

**C75B4. EMULSIONES
CONCENTRADAS DE BETÚN**

NURIA QUEROL
SORIGUE

EMELINE MARTY
SORIGUE

C75B4. EMULSIONES CONCENTRADAS DE BETÚN

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 (ΔG (f)) durante el proceso de formación de una emulsión [4], viene dado por:

$$\Delta G_{(f)} = \sigma \Delta A - T \Delta S_{(conf)} \quad (\text{Ecuación 1})$$

Donde: σ : es la tensión interfacial
 ΔA : el incremento de área interfacial
T: la temperatura absoluta
 $\Delta S_{(conf)}$: 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 sistema 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].

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

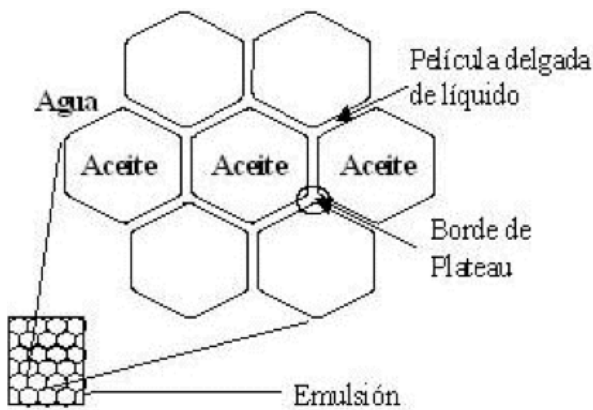


Figura 1. Estructura poliédrica de una emulsión concentrada.

entre estas fuerzas depende la estabilidad de una emulsión [3]. La presencia de una monocapa de surfactante adsorbida 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 [5,6].

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 bitumen en agua y su posible aplicación en mezclas templadas.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiales: Para este estudio se ha utilizado un betún tipo 50/70 cuyas características principales se muestran en la tabla 1. En la preparación de las emulsiones concentradas se utilizaron soluciones surfactantes y sustancias alcalinas.

Tabla 1. Características fisicoquímicas del betún utilizado.

Características	Valores
Penetración	62 dmm
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 %

Distribución granulométrica: La estabilidad de las emulsiones se evaluó midiendo los diámetros promedios de gotas y sus distribuciones utilizando para ello un analizador del tamaño de partícula por difracción láser.

Preparación de las emulsiones: Las emulsiones concentradas fueron formuladas y estabilizadas por surfactantes comerciales catiónicos de rotura media/rápida tipo alquil propilen diamina de cadena larga, y preparadas a 70°C. Los surfactantes presentes en el betún fueron activados con soluciones alcalinas de ácido clorhídrico.

Actualmente, las emulsiones se fabrican en su inmensa mayoría utilizando molinos coloidales. El betún caliente, a unos 140°C, se hace pasar con la fase acuosa llevando el emulsionante durante un tiempo muy corto por una pequeña apertura, menos de 1mm, y un alta cizalla, alrededor de 5000 rpm. Con este sistema se consiguen emulsiones de betún de alta calidad pero con una curva granulométrica bastante ancha, de 3 a 6 micras. Otro hándicap a tener en cuenta es la concentración final de betún en la emulsión. Con este sistema de fabricación la concentración máxima de betún que podemos conseguir está por debajo del 70%.

Así pues, si queremos formular emulsiones concentradas, entendiendo como concentradas una cantidad de betún residual por encima del 70% tenemos que utilizar un sistema de fabricación diferente al típico molino coloidal.

El método utilizado para la preparación de las emulsiones concentradas es el método conocido como **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. Esto facilita la formación de emulsiones con una distribución de diámetro de gotas bastante estrecha. 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 1000 rpm.
- 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.

FORMACION DE EMULSIONES CONCENTRADAS

Seguidamente discutiremos algunos aspectos relacionados con el proceso de formación de emulsiones de bitumen en agua, el cual como mencionamos anteriormente, 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 bitumen/agua, la concentración y el tipo de surfactante, el pH, la fuerza iónica de la fase acuosa, la temperatura y de variables mecánicas tales como, la velocidad y el tiempo de mezclado [10].

