

PROYECTO EMULCELL: NUEVAS EMULSIONES BITUMINOSAS FABRICADAS CON NANOCELULOSAS. RESULTADOS PRELIMINARES.

Ana María Rodríguez Pasandín

Profesora Contratada Doctora. Grupo de Carreteras, Geotecnia y Materiales. Universidade da Coruña

Ignacio Pérez Pérez

Profesor Titular. Grupo de Carreteras, Geotecnia y Materiales. Universidade da Coruña.

Francisco Javier Prego Martínez

Departamento de I+D+i de Misturas S.A. Grupo de Geotecnologías Aplicadas.
Universidade de Vigo

Alberto Míguens Blanco

Centro Tecnológico de Investigación Multisectorial, CETIM. Área de Materiales Avanzados.

RESUMEN

En la presente investigación se detallan los resultados de la investigación preliminar llevada a cabo en el marco del proyecto EMULCELL. Este proyecto nace con el objetivo de desarrollar nuevos tipos de emulsiones bituminosas mediante el empleo de nanocelulosas como agentes emulgentes. La finalidad de la presente investigación es la de minimizar los impactos ambientales asociados a la producción de este tipo de materiales de construcción y fomentar el uso de mezclas en frío, que presentan menores emisiones de gases de efecto invernadero y son de puesta en obra más sencilla y segura para los operarios.

Para llevar a cabo la presente investigación se ha utilizado un molino coloidal con el fin de fabricar diferentes emulsiones bituminosas, de tipo C60B5, pero sustituyendo parte del agente emulgente comercial por nanocelulosa. Con las emulsiones así fabricadas, se han llevado a cabo ensayos de envuelta con el fin de determinar la cantidad más adecuada de agua de envuelta y de comprobar la mayor o menor facilidad de estas emulsiones para recubrir toda la superficie del árido durante el proceso de fabricación de mezclas bituminosas en frío. Los resultados se han comparado con los obtenidos para una emulsión de control de tipo C60B5 comercial.

En general, cabe destacar la dificultad encontrada para obtener una emulsión catiónica. Finalmente, puede decirse que, en cuanto a envuelta, los resultados obtenidos son, en buena parte de los casos, similares a los obtenidos con la emulsión convencional. Sin embargo, se aprecia a simple vista una mayor cantidad de sedimento en las emulsiones fabricadas con nanocelulosa.

Por tanto, para obtener resultados concluyentes, se requiere profundizar en la investigación. En fases posteriores se realizará un detallado análisis de la sensibilidad al agua de las mezclas fabricadas con estas emulsiones, así como un análisis de su rigidez, deformación permanente y susceptibilidad térmica.

1. INTRODUCCIÓN

En 1997 se crea en Europa el Foro Alemán del betún, cuyos objetivos fundamentales eran aclarar los posibles peligros del betún y resolver problemas específicos de salud y seguridad de los trabajadores (Rühl y Musanke, 2006). También en 1997, se adoptó el Protocolo de Kyoto, cuyo objetivo fundamental era el de reducir las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) hasta los niveles de 1990 (Croteau y Tessier, 2008). La utilización de mezclas en frío claramente se encuentra alineada tanto con los objetivos del Foro Alemán del betún como con los del Protocolo de Kyoto.

El proyecto EMULCELL nace, por tanto, con esta doble motivación: reducir gases de efecto invernadero y favorecer la seguridad y salud de los trabajadores. Para ello, en el marco de este proyecto, se estudia la posibilidad de utilizar nanocelulosa como agente emulgente de emulsiones bituminosas para la fabricación de mezclas en frío mejoradas y más sostenibles. Esto permitiría sustituir agentes químicos comerciales por productos elaborados a partir de residuos de, por ejemplo, la industria papelera.

El mercado potencial de uso de estas nuevas emulsiones solo en España es enorme. Así, según datos del Ministerio de Transporte, Movilidad y Agenda Urbana (2018), solo la red de carreteras interurbanas de titularidad de los ayuntamientos tenía a finales de 2018 una longitud de 361.517 km. Son precisamente este tipo de vías secundarias, en las cuales las mezclas en frío presentan su mayor potencial de aplicación.

