

Ruptura de emulsiones asfálticas catiónicas y no iónicas mediante la adición de arena

Cationic and non ionic asphalt emulsion breaking by quartz addition

Mercado, Ronald ^{*1}; Avendaño, Jorge ¹; Celis, María - Teresa ^{1,2} y Salager, Jean-Louis ¹

¹Laboratorio FIRP, ²Laboratorio POLYCOL. Escuela de Ingeniería Química
Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela

*ronaldm@ula.ve

Resumen

Cuando una emulsión asfáltica de tipo catiónica, se pone en contacto con un sólido granulado, algunas fuerzas fisicoquímicas tienen lugar, tales como la adsorción sobre la superficie del sólido del surfactante catiónico proveniente de la fase acuosa continua de la emulsión asfáltica. Como consecuencia de estas transferencias moleculares, la superficie del sólido cambia de hidrofílica a lipofílica y el proceso de heterofloculación puede ocurrir dependiendo del área del sólido disponible para la atracción del surfactante. Por otro lado, las emulsiones no iónicas no rompen mediante la adición de la arena, pues no existen fuerzas de atracción electrostática entre el surfactante y el sólido que desestabilicen la emulsión. Todos los sistemas que se estudian están en equilibrio, ellos contienen un surfactante catiónico o un surfactante no iónico, asfalto, arena entre 20 y 53 μm . Dos métodos de ruptura son utilizados.

Palabras clave: Emulsión, asfalto, rompimiento.

Abstract

When a cationic asphalt emulsion is contacted with a granulated solid, physicochemical driving forces result in the adsorption onto the solid surface of the cationic surfactant contained in the continuous aqueous phase of the asphalt emulsion. As a result of these molecular transfers, solid surface wettability changes from hydrophilic to hydrophobic and favors the heteroflocculation of the emulsion depending on the available solid area. On the other hand, non-ionic emulsions do not break during the quartz addition, since there are not electrostatic attraction forces between surfactant and solid. Systems are studied at equilibrium; they contain cationic or non-ionic emulsifiers, asphalt and sand powder in the 20-50 μm average grain size. Two methods to test the breaking point have been used.

Key words: Emulsion, asphalt, breaking.

Introducción

Una emulsión asfáltica consiste de una dispersión de finas gotas de asfalto, estabilizadas en una fase acuosa gracias a la presencia de un agente emulsificante, obteniéndose un producto relativamente fluido (Manual básico de emulsiones asfálticas, 1976). Las emulsiones asfálticas fueron originalmente desarrolladas para resolver dificultades constructivas asociadas a la construcción con asfalto en caliente, y también fueron ideadas como aplicaciones más específicas como el tratamiento de arenas (George, 1976). El incentivo para reducir el consumo de combustibles en la crisis energética de los años 70, hizo que se generara un

explosivo aumento en el uso de las emulsiones en la estabilización de agregado mineral, incluyendo el mezclado con material húmedo a temperaturas ambientales.

En los últimos años el uso de las emulsiones asfálticas en la pavimentación de carreteras ha tomado auge, sobre todo en países desarrollados (Soto y Rincón, 2007). Actualmente, éstas pueden ser utilizadas en una gran variedad de aplicaciones, como la construcción, mantenimiento y pavimentación de carreteras y aeropuertos, además, aquellas en las que el objetivo que se persigue es un cubrimiento que actúe como una capa protectora. Incluso hoy en día, se han venido desarrollando estudios para el uso de este tipo de

emulsiones como medio de encapsulamiento de residuos peligrosos (Cervinková y col., 2005) y como sistemas de aislamiento de residuos de municiones de destrucción militar (Cervinková y col., 2007).

Generalmente la fabricación de emulsiones asfálticas se realiza en molinos de coloides, éste proceso consiste principalmente en introducir el asfalto caliente al molino, y al mismo tiempo se alimenta agua con emulsionante a una temperatura apropiada; por lo cual, esta tecnología se traduce en un ahorro de energía; una disminución del costo debido a que no se necesitan diluentes y por otra parte evita la contaminación por la evaporación de los mismos. Una vez elaborada, la emulsión puede utilizarse o almacenarse para posterior aplicación, proceso durante el cual las condiciones meteorológicas no son factor predominante en el resultado final: la adhesión del asfalto sobre la superficie a recubrir, como se ha demostrado en pruebas realizadas en India (Pundhir y Nanda, 2006).

La estabilidad de una emulsión es un término relativo, pues para enfocar el concepto de estabilidad es necesario referirse al tiempo que ella perdurará o en cuanto tiempo se romperá bajo ciertas circunstancias. Sin embargo, se ha tomado la teoría DLVO planteada para los coloides liofóbicos para explicar la estabilidad de las emulsiones, esta describe, casi correctamente, la contribución electrostática que se opone a la floculación de las gotas (Salager, 2000). El principal fundamento de la teoría DLVO, describe que las partículas dispersas están sujetas a dos tipos de fuerzas de largo alcance, que influyen en el hecho de que dos partículas, que se acercan bajo la acción del movimiento Browniano, lleguen a tocarse y permanecer en contacto o no (Sherman, 1968). Estas fuerzas son: las fuerzas de atracción de London y Van der Waals y las fuerzas de repulsión electrostática producidas por el solapamiento de las dobles capas eléctricas de las interfaces que se acercan.