En esta comunicación nos centraremos en como la influencia del tipo de tensoactivo utilizado, su concentración, la velocidad de mezclado y el tiempo en la obtención del tamaño de gota final en la emulsión concentrada.

En el gráfico 1 se muestran los diámetros promedios de gota para una misma relación de betún/agua en

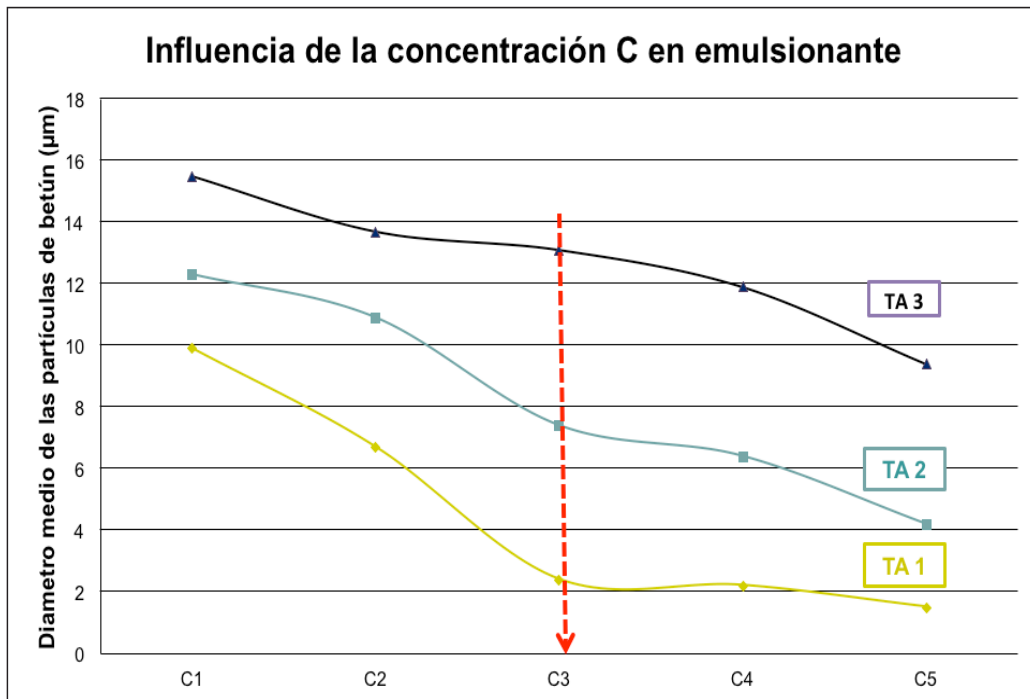


Gráfico 1: Influencia del tipo de amina y de su concentración en el diámetro medio de gota.