A nivel comercial, existe un derivado de la celulosa que se puede utilizar como agente emulgente de emulsiones bituminosas. Se trata de la carboximetilcelulosa de sodio (CMC) (Hou et al., 2019). Pero hasta la fecha no se han encontrado investigaciones relativas al empleo de nanocelulosa en emulsiones de este tipo.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Áridos

Como árido natural se ha utilizado una corneana, obtenida de la cantera de Astariz (Ourense), en la Comunidad Autónoma de Galicia. Sus principales propiedades pueden verse en la tabla 1.

Propiedad	Corneana
Índice de lajas (FI) según la norma UNE-EN 933-3	24 %
Partículas trituradas según la norma UNE-EN 933-5	100 %
Equivalente de arena (SE) según la norma UNE-EN 933-8 (0/2 mm)	61 %
Coefficiente de Los Ángeles (LA) según la norma UNE-EN 1097-2	14,2 %

Tabla 1 – Propiedades de los áridos

2.2 Nanocelulosa

En la presente investigación se han utilizado dos tipos diferentes de nanocelulosa: nanofibras de celulosa (NFC) y nanocristales de celulosa (CNC). Las propiedades de ambos tipos de nanocelulosa se incluyen en la tabla 2.

Propiedad	NFC	CNC
Densidad aparente	-	0,7 g/cm ³
Área superficial específica	-	400 m ² /g
Gramo de peso molecular	-	14.700 - 27.850
Tamaño de partícula	-	1-50 µm
Contenido de humedad	-	4 - 6 %
Densidad de cristalito	-	1,5 g/cm ³
pH(dispersión en agua)	-	6 - 7
Fuerza iónica	-	230 - 270 mol/kg
Viscosidad en agua (2%)	>20.000 mPas	-
Conductividad (2%)	<500 µS/cm	-
pH (2% en agua)	5 - 7	-
Capacidad de retención de agua	≥ 70 gH ₂ O/g	-

Tabla 2 – Propiedades de la nanocelulosa facilitadas por el suministrador

2.3 Agente emulgente comercial

Se han utilizado tres emulgentes comerciales de referencia: el Polybit QP-30 (de rotura lenta), el Polybit QPE-L (de rotura lenta) y el Prebit 100L (de rotura rápida). El primero está constituido por un polímero orgánico con grupos amino y propiedades tensoactivas con una dosificación recomendada entre el 2,5% y el 4,0%. El segundo está constituido por un copolímero orgánico con grupos amino y propiedades tensoactivas, con una dosificación recomendada de entre 0,8% y 1,2%. El tercero es un emulgente catiónico, líquido a 25°C.

2.4 Betún

Para la fabricación de las emulsiones con nanocelulosa se ha utilizado un betún B160/220.

2.5 Emulsión bituminosa de control

Como emulsión de control se ha seleccionado una emulsión comercial C60B5 GE. Presenta un 59,8% de betún obtenido por destilación según la norma UNE-EN 1431. Su índice de rotura obtenido siguiendo la norma UNE-EN 13075-1 fue de 214, por lo que se trata de una emulsión de rotura lenta.

2.6 Fabricación de emulsiones bituminosas mediante molino coloidal

Con el fin de fabricar las emulsiones con sustitución parcial del agente emulgente químico comercial por nanocelulosa, se ha utilizado un molino coloidal emulsionador (Figura 1).



Fig. 1 – Molino coloidal utilizado

El procedimiento de fabricación utilizado se resume a continuación:

- Se calienta el B160/220 a 120°C y se pesa la cantidad requerida.
- Se procede a constituir la fase dispersante: se pesa la cantidad de agua y emulgente requeridos y se mezclan a 60°C con un agitador magnético. Finalmente, se ajusta su pH mediante la adición de HCl, hasta obtener un pH inferior a 7.
- Se acondiciona el molino coloidal a 80°C.
- Una vez se tiene todo aclimatado a la temperatura de trabajo se introduce la fase dispersante en el molino coloidal, que trabaja a 3.000 rpm. Posteriormente se añade el betún paulatinamente de manera que el grosor del flujo no supere los 6 mm.
- Se abre la válvula de salida del molino para que fluya la emulsión bituminosa por el molino coloidal.