La estabilidad de la emulsión va a depender entonces de la interacción neta de las partículas que se obtiene sumando las fuerzas de repulsión y atracción en función de las distancias de separación entre las mismas. Dependiendo de la magnitud relativa de las dos interacciones, la interacción neta puede ser atractiva o repulsiva (Ohshima y Furusawa, 1998). Si las fuerzas de atracción son mayores que las de repulsión, para cualquier distancia, se tiene como resultado una dispersión inestable que coagulará. Por el contrario, si las fuerzas de repulsión son mayores que las de atracción, se produce una barrera de energía que se opone a la colisión física entre las gotas. Es importante acotar que en las emulsiones asfálticas catiónicas, se presenta una interacción entre las gotas que depende de la cantidad de surfactante, de esta manera, la fuerte repulsión electrostática entre las gotas, impide que estas se unan y coalescan (Tcholakova, 2004).

En la práctica, se utilizan diversos tipos de

emulsiones asfálticas según el tensoactivo empleado para su elaboración. Las emulsiones aniónicas no rompen con la adición de áridos ácidos o silíceos como el granito o las cuarcitas, por lo cual, su uso es limitado y no se utilizarán para este estudio. Las emulsiones no iónicas son elaboradas normalmente con surfactantes de fenoles etoxilados con un alto número de óxidos de etileno. Este tipo de emulsiones no son muy estables, ya que las gotas carecen de carga eléctrica que impide su unión. Por su parte, los surfactantes utilizados para la fabricación de emulsiones catiónicas son amonios cuaternarios o aminas. Estos compuestos le confieren a la gota de asfalto una carga eléctrica positiva. Las emulsiones catiónicas rompen con la adición de áridos ácidos, lo cual desequilibra la emulsión y se produce el fenómeno de heterofloculación.

El objetivo de este estudio es establecer un modelo para el mecanismo de ruptura de emulsiones, que permita explicar el fenómeno de rompimiento de una emulsión asfáltica catiónica y no iónica de ruptura rápida, al agregar un árido de características similares a las que tienen los agregados utilizados en los procesos de aplicaciones a gran escala.

Metodología

2.1 Materiales

El asfalto utilizado fue suministrado por Asfaltos los Andes, sus características se muestran en la tabla 1 al igual que la norma ASTM y Covenin utilizada para su estimación. Las emulsiones catiónicas se prepararon usando el Alquilar Propileno Di-Amina (APDA), que contiene una cadena alquilar proveniente de sebo (C16 - C18 parcialmente insaturado), comercializado como Genamin TAP-100 por Clariant de Venezuela. Contiene 100 % de materia activa, tiene un aspecto de cera pastosa, y su masa molar promedio es de 322 Daltons de acuerdo a una determinación potenciométrica. Las emulsiones no iónicas fueron realizadas a partir de Nonilfenol Etoxilado (NFE) con un número de óxido de etileno (EON) de 100. Este es un surfactante de peso molecular de 4620 Daltons. Las emulsiones catiónicas se prepararon acidificando la fase acuosa con Ácido clorhídrico 1N, marca Baker.

El agregado utilizado para inducir la ruptura de la emulsión fue arena de río, la cual se lavó y se pasó por dos procesos de molienda (molinos de disco y cilindro) y un proceso de tamizado (Tamizador W. S. Marca Tyler) para obtener dos granulometrías diferentes, la primera comprendiendo los diámetros de partícula entre de 20 a 37 micras y la segunda entre 38 y 53 micras. Con el fin de estimar su punto de carga neutra, se utilizó Ácido Clorhídrico 1N e Hidróxido de Sodio 1 N, ambos marca Baker, para el ajuste del pH de las suspensiones de arena en agua.

Tabla No 1. Propiedades del asfalto utilizado

| Propiedades | ASTM | Covenin | Valor |
|--------------------------------------|-------|--------------|--------|
| Gravedad a 60°F, (°API) | D287 | Covenin 883 | 4,4 |
| Gravedad específica a 25°C | D70 | Covenin 1386 | 1,0412 |
| Penetración a 77°F, mm. | D5 | Covenin 1105 | 63/63 |
| Ductilidad a 77°F, cm. | DH3 | Covenin 1123 | +100 |
| Pto. reblandecimiento, °F | D36 | Covenin 419 | 118 |
| Pto inflamación. Cleveland C.A., °F | D92 | Covenin 372 | 525 |
| Solubilidad en tricloro, % peso | D2042 | Covenin 1161 | 99,9 |
| Viscosidad Cinemática a 212°F, CSt | D2171 | Covenin 2053 | 5360,0 |
| Viscosidad Cinemática a 250°F, CSt | D2171 | Covenin 2053 | 1364,0 |
| Viscosidad Cinemática a 275°F, CSt | D2171 | Covenin 2053 | 648,0 |
| Viscosidad Dinámica a 140°F, cP | D2171 | Covenin 2053 | 3742,0 |
| Pérdida por calentamiento, % pérdida | D6 | Covenin 1298 | 0,52 |

2.2 Métodos

2.2.1 Caracterización de los surfactantes

La Concentración Micelar Crítica (CMC) se determinó mediante la medición de la tensión superficial a varias soluciones de APDA, variando la concentración entre (0.001 – 5) g/l. Se procedió de igual manera para el NFE en el rango (0.001 - 100) g/l. Se utilizó un Tensiómetro FISHER para la medición de la tensión superficial. La CMC se determina graficando los valores de tensión superficial en función del logaritmo natural de la concentración. Su estimación, esta indicada por el cambio de pendiente en la figura. En el caso del APDA, se realizó también un barrido de conductancia en función de la concentración, con el fin de comprobar su di-protonación mediante un conductímetro Tacussel modelo CD 6N.