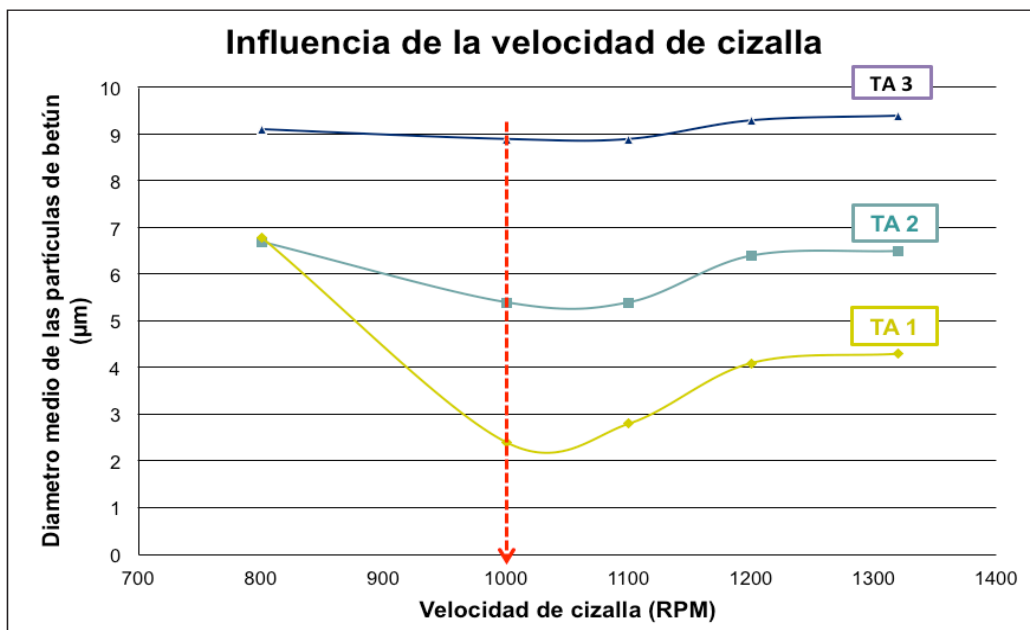


Gráfico 2: Influencia de la velocidad de cizalla en el diámetro medio de gota.

emulsiones preparadas a 70°C tres tipos de surfactantes diferentes, N-alkil aminas, N-alkil poliamidas y amidoaminas-imidazolinas en adelante: TA1, TA2 i TA3, empleando para el estudio cinco concentraciones diferentes, entre 0.4 - 2.0% en peso.

Como podemos observar en el grafico, existe una concentración máxima de tensoactivo a partir de la

cual, por mucho que la aumentemos no somos capaces de disminuir mas el tamaño medio de gota, para ello deberemos modificar alguno de los otros parámetros comentados anteriormente.

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

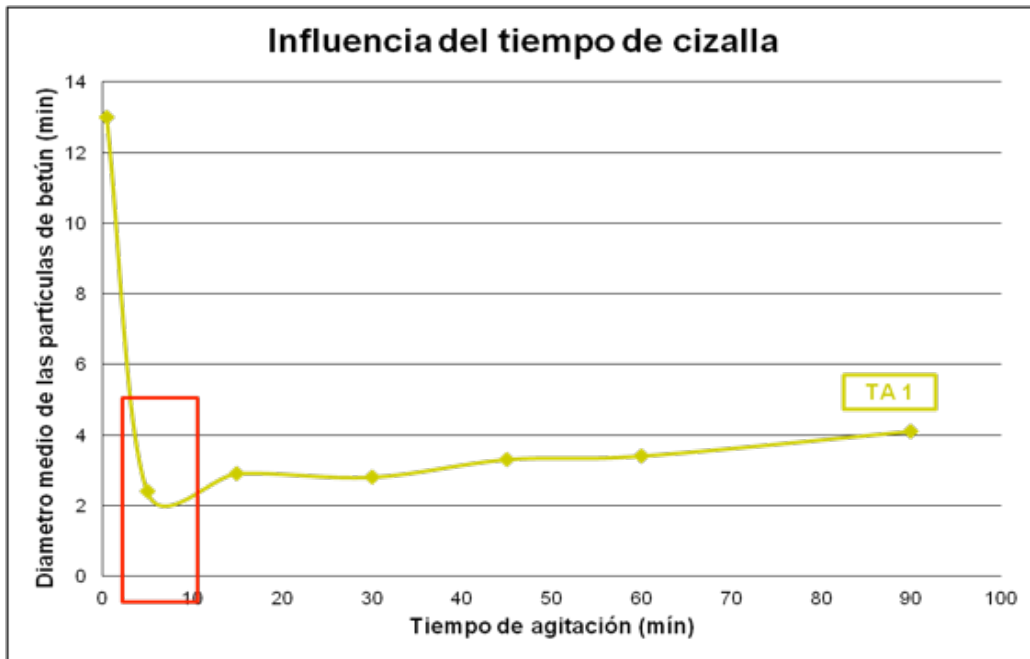


Gráfico 3: Influencia del tiempo de mezclado en el tamaño medio de gota.

