

## Formulation of asphalt emulsions with lignin derivatives and its behavior with mixtures of stony materials

Claudia Pierini<sup>1</sup>, Carlos Bracho<sup>2</sup> y Gioconda González<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Vías de Comunicaciones, Escuela de Ingeniería Civil, Universidad del Zulia. Maracaibo, Venezuela. E-mail: c\_pierini@hotmail.com

<sup>2</sup>Laboratorio de Fenómenos Interfaciales y Recuperación del Petróleo (FIRP).

<sup>3</sup>Departamento de Vías de Comunicaciones, Escuela de Ingeniería Civil. Universidad de Los Andes. Mérida, Venezuela. E-mail: carbra@cantv.net / gggonza@ula.ve

### Abstract

On the present paper, the use of lignin derivatives in the formulation of asphalt emulsions and its behavior as mixture with qualified rock aggregates was evaluated. In this investigation of descriptive nature, the asphalt emulsion was formulated with laboratory experiments and pilot plants, and the behavior with mixtures of rock aggregates with the Modified Marshall Method of Illinois. Three types of commercial lignin were used and one recovered in the laboratory from black liquor by means of a process of extraction with sulfuric acid (H<sub>2</sub>S). The formulation lead to an emulsion of the nonionic type, with an adapted behavior as it resulted from the mixture with rock aggregates with controlled properties. From the results obtained, it can be concluded that the designed mixture presents optimal properties as base layer in high-way paving, limited its use for surface layer by the percentage of loss of stability, where the determining factor could be the setting time.

**Key words:** Lignin, black liquor pulp and paper of factory, mixtures of asphalt emulsions.

## Formulación de emulsiones asfálticas con derivados de lignina y su comportamiento con mezclas de materiales pétreos

### Resumen

En el presente trabajo se evaluó la utilización de los derivados de ligninas en la formulación de emulsiones asfálticas y su comportamiento como mezcla con agregados pétreos de buena calidad. En esta investigación de naturaleza descriptiva, se formuló la emulsión asfáltica con experimentos en laboratorio y planta piloto, y el comportamiento con mezclas de materiales pétreos por el Método Marshall Modificado de Illinois. Se utilizaron tres tipos de ligninas comerciales y una recuperada en el laboratorio a partir del licor negro mediante un proceso de extracción con ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>S). La formulación condujo a una emulsión del tipo no iónica, con un comportamiento adecuado al ser mezclado con materiales pétreos con propiedades controladas. Se concluyó que la mezcla encontrada presenta propiedades óptimas como capa base en pavimentación, limitado su uso para carpeta de rodamiento por el porcentaje de pérdida de estabilidad, donde el factor determinante podría ser el tiempo de curado.

**Palabras clave:** Lignina, licor negro de fábrica de pulpa y papel, mezclas de emulsiones asfálticas.

## Introducción

En la actualidad la utilización de mezclas asfálticas en caliente se ha convertido en una alternativa muy costosa para la pavimentación de las vías de bajo volumen de tráfico, por lo tanto las mezclas asfálticas en frío, utilizando emulsión y agregados pétreos proveniente de las vías existentes, representan una alternativa de uso preferencial para la construcción de un pavimento adecuado [1].

La emulsión asfáltica es una dispersión de dos líquidos inmiscibles, generalmente, un ligante asfáltico y agua. Gracias a la acción de un surfactante y sometido a diferentes esfuerzos de laminación y cizalla se consigue que se establezca una dispersión del ligante en el medio acuoso de fase continua para ser empleada en carreteras, quedando el ligante en forma de glóbulos.

A tal efecto, Potti y Martínez [2] destacan que, debido a su gran versatilidad, el consumo de emulsiones asfálticas ha aumentado en muchos países. A pesar de ser un material relativamente sofisticado ha tenido un crecimiento progresivo desde sus comienzos, permitiendo el avance de aplicaciones técnicas adecuadas al desarrollo sostenible de la sociedad. Una de las ventajas es que permite obtener gran adhesividad con el agregado pétreo de origen natural y con elevados contenidos de finos de difícil eliminación.

