

Emulsiones bituminosas poliédricas

En este artículo se discuten los factores más importantes relacionados con la fabricación de emulsiones altamente concentradas de betún en agua. Las emulsiones preparadas fueron estabilizadas con un emulsionante cationico puro y formuladas con la técnica HIPR (High Internal Phase Ratio). Se estudiaron el efecto de la concentración final de betún, la temperatura de fabricación, así como la concentración de tensoactivo, el tiempo de mezclado necesarios o la velocidad de cizalla empleada. Los tamaños de glóbulo obtenidos demuestran que el tamaño medio obtenido está directamente relacionado con la velocidad de agitación, la concentración final de tensoactivo y el tiempo de mezclado. La estabilidad de la emulsión, que se puede medir con el aumento de tamaño de gota, se ve seriamente afectada con la concentración final del betún, la concentración de tensoactivo y del proceso de fabricación, así como de la velocidad y del tiempo utilizados en la fabricación.

Palabras clave: Emulsiones concentradas, tamaño medio de gota, estabilidad almacenamiento

The most important factors related with the formation of highly concentrated bitumen in water emulsions are discussed in this article. Information on the conditions required to produce emulsions with very narrow droplet diameter size distributions is given. The emulsions were stabilized with a pure cationic surfactant and formed using HIPR (High Internal Phase Ratio) technology. The effect of bitumen hardness, concentration, and temperature as well as surfactant concentration, rotor speed and share time on the average droplet size and distribution, and storage stability were investigated. The drop size results revealed that the mean droplet size is directly influenced by the three parameters studied. It was found that emulsion stability, which can be monitored by following the changes in mean droplet diameters as function of the storage time, is deeply affected by the bitumen hardness, the surfactant concentration and the manufacture process such us rotor speed and time.

Keywords: Highly concentrated emulsions mean droplet diameters, storage stability.

Nuria Querol, nuria.querol@sorigue.com
Emeline Marty, emeline.marty@sorigue.com

Sorigué

1. Introducción

Las emulsiones son sistemas dispersos, constituidos por dos líquidos inmiscibles. Uno de ellos es la fase continua, la cual contiene al otro líquido o fase interna, disperso en forma de pequeñas gotas. Estos sistemas son termodinámicamente inestables y poseen cierta estabilidad cinética [1] conferida por la presencia de un surfactante adsorbido a la interfase aceite/agua, el cual, por ser capaz de disminuir la tensión interfacial, facilita también la dispersión de un líquido en el otro.

El cambio de energía libre ($\Delta G(f)$), durante el proceso de formación de una emulsión [4], viene dado por:

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

Donde:

σ es la tensión interfacial
 ΔA el incremento de área interfacial
 T la temperatura absoluta
 $\Delta S(\text{conf})$ el cambio de entropía conformacional del sistema.

El primer término del lado derecho de la Ecuación 1 ($\sigma \Delta A$) representa el trabajo que debe suministrarse al siste-

Emulsiones bituminosas poliédricas

ma para expandir la *interface* durante la emulsificación. Esto significa que la energía que debe suministrarse al sistema para crear una determinada área interfacial es menor mientras menor sea σ . Así, la presencia de un surfactante en la formulación, el cual reduce substancialmente el valor de σ , facilita considerablemente el proceso de formación de una emulsión.

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

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

Las emulsiones altamente concentradas se caracterizan por poseer fracciones de volúmenes de fase dispersa mayores que 0,74, que corresponde al máximo empaquetamiento de esferas monodispersas. Por lo tanto, las gotas dispersas están muy cerca unas de otras, separadas por una película muy fina de fase continua, formada en cada punto donde las gotas se tocan [2]:

