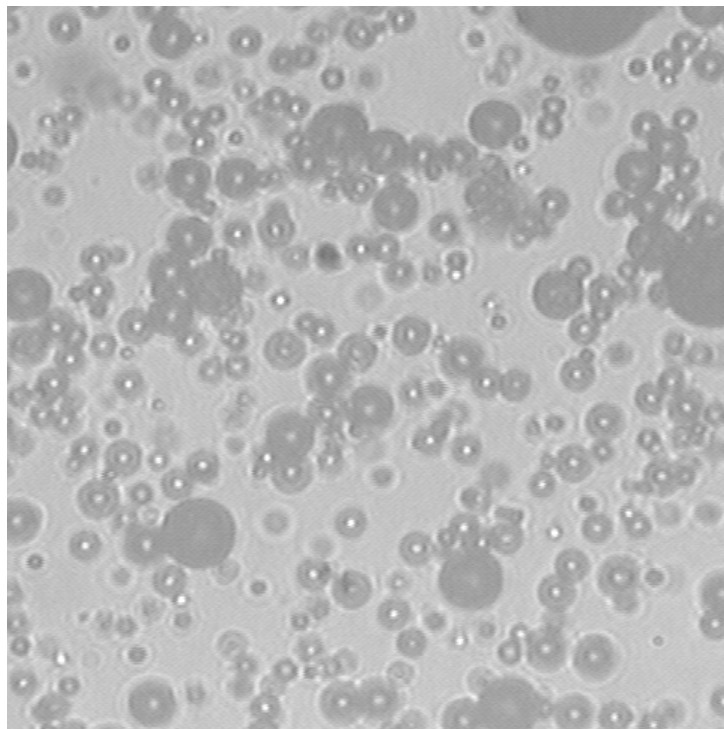




# LAS EMULSIONES DE BETÚN SU QUÍMICA - FÍSICA

ASOCIACIÓN TÉCNICA DE EMULSIONES BITUMINOSAS  
(ATEB)



Coordinado por :

Pedro Ferré



**ATEB**

---

---

## ÍNDICE

1. **INTRODUCCIÓN.**
2. **LAS EMULSIONES DE BETÚN.**
3. **COMPONENTES DE UNA EMULSIÓN BITUMINOSA**
4. **TENSIÓN SUPERFICIAL, TENSIÓN INTERFACIAL Y EMULSIONABILIDAD.**
5. **ESTABILIDAD Y ROTURA.**
6. **PROPIEDADES DE LA EMULSIÓN.**
  - 6.1. Viscosidad.
  - 6.2. Estabilidad al almacenamiento.
  - 6.3. Velocidad de rotura.
  - 6.4. Adhesividad.
7. **NORMATIVA.**
  - 7.1. Emulsiones cationicas.
  - 7.2. Emulsiones aniónicas.
  - 7.3. Emulsiones modificadas.
8. **FABRICACIÓN Y ALMACENAMIENTO.**

**BIBLIOGRAFÍA.**

# LAS EMULSIONES DE BETÚN SU QUÍMICA – FÍSICA

## 1 INTRODUCCIÓN.

---

Existen en la naturaleza diferentes tipos de dispersiones acuosas: suspensiones (dispersión de un sólido en un líquido), emulsiones (dispersión de un líquido en otro líquido) y espumas (dispersión de un gas en un líquido).

Entre todas ellas, las emulsiones constituyen un grupo muy amplio. Un ejemplo, muy típico y cercano al ser humano, de una emulsión es la leche que básicamente consiste en una dispersión de partículas de grasa en un medio acuoso. También son emulsiones numerosos productos procedentes de la industria alimentaria, cosmética, farmacéutica y química.

Una definición sencilla de una emulsión es: Una dispersión de un líquido (fase dispersa) en forma de pequeñísimas partículas en el seno de otro líquido (fase continua) con el que no es miscible. Existen numerosas definiciones más precisas que hacen referencia al tamaño de las partículas de la fase dispersa, al número de fases o a propiedades específicas, como por ejemplo la estabilidad.

Probablemente una de las definiciones más precisa y completa desde el punto de vista científico sea la propuesta por P. Becher "Una emulsión es un sistema heterogéneo termodinámicamente inestable, formado al menos por dos fases líquidas no miscibles, de las cuales una está dispersada en la otra bajo

forma de pequeñas gotas (glóbulos) cuyo diámetro es en general superior a 0,1  $\mu\text{m}$ . Tal sistema posee una estabilidad mínima que puede aumentarse por adición de agentes apropiados, tales como tensoactivos o productos sólidos finamente divididos".

La clasificación más extendida de las emulsiones es la que hace referencia al tipo de la emulsión. Así se clasifican en directas, inversas ó múltiples.

Las emulsiones directas son aquellas en las que la fase dispersa es una sustancia lipofílica (grasa o aceitosa) y la fase continua es hidrofílica (normalmente agua). Estas emulsiones suelen denominarse L/H o O/W. Ejemplos son además de las emulsiones bituminosas, la leche, la mayonesa, algunos tipos de pinturas, y muchos otros productos alimentarios y fitosanitarios.

Las emulsiones inversas por el contrario son las que la fase dispersa es una sustancia hidrofílica y la fase continua es lipofílica. Estas emulsiones suelen denominarse con la abreviatura H/L o W/O. (Como ejemplos pueden citarse las margarinas, fluidos hidráulicos y la mayoría de las cremas cosméticas)

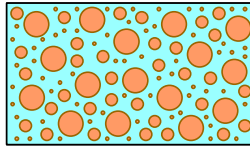
Finalmente las emulsiones múltiples son las que como fase dispersa contiene una emulsión inversa y la fase continua es un líquido acuoso. Estas emulsiones se conocen como H/L/H o W/O/W. (Este tipo de emulsiones es utilizado básicamente en farmacia, al permitir obtener una liberación retardada de los medicamentos).

## TIPOS DE EMULSIONES

Por tipos de fases:

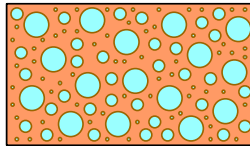
• **Directas: O/W**

Fase dispersada **lipofólica**  
Fase continua **hidrofílica**



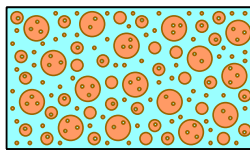
• **Inversas: W/O**

Fase dispersada **hidrofílica**  
Fase continua **lipofólica**



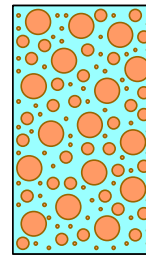
• **Múltiples W/O/W**

Fase dispersada **hidrofílica**  
Fase dispersada **lipofólica**  
Fase continua **hidrofílica**



Por el tamaño de micela:

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



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



Otras clasificaciones hacen referencia al tamaño de los glóbulos que constituyen la fase dispersada, y así se distinguen emulsiones, mano emulsiones y micro emulsiones. Aunque todavía no existe definición oficial, en las mano emulsiones el diámetro de los glóbulos es generalmente inferior a 0,5 micras (500 nanómetros) y puede medir hasta unas decenas de nanómetros. Para contrastar, las emulsiones de tamaño superior se suelen llamar macro emulsiones. También existen micro emulsiones, pero no son realmente emulsiones. Claramente, este nombre crea confusión pero se ha mantenido por razones históricas, ya que la palabra “micro emulsión” apareció en los años 1950, mucho antes que la palabra “nano emulsión”. Ahora, se sabe que las microemulsiones se diferencian de las emulsiones porque forman un sistema estable. Una de las morfologías posibles es con gotas de tamaño entre 10 y 50 nano metros, de aquí su nombre. La concepción y fabricación de las microemulsiones son

completamente diferentes de la de las emulsiones de betún y sus campos de aplicación, hasta hoy, distintos de los habituales de éstas. Un ejemplo de las microemulsiones es el de los gasóleos emulsionados en agua para mejorar su efectividad y disminuir las emisiones contaminantes.

