

Título: INTERFACIAL CHARACTERIZATION OF HEAVY NAPHTHENIC BITUMEN FOR PAVING

Nombre: Guerrero Barba, Felipe II

Universidad: Universidad de Granada

Departamento: Física aplicada

Fecha de lectura: 24/05/2017

Programa de doctorado: Programa de Doctorado en Física y Ciencias del Espacio por la Universidad de Granada

Dirección:

- > **Director:** MIGUEL ANGEL CABRERIZO VILCHEZ
- > **Director:** MIGUEL ÁNGEL RODRÍGUEZ VALVERDE

Tribunal:

- > **presidente:** Roque Hidalgo Álvarez
- > **secretario:** MARIA DEL CARMEN RUBIO GAMEZ
- > **vocal:** GUILLERMO RAFAEL GUERRERO VACA
- > **vocal:** FRANCISCO JAVIER NAVARRO DOMINGUEZ
- > **vocal:** AGUSTIN RODRIGUEZ GONZALEZ-ELIPE

Descriptor:

- > FISICA DE COLOIDES

El fichero de tesis ya ha sido incorporado al sistema

- > <http://0-hera.ugr.es.adrastea.ugr.es/tesisugr/26582168.pdf>

Resumen: Motivación

El betún es el residuo de la destilación del petróleo crudo. A temperatura ambiente es un sólido visco-elástico negro y a medida que la temperatura aumenta se vuelve un líquido viscoso. El betún presenta propiedades adhesivas e impermeabilizantes esto hace a dicho material particularmente ideal para ligar áridos. Para preparar la mezcla asfáltica se debe calentar el betún a una temperatura lo suficientemente alta para alcanzar una viscosidad adecuada que facilite el extendido sobre los áridos secos y precalentados. En la actualidad, el principal reto de la industria de la pavimentación de carreteras es fortalecer su desarrollo sostenible. Las carreteras de asfalto están hechas de agregados minerales y de una carpeta de betún calentada a temperaturas entre 160 y 200°C. Las mezclas bituminosas para pavimentación de carreteras suelen fabricarse en plantas de mezclado en caliente y transportadas al lugar donde son extendidas y compactadas mientras todavía están calientes. La mezcla es extendida y compactada alrededor de los 100°C. Al enfriarse, el betún se hace más viscoso y la mezcla se endurece

En este estudio se utilizó el bitumen Nynas 80/100 (Venezuela), normalmente usado en aplicaciones para sellar lechadas para pavimentación de carreteras. Este tipo de asfalto es altamente viscoso (21) y revela un alto contenido de ácido (índice de acidez de 3,16 mg KOH / g). Los valores de densidad a diferentes temperaturas fueron suministrados amablemente por la compañía Nynas, cuya densidad es $1.020 \text{ g}/(\text{cm})^3$ a 25°C y $0,962 \text{ g}/(\text{cm})^3$ a 120°C . Los tensioactivos naturales del betún se activan a través del pH en medio acuoso. Por esta razón, el pH se controló activamente durante los experimentos del capítulo 2 con soluciones tampón de baja fuerza iónica (15 mM).

Diseñamos ad hoc un instrumento para medir la tensión interfacial/superficial del asfalto mediante el método de gota pendiente. El aparato constaba de una cámara de alta temperatura, un dispositivo dispensador y un sistema óptico (véase la figura 1). Una vez que la gota de betún se formó, comenzamos a adquirir una secuencia de imágenes de la vista lateral de la gota. La adquisición y el procesamiento de la imagen se realizaron con un software desarrollado en nuestros laboratorios. Este software es el resultado experimental de la gota, extraído de las imágenes digitales a la solución de la ecuación de Young-Laplace, y proporciona el volumen de gota, la tensión interfacial y Área interfacial.

Figura 1. Arreglo experimental para la medida de tensión interfacial

Resultados

La metodología introducida en esta tesis, permite evaluar la energía interfacial de equilibrio en un sistema betún-agua a temperatura ambiente. A diferencia del método de gota pendiente las mediciones de la tensión interfacial entre betún y agua a alta temperatura, nuestra estrategia es apropiada para sistemas con diferencias de densidad mínima y con una relajación interfacial muy lenta (alta viscosidad, baja tensión interfacial). Además, en este trabajo se evitó la dilución del betún (eventuales trazas de disolvente), el empleo de líquidos conocidos, para medir el ángulo de contacto y las teorías de cálculo de la energía superficial (componentes dispersas y polares de la tensión superficial, ecuación de estado). La técnica de ángulo de contacto dinámico de baja velocidad se aplicó con éxito a películas de betún crudo (libres de disolventes) para las mediciones de histéresis de ángulos de contacto. Los ángulos de contacto en retroceso revelaron las propiedades ácido-base del betún nafténico. Estimamos la energía interfacial en el medio acuoso a partir de la ecuación de Young utilizando el ángulo de contacto promedio de los ángulos de contacto de avance y retroceso para diferentes valores de pH. El betún nafténico mostró alta actividad interfacial en medio acuoso alcalino (por encima de pH 9) con estado eléctrico máximo y mínima energía interfacial a pH = 12. Esto confirma el carácter autoemulsionable del betún nafténico en agua básica.