2.2.2 Determinación del pH de emulsión para la APDA

Se colocaron 100 mL de la solución de APDA $3,1 \times 10^{-3}$ M en un vaso de precipitado de 250 mL y se titularon usando HCl 0,108 M, midiendo el pH tras cada alícuota añadida de ácido. El resultado se representó mediante una curva de valoración.

2.2.3 Caracterización del agregado

Se estimó el diámetro de partícula de la arena, utilizando el equipo analizador de partícula coherente. Las soluciones a analizar se prepararon añadiendo 1 g de muestra de sólido en 250 ml de agua destilada a la cual se le adiciona pirofosfato de potasio que actúa como dispersante.

El punto isoelectrico de la arena, se estimó mediante la movilidad electroforética (potencial Z) de varias suspensiones con idéntica cantidad de arena, variando el pH de la fase acuosa antes de la adición del agregado entre 1 a 14 unidades. El potencial Z fue medido mediante un Zetametro DELSA 400 de Beckman-Coulter.

2.2.4 Preparación de las emulsiones

El proceso de emulsión establecido, se hace a partir de trabajos preliminares (Acosta, 1998, Bracho, 1995, y López, 1999), donde se establece una temperatura de emulsión de 75 °C. Las emulsiones preparadas tienen una relación másica 60/40 de asfalto/fase acuosa con tensoactivo. Inicialmente se utiliza un baño termostático para controlar la temperatura del asfalto. La solución emulsificante se prepara a partir de agua destilada y tensoactivo, en el caso del APDA, se utiliza un pH de $3.00 \pm 0,04$ unidades. La emulsión, se realiza durante 60 segundos con la ayuda de Agitador eléctrico (turbina) de aspas, marcas

TAURUS a 12000 r.p.m.

2.2.5 Análisis granulométrico de las emulsiones

El diámetro de gota de las emulsiones se determina en un equipo de difracción de luz coherente (láser) marca Malvern Mastersizer. El análisis de la emulsión se realiza a temperatura ambiente. El analizador de partícula, mide diámetros y distribuciones de tamaño de las gotas en la emulsión.

2.2.6 Pruebas de heterofloculación

Dos métodos han sido utilizados en este estudio. El primero es manualmente, mediante el cual se va adicionando la arena a la emulsión, agitando vigorosamente entre cada adición, hasta llegar al punto en que aumenta violentamente la viscosidad del sistema, separándose este en dos fases: una solución acuosa y el asfalto con la arena. En segundo método se utiliza una celda MS-r-2 del viscosímetro rotacional CONTRAVES y se agita constantemente empleando un agitador tipo hélice. Se añaden pequeñas cantidades de arena cada 120 segundos y se registra la variación de la viscosidad de la emulsión con cada adición de sólido. La arena se adiciona hasta la ruptura de la emulsión, es decir, hasta

que la viscosidad del sistema aumenta violentamente, comenzando un comportamiento errático debido a la heterogeneidad del sistema.

Análisis y discusión de resultados

3.1 Caracterización de los surfactantes

En la figura 1, se puede observar como cambia la tensión superficial de las soluciones de APDA en función del logaritmo natural de su concentración, se aprecia que a partir de un valor, la tensión se mantiene constante. Este punto puede ser considerado, como la concentración a partir de la cual se forman micelas. De esta manera se demuestra que la CMC esta en el rango indicado anteriormente con una valor aproximado de 2 g/l. Cuando se preparan emulsiones asfálticas, la CMC de los surfactantes utilizados es un dato apreciado, de esta manera, se puede utilizar una concentración que garantice la estabilidad de la emulsión durante su almacenamiento. En este trabajo, se utilizan concentraciones cercanas al valor de CMC para preparar emulsiones de ruptura rápida. Como se verá posteriormente, la concentración de surfactante en la emulsión afecta la morfología de ésta.

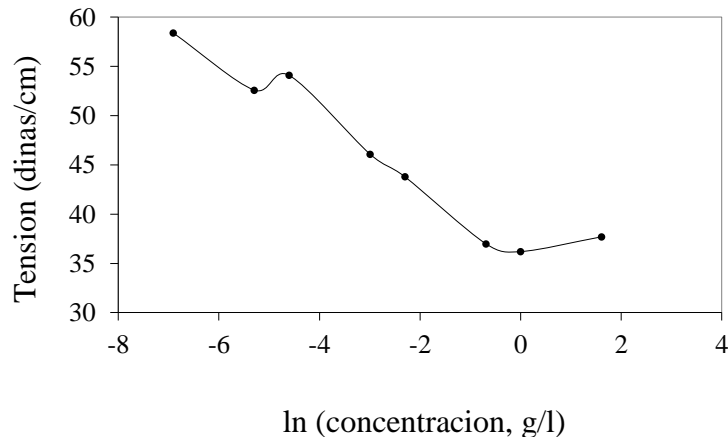


Fig.1. Tensión superficial en función del logaritmo natural de la concentración de APDA

En cuanto al barrido de tensión superficial de las soluciones de NFE, la figura 2 muestra los resultados obtenidos. Valores irregulares son registrados en esta prueba. Este comportamiento se debe a que el surfactante posee una cadena hidrofílica extremadamente grande (EON = 100) y una parte lipofílica pequeña en comparación con la hidrofílica. Por esta razón, se puede afirmar que el surfactante no posee una CMC definida, pues es totalmente soluble en fase acuosa.