## 2 LAS EMULSIONES DE BETÚN.

**H**istóricamente, aunque se encuentren referencias del uso de emulsiones o dispersiones de alquitrán en agua para la pavimentación de carreteras hacia principios del siglo XX, no es hasta 1922 cuando aparece la primera patente de una emulsión de betún y se conocen fábricas de emulsiones en Estados Unidos, Francia, Inglaterra, Alemania, Australia, etc. Se estima que la producción mundial de emulsiones en el año 1926 fue de 150.000 t.

El objetivo que se persigue al utilizar emulsiones es conseguir que la puesta en obra del ligante hidrocarbonado, bien sea procedente del petróleo o de la hulla, pueda realizarse a temperatura ambiente sin necesidad de calentarlo. Estas primeras emulsiones son de naturaleza aniónica.

Desde 1951, cuando aparecen en el mercado los emulsionantes catiónicos, que confieren a la emulsión una casi universalidad de uso (ya sea con cualquier tipo de árido como en cualquier condición meteorológica), las emulsiones bituminosas alcanzan su pleno desarrollo.

En España el desarrollo de las emulsiones se produce con cierto retraso con respecto a otros países sin embargo, en la actualidad España es uno de los primeros productores mundiales de emulsiones bituminosas, detrás de Estados Unidos y Francia que son, por este orden los dos primeros. También es el segundo país después de Francia en la relación de técnicas en frío (con emulsión) frente a técnicas en caliente (con betún puro).

La producción mundial de emulsiones bituminosas alcanza una cifra estimada en torno a los 12 millones de toneladas, de los cuales un 30% aproximadamente se fabrican en Estados Unidos y un 10% en Francia. En España la producción se sitúa en 400.000 Ton/año.

Aunque las emulsiones de betún encuentran aplicaciones en campos diferentes al de la carretera, como por ejemplo impermeabilización de cubiertas, pinturas, etc., puede estimarse que el porcentaje destinado a carreteras supera el 95% de la producción mundial. Por ello en lo

sucesivo nos referiremos exclusivamente a estas.

### 3 COMPONENTES DE UNA EMULSIÓN BITUMINOSA.

---

Una emulsión bituminosa es una dispersión de partículas de betún, con un tamaño de algunas micras, en agua. Para poder dividir el betún hasta estos tamaños se necesita la energía y la fuerza de cizalla, que generalmente proporciona un molino coloidal.

Estas partículas se volverían a unir rápidamente entre sí sino fuera por la presencia en la emulsión de otro elemento básico, el emulsionante, que se encarga de recubrir las partículas de betún evitando la unión de las mismas, debido a la repulsión eléctrica entre partículas de igual carga, y, por lo tanto, proporciona la estabilidad de la emulsión.

A estos tres componentes básicos se pueden añadir en función de las necesidades de empleo de la emulsión otros productos como fluidificantes, espesantes, activantes y a veces retardadores de la rotura.

El betún constituye la fase discontinua. Para fabricar emulsiones se pueden utilizar tanto betunes puros, fluxados o modificados en función de las necesidades de su aplicación final.

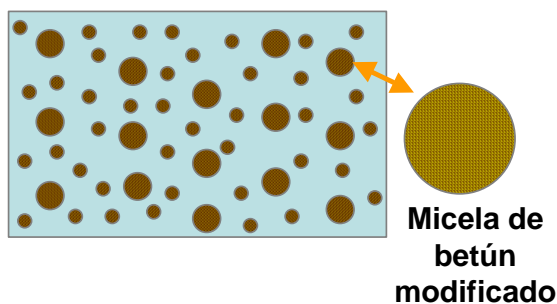
La penetración de los betunes puros más utilizados oscila entre 70 y 220, aunque también se fabrican emulsiones especiales con betunes más duros. Como fluidificantes se usan distintas fracciones de la



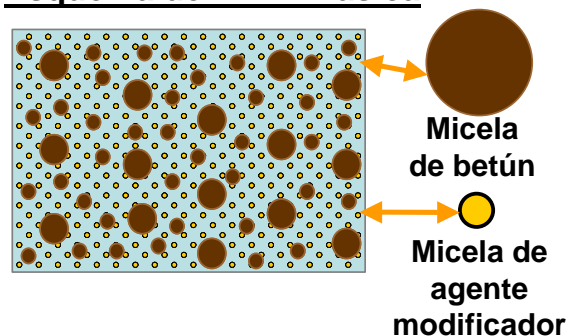
destilación del petróleo o de la hulla y también se emplean betunes modificados con polímeros. En los últimos años debido a la mayor sensibilidad medio ambiental, los contenidos de fluidificantes están disminuyendo.

Los polímeros pueden emplearse directamente mezclados con el betún lo que da lugar a las emulsiones modificadas monofásicas en las que fase discontinua es el betún modificado. Los más habituales son los cauchos del tipo SBS y las poliolefinas del tipo EVA.

### Esquema de E.M. Monofásica



### Esquema de E.M. Bifásica



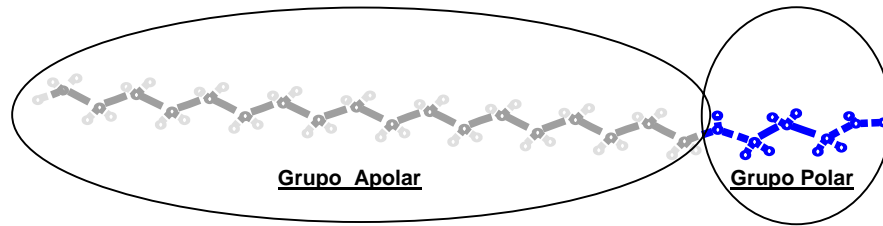
La principal propiedad que confieren estos modificadores es su comportamiento elástico que permite al betún admitir y recuperar grandes deformaciones.

El agua es el componente mayoritario de la fase continua, en ella se encuentra disuelto el emulsionante y el agente saponificador (ácido o base). Eventualmente se pueden añadir otros tipos de aditivos como mejoradores de viscosidad, adhesividad y polímeros (látex)

El emulsionante es el agente necesario para mantener la emulsión estable en el tiempo. Los

emulsionantes son compuestos químicos tensoactivos que permiten modificar la tensión interfacial agua-betún. Se sitúan en la interfase de ambos y evitan la coalescencia de los glóbulos de betún de la emulsión.