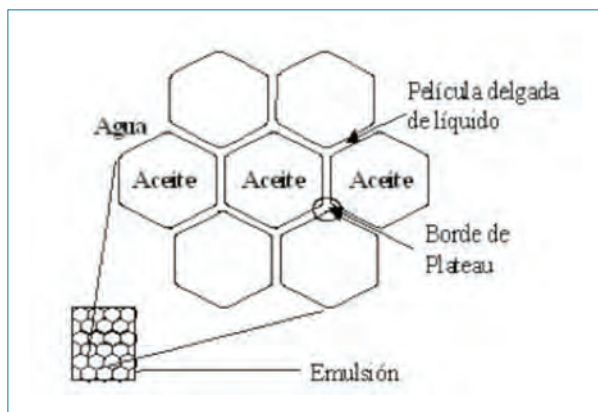


Figura 1. Estructura poliédrica de una emulsión concentrada.

Cada película interfacial está sometida a una presión de compresión, la cual es contrarrestada por una presión de desunión [3], generada dentro de la película interfacial, debido a la existencia de fuerzas de atracción de Van der Waals, de fuerzas de repulsión electrostáticas. Del equilibrio entre estas fuerzas depende la estabilidad de una emulsión [3]. La pre-

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

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

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

Idealmente, las emulsiones concentradas (con más de 70% de fase interna) consisten de una aglomeración de gotas poliédricas separadas por una película muy fina de fase continua (Figura1). Tres películas interfaciales convergen en el borde de Plateau. La curvatura de la superficie de la gota en el borde de Plateau genera una diferencia de presión entre la película líquida interfacial y el borde de Plateau, originando un flujo de fase continua desde la película líquida interfacial hacia los bordes de Plateau. De esta forma, la película líquida interfacial se hace cada vez más delgada con el tiempo, pudiendo eventualmente romperse, en cuyo momento la emulsión se desestabiliza. Así, la estabilidad de una emulsión depende de la estabilidad de la película líquida interfacial, la cual, a su vez, depende de la presión de desunión [3]. La presión de desunión es una presión hidrostática en el interior de la película líquida interfacial, que actúa perpendicular a la superficie de las gotas. Esta presión se opone al contacto entre las gotas y, por consiguiente, a su coalescencia. En otras palabras, la presión de desunión es una fuerza por unidad de área, que se opone al drenaje de la fase continua contenida en la película líquida interfacial.

Las principales fuerzas que, actuando dentro de la película líquida interfacial, contribuyen significativamente con la presión de desunión, son las fuerzas de London, Van der Waals, las fuerzas de repulsión electrostática [6].

Las emulsiones concentradas tienen muchísimas aplicaciones industriales. En este artículo se discuten algunos aspectos relacionados con los procesos de formación y estabilidad de emulsiones de betún en agua y su posible aplicación en mezclas templadas.

2. Materiales y métodos

2.1 Preparación de emulsiones

El método utilizado para la preparación de las emulsiones concentradas es el **HIPR** (High Internal Phase Ratio). Este método requiere que la dispersión inicial se lleve a cabo a fracciones de fase interna superiores a la del empaquetamiento crítico, 74%. Esto facilita la formación de emulsiones con una distribución de diámetro de gotas bastante estrecha y una concentración muy alta de betún residual, superior al 75%. De acuerdo con este método, se pueden fabricar emulsiones controlando la morfología final de la emulsión. El proceso de la HIPR se basa en los elementos siguientes:

- La emulsión se fabrica en régimen concentrado, es decir, con un contenido de fase dispersa entre el 75 y el 95% (p/p).
- Se trabaja a una viscosidad alta para la fase dispersa, superior a 1 Pa.s.
- La velocidad de mezclado es baja, alrededor de los 1.000 r/min. Se trabaja en inversión de fases.
- Una vez formada la emulsión, se obtiene una pasta viscoelástica, que se diluye en agua hasta obtener la relación betún/agua deseada.
- Las emulsiones se almacenan a la temperatura requerida.