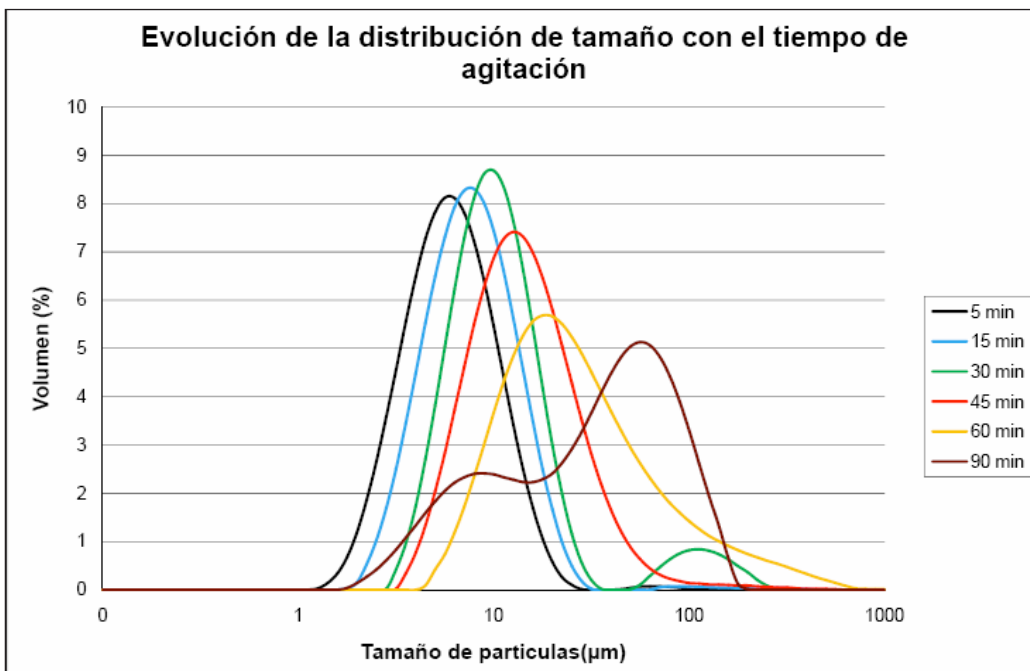


Gráfico 4: Evolución de la distribución del tamaño medio de partícula en función del tiempo de agitación.

Fijémonos ahora, en la influencia de la velocidad y el tiempo de mezclado en el proceso de formación de estas emulsiones concentradas.

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 betón/agua se obtiene un diámetro promedio de gota límite cuando la velocidad de mezclado aplicada es de 1000 rpm, siendo el valor óptimo cuando aplicamos el tensoactivo tipo TA1 a concentración C3.

En el tiempo de mezclado observamos que este tipo de emulsiones requieren muy poco tiempo para ob-

