenía 2% de PAAM por el mismo motivo que no pudo determinarse para la solución al 1% de quitosano, se encuentra fuera del rango de medida del equipo, su valor es aproximado a $10\text{ mPa}\cdot\text{s}$.

En la fig 4.59 se compara el tamaño de gota en función de la concentración polímero en función de la viscosidad de la fase acuosa.

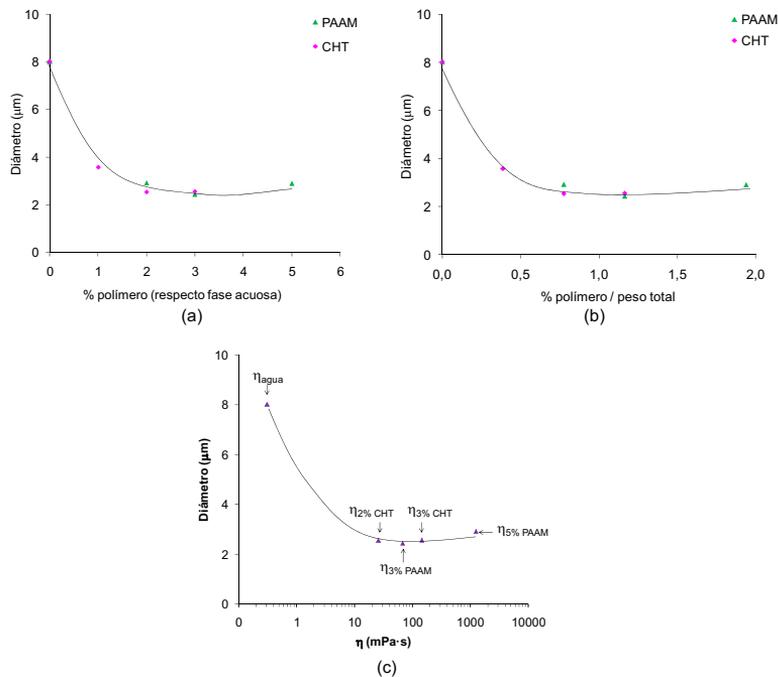


Figura 4.59: Tamaño de gota en función de (a) la concentración de polímero (quitosano y PAAM) en el peso total de la emulsión, (b) de la concentración de polímero en la fase acuosa y (c) en función de la viscosidad de la fase continua.

En las imágenes de microscopía óptica de la siguiente fig 4.60 se compara la

emulsión al 60% de betún, con una relación S/O de 0.02 sin espesante y con 2, 3 y 5% de PAAM. Como puede observarse, la emulsiones que presentan PAAM en la fase acuosa poseen un tamaño de gota menor que la emulsión sin espesante.

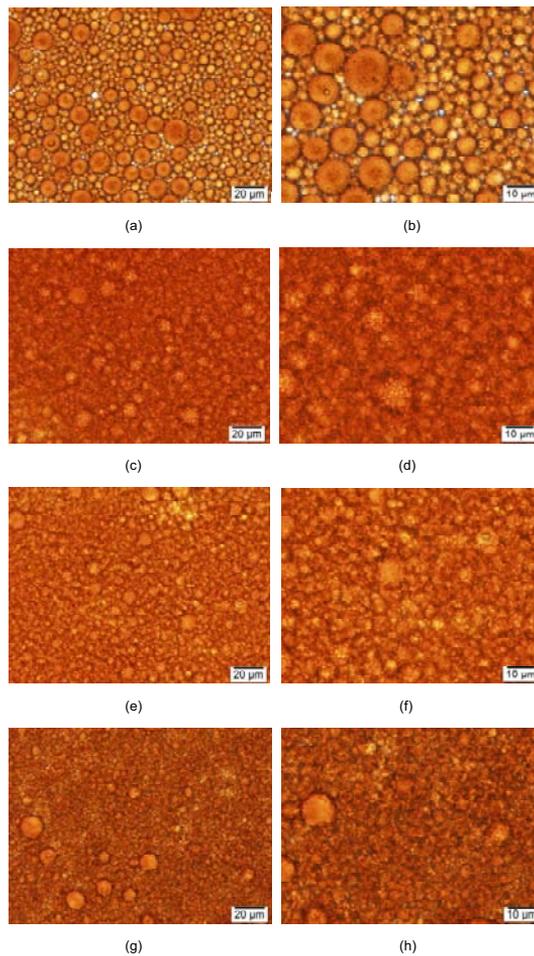


Figura 4.60: Imágenes de microscopía óptica de emulsiones al 60% de betún 150/180 A Nafténico con una relación S/O de 0.02 y (a, b) sin espesante; (c, d) con 2% PAAM; (e, f) con 3% PAAM y (g, h) con 5% PAAM.

Determinación teórica del tamaño de gota máximo estable para flujo laminar

El dispositivo de emulsificación utilizado, Ultraturrax, se encuentra dentro de los métodos de emulsificación denominados Rotor-Estator. Este dispositivo puede agitar en régimen de flujo laminar o turbulento, dependiendo de las características físicas del medio y de la velocidad de agitación. Se procedió a calcular el Número de Reynolds Gap (R_{e_g}) para determinar si el flujo durante el proceso de emulsificación correspondía a un régimen laminar o turbulento, utilizando la ecuación 1.15 ($R_{e_g} = Dns\rho/\eta$). Teniendo en cuenta que la densidad del betún posee valores entre 1.01 y 1.04 g/cm^3 , la velocidad de agitación fue de 11700 rpm que equivale a 1225 rad/s de velocidad angular o rotacional. La distancia entre el rotor y el estador, es decir, el gap es 0.25 mm, mientras que el diámetro externo del rotor es de 6.1 mm. La viscosidad de la emulsión, a 90 °C, es de aproximadamente 10 $mPa \cdot s$ para las emulsiones al 60 % de betún, de 82.4 $mPa \cdot s$ para las del 70 % y 1015 $mPa \cdot s$ para las del 80 % de betún. Los valores de Reynolds Gap , que suponen un flujo entre cilindros concéntricos, se presenta en la tabla 4.8.

Tabla 4.8: Viscosidad de las emulsiones al 60, 70 y 80 % de betún y el correspondiente valor del Número de Reynolds Gap (R_{e_g}). (S/O = 0.02).

	% betún	$\mu(mPa \cdot s)$	R_{e_g}
en ausencia	60	≈ 10	191,5
de	70	82,4	23,2
quitosano	80	1015	1,9
en presencia	60	130,3	14,7
de 2 % de quitosano	70	209,7	9,1
(respecto a la fase acuosa)	80	1660,6	1,2

Los valores de Reynolds son relativamente bajos (bastante menores de 2000), y por lo tanto el flujo es predominantemente laminar. Ello es lo habitual en pequeños dispositivos de agitación, a escala de laboratorio [44].

Un fluido que está sometido a un flujo laminar puede considerarse formado por capas cuyas direcciones son paralelas. Según la geometría del flujo, pueden clasificarse en tres tipos: flujo por cizalla simple, flujo elongacional y flujo hiperbólico [45]. El flujo por cizalla simple se produce cuando el fluido se encuentra entre dos cilindros concéntricos donde pueden girar ambos en direcciones opues-

tas o uno mantenerse fijo mientras el otro gira. Estos cilindros se encuentran separados entre si por una distancia estrecha [45]. En el caso de vástago utilizado S25N-8G, para el Ultraturrax T-25, la distancia entre el rotor y el estator es de 0.25 mm.

El flujo elongacional se produce cuando existe un gradiente de velocidad en la dirección del flujo. Generalmente este es el tipo de flujo observado en los molinos coloidales cuando la *cross section* de la distancia entre rotor y estator es pequeña [45].

Y por último, el flujo hiperbólico es similar al flujo producido cuando un chorro de líquido golpea perpendicularmente una superficie. En una primera aproximación, puede usarse este tipo de flujo en emulsiones muy viscosas preparadas en homogenizadores de alta presión [45] como el Microfluidizer.

En todos estos modelos de flujo las gotas son deformadas y dan lugar a gotas más pequeñas como resultado del esfuerzo cortante del gradiente de velocidad a través de la gota, en este caso la tensión disruptiva (τ_d). Se define *Critical capillary number* (C_{acr}) como el balance entre las fuerzas disruptivas y cohesivas en el momento de la ruptura del film interfacial, originando gotas más pequeñas. El tamaño máximo de gota estable, sometida a un flujo laminar simple, se puede calcular a partir del parámetro C_{acr} [44, 45, 49, 196] (ec 4.18):

$$C_{acr} = \frac{\dot{\gamma}\eta_c d_{max}}{\gamma} \quad (4.18)$$

Dónde d_{max} es el diámetro máximo de gota estable y γ la tensión interfacial. Por lo tanto, C_{acr} depende del tipo de flujo y de la relación de viscosidades ($\lambda = \eta_d/\eta_c$) entre la fase dispersa (η_d) y de la fase continua (η_c). Para un flujo por cizalla simple el valor mínimo de C_{acr} se encuentra cuando $\eta_d/\eta_c \cong 1$ y aumenta rápidamente para $\eta_d/\eta_c \leq 5$ [43]. Puede determinarse el diámetro máximo mediante curvas de estabilidad (fig 4.61) llamadas curvas de *Grace* [44, 197].

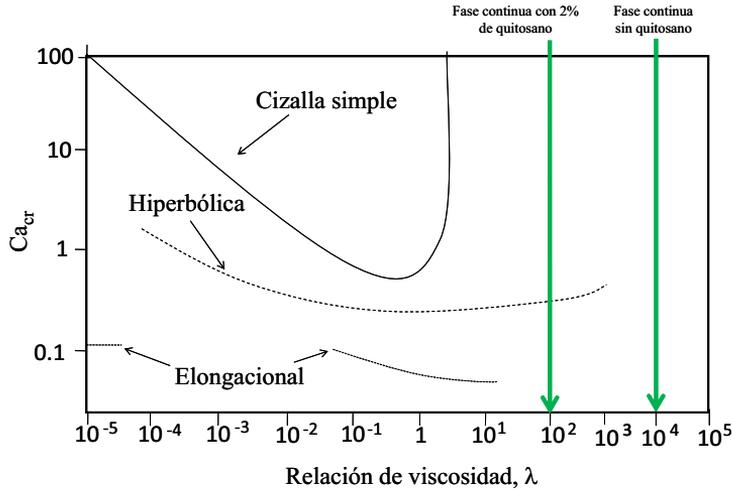


Figura 4.61: *Critical Capillary Number* para diferentes tipos de flujo [45].

Si se conoce la viscosidad de las fases, la tensión interfacial y el esfuerzo de cizalla aplicado en el momento de la emulsificación, puede usarse las curvas de Grace (fig 4.61) para calcular el tamaño de gota mayor estable aislando d_{max} de la ecuación 4.18.

K.M.B. Jansen determinó el valor de $C_{a_{cr}}$ para emulsiones aceite/agua a diferentes concentraciones de fase dispersa. Observó que el valor de $C_{a_{cr}}$ disminuye y la posición del mínimo de la curva aumenta al aumentar la fracción de aceite. El tamaño de gota mínimo estable que obtuvo para emulsiones al 70% correspondió a una relación de viscosidades (η_d/η_c) aproximada a 4 [49].

En el caso de las emulsiones bituminosas preparadas no se dispone de la tensión interfacial entre el betún y la fase acuosa dado que la medida debe realizarse a 90°C , la temperatura de emulsificación. Ello impide calcular el valor teórico de d_{max} , según la ecuación 4.18.

De forma cualitativa, en la fig 4.61 puede observarse que al disminuir la relación de viscosidades, λ , desde 10^4 a 100 el tamaño de gota disminuye ligeramente para un flujo hiperbólico. Teniendo en cuenta que la viscosidad del agua (η_c) a 90°C es de $0,31\text{ mPa}\cdot\text{s}$ [195], la de una solución al 2% de quitosano con tensioactivo CTAB es de $26\text{ mPa}\cdot\text{s}$ y la del betún (η_d) de $3677\text{ mPa}\cdot\text{s}$, la relación de viscosidades (η_d/η_c) entre el betún y el agua es de 11861 y entre el betún y la

solución de quitosano de 141. Comparando estas dos relaciones de viscosidades se observó como el tamaño de gota disminuía al aumentar la viscosidad de la fase continua, y por lo tanto, disminuyendo la relación de viscosidades.

El flujo elongacional y el hiperbólico son sistemas de emulsificación más eficientes a la hora de romper las gotas que el flujo por cizalla simple [43]. Según la fig 4.61, gotas muy viscosas, con un ratio de viscosidad $\lambda \geq 4$ no pueden romperse con un flujo por cizalla simple, a menos que se aplique altos esfuerzos de cizalla. Por lo tanto, este tipo de flujo es inadecuado para el procesado de emulsiones con una fase dispersa muy viscosa, como sería en el caso de las emulsiones bituminosas. Sin embargo, se comprobó que las emulsiones preparadas con homogenizador de alta presión Microfluidizer, que correspondería a flujo hiperbólico, no proporcionaron gotas más pequeñas, probablemente debido a un efecto de *overprocessing* [185–189].

Jansen [49] determinó el valor del *Critical Capilar Number* para emulsiones con diferente concentración de fase dispersa y lo comparó con la curva de Grace (fig 4.62). Comprobó que el Critical Capilar Number disminuyó más de un orden de magnitud para emulsiones más concentradas.

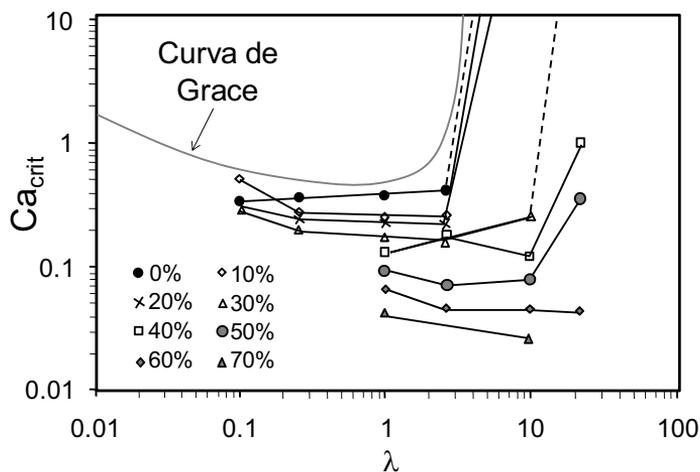


Figura 4.62: *Critical Capilar Number* para emulsiones con diferente relación de viscosidades y diferentes fracciones de volumen. Adaptado de la bibliografía [49]

También observó que al aumentar la concentración de fase dispersa, el ta-

maño de gota depende más de la viscosidad de la emulsión final que no de la viscosidad de la fase continua. Esto explicaría los resultados observados tanto con el quitosano como con el PAAM. El tamaño de gota disminuye con la presencia de polímero en la fase dispersa, sin embargo, al aumentar la concentración de polímero y por lo tanto de la viscosidad de la fase dispersa, el tamaño no disminuye más, llega a un valor constante.

4.3.4. Caracterización de emulsiones preparadas a escala piloto

Se prepararon cuatro emulsiones al 80 % de betún en planta piloto con molino coloidal y con un volumen de 4 litros. Las preparaciones se realizaron en el Centro de Investigación Elpidio Sánchez Marcos (CIESM), en Madrid, que disponía de un molino coloidal para la emulsificación de un volumen mayor, a escala piloto. La caracterización y el estudio se realizaron en el Instituto de Química Avanzada de Catalunya (IQAC). Se utilizaron dos tensioactivos a proporciones variables pero siendo siempre la concentración total del 3 %. Las emulsiones se denominaron según se indica en la siguiente tabla 4.9:

Tabla 4.9: Denominación de las diferente emulsiones y composición de las mismas.

Emulsión	0 % A	1 % A	1.5 % A	2 % A
% tensioactivo A	0	1	1.5	2
% tensioactivo B	3	2	1.5	1

Por razones de confidencialidad en la empresa, no se especificará el tensioactivo utilizado.

Se determinó la cantidad de agua presente en cada emulsión mediante análisis termogravimétrico (TGA). Se realizaron medidas de TGA desde temperatura ambiente hasta 200 °C y se observó dos disminuciones significativas en el termograma. La primera disminución se produjo entre 85 °C y 95 °C y la segunda a partir de 100 °C. La primera disminución en el peso de la muestra se asoció a la pérdida de agua de la fase continua. La segunda disminución en el termograma se asoció a la pérdida del agua retenida en el interior de las gotas de betún, en forma de gotas de tipo W/O. Las imágenes de microscopía óptica muestran la presencia de estas gotas tipo W/O (fig 4.63). El agua retenida en el betún se evaporó completamente alrededor de los 125 °C. La emulsión que mayor canti-

dad de gotas W/O presentó fue la emulsión 1.5% A con un 9.3% seguida de la emulsión 0% A que presentó un 9%. La emulsión 2% A presentó un 2.3% y por último la emulsión 1% A presentó un 2.1% de gotas W/O (fig 4.63).

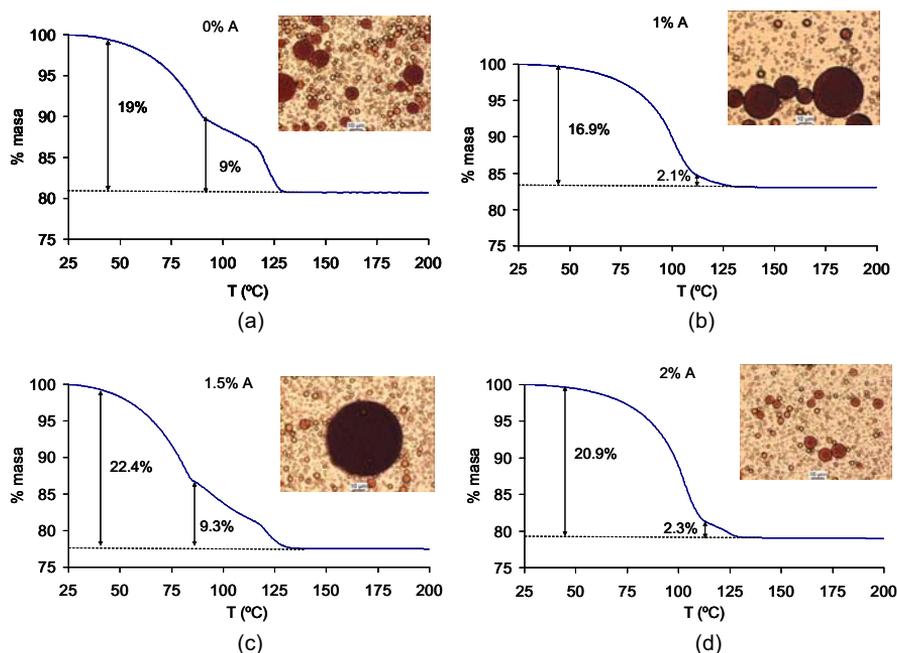


Figura 4.63: TGA de las emulsiones preparadas en planta piloto, (a) 0% A, (b) 1% A, (c) 1,5% A y (d) 2% A.

El agua contenida en las emulsiones múltiples W/O/W se encuentran en dos dominios distintos, la fase más interna y la fase más externa. A partir de los datos de termogravimetría, se estableció la relación $H_2O_{interna}/H_2O_{total}$, considerando que el contenido total de agua (H_2O_{total}), es igual a $H_2O_{interna} + H_2O_{externa}$ (fig 4.64).

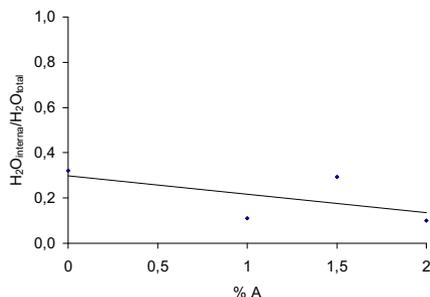


Figura 4.64: Contenido en agua de las emulsiones múltiples en función de la concentración de tensioactivo A.

Los resultados de termogravimetría indican que el carácter de emulsión múltiple disminuye al aumentar la proporción de tensioactivo A, que es más hidrófilo (de mayor HLB). En cambio, el tensioactivo B (de menor HLB), parece favorecer la formación de emulsiones de tipo W/O, y por lo tanto, la aparición de emulsiones múltiples W/O/W. Así pues, se obtienen mejores emulsiones (de tipo O/W) con un tensioactivo hidrófilo (tensioactivo A).

Se determinó el tamaño de gota de las emulsiones mediante medidas de microscopía óptica, se utilizó el programa *Image-J* (fig 4.65). Se determinó el diámetro de un número elevado de gotas (entre 300 y 500 gotas) y se calculó el promedio y la polidispersidad (tabla 4.10). La polidispersidad se calculó como el span (ec 3.8).

Tabla 4.10: Tamaño medio y polidispersidad de las emulsiones.

Emulsión	tamaño medio (μm)	polidispersidad
0% A	9.4	4.9
1% A	4.9	4.6
1.5% A	7.5	3.1
2% A	7.7	5.4

La emulsión 0% A proporcionó un promedio de $9.4 \mu m$, sin embargo en el histograma se observan dos distribuciones, una alrededor de $2 \mu m$ y otra alrededor de $14 \mu m$. La emulsión con 1% A proporcionó un valor promedio de $4.9 \mu m$ pero el pico más alto del histograma se encuentra alrededor de $2 \mu m$. Las emulsiones 1.5% A y 2% A proporcionaron valores promedio muy

similares, $7.5 \mu\text{m}$ y $7.7 \mu\text{m}$ respectivamente. Sin embargo la emulsión 1.5% A proporcionó dos distribuciones a 1 y $9.5 \mu\text{m}$ mientras que la emulsión 2% A una distribución a $2 \mu\text{m}$ aunque también se observa una distribución ancha entre 10 y $20 \mu\text{m}$.