En Venezuela sin embargo la realidad ha sido otra; pues a pesar de las razones a favor, las mezclas en frío con emulsiones asfálticas no han tenido la total aceptación de las entidades oficiales y particulares que requieren la construcción de pavimentos. Una de las razones en contra podría estar generada por el desconocimiento de lo que son las emulsiones asfálticas, de lo cual se desprende la negativa a aceptar la bondad de los pavimentos construidos utilizando tal material.

Entre las distintas fuentes de materia prima para la fabricación de emulsiones asfálticas están los sulfonatos de petróleo, jabones de ácido de origen vegetal o petróleo, que actúan como surfactantes aniónicos; y como surfactantes catiónicos las aminas grasas y derivados, y los alquil amido poliaminas derivados de la lignina o de ácidos resinosos. En base a esto, Fernández y Salager [3] comentan que una fuente de materia prima en surfactantes es la industria de la pulpa

de papel. En el proceso al sulfito, la lignina se hidroliza y se sulfona. Los llamados lignosulfonatos y los ácidos que se encuentran en la madera son una fuente importante de surfactantes especiales de alto peso molecular.

Cabe destacar que las plantas de fabricación de papel, en la actualidad han aumentado considerablemente su producción, debido al incremento de consumo de este renglón, esto ha generado un aumento incontrolado de la tala de los árboles, del consumo de agua que requiere la generación de pulpa y además una mayor cantidad de efluentes a tratar en dichos procesos, conocidos como licores residuales o licor negro, altamente contaminante debido a su alto contenido de lignina. Por tal motivo en los últimos años, entre el Laboratorio de Fenómenos Interfaciales y Recuperación del Petróleo (FIRP) y las empresas nacionales que confrontan serios problemas de contaminación de los cuerpos receptores por descarga de materiales lignocelulósicos, se han llevado a cabo una serie de estudios para explorar la posibilidad técnica de separar la lignina de los licores residuales; los resultados obtenidos en cuanto a las propiedades como dispersante de los derivados de lignina son muy alentadores [4, 5 y 6].

Además, por la actual situación del país, es necesario encontrar alternativas para evitar la importación del surfactante, por lo tanto la utilización de los derivados del licor negro, proveniente de las plantas de papel y cartón, puede ser una posible solución para elaborar un surfactante apto para ser utilizado en mezclas de emulsiones asfálticas para vías de bajo volumen de tráfico.

## Desarrollo Experimental

El presente trabajo se ha dividido en dos etapas principales: 1.- Preparación de emulsiones con diferentes ligninas para determinar la formulación que cumpla con los requisitos de estabilidad y viscosidad adecuadas para mezclas con el agregado. 2.- Diseño de mezcla para determinar la aceptabilidad de la emulsión para su uso en pavimentación, utilizando el método Marshall Modificado.

Bracho [7], considera que para la aplicación de una emulsión asfáltica, es conveniente pasar

por tres etapas básicas: laboratorio, planta piloto y escala industrial. La etapa de laboratorio normalmente se realiza con el propósito de desarrollar nuevas formulaciones. La escala piloto usualmente permite el diseño completo que exige la aplicación y a escala industrial sólo se utiliza para la manufactura y se debe tener la certeza del éxito con un determinado tipo de material granular.

## Resultados y Discusiones

### Primera etapa: Preparación de las emulsiones en laboratorio para determinar la formulación de diseño

Se realizaron ensayos preliminares de preparación de las emulsiones asfálticas a varias concentraciones de lignina, a partir de soluciones patrones de cada una de las ligninas en estudio (Tabla 1). El barrido realizado dio como resultado emulsiones poco estables y con mucha presencia de grumos, lo que impidió, algunas veces, la determinación del tamaño de partícula utilizando el equipo de difracción de rayos láser MALVERN modelo 3600 [8].

Cabe destacar que sólo se logró conseguir emulsiones adecuadas para concentración de lignina superior o igual a 12 kg/ton. Se comprueba de esta manera que las ligninas utilizadas tienen un buen poder dispersante, pero poco poder tensoactivo, por consiguiente conviene añadir una proporción de otro surfactante para ayudar al aspecto de reducción de la tensión superficial del asfalto. Bracho [9], demostró que el NEF Nonilfenol + 100 moles Óxido de Etileno (EO) representa un surfactante con propiedades tensoactivas y por ser no iónico es de fácil aplicación para

ser mezclado. Por lo tanto se decidió evaluarlo con las ligninas de estudio.