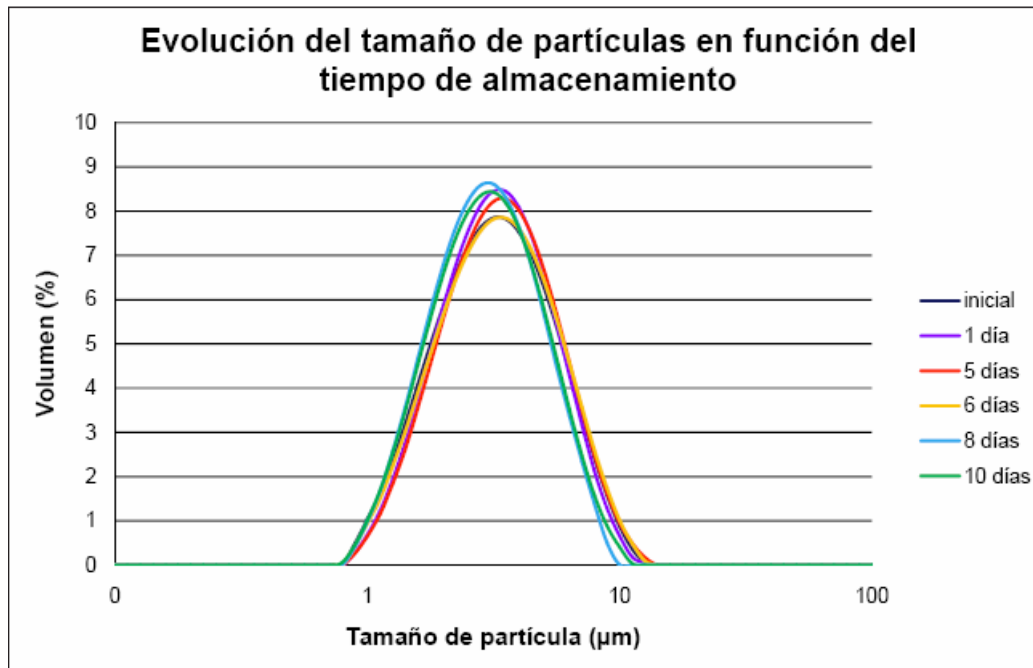


Gráfico 5: Evolución del tamaño medio de gota en función del tiempo de almacenamiento.

tener su tamaño medio óptimo, y que superado este tiempo, lejos de mejorar, el tamaño medio obtenido va aumentando poco a poco. Si nos fijamos en el gráfico 3, podemos observar que el tamaño óptimo se obtiene con tan solo 5 minutos de agitación.

Se puede observar mejor esta tendencia a aumentar el tamaño medio de gota representando la distribución 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 hemos querido estudiar la estabilidad en el tiempo de este tipo de emulsiones, por ser una característica muy importante a 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, podemos 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 observaron 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.

INTERES EN APLICACIÓN PARA MEZCLAS TEMPLADAS

Se define como mezcla Bituminosa Templada (MBT) tipo hormigón bituminoso (AC) con emulsión, la combinación de este ligante, áridos (incluido el polvo mineral) con granulometría continua y, eventualmente, aditivos, de manera que todas las partículas del árido queden recubiertas por una película homogénea de ligante. La temperatura a la salida del mezclador de estas mezclas está alrededor de los 100 °C.

El estado del arte de estas mezclas nos indica que uno de los principales problemas con los que nos encontramos para conseguir mezclas de altas

prestaciones mecánicas, es eliminar el agua que contiene la emulsión.

El empleo de una emulsión de alta concentración en betón tiene interés en la medida que se pretende eliminar o al menos disminuir los efectos negativos debido a la presencia de grandes cantidades de agua en la mezcla durante las fases de fabricación y puesta en obra, así como la generación de vapor de agua durante la fabricación. La presencia de agua en la mezcla genera problemas de envuelta, dificulta la compactación y aumentan el tiempo necesario para que la mezcla alcance la cohesión deseada.

Las emulsiones concentradas pueden suponer un gran avance tecnológico en el campo mezclas templadas pues son emulsiones que tienen muy poca agua y esta se elimina casi por completo durante la fabricación de la mezcla, lo que nos permite compactar la mezcla sin ya apenas agua.

Si a su vez tenemos en cuenta que con la nueva tecnología empleada se pueden conseguir tamaños medio de gota muy pequeños, las superficies específicas alcanzadas pueden duplicar o incluso triplicar a las emulsiones convencionales, consiguiendo una mayor capacidad de envuelta que las emulsiones convencionales empleadas hasta el momento.

Todas estas características hacen de estas emulsiones un ligante ideal para este tipo de mezclas.

Fabricación Mezcla Templada con emulsión concentrada

A continuación se presentan los resultados obtenidos respecto a la pérdida de agua durante el proceso de fabricación y las densidades alcanzadas de una mezcla AC 16 Surf empleando una emulsión concentrada tipo C75B4. Los resultados obtenidos se com-

Tabla 2: Granulometría de la mezcla.

Tamices	22	16	8	4	2	0,500	0,250	0,063
%	100	100	69	43	32	16	11	5,7

Tabla 3: Condiciones de fabricación para las mezclas.