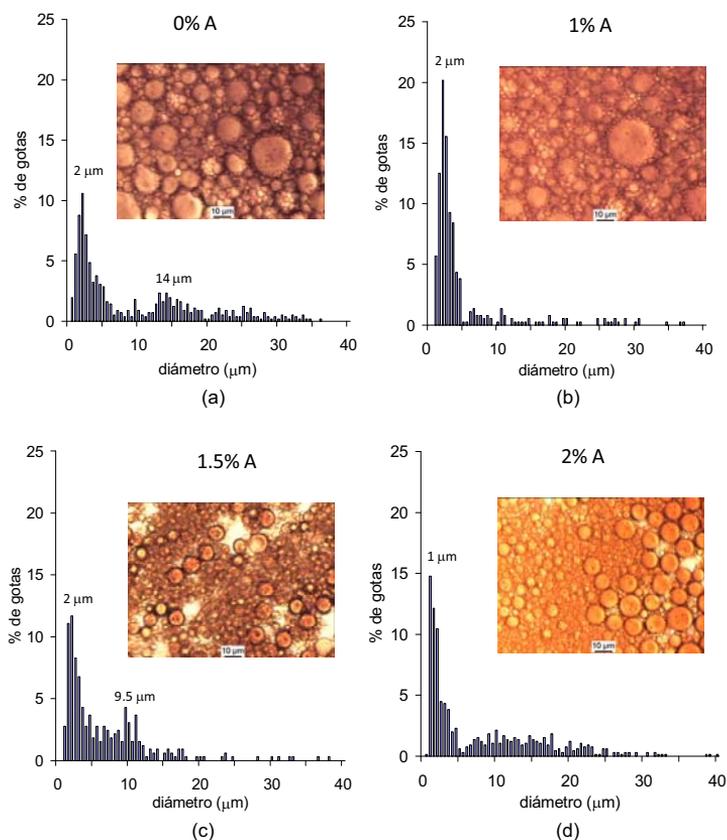


Figura 4.65: Histogramas e imágenes de microscopía óptica de las emulsiones (a) 0% A, (b) 1% A, (c) 1.5% A y (d) 2% A.

Se determinó la estabilidad de las emulsiones mediante ensayos de centrifugación. Se prepararon tubos cerrados a la llama con 2 gramos de emulsión y se centrifugaron a 1500, 2500 y 4000 rpm. Se determinó la fracción del clarificado.

Dado que el betún posee una densidad superior a la del agua, la fracción de betún se depositó en el fondo del tubo. Se observó una fracción superior pobre en betún. Para determinar el volumen del clarificado se procedió primero a determinar una recta de calibrado de los tubos utilizados. Se llenaron de agua, se pesaron y se midió la altura de cada volumen de modo que se obtuvo una recta de calibrado para poder calcular el volumen de emulsión a partir de la altura del volumen de muestra (fig 4.66b).

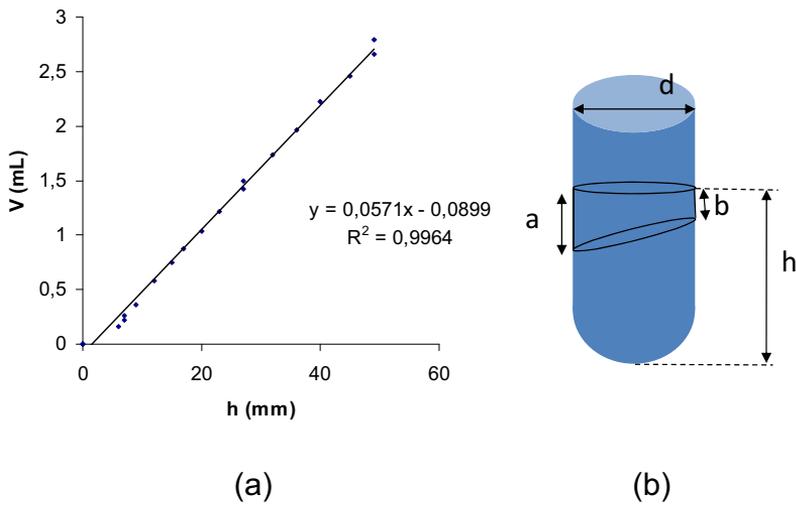


Figura 4.66: (a) Recta de calibración de tres tubos de vidrio de 0.9 cm de diámetro. (b) Esquema del cálculo del volumen del clarificado.

El volumen de emulsión total se calculó mediante el ajuste lineal de la calibración de los tubos (fig 4.66a) a partir de la altura que ocupaba la emulsión. El volumen del clarificado (V_c) se calculó mediante la siguiente ecuación (ec 4.19):

$$V_c = \frac{\pi d^2}{4} \left(\frac{a + b}{2} \right) \quad (4.19)$$

Dónde d es el diámetro del tubo, a la altura mayor y b la altura menor. Debido a que el tubo en la centrífuga se encuentra en posición oblicua, aparece una diferencia de altura entre a y b , observándose dos alturas del clarificado diferentes. La fracción de volumen del clarificado (Φ_c) corresponde al cociente

entre el volumen del clarificado (V_c) y el volumen total (V_t). Cuanto mayor es Φ_c , más inestable es la emulsión.

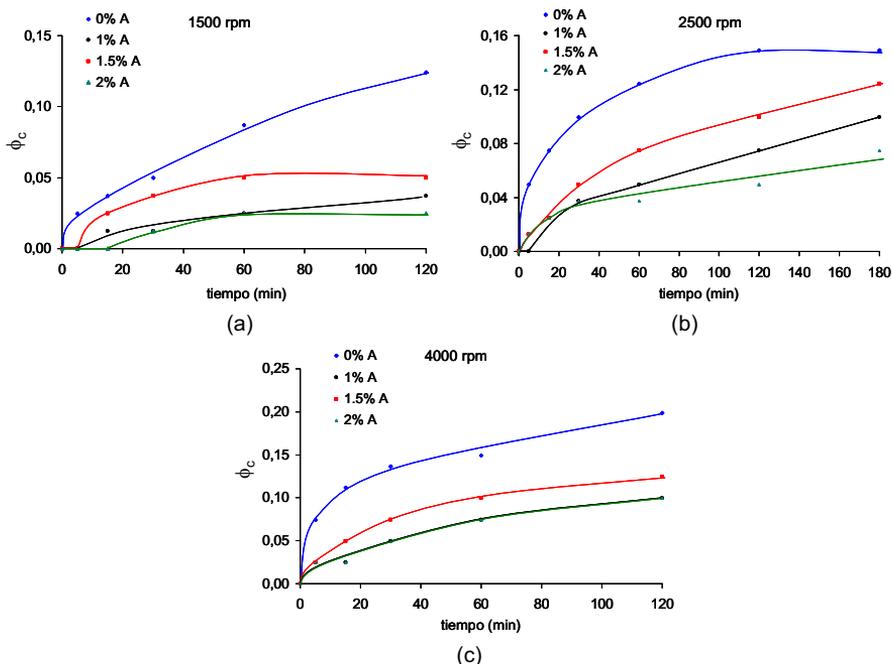


Figura 4.67: Fracción de volumen en función del tiempo a diferentes velocidades de centrifugación, (a) 1500 rpm , (b) 2500 rpm y (c) 4000 rpm.

Como puede observarse en la fig 4.67, la emulsión más inestable (mayor fracción de clarificado), fue la emulsión con 0 % de A y 3 % de tensioactivo B. En cambio, la emulsión que parece más estable (con menor fracción de clarificado), es la emulsión con un 2 % de tensioactivo A y un 1 % de tensioactivo B. Estos resultados indican que un tensioactivo de elevada hidrofília (tensioactivo A), permite estabilizar mejor las emulsiones de betún.

Capítulo 5

Conclusiones

Cada fracaso enseña al hombre alguna cosa que necesitaba aprender

Voltaire

Las principales conclusiones de este trabajo se resumen a continuación:

Propiedades químicas y naturaleza coloidal de los betunes

- El betún 150/180 A Nafténico presentó prácticamente el mismo espectro FTIR que el 150/180 B Parafínico. Sin embargo, el nafténico presentó un pico adicional a 1706 cm^{-1} correspondiente al *stretching* del grupo carbonilo $C = O$. Por lo tanto, el betún nafténico posee un mayor contenido en grupos ácidos $-COOH$.
- Los betunes contienen componentes polares, que se pueden extraer con disolventes. Se han realizado pruebas de extracción con agua, etilenglicol, formamida y diyodometano. Disolventes polares, como el agua y el etilenglicol, permiten extraer las moléculas polares presentes de forma natural en el betún. En los tres casos, se observa la presencia de grupos carbonilo, asociados a moléculas polares en los espectros de FTIR. Ello no se observa en la extracción con diyodometano.
- Los componentes polares del betún pueden difundir a la fase acuosa, disminuyendo la tensión superficial del agua en contacto con el betún. Se determinó que la tensión superficial de agua en contacto con los betunes 150/180 A Nafténico y 150/180 B Parafínico era $\cong 60\text{ mN/m}$. Este valor es demasiado alto para demostrar que se trata de moléculas tensioactivas. La difusión de las moléculas anfifílicas presentes en el betún cumple el modelo de Ward y Tordai de difusión. Ajustando este modelo, se ha calculado un exceso superficial de aproximadamente $4 \cdot 10^{-6}\text{ mol/dm}^2$ de especies anfifílicas del betún adsorbidas en la superficie del agua.

- Se ha desarrollado un nuevo método para medir la tensión superficial de betún a temperaturas bajas, donde la viscosidad es muy elevada. Se determinó la tensión superficial de los siguientes betunes: 150/180 A Nafténico, 150/180 B Parafínico, 80/100 y 60/70, y se observó que la tensión superficial es prácticamente la misma en todos ellos ($\approx 37 \text{ mN/m}$) a 25°C . Se observó que la contribución más importante en la tensión superficial es la componente dispersiva, confirmando que el betún es un material mayoritariamente apolar.
- Se determinó la fracción cristalina, la temperatura de transición vítrea y la temperatura de descomposición de los betunes. La fracción cristalina de los betunes 60/70 y 80/100 es muy similar, 2.9 y 2.5 % respectivamente y se asocia a la presencia de parafinas. El betún 150/180 A Nafténico no presentó fracción cristalina. La temperatura de descomposición es muy similar en todos los betunes y se encuentra entre 415°C y 487°C . Respecto a la temperatura de transición vítrea, ésta es muy baja ($\leq -18^\circ\text{C}$), lo que implica que los betunes son mayoritariamente amorfos, tal como era de esperar.
- Se ha calculado el tamaño de los agregados de asfaltenos (entre 2 y 3.3 nm), aplicando la ecuación de Guinier a los espectros de SAXS. Este tamaño es prácticamente independiente de la temperatura.
- Se determinó el tamaño de los nanocristales de parafina aplicando la ecuación de Scherrer a los espectros de WAXS. Estos nanocristales poseen tamaños cercanos a los 50 nm. A 70°C se observó que el pico del espectro de WAXS desaparecía debido a la fusión de estos nanocristales de parafina. También se estudió la influencia de la velocidad de enfriamiento del betún 150/180 B Parafínico y se observó que un enfriamiento rápido origina nanocristales de parafina de menor tamaño.

Estudio del comportamiento fásico y selección de los sistemas tensioactivos

- El tensioactivo Polyram L-90 presenta un comportamiento típico de los tensioactivos iónicos, con una temperatura de Krafft que se encuentra entre 70 y 75°C . Por debajo de la temperatura de Krafft presenta una fase sólida cristalina en equilibrio con un líquido isotrópico. Es interesante

señalar que dicha fase sólida posee una estructura columnar con sección cuadrada, que es poco habitual en sistemas tensioactivos. Por encima de la temperatura de Krafft se forma una fase de cristal líquido hexagonal, en equilibrio con un líquido isótropo.

- Los tensioactivos Redicote EM-44, Ampholak 7TX, Asfier 218, Telcodinac PR y Polyram L-80 presentan un comportamiento parecido con diagramas de fases similares. A temperaturas inferiores se observa una fase líquida isótropa, y a temperaturas superiores se forman fases de cristal líquido. Por lo tanto, no se observa temperatura de Krafft en estos tensioactivos, y por lo tanto, estos tensioactivos son adecuados para preparar emulsiones en un rango muy amplio de temperaturas.
- Los tensioactivos Redicote E-4875, Redicote EM-48 y Telcodinac Teide S presentaron fases sólidas a temperaturas altas, aunque estas fases no estaban inicialmente presentes a temperaturas bajas. Estos sólidos son amorfos, excepto en el caso del tensioactivo Telcodican Teide S que formó un sólido cristalino. Este comportamiento es completamente opuesto al que cabría esperar en tensioactivos iónicos, donde las fases sólidas aparecen a temperaturas inferiores, por debajo del punto de Krafft. Los tensioactivos estudiados son productos comerciales con mezclas muy complejas, que pueden producir fenómenos de histéresis o incluso reacciones químicas.
- El tensioactivo Redicote E-11 HF presentó una sola fase isótropa en todo el rango de temperaturas y concentraciones estudiado, esto indica que posee un carácter muy hidrofílico.

Preparación y caracterización de emulsiones de betún en agua y propiedades electroestáticas de emulsiones diluidas

- Se determinó el potencial zeta de emulsiones diluidas de betún en función del pH. El punto isoeléctrico de los betunes estudiados es de aproximadamente 2,5, debido a la presencia de grupos ácidos en el betún. A pH neutro, el valor absoluto del potencial zeta fue alto ($\zeta \cong -60 \text{ mV}$). Ello proporciona estabilidad electroestática.
- El potencial zeta (ζ) de las emulsiones varía en función del tiempo. Ello se ha atribuido a la desorción de las moléculas amfifílicas, en contacto con

el agua. Esta desorción se acelera con la temperatura, y se observó que el potencial zeta alcanza valores próximos a cero en 6.5 horas a 60°C , aumentando desde -60 mV hasta valores próximos a 0 mV , a temperaturas superiores a la temperatura ambiente. Este cambio del potencial zeta con el tiempo y con la temperatura podría deberse a la desorción de las moléculas anfifílicas presentes en el betún.

- Las cargas electrostáticas (negativas), situadas en la superficie de las gotas de betún, se pueden neutralizar con la adición de un tensioactivo catiónico, como el CTAB. Se determinó que era necesaria una concentración de 0.02 mM de CTAB para neutralizar dichas cargas. A partir de estos resultados se calculó la densidad de carga de las gotas de betún, de aproximadamente 0.29 C/m^2 , que corresponde a $1.8\text{ e}^-/\text{nm}^2$.
- Se calculó el pH y el potencial de superficie. El pH en la vecindad de la superficie es siempre menor al pH del medio y aumenta al aumentar la concentración de NaCl. Estos efectos son debidos a la presencia de grupos ácidos y a que los electrolitos producen un apantallamiento de las interacciones electrostáticas.

Preparación y caracterización de emulsiones concentradas y altamente concentradas

- Se prepararon emulsiones al 60% de betún y diferentes concentraciones de tensioactivos comerciales y se observó que el tamaño de gota disminuye al aumentar la concentración de tensioactivo.
- Se compararon emulsiones preparadas con betunes de diferente dureza y se comprobó que el betún de menor dureza proporcionó emulsiones con tamaño de gota menores. Esto indica que la emulsificación es más eficiente con betunes de menor dureza dado que proporcionan una viscosidad menor.

Preparación y caracterización de emulsiones altamente concentradas con tamaño de gota controlado

- El betún 150/180 A Nafténico posee mayor concentración de grupos polares en su composición que probablemente ayudan a estabilizar las emulsiones concentradas. En emulsiones altamente concentradas predomina la viscosidad de la fase dispersa, por ese motivo betunes de igual dureza proporcionan tamaños de gota similares.

- Se prepararon emulsiones al 60, 70 y 80 % (p/p) de betún 150/180 A Nafténico con CTAB. Se comprobó que el tamaño de gota disminuye con la relación S/O y con la concentración de tensioactivo y aumenta con la relación W/S, tal como era de esperar.
- Al aumentar la fracción de volumen de fase dispersa, el tamaño de gota disminuye. Ello podría ser debido a que el esfuerzo de cizalla es proporcional a la viscosidad ($\sigma = \eta\dot{\gamma}$), por lo tanto, al aumentar la viscosidad de la emulsión, manteniendo la velocidad de cizalla constante, el esfuerzo aumenta. Ello puede permitir la formación de gotas más pequeñas.
- El tamaño de gota experimental es muy superior al tamaño mínimo teórico. La emulsificación es muy ineficiente, sólo una pequeña fracción de tensioactivo se encuentra estabilizando las gotas. Probablemente, ello es debido a la alta viscosidad del betún, y por lo tanto, a la alta rigidez de las gotas.
- La variación de la viscosidad del betún en función de la temperatura sigue un comportamiento de Arrhenius. Se determinó un cambio de tendencia a 90 °C que corresponde al cambio de rigidez del betún, a temperaturas inferiores. Se atribuye a la aparición de interacciones entre los agregados de asfaltenos.
- Debido a la ineficacia en el proceso de emulsificación, y dado que la viscosidad del betún es muy superior a la viscosidad de la fase externa, se planteó aumentar la viscosidad de la fase externa añadiendo polímeros espesantes, quitosano y poliacrilamida. Se prepararon emulsiones al 60, 70 y 80 % (p/p) de betún 150/180 A Nafténico cuya fase acuosa contenía quitosano como espesante.
- El tamaño de gota entre las emulsiones preparadas con 2 y 3 % de quitosano proporcionaron tamaños de gota muy similares. Se estudiaron emulsiones con diferentes concentraciones de tensioactivo pero fijando la concentración de quitosano en la fase acuosa al 2 % y se observó que el tamaño de gota disminuye al aumentar la relación S/O y que el tamaño de gota disminuye al aumentar la fracción en peso de betún, como en emulsiones sin quitosano.
- El aumento de la relación W/S proporcionó un aumento del tamaño de gota, como en emulsiones sin quitosano. Sin embargo, en emulsiones con

quitosano este aumento sigue una única curva, probablemente es independiente de la concentración de betún en la emulsión.

- La incorporación de quitosano en el medio acuoso disminuyó significativamente el tamaño de gota. Sin embargo, sigue estando lejos del valor calculado teóricamente.
- Se prepararon emulsiones al 60 % de betún con presencia de poliacrilamida en la fase continua y se observó el mismo efecto que con el quitosano, el tamaño de gota disminuye con la presencia de polímero en la fase continua, aunque a concentraciones más altas de polímero se alcanza un valor de tamaño de gota prácticamente constante.

Caracterización de emulsiones preparadas a escala piloto

- Se determinó el tamaño de gota y la estabilidad de emulsiones preparadas a escala piloto con una mezcla de dos tensioactivos. Se observó que las emulsiones más estables fueron las que contenían mayor proporción de tensioactivo hidrófilo. Por lo tanto, la utilización de un tensioactivo con mayor hidrofília permite estabilizar mejor las emulsiones de betún.

Capítulo 6

Perspectivas futuras

El futuro tiene muchos nombres;
para los débiles es lo inalcanzable;
para los temerosos, lo desconocido;
para los valientes es la oportunidad

Víctor Hugo

El presente trabajo se ha centrado en la obtención de emulsiones bituminosas controlando el tamaño de gota. Para lograr este objetivo se ha caracterizado el betún mediante diferentes técnicas y se ha estudiado el comportamiento fásico de diferentes tensioactivos comerciales.

La obtención de tamaños de gota por debajo de la $1 \mu m$ implica un aumento de la viscosidad de la emulsión que debe tenerse en cuenta. Con la tecnología que se utiliza hoy en día en la elaboración de firmes, una emulsión bituminosa debe poseer una viscosidad igual o inferior a los $3000 mPa \cdot s$ para poder ser aplicada. El trabajo futuro que se propone consiste en el estudio de la obtención de emulsiones bituminosas de tamaño controlado, estabilidad mínima de una semana y viscosidades aplicables al firme. Para disminuir la viscosidad debería estudiarse la elaboración de emulsiones bituminosas bimodales con tamaños de gota con dos distribuciones, una distribución centrada alrededor de $0,5 \mu m$ y otra población centrada a $5 \mu m$. Los estudios realizados a partir de crudos obtenidos en Venezuela demuestran que la viscosidad disminuye al obtener emulsiones con dos distribuciones de gota [124].

Otra propuesta con respecto a la caracterización del betún consiste en el estudio del envejecimiento de éste y como poder evitarlo. La luz es uno de los factores más importantes en la degradación del betún dado que una vez aplicado en el firme, la capa superior se encuentra expuesta continuamente. Otro factor importante en la degradación del betún son los tratamientos térmicos, los cambios bruscos de temperatura. Este factor también es importante dado que el firme puede sufrir cambios de temperatura bruscos por los cambios climáticos, e incluso cambios provocados en pocas horas al pasar de las bajas temperaturas de la noche a las altas temperaturas del día. El tratamiento con plasma de capas

de betún sería una posibilidad para evitar dicho envejecimiento.

La aplicación de polvo de neumático en los firmes ha supuesto el reciclaje de miles de neumáticos viejos y la obtención de carreteras más silenciosas dado que el caucho del neumático viejo cumple el papel de amortiguador del ruido [198]. Otra propuesta posible sería la elaboración de emulsiones bituminosas por *pickering emulsion* siendo el polvo de neumático el sólido estabilizador de las gotas de emulsión. Podrían utilizarse fibras de tejido o incluso fibras de acero para obtener firmes que puedan repararse por inducción térmica. Como puede comprobarse en los estudios realizados por el profesor Erik Schlangen en la universidad de Delft [199–201], Holanda, donde también se estudian la encapsulación de emulsiones bituminosas para el rejuvenecimiento y reciclaje de carreteras [202].

Y por último, dado que se demostró que una fracción del betún es soluble en agua, sería interesante determinar mediante técnicas analíticas la cantidad de betún que es arrastrado por la lluvia y si contiene compuestos contaminantes.