A manera de lograr una mejor emulsificación se procedió a realizar un barrido variando las proporciones de un surfactante no iónico, NEF, con las ligninas de pruebas. A las emulsiones que presentaron visualmente buen aspecto se les realizaron el ensayo de sedimentación y tamaño de gota de la emulsión (anализador de partícula MALVERN modelo 3600). La Tabla 2 resume las características obtenidas con la lignina comercial DP875.

Como se muestra en la Figura 1 con el surfactante no iónico utilizado en la mezcla no se observó un cambio significativo del tamaño de partículas a partir del 15% del surfactante no iónico. Se consiguieron buenas emulsiones con una porción de 25% del surfactante no iónico y el 75% de la lignina.

### Evaluación de las diferentes tipos de lignina

Para comparar posibles diferencias entre los tipos de ligninas usadas, se procedió a elaborar briquetas de prueba con características fisi-

Tabla 1  
Tipos de ligninas

Surfactantes	Tipo	Proveedor
DP 875	No-iónico	LIGNOTECH
DP 877	No-iónico	LIGNOTECH
DP 878	No-iónico	LIGNOTECH
Derivado del licor negro	No-iónico	FIRP

Tabla 2  
Barrido variando las proporciones de NEF y de lignina comercial DP875

% NEF	Dp (Dv,0.5)	(Dv,01)	(Dv,0.9)	Asentamiento, % (24 horas)
0	28,96	7,62	104,11	13
15	16,00	6,00	80,00	8
25	15,95	5,36	47,76	6
50	11,45	4,03	34,83	2
100	11,68	3,75	38,9	4

cas controladas, con la finalidad de poder definir el tipo de lignina que será utilizada para la elaboración de la emulsión en planta piloto para el diseño de mezclas de emulsiones asfálticas en pavimentación. La Tabla 3 muestra los resultados obtenidos con las diferentes ligninas a una misma concentración y proporción de surfactante no iónico NEF.

Para evaluar el comportamiento de las emulsiones asfálticas formuladas con lignina con el material granular, se procedió a realizar una serie de briquetas con el mismo contenido de agua de mezclado y de asfalto, determinando el contenido de asfalto residual de cada emulsión elaborada. Se define el contenido de emulsión asfáltica a añadir a 1100 gramos de agregados siguiendo la granulometría especificada en el Instituto del Asfalto para mezclas con emulsiones de granulometría cerrada [10, 11].

Se definió un tiempo de curado de 24 horas al horno a una temperatura menor de 48°C, y 24 horas de curado fuera del horno sin el molde, para conseguir características similares de curado en todas las briquetas elaboradas y poder comparar el comportamiento de las diferentes ligninas (Tabla 4).

Cabe destacar que las Especificaciones exigidas en el Programa de Vialidad Agrícola, convenio entre el Ministerio de Transporte y Comunicaciones (MTC) y el Banco Interamericano de Desarrollo (BID), en el año 1992, establece que para mezclas con emulsiones asfálticas usadas como base la estabilidad debe ser mínimo 750 libras y para sub-base mínimo 500 libras. Por lo que se observa que todas las mezclas con lignina cumplen con la norma en cuanto a estabilidad.

Los mayores valores de estabilidad se consiguieron en mezclas con la lignina DP875 y el Li-