El betún nafténico juega un papel relevante en las lechadas para pavimentación debido a que los tensioactivos nativos pueden modular el comportamiento interfacial de las emulsiones de betún en agua. En este trabajo se realizó una detallada caracterización interfacial del betún nafténico. Los cambios en la tensión interfacial y la mojabilidad en términos de pH revelaron la compleja actividad interfacial del betún nafténico debido a su

química superficial anfífila. A pH 12, la tensión interfacial resultó ser ultra baja. Las capas superficialmente activas (debido al colapso de monocapas) formadas por moléculas más grandes dictaron las respuestas interfaciales y eléctricas más intensas que a pH11. En presencia de iones de calcio, el frágil equilibrio entre la carga eléctrica y la tensión interfacial del betún determina su respuesta final. Por encima de un valor crítico del de calcio, la formación de naftenatos de calcio aumentó la tensión interfacial del betún, reduciendo el tiempo de relajación característico del betún. El betún no cargado o poco cargado eléctricamente (pH3-5) reveló valores de tensión interfacial muy bajos a alta temperatura. Sin embargo, creemos que, a temperatura ambiente y en presencia de iones de calcio, estos valores serán mayores. Además de la tensión interfacial, el comportamiento del ser evaluados adicionalmente en términos de elasticidad dilatatoria interfacial.

Hemos sido capaces de monitorear la extensión a altas temperaturas (70-100 °C) de gotas sésiles de betún depositadas sobre áridos minerales pulidos, en todo momento el sistema se mantuvo bajo equilibrio térmico. Después de extenderse, el betún siempre alcanzó una configuración de equilibrio al llegar a formar una gota del tipo panqueque o una película en lugar de gota sésil (interfaz curvada). Se observó una mojabilidad casi completa con ángulos de contacto muy bajos (13-24 °) independientemente del origen del betún. Además, el grado de recubrimiento del betún nafténico y asfáltico en los agregados calcáreos pulidos a alta temperatura era aparentemente similar. Esto anula cualquier marco termodinámico para cuantificar la adhesión bitumen-agregado en mezclas de asfalto calientes o calientes. Sin embargo, la cinética de dispersión se rige por las propiedades particulares de cada bitumen, tales como la viscosidad y el índice de ácido. La rugosidad de las superficies sólidas de alta energía, tales como los agregados minerales, disminuirá la velocidad de expansión (frente de avance), pero aumentará la resistencia contra el desplazamiento del asfalto (retroceso frontal).

El betún nafténico produjo un ataque ácido sobre los agregados calcáreos a 100 °C. Esto se validó con los inesperados valores más altos de la tensión superficial del asfalto medidos con gotas sésiles que con las gotas colgantes, la transición viscosa a capilar más lenta para la diseminación del betún nafténico, la pérdida significativa del volumen de la gota de betún. Un hecho relevante al que se llegó en este trabajo en la película fina de betún, fue una pequeña pero observable penetración del betún en los sustratos y la disminución de la rugosidad después de la dispersión del betún.

Conclusión

Al finalizar esta investigación y, a partir de nuestras observaciones, unos aumentos moderados en el pH además de un contenido crítico de iones de calcio conducen a una estabilidad coloidal débil. Una vez que la coalescencia de la emulsión comienza a una velocidad moderada, la fusión entre las partículas de betún es controlada por la tensión interfacial. Esto podría explicar la separación de fases completa observada con el betún nafténico en aplicaciones de lechada.

1.Noguera-Marín, D.; Moraila-Martínez, C. L.; Cabrerizo-Vílchez, M. A.; Rodríguez-Valverde, M. A. In-plane particle counting at contact lines of evaporating colloidal drops: effect of the particle electric charge. *Soft Matter* 2015, 11, 987{993

2. Guerrero-Barba, F. I.; Moraila- Martínez, C. L.; Lesueur, D.; Cabrerizo-V__lchez, M. A.; Rodríguez -Valverde, M. A. Interfacial energy of heavy naphthenic bitumen in aqueous medium. *Fuel* 2013, 112, 45 -49.

3. Dourado, E. R.; Pizzorno, B. S.; Motta, L. M. G.; Simao, R. A.; Leite, L. F. Analysis of asphaltic binders modi_ed with PPA by surface techniques. *J Microsc* 2014, 254, 122-128.

4. Neuville, M.; Rondelez, F.; Cagna, A.; Sanchez, M. Two-Step Adsorption of Endogenous Asphaltenic Surfactants at the Bitumen-Water Interface. *Energy & Fuels* 2012, 26, 7236-7242.