Capítulo 7

Glosario

7.1. Abreviaturas

CHT Quitosano

CIESM Centro de Investigación Elpidio Sánchez Marcos

CM Molino Coloidal

CMC Concentración micelar crítica

CTAB Bromuro de cetiltrimetilamonio (bromuro de hexadeciltrimetilamonio)

DSC Calorimetría diferencial de barrido

FTIR Espectro de Infrarrojos por transformada de Fourier

HPH Homogenizador de alta presión

MF Microfluideizer

O Aceite

O/W Aceite en agua

O/W/O Emulsión múltiple de tipo aceite en agua en aceite

PAAM Poliacrilamida

- PIC** Método de Inversión de fase por composición
- PIT** Método de Inversión de fase por temperatura
- SAXS** Dispersión de rayos X a ángulo pequeño (*Small Angle X Ray Scattering*)
- SWAXS** Dispersión de rayos X a ángulo pequeño y grande (*Small and Wide Angle X Ray Scattering*)
- TDDM** Dispensador de discos dentados
- TGA** Termogravimetría
- W** Agua
- W/O** Agua en aceite
- W/O/W** Agua en aceite en agua
- W/S** Relación agua/tensioactivo
- WAXS** Dispersión de rayos X a ángulo grande (*Wide Angle X Ray Scattering*)

7.2. Símbolos en alfabeto latino

- A Área interfacial; área de una gota; constante de Hamaker
- A/T Relación en peso de aceite / tensioactivo
- a Área superficial de la cadena polar; distancia de repetición
- $a_b(H^+)$ Actividad de los protones presentes en la disolución
- a_s Área por moléculas
- $a_s(H^+)$ Actividad de los protones en la superficie de las partículas de betún
- B_{size} Ancho del pico a media altura en un espectro de WAXS
- C Concentración de electrolito; coeficiente de interacción del par partícula-partícula
- C_a *Capillary number*

- $C_{a_{cr}}$ *Critical capillary number* a partir del cual se produce la rotura de la gota
- Cb Concentración en el seno de la disolución (*bulk*)
- CL Fase de cristal líquido sin caracterizar
- Cs Concentración superficial
- D Diámetro de la tubería
- d Distancia entre planos o capas (también conocida como distancia de Bragg); diámetro de gota
- $d(0,9)$ Diámetro por debajo del cual se encuentra el 90 % del volumen del total de las partículas
- $d(0,1)$ Diámetro por debajo del cual se encuentra el 10 % del volumen del total de las partículas
- $d(0,5)$ Diámetro por debajo del cual se encuentra el 50 % del volumen del total de las partículas; mediana de la distribución
- d_1 Distancia de repetición a ángulo pequeño
- d_2 Distancia de repetición a ángulo grande
- $D(4,3)$ Diámetro medio de las partículas
- d_H Espesor de la capa de la parte hidrófila del tensioactivo en la partícula
- d_i Diámetro de la partícula i
- d_{max} Diámetro máximo de gota estable
- D_T Coeficiente de difusión
- e Carga del electrón
- F Fuerza total
- f Coeficiente friccional
- F_b Fuerza de flotación
- FC Fracción cristalina

$Fd3m$ Grupo espacial de tipo de celda diamante

f_v Fuerza friccional

F_w Fuerza de mojado

g Constante de gravedad

H Cristal líquido Hexagonal, distancia entre las superficies de dos partículas

H_I Cristal líquido hexagonal directo

H_{II} Cristal líquido hexagonal inverso

(h, k, l) Índices de Miller

I Cristal líquido cúbico Discontinuo; intensidad de rayos X

I_0 Intensidad de rayos X del haz incidente

$I(0)$ Intensidad inicial

$Ia3d$ Grupo espacial de tipo de celda cúbica giroide

$Im3m$ Grupo espacial de tipo de celda primitiva

$I(q)$ Intensidad de rayos X en función de q

I_s Haz difractado

k Constante de Boltzmann; constante de difracción en la ecuación de Scherrer

K_a Constante de disociación de los grupos de la superficie de las partículas de betún

L Diámetro de las partículas; longitud de la placa de platino del tensiómetro; longitud efectiva del husillo; líquido isótropo; fase micelar

l Longitud de la cadena polar

L_α Cristal líquido laminar

L_β Cristal líquido laminar fase gel

LT Tiempos largos (*Long Times*)

M Torque

m Masa de una esfera, número total de medidas

M_W Peso molecular del tensioactivo

N Número de Avogadro; velocidad rotacional expresada en rpm

n Velocidad rotacional del rotor; número entero, número de iones por unidad de volumen

N_A Número de Avogadro

N_s Cantidad total de grupos carbonilos que pueden conferir carga superficial a las partículas de betún

P Parámetro de empaquetamiento de Israelachvili

p Perímetro de la placa de platino del tensiómetro, presión de Young-Laplace

P_e Parámetro adimensional de Peclet

pH_s pH superficial

$Pn3m$ Estructura cristalográfica con celda cúbica de tipo diamante

q Módulo del vector de dispersión

R Constante de los gases ideales, distancia desde el centro de una partícula al centro de otra partícula

r Radio de una gota

R_b Radio del husillo del viscosímetro Brookfield

R_c Radio del cilindro en el viscosímetro Brookfield

R_e Número de Reynolds

R_{e_g} Número de Reynolds *Gap*

R_g Radio de giro

S Solubilidad de la fase dispersa

s Distancia entre el rotor y el estator (*gap*) en un homogenizador

- S_0 Superficie de todas las gotas de la emulsión; superficie que ocupan las partículas
- S Sólido
- span* Polidispersidad en el tamaño de partícula
- ST Tiempos cortos (*Short Times*)
- T Temperatura
- T_g Temperatura de transición vítrea
- T_I Concentración de tensioactivo adsorbido en la interfase betún/agua
- T_M Concentración de tensioactivo en forma monomérica
- T_{Total} Concentración total de tensioactivo en una emulsión
- V Cristal líquido Cúbico Bicontino, potencial de interacción de Van der Waals
- v Volumen de la cadena polar
- V_A Potencial de interacción atractivo
- v_i^0 Volumen molar del componente i
- V_I Cristal líquido cúbico directo
- V_{II} Cristal líquido cúbico inverso
- V_R Potencial de interacción repulsivo
- v_s Velocidad característica del fluido; velocidad de formación del cremado o sedimentación inversa
- V_T Volumen total
- W_{SL} Trabajo de adhesión
- x Distancia entre los átomos o moléculas; radio a partir del cual se calcula la velocidad de cizalla
- x_2 Fracción molar del soluto
- X_i Fracción de partículas que presenta el mismo diámetro
- y_0 Potencial reducido de superficie
- z Valencia del electrolito

7.3. Símbolos en alfabeto griego

α Fracción en peso de la cadena alquílica del tensioactivo; polarizabilidad de las moléculas

ΔG Energía libre de Gibbs

ΔH Entalpía de fusión de la fracción cristalina

$\Delta\rho$ Diferencia de densidades de dos medios

η Densidad del medio continuo, viscosidad plástica

η_c Viscosidad de la fase continua

η_d Viscosidad de la fase dispersa

ϵ Constante dieléctrica del medio

ϵ_0 Constante dieléctrica del vacío

ϵ_r Constante dieléctrica relativa

Γ_{sat} Exceso superficial de saturación

$\Gamma_{(t)}$ Exceso superficial de exceso

γ Tensión interfacial

$\dot{\gamma}$ Velocidad de cizalla

$\gamma_{aire/agua}$ Tensión superficial de un líquido

γ_L Tensión superficial del líquido

γ_{lv} Tensión interfacial líquido/vapor

γ^d Componente dispersiva de la tensión superficial

γ_L^d Componente dispersiva de la tensión superficial del líquido

γ_S^d Componente dispersiva de la tensión superficial del sólido

γ^p Componente polar de la tensión superficial

γ_L^p Componente polar de la tensión superficial del líquido

- γ_S^p Componente polar de la tensión superficial del sólido
- γ_S Tensión superficial total del sólido
- γ_{sl} Tensión interfacial sólido/líquido
- γ_{sv} Tensión interfacial sólido/vapor
- $\gamma(t)$ Variación con el tiempo de la tensión interfacial sólido/agua
- κ Parámetro de Debye-Hückel
- λ Longitud de onda; relación de viscosidades
- μ Momento dipolar; movilidad electroforética
- μ_1 Potencial químico de la fase dispersa
- μ_1^∞ Potencial químico estándar
- ω Velocidad angular del husillo en el viscosímetro Brookfield
- Φ_0 Fracción de fase dispersa
- Φ^{Debye} Energía potencial debida a las interacciones de Debye
- $\Phi^{ion-dip-perm}$ Energía potencial debida a interacciones ión-dipolo permanente
- $\Phi^{ion-dip-ind}$ Energía potencial debida a interacciones ión-dipolo inducido
- Φ^{Keeson} Energía potencial debida a las interacciones de Keeson
- Φ^{London} Energía potencial debida a las interacciones de London
- ψ_0 Potencial de superficie
- ρ Densidad
- ρ_0 Densidad del aceite
- ρ_c Densidad de la cadena alquílica
- ρ_i Número de átomos por unidad de volumen de dos partículas que interactúan
- σ Esfuerzo de cizalla o esfuerzo cortante

σ_0 Densidad de carga superficial, límite de fluencia o esfuerzo umbral

σ_d Densidad de carga en la doble capa eléctrica

τ Variable de integración

τ_c Tensión cohesiva

τ_d Tensión disruptiva

θ Ángulo que forman el vector momento dipolar y la fuerza; ángulo de dispersión; ángulo de difracción

ζ Potencial zeta

Apéndice A

FTIR de betún y de la capa de betún formada sobre diyodometano

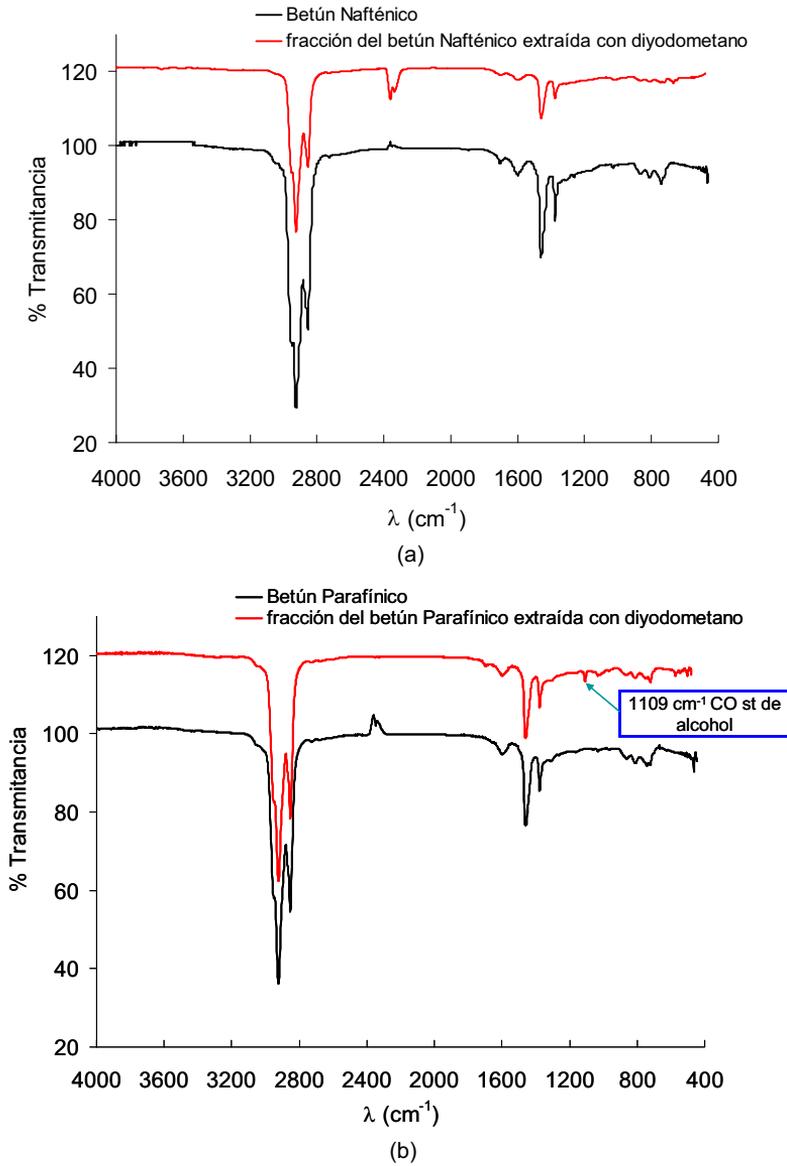


Figura A.1: Comparación de espectros de FTIR del betún 150/180 A Nafténico (a) y el betún 150/180 B Parafínico (b) y la película de betún depositada sobre diyodometano

Apéndice B

Viscosidad de emulsiones con quitosano

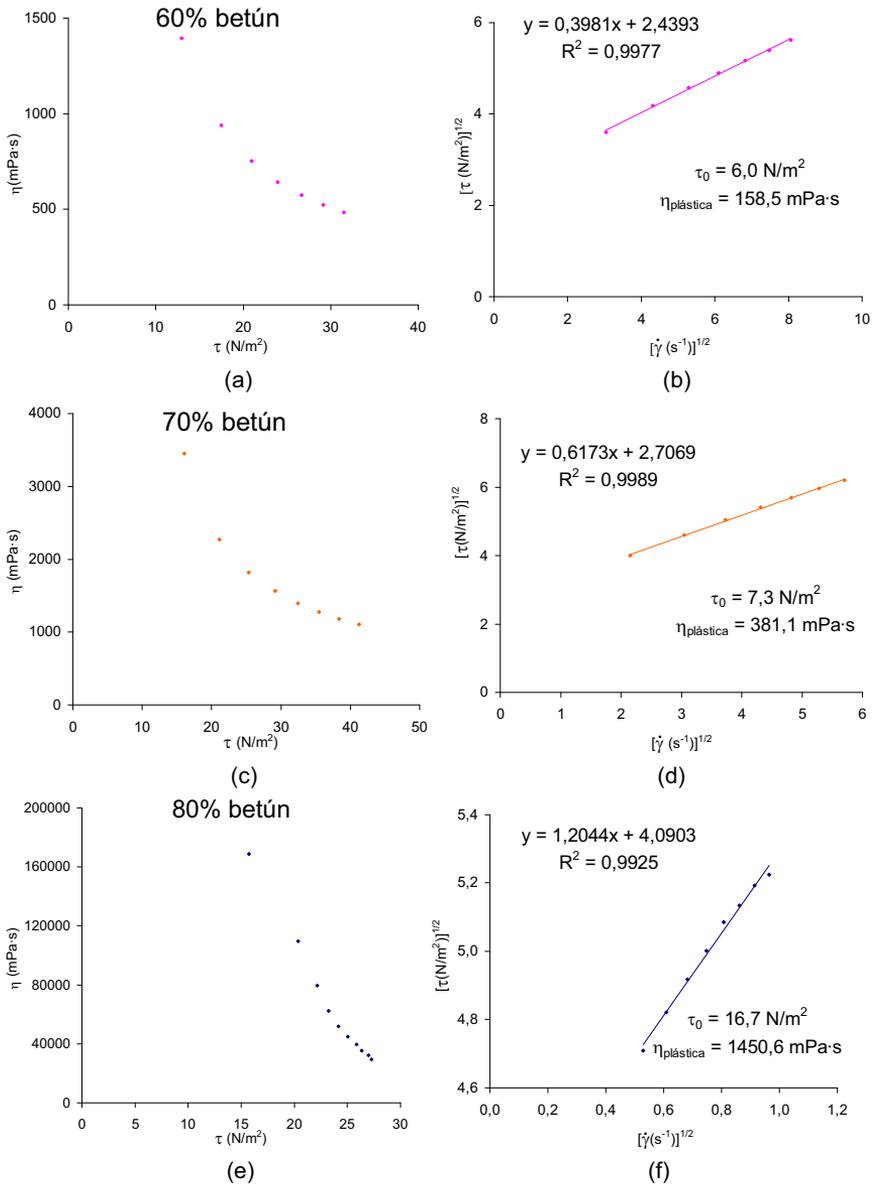


Figura B.1: Viscosidad en función de la cizalla y ajuste de Casson en emulsiones al 60 % (a, b), 70 % (c, d) y 80 % (e, f) para la relación S/O de 0.01

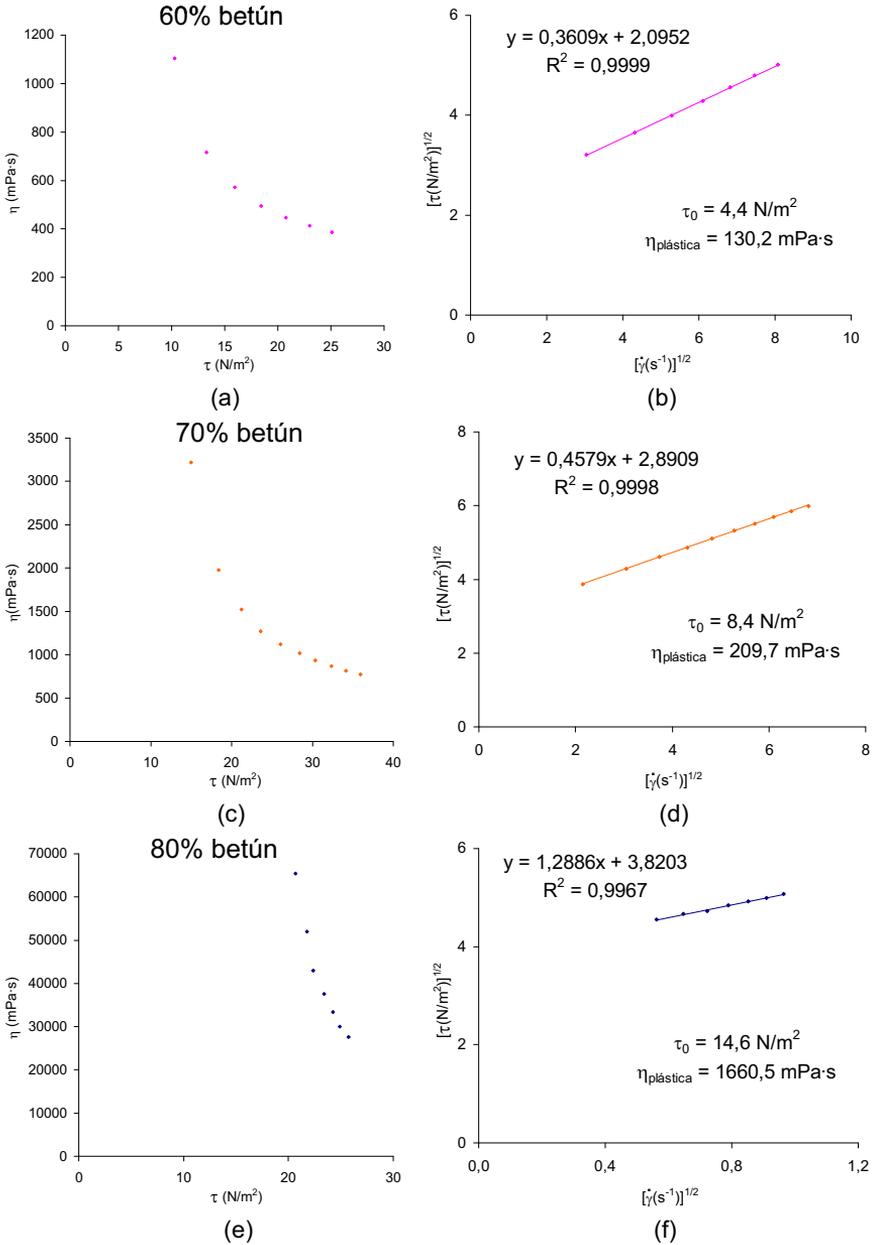


Figura B.2: Viscosidad en función de la cizalla y ajuste de Casson en emulsiones al 60 % (a, b), 70 % (c, d) y 80 % (e, f) para la relación S/O de 0.02

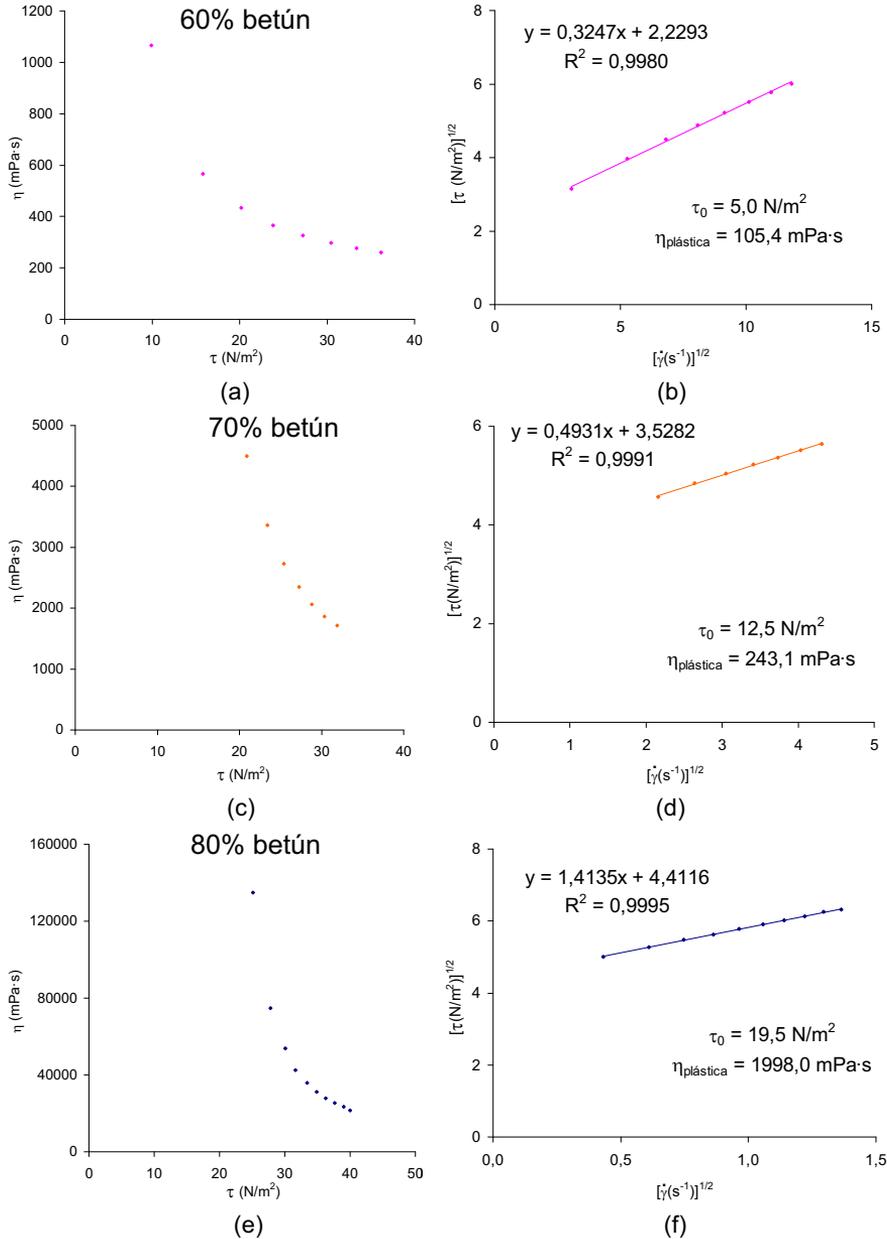


Figura B.3: Viscosidad en función de la cizalla y ajuste de Casson en emulsiones al 60 % (a, b), 70 % (c, d) y 80 % (e, f) para la relación S/O de 0.04