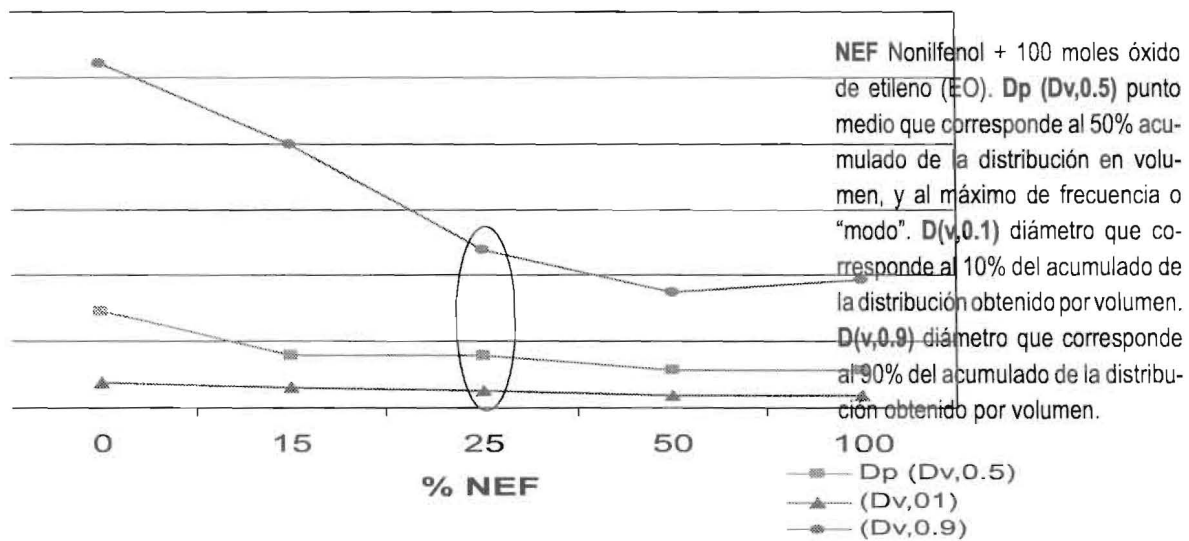


Figura 1. Barrido variando las proporciones de NEF y de la lignina comercial DP875.

Tabla 3  
Evaluación de las diferentes tipos de lignina

Tipo Lignina	pH	Dp (Dv,0.5)	(Dv,0.1)	(Dv,0.9)	Asentamiento, % (24 horas)	% Asfalto Residual
DP877	8,56	14,62	4,81	47,12	3,1	61,40
DP875	8,00	13,28	4,95	38,28	3,0	61,41
DP878	7,22	13,29	4,95	39,90	1,8	62,00
LICOR	7,22	11,00	4,25	34,21	2,0	61,40

Tabla 4  
Valores de estabilidad y flujo para las diferentes tipos de ligninas

Tipo Lignina	Estabilidad (lb)	Flujo (l/10 mm)
DP877	1630	20
DP875	3747	20
DP878	2688	15
LICOR	3432	27

cor (la lignina recuperada en el laboratorio). Considerando que todas las emulsiones presentaron características similares en cuanto a la distribución de tamaño de partícula, las diferencias en estabilidad sólo pueden ser atribuidas al tipo de ligninas que se utilice. Se seleccionó la Lignina DP875 y la recuperada en el laboratorio para continuar con el estudio debido a que alcanzaron los mayores valores de estabilidad.

#### Determinación de la concentración total del surfactante en la emulsión asfáltica

Como procedimiento de determinación de la concentración total del surfactante se varió la cantidad de surfactante en cantidades de 8, 10 y 12 kg por toneladas de emulsión, procurando mantener constante el porcentaje de cemento asfáltico y buscando una producción de tamaño de partícula adecuada. A continuación se muestran los resultados obtenidos en cuanto al tamaño de partículas, al variar la concentración del surfactante en la emulsión asfáltica (Figuras 2 y 3).

Las tendencias de los resultados en cuanto a tamaño de partícula para las dos ligninas seleccionadas en estudio, favorece la utilización, como surfactante para la elaboración en planta piloto de la emulsión asfáltica, de la lignina proveniente del licor obtenido en el laboratorio FIRP, a una concentración de 10 kg/ton. Se seleccionó este valor porque para valores superiores, la influencia en cuanto a tamaño de partícula no es perceptible para ser utilizado en la elaboración de la emulsión asfáltica en planta piloto.

#### Elaboración de la emulsión en planta piloto

Cabe destacar que la norma establece que las partículas de asfalto se encuentran entre 3 y 8

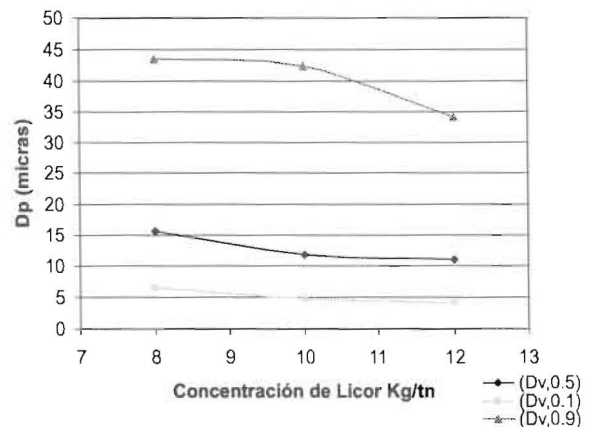


Figura 2. Variación de la concentración del Licor extraído en el Laboratorio FIRP en la emulsión.