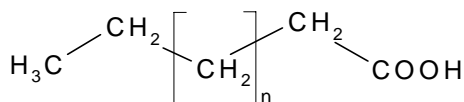
Los tensoactivos se caracterizan por poseer dos partes diferenciadas en su molécula, una parte grasa, lipófila o apolar con una gran afinidad por el betún y otra parte hidrófila o polar que presenta una gran afinidad por el agua. Esta doble característica le permite situarse en la interfase betún-agua con la parte lipófila integrada en el betún y la parte polar en el agua.



Las emulsiones se clasifican en función de la carga eléctrica que el emulsionante proporciona a la emulsión en catiónicas y aniónicas. Sus propiedades son diferentes y también sus posibilidades de empleo. En el momento actual el 95% de las emulsiones fabricadas en España son de tipo catiónico y únicamente el 5 % de tipo aniónico.

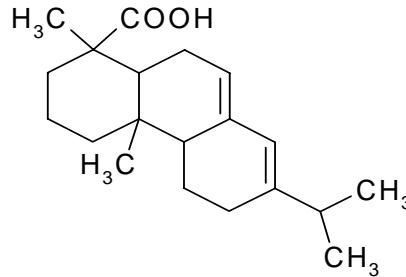
Emulsionantes aniónicos son aquellos que presentan la parte polar cargada negativamente. Suelen ser sales sódicas o potásicas de ácidos grasos (estearinas) o resínicos (tall-oil). Algunas veces se utilizan también ácidos orgánicos procedentes de síntesis y otros derivados de la madera como las ligninas.

Las estearinas o ácidos grasos proceden de la hidrólisis de las grasas bien animales (sebos o aceites de pescado) o vegetales (aceite de palma, palmiste o orujos). Son moléculas con radicales ácidos y cadenas desde 12 hasta 22 átomos de carbono, ya sean saturadas como insaturadas.

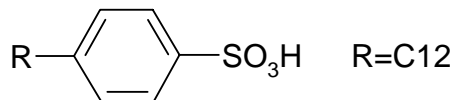


Los ácidos resínicos provienen de la destilación de las resinas de la madera. Presentan mezclas de compuestos cíclicos con dobles enlaces y un grupo carboxílico. El

principal componente es el ácido abiético.

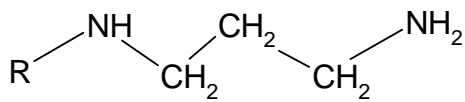


Los ácidos derivados de síntesis suelen ser del tipo Dodecil-benceno sulfónico.

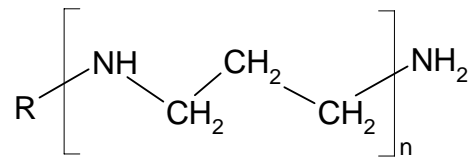


Los emulsionantes que presentan carga positiva son denominados catiónicos. Principalmente son diaminas y poliaminas grasas (en algunos casos también se utilizan imidazolininas o amido-aminas grasas) y sales de amonio cuaternario, salificadas en la inmensa mayoría de los casos con ácido clorhídrico.

Las diaminas y poliaminas grasas se sintetizan por la reacción de un ácido graso (normalmente de sebo vacuno) con amoníaco. Esta reacción da lugar a una amina primaria que posteriormente se condensa con acrilonitrilo y posteriormente esta molécula es hidrogenada para obtener una diamina. Si este proceso se repite varias veces se obtienen las poliaminas.

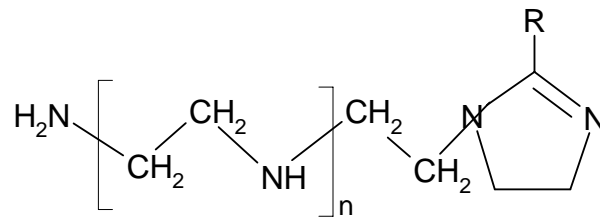


(Diamina)

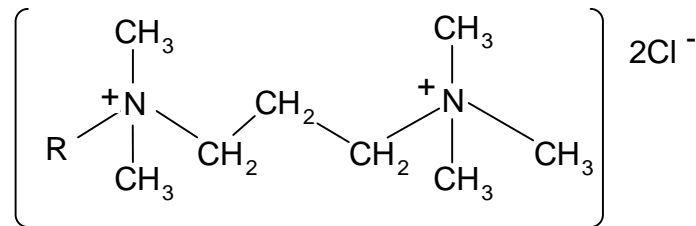


(Poliamina)

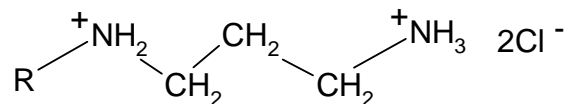
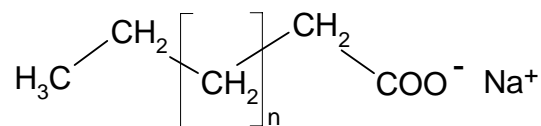
Las amido-aminas y las imidazolinas se obtienen por reacción de un ácido graso con poliaminas sintéticas de cadenas cortas como la dietilentriamina o trietilentetramina.



Las sales de amonio cuaternario se obtienen por reacción de una amina con un agente metilante (cloruro de metilo o sulfato de dimetilo)



En todos los casos, excepto en las sales de amonio cuaternario, los emulsionantes, como se indicó anteriormente, deben ser saponificados, los aniónicos con una base (sosa o potasa) y los catiónicos con un ácido (clorhídrico o acético generalmente).

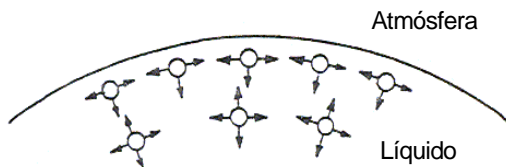


Es entonces después de la formación de su sal cuando el emulsionante se activa y puede efectuar su función. La parte lipófila (su cadena hidrocarbonada) se introduce en el seno del betún, mientras que su parte hidrófila (su grupo polar) se orienta hacia el exterior del betún, hacia el agua.



## 4 TENSIÓN SUPERFICIAL, TENSIÓN INTERFACIAL Y EMULSIONABILIDAD

Cualquier molécula en el seno de un betún se encuentra sometida a la atracción de las moléculas que la rodean, lo que la fuerza a mantener su estado físico, pero una molécula que se encuentre en la superficie no recibe esta fuerza de atracción de



todas las direcciones, por lo tanto las moléculas de la superficie del betún tienen una energía superior debido a la carencia de moléculas atractivas en el lado exterior.

Como cualquier cuerpo tiende a disminuir su energía libre, la tendencia natural es reducir la superficie externa al mínimo posible, esto es, a formar esferas, que es la forma geométrica que presenta menor superficie con relación a su volumen. Así se explica la forma esférica de las gotas de agua o de mercurio en el aire o sobre cualquier superficie.