Apéndice C

Publicaciones

M. Martínez-Rodríguez, J.M. Vilasau, C. Solans, F. Valor, J. Esquena, Phase behaviour study of water/surfactant systems and their applications to bitumen emulsions, Proceeding para el VIII. Reunión del Grupo Especializado de Coloides e Interfases (GECI) 2010

M. Martínez-Rodríguez, C. Solans-Marsà, F. Valor-Hernández, J. López-González, E. Tomas-Fortun, **J. Esquena-Moret**, Preparation and Characterization of highly concentrated bitumen emulsions with small droplet size, Proceeding para el World Congress on Emulsion 2010

M. Martínez-Rodríguez, J. Vilasau-Sarobe, C. Solans, F. Valor-Hernández, J. López-González, E. Tomás-Fortún, J. Esquena-Moret, Preparation and Characterization of highly concentrated bitumen emulsion with controlled droplet size, Proceeding para el CED41, 2011

PHASE BEHAVIOUR STUDY OF WATER/SURFACTANT SYSTEMS AND THEIR APPLICATIONS TO BITUMEN EMULSIONS

M. Martínez-Rodríguez^(a,), J.M. Vilasau^(a), C. Solans^(a), F. Valor^(b), J. Esquena^(a)*

^(a) *Instituto de Química Avanzada de Cataluña (IQAC),*

Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), Barcelona, Spain,

^(b) *Centro de Investigación Elpidio Sánchez Marcos (CIESM), Madrid, Spain*

maria.martinez@iqac.csic.es

INTRODUCTION

Bitumen produced in petroleum refining is a very complex system owing to its heterogeneous nature, consisting in asphaltenes and saturated and aromatic hydrocarbons [1-3]. One of the bitumen applications is for the road construction due to its low water permeability, pronounced adhesion and good cohesive properties [1,4]. Bitumen can be fractionated into saturates, aromatics, resins and asphaltenes. The heteroatoms that give polar properties to the bitumens are mainly in the asphaltene and resin fractions.

The use of bitumen emulsions for road construction allows working at ambient temperature, avoiding complex and energy-expensive procedures [5]. The main aim of the present works is to study the use of different commercial surfactants in order to obtain more stable bitumen emulsions. Droplet size is an important parameter in emulsion stability, since sedimentation and coalescence are related to this parameter. Emulsions, with small droplets can be prepared by increasing the surfactant/bitumen ratio. Moreover, stability can be improved by increasing repulsion between droplets, by adsorption of surfactant molecules at the bitumen-water interface [8]. In order to select the most appropriate surfactant, it is important to know its phase behaviour.

In the present work, the phase behaviour of several cationic surfactants in aqueous solutions was studied by means of phase diagram determinations. Bitumen emulsions were prepared with surfactants selected from the phase behaviour studies. The effect of surfactant concentration on emulsions properties was determined .

MATERIALS AND METHODS

Materials

The surfactants were Redicote E-4875 (Produced by Akzo Nobel), Redicote EM-44 (Akzo Nobel), Telcodinac Teide S (supplied by Elsamex) and Redicote E-11 HF (Akzo Nobel). *Water was purified using a Milli Q system. Bitumen, with a penetration degree of 80/100, was supplied by CIESM.*

Methods

Phase Behaviour

The water/surfactant phase diagrams were determined up to 30 % (w/w)surfactant concentration in the temperature range from 25 °C to 90 °C. The pH was adjusted to

2.5 by adding HCl. The different phases were characterized by optical microscopy and Small-Wide Angle X-Ray Scattering (SWAXS).

Optical Microscopy

Samples were observed with a Reichert 2 microscope, supplied by Leica (Germany), equipped with video camera, polarizer, and interference contrast prism. The temperature (70°C) was controlled using a hot stage Mettler-Toledo (Columbus, OH, USA) FP28HT. Images were processed using the IM500 software supplied by Leica.

Small-Wide Angle X-Ray Scattering (SWAXS)

The instrument was a Hecus X-ray Systems GMBH Graz, which is equipped with a generator Siemens Kristalloflex 760 (K-760) and point focalization. The radiation was emitted from a Cu anode ($\lambda = 0.154$ nm). The temperature of the cell was controlled by means of a Anton Paar Peltier (25 °C – 300 °C). The viscous samples were placed in cells of kallebrat film (Kalle Austria GmbH). Less viscous were placed in glass capillaries of 1 mm diameter and 0.01 mm wall thicknesses.

Differential scanning calorimetry (D.S.C.)

Measurements were performed with a Mettler-Toledo 821 with Nitrogen atmosphere and calibrated using indium and Zinc standard. Samples from 9 to 12 mg of weight were weighed in capsules of aluminium. Preliminary experiments were carried out to find the most appropriate conditions to allow a proper relax of the structure. The following cooling-heating cycle was selected: a) Initial heating up to 100°C, at 15°C/min; b) 100°C during 10 minutes; c) cooling down to -150°C at 1°C/min; and d) final heating to 200°C, at 15°C/min. From the enthalpy of crystallization (first order transition) the crystalline fraction of the bitumen was determined, assuming that the melting enthalpy is the same than for hydrocarbons, 180J/g [6,7].

$$FC = \frac{\Delta H}{180} \times 100$$

ΔH = Enthalpy of crystallization

FC = Percentage of crystalline fraction in the sample

The glass transition temperature (T_g) was as taken as the inflexion point in the DSC plot, since it is a second order transition.

Thermogravimetric analysis (T.G.A.)

The samples of approximately 5 mg were weighed in capsules of aluminium. Temperature was increased from 25°C to 550°C at 10°C/min. The termobalance was the TG/50 instrument from Mettler Toledo.

Preparation of bitumen emulsions

The bitumen oil-in-water emulsions were prepared using Ultra Turrax agitation at 11400 r.p.m for 5 minutes, by adding the aqueous phase to the oil phase. The aqueous phase was acidified with hydrochloric acid (37 wt%, Merck), until pH 2.5 was reached. The bitumen phase was heated at 140°C.

Characterization by laser diffraction

A Mastersizer 2000, from Malvern Instruments, was used. The dispersion unit was filled with a solution of CTAB (of purity 99 % given by SIGMA) with a concentration $1.2 \times 10^{-3} \text{ M}$, and it was stirred at 2100 rpm. The addition of the emulsion in the dispersion unit was carried out in two steps, to avoid aggregation of droplets. First, a small portion of emulsion was diluted in 10 mL of CTAB solution, and afterwards approximately 2 mL of this solution were added to dispersion unit ($\approx 125 \text{ mL}$). The average size of the particles, D [4,3], was calculated as $\Sigma d^4 / \Sigma d^3$.

Electrokinetic properties of the bitumen and the bitumen emulsions

The electrophoretic mobility of the dispersions was measured with a Zetasizer NanoZS, from Malvern Instruments. It uses a He-Ne laser of 633 nm wavelength. The mobility of the particles in an electrical field (μ) was measured by means of laser doppler electrophoresis.

The zeta potential was estimated as the approximate value calculated from the Smoluchowsky's equation.

$$\mu = \frac{\zeta \cdot \epsilon_r \cdot \epsilon_0}{\eta}$$

Where, ζ : Zeta Potential, ϵ_r : Electrical permittivity of the liquid, ϵ_0 : Electrical permittivity of the vacuum, η : Viscosity

RESULTS AND DISCUSSION

Prior to phase behaviour studies, characterization of the bitumen to be used in the preparation of emulsions was carried out. Preliminary experiments showed that a softer bitumen (designated as 80/100) allowed to obtain emulsions with smaller size and higher stability. Therefore, this bitumen was characterized more in detail.

Thermal properties of the 80/100 bitumen.

The analysis of the DSC thermogram indicated that this bitumen presents a temperature of glass transition (T_g) of -25.6°C and a crystalline fraction very low, of approximately 2.5% (Figure 1).

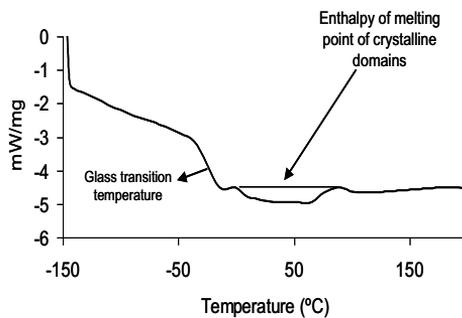


Figure 1. D.S.C. of the 80/100 bitumen.

The Thermogravimetric analysis (T.G.A.) indicated the 80/100 bitumen does not have a detectable percentage of volatile compounds. The temperature of decomposition is between 415 and 430°C.

The crystalline structure of the bitumen was studied by X-ray scattering. (Figure 2-3). The presence of diffraction peaks at wide angle confirmed the existence of such crystalline phase (Fig. 2). However, its structure could not be determined, since the peaks were not intense. Moreover, the spectra at low angle did not show any peak (Fig. 3).

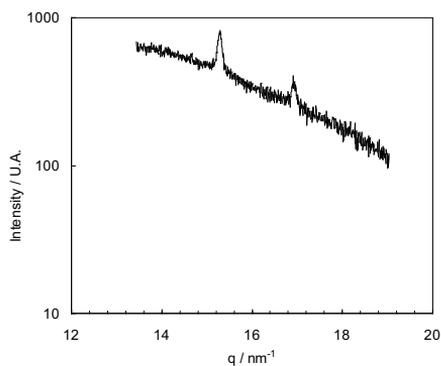


Figure 2. SAXS spectra of the 80/100 bitumen at room temperature.

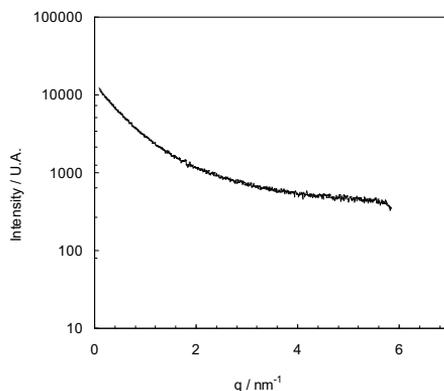


Figure 3. WAXS spectra of the 80/100 bitumen at room temperature.

Phase behavior of water/surfactant pseudobinary systems

Surfactant Redicote E-4875

The phase behaviour of the system composed by water/Redicote E-4875 was studied up to a concentration of 30%. Two regions can be observed in the phase diagram: an isotropic liquid phase (L) at low temperature and a two-phase region at high temperature (L+S), where the liquid phase (L) coexist with a solid precipitate (S) (Figure 4). It should be pointed out that this is not the common behaviour for ionic surfactants. The X-ray scattering spectra, of the solid phase, did not show any diffraction peak and therefore this precipitate is an amorphous solid. This was confirmed by the absence of birefringency, as observed by optical microscopy under polarized light. Consequently, the origin of the solid phase remains unclear, and could be produced by a chemical reaction. More investigations will be carried out in the future, to understand its formation.

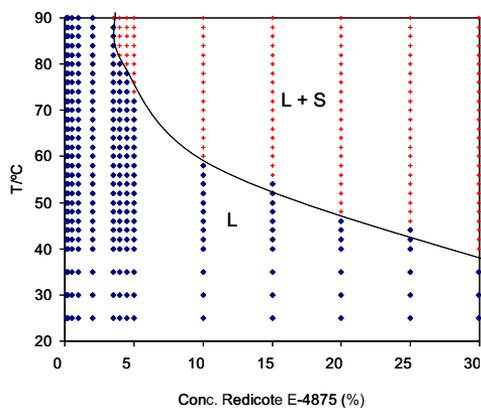


Figure 4. Binary phase diagram, as a function of concentration of Redicote E-4875 and temperature. L: isotropic liquid; S: Amorphous solid.

Surfactant Redicote EM-44

The binary phase diagram of the water/Redicote EM-44 system was studied up to a concentration of 25 wt%. Two regions are observed: an isotropic liquid phase at low temperature and a two-phase region at high temperature, in which the liquid phase coexists in equilibrium with a liquid crystalline phase. The liquid crystal appears at 60°C, for 10wt% surfactant. The structure of the liquid crystal was characterized by X-rays (SAXS) at 70°C. In the spectrum the peaks followed a sequence of 1:2 (Fig. 5), indicating that its structure corresponds to a lamellar liquid crystal.

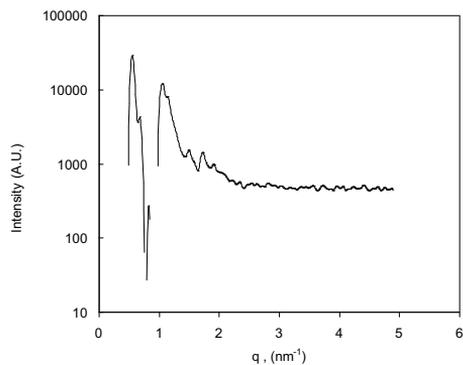


Figure 5. SAXS at 25wt% of Redicote EM-44, at 70°C

It is interesting to note that generally, the liquid crystalline phase appears at lower temperatures than the isotropic phase, which is not the case in our system. The emulsifier is a commercial sample, which contains many different components that possess a complex behaviour.

Surfactant Telcodinac Teide S

The phase behaviour of the pseudobinary water/Telcodinac Teide S system was studied up to a 30 wt% concentration. Two regions were distinguished: At low temperatures, an isotropic liquid phase was observed. However, at high temperatures, a two-phase region was observed, in which a solid phase, with no birefringence, coexisted with the liquid phase (Figure 6). As mentioned before, this phase behaviour is unusual in ionic surfactant systems, and could be attributed to some chemical reactions being produced in the system.

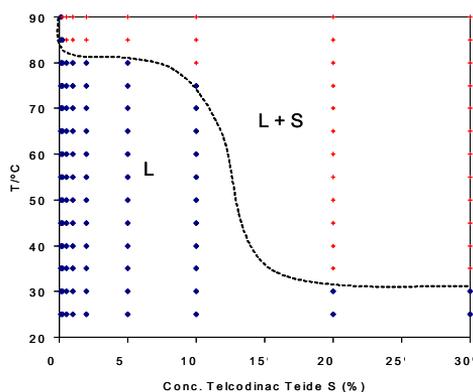


Figure 6. Binary phase diagram of the system water / Telcodinac Teide S. L.: Isotropic liquid; S : Solid cristalline

The spectra of X-rays at Wide Angle, indicated that the solid phase, S, shows to sharp peaks, which cannot be associated with a gel phase (Fig. 7). Therefore, it can be concluded that this solid phase is a crystalline solid. Moreover, no peak appears in the Small Angle X-ray spectra (SAXS). The origin of this phase also requires further investigations.

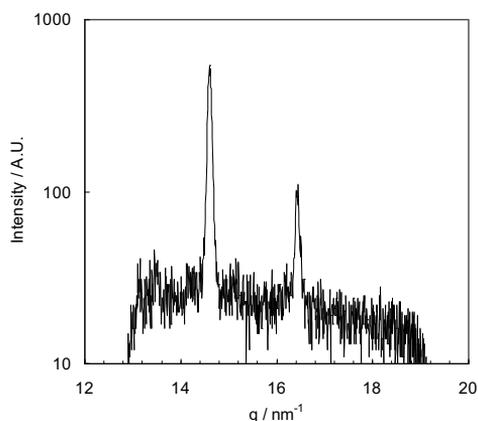


Figure 7. WAXS of the solid, which precipitated at 30 wt% of Telcodinac Teide S, at 70°C

Surfactant Redicote E-11 HF

The phase behaviour of the pseudobinary water/Redicote E-11 HF system was also studied up to a concentration of 30 wt%. the temperature ranged from 25 to 90°C. In all the range, the system only showed an isotropic liquid phase.

After studying the phase behaviour of the surfactants, Redicote E-4875, Redicote EM-44 and Redicote E-11 HF were selected for the preparation of the emulsions, because they form isotropic solutions up to relatively high temperature.

Preparation and characterization of emulsions

The bitumen is very viscous and emulsification at 90°C was required. Moreover, the bitumen required heating a 140°C, where the viscosity was low enough to be introduced in the system. Consequently, the temperature of the aqueous solution had to be determined.

This temperature was calculated theoretically from the energy balance, assuming an adiabatic system (thermally isolated)[5], applying the following equation:

$$(T_b - T_e) \cdot SH_b \cdot b = (T_e - T_w) \cdot SH_w \cdot w$$

Where: T_b = Temperature of the bitumen (°C) , T_w = Temperature of the water (°C) , T_e = Temperature of the emulsion (°C) , b = content in bitumen (%) , w = content in water (%) , SH_b =Specific heat of the bitumen (1.9kJ/kg K) , SH_w =Specific heat of water (4.2kJ/kg K)

From this equation, the temperature of 65°C was calculated for the aqueous solution. Therefore, in a preliminary experiment, an emulsion was prepared with mixing the bitumen at 140°C and the aqueous surfactant solution at 65°C. As predicted by equation [5], a final temperature close to 90°C was achieved. Consequently, all emulsions were prepared using the above temperatures.

The droplet size of the emulsions was studied as a function of surfactant concentration, in order to know its affect on droplet size. Figure 8 shows the results for Redicote E-4875 and Redicote E-11 HF. The droplet sizes first decrease with increasing surfactant / bitumen ratio, as expected. However, the surfactant Redicote E-11 HF produced a further increase in droplet size at higher concentrations. Redicote EM-44 led to similar results as those of E-11 HF.

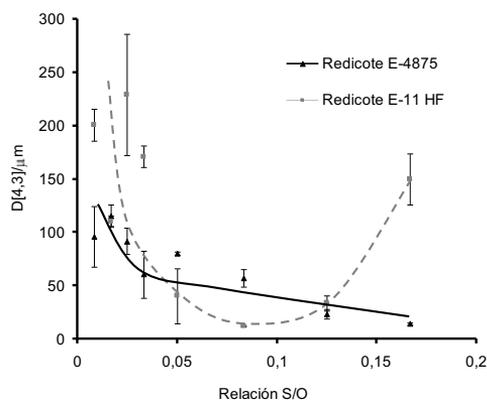


Figure 8. Emulsion droplet size as a function of the Surfactant/oil ratio with bitumen 80/100 and the surfactants Redicote E-4875 and Redicote E-11 HF.

The minimum droplet size was obtained for Redicote E-11 HF at 5 wt%, which corresponds to a surfactant/bitumen ratio of 0,08. Images, obtained by optical microscopy, of this emulsion, are shown in Figure 9.



(a) (b)

Figure 9. Example of a bitumen emulsion Redicote E-11 HF / bitumen ratio of 0,08, with 60% bitumen observed by optical microscopy. (a) Low magnification; (b) High magnification.

Electrokinetic properties of the bitumen and the bitumen emulsions

The zeta potential of an emulsion with 5% of Redicote E-11 HF is 66 ± 4 mV and 70 ± 2 mV for the surfactant Redicote EM-44. These zeta potential values are rather high and it indicated that the mechanism of stabilization is mainly electrostatic. The

positive charges, which stabilize the emulsion, could arise from various origins: A) surfactant adsorption and B) the chemical nature of the bitumen.

In order to understand the contribution of each factor, bitumen emulsions were prepared without any added surfactant, but keeping the pH constant at 2.5. Visual observations showed that the stability of droplets, in the absence of added surfactant, was quite low. However, some droplets remained stable, and the zeta potential of this fraction was determined. The positive zeta potential of 70 ± 1 mV was calculated, which is a value very similar to that of emulsions with added surfactant.

This result indicates that the droplets are already heavily charged in the absence of surfactant, and already have some electrostatic stabilization. In order to understand this behaviour, the chemical nature of bitumen has to be considered. As mentioned above, bitumen is a complex mixture of asphaltenes, resins and paraffins, which contain amino groups, that become protonated at low pH [2,3]. Consequently, bitumen contains components that produce positive surface charges, and become natural surfactants for the bitumen droplets. Probably, the bitumen contains a high resin/asphaltene ratio, which could facilitate the migration of the natural surfactants of the bitumen at water interface [2,3].

CONCLUSIONS

Phase behaviour of water/surfactant systems allowed to select surfactants for the preparation of bitumen emulsions. Redicote E-4875, Redicote EM-44 and Redicote E-11 HF were chosen because they form isotropic solutions up to relatively high temperature. Small droplet sizes were obtained at a surfactant / bitumen ratio of 0.08. The zeta potential determinations indicated that the mechanism of stabilization is mainly electrostatic, and that destabilization mainly takes place by sedimentation. Some positive charges are attributed to the chemical nature of the bitumen.

Acknowledgments The authors greatly appreciate the financial support from CDTI (CENIT 2007 – 1014 project) and from Ministerio de Ciencia e Innovación (CTQ 2008-06892-C03-01 grant).