MEZCLA DE REFERENCIA		MEZCLA TEMPLADA CON EMULSION	
	Temperatura		Temperatura
Árido	155°C	Árido	120°C
4,4 % de betón sobre mezcla	155°C	6% emulsión al 75%	70°C
Filler	155°C	Filler	120°C
Amasadora	155°C	Amasadora	120°C

Tabla 4: Resumen de las densidades conseguidas.

MEZCLA DE REFERENCIA	
Densidad máxima (UNE-EN 12697-5)	2489 kg/m ³
Densidad a 200 giros (compactación giratoria UNE-EN 12697-31)	2327 kg/m ³
MEZCLA TEMPLADA	
Densidad máxima (UNE-EN 12697-5)	2504 kg/m ³
Densidad a 200 giros (compactación giratoria UNE-EN 12697-31)	2320 kg/m ³

ran con los de una mezcla AC 16 Surf convencional fabricada en caliente con un betún tipo 50/70.

La granulometría de las mezclas seleccionada ha sido la que se refleja en la tabla 2.

Las condiciones de fabricación para cada una de las mezclas fabricadas se resumen en el cuadro de la tabla 3.

Los resultados de densidades máxima según norma UNE-EN 12697-5 y geométrica obtenidos los podemos ver en la tabla 4.

Nota: la densidad máxima de la mezcla templada se ha realizado sin someter la muestra a un proceso de curado y para la compactación de la probeta se ha empleado una compactadora giratoria, ca-

lentando la mezcla a 80°C frente los 155°C en el caso de la mezcla de referencia.

Si representamos las curvas de compactación para las dos mezclas se puede comprobar la similitud entre ambas, consiguiendo para la mezcla templada se una densidad máxima similar a la mezcla de referencia así como una densidad geométrica equivalente.

Para determinar el comportamiento de la mezcla templada frente a sollicitaciones mecánicas se han medido las resistencias a tracción indirecta en seco de probetas compactadas con la giratoria a 200 ciclos según la norma UNE-EN 12697-23 a la temperatura de 15°C. Los ensayos de resistencia se han realizado después de someter las probetas a un proceso de curado y se han comparado luego a los resultados obtenidos con la mezcla de referencia.

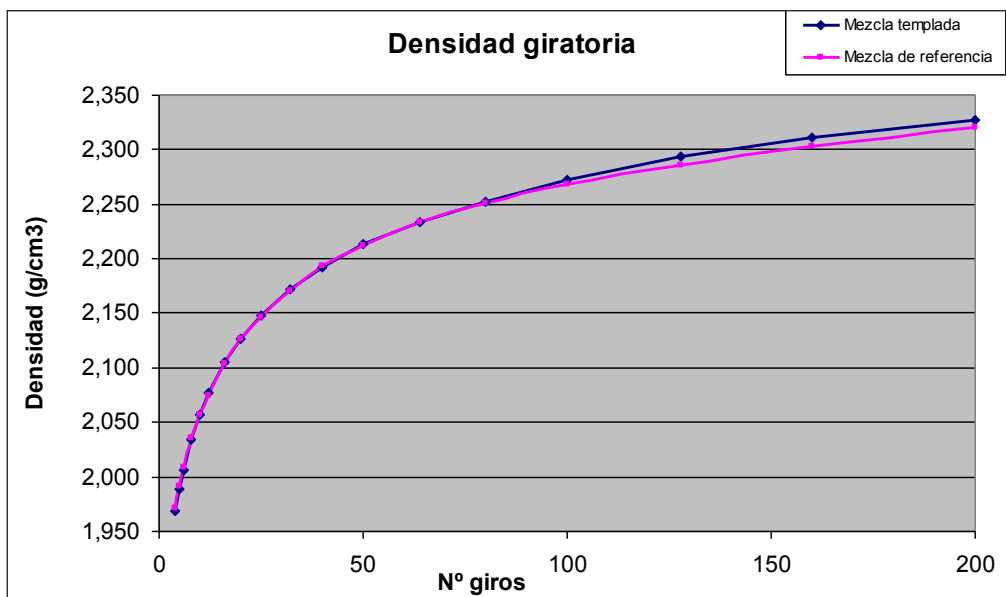


Gráfico 6: Representación de la densidad conseguida frente al número de giros.