De esta sencilla explicación, se puede concluir la definición ISO de Tensión Superficial como “La tensión que actúa en la superficie de una fase, dirigida hacia el interior

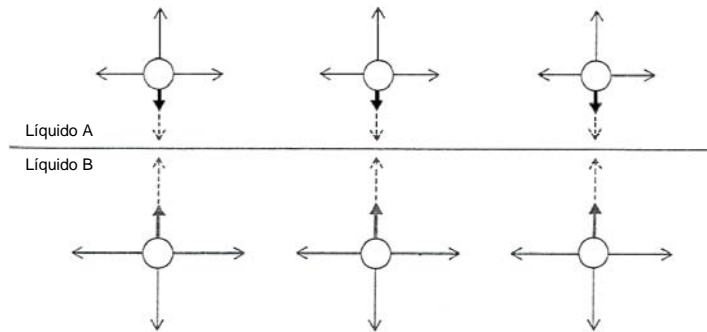
de la fase, causada por las atracciones intramoleculares entre las moléculas situadas en la superficie y aquellas situadas por debajo de la superficie”

De la definición de tensión superficial se desprende que las sustancias que presenten una fuerza de cohesión mayor entre sus moléculas tendrán una mayor tensión superficial. Como la fuerza de cohesión entre los sólidos es generalmente mayor que entre los líquidos, la tensión superficial de los sólidos será mayor que la de los líquidos.

Entre los líquidos, el agua es la sustancia que posee una mayor tensión superficial debido a la gran fuerza de cohesión que proporcionan los enlaces por puentes de hidrogeno.

La definición ISO para tensión interfacial es muy clara y precisa “La tensión en la interfase entre dos fases”. Normalmente con este termino siempre se describen las fuerzas que actúan en la interfase de dos líquidos inmiscibles.

Las moléculas en la interfase de uno de los líquidos están sometidas a las mismas fuerzas atractivas que aparecían al estudiar la tensión superficial, pero en este caso, en lugar de no existir fuerzas externas, recibirán la fuerza de las moléculas de la interfase del otro líquido.



Por lo tanto la tensión interfacial  $\gamma_{AB}$  entre dos líquidos será más pequeña que la suma de las dos tensiones superficiales  $\gamma_A + \gamma_B$  de acuerdo con la ecuación:

$$\gamma_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - 2 \Sigma_{AB}$$

en donde  $\Sigma_{AB}$  es la fuerza de atracción entre las moléculas del líquido A y del B.

Como ya se ha indicado anteriormente los tensoactivos son sustancias que reducen la tensión interfacial agua-betún. Al colocarse en la interfase, como su tensión superficial es menor que la del agua y la del betún, disminuyen de manera muy importante la tensión interfacial entre ambos.

Al reducir la tensión interfacial se reduce en gran manera la energía interna de los glóbulos de la emulsión, a pesar del aumento de superficie interfacial, y por lo tanto se facilita la emulsionabilidad.

## 5 ESTABILIDAD Y ROTURA.

Los glóbulos de una emulsión están sometidos al movimiento Browniano, y por lo tanto pueden chocar unas con otras, la estabilidad de la emulsión dependerá de cómo éstas interactúan entre sí cuando se encuentran.

Las fuerzas de atracción de Van der Waals que se generan al aproximarse dos glóbulos, están representadas por la ecuación:

$$V_A = -\frac{Ar}{12h}$$

Siendo  $h$  la distancia entre las partículas,  $r$  su radio y  $A$  una constante.

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

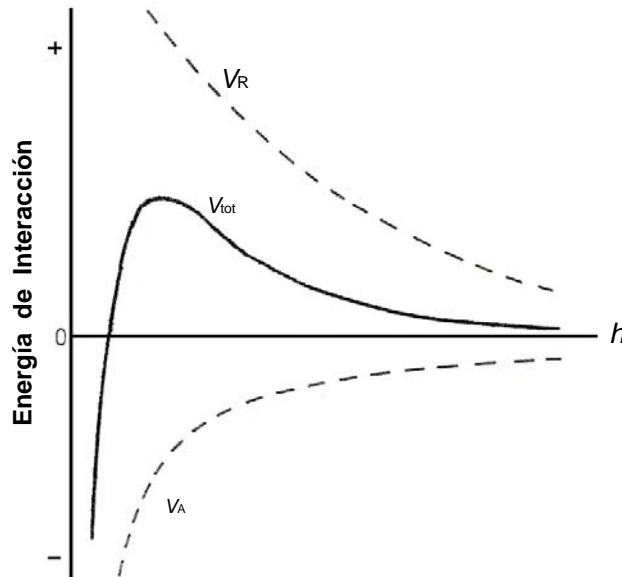
$$V_R = \frac{64\pi a n_0 \kappa T \gamma^2}{K^2} \exp(-Kh)$$

que depende básicamente de  $h$ , la distancia entre los glóbulos.

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

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

que tiene una representación gráfica en función de  $h$  como sigue:



Esta curva nos indica que al irse acercando los glóbulos existe una repulsión electrostática, pero una vez sobrepasada una cierta distancia la fuerza de atracción supera a la de repulsión y estos se unen, dando lugar en una primera etapa a la coalescencia y posteriormente a la rotura de la emulsión.

El emulsionante situado en la interfase ayuda a aumentar la repulsión electrostática dificultando la floculación y coalescencia de los glóbulos

Una vez estudiados los mecanismos y las fuerzas que existen entre los glóbulos veamos las distintas etapas que preceden a la rotura de la emulsión, esto es la separación de las fases betún y agua.

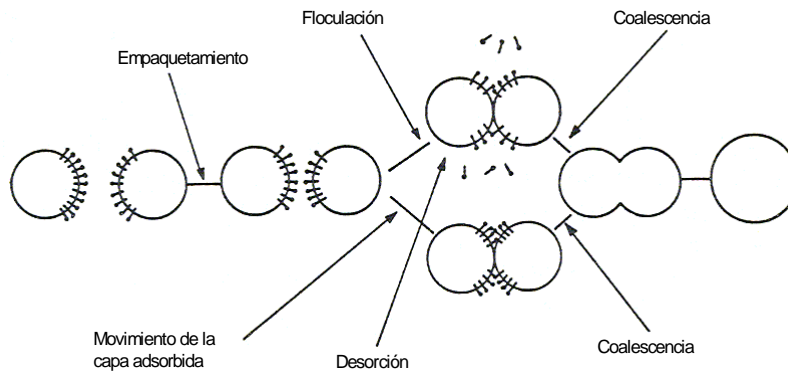
En una primera etapa se produce un *cremado* o una *sedimentación*, que es el fenómeno en el que la emulsión se separa en dos zonas una más concentrada y otra más diluida sin que ocurra ninguna agregación de los glóbulos. Como *cremado* se conoce al aumento de concentración en la parte superior de la emulsión, mientras que la *sedimentación* es el aumento de concentración en la parte inferior.

La velocidad de este fenómeno, todavía reversible, viene regida por la ley de Stokes

$$v = \frac{2a^2(\rho - \rho_0)g}{9\eta}$$

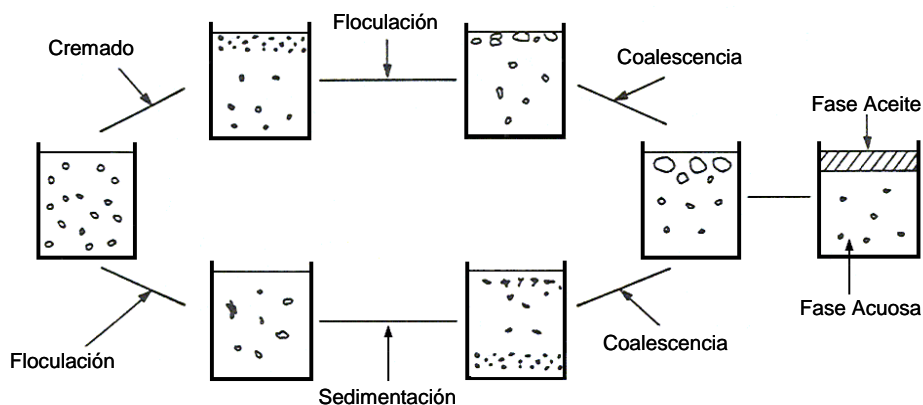
en donde  $a$  es el radio del glóbulo  $\rho$  y  $\rho_0$  las densidades del betún y del agua y  $\eta$  es la viscosidad de la emulsión.