REFERENCES

1. Hsienjen Lian, Jiunn-Ren Lin and Teh Fu Yen, *Fuel*, 73, 1994, 423
2. M. Salou, B. Siffert, A. Jada, *Colloid and Surface A*, 142, 1998, 9
3. M. Salou, B. Siffert, A. Jada, *Fuel*, 77, 1998, 339
4. Jiunn-Ren Lin, Hsienjen Lin, M. Sadeghi and Teh Fu Yen, *Fuel*, 70, 1991, 1439
5. Redelius P., Walter J., Bitumen Emulsion, Ed. Johan Sjöblom, *Emulsions and emulsions stability*, CRC Taylor And Francis, 2n edition, 132, 2006, 383
6. P. Chambrion, R. Bertau and P. Ehrburger, Characterization of bitumen by differential scanning calorimetry, *Fuel*, 1996, 75, 144-148
7. J.M. Jiménez – Mateos, L. C. Quintero and C. Rial, Characterization of petroleum bitumens and their fractions by thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry, *Fuel*, 1996, 75, 1691-1700
8. A. Jada, C. Florentin, S. Mariotti, Study of the electrical properties of cationic bitumen emulsions by microelectrophoresis, *Advances in colloid and interface science*, 2004, 108-109, 127-132

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF HIGHLY CONCENTRATED BITUMEN EMULSIONS WITH SMALL DROPLET SIZE

M. Martínez-Rodríguez(1), C. Solans-Marsà(1), F. Valor-Hernández(2), J. López-González(2), E. Tomás-Fortún(2), J. Esquena-Moret(1)

(1) Institut de Química Avançada de Catalunya (IQAC)
Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)
Jordi Girona, 18-26, 08034 Barcelona

(2) Centro de Investigación Elpidio Sánchez Marcos (CIESM)
San Severo, 18, 28042 Madrid

ABSTRACT

The use of bitumen O/W emulsions with high concentration of bitumen is a subject of great technological interest. In the present work, the preparation of highly concentrated bitumen-in-water emulsions was studied. These emulsions possess volume fractions of the dispersed phase higher than 0.74, with a foam-like structure of deformed and/or polydispersed droplets, separated each other by a thin film of continuous phase. Highly concentrated bitumen-in-water emulsions, stabilized with a cationic surfactant, were obtained with ultra-turrax agitation at 90°C. These highly concentrated emulsions were stable, with slow creaming and coalescence. The droplet size greatly decreased with increasing surfactant/water and surfactant/bitumen ratios, and highly concentrated emulsions, with small submicron droplets, were obtained at 90% bitumen. The possible mechanisms that control droplet size are discussed.

1. INTRODUCTION

Bitumen produced in petroleum refining is a very complex system owing to its heterogeneous nature, consisting in a mixture of saturated and aromatic hydrocarbons, resins and asphaltenes [1-3]. The heteroatoms, mainly present in the asphaltene and resin fractions, provide polar properties to the bitumens. This complex composition generally results in a structure composed of segregated crystalline and amorphous domains [4,5], with a very high viscosity.

The main application of bitumen is in road construction due to its low water permeability, pronounced adhesion and good permeability cohesive properties [1-3, 6]. The use of bitumen-in-water emulsions, in road pavement, allows working at ambient temperature, avoiding complex and energy-expensive procedures [7]. However, the presence of water in the formulation, which is slowly removed by evaporation, often does not allow road opening in a relatively short time. This problem can be avoided by the use of bitumen highly concentrated emulsions, which allows pavement application at low temperature and the small fraction of water can allow opening the road to traffic in a shorter time.

Highly concentrated emulsions are an interesting class of emulsions characterized by an internal phase volume fraction exceeding 0.74, the critical value of the most compact arrangement of uniform, undistorted spherical droplets [8-10]. Consequently, their structure consists of deformed (polyhedral) and/or polydisperse droplets separated by a thin film of continuous phase, a structure resembling gas-liquid foams [8-11].

However, due to the high viscosity of bitumen and its complex nanostructure, the formation of

oil-in-water highly concentrated bitumen emulsions is not an easy task, and their properties are not completely understood yet. In this context, the main aim of the present work is to study the preparation of stable bitumen-in-water highly concentrated emulsions.

2. EXPERIMENTAL

2.2. Materials

The surfactants used here were of the cationic type. Bitumen, with a penetration degree of 80/100, was supplied by CIESM (Madrid, Spain). Water was purified using a Milli Q system.

2.3. Methods

Phase Behaviour

The water/surfactant pseudobinary phase diagrams of several cationic surfactants were studied up to 30 % (w/w) surfactant concentration in the temperature range from 25 °C to 90 °C. The different phases were characterized by optical microscopy and Small-Wide Angle X-Ray Scattering (SWAXS).

Optical Microscopy

Emulsion samples were observed with a Leica Reichert 2 microscope (Germany), equipped with video camera, polarizer, and interference contrast prism. The temperature (70°C) was controlled using a hot stage Mettler-Toledo (Columbus, OH, USA) FP28HT. Images were processed using the IM500 software supplied by Leica.

(Small-Wide Angle X-Ray Scattering) SWAXS

The instrument was a Hecus X-ray Systems GmbH (Graz, Austria), which is equipped with point focalization. The radiation was emitted from a Cu anode (wavelength = 0.154 nm). Viscous samples were placed in cells of kallebrat film (Kalle Austria GmbH). Less viscous samples were introduced in glass capillaries of 1 mm diameter and 0.01 mm wall thicknesses.

Differential scanning calorimetry (D.S.C.)

Measurements were performed with a Mettler-Toledo 821 with Nitrogen atmosphere and calibrated using indium and Zinc standards. Samples from 9 to 12 mg of weight were weighed in capsules of aluminium. Preliminary experiments were carried out to find the most appropriate conditions to allow a proper relaxation of the structure. The following cooling-heating cycle was selected: a) Initial heating up to 100°C, at 15°C/min; b) 100°C during 10 minutes; c) cooling down to -150°C at 1°C/min; and d) final heating to 200°C, at 15°C/min. From the enthalpy of crystallization (first order transition) the crystalline fraction of the bitumen was determined, assuming that the melting enthalpy is the same than for hydrocarbons, 180 J/g [6,7].

$$\text{Eq. 1} \quad \text{FC} = (\Delta H/180) * 100$$

Where ΔH is the enthalpy of crystallization and FC is the percentage of crystalline fraction in the sample

The glass transition temperature (T_g) was as taken as the inflexion point in the DSC plot, since it is a second order transition.

Thermogravimetric analysis (T.G.A.)

Approximately 5 mg were weighed in aluminium capsules. Temperature was increased from 25°C to 550°C at 10°C/min. The termobalance was a TG/50 instrument from Mettler Toledo.

Preparation of bitumen emulsions

The bitumen oil-in-water emulsions were prepared using Ultra Turrax agitation in a thermostated vessel, by step-wise addition of the bitumen. The aqueous phase was acidified with hydrochloric acid (37 wt%, Merck), up to pH 2.5.

Characterization by laser diffraction

A Mastersizer 2000, from Malvern Instruments, was used. The dispersion unit was filled with a solution of CTAB (of purity 99 % given by SIGMA) with a concentration $1.2 \times 10^{-3} M$, and it was stirred at 2100 rpm. The addition of the emulsion in the dispersion unit was carried out in two steps, to avoid aggregation of droplets. First, a small portion of emulsion was diluted in 10 mL of CTAB solution, and afterwards approximately 2 mL of this solution were added to dispersion unit (≈ 125 mL). The average size of the particles, $D(4,3)$, was calculated as $\Sigma d^4 / \Sigma d^3$.

Electrokinetic properties of the bitumen and the bitumen emulsions

The electrophoretic mobility of the dispersions was measured with a Zetasizer NanoZS, from Malvern Instruments. It uses a He-Ne laser of 633 nm wavelength. The electrophoretic mobility of the particles in an electrical field was measured by means of laser doppler electrophoresis. The zeta potential was calculated from the mobility, using Smoluchowsky's approximation.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Selection and characterization of bitumen

Prior to phase behaviour studies and experiments of formation of highly concentrated emulsions, characterization of bitumen and selection of the most appropriate type was carried out. Preliminary experiments showed that a softer bitumen (designated as 80/100) allowed to obtain diluted O/W emulsions with smaller size and higher stability. Therefore, this bitumen was characterized more in detail.

The nanostructure of the bitumen was studied by X-ray scattering. The spectra at low angle did not show any peak, indicating a mainly amorphous structure. However, the presence of diffraction peaks at wide angle confirmed the existence of a segregated crystalline phase. However, the peaks were not intense, indicating that the crystalline domains are present only in a small fraction.

The fraction of the crystalline domains was determined by DSC thermograms. It confirmed that the bitumen was mainly amorphous, with a low crystalline fraction, of only around 2.5%. DSC also showed that this bitumen presented a low temperature of glass transition (T_g) of $-25.6^\circ C$. In addition, thermogravimetric analysis (TGA.) showed that this 80/100 bitumen did not have a detectable percentage of volatile compounds, and that the temperature of decomposition was between 415 and $430^\circ C$.

3.2. Preparation of bitumen-in-water emulsions

Emulsion Formation

Due to the high viscosity of bitumen, emulsification at $90^\circ C$ was required. Moreover, the bitumen required heating a $140^\circ C$, where the viscosity was low enough to be introduced in the system. Consequently, the temperature of the aqueous solution had to be determined.

This temperature was calculated theoretically from the thermal energy balance, assuming an adiabatic system (thermally isolated), applying the following equation [7]:

$$\text{Eq.2} \quad (T_b - T_e) * S_b * b = (T_e - T_w) * S_w * W$$

Where T_b is the temperature of bitumen ($^{\circ}\text{C}$), T_w is the temperature of water ($^{\circ}\text{C}$), T_e is the emulsion temperature ($^{\circ}\text{C}$), b is the content in bitumen (%), w is the content in water (%), S_b is the specific heat of bitumen (1.9 kJ/kg K), and S_w is the specific heat of water (4.2 kJ/kg K).

From this equation, the temperature of 65°C was calculated for the aqueous solution. Therefore, in a preliminary experiment, an emulsion was prepared with mixing the bitumen at 140°C and the aqueous surfactant solution at 65°C . As predicted by equation [5], a final temperature close to 90°C was achieved. Consequently, Equation 2 was used to better control the temperature during emulsification.

The influence of the volume fraction of the dispersed phase was studied. Emulsions at different bitumen fraction were prepared by addition of bitumen to pseudobinary mixtures of surfactant and water. Figure 1 shows the images of the emulsions, as observed by optical microscopy.

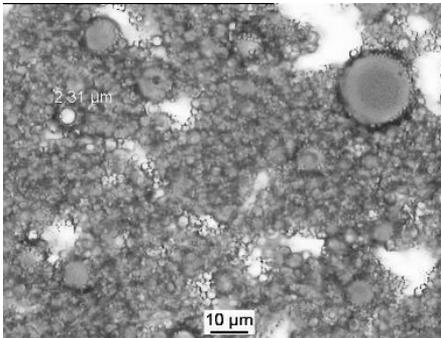


Fig. 1a. 60wt% bitumen.

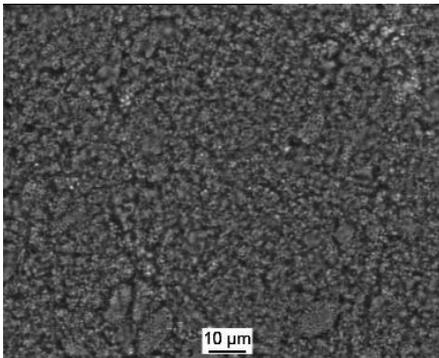


Fig. 1b. 70wt% bitumen.

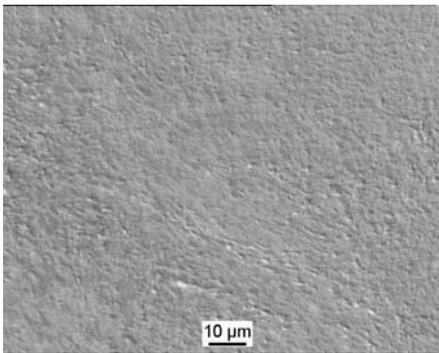


Fig. 1c. 80wt% bitumen.

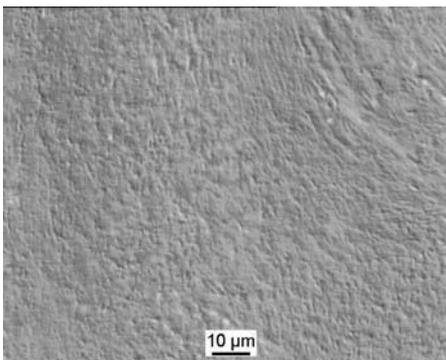


Fig. 1d. 90wt% bitumen.

Fig.1. Images obtained by optical microscopy of O/W Bitumen emulsions, as a function of bitumen weight fraction. a) 60wt% bitumen concentration, b) 70wt% bitumen, c) 80wt% bitumen and d) 90wt% bitumen.

The images showed that droplet size decreased as a function of bitumen volume fraction.

3.3. Characterization of bitumen emulsions

Droplet size could not be determined by laser diffraction, because bitumen droplets tend to remain aggregated after dilution. Therefore average droplet size and polydispersity were calculated from the microscopy images, by sizing individual droplets and statistical analysis. The results are shown in Figure 2.

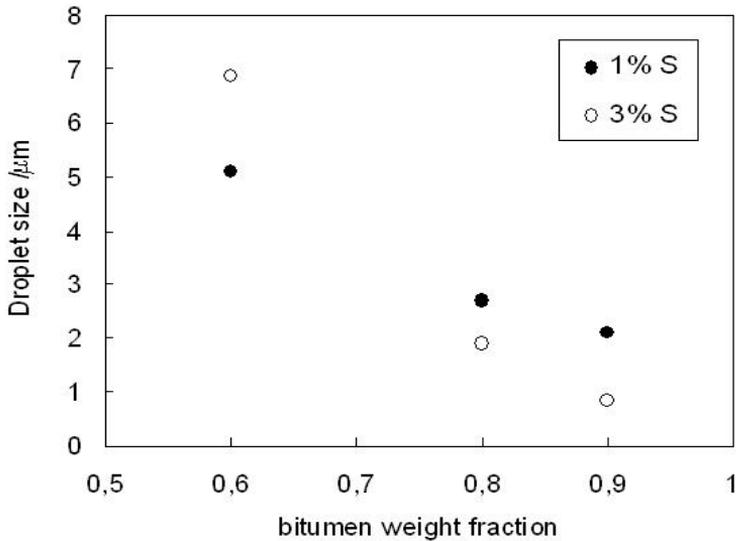


Fig. 2. Droplet size of O/W bitumen emulsions, obtained at 1wt% and 3wt% constant surfactant concentrations.

Figure 2 shows that droplet size greatly decreased when increasing bitumen concentration, at constant surfactant concentration. One should take into account the total interfacial area, which can be calculated approximately from the volume fraction and the droplet size distribution. Preliminary calculations show that the interfacial area in our emulsions is much lower compared to the maximum interfacial area one could reach considering the concentration of surfactant and bitumen, and an estimated value of the area per molecule. Consequently, the droplet size probably does not depend on the maximum interfacial area covered by surfactant molecules. Other factors should be considered.

The evolution of droplet size was studied in more detail. Figure 3 shows the droplet size of highly concentrated emulsions, prepared with 80 and 90wt% of bitumen.

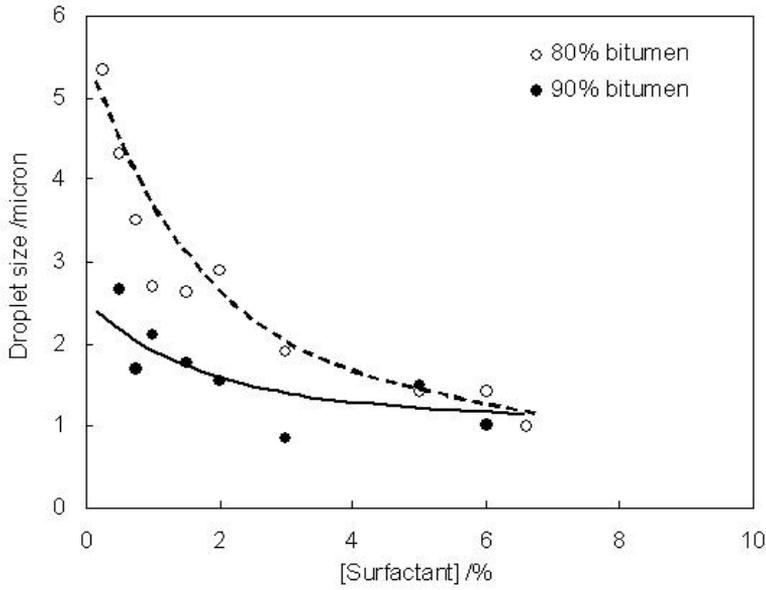


Fig. 3a

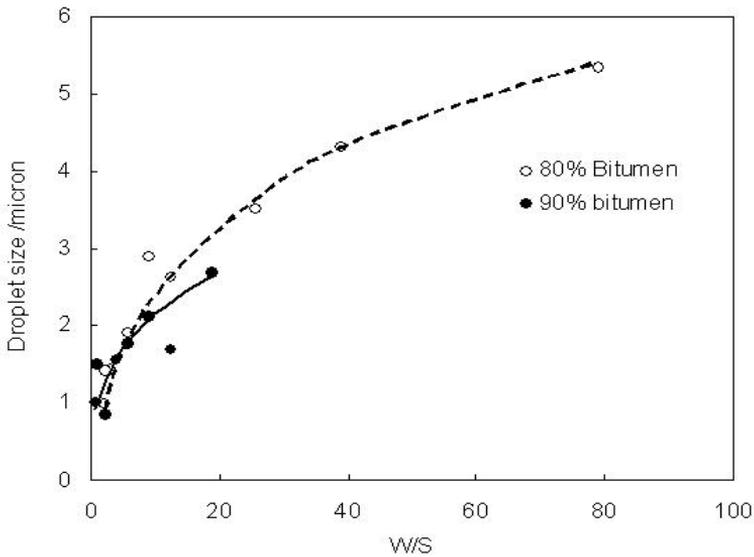


Fig. 3b

Fig.3. Droplet size of highly concentrated emulsions, as a function of (a) surfactant/oil ratio and (b) water/surfactant ratios.

Fig. 3a again shows that emulsions prepared with 90wt% bitumen have smaller droplet size than those prepared with 80wt% bitumen (Fig. 3a). However, if one plots the same data as a function of the water/surfactant ratio (Fig. 3b), the two sets of data (80 and 90wt%) are approximately the same. The droplet size is very similar at the same values of W/S. Consequently, the droplet size mainly depends on the W/S ratio and this is the most important factor that controls droplet size. An interesting consequence is that submicron droplets can be obtained at low W/S ratio.

Rheological properties of the emulsions should also be considered. These properties are complex, and they change as the emulsions become more concentrated in bitumen. Considering that the agitation power is approximately kept constant, the efficiency of such agitation could change significantly during the addition of bitumen. Other authors attribute variations in the droplet size to rheology variations. [12].

3.4. Emulsion stability

The highly concentrated emulsions were rather stable, and no changes in the visual aspect have been observed under the naked eye, in samples stored for months.

In order to evaluate stability, zeta potencial was determined in emulsions stabilized with 5wt% of a cationic surfactant. The results were approximately 70 ± 2 mV. These zeta potential values are high and they indicated that the mechanism of stabilization is mainly electrostatic. The positive charges, which stabilize the emulsion, could arise from various origins: A) surfactant adsorption and B) the chemical nature of the bitumen.

In order to understand the contribution of each factor, bitumen emulsions were prepared without any added surfactant, but keeping the pH constant at 2.5. Visual observations showed that the stability of droplets, in the absence of added surfactant, was quite low. However, some droplets remained stable, and the zeta potential of this fraction was determined. The positive zeta potential of 70 ± 1 mV was calculated, which is a value very similar to that of emulsions with added surfactant.

This result indicated that the droplets are already heavily charged in the absence of surfactant at low pH, and already have some electrostatic stabilization. In order to understand this behaviour, the chemical nature of bitumen has to be considered. As mentioned above, bitumen is a complex mixture of asphaltenes, resins and parafins, which contain amino groups, that become protonated at low pH [13, 2, 3]. Consequently, bitumen contains components that produce positive surface charges, and become natural surfactants for the bitumen droplets. Probably, the bitumen contained a high resin/asphaltene ratio, which could facilitate the stabilization by polar molecules. Anyway, it has to be remarked that the stability was very low without the addition of surfactant to the system.

4. CONCLUSIONS

Highly concentrated O/W bitumen emulsions have been obtained. Droplet size can be controlled, as a function of composition parameters. Stable highly concentrated emulsions can be obtained, and the droplet size can be smaller than a micron. The zeta potential determinations indicated that the mechanism of stabilization is mainly electrostatic, and that destabilization mainly takes place by sedimentation. Some positive charges are attributed to the chemical nature of the bitumen.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors greatly appreciate the financial support from CDTI (FENIX project, CENIT 2007 - 1014) and from Ministerio de Ciencia e Innovación (CTQ 2008-06892-C03-01 grant).