2.2 Materiales

- **Betún:** Para este estudio se ha utilizado un betún tipo 50/70, cuyas características principales se muestran en la Tabla 1.
- **Tensioactivo:** Las emulsiones concentradas se han formulado y estabilizado con surfactantes comerciales catiónicos de rotura media/rápida tipo alquil propileno diamina de cadena larga, preparadas a 70 °C. Los surfactantes presentes en el betún se activan con soluciones ácidas de ácido clorhídrico a pH comprendidos entre 2,0-2,5.

2.3 Análisis granulométrico

Para evaluar la estabilidad de las emulsiones, se ha realizado el análisis del tamaño medio de gota de las emulsiones almacenadas a 45 °C durante diferentes tiempos. Para ello, ha si-

Tabla 1. Características fisicoquímicas del betún utilizado

Características	Valores
Penetración	62 x 0,1 mm
Temperatura de reblandecimiento	51,3 °C
Viscosidad a 100 °C	4,80 Pa.s
Saturados	4,80%
Aromáticos	45,29%
Resinas	31,30%
Asfáltenos	16,53%

do necesario utilizar un instrumento basado en la técnica de difracción láser (Mastersizer 2000 de Malvern).

2.4 Parte experimental

Los parámetros relacionados en el proceso de fabricación se presentan en la Tabla 2.

Debido a la respectiva afinidad del tensioactivo activado por el betún y el agua, la energía empleada facilita la formación de emulsiones concentradas de aceite en agua.

3. Discusión de resultados

El proceso de formación de emulsiones de betún en agua implica la creación de una extensa área interfacial. Para generar esta área interfacial, es necesario disminuir la energía libre interfacial con la ayuda de un surfactante [7] y de transferir energía mecánica al sistema, a través de un proceso adecuado de mezcla [8,9]. La distribución y el diámetro promedio de gotas de una emulsión dependen, entre otros factores, de variables de formulación, tales como la relación betún/agua, la concentración y el tipo de surfactante, el pH, la fuerza iónica de la fase acuosa, la temperatura y de las variables mecánicas, tales como la velocidad y el tiempo de mezclado [10].

En el Gráfico 1 se muestran los diámetros promedio de gota para una misma relación de betún/agua en emulsiones preparadas a 70 °C con tres tipos de surfactantes diferentes:

Emulsiones bituminosas poliédricas

Tabla 2. Parámetros utilizados en la formulación.

Parámetro	Unidades	Rango
Velocidad rotación	r/min	800-1.300
Temp. Betún	°C	95-100
Temp. Fase Acuosa	°C	50-70
Contenido de betun o contenido de fase dispersa	p/p %	70-90
Dureza betun	0,1 mm	50/70
Concentracion Tensioactivo	p/p %	0,15-2,0

N-alquil amina, N-alquil poliamida y amidoaminas-imidazolinonas en adelante: TA1, TA2 y TA3. En el estudio se emplearon cinco concentraciones diferentes, con pesos comprendidos entre 0,4 y 2,0%.

Como se puede observar en el gráfico, existe una concentración máxima de tensioactivo a partir de la cual, por mucho que aumente, no se es capaz de disminuir más el tamaño medio de gota. Si se quiere obtener un tamaño medio más pequeño, se debe modificar alguno de los otros parámetros comentados anteriormente.

Para una misma concentración de tensioactivo, C3, se obtiene el menor tamaño medio con el tensioactivo tipo TA1.

En el Gráfico 2 se representa la variación del diámetro promedio de gotas en función de la velocidad de mezclado,

para emulsiones preparadas a 70 °C con la concentración C3 anteriormente evaluada.

Para una determinada relación de betún/agua, se obtiene un diámetro promedio de gota límite cuando la velocidad de mezclado aplicada es de 1.000 r/min, siendo el valor óptimo cuando se aplica el tensioactivo tipo TA1 a concentración C3.

En el tiempo de mezclado se observa que este tipo de emulsiones requieren muy poco tiempo para obtener su tamaño medio óptimo y que, superado este tiempo, lejos de mejorar, el tamaño medio obtenido va aumentando poco a poco. En el Gráfico 3 se puede observar que el tamaño óptimo se obtiene con tan sólo 5 minutos de agitación.