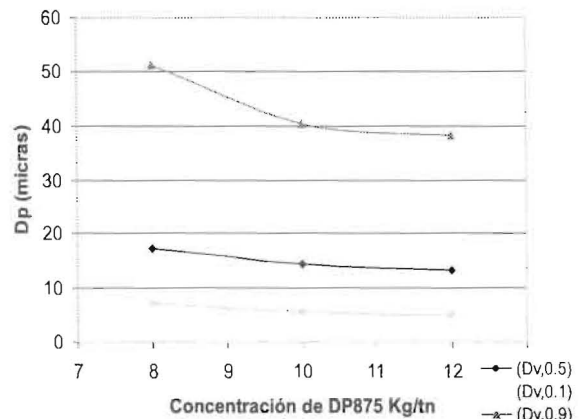


Figura 3. Variación de la concentración de la Lignina comercial DP875 en la emulsión.

µm. El logro de este valor depende de varios factores: proporción de asfalto, cizallamiento del molino coloidal utilizado y de las condiciones térmicas del proceso. En consecuencia, los resultados para las emulsiones preparadas en planta deben

ser mejores debido al mayor grado de cizallamiento y condición térmica [12].

Para determinar si la emulsión de planta piloto cumple con los criterios que establecen las especificaciones de la Comisión Venezolana de Normas Industriales (COVENIN) de Carreteras 12-10 Mezclas Asfálticas (Provisional 1996) [13], se efectuaron los ensayos que se muestran en la Tabla 5.

El estudio de carga dio como resultado una emulsión del tipo no iónica. Según bibliografías existentes las emulsiones aniónicas y catiónicas son las ampliamente utilizadas en la construcción y mantenimiento de carreteras [14]. Mientras que las no iónicas pueden ganar en importancia a medida que la tecnología de emulsiones

avance. Cabe destacar que para este tipo de emulsión, no existen normas, por lo que fue necesario compararlas con las establecidas para los tipos catiónicas y aniónicas, cumpliendo con ambos criterios.

### Segunda etapa: Diseño de la mezcla asfáltica en frío densamente gradada

Se propuso realizar un diseño de mezcla asfáltica densamente gradada en frío por el Método Marshall Modificado, para obtener mezclas resistentes a la acción del tráfico y cumplir con los requisitos establecidos por la American Society for Testing and Materials (ASTM) D 4215-87 (1992) de mezclas bituminosas en frío para pavimentación [15]. El método permite conocer o predecir el

Tabla 5  
Características de la Emulsión Asfáltica

	Especificaciones		Emulsión (Licor)
Peso Especifico 25/25°C (ASTM D-3142)	Indicar		1,038
Viscosidad SAYBOLT-FUROL, 25°C (s) (ASTM D-88)	20	100	22
Sedimentación, 5 días (%) (ASTM D-244)	< 5		0
Carga de Partícula (ASTM D-244)	Indicar		Neutra
Cubrimiento y Resistencia del agua			
Cubrimiento	Indicar		Buena
Tamizado (Retenido T#20), (%) (ASTM D-244)	< 0,1		0,05
Ensayo de Evaporación (ASTM D-244)			
% Residuo Asfáltico	Indicar		67,5
Destilación (AASHTO T115, ASTM D-244)			
% Total Destilado	-	-	32
% Aceite Destilado	-	-	1
% Residuo	-	57	67
Sobre Residuo de Destilación			
Penetración, 25°C, 100g, 5s (dmm) (ASTM D-5)	40	90	40
Ductilidad 25°C, (cm) (ASTM D-113)	> 40		100
Solubilidad CCL4 (%) AASHTO T44 (ASTM D-2042)	> 97,5		99,99
Tamaño de partículas			
Dp (Dv,0.5) (µm)	3	8	7,05
(Dv,0.1) (µm)	Indicar		2,53
(Dv,0.9) (µm)	Indicar		41,27

comportamiento mecánico (estabilidad y flujo) de las mezclas con emulsión, para poder obtener mezclas con calidad, durabilidad, flexibilidad y trabajabilidad aceptables, sin acudir a ensayos específicos que lo demuestren.