REFERENCES

- [1] H. Lian, J.R. Lin and T.F. Yen, *Fuel*, 73 (1994) 423.
- [2] M. Salou, B. Siffert, A. Jada, *Colloid and Surface A*, 142 (1998) 9.
- [3] M. Salou, B. Siffert, A. Jada, *Fuel*, 77 (1998) 339.
- [4] P. Chambrion, R. Bertau and P. Ehrburger, *Fuel*, 75 (1996) 144.
- [5] J.M. Jiménez-Mateos, L.C. Quintero, C. Rial, *Fuel*, 75 (1996) 1691.
- [6] J.R. Lin, H. Lin, M. Sadeghi, T.F. Yen, *Fuel*, 70 (1991) 1439.
- [7] P. Redelius, J. Walter, in: *Emulsions and emulsion stability*, J. Sjöblom, Ed.; Francis & Taylor (Surfactant Science Series), New York (2006).
- [8] K.J. Lissant. *J. Colloid. Interface Sci.*, 22 (1966) 462.
- [9] H.M. Princen. *J. Colloid Interface Sci.*, 71 (1979) 55.
- [10] C. Solans, J. Esquena, N. Azemar, C. Rodríguez And H. Kunieda. In: D.N. Petsev (Ed.), *Emulsions: Structure, Stability And Interactions*. Elsevier, Amsterdam (2004) 367-394.
- [11] J. Esquena, C. Solans, in: *Emulsions and emulsion stability*, J. Sjöblom, Ed.; Francis & Taylor (Surfactant Science Series), New York (2006).
- [12] X. Gutiérrez, F. Silva, M. Chirinos, J. Leiva, H. Rivas, *J. Dispersion Sci. Tech.*, 23 (2002) 405.
- [13] A. Jada, C. Florentin, S. Mariotti, *Advances in colloid and interface science*, 2004, 108-109 (2004) 127.

PREPARACION AND CHARACTERIZATION OF HIGHLY CONCENTRATED BITUMEN EMULSION WITH CONTROLLED DROPLET SIZE

M. Martínez-Rodríguez⁽¹⁾, J. Vilasau-Sarobe⁽¹⁾, C. Solans⁽¹⁾, F. Valor-Hernández⁽²⁾,
J. López-González⁽²⁾, E. Tomás-Fortún⁽²⁾, J. Esquena-Moret^{(1),*}

(1) Institut de Química Avançada de Catalunya (IQAC)
Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)
Jordi Girona, 18-26, 08034 Barcelona

(2) Centro de Investigación Elpidio Sánchez Marcos (CIESM)
San Severo, 18, 28042 Madrid

1 INTRODUCTION

Bitumen has many technological applications in road construction due to its interesting properties, such as low water permeability, strong surface adhesion and high cohesion energy. Therefore, bitumen is used for road pavement and bitumen emulsions can be applied at low temperature. However, the use of such emulsions can be problematic because water removal and drying is usually a rather slow process^{1, 2}. Consequently, the preparation of highly concentrated bitumen W/O emulsions has a great industrial interest, since it may largely reduce the time required for road opening.

Highly concentrated emulsions possess volume fractions of the dispersed phase higher than 0.74, and therefore, its structure is similar to foams, consisting in deformed and/or polydisperse droplets, separated each other by a thin film of continuous phase³⁻⁷. These emulsions have been the subject of many studies, but reports in the literature regarding highly concentrated bitumen-in-water emulsions still remains scarce. In the present work, the main objective is the preparation and characterization of bitumen-in-water highly concentrated emulsions, achieving high bitumen volumen fractions. Another important aim is to control the droplet size and to evaluate their stability.

2 EXPERIMENTAL

2.1 *Materials*

The surfactants used here were cationics, and samples were provided by CIESM (Madrid, Spain). Bitumen, with a penetration degree of 150/180, was also supplied by CIESM. Water was purified using a Milli Q system.

2.2 *Methods*

2.2.1 *Optical Microscopy*

Emulsion droplets were observed with a Leica Reichert 2 microscope (Germany), equipped with video camera, polarizer, and interference contrast prism. Images were processed using the IM500 software supplied by Leica and the software ImageJ. The droplet size was determined by measuring the diameter of several hundred droplets and plotting the droplet size distribution.

* Corresponding author: jordi.esquena@iqac.csic.es

2.2.2 Small and Wide Angle X-Ray Scattering (SWAXS)

The instrument was a Hecus X-ray Systems GmbH (Graz, Austria), which is equipped with point focalization. The radiation was emitted from a Cu anode (wavelength = 0.154 nm). Viscous samples were placed in cells of kallebrat film (Kalle Austria GmbH).

2.2.3 Differential scanning calorimetry (D.S.C.)

Measurements were performed with a Mettler-Toledo 821 with Nitrogen atmosphere and calibrated using indium and Zinc standards. Samples from 9 to 12 mg of weight were weighed in capsules of aluminium. Preliminary experiments were carried out to find the most appropriate conditions to allow a proper relaxation of the structure. The following cooling-heating cycle was selected: a) Initial heating up to 100°C, at 15°C/min; b) 100°C during 10 minutes; c) cooling down to -150°C at 1°C/min; and d) final heating to 200°C, at 15°C/min. From the enthalpy of crystallization (first order transition) the crystalline fraction of the bitumen was determined, assuming that the melting enthalpy is the same than for hydrocarbons, 180 J/g^{2, 8-14}.

$$\text{Eq. 1} \quad FC = \left(\frac{\Delta H}{180} \right) \cdot 100$$

Where ΔH is the enthalpy of crystallization and FC is the percentage of crystalline fraction in the sample.

The glass transition temperature (T_g) was as taken as the inflexion point in the DSC plot, since it is a second order transition.

2.2.4 Thermogravimetric analysis (TGA)

Approximately 5 mg were weighed in aluminium capsules. Temperature was increased from 25°C to 550°C at 10°C/min. The termobalance was a TG/50 instrument from Mettler Toledo.

2.2.5 Preparation of bitumen emulsions

The bitumen oil-in-water emulsions were prepared using Ultra Turrax in two or three steps: A) agitation at 11700 r.p.m for 5 minutes, by adding the aqueous phase to the oil phase. During this mixing, the aqueous phase was kept heated at 60°C and the bitumen phase at 90°C; B) Addition of a further fraction of bitumen, while the emulsion at 90°C; C) Removal of the bitumen emulsion already prepared and adding the remaining bitumen phase.

2.2.6 Characterization by laser diffraction

A Mastersizer 2000, from Malvern Instruments, was used. The dispersion unit was filled with a solution of CTAB (of purity 99 % given by SIGMA) with a concentration 1.2×10^{-3} M, and it was stirred at 2100 rpm. The addition of the emulsion in the dispersion unit was carried out in two steps, to avoid aggregation of droplets. First, a small portion of emulsion was diluted in 10 mL of CTAB solution, and afterwards approximately 2 mL of this solution were added to dispersion unit (≈ 125 mL). The average size of the particles, $D(4,3)$, was calculated as $\Sigma d^4 / \Sigma d^3$.

2.2.7 Electrokinetic properties of the bitumen and the bitumen emulsions

The electrophoretic mobility of the dispersions was measured with a Zetasizer NanoZ, from Malvern Instruments. It uses a He-Ne laser of 633 nm wavelength. The electrophoretic mobility of the particles in an electrical field was measured by means of laser doppler electrophoresis. The zeta potential was calculated from the mobility, using Smoluchowsky's approximation.

$$\text{Eq. 2} \quad \mu = \frac{\zeta \cdot \varepsilon_r \cdot \varepsilon_0}{\eta}$$

Where ζ is the zeta potential, ε_r is the electrical permittivity of the liquid, ε_0 is the electrical permittivity of the vacuum and η is viscosity.

The dispersion were prepared by introducing 75g of water at 60°C at 25g bitumen at 90°C and stirring by ultraturrax during 5 minutes. After that, the emulsions were kept at room temperature for one hour. In order to control the pH, HCl was added to reduce pH and NaOH was used to increase it.

3 RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Selection and characterization of bitumen

Preliminary experiments showed that a softer bitumen (designated as 150/180) allowed obtaining diluted O/W emulsions with smaller size and higher stability. Therefore, this bitumen was selected for further experiments, and it was characterized in detail.

The nanostructure of the bitumen was studied by X-ray scattering. The spectra, at both low angle and wide angle, did not show any peak. This indicates that the bitumen sample is mainly amorphous, with a small crystalline fraction. The almost linear decrease in intensity, at low q values, could be attributed to the interdomain area between asphaltene and maltene fractions, forming the asphaltenes the dispersed domains, which is often described in the literature as a pseudophase that forms dispersed asphaltene domains surrounded by a continuous maltene matrix¹⁵. Moreover, a crystalline fraction, made of paraffins, could also be present⁹.

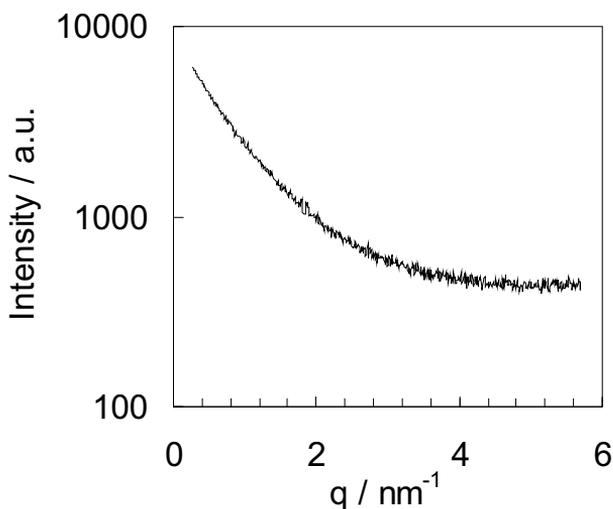


Fig.1 SAXS of the bitumen with a penetration 150/180

The fraction of the possible crystalline domains, made of paraffins, was determined by DSC thermograms. It confirmed that the bitumen was highly amorphous, with a rather low crystalline fraction, of only around 0.32wt%. DSC also showed that this bitumen presented a low temperature of glass transition (T_g) of -18°C. In order to obtain this information from DSC

thermogram, it was necessary to cold the sample at slow velocity because of molecules require time to organize^{9,10}.

In addition, thermogravimetric analysis (TGA) showed that the 150/180 bitumen did not have a detectable percentage of volatile compounds, and that the temperature of decomposition was between 415 and 487°C.

3.2 Preparation of bitumen-in-water emulsions

3.2.1 Emulsion Formation

Emulsions were prepared by addition of bitumen to mixtures of surfactant and water, as described before. During emulsion formation, the temperature had to be carefully controlled at 90°C, because of the high viscosity of bitumen. The obtained emulsions were characterized by optical microscopy, measuring the diameter of several hundred droplets and plotting the droplet size distribution.

The influence of the volume fraction of the dispersed phase was studied. Figure 1 shows an example of a highly concentrated bitumen-in-water emulsion, as observed by optical microscopy.

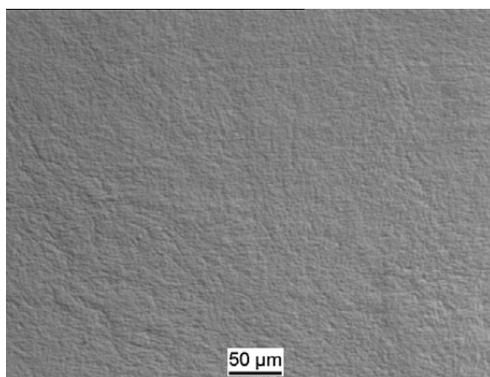


Fig.2. Image captured by optical microscopy of an O/W Bitumen emulsions, with 80wt% weight fraction.

Highly concentrated emulsions could be obtained with a small droplet size and with relatively narrow droplets size distributions, as illustrated in the example shown in Figure 2.

3.2.2. Characterization of bitumen emulsions

The droplet size of emulsions containing 60wt% and 70wt% of bitumen could be determined by laser diffraction. However, size could not be determined at both 80 and 90wt% bitumen, because the droplets remained aggregated after dilution. Therefore, average droplet size and polydispersity was calculated from the microscopy images, by sizing a large number of individual droplets and carrying out a statistical analysis. The results, using 1wt% surfactant, are shown in Figure 3.

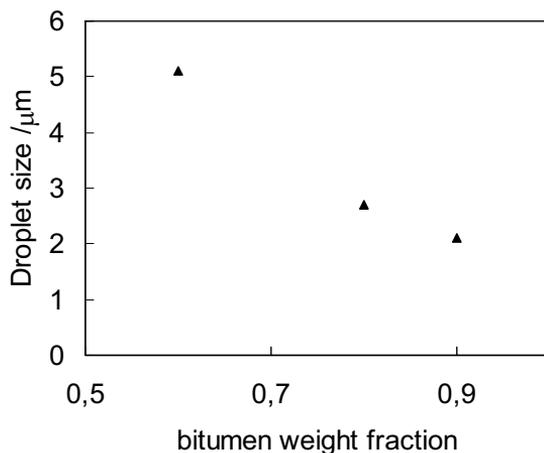


Fig. 3. Droplet size of O/W bitumen emulsions, obtained at 1wt% constant surfactant concentrations

Droplet size greatly decreased when increasing bitumen concentration¹⁶ (Figure 3), at constant surfactant concentration. In order to interpret these results, one should take into account the total interfacial area, which can be calculated approximately from the volume fraction and the droplet size distribution. These calculations showed that the interfacial area in our emulsions is much lower compared to the maximum interfacial area one could reach considering the concentration of surfactant and bitumen, and an estimated value of the area per molecule. Consequently, the droplet size probably does not depend on the maximum interfacial area covered by surfactant molecules. Other factors should be considered.

The evolution of droplet size was studied in more detail. The results demonstrate that highly concentrated bitumen-in-water emulsions can be obtained with rather small droplet size, and that the size can be controlled in a rather wide range. Figure 4 shows the droplet size of highly concentrated emulsions, prepared with 80 of bitumen.

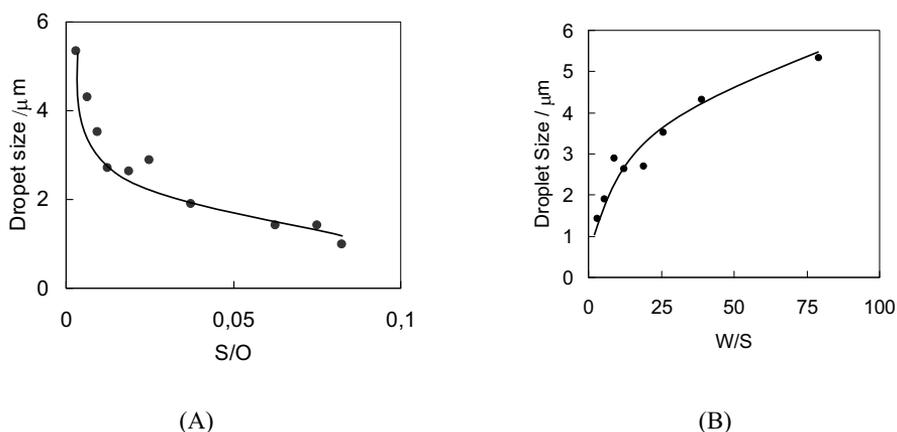


Fig.4. Droplet size of highly concentrated emulsions, for emulsions prepared with 80wt% bitumen, as a function of (a) surfactant/oil ratio and (b) water/surfactant ratio.

The droplet size decreases with Surfactant-to-oil ratio (S/O) and greatly increases with water-to-surfactant ratio (W/S). Consequently, this W/S ratio is the most important factor that controls droplet size. An interesting consequence is that submicron droplets can be obtained at low W/S ratio.

3.2.3 Emulsion stability

The obtained highly concentrated emulsions were stable, and no changes in the visual aspect have been observed under the naked eye, in samples stored for months. Diluted emulsions were also prepared in absence of added surfactant. These emulsions were significantly less stable than those prepared with the addition of surfactant. However, it should be pointed out that the emulsions without surfactant were stable for weeks.

The Zeta potential was determined in order to evaluate the electrostatic stabilization. Fig. 5 shows Zeta potential as a function of pH, in the absence of added surfactant. The isoelectric point seems to be rather low, at pH=2.5, because of the presence of acidic groups in the bitumen. At neutral pH, Zeta potential absolute values are high, indicating that there is an electrostatic stabilization even in absence of added surfactant. The increase of Zeta potential at higher than 11 is an artefact, produced by the higher concentration of ions.

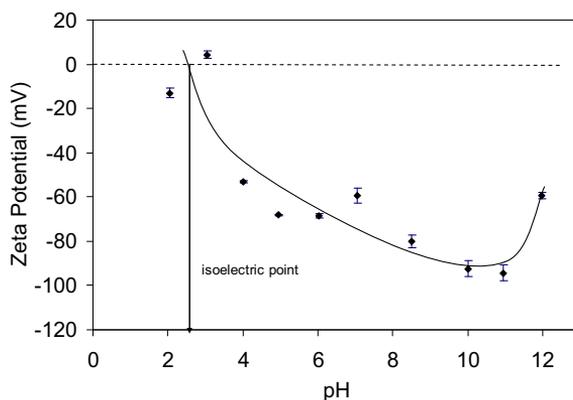


Fig. 5. Zeta potential of the bitumen suspension as a function of pH, in absence of added surfactant.

This behavior, as a function of pH, is well-known and described in the literature^{17, 18}, where it is attributed mainly to the dissociation of carboxylic acids. However, the change from negative to positive may also indicate that basic groups, such as amines or pyridines, become protonated. Therefore, these results indicated that the droplets are slightly charged in absence of added surfactant, and consequently already have some electrostatic stabilization. In order to understand this behaviour, the chemical nature of bitumen has to be considered. As mentioned above, bitumen is a complex mixture of asphaltenes, resins and paraffin, which contain both carboxylic and amino groups; they become protonated at low pH^{1, 17, 19}. As a whole, the present bitumen contains components that produce negative surface charges, except for very low pH. These components could migrate from the bitumen bulk to the bitumen-water interface, which could enhance stability.

4 CONCLUSIONS

Highly concentrated O/W bitumen emulsions have been obtained. Droplet size can be controlled, as a function of composition parameters. The average droplet size decreased with bitumen weight fraction, decreased with surfactant/bitumen ratio and increased with water/surfactant ratio. It should be remarked that emulsions with droplets smaller than one micron, could be obtained even at 90wt% bitumen. The size of these droplets was compared to the theoretical minimum droplet size, and the results indicated that the theoretical droplet size was smaller than the experimental one. The emulsions were stable, probably because of electrostatic repulsion, since the absolute values of Zeta potential were quite high. Some positive charges are attributed to the chemical nature of the bitumen.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors greatly appreciate the financial support from CDTI (FENIX project, CENIT 2007 – 1014) and from Ministerio de Ciencia e Innovación (CTQ 2008-06892-C03-01 grant).

5 REFERENCES

1. Salou, M.; Siffert, B.; Jada, A., Study of the stability of bitumen emulsions by application of DLVO theory. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1998**, 142, (1), 9-16.
2. Redelius, P.; Walter, J., Bitumen emulsions. *Emulsion and Emulsion Stability* **2006**.
3. Lissant, K. J., The geometry of high-internal-phase-ratio emulsions. *Journal of Colloid and Interface Science* **1966**, 22, (5), 462-468.
4. Lissant, K. J.; Mayhan, K. G., A study of medium and high internal phase ratio water/polymer emulsions. *Journal of Colloid and Interface Science* **1973**, 42, (1), 201-208.
5. Princen, H. M., Highly concentrated emulsions. I. Cylindrical systems. *Journal of Colloid and Interface Science* **1979**, 71, (1), 55-66.
6. Kunieda, H.; Fukui, Y.; Uchiyama, H.; Solans, C., Spontaneous Formation of Highly Concentrated Water-in-Oil Emulsions (Gel-Emulsions). *Langmuir* **1996**, 12, (9), 2136-2140.
7. C. Solans, J. E., N. Azemar, C. Rodríguez, H. Kunieda, *Emulsions: Structure, Stability and Interactions*. 2004 ed.; D. N. Petsev: Amsterdam, 2004.
8. Lin, J.-R.; Lian, H.; Sadeghi, K. M.; Yen, T. F., Asphalt colloidal types differentiated by Korcak distribution. *Fuel* **1991**, 70, (12), 1439-1444.
9. Chambrion, P.; Bertau, R.; Ehrburger, P., Characterization of bitumen by differential scanning calorimetry. *Fuel* **1996**, 75, (2), 144-148.
10. Jiménez-Mateos, J. M.; Quintero, L. C.; Rial, C., Characterization of petroleum bitumens and their fractions by thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry. *Fuel* **1996**, 75, (15), 1691-1700.
11. Martín-Alfonso, M. J.; Partal, P.; Navarro, F. J.; García-Morales, M.; Gallegos, C., Role of water in the development of new isocyanate-based bituminous products. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **2008**, 47, (18), 6933-6940.
12. Claudy, P. M.; Létoffé, J. M.; Martin, D.; Planche, J. P., Thermal behavior of asphalt cements. *Thermochimica Acta* **1998**, 324, (1-2), 203-213.
13. Planche, J. P.; Claudy, P. M.; Létoffé, J. M.; Martin, D., Using thermal analysis methods to better understand asphalt rheology. *Thermochimica Acta* **1998**, 324, (1-2), 223-227.

14. Masson, J. F.; Polomark, G. M., Bitumen microstructure by modulated differential scanning calorimetry. *Thermochimica Acta* **2001**, 374, (2), 105-114.
15. Lian, H.; Lin, J. R.; Yen, T. F., Peptization studies of asphaltene and solubility parameter spectra. *Fuel* **1994**, 73, (3), 423-428.
16. Gutierrez, X.; Silva, F.; Chirinos, M.; Leiva, J.; Rivas, H., Bitumen-in-water emulsions: An overview on formation, stability, and rheological properties. *Journal of Dispersion Science and Technology* **2002**, 23, (1-3), 405-418.
17. Jada, A.; Florentin, C.; Mariotti, S., Study of the electrical properties of cationic bitumen emulsions by microelectrophoresis. *Advances in Colloid and Interface Science* **2004**, 108-109, 127-132.
18. Rodríguez-Valverde, M. A.; Cabrerizo-Vílchez, M. A.; Páez-Dueñas, A.; Hidalgo-Álvarez, R., Stability of highly charged particles: Bitumen-in-water dispersions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2003**, 222, (1-3), 233-251.
19. Salou, M.; Siffert, B.; Jada, A., Relationship between the chemical properties of bitumens and their colloidal properties in water. *Fuel* **1998**, 77, (4), 339-341.