3.2 Determinación del pH de emulsión de la APD.

La APDA se comporta como una base débil; en agua tiene un pH levemente básico, pero no se ioniza significativamente, por lo que se debe acidificar el medio para poder obtenerla en las formas mono- y diprotionadas (ver figura 3).

Estos compuestos presentan dos equilibrios como bases débiles, cada uno con su constante, de acuerdo a las

relaciones siguientes:



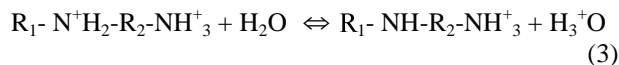
$$Kb_1 = \frac{[R_1-NH-R_2-NH_3^+][OH^-]}{[R_1-NH-R_2-NH_2]} \quad (1)$$



$$Kb_2 = \frac{[R_1-NH_2^+-R_2-NH_3^+][OH^-]}{[R_1-NH_2^+-R_2-NH_3^+]} \quad (2)$$

La figura 4 indica la variación del pH durante la titulación potenciométrica de la APDA. La primera neutralización de la di-amina se obtiene a pH 9, mientras que la segunda neutralización se determina mediante el método de la primera derivada a pH 5,05 y de acuerdo al cálculo del segundo punto de equivalencia con 2 moles de HCl por mol de APDA.

El equilibrio de la hidrólisis de la sal es:



$$Kh = \frac{[R_1-NH-R_2-NH_3^+][H_3O^+]}{[R_1-NH_2^+-R_2-NH_3^+]} = \frac{Kw}{Kb_2} \quad (4)$$

Donde Kw es la constante de disociación del agua. El valor de la constante Kh hallada con los datos de la valoración es $1,35 \times 10^{-8}$, de este se deduce por la relación (4) la segunda constante de basicidad, $Kb_2 = 7,4 \times 10^{-7}$. En consecuencia, se puede decir de acuerdo a la relación (2), que hay 10.000 veces más APDA di-protonada que mono-protonada, cuando el pH es 3,87. Por lo cual, al ajustar el pH por debajo de 4 unidades, se garantiza la di-protonación de la APDA. Se escoge entonces como pH de emulsión, un valor de 3 unidades.

Con el propósito de verificar los resultados arrojados por el análisis potenciométrico, se realizó una titulación conductimétrica. La figura 5 indica que los dos puntos de equivalencia indicados por los quiebres de la variación de conductividad, varían 2% respecto a los determinados anteriormente.

El Potencial Z, es un factor igualmente importante, pues debido a la composición química de la arena, ésta presenta una carga eléctrica neta negativa. Su función dentro del proceso de ruptura de la emulsión, es la de atraer la parte polar (cargada positivamente) del surfactante. Es por esto, que se debe verificar que la atmósfera fisicoquímica del sistema asegure que la arena mantenga su carga neta natural y así proponer un modelo de rompimiento ajustado a la realidad. Al realizar un se obtuvieron los resultados mostrados en la figura 6.

Puede afirmarse, que el punto isoeléctrico de la arena se encuentra siempre a un pH menor a 3 unidades, sin importar la cantidad de masa de arena utilizada. Este hecho, afianza el valor escogido previamente para la preparación de las emulsiones, pues se garantiza una carga neta negativa de la arena.

3.3 Granulometría del sólido

Tras los procesos de molienda y de tamizado, se escogieron dos rangos granulométricos de arena, los cuales se muestran en la tabla 2.

Tabla 2- Diámetros de partícula de la arena tamizada (micras).

| Rango Arena (micras) | Diámetro (0,5) | Diámetro de sauter (4,3) |
|----------------------|----------------|--------------------------|
| 20 – 37 | 17.41 | 19.38 |
| 38 – 53 | 28.48 | 32.46 |

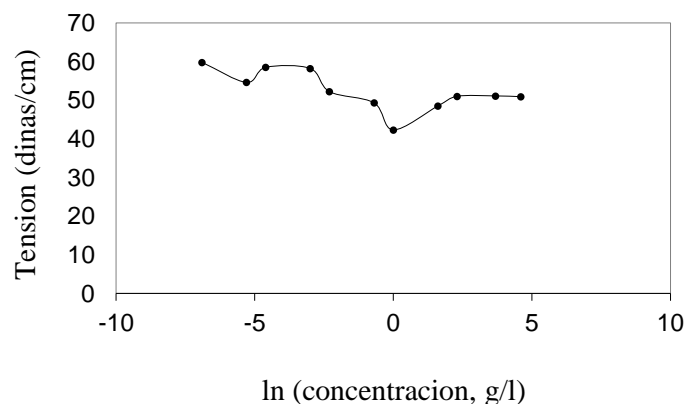


Fig 2.- Tensión superficial en función del logaritmo natural de la concentración de NFE



Fig 3. Fórmula de la APDA (a) En su forma neutra (b) mono-protonada (c) di-protonada. R₁= cadena sebo, R₂ = grupo propileno