Se puede observar mejor esta tendencia a aumentar el tamaño medio de glóbulo representando la distribución

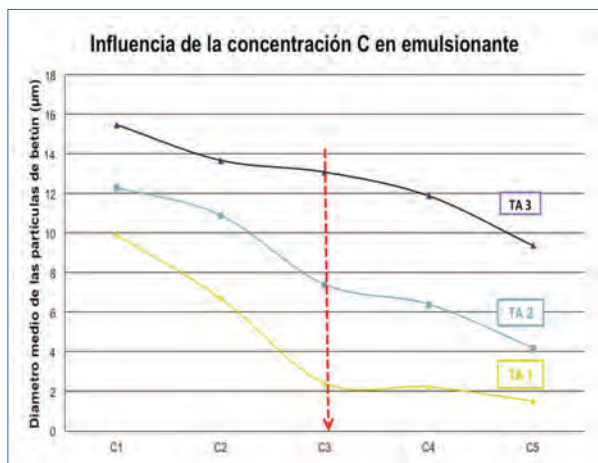


Gráfico 1. Influencia del tipo de amina y de su concentración en el diámetro medio de gota.

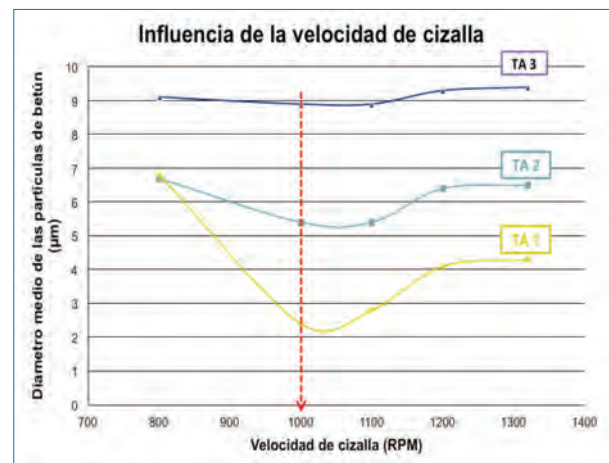


Gráfico 2. Influencia de la velocidad de cizalla en el diámetro medio de gota.

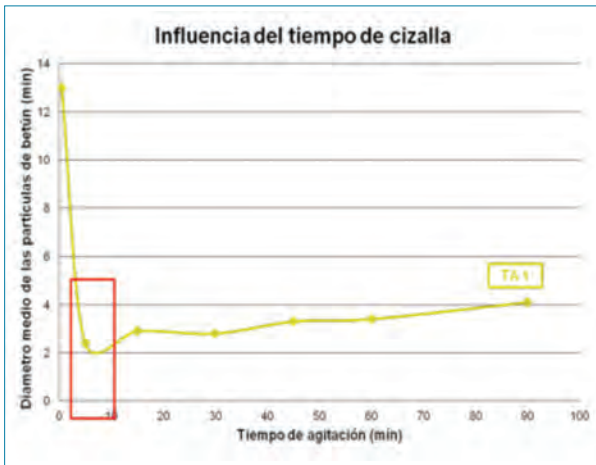


Gráfico 3. Influencia del tiempo de mezclado en el tamaño medio de gota.

granulométrica en función del tiempo de agitación. En este caso, se aprecia bien el desplazamiento hacia los tamaños más grandes de la curva granulométrica a medida que el tiempo de agitación aumenta. Por último, se estudia la

estabilidad en el tiempo de este tipo de emulsiones, por ser una característica muy importante que hay que tener en cuenta.

La estabilidad de una emulsión se manifiesta a través de los cambios en algunas de las propiedades que la caracterizan con el tiempo de almacenamiento. Así, se puede determinar la estabilidad de una emulsión midiendo los cambios que sufre la distribución y el diámetro promedio de gotas durante el almacenamiento.