2.5.1 Ensayos de envuelta

El agua de envuelta es necesaria para la correcta dispersión de la emulsión durante la fase de mezclado de la mezclas bituminosa. Para determinar el contenido de agua de envuelta, se siguió la norma NLT-145. Se llevaron a cabo tanteos con diferentes contenidos de agua de envuelta. En concreto se probó con un 0%, 1%, 2% y 3% de agua de envuelta sobre el peso del árido seco. Además, para la totalidad de los contenidos de agua se analizaron dos contenidos de ligante residual: un 2,5% y un 3%. Para todos los casos se utilizó una mezcladora mecánica y una cantidad de árido de unos 500 gramos. El tiempo total de mezclado fue de 2 minutos: 1 minuto mezclando el agua de envuelta con el árido y, a continuación, 1 minuto mezclando la emulsión. Visualmente se determinó el contenido de agua más adecuado, como aquel que permite alcanzar un mejor recubrimiento de los áridos para ambos contenidos de ligante residual.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Emulsión bituminosa de control

Como se aprecia en la figura 2, el agua de envuelta necesaria para la emulsión de control C60B5, se estimó en un 3%.

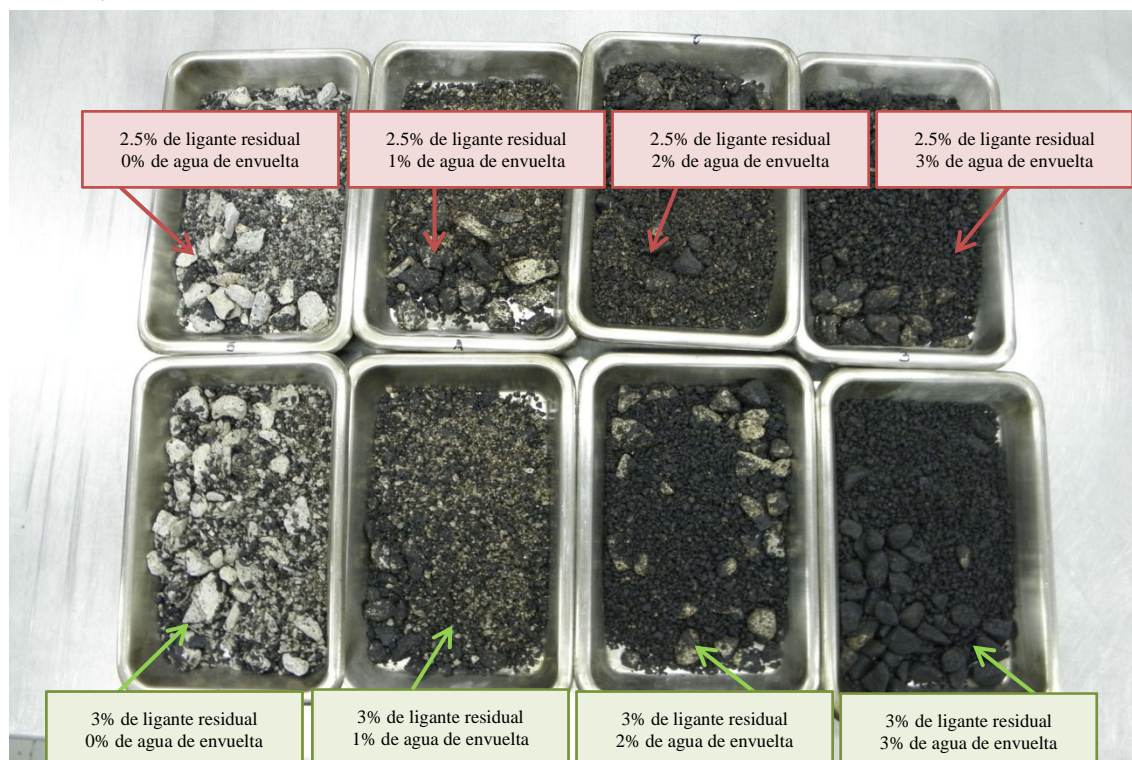


Fig. 2 – Análisis del agua de envuelta de la emulsión de control C60B5.