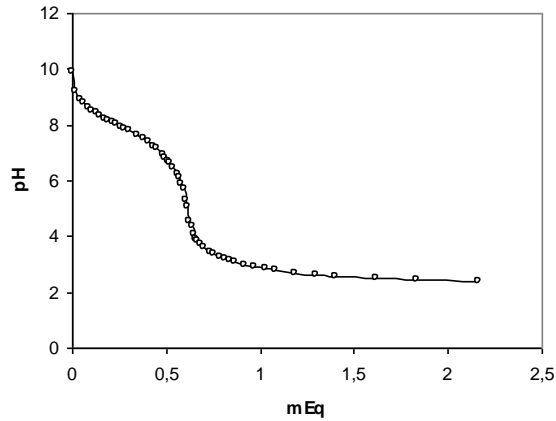


Fig 4. Curva de titulación de 0,31 mEq de APDA con HCl $1,08 \times 10^{-1}$ N

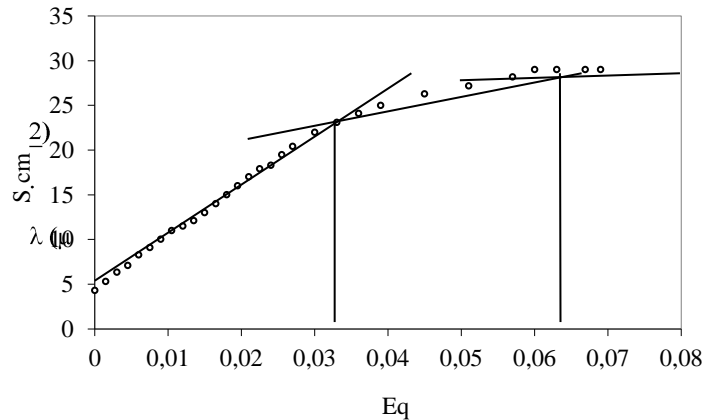


Fig 5. Curva de titulación de 0,03105 mEq de APDA con ácido acético 0,003 N

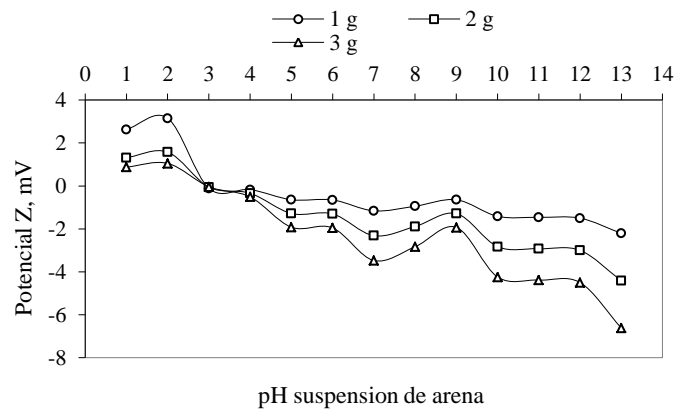


Fig 6. Barrido de potencial Z en función del pH de la suspensión usando diferentes masas de arena

3.4 Granulometría de las Emulsiones Asfálticas

El análisis granulométrico de las emulsiones obtenidas con diferentes concentraciones, se muestra en la figura 7. En ésta, se puede deducir que se obtienen emulsiones bastante similares usando el APDA y el NFE. Podemos observar además, que a mayor cantidad de surfactante, el diámetro de las gotas disminuye debido a las fuerzas de estiramiento interfacial (Yamamoto, 2003).

Las concentraciones utilizadas para la emulsión se escogieron en los alrededores de la CMC para el caso de la APDA. En cuanto al NFE, se utilizaron concentraciones a las cuales se obtuvieron emulsiones similares a las formadas con la diamina; de esta manera, el resultado es la producción de emulsiones asfálticas de ruptura rápida.

3.5 Ruptura de las emulsiones catiónicas

Se utilizaron dos métodos para estimar la masa necesaria para el rompimiento de las emulsiones. Las cantidades de arena reportadas difieren un poco dependiendo del método. Así, como puede observarse en la figura 8, se reporta menor cantidad de arena para el rompimiento de la emulsión al utilizar el método manual, esto se debe principalmente a que en ambas metodologías, se debe esperar a que el sistema llegue al equilibrio, antes de continuar la adición del agregado. Cuando se utiliza el método del viscosímetro, este tiempo tiende a ser elevado, pues se utiliza un aspa que tiende a sectorizar las partículas de arena en una región de la emulsión, además, la velocidad de agitación es relativamente pequeña para poder homogeneizar eficientemente todo el sistema, sin que éste se rebose del recipiente.

Mediante el método manual, la homogeneización es más eficiente, por lo que el sistema llega más rápidamente al equilibrio, sin quedar porciones de arena sectorizadas. Sin embargo, las masas encontradas no difieren significativamente de las masas obtenidas por el método manual, lo cual confirma la existencia de una masa crítica para el proceso de ruptura de las emulsiones.

Otro aspecto a destacar y que podemos observar en la figura 8, es que mientras más pequeña sean las partículas del agregado, se necesita menos masa para

romper la emulsión asfáltica. Esto es así, debido a que a menor diámetro de partícula, mayor área superficial ofrece una masa fija de arena.

Se pueden proponer varios modelos para tratar de explicar el fenómeno de heterofloculación, dependiendo de los factores que inducen el mismo. Sin embargo, en este estudio se pretende proponer un modelo acorde al proceso de ruptura de una emulsión asfáltica, tras la adición de un agregado similar al que se utiliza en las aplicaciones industriales.