Tabla 5: Resultados de resistencia a tracción indirecta.

Tiempo curado 85°C (h)	MEZCLA REFERENCIA I.T.S (MPa)	MEZCLA TEMPLADA CON EMULSION C75B4, I.T.S (MPa)	% resistencia alcanzada
0	2,803	2,028	72
6		2,098	75
24		2,258	81
168		2,309	82

Tabla 6: Resultados del ensayo de sensibilidad al agua.

	Mezcla de referencia en caliente	Mezcla templada con emulsión C75B4
Densidad geométrica (kg/m ³)	2335	2330
I.T.S en seco (MPa)	1,8	1,5
I.T.S en humedo (MPa)	1,5	1,2
I.T.S conservada (%)	80	81

La última columna de la tabla representa el porcentaje de resistencia a tracción indirecta alcanzada en el caso de la mezcla templada con emulsión respecto a la mezcla de referencia en caliente en función del tiempo. Observamos que tras un periodo de 24 horas se consigue alcanzar más de 80% de la resistencia de la mezcla de referencia. Teniendo en cuenta que esta mezcla se ha formulado con una emulsión de contenido de betún residual del 75% los resultados son más que esperanzadores. Llegado este punto sería interesante poder evaluar que valores alcanzaríamos con emulsiones que tengan todavía una concentración de betún residual mayor.

Por otra parte se ha determinado el comportamiento de la mezcla frente a la acción del agua mediante el ensayo de sensibilidad al agua según la norma UNE-EN 12697-12 compactando las probetas con la giratoria a 50 ciclos y realizando el ensayo a 15°C. En el caso de la mezcla templada se ha realizado el ensayo tras un periodo de curado de 24 horas a 85°C en estufa ventilada. Los resultados obtenidos se resumen en la tabla 6.

En este caso se consiguen resistencias conservadas muy similares para las dos mezclas, alcanzando valores del 80% y demostrando así que la emulsión concentrada se ha comportado como un excelente ligante de envuelta con el que se consiguen resultados comparables a una mezcla en caliente.

Anteriormente se ha mencionado que uno de los intereses por los cuales se quiere emplear una emulsión altamente concentrada es el hecho de que se puede eliminar la casi totalidad del agua presente durante el proceso de fabricación.

Para determinar la pérdida real de agua se han fabricado una serie de probetas preparadas con la compactadora giratoria. Tras su compactación se han puesto en estufa ventilada a 85°C hasta que se obtenga un peso constante. Se determina la pérdida de agua en función del tiempo realizando varias pesadas hasta tener un peso constante. Los resultados se presentan en la tabla 7.

Tabla 7: Probetas curadas a 85°C.

Nº Probeta	t (min)	0	60	212	323	1348	1587	5760
1	Peso (g)	1221,51	1221,30	1220,76	1220,75	1219,99	1219,90	1219,88
2	Peso (g)	1216,55	1216,17	1216,14	1216,01	1215,40	1215,20	1215,16
3	Peso (g)	1224,67	1224,32	1224,29	1224,13	1223,24	1223,15	1222,85
4	Peso (g)	1224,63	1224,32	1224,14	1224,05	1223,27	1223,09	1222,95
5	Peso (g)	1225,01	1224,80	1224,37	1224,36	1223,85	1223,68	1223,54
6	Peso (g)	1215,79	1215,77	1215,41	1215,14	1214,63	1214,34	1214,18