Bibliografía

- [1] P. A. Winsor, "Hydrotropy, solubilisation and related emulsification processes," *Transactions of the Faraday Society*, vol. 44, pp. 376–398, 1948.
- [2] M. J. Rosen, *Surfactants and interfacial phenomena*. New York: John Wiley, 1978.
- [3] D. F. Evans and H. Wennerstrom, *The colloidal domain: where physics, chemistry, biology, and technology meet*. Advances in interfacial engineering series, New York, NY: VCH Publishers, 1984.
- [4] W. Preston, "Some correlating principles of detergent action," *Journal of Physical and Colloid Chemistry*, vol. 52, no. 1, pp. 84–97, 1948.
- [5] J. N. Israelachvili, D. J. Mitchell, and B. W. Ninham, "Theory of self-assembly of hydrocarbon amphiphiles into micelles and bilayers," *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*, vol. 72, pp. 1525–1568, 1976.
- [6] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and surface forces*. London ; San Diego: Academic Press, 2nd ed., 1992.
- [7] W. D. Bancroft, "The theory of emulsification. iii," *Journal of Physical Chemistry*, vol. 16, no. 6, pp. 475–512, 1912.
- [8] W. Griffin, "Calculation of hlb values of non-ionic surfactants," *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*, vol. 5, pp. 249–256, 1954.
- [9] P. Becher, *Emulsions: theory and practice*. New York,: Reinhold Pub. Corp., 2d ed., 1965.

- [10] J. Davies, "A quantitative kinetic theory of emulsion type. i. physical chemistry of the emulsifying agent. gas/liquid and liquid/liquid interfaces," in *Proceedings of 2nd International Congress Surface Activity*, (London), pp. 426 – 438, Butterworths, 1957.
- [11] R. G. Laughlin, "Status of aqueous surfactant phase science," *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 67, no. 11, pp. 705–710, 1990.
- [12] B. Jönsson, B. Lindman, K. Holmberg, and B. Kronberg, *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*. Chichester: John Wiley and Sons., 1998.
- [13] F. Zhao, Y.-K. Du, J.-K. Xu, and S.-F. Liu, "Determination of surfactant molecular volume by atomic force microscopy," *Colloid Journal*, vol. 68, no. 6, pp. 784–787, 2006.
- [14] S. Javadian, V. Ruhi, A. Asadzadeh Shahir, A. Heydari, and J. Akbari, "Imidazolium-based ionic liquids as modulators of physicochemical properties and nanostructures of ctab in aqueous solution: The effect of alkyl chain length, hydrogen bonding capacity, and anion type," *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 52, no. 45, pp. 15838–15846, 2013.
- [15] D. Henderson and J. Hammond, "Ckc: Isolation of nucleic acids from a diversity of plants using ctab and silica columns," *Molecular Biotechnology*, vol. 53, no. 2, pp. 109–117, 2013.
- [16] R. G. Laughlin, *The aqueous phase behavior of surfactants*. Colloid science; 6, London; San Diego: Academic Press, 1994.
- [17] F. Reinitzer, "Beiträge zur kenntniss des cholesterins," *Monatshefte für Chemie*, vol. 9, no. 1, pp. 421–441, 1888.
- [18] O. Z. Lehmann *Physical Chemistry*, vol. 4, no. 79, pp. 462–467, 1889.
- [19] R. Mezzenga, P. Schurtenberger, A. Burbidge, and M. Michel, "Understanding foods as soft materials," *Nature Materials*, vol. 4, no. 10, pp. 729–740, 2005.
- [20] K. Shinoda and H. Saito, "The effect of temperature on the phase equilibria and the types of dispersions of the ternary system composed of water, cyclohexane, and nonionic surfactant," *Journal of Colloid And Interface Science*, vol. 26, no. 1, pp. 70–74, 1968.

- [21] H. Kunieda and K. Shinoda, "Evaluation of the hydrophile-lipophile balance (*h**l**b*) of nonionic surfactants. i. multisurfactant systems," *Journal of Colloid And Interface Science*, vol. 107, no. 1, pp. 107–121, 1985.
- [22] C. E. Fairhurst, M. C. Holmes, and M. S. Leaver, "Structure and morphology of the intermediate phase region in the nonionic surfactant $c_{16}eo_6$ /water system," *Langmuir*, vol. 13, no. 19, pp. 4964–4973, 1997.
- [23] S. V. Muniandy, C. S. Kan, S. C. Lim, and S. Radiman, "Fractal analysis of lyotropic lamellar liquid crystal textures," *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, vol. 323, pp. 107–123, 2003.
- [24] R. S. Ricardo C. Pasquali, Carlos Bregni, "Características e identificación de los cristales líquidos liotrópicos," *Revista Mexicana de Ciencias Farmacéuticas*, vol. 37, no. 2, pp. 38–53, 2006.
- [25] G. Chávez, I. Parra, B. Bravo, and N. Márquez, "Caracterización de cristales líquidos por microscopía óptica en sistemas surfactante polietoxilado-alcano-agua," *Quim. Nova*, vol. 36, no. 9, pp. 1343–1347, 2013.
- [26] F. Rosevear, "The microscopy of the liquid crystalline neat and middle phases of soaps and synthetic detergents," *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 31, no. 12, pp. 628–639, 1954.
- [27] F. Rosevear, "Liquid crystal: the mesomorphic phases of surfactant compositions," *Journal of the Society Cosmetic Chemists*, vol. 19, pp. 581–594, 1968.
- [28] N. Krog, "Food emulsifiers and their associations with water," in *Food Emulsions* (S. Friberg, ed.), New York: Marcel Dekker, 1976.
- [29] K. Larsson, "Crystal and liquid crystal structures of lipids," in *Food Emulsions* (S. Friberg, ed.), New York: Marcel Dekker, 1976.
- [30] P. Atkins and J. de Paula, *Physical Chemistry*. New York: Oxford University Press, 8th edition ed., 2006.
- [31] D. Chapman, *The Structure of Lipids by Spectroscopic and X-ray Techniques*. New York: John Wiley, 1965.
- [32] H. Von Berlepsch, D. Hofmann, and J. Ganster, "Order in the bilayers of gel-phase sodium sulfopropyl octadecyl maleate. wide-angle x-ray scattering and molecular modeling," *Langmuir*, vol. 11, no. 10, pp. 3676–3684, 1995.

- [33] F. Cozzi, R. Annunziata, M. Benaglia, K. Baldrige, G. Aguirre, J. Estrada, Y. Sritana-Anant, and J. Siegel, "Through-space interactions between parallel-offset arenes at the van der waals distance: 1,8-diarylbiophenylene syntheses, structure and qm computations," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 10, no. 19, pp. 2686–2694, 2008.
- [34] T. Hinoue, Y. Shigenoi, M. Sugino, Y. Mizobe, I. Hisaki, M. Miyata, and N. Tohnai, "Regulation of π -stacked anthracene arrangement for fluorescence modulation of organic solid from monomer to excited oligomer emission," *Chemistry - A European Journal*, vol. 18, no. 15, pp. 4634–4643, 2012.
- [35] R. Aveyard, B. Binks, and J. Clint, "Emulsions stabilised solely by colloidal particles," *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 100-102, no. SUPPL., pp. 503–546, 2003.
- [36] C. Zeng, H. Bissig, and A. Dinsmore, "Particles on droplets: From fundamental physics to novel materials," *Solid State Communications*, vol. 139, no. 11-12, pp. 547–556, 2006.
- [37] K. J. Lissant, *Emulsion and Emulsion Technology*. New York: Dekker, Marcel, 1st ed., 1974.
- [38] K. J. Lissant, "The geometry of high-internal-phase-ratio emulsions," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 22, no. 5, pp. 462–468, 1966.
- [39] H. Princen, M. Aronson, and J. Moser, "Highly concentrated emulsions. ii. real systems. the effect of film thickness and contact angle on the volume fraction in creamed emulsions," *Journal of Colloid And Interface Science*, vol. 75, no. 1, pp. 246–270, 1980.
- [40] H. M. Princen, "Rheology of foams of highly concentrated emulsions. i. elastic properties and yield stress of a cylindrical model system," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 91, pp. 160–175, 1983.
- [41] H. M. Princen, "Highly concentrated emulsions. i. cylindrical systems," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 71, no. 1, pp. 55–66, 1979.
- [42] C. Solans, P. Izquierdo, J. Nolla, N. Azemar, and M. Garcia-Celma, "Nano-emulsions," *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, vol. 10, no. 3-4, pp. 102–110, 2005.

- [43] H. Karbstein and H. Schubert, “Developments in the continuous mechanical production of oil-in-water macro-emulsions,” *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, vol. 34, no. 3, pp. 205–211, 1995.
- [44] P. Walstra P., Smulders, “Emulsion formation,” in *Modern Aspects of Emulsion Science* (B. P. Binks, ed.), The Royal Society of Chemistry, 1998.
- [45] A. W. Pacek, S. Hall, M. Cooke, and A. J. Kowalski, “Emulsification in rotor-stator mixers,” in *Emulsion Formation and Stability* (T. Tadros, ed.), pp. 127–167, Wiley-VCH, 2013.
- [46] P. Redelius and J. Walter, “Bitumen emulsions,” in *Emulsion and Emulsion* (J. Sjöblom, ed.), pp. 383–413, Surfactant Science Series, vol. 132, CRC Taylor and Francis, 2006.
- [47] J. Davies, “Drop sizes of emulsions related to turbulent energy dissipation rates,” *Chemical Engineering Science*, vol. 40, no. 5, pp. 839–842, 1985.
- [48] N. Vilanova, C. Solans, and C. Rodríguez-Abreu, “Preparation of novel silicone multicompartiment particles by multiple emulsion templating and their use as encapsulating systems,” *Langmuir*, vol. 29, no. 49, pp. 15414–15422, 2013.
- [49] K. Jansen, W. Agterof, and J. Mellema, “Droplet breakup in concentrated emulsions,” *Journal of Rheology*, vol. 45, no. 1, pp. 227–236, 2001.
- [50] S. Sajjadi, “Formation of fine emulsions by emulsification at high viscosity or low interfacial tension; a comparative study,” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 299, no. 1-3, pp. 73–78, 2007.
- [51] N. Müller-Fischer, D. Suppiger, and E. Windhab, “Impact of static pressure and volumetric energy input on the microstructure of food foam whipped in a rotor-stator device,” *Journal of Food Engineering*, vol. 80, no. 1, pp. 306–316, 2007.
- [52] C. Solans and I. Solè, “Nano-emulsions: Formation by low-energy methods,” *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, vol. 17, no. 5, pp. 246–254, 2012.

- [53] J. Esquena and C. Solans, "Highly concentrated emulsions as template for solid foams," in *Emulsions and emulsions stability* (S. J. and D. M., eds.), p. 688, Amsterdam: Marcel Dekker, 1st ed., 2005.
- [54] P. Izquierdo, J. Esquena, T. F. Tadros, C. Dederen, M. J. García, N. Aze-mar, and C. Solans, "Formation and stability of nano-emulsions prepared using the phase inversion temperature method," *Langmuir*, vol. 18, no. 1, pp. 26–30, 2002.
- [55] D. Morales, J. M. Gutiérrez, M. J. García-Celma, and Y. C. Solans, "A study of the relation between bicontinuous microemulsions and oil/water nano-emulsion formation," *Langmuir*, vol. 19, no. 18, pp. 7196–7200, 2003.
- [56] A. Machado, D. Lundberg, A. Ribeiro, F. Veiga, B. Lindman, M. Miguel, and U. Olsson, "Preparation of calcium alginate nanoparticles using water-in-oil (w/o) nanoemulsions," *Langmuir*, vol. 28, no. 9, pp. 4131–4141, 2012.
- [57] A. Forgiarini, J. Esquena, C. González, and C. Solans, "Formation of nano-emulsions by low-energy emulsification methods at constant temperature," *Langmuir*, vol. 17, no. 7, pp. 2076–2083, 2001.
- [58] N. Usón, M. J. García, and C. Solans, "Formation of water-in-oil (w/o) nano-emulsions in a water/mixed non-ionic surfactant/oil systems prepared by a low-energy emulsification method," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 250, no. 1-3 SPEC. ISS., pp. 415–421, 2004.
- [59] I. Solè, A. Maestro, C. González, C. Solans, and J. Gutiérrez, "Optimization of nano-emulsion preparation by low-energy methods in an ionic surfactant system," *Langmuir*, vol. 22, no. 20, pp. 8326–8332, 2006.
- [60] J. Galindo-Alvarez, V. Sadtler, L. Choplin, and J.-L. Salager, "Viscous oil emulsification by catastrophic phase inversion: Influence of oil viscosity and process conditions," *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 50, no. 9, pp. 5575–5583, 2011.
- [61] N. Zambrano, E. Tyrode, I. Mira, L. Márquez, M.-P. Rodríguez, and J.-L. Salager, "Emulsion catastrophic inversion from abnormal to normal morphology. 1. effect of the water-to-oil ratio rate of change on the dynamic inversion frontier," *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 42, no. 1, pp. 50–56, 2003.

- [62] I. Mira, N. Zambrano, E. Tyrode, L. Márquez, A. Peña, A. Pizzino, and J.-L. Salager, “Emulsion catastrophic inversion from abnormal to normal morphology. 2. effect of the stirring intensity on the dynamic inversion frontier,” *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 42, no. 1, pp. 57–61, 2003.
- [63] E. Tyrode, I. Mira, N. Zambrano, L. Márquez, M. Rondón-Gonzalez, and J.-L. Salager, “Emulsion catastrophic inversion from abnormal to normal morphology. 3. conditions for triggering the dynamic inversion and application to industrial processes,” *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 42, no. 19, pp. 4311–4318, 2003.
- [64] E. Tyrode, J. Allouche, L. Choplin, and J.-L. Salager, “Emulsion catastrophic inversion from abnormal to normal morphology. 4. following the emulsion viscosity during three inversion protocols and extending the critical dispersed-phase concept,” *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 44, no. 1, pp. 67–74, 2005.
- [65] M. Rondón-González, V. Sadtler, L. Choplin, and J.-L. Salager, “Emulsion catastrophic inversion from abnormal to normal morphology. 5. effect of the water-to-oil ratio and surfactant concentration on the inversion produced by continuous stirring,” *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 45, no. 9, pp. 3074–3080, 2006.
- [66] M. Rondón-González, L. Madariaga, V. Sadtler, L. Choplin, L. Márquez, and J.-L. Salager, “Emulsion catastrophic inversion from abnormal to normal morphology. 6. effect of the phase viscosity on the inversion produced by continuous stirring,” *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 46, no. 11, pp. 3595–3601, 2007.
- [67] N. Anton, J.-P. Benoit, and P. Saulnier, “Design and production of nanoparticles formulated from nano-emulsion templates—a review,” *Journal of Controlled Release*, vol. 128, no. 3, pp. 185–199, 2008.
- [68] X. Zhang and W. Ducker, “Interfacial oil droplets,” *Langmuir*, vol. 24, no. 1, pp. 110–115, 2008.
- [69] N. Sitnikova, R. Sprik, G. Wegdam, and E. Eiser, “Spontaneously formed trans-anethol/water/alcohol emulsions: Mechanism of formation and stability,” *Langmuir*, vol. 21, no. 16, pp. 7083–7089, 2005.

- [70] C. Solans, R. Pons, and K. H., "Gel emulsions - relationship between phase behaviour and formation," in *Modern Aspects of Emulsion Science* (B. P. Binks, ed.), pp. 367–394, The Royal Society of Chemistry, 1998.
- [71] X. Gutiérrez, F. Silva, M. Chirinos, J. Leiva, and H. Rivas, "Bitumen-in-water emulsions: An overview on formation, stability, and rheological properties," *Journal of Dispersion Science and Technology*, vol. 23, no. 1-3, pp. 405–418, 2002.
- [72] H. Kunieda, C. Solans, N. Shida, and J. Parra, "The formation of gel-emulsions in a water/nonionic surfactant/oil system," *Colloids and Surfaces*, vol. 24, no. 2-3, pp. 225–237, 1987.
- [73] R. Pons, I. Carrera, P. Erra, H. Kunieda, and C. Solans, "Novel preparation methods for highly concentrated water-in-oil emulsions," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 91, no. C, pp. 259–266, 1994.
- [74] H. Kunieda, Y. Fukui, H. Uchiyama, and C. Solans, "Spontaneous formation of highly concentrated water-in-oil emulsions (gel-emulsions)," *Langmuir*, vol. 12, no. 9, pp. 2136–2140, 1996.
- [75] W. Heller and T. Pugh, "Steric protection of hydrophobic colloidal particles by adsorption of flexible macromolecules," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 22, no. 10, p. 1778, 1954.
- [76] P. C. Hiemenz and R. Rajagopalan, *Principles of colloid and surface chemistry*. Undergraduate chemistry ; v. 4, New York: M. Dekker, 1977.
- [77] D. Myers, *Surfaces, Interfaces, and Colloids. Principles and Applications*. New York, USA: Wiley and Sons, 2 ed., 1999.
- [78] R. Molina, J. Esquena, and P. Erra, "Interfacial processes in textile materials: Relevance to adhesion," *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 24, no. 1, pp. 7–33, 2010.
- [79] H. Hamaker, "The london-van der waals attraction between spherical particles," *Physica*, vol. 4, no. 10, pp. 1058–1072, 1937.
- [80] L. White, "On the deryaguin approximation for the interaction of macrobodies," *Journal of Colloid And Interface Science*, vol. 95, no. 1, pp. 286–288, 1983.

- [81] B. Derjaguin, "Untersuchungen über die reibung und adhäsion, iv. theorie des anhaftens kleiner teilchen," *Kolloid-Zeitschrift*, vol. 69, no. 2, pp. 155–164, 1934.
- [82] T. Tadros, "Emulsion science and technology: A general introduction," in *Emulsion Science and Technology* (T. Tadros, ed.), pp. 1–56, Wiley-VCH, 2009.
- [83] G. G. Stokes *Phylos Mag.*, vol. 1, p. 337, 1857.
- [84] E. Dickinson and B. Bergenstahl, *Food colloids : proteins, lipids and polysaccharides*. Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry, Information Services, 1997.
- [85] W. Ostwald, *Lehrbuch der Allgemeinen Chemie*. 1st ed., 1896.
- [86] I. Lifshitz and V. Slyozov, "The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 19, no. 1-2, pp. 35–50, 1961.
- [87] C. Wagner, "Theorie der alterung von niederschlägen durch umlösen (ostwald-reifung). theory of the aging of precipitates by dissolution-reprecipitation (ostwald ripening)," *Zeitschrift für Elektrochemie*, vol. 65, no. 7, pp. 581–591, 1961.
- [88] A. Kabalnov, "Coalescence in emulsions in modern aspects of emulsion science," Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1998.
- [89] C. Solans, J. Esquena, N. Azemar, C. Rodríguez, and H. Kunieda, *Emulsions: Structure, Stability and Interactions*. Amsterdam: D. N. Petsev, 2004 ed., 2004.
- [90] G. Calderó, M. J. García-Celma, C. Solans, and R. Pons, "Effect of ph on mandelic acid diffusion in water in oil highly concentrated emulsions (gel-emulsions)," *Langmuir*, vol. 16, no. 4, pp. 1668–1674, 2000.
- [91] N. Sadurní, C. Solans, N. Azemar, and M. García-Celma, "Studies on the formation of o/w nano-emulsions, by low-energy emulsification methods, suitable for pharmaceutical applications," *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, vol. 26, no. 5, pp. 438–445, 2005.

- [92] J. S. Schwarz, M. R. Weisspapir, and D. I. Friedman, "Enhanced transdermal delivery of diazepam by submicron emulsion (sme) creams," *Pharmaceutical Research*, vol. 12, no. 5, pp. 687–692, 1995.
- [93] P. Mulqueen, "Recent advances in agrochemical formulation," *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 106, no. 1-3, pp. 83–107, 2003.
- [94] R. Mújika-Garai, *Humectabilidad de superficies reales. Factores que influyen en la impermeabilización de tableros de aglomerado por emulsiones de parafina*. PhD thesis, University of Granada, 2004.
- [95] J. Vilasau, C. Solans, M. J. Gómez, J. Dabrio, R. Mújika-Garai, and J. Esquena, "Influence of a mixed ionic/nonionic surfactant system and the emulsification process on the properties of paraffin emulsions," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 392, no. 1, pp. 38–44, 2011.
- [96] J. Vilasau, C. Solans, M. J. Gómez, J. Dabrio, R. Mújika-Garai, and J. Esquena, "Phase behaviour of a mixed ionic/nonionic surfactant system used to prepare stable oil-in-water paraffin emulsions," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 384, no. 1-3, pp. 473–481, 2011.
- [97] J. Vilasau, C. Solans, M. J. Gómez, J. Dabrio, R. Mújika-Garai, and J. Esquena, "Stability of oil-in-water paraffin emulsions prepared in a mixed ionic/nonionic surfactant system," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 389, no. 1-3, pp. 222–229, 2011.
- [98] J. Vilasau Sarobe, *Influencia del comportamiento fásico de sistemas agua/tensioactivo y del proceso de emulsificación en las propiedades de emulsiones de parafina*. PhD thesis, Universidad de Barcelona, 2010.
- [99] J. Connan, "Use and trade of bitumen in antiquity and prehistory: Molecular archaeology reveals secrets of past civilizations," *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, vol. 354, no. 1379, pp. 33–50, 1999.
- [100] D. Lesueur, "The colloidal structure of bitumen: Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification," *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 145, no. 1-2, pp. 42–82, 2009.