3.6 Modelo Planteado

El mecanismo de acción del surfactante en una emulsión asfáltica es complejo. Este se puede explicar mediante la repulsión que se produce entre los glóbulos de asfalto dispersados, la cual permite el control de los fenómenos de ruptura de la emulsión. El surfactante se adsorbe en la superficie de las gotas, con la parte lipofílica en el asfalto y el grupo polar en la fase acuosa; los iones disociados permanecen en la fase acuosa en la proximidad de la gota, dando como resultado, que posean una carga superficial tal que al estas acercarse, se produce una fuerza de repulsión electrostática que las mantiene a cierta distancia, ver figura 9. Por otro lado, al acercarse dos gotas, se drena la película de la fase intergota, el fluido arrastra los iones y por lo tanto se produce un desbalance en la electroneutralidad del sistema. De esta manera se crea un campo eléctrico intenso que retarda la coalescencia de las gotas y contribuye a la estabilidad de las emulsiones ya que tiende a oponerse al drenaje de la película, ver figura 9.

Cuando se pone en contacto una emulsión asfáltica con un material agregado que tiene afinidad con el tipo de emulsión, ésta se rompe. El mecanismo de ruptura de la emulsión asfáltica se indica en la figura 10. En presencia del material granulado, el surfactante migra desde la interface agua-asfalto hacia la interface agua-sólido cargado, adsorbiéndose sobre el sólido (etapas 1 y 2). La disminución de la cantidad de surfactante, podría implicar una disminución de la repulsión electrostática entre las gotas dispersadas, comenzando entonces la coalescencia de las gotas (etapa 3) y por ende la ruptura de la emulsión.

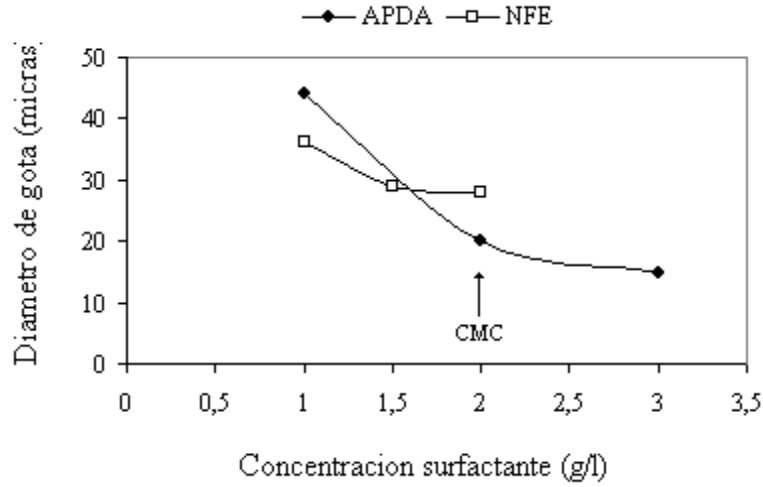


Fig. 7. Diámetro de gota de las emulsiones, en función de la concentración de surfactante para el APDA y el NFE

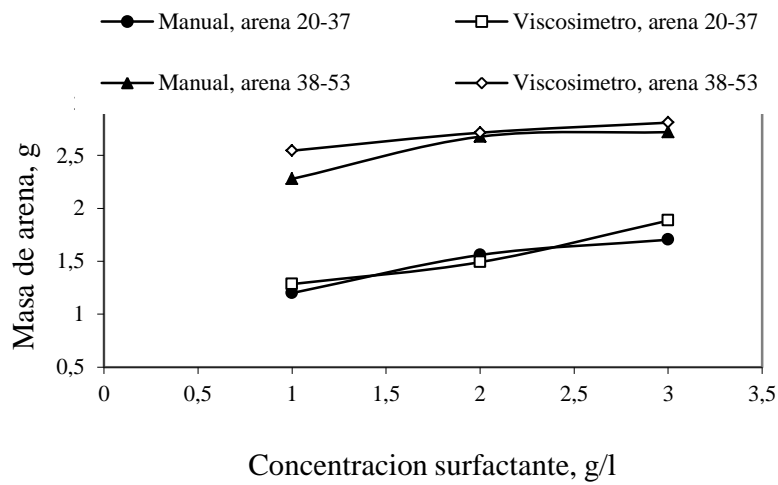


Fig. 8. Masa crítica de arena usada para la ruptura de la emulsión catiónica usando el método manual y el método del viscosímetro para diferentes granulometrías de la arena