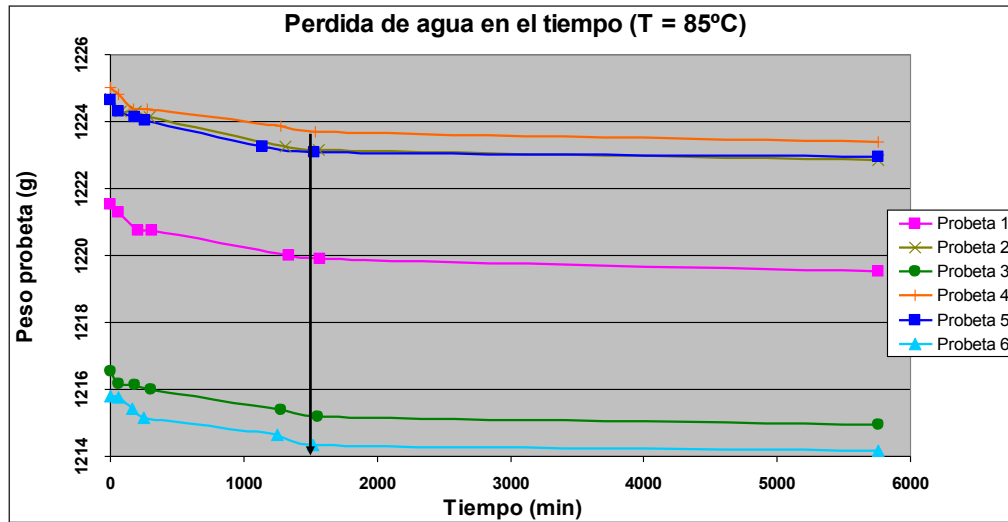


Gráfico 7: Perdida de agua de las probetas curas a 85°C en función del tiempo.

Si representamos la pérdida de agua en función del tiempo se puede observar que se obtiene un peso constante en menos de 24 horas de curado a 85°C.

A partir de estos resultados se puede calcular la fracción en peso de agua perdida durante el proceso de fabricación respecto al peso total de la mezcla utilizando la ecuación 1:

Ecuación 1:

$$\% \text{ agua } \begin{matrix} \text{(perdida en la fabricación)} \end{matrix} = \begin{matrix} \% \text{ agua inicial} \\ \text{(presente en la mezcla)} \end{matrix} - \begin{matrix} \% \text{ agua perdida} \\ \text{(durante el curado)} \end{matrix}$$

El porcentaje de agua inicial presente en la mezcla se calcula multiplicando el contenido de agua de la emulsión por el porcentaje de emulsión introducido a la mezcla:

Ecuación 2:

$$\% \text{ agua inicial} = \% \text{ agua en la emulsión} \times \% \text{ emulsión en mezcla}$$

$$\% \text{ agua inicial} = 25\% \times 6.0\% = 1.50\%$$

El porcentaje de agua perdida durante el curado se calcula a partir de los resultados de la tabla 5 haciendo la diferencia entre el peso inicial de la probeta y su peso final:

Nº Probeta	% agua perdida durante curado
1	0,13
2	0,11
3	0,15
4	0,14
5	0,12
6	0,13
PROMEDIO	0,13

Así, la cantidad de agua perdida respecto al peso total de la mezcla aplicando la fórmula anterior es:

$$\% \text{ agua (perdida en la fabricación)} = 1.50 - 0.13 = 1.37\%$$

Los resultados nos confirman en el empleo de emulsiones concentradas para la fabricación de mezclas casi la totalidad del agua se pierde durante el proceso de fabricación. Durante el proceso de curado prácticamente no queda agua por eliminar. La cantidad eliminada es casi nula y despreciable, de tan solo el 0.13% desde su inicio. Más del **90%** de la cantidad total de agua introducida inicialmente en la mezcla se elimina en menos de dos minutos de mezclado.

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 gota 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.
- Podemos 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 va 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.
- Las emulsiones concentradas son excelentes ligantes para la formulación de mezclas templadas pues al tratarse de emulsiones que tienen muy poco agua esta se elimina casi en su totalidad durante el proceso de fabricación.
- Al ser posible compactar las mezclas sin agua se consiguen excelentes valores de densidad, comparables a los de una mezcla en caliente convencional.
- La resistencia conservada que se alcanza con este tipo de mezclas es del 80%, obteniendo los mismos resultados que para la mezcla de referencia.

BIBLIOGRAFÍA

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