Cabe destacar que el agregado utilizado es considerado de buena calidad para ser usado en mezclas con emulsiones asfálticas, cumpliendo con las especificaciones y su granulometría fue definida con la finalidad de evitar cualquier sesgo producto de un mal cuarteo y lograr comparar el comportamiento de las briquetas con los diferentes surfactantes y proporciones (Tabla 6).

El porcentaje de humedad óptimo de mezclado (para un porcentaje de cubrimiento del 90%) fue del 6%; el porcentaje de humedad de compactación (para seleccionar el máximo valor de estabilidad de la curva de compactación) fue del 5% [11].

De los valores obtenidos en el análisis de las treinta (30) briquetas elaboradas para el diseño por el Método Marshall Modificado se procedió a elaborar una serie de curvas y en cada gráfico se ajustó la mejor curva representativa de los valores experimentales.

En cuanto a los valores de estabilidad de las briquetas sometidas a inmersión revelan un máximo para un contenido de aproximadamente 5,8% de asfalto residual, el cual coincide con el máximo de la curva de estabilidad al aire (Figura 4). Por otro lado su comportamiento representa una tendencia normal, en donde la estabilidad (seca o a inmersión) disminuye al someter a la

mezcla a contenidos inferiores o superiores al óptimo encontrado.

Con respecto a la pérdida de estabilidad es conveniente comentar que, generalmente, para las emulsiones catiónicas y aniónicas, este valor disminuye a medida que aumenta el contenido de asfalto residual. En nuestro caso esto no ocurre, como se muestra en la Figura 5; sin embargo, el valor de la pérdida de estabilidad obtenido para un máximo de estabilidad es de aproximadamente del 35%, cumpliendo con las especificaciones para bases. Para rodamiento este valor supera al establecido en la Norma (25%).

La tendencia encontrada en esta relación puede atribuirse al tiempo de curado, es de notar que para el tipo de emulsión en estudio poco se conoce acerca de sus exigencias. Para tratar de corroborar esto, fue necesario realizar una serie de briquetas adicionales con la finalidad de evaluar su comportamiento para diferentes tiempos de curado mayor al establecido por el Método Marshall Modificado (2 semanas), los cuales arrojaron los valores incluidos en la Figura 6, lo que demuestra que la hipótesis planteada sobre el tiempo de curado es un aspecto relevante a ser considerado para estudiar el comportamiento de emulsión formulada con lignina.

Otro aspecto considerado en el estudio fue la densidad bulk seca de la briketa, que alcanzó un máximo valor para un contenido de asfalto residual de aproximadamente 6% (Figura 7), correspondiéndose al punto máximo de la curva. Para el caso de la absorción de humedad de la

Tabla 6  
Características del agregado pétreo

Características	Unidades	Valor
Peso específico y absorción del agregado grueso (ASTM C 127)	Adimensional	2,759
Peso específico y absorción del agregado fino (ASTM C 128)	Adimensional	2,649
Equivalente de arena (ASTM D 2419)	%	66
Porcentaje de desgaste en la máquina de los ángeles (ASTM C131-66)	%	37
Compactación Proctor Modificado. Densidad máxima (ASTM D1557-02)	(kg/m <sup>3</sup> )	2,197
Compactación Proctor Modificado. Humedad óptima (ASTM D1557-02)	(%)	5,2
Porcentaje de caras Fracturadas (ASTM D-5821)	(%)	88
Porcentaje de partículas planas y alargadas (ASTM D-4791)	(%)	5

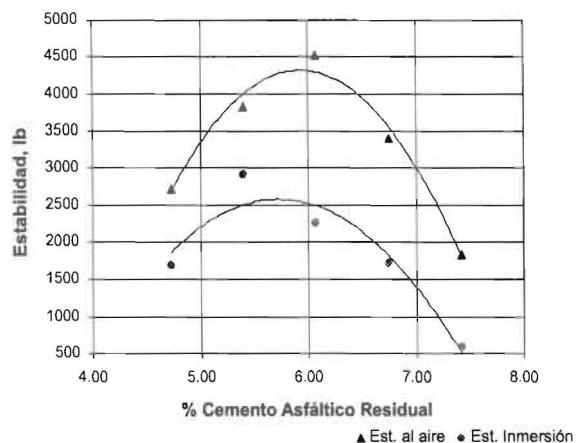


Figura 4. Estabilidad vs. Porcentaje de Asfalto Residual.