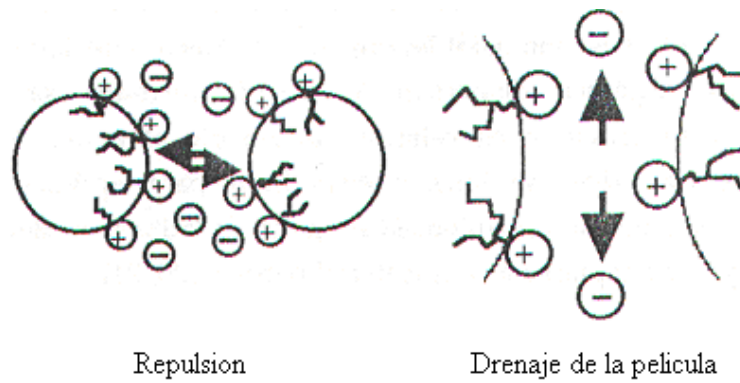


Fig. 9. Mecanismos de estabilización de una emulsión asfáltica

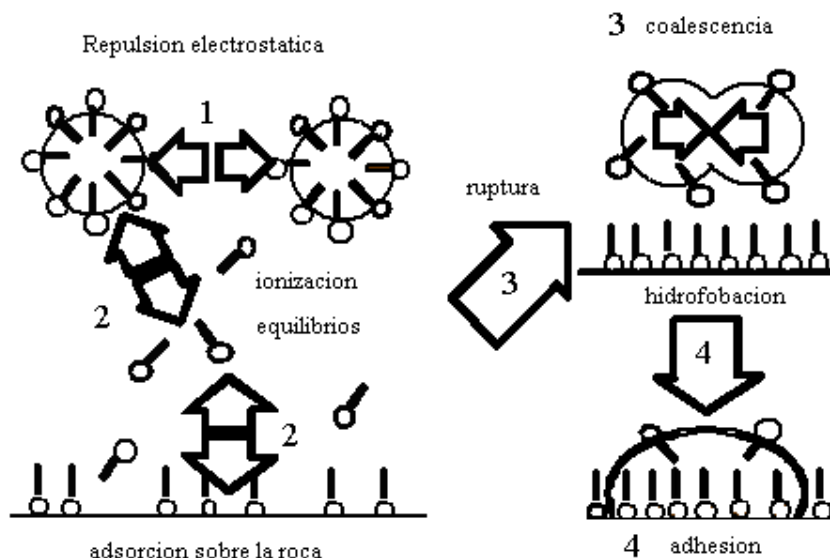


Fig. 10. Mecanismo de coalescencia de una emulsión asfáltica catiónica al contactar un agregado sólido

Las moléculas de surfactante cubren el sólido con su parte polar, permaneciendo la cadena carbonada libre (etapa 4), con lo cual se obtiene una superficie hidrofóbica. La hidrofobación del sólido mejora la adherencia del asfalto sobre la roca (etapa 4). Este es un mecanismo que no puede ser verificado mediante las pruebas realizadas en el laboratorio y que esta en contraparte con la migración y adsorción directa de las gotas sobre el agregado mineral, el cual puede ser el mecanismo predominante si la desorción del tensoactivo de la interface líquida a la fase continua de la emulsión es un proceso muy lento.

Como se ha visto en la figura 8, a menor diámetro de partícula de la arena usada, menor es la masa crítica para el rompimiento de la emulsión, de esta manera, y según lo planteado por el modelo, el sólido que tiene menor diámetro es el que ofrece mayor superficie, en consecuencia habrá más atracción del surfactante catiónico, mejorando el proceso de desestabilización de las gotas y posterior ruptura de la emulsión.

3.7 Ruptura de las emulsiones no iónicas

En este trabajo, no se reportan valores de masa crítica para la heterofloculación de las emulsiones preparadas con NFE. Esto se debe a que la emulsión asfáltica no-iónica no rompe. Tras varias pruebas, se agregaron grandes cantidades de arena sin presentarse el rompimiento de la emulsión, de esta manera, la emulsión llega a un punto en el cual el sistema se convierte en una

dispersión, aumentando su viscosidad hasta el momento en que éste no admite más adiciones y comienza a separarse las fases.

Es significativa la diferencia entre el asfalto obtenido al final del proceso de ruptura de la emulsión preparada con APDA y la preparada con el NFE como puede observarse en la figura 11. En el primer caso, se observa que el asfalto no contiene en su superficie arena, pues toda la arena adicionada se mantiene en su interior, además, el producto final es moldeable y se adhiere a la superficie donde se coloca, aumentando progresivamente su dureza. Este fenómeno es el deseado al aplicar esta técnica en pavimentación. En el segundo caso, la arena reposa sobre el asfalto, el producto final no es moldeable y forma grumos de manera que no se obtiene lo adecuado para su uso en fabricación de carreteras.

Este fenómeno se debe a que el surfactante en la emulsión no iónica no es atraído por el sustrato, ya que no existe una atracción electrostática entre éstos, por lo cual, las moléculas de surfactante no migran hacia las partículas de arena, por lo que no ocurre el proceso de heterofloculación de forma efectiva.

Este fenómeno, sustenta el modelo de desestabilización de la emulsión asfáltica catiónica, mediante atracción del surfactante por parte del sólido agregado. En trabajos posteriores, se postulará un modelo para el cálculo de la masa crítica de arena necesaria para la ruptura de la emulsión.

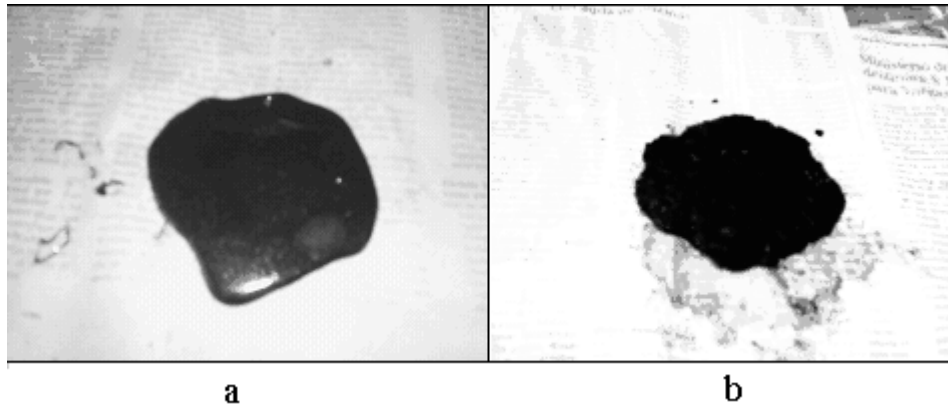


Fig. 11. (a) Producto final tras la ruptura de una emulsión asfáltica catiónica, mediante adición de arena. (b) Producto final tras la desestabilización de una emulsión asfáltica no iónica, mediante adición de arena