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



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

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



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

Las emulsiones asfálticas se clasifican en emulsiones de rotura rápida, media o lenta. Esta clasificación hace referencia a la velocidad de la rotura (separación del betún y el agua) de la emulsión frente a los áridos.

Ahora, la carga eléctrica que el emulsionante proporciona a los glóbulos, que servía de barrera repulsiva entre ellos, origina una atracción eléctrica con la superficie del árido que provoca la rotura de la emulsión y el depósito del betún sobre el mismo.

La naturaleza y concentración del emulsionante en la emulsión tiene de nuevo una gran influencia.

Si el emulsionante proporciona una carga fuerte y concentrada al glóbulo, la atracción con el árido, que nunca está completamente seco y por lo tanto en su superficie presenta también cargas eléctricas, será muy fuerte y rápida. Por el contrario un glóbulo con una carga proporcionada por el emulsionante débil o dispersa, será atraído mucho mas lentamente por el árido.

Este mecanismo que nos permite diferenciar emulsiones de rotura rápida y lenta, también nos diferencia los emulsionantes rápidos (tipo diaminas) de los lentos (tipo poliaminas). Pero no solamente la naturaleza del emulsionante va a intervenir en la velocidad de rotura de una emulsión, sino también su concentración.

Como ya se ha estudiado los glóbulos de la emulsión necesitan una cierta cantidad de emulsionante para recubrir su superficie, el resto del emulsionante presente se

encuentra disuelto en la fase continua, el agua.

Este emulsionante libre disuelto en el agua también será atraído por la superficie del árido y competirá con el que recubre al glóbulo, retardando su aproximación al árido. Este fenómeno será mayor a mayor concentración del emulsionante, y por lo tanto mayor exceso del mismo en el agua. Así una emulsión de rotura rápida se convertirá en rotura media si se aumenta el contenido de emulsionante.

Esta atracción química posee una segunda y no menos importante función, crea un enlace estable entre las moléculas minerales de la superficie del árido y el emulsionante que recubre el glóbulo, y por lo tanto con el betún. Esta unión química, difícil de destruir, entre betún y árido se conoce con el nombre de adhesividad y es otra gran ventaja del uso de las emulsiones bituminosas.

## 6 PROPIEDADES DE LA EMULSIÓN.

---

Una vez descrito los mecanismos de emulsionamiento, estabilidad, rotura y adhesividad, veamos las características que se exigen a las emulsiones de betún para su empleo en carreteras.

## 6.1 Viscosidad.

Característica fundamental en la aplicación de la emulsión. Para emulsiones destinadas a tratamientos superficiales una viscosidad alta permitirá una película mas espesa que proporciona una mejor sujeción de los áridos y además un menor escurrimiento del ligante, por el contrario para emulsiones de mezcla una baja viscosidad permitirá una mejor dispersión de la emulsión en el árido.

El factor que influye de manera más directa en la viscosidad de una emulsión es la concentración de la fase dispersada, esto es, el porcentaje de ligante de la emulsión. Otros factores que pueden afectar a la viscosidad de la emulsión son: la viscosidad de la fase dispersante (que puede ser incrementada por la incorporación de sales minerales, CMC, etc.) y de la distribución de tamaño de los glóbulos, que depende en gran medida de la naturaleza del betún, de su viscosidad y de la presencia de fluidificantes, así como de los medios mecánicos utilizados en la fabricación.

Una emulsión con un tamaño de partícula pequeño y con una distribución granulométrica estrecha, tendrá una alta viscosidad. Los emulsionantes con un gran poder de emulsificación, aquellos capaces de reducir fuertemente la tensión superficial, producen emulsiones con tamaños

de partícula pequeños. También tiene una gran influencia la estructura de la parte apolar del emulsionante. Actualmente existen emulsionantes capaces por si solos de aumentar notablemente la viscosidad de una emulsión sin cambiar el tamaño de los glóbulos.

## 6.2 Estabilidad al almacenamiento.

Como se ha estudiado anteriormente durante el almacenamiento de la emulsión en una primera etapa se produce el cremado o la sedimentación. Como cremado se conoce el aumento de concentración en la parte superior de la emulsión, mientras que la sedimentación es el aumento de concentración en la parte inferior.

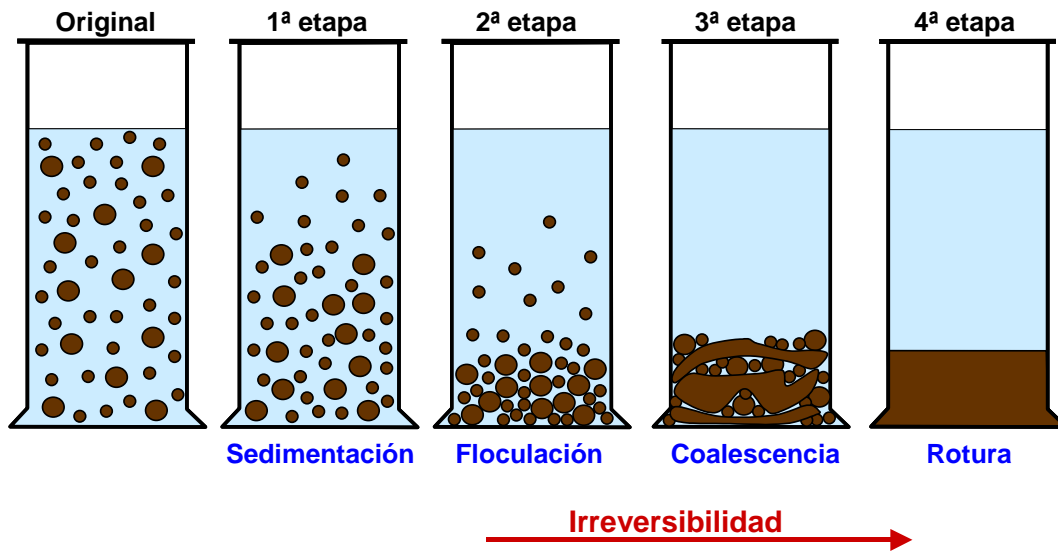
Posteriormente aparece la floculación, caracterizada porque los glóbulos se ponen en contacto, pero aún están parcialmente protegidas por la película del emulgente y mantienen su forma, después de este fenómeno aparece la coalescencia que es ya un proceso irreversible.

Tras las primeras coalescencias, estos fenómenos se aceleran dando lugar a la rotura, separación de las fases de la emulsión.

Factores determinantes en la estabilidad al almacenamiento de la emulsión son su viscosidad, densidades de las fases y tamaño de partícula.