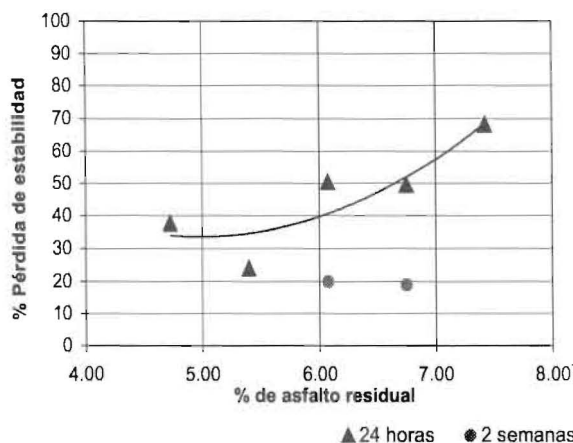


Figura 6. Influencia del tiempo de curado en la estabilidad de la briqueta.

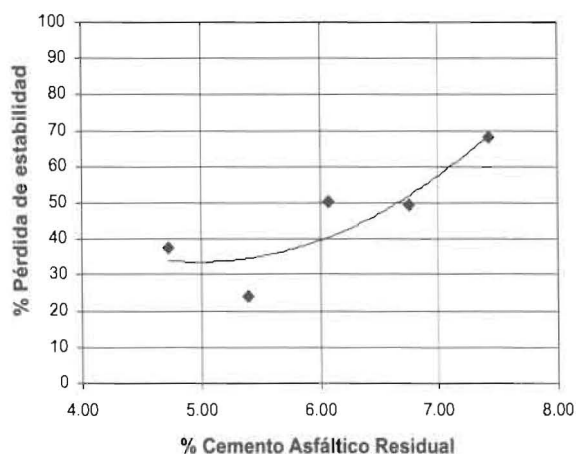


Figura 5. Pérdida de Estabilidad vs. Porcentaje de Asfalto Residual.

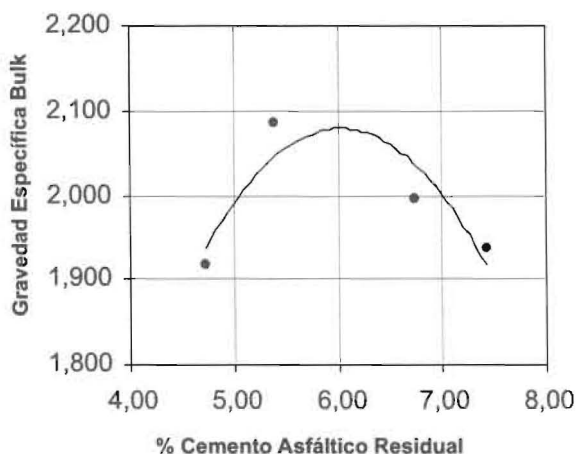


Figura 7. Gravedad Específica Bulk vs. Porcentaje de Asfalto Residual.

mezcla, por lo general ésta no debe ser excesiva para minimizar el potencial de pérdida de adherencia entre el asfalto residual y el agregado. En el caso estudiado la disminución ocurre, pero con poca variación, lo que puede deberse a que nos encontremos en la región en donde el exceso de emulsión prevalece.

Para el caso del porcentaje de vacíos totales (aire más humedad), el contenido de aire decrece al incrementar el contenido de asfalto residual, teniendo un comportamiento esperado para la mezcla con emulsión (Figura 8).