- [101] M. A. Rodríguez Valverde, *Caracterización interfacial de la adhesión de emulsiones bituminosas*. Madrid: Vision Net, 1^a ed., 2004.
- [102] J.-R. Miro-Recansens, “Metodología para la caracterización de ligantes asfálticos mediante el empleo del ensayo cantabro,” 1994.
- [103] J. M. Jiménez-Mateos, L. C. Quintero, and C. Rial, “Characterization of petroleum bitumens and their fractions by thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry,” *Fuel*, vol. 75, no. 15, pp. 1691–1700, 1996.
- [104] H. Lian, J. R. Lin, and T. F. Yen, “Peptization studies of asphaltene and solubility parameter spectra,” *Fuel*, vol. 73, no. 3, pp. 423–428, 1994.
- [105] A. G. A. P. Alejandro Martínez, Nazario Martín, “Betunes asfálticos: materiales muy utilizados y poco conocidos químicamente,” *Anales de la Real Sociedad Española de Química*, no. octubre-diciembre, pp. 43–52, 2003.
- [106] C. W. Dwiggin, “A small angle x-ray scattering study of the colloidal nature of petroleum,” *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 69, no. 10, pp. 3500–3506, 1965.
- [107] L. Loeber, G. Muller, J. Morel, and O. Sutton, “Bitumen in colloid science: a chemical, structural and rheological approach,” *Fuel*, vol. 77, no. 13, pp. 1443–1450, 1998.
- [108] S. Acevedo, G. Escobar, L. Gutierrez, and H. Rivas, “Isolation and characterization of natural surfactants from extra heavy crude oils, asphaltenes and maltenes. interpretation of their interfacial tension-*ph* behaviour in terms of ion pair formation,” *Fuel*, vol. 71, no. 6, pp. 619–623, 1992.
- [109] D. A. Storm, E. Y. Sheu, and M. M. DeTar, “Macrostructure of asphaltenes in vacuum residue by small-angle x-ray scattering,” *Fuel*, vol. 72, no. 7, pp. 977–981, 1993.
- [110] J. L. Amundaraín Hurtado, M. Chodakowski, B. Long, and J. M. Shaw, “Characterization of physically and chemically separated athabasca asphaltenes using small-angle x-ray scattering,” *Energy and Fuels*, vol. 25, no. 11, pp. 5100–5112, 2011.
- [111] J. Eyssautier, P. Levitz, D. Espinat, J. Jestin, J. Gummel, I. Grillo, and L. Barré, “Insight into asphaltene nanoaggregate structure inferred by

- small angle neutron and x-ray scattering,” *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 115, no. 21, pp. 6827–6837, 2011.
- [112] P. Chambrion, R. Bertau, and P. Ehrburger, “Characterization of bitumen by differential scanning calorimetry,” *Fuel*, vol. 75, no. 2, pp. 144–148, 1996.
- [113] J. F. Masson and G. M. Polomark, “Bitumen microstructure by modulated differential scanning calorimetry,” *Thermochimica Acta*, vol. 374, no. 2, pp. 105–114, 2001.
- [114] P. Chaverot, A. Cagna, S. Glita, and F. Rondelez, “Interfacial tension of bitumen - water interfaces. part 1: Influence of endogenous surfactants at acidic ph,” *Energy and Fuels*, vol. 22, no. 2, pp. 790–798, 2008.
- [115] H. Rivas, X. Gutiérrez, F. Silva, and M. Chirinos, “On bitumen emulsions in water (sobre emulsiones de bitumen en agua),” *Acta Científica Venezolana*, vol. 54, no. 3, pp. 216–234, 2003.
- [116] M. J. Martín-Alfonso, P. Partal, F. J. Navarro, M. García-Morales, and C. Gallegos, “Role of water in the development of new isocyanate-based bituminous products,” *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 47, no. 18, pp. 6933–6940, 2008.
- [117] F. E. Pérez Jiménez, R. Miró Recasens, A. H. Martínez Reguero, V. Pérez Mena, A. García Siller, I. Pérez Barreno, M. d. M. Colas Victoria, J. A. Soto Sánchez, A. Balnco Morcillo, and R. Medel San Miguel, “Vademécum de pavimentación,” *Productos Asfálticos S.A. (PROAS)*, 2011.
- [118] S. Gil Redondo, J. I. Amor, J. Felipo, A. Costa, C. Cortés, A. Páez, F. Valor, and J. J. Potti, “Study of additives to reduce the viscosity of the binder at high temperatures,” *16th World Meeting International Road Federation*, 2010.
- [119] A. E. S. ASESAs, “www.asesa.es,”
- [120] S. Binet, A. Pfohl-Leszkowicz, H. Brandt, M. Lafontaine, and M. Castegnaro, “Bitumen fumes: Review of work on the potential risk to workers and the present knowledge on its origin,” *Science of the Total Environment*, vol. 300, no. 1-3, pp. 37–49, 2002.

- [121] F. Pérez Jiménez, R. Miro Recasens, and C. Martínez Láinez, “Proyecto paramix. investigación sobre reciclado de pavimentos,” *Revista Carreteras*, vol. Nov/Dic, no. 130, 2003.
- [122] L. De Bock and M. B. Jové, “Enhanced recycling techniques for asphalt pavements, as studied in the paramix project,” in *REWAS’04 - Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology*, pp. 183–192, 2005.
- [123] M. I. Briceño, “Rheology of suspensions and emulsions,” in *Pharmaceutical Emulsions and Suspensions* (G. M.-M. Françoise Nielloud, ed.), pp. 557–607, New York - Basel: Marcel Dekker, INC., 2000.
- [124] H. Rivas, F. Silva, X. Gutierrez, and G. Nunez, “Bitumen in water bimodal emulsions stabilized by natural surfactants,” No. BOOK 1, pp. 1–11, 1998.
- [125] N. Stribeck, *X-Ray Scattering of Soft Matter*. Berlin: Springer Laboratory, 2007 ed., 2007.
- [126] G. B. J. de Boer, C. de Weerd, D. Thoenes, and H. W. J. Goossens, “Laser diffraction spectrometry: Fraunhofer diffraction versus mie scattering,” *Particle characterization*, vol. 4, no. 1, pp. 14–19, 1987.
- [127] G. Mie, “Contributions to the optics of turbid media, particularly of colloidal metal solutions,” *Annalen der Physik*, vol. 330, pp. 377 – 445, 1908.
- [128] S. Taylor, J. Czarnecki, and J. Masliyah, “Refractive index measurements of diluted bitumen solutions,” *Fuel*, vol. 80, no. 14, pp. 2013–2018, 2001.
- [129] S. Yoon, J. Son, W. Lee, H. Lee, and C. W. Lee, “Prediction of bitumen content in oil sand based on ft-ir measurement,” *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 15, no. 3, pp. 370–374, 2009.
- [130] M. A. Kessick, “Complex acids and their role in the stability of clay sludges from oil sands,” *Clays and Clay Minerals*, vol. 27, no. 4, pp. 301–302, 1979.
- [131] M. Razvigorova, T. Budinova, B. Tsyntsarski, B. Petrova, E. Ekinici, and H. Atakul, “The composition of acids in bitumen and in products from saponification of kerogen: Investigation of their role as connecting kerogen and mineral matrix,” *International Journal of Coal Geology*, vol. 76, no. 3, pp. 243–249, 2008.

- [132] E. Valcke, F. Rorif, and S. Smets, “Ageins of eurobitum bituminised radioactive waste: An atr-ftir spectroscopy study,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 393, no. 1, pp. 175–185, 2009.
- [133] H. R. Rose, D. R. Smith, and V. A. M., “An investigation of thermal transformations of the products of oil shale demineralization using infrared emission spectroscopy,” *Energy and Fuels*, vol. 7, no. 2, pp. 319–325, 1993.
- [134] K. Bukka, J. Miller, and A. Oblad, “Fractionation and characterization of utah tar sand bitumens. influence of chemical composition on bitumen viscosity,” *Energy and Fuels*, vol. 5, no. 2, pp. 333–340.
- [135] A. P. Radlinski, M. Mastalerz, A. L. Hinde, M. Hainbuchner, H. Rauch, M. Baron, J. S. Lin, L. Fan, and P. Thiyagarajan, “Application of *saxs* and *sans* in evaluation of porosity, pore size distribution and surface area of coal,” *International Journal of Coal Geology*, vol. 59, no. 3-4, pp. 245–271, 2004.
- [136] L. Y. Zhang, S. Lawrence, Z. Xu, and J. H. Masliyah, “Studies of athabasca asphaltene langmuir films at air-water interface,” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 264, no. 1, pp. 128–140, 2003.
- [137] A. V. Delgado, F. González-Caballero, R. J. Hunter, L. K. Koopal, and J. Lyklema, “Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena,” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 309, no. 2, pp. 194–224, 2007.
- [138] R. W. O’Brien and L. R. White, “Electrophoretic mobility of a spherical colloidal particle,” *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*, vol. 74, pp. 1607–1626, 1978.
- [139] H. Ohshima, T. W. Healy, and L. R. White, “Approximate analytic expressions for the electrophoretic mobility of spherical colloidal particles and the conductivity of their dilute suspensions,” *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*, vol. 79, no. 11, pp. 1613–1628, 1983.
- [140] M. Salou, B. Siffert, and A. Jada, “Relationship between the chemical properties of bitumens and their colloidal properties in water,” *Fuel*, vol. 77, no. 4, pp. 339–341, 1998.

- [141] S. Acevedo, X. Gutiérrez, and H. Rivas, “Bitumen-in-water emulsions stabilized with natural surfactants,” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 242, no. 1, pp. 230–238, 2001.
- [142] M. A. Rodríguez-Valverde, M. A. Cabrerizo-Vílchez, A. Páez-Dueñas, and R. Hidalgo-Álvarez, “Stability of highly charged particles: Bitumen-in-water dispersions,” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 222, no. 1-3, pp. 233–251, 2003.
- [143] M. Rubio Roy, *Surface properties of hard fluorinated amorphous Carbon films deposited by pulsed-DS discharges*. PhD thesis, Universidad de Barcelona, 2010.
- [144] F. M. Fowkes, “Attractive forces at interfaces,” *Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 56, no. 12, pp. 40–52, 1964.
- [145] J. C. Berg, “Role of acid-base interactions in wetting and related phenomena,” in *Wettability* (J. C. Berg, ed.), pp. 75–148, New York: Marcel Dekker, INC., 1993.
- [146] A. Bose, “Wetting by solutions,” in *Wettability* (J. C. Berg, ed.), pp. 149–181, New York: Marcel Dekker, INC., 1993.
- [147] C. van Oss, “Aspecific and specific intermolecular interactions in aqueous media,” *Journal of molecular recognition : JMR*, vol. 3, no. 3, pp. 128–136, 1990.
- [148] C. J. van Oss, *Interfacial Forces in Aqueous Media*. Marcel Dekker, Inc., 1st ed., 1994.
- [149] A. W. Hefer, A. Bhasin, and D. N. Little, “Bitumen surface energy characterization using a contact angle approach,” *Journal of Materials in Civil Engineering*, vol. 18, no. 6, pp. 759–767, 2006.
- [150] V. B. Fainerman, A. V. Makievski, and R. Miller, “The analysis of dynamic surface tension of sodium alkyl sulphate solutions, based on asymptotic equations of adsorption kinetic theory,” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 87, no. 1, pp. 61–75, 1994.
- [151] Microfluidics-International-Corporation, “Stable emulsions and suspensions created by high shear fluid processors,” tech. rep., 2007.

- [152] S. Schultz, G. Wagner, K. Urban, and J. Ulrich, "High-pressure homogenization as a process for emulsion formation," *Chemical Engineering and Technology*, vol. 27, no. 4, pp. 361–368, 2004.
- [153] T. Tadros, *Rheology of Dispersions. Principles and Applications*. New York: Tadros, T., 2010.
- [154] A. Benallal, *Hydrodynamique de l'accumulation des dépôts de paraffines dans les conduites pétrolières*. PhD thesis, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2008.
- [155] M. Mouazen, A. Poulesquen, and B. Vergnes, "Correlation between thermal and rheological studies to characterize the behavior of bitumen," *Rheologica Acta*, vol. 50, no. 2, pp. 169–178, 2011.
- [156] N. Casson, "Flow equation for pigment oil suspensions of the printing ink type," in *Rheology of Disperse Systems* (C. Mill, ed.), pp. 84–104, New York: Pergamon Press, 1959.
- [157] S. Moschopedis and J. Speight, "Investigation of hydrogen bonding by oxygen functions in athabasca bitumen," *Fuel*, vol. 55, no. 3, pp. 187–192, 1976.
- [158] S. Moschopedis, J. Fryer, and J. Speight, "Investigation of the carbonyl functions in a resin fraction from athabasca bitumen," *Fuel*, vol. 55, no. 3, pp. 184–186, 1976.
- [159] S. Yoon, S. Bhatt, W. Lee, H. Lee, S. Jeong, J.-O. Baeg, and C. Lee, "Separation and characterization of bitumen from athabasca oil sand," *Korean Journal of Chemical Engineering*, vol. 26, no. 1, pp. 64–71, 2009.
- [160] L. He, X. Li, G. Wu, F. Lin, and H. Sui, "Distribution of saturates, aromatics, resins, and asphaltenes fractions in the bituminous layer of athabasca oil sands," *Energy and Fuels*, vol. 27, no. 8, pp. 4677–4683, 2013.
- [161] M. Mouazen, A. Poulesquen, and B. Vergnes, "Influence of thermomechanical history on chemical and rheological behavior of bitumen," *Energy and Fuels*, vol. 25, no. 10, pp. 4614–4621, 2011.
- [162] J. Lamontagne, P. Dumas, V. Mouillet, and J. Kister, "Comparison by fourier transform infrared (ftir) spectroscopy of different ageing techniques: Application to road bitumens," *Fuel*, vol. 80, no. 4, pp. 483–488, 2001.

- [163] J. P. Planche, P. M. Claudy, J. M. Létoffé, and D. Martin, "Using thermal analysis methods to better understand asphalt rheology," *Thermochimica Acta*, vol. 324, no. 1-2, pp. 223–227, 1998.
- [164] P. M. Claudy, J. M. Létoffé, D. Martin, and J. P. Planche, "Thermal behavior of asphalt cements," *Thermochimica Acta*, vol. 324, no. 1-2, pp. 203–213, 1998.
- [165] A. N. Bodan, "Polyquasispherical structure of petroleum asphalts," *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, vol. 18, no. 12, pp. 614–618, 1983.
- [166] T. Headen, E. Boek, and N. Skipper, "Evidence for asphaltene nanoaggregation in toluene and heptane from molecular dynamics simulations," *Energy and Fuels*, vol. 23, no. 3, pp. 1220–1229, 2009.
- [167] L. Zielinski, I. Saha, D. Freed, M. Huerlimann, and Y. Liu, "Probing asphaltene aggregation in native crude oils with low-field nmr," *Langmuir*, vol. 26, no. 7, pp. 5014–5021, 2010.
- [168] J. Eyssautier, I. Hénaut, P. Levitz, D. Espinat, and L. Barré, "Organization of asphaltenes in a vacuum residue: A small-angle x-ray scattering (*saxs*)-viscosity approach at high temperatures," *Energy and Fuels*, vol. 26, no. 5, pp. 2696–2704, 2012.
- [169] J. Esquena and J. Vilasau, "Formulation, characterization, and property control of paraffin emulsions," in *Emulsion Formation and Stability* (T. Tadros, ed.), pp. 169–197, Wiley-VCH, 2013.
- [170] C. Rodríguez-Abreu, D. Acharya, K. Aramaki, and H. Kunieda, "Structure and rheology of direct and reverse liquid-crystal phases in a block copolymer/water/oil system," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 269, no. 1-3, pp. 59–66, 2005.
- [171] B. Svensson, U. Olsson, and P. Alexandridis, "Self-assembly of block copolymers in selective solvents: influence of relative block size on phase behavior," *Langmuir*, vol. 16, no. 17, pp. 6839–6846, 2000.
- [172] C. Rodríguez-Abreu, L. Shrestha, D. Varade, K. Aramaki, A. Maestro, A. Quintela, and C. Solans, "Formation and properties of reverse micellar cubic liquid crystals and derived emulsions," *Langmuir*, vol. 23, no. 22, pp. 11007–11014, 2007.

- [173] L. Chen, G. Zhang, L. Wang, W. Wu, and J. Ge, “Zeta potential of limestone in a large range of salinity,” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 450, no. 1, pp. 1–8, 2014.
- [174] K. Moran, “Roles of interfacial properties on the stability of emulsified bitumen droplets,” *Langmuir*, vol. 23, no. 8, pp. 4167–4177, 2007.
- [175] K. Takamura and R. S. Chow, “The electric properties of the bitumen/water interface part ii. application of the ionizable surface-group model,” *Colloids and Surfaces*, vol. 15, no. 1-2, pp. 35–48, 1985.
- [176] J. Liu, Z. Zhou, Z. Xu, and J. Masliyah, “Bitumen-clay interactions in aqueous media studied by zeta potential distribution measurement,” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 252, no. 2, pp. 409–418, 2002.
- [177] A. Jada, C. Florentin, and S. Mariotti, “Study of the electrical properties of cationic bitumen emulsions by microelectrophoresis,” *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 108-109, pp. 127–132, 2004.
- [178] T. Healy and L. White, “Ionizable surface group models of aqueous interfaces,” *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 9, no. 4, pp. 303 – 345, 1978.
- [179] R. Chow and K. Takamura, “Electrophoretic mobilities of bitumen and conventional crude-in-water emulsions using the laser doppler apparatus in the presence of multivalent cations,” *Journal of Colloid And Interface Science*, vol. 125, no. 1, pp. 212–225, 1988.
- [180] L. L. Schramm, E. N. Stasiuk, and D. Turner, “The influence of interfacial tension in the recovery of bitumen by water-based conditioning and flotation of athabasca oil sands,” *Fuel Processing Technology*, vol. 80, no. 2, pp. 101–118, 2003.
- [181] J.-P. Gingras, L. Fradette, P. Tanguy, and J. Bousquet, “Inline bitumen emulsification using static mixers,” *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 46, no. 8, pp. 2618–2627, 2007.
- [182] J. Read and D. Whiteoak, *The Shell Bitumen Handbook*. London: Thomas Telford, 5th ed., 2003.
- [183] G. L. Patrick, *Asphalt Pavements*. New York: Taylor and Francis, 1st ed., 2003.

- [184] A. Maali and M. Mosavian, "Preparation and application of nanoemulsions in the last decade (2000-2010)," *Journal of Dispersion Science and Technology*, vol. 34, no. 1, pp. 92–105, 2013.
- [185] S. Jafari, Y. He, and B. Bhandari, "Production of sub-micron emulsions by ultrasound and microfluidization techniques," *Journal of Food Engineering*, vol. 82, no. 4, pp. 478–488, 2007.
- [186] S. Jafari, Y. He, and B. Bhandari, "Optimization of nano-emulsions production by microfluidization," *European Food Research and Technology*, vol. 225, no. 5-6, pp. 733–741, 2007.
- [187] M. Schulz and R. Daniels, "Hydroxypropylmethylcellulose (*hpmc*) as emulsifier for submicron emulsions: Influence of molecular weight and substitution type on the droplet size after high-pressure homogenization," *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, vol. 49, no. 3, pp. 231–236, 2000.
- [188] G. Kolb, K. Viardot, G. Wagner, and J. Ulrich, "Evaluation of a new high-pressure dispersion unit (*hpn*) for emulsification," *Chemical Engineering and Technology*, vol. 24, no. 3, pp. 293–296, 2001.
- [189] A. Desrumaux and J. Marcand, "Formation of sunflower oil emulsions stabilized by whey proteins with high-pressure homogenization (up to 350 *mpa*): Effect of pressure on emulsion characteristics," *International Journal of Food Science and Technology*, vol. 37, no. 3, pp. 263–269, 2002.
- [190] D. Olson, C. White, and R. Richter, "Effect of pressure and fat content on particle sizes in microfluidized milk," *Journal of Dairy Science*, vol. 87, no. 10, pp. 3217–3223, 2004.
- [191] J. M. Dealy, "Rheological properties of oil sand bitumens," *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 57, no. 6, pp. 677–683, 1979.
- [192] I. Hénaut, L. Barré, J.-F. Argillier, F. Brucy, and R. Bouchard, "Rheological and structural properties of heavy crude oils in relation with their asphaltenes content," pp. 353–358, 2001.
- [193] T. Mason, "New fundamental concepts in emulsion theology," *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, vol. 4, no. 3, pp. 231–238, 1999.

- [194] R. Pal, “Viscous behavior of concentrated emulsions of two immiscible newtonian fluids with interfacial tension,” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 263, no. 1, pp. 296–305, 2003.
- [195] D. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics (CRC), 86th Edition*. Boca Ratón, London, New York, Washington D.C: CRC Press, 2004.
- [196] P. DeRoussel, D. Khakhar, and J. Ottino, “Mixing of viscous immiscible liquids. part 2: Overemulsification-interpretation and use,” *Chemical Engineering Science*, vol. 56, no. 19, pp. 5531–5537, 2001.
- [197] H. Grace and P. Harold, “Dispersion phenomena in high viscosity immiscible fluid systems and application of static mixers as dispersion devices in such systems,” *Chemical Engineering Communications*, vol. 14, no. 3-6, pp. 225–277, 1982.
- [198] A. Ramírez Rodríguez and J. García Santiago, “Examples of works using waste [ejemplos de obras con empleo de residuos],” *Carreteras*, vol. 4, no. 187, pp. 64–78, 2013.
- [199] A. García, E. Schlangen, M. van de Ven, and Q. Liu, “Electrical conductivity of asphalt mortar containing conductive fibers and fillers,” *Construction and Building Materials*, vol. 23, no. 10, pp. 3175–3181, 2009.
- [200] Q. Liu, E. Schlangen, A. García, and M. van de Ven, “Induction heating of electrically conductive porous asphalt concrete,” *Construction and Building Materials*, vol. 24, no. 7, pp. 1207–1213, 2010.
- [201] A. García, E. Schlangen, M. Van De Ven, and D. Van Vliet, “Induction heating of mastic containing conductive fibers and fillers,” *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*, vol. 44, no. 2, pp. 499–508, 2011.
- [202] A. García, E. Schlangen, and M. van de Ven, “Properties of capsules containing rejuvenators for their use in asphalt concrete,” *Fuel*, vol. 90, no. 2, pp. 583–591, 2011.