En el Gráfico 5 se muestran los diámetros promedio de gotas obtenidos en función del tiempo de almacenamiento, a 25 °C, para una emulsión preparada con el tensoactivo tipo TA1 y almacenada durante 10 días.

No se observan variaciones en el diámetro promedio de gotas durante los 10 días de almacenamiento, lo que significa que no se produjo coalescencia (incremento del tamaño promedio), al menos durante este periodo de tiempo, y que, por lo tanto, las emulsiones se comportaron como sistemas estables durante estos 10 días.

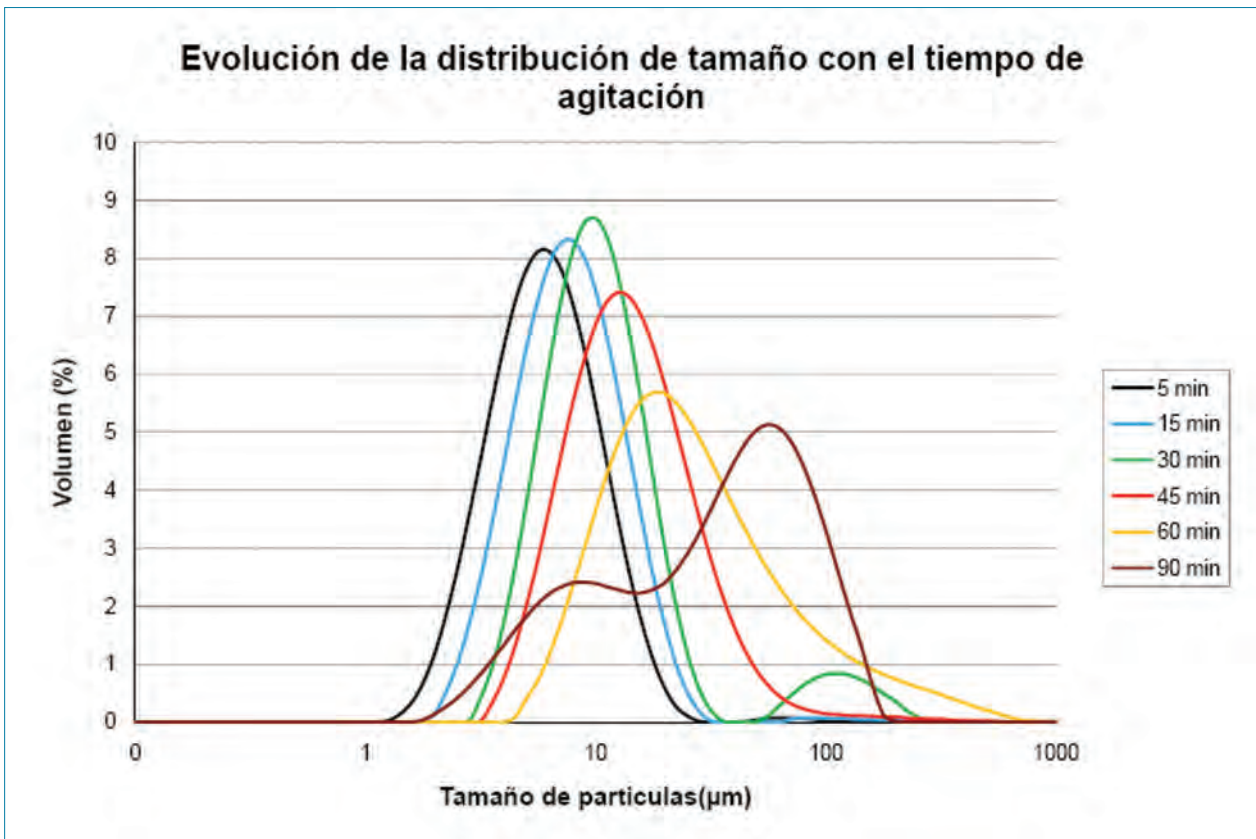


Gráfico 4. Evolución de la distribución del tamaño medio de partícula en función del tiempo de agitación