3.2 Emulsión con nanocelulosa

En laboratorio se hicieron diversas pruebas de fabricación con el molino coloidal de emulsiones tipo C60B5 utilizando los dos tipos de nanocelulosa (NFC y CNC) como sustitutos parciales del agente emulgente comercial. Durante la fabricación de las mismas se obtuvieron diferentes complicaciones. La primera de ellas es que, inicialmente, la emulsión obtenida al utilizar CNC como agente emulgente, resulta de naturaleza aniónica, cuando el producto buscado era una emulsión catiónica, más versátil para todo tipo de áridos y climatologías. Ese problema se intentó solucionar mediante la utilización de CNF y de otras nanocelulosas cationizadas. El segundo problema encontrado fue que realizar una sustitución total y elevada de emulgente comercial por nanocelulosa daba lugar a emulsiones con elevadas viscosidades, que llegaban a atascar el molino coloidal, lo cual hacía inviable su fabricación a escala de laboratorio. Para solventar este inconveniente se redujo el porcentaje de sustitución del emulgente comercial. Con todo ello, de entre todas las emulsiones fabricadas, finalmente llegó a analizarse la envuelta de un total de 8 emulsiones bituminosas con nanocelulosa:

- eNanocel-01: 0,4 % de CNC
- eNanocel-02: 1,2 % de CNC
- eNanocel-03: 0,8 % de CNC cationizada con Glycidyltrimethylammonium choride (GTMAC)
- eNanocel-04: 1 % de CNC cationizada con Glycidyltrimethylammonium choride (GTMAC)
- eNanocel-05: 0,4 % cationizada en origen.
- eNanocel-06: 0,4 % de CNC y 2 % de Polybit QP-30
- eNanocel-07: 0,6 % de CNC y 1 % de Polybit QP-30
- eNanocel-08: 0,6 % de CNC y 0,35% de Prebit 100L

En la figura 3 se incluyen los resultados de la emulsión bituminosa con nanocelulosa que aportó mejores resultados de envuelta: eNanocel-07. Como puede apreciarse, el 3% sigue siendo el contenido de agua de envuelta más adecuado. Además, los resultados arrojados por esta emulsión, son similares a los obtenidos para la emulsión de control.