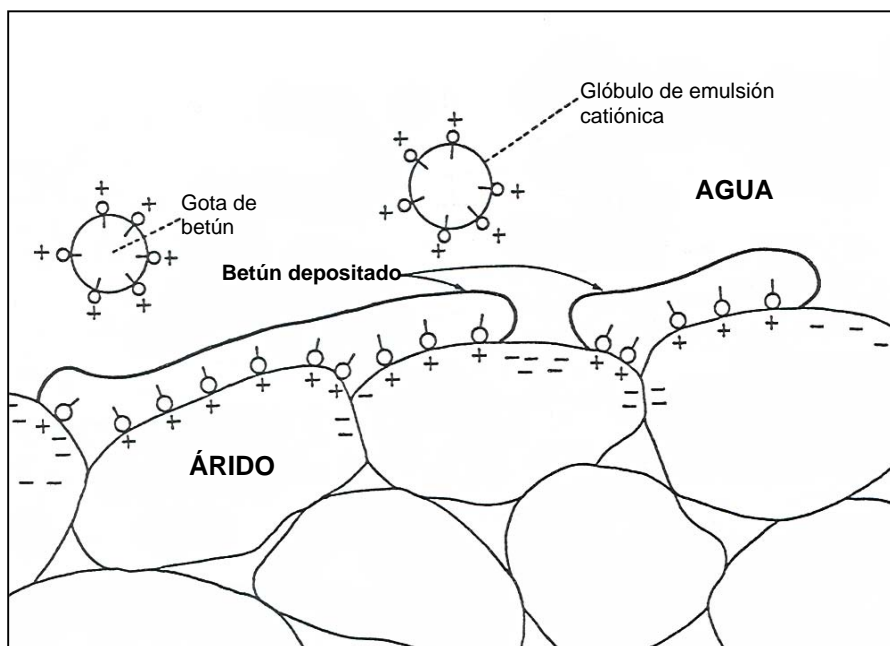
### EVOLUCION EN EL ALMACENAMIENTO



### 6.3 Velocidad de rotura.

Anteriormente se explicó el mecanismo químico de la rotura de la emulsión frente a un árido. Veamos ahora de manera muy simplificada el proceso completo que se produce a partir del contacto de una emulsión con el árido.

En primer lugar se produce una absorción parcial del agua y emulsionante libre por el árido, lo que origina una mayor concentración de glóbulos en las proximidades del árido y una desestabilización de la emulsión. Este proceso da como resultado la floculación y la aproximación de los glóbulos de betún a la superficie del árido.



A continuación comienza la coalescencia produciéndose la formación de coágulos de betún, lo que entraña ya la separación irreversible de las fases. Al final del proceso de coalescencia se produce la rotura de la emulsión en sentido estricto. Las dos fases, betún y agua, se separan completamente.

Paralelamente también se produce un aumento del pH de la emulsión por la neutralización del emulsionante, lo que contribuye a la desestabilización de la misma. Dependiendo de la naturaleza del árido este cambio de pH es más o menos rápido.

A partir de este momento comienza la pérdida de agua del sistema. Esta pérdida de agua produce un incremento rápido de la cohesión y se traduce visualmente en el paso de un color marrón oscuro, típico de la emulsión, a un color negro, típico del betún.

Posteriormente se produce la pérdida de los fluidificantes añadidos al betún, si los hubiera, proceso que se denomina curado, y, en las mezclas a la eliminación del agua que permanece en los huecos de éstas, proceso que se denomina maduración. Estos fenómenos de curado y maduración son de naturaleza física y dependen de las condiciones de temperatura y

aireación, así como del espesor de la capa de mezcla.

Señalemos nuevamente que las emulsiones se clasifican en rápidas, medias y lentas. Clasificación que responde al criterio de que el tiempo de trabajabilidad sea el adecuado para su aplicación en riegos (emulsiones rápidas), en mezclas abiertas (emulsiones medias) y en mezclas cerradas (emulsiones lentas).

Factores determinantes de la velocidad de rotura de la emulsión son tipo y dosis utilizada de emulsionante y el pH de la fase acuosa.

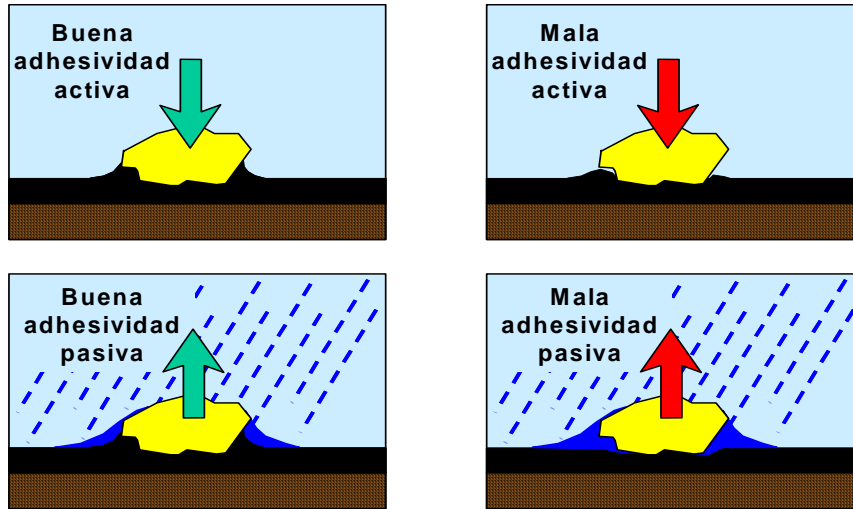
#### **6.4 Adhesividad.**

---

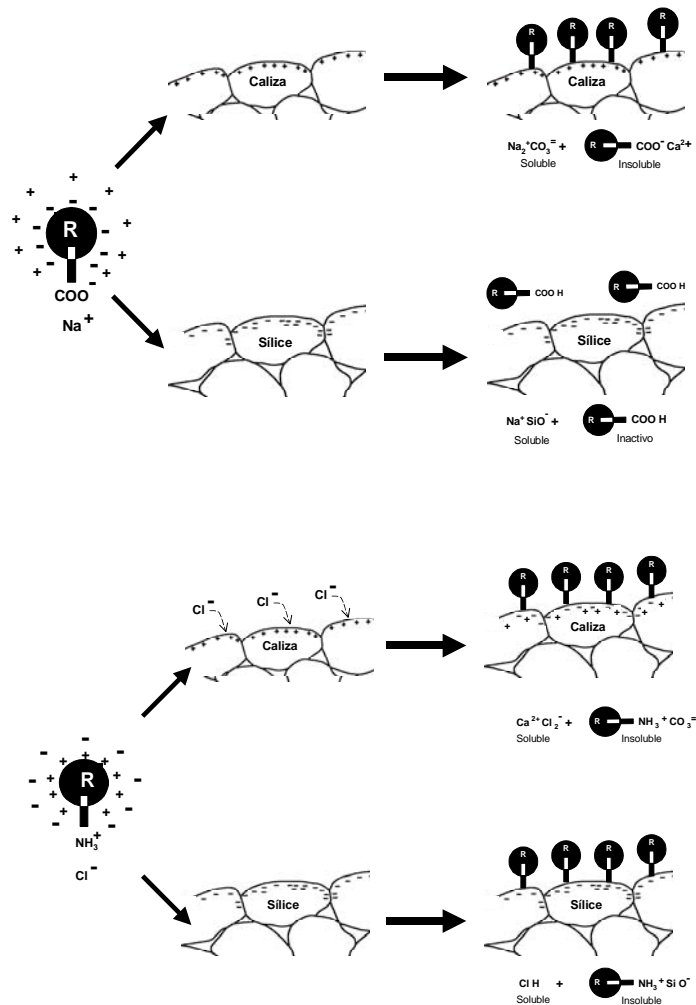
Se define adhesividad como "La capacidad de un ligante para permanecer fijado a un árido recubriéndolo sin ningún riesgo de desplazamiento aun en presencia de agua o tráfico". La adhesividad puede ser activa (capacidad de un ligante para mojar el árido durante su mezcla) o pasiva (resistencia del betún a ser desplazado de la superficie del árido por el agua o el tráfico).