Finalmente el contenido óptimo de asfalto residual es aquel que provea el mayor valor de estabilidad sumergida; siempre y cuando cumpla

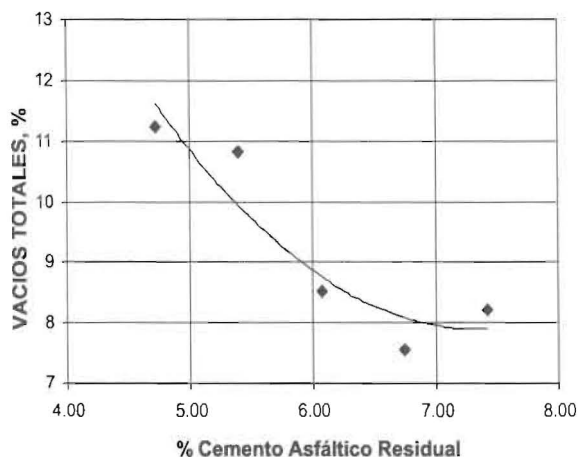


Figura 8. Vacíos totales vs. Porcentaje de Asfalto Residual.



con los criterios presentes en las especificaciones. Por lo tanto, para este diseño el porcentaje de asfalto residual en mezcla de acuerdo a los gráficos presentados es aproximadamente igual al 5,8%, lo que corresponde a un porcentaje de emulsión del 8,6%, para un porcentaje de agua total en mezcla igual al 6% y un porcentaje de humedad al momento de compactar del 5%.

### Conclusiones

Las ligninas en emulsiones asfálticas representan una solución viable a concentraciones superiores a 10 kg/ton. Las emulsiones que se logra con este surfactante son de tipo no iónico de rompimiento lento. Por consiguiente, puede mezclarse otro surfactante del tipo no iónico que posea excelentes propiedades tensoactivas, tales como los compuestos etoxilados con óxido de etileno superior a 50 moles. En el estudio se utilizó un etoxilado con 100 moles de óxido de etileno.

La mezcla de la emulsión en estudio con material pétreo muestra un comportamiento ajustado a lo establecido por las normas para mezclas con emulsiones. Los resultados indican que pueden ser utilizadas en bases asfálticas, limitada con lo referente al porcentaje de pérdida de estabilidad. El uso en carpetas de rodamiento requiere un estudio que considere otras variables de durabilidad y resistencia, y su comportamiento con otros tipos de materiales.

El porcentaje de asfalto residual óptimo para el diseño realizado oscila entre 5 y 6%. Lo que asegura una utilización aceptable para vías de poco volumen de tráfico, o como capa base de un pavimento.

El tiempo de curado es un factor que deberá estar presente para la aplicación de emulsiones asfálticas formulada con derivados de lignina. Por lo que se hace necesario un estudio que evalúe las mezclas con diferentes tiempos de curado y así poder establecer un tiempo específico para este tipo de mezcla.

Deberá considerarse la utilización de otros tipos de agregados con diferente naturaleza para poder definir en realidad el grado de afinidad con el agregado pétreo que presenta la emulsión formulada con derivados de lignina. Además de realizar una prueba de campo que justifique el em-

pleo de la lignina como surfactante para mezclas de emulsiones asfálticas.

El utilizar lignina como surfactante en la elaboración de emulsiones asfálticas para la construcción de carreteras, resulta bastante llamativo sobre todo para la industria papelera, cuyos efluentes generados durante la extracción de pulpa de papel, son ricos en compuestos contaminantes, aportando una solución ambientalista y generando un desarrollo sostenible a la sociedad.

### Referencias Bibliográficas

1. Hernández, A. y Orentas, V. Diseño de mezcla arena-emulsión para la Construcción de vías rurales. 2º Congreso Venezolano del Asfalto. Maracaibo. Estado Zulia. Resumen. (2000).
2. Potti, J. Y Martínez M. Aplicaciones basadas en el empleo de emulsiones. Una técnica amigable con el medio ambiente. Ingeopres, Número 105; (2002). Pág. 24-31.
3. Alvaro Fernandez y Jean-Louis Salager. Surfactante I.Generalidades II.Materias primas. Cuaderno FIRP S301-PP. Universidad de Los Andes (ULA). Mérida. (2004)
4. González, A. Utilización de derivados de lignina en sistemas dispersados. Informe Técnico FIRP No. 9501. Universidad de los Andes (ULA). Mérida. (1995).
5. Ramírez, D. Estudio del efecto de la soda residual y el azufre en las propiedades reológicas de los licores negros provenientes del pulpeo kraft; Informe Técnico FIRP No. 9802. Universidad de los Andes (ULA). Mérida. (1998).
6. Romero, L. Obtención del agente dispersante a partir de ligninas recuperadas de licores del pulpado a la soda de bagazo de caña; Informe Técnico FIRP No. 9205. Universidad de los