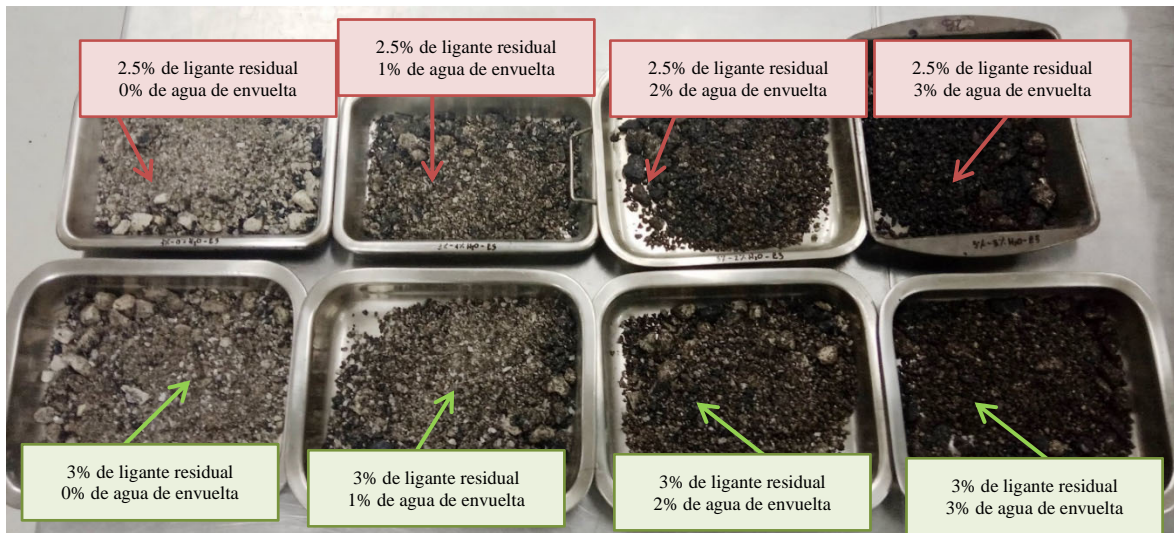


Fig. 3 – Análisis del agua de envuelta de la emulsión eNanocel-07.

Sin embargo, es preciso destacar que, como puede apreciarse en la figura 4, en la emulsión con nanocelulosa se obtuvo una gran cantidad de sedimento. Por ello, aunque los resultados obtenidos son alentadores, se hace preciso profundizar aún más en el análisis de esta nueva emulsión bituminosa. Particularmente mediante el análisis de sensibilidad al agua de mezclas en frío fabricadas con la nueva emulsión con nanocelulosa, así como el estudio de su rigidez y deformación permanente.



Fig. 4 – Sedimentos dejados por la emulsión eNanocel-07.

4. CONCLUSIONES

La dificultad de fabricar emulsiones bituminosas catiónicas de tipo C60B5 utilizando nanocelulosa como agente emulgente, ha quedado claramente patente con el análisis preliminar de laboratorio realizado para la presente investigación.

Sin embargo, tras una compleja investigación de laboratorio, se ha conseguido obtener hasta un total de 8 emulsiones con nanocelulosa como sustituto parcial del agente emulgente.

La que mejores resultados obtuvo en el presente análisis preliminar se dosificó con un 0,6 % de CNC y un 1 % de Polybit QP-30. Esta nueva emulsión arrojó resultados similares a la emulsión C60B5 de control en cuanto a agua de envuelta. Así, se estimó que un 3% de agua de envuelta es el contenido más adecuado.

La presencia de sedimentos apreciables a simple vista en la emulsión con nanocelulosa hace que sea necesario profundizar en el estudio de la misma antes de poder obtener una conclusión clara sobre su funcionamiento. En este sentido, se hace especialmente necesario analizar la sensibilidad al agua, rigidez y resistencia a la deformación permanente, de mezclas en frío fabricadas con esta nueva emulsión y comparar los resultados con los obtenidos para la emulsión de control.

AGRADECIMIENTOS

Junto con la constructora ourensana Misturas, S.A. participan en el proyecto el Centro Tecnológico de Investigación Multisectorial (CETIM) y el Grupo de Carreteras, Geotecnia y Materiales de la Universidade da Coruña (GCGM-UDC), con el apoyo de la consultora Eurofunding International.

El proyecto EMULCELL está co-financiado por el Centro para el Desarrollo Tecnológico Industrial (CDTI), Ministerio de Economía y Competitividad-Gobierno de España, y el Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER) (Ref. IDI-20171097)

Los autores quieren además agradecer a Repsol, Química de los Pavimentos y Áridos de Astariz que hayan facilitado parte de los materiales necesarios para poder llevar a cabo la investigación.

REFERENCIAS

HOU, X., XIAO, F., GUO, R., XIANG, Q., WANG, T., & WANG, J. (2019). Application of spectrophotometry on detecting asphalt content of emulsified asphalt. *Journal of cleaner production*, 215, 626-633.

RÜHL, R., & MUSANKE, U. (2006). The German Bitumen Forum—Cooperation in Partnership. *The Annals of occupational hygiene*, 50(5), 441-444.

CROTEAU, J. M., & TESSIER, B. (2008). Warm mix asphalt paving technologies: a road builder's perspective. In *Annual Conference of the Transportation Association of Canada*, Toronto.

MINISTERIO DE TRANSPORTE, MOVILIDAD Y AGENDA URBANA (2018). <https://www.mitma.es/carreteras/catalogo-y-evolucion-de-la-red-de-carreteras> [Acceso: 10/03/2020].