Como se señaló anteriormente la carga del glóbulo de la emulsión, cuando esta se enfrenta a una superficie mineral, juega un papel básico en la adhesividad por medio de una reacción química.

### FUNCIONAMIENTO DEL MECANISMO DE ADHESIVIDAD



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



En las emulsiones catiónicas, cuyos glóbulos están cargados positivamente, la adhesividad activa con los áridos electronegativos (sílice, cuarzo, granito) está garantizada por la atracción de las cargas eléctricas, opuestas, del árido y de los glóbulos. Sin embargo, la adhesividad activa de las emulsiones catiónicas también es buena con la mayor parte de los áridos electropositivos

En este caso, y presentando una explicación muy simple del fenómeno, podemos decir que se produce un ataque de los iones  $CL^-$  a los iones  $Ca^{++}$  del árido, y en la superficie del mismo solo quedan iones carbonato, negativos, que atraen las cargas positivas del emulsionante catiónico (aminas) dando lugar a la formación de un carbonato de amina insoluble.

Estos mecanismos de rotura-adhesividad permiten explicar el gran desarrollo de las emulsiones catiónicas frente a las aniónicas.

## 7 **NORMATIVA.**

---

**N**o existe una normativa universal para las emulsiones bituminosas. En España la primera normalización data de 1975 y ha sido revisada en varias ocasiones, la última en 1999.

Desde principios de los años noventa, a través de los comités CEN, la Comunidad Europea ha trabajado en la creación de unas normas de ensayo y especificaciones comunes. El resultado se recoge en la norma EN 13808 de Mayo de 2005, que AENOR publicó ya traducida como

norma UNE-EN 13808 en noviembre de 2005.

La norma EN 13808 es una armonizada de Mercado CE y recoge las futuras especificaciones de emulsiones bituminosas catiónicas (convencionales y modificadas), actualmente especificadas en los artículos 213 y 216 del PG3 (ver en tablas adjuntas). Su aplicación es voluntaria por el momento y no se podrá aplicar el marcado CE hasta el año 2008, momento en el que se iniciará el periodo de coexistencia de un año con la normativa aplicable en la actualidad. En 2009 la EN 13808 será de obligado cumplimiento y por tanto no se podrán comercializar las emulsiones bituminosas catiónicas sin el correspondiente Mercado CE.

La normativa española sobre emulsiones se recoge a continuación.

## 7.1 Emulsiones catiónicas.

Característica	Und.	NLT	ECR-1	ECR-2	ECR-3	ECM	ECL-1	ECL-2	ECI
<b>EMULSIÓN ORIGINAL</b>									
Viscos. Saybolt-Furol, 25°C 50°C	s	138	< 50	> 20	> 40	> 20	< 100	< 50	< 50
Carga de partículas		194	positiva						
Contenido de agua (vol.)	%	137	< 43	< 37	< 32	< 35	< 45	< 40	< 50
Betún asfáltico residual	%	139	> 57	> 63	> 67	> 59	> 55	> 60	> 40
Fluidificante por destilación	%	139	< 5	< 5	< 2	< 12	< 10	< 1	5 - 15
Sedimentación (7 días)	%	140	< 5				< 10		
Tamizado (UNE 800µm)	%	142	< 0,10						
Mezcla con cemento	%	144/85	---				*** 2		---
<b>RESIDUO DE DESTILACIÓN</b>									
Penetración (25°C;100g;5s)	0,1 mm	124	130-200 *60-100		130-250	130-200 *60-100	130-200 *60-100 **220-330	200-300	
Ductilidad (25°C;5 cm/min)	cm	126	> 40						
Solubilidad en tricloroetano	%	130	> 97,5						

## 7.2 Emulsiones aniónicas.

Característica	Und.	NLT	EAR-1	EAR-2	EAM	EAL-1	EAL-2	EAI	
<b>EMULSIÓN ORIGINAL</b>									
Viscos. Saybolt-Furol, 25°C	s	138	< 50	> 50	> 40	< 100	< 50	< 50	
Carga de partículas		194	negativa						
Contenido de agua (vol.)	%	137	< 40	< 35	< 40	< 45	< 40	< 50	
Betún asfáltico residual	%	139	> 60	> 65	> 57	> 55	> 60	> 40	
Fluidificante por destilación	%	139	0	0	< 10	< 8	< 1	5 - 15	
Sedimentación (7 días)	%	140	< 5					< 10	
Tamizado (UNE 800µm)	%	142	< 0,10						
Demulsibilidad	%	141	> 60		---				
Mezcla con cemento	%	144 / 85	---			*** 2		---	
<b>RESIDUO DE DESTILACIÓN</b>									
Penetración (25°C;100g;5s)	0,1 mm	124	130-200 *60-100		130-250	130-200 *60-100	130-200 *60-100 **220-330	200-300	
Ductilidad (25°C;5cm/min)	cm	126	> 40						
Solubilidad	%	130	> 97,5						

### 7.3 Emulsiones modificadas.

Característica	Und.	NLT	ECR-1m	ECR-2m	ECR-3m	ECMm	ECL-2m	EAMm	
<b>EMULSIÓN ORIGINAL</b>									
Viscos. Saybolt-Furol, 25°C 50°C	s	138	< 50	> 20	> 40	> 20	< 50	> 40	
Carga de partículas		194	positiva					negativa	
Contenido de agua (vol.)	%	137	< 43	< 37	< 32	< 35	< 40	< 40	
Betún asfáltico residual	%	139	> 57	> 63	> 67	> 59	> 60	> 57	
Fluidificante por destilación	%	140	< 5	< 5	< 2	< 12	0	< 10	
Sedimentación (7 días)	%	140	< 5				< 10	< 5	
Tamizado (UNE 800µm)	%	142	< 0,10						
Mezcla con cemento	%	144 / 85	---				*** 2	---	
<b>RESIDUO POR EVAPORACIÓN A 163°C (NLT-147/72)</b>									
Penetración (25°C;100g;5s)	0,1 mm	124	120 - 200 * 50 - *90			100-220	100-150 *50-90	100-220	
Punto de reblandecimiento (AyB)	°C	125	> 45 > *55	> 45 > *55	> 45 > *55	> 40	> 45 > *55	> 40	
Ductilidad (5°C;5cm/min)	cm	126	> 10						
Recuper. elástica (25°C)	%	329	> 12						

\*Estas emulsiones con residuos más duros se designan con el tipo correspondiente, seguido de "d"

\*\*Estas emulsiones con residuos más blandos se designan con el tipo correspondiente, seguido de la letra "b".