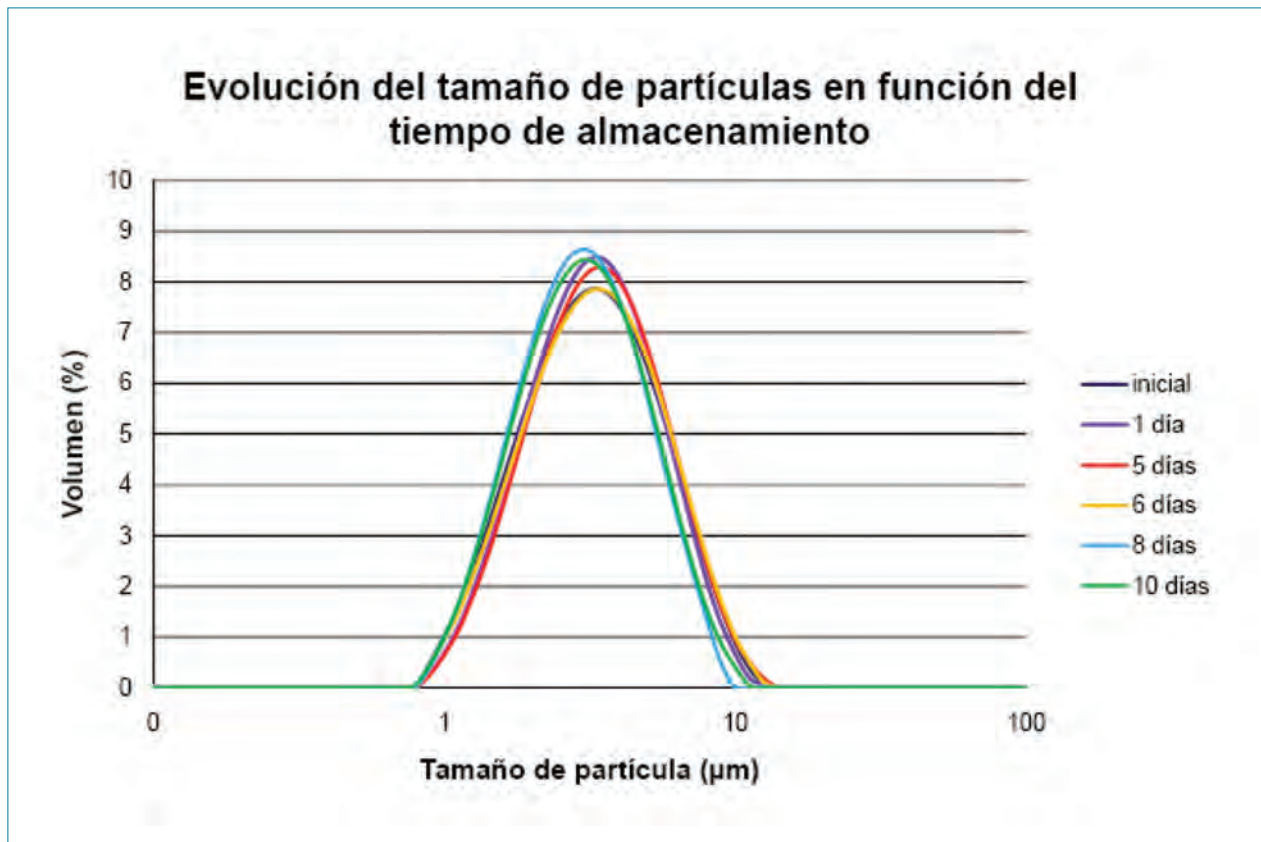


Gráfico 5. Evolución del tamaño medio de gota en función del tiempo de almacenamiento.