Conclusiones

El proceso de ruptura de una emulsión asfáltica puede ser simulado mediante el método manual y del viscosímetro de manera fácil y eficiente. El método del viscosímetro es un método menos preciso, pues amerita la espera de un tiempo muy elevado para que el sistema alcance el equilibrio, además de que tiende a sectorizarse el sustrato agregado. La concentración de surfactante afecta el diámetro de gota de la emulsión asfáltica. A mayor concentración de surfactante, se obtiene menor diámetro de las gotas de asfalto en la dispersión. El diámetro de las partículas del sustrato, afecta el proceso de heterofloculación. A menor diámetro de partícula, mayor área superficial para una masa fija, por lo tanto, se necesita menos cantidad de sólido para llevar a cabo el rompimiento de la emulsión.

Las emulsiones no iónicas, no rompen según el modelo propuesto al adicionar la arena, ya que el surfactante no es atraído por el sustrato. Las emulsiones catiónicas preparadas con APDA a pH 3, rompen fácilmente al ponerlas en contacto con arena lavada. El producto final es moldeable y va adquiriendo progresivamente la dureza necesaria para su aplicación en pavimentación.

Agradecimientos

Los autores desean agradecer el soporte financiero del Consejo de Desarrollo Científico y Tecnológico de la Universidad de los Andes a través de los proyectos I-815-05-08-A, I-834-05-08-AA, y I-869-05-08-C, así como al FONACIT por el proyecto F-2005-000175, cuyos aportes contribuyeron a la adquisición de equipos utilizados en el presente trabajo.

Referencias Bibliográficas

- Acosta V, 1988, Emulsiones Asfálticas; Estudio Experimental, Informe técnico FIRP No 8802, Universidad de los Andes. Mérida – Venezuela.
- Bracho C, 1995, Desarrollo y Caracterización de Emulsiones Asfálticas, Informe técnico FIRP No 9511, Universidad de los Andes, Mérida –Venezuela.
- Cervinková M., Vondruska M., Bednarík V., Horák, M., 2005, Stabilization/solidification of hazardous waste by asphalt emulsion, *Chemicke Listy.*, Vol 99, No 14, pp. 96-99
- Cervinková M., Vondruska M., Bednarík V., Pazdera A., 2007, Stabilization/solidification of munition destruction waste by asphalt emulsion, *Journal of Hazardous Materials* No 142. Pp. 222–226.
- George, K.P., 1976, Stabilization of Sands by Asphalt Emulsion, *Transportation Research Record* No 593, pp. 51-56.
- López EA, 1999, Aplicación de Emulsiones Asfálticas en Pavimentación, Informe técnico FIRP No 9904, Universidad los Andes. Mérida – Venezuela
- Ohshima H., and Furusawa K., 1998, *Electrical Phenomena at interfaces, Fundamental, Measurements, and Applications*”. Second Edition. Marcel Dekker, New York..
- Pundhir N K., Nanda P K., 2006, Development of bitumen emulsion based cold mix technology for construction of roads under different climatic conditions of India, *Journal of Scientific and Industrial Research.* Vol 65, No 9, pp 729-743.
- Salager J.L., 2000, *Pharmaceutical Emulsions and Suspensions*, Edited by F. Nielloud and G Marti-Mestres. Marcel Dekker, New York.
- Sherman, 1968, *Emulsion Science*, Academic Press
- Soto JA., Rincón J., 2007), Asphalt emulsion, world market and cold technology trends, *Carreteras*, Vol 4, No

153, pp. 5-15.

Tcholakova S., Denkov N D., Banner T., 2004, Role of surfactant type and concentration for the mean drop size during emulsification in turbulent flow, *Langmuir*, Vol 20, No 18, pp. 7444-7458.

The Asphalt Institute, 1979, Manual Básico de Emulsiones Asfálticas, Manual Series No 19 (MS 19), USA.

Yamamoto T., Tanaka M., Kawasaki H., 2003, Effects of surfactant concentration on drop sizes in O/W and W/O/W emulsions, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, Vol. 36, No 8, pp. 963-970.

Recibido: 01 de septiembre de 2012

Revisado: 25 de noviembre de 2012

Mercado, Ronald: Doctor en Productos y Procesos, Universidad de Lorraine, Nancy, 2012.

Avendaño, Jorge. Doctor en Recuperación Mejorada de Petróleo. IFP-Energies Nouvelles, Paris 2012.

Celis, María- Teresa: Magister en Ingeniería Química. Ph. D. Doctor en Filosofía. Postdoctorado, Universidad del Sur de Florida, U.S.A. Directora del laboratorio de polímeros y coloides. Coordinadora técnica del laboratorio FIRP. Profesor titular de la Universidad de los Andes, Mérida-Venezuela. Correo electrónico: mariateresa.celis@gmail.com

Salager, Jean-Louis: Profesor Emérito de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Los Andes. Director fundador de la Escuela de Ingeniería Química y fundador del Laboratorio FIRP de la Universidad de Los Andes, editor-en-jefe del *Journal of Surfactant and Detergent*. Experto en fenómenos interfaciales con más de 35 años de experiencia. Correo electrónico: salager@ula.ve