\*\*\* Las emulsiones que no cumplan este requisito podrán ser aceptadas previa justificación de su idoneidad.

Las emulsiones especificadas en la normativa española se distinguen y denominan mediante un conjunto de letras y números. Las letras definen el tipo de emulsión aniónica o catiónica, así como su velocidad de rotura rápida, media o lenta. Los números indican la concentración del ligante y las emulsiones modificadas se caracterizan por llevar una "m" al final. Además algunas emulsiones pueden llevar una letra "d" o "b" para significar que el residuo de la destilación es un betún duro o blando, respectivamente.

Los ensayos que se recogen en las especificaciones permiten controlar los distintos tipos de emulsiones.

Los principales ensayos son los siguientes:

**Viscosidad.** Se mide mediante el viscosímetro Saybolt-Furol que, determina el tiempo que tarda en fluir, a una temperatura determinada, un volumen determinado (60 cm<sup>3</sup>) de emulsión a través de un orificio de diámetro fijado.

**Carga de partículas.** Nos determina el carácter aniónico o catiónico de la emulsión al someterla a una corriente eléctrica continua entre dos polos.

**Contenido de agua.** Permite determinar el volumen de agua en una emulsión, al destilar una mezcla de emulsión y un disolvente.



**Destilación.** Nos permite determinar la composición de la emulsión separando por destilación directa sus tres componentes: betún, fluidificante y agua. El betún residual se caracteriza posteriormente como un betún convencional.

**Sedimentación.** Permite estimar la estabilidad al almacenamiento de una emulsión mediante la diferencia de concentraciones entre la parte superior e inferior de una probeta después de un período de reposo de 7 días.

**Tamizado.** Nos determina la calidad de la fabricación de la emulsión por la ausencia de partículas superiores a 800  $\mu\text{m}$ .

**Mezcla con cemento.** Determina cuándo una emulsión tiene una gran estabilidad a la rotura frente a los áridos (únicamente empleado en emulsiones de rotura lenta). No siempre es un ensayo fiable.

Otros ensayos que se suelen realizar a las emulsiones, aunque no están especificados son:

**Granulometría.** El análisis se realiza con un medidor de tamaño de partícula láser y permite obtener la distribución granulométrica de la emulsión que es un indicador de la calidad de fabricación.

**Índice de rotura.** Mide la velocidad de rotura mediante la cantidad de un polvo mineral de referencia que provoca la rotura completa de 100 gr de emulsión. Valores inferiores a

80 se corresponden con emulsiones rápidas, de 80 a 120 con medias y superiores a 120 con las emulsiones lentas.

**Mezcla con áridos.** Es un ensayo sencillo en el que mezclando los áridos y la emulsión a utilizar verifica la velocidad de rotura y la adhesividad activa y pasiva en presencia de agua. Nos determina la idoneidad de la formulación de la emulsión para el árido que vayamos a utilizar en obra.

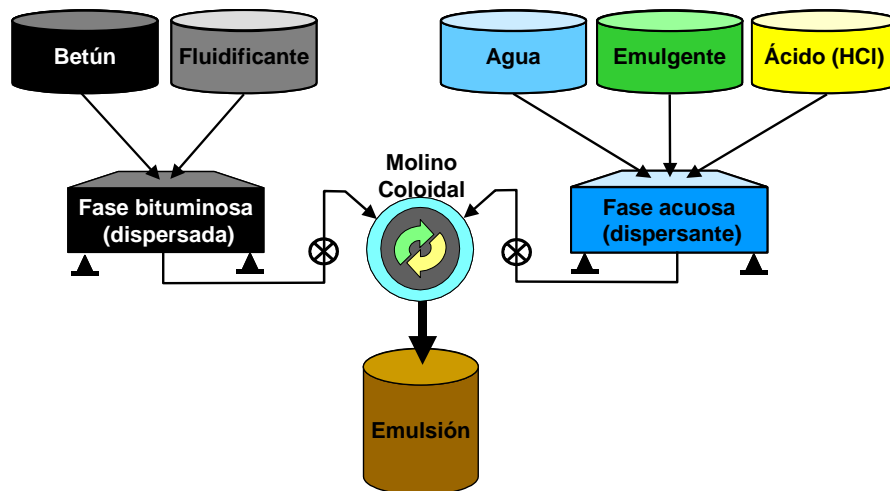
## 8 FABRICACIÓN Y ALMACENAMIENTO.

---

Las emulsiones bituminosas se fabrican en plantas que normalmente en España tienen una capacidad de producción de 5.000 a 25.000 Tons/año. Poseen depósitos de almacenamiento de materias primas y productos acabados (las emulsiones), sistemas de calentamiento para los ligantes y el agua, y el equipo de fabricación, normalmente un molino coloidal.

Suelen ser plantas discontinuas que disponen de tanques intermedios donde se prepararan las dos fases, bituminosa y acuosa, previamente a su inyección, mediante un dosificador del tipo bomba de caudal regulable, en el molino coloidal. Existen también plantas continuas donde los componentes son dosificados de forma independiente y se van mezclando en línea antes de su entrada al molino coloidal.

### ESQUEMA TÍPICO DE PRODUCCIÓN DE UNA EMULSIÓN CATIONICA



Un aspecto básico en la fabricación son las temperaturas de las dos fases que componen la emulsión. La fase ligante (betún y fluidificantes) debe calentarse hasta alcanzar una viscosidad mínima que permita su bombeo y cizallamiento en el molino. Por su parte la fase acuosa debe calentarse hasta una temperatura que no provoque un choque térmico excesivo en el contacto con la fase betún a la entrada al molino, tampoco no debe sobrepasar la suma de las temperaturas de las fases los 200°C para evitar la ebullición del agua. La presencia de vapor de agua en el molino ocasiona cavitaciones del mismo y provoca roturas parciales de la emulsión.

Con los betunes más empleados habitualmente estas premisas nos llevan a trabajar a una temperatura de entre 120 y 150°C para la fase betún, y entre 30 y 60°C para la fase acuosa. Las emulsiones fabricadas con betunes muy duros o betunes modificados requieren aumentar la temperatura de la fase betún hasta 180-190 °C y hasta 70-80 °C la de la fase acuosa. Cuando

esto ocurre es necesario que todo el sistema de fabricación esté bajo presión, generalmente de unos 2-3 Kg/cm<sup>2</sup>, y disponer de un sistema de enfriamiento rápido mediante un intercambiador de calor a la salida del molino que evite la evaporación del agua de la emulsión.

En general, los emulgentes y los aditivos se incorporan en la fase acuosa. No obstante, también existen aditivos que se incorporan a la fase betún e incluso sistemas de fabricación donde el emulgente se incorpora al betún. Cuando se utilizan fluidificantes o fluxantes, lo habitual es incorporarlos a la fase betún.

Para almacenar emulsiones lo más adecuado es emplear tanques verticales calorifugados, en donde la entrada de la emulsión se realiza por la parte superior con la tubería hasta el fondo del tanque. De esta manera se minimiza los fenómenos que se pueden producir durante el almacenamiento, como son el de la formación de natas o sedimentaciones.