4. Conclusiones

- El proceso de emulsificación está directamente relacionado con el tipo y la concentración de tensoactivo utilizado, por la presencia de electrolitos, por la relación betún/agua y por el tiempo y la velocidad de mezclado, entre otros factores.
- Para una concentración de tensoactivo fija, manteniendo constante el tiempo y la velocidad de mezclado, el diámetro promedio de glóbulo disminuye al incrementar la relación betún/agua.
- A mayor concentración de fase interna, más estrecha es la distribución de diámetro de gota, con lo cual la polidispersidad para este tipo de emulsiones disminuye.
- El diámetro promedio de gota y la distribución cambian de forma significativa pero uniforme con el tiempo y la velocidad de mezclado.
- Se puede pensar que, para este tipo de emulsiones, la formación del área interfacial tiene lugar de forma controlada, lo que permite la producción de emulsiones con

un determinado diámetro promedio de gota y una distribución bastante estrecha, con un alto grado de monodispersidad y, por tanto, de reproducibilidad en sus propiedades.

- La estabilidad de las emulsiones se ve afectada notablemente por el tipo y concentración de tensoactivo, ya que los factores pueden modificar la presión de desunión y la estabilidad de la película líquida interfacial.
- El futuro de estas emulsiones puede pasar por convertirse en excelentes ligantes para la formulación de mezclas templadas, pues, al tratarse de emulsiones que tienen muy poca agua, ésta se elimina casi en su totalidad durante el proceso de fabricación.

5. Bibliografía

- [4] Tadros, T. F. and Vincent, B. 1983. Emulsion Stability, *In Encyclopedia of Emulsion Technology*, Becher, P. ed. Marcel Dekker, New York, Volume 1, Chapter 3, pp. 1-56.

- [9] Briceño, M. L., et al. 1989. Emulsion technology for the production and handling of extra-heavy crude oils and bitumen. Rev. Tec. Intevep 2:101-110
- [3] Derjaguin, B. V. and Kussakov, M. 1937. Experimental studies of solvation of surfaces as applied to the mathematical theory of the stability of lyophilic colloids. Izv.AN SSR, ser. khim. 6:1119-1152.
- [10] Derjaguin, B. 1987 Theory of Stability of Colloids and Thin Liquid Films. Plenum Consultants Bureau, New York. Chapter 3, pp. 53 – 83.
- [5] Hunter, R. J. 1987. Foundations of Colloid Science, Oxford Science Publications, Clarendon Press, Oxford, Volume 1, pp. 168-440.
- [6] Israelachvili, J. 1991. Intermolecular and Surface Forces, Second Edition, Academic Press. London, pp. 139-307.
- [1] Kitchener, J. A. 1968. The Theory of Stability of Emulsions in Emulsion Science, P Sherman (ed.) Academic Press, London and New York, Chapter 2, pp. 77- 130.
- [2] Princen, H. M. and Kiss, A. D. 1986 Rheology of foams and highly concentrated emulsions. Static shear modulus. J.Colloid Inter. Sci. 112:427-437.
- [12] Rivas Hercillo, Gutierrez Xiomara, Silva Felix, Chirinos Manuel. 2003. Sobre emulsiones de betun en agua. Acta científica venezolana, 54; 216-236.
- [4] Tadros, T. F. and Vincent, B. 1983. Emulsion Stability, In Encyclopedia of Emulsion Technology, Becher, P. ed. Marcel Dekker, New York, Volume 1, Chapter 3, pp. 1-56.
- [7] Tadros, T. F. and Vincent, B. 1983. Emulsion Stability, In Encyclopedia of Emulsion Technology, Becher, P. ed. Marcel Dekker, New York, Volume 1, Chapter 3, pp. 1-56.
- [8] Walstra, P. 1983. Formation of Emulsions. In Encyclopedia of Emulsion Technology, Becher, P. ed., Marcel Dekker, New York, Volume 1, Chapter 2, pp. 57-127.
- [11] Sheludko, A. 1967. Thin liquid films. Adv. Colloid Interf. Sci. 1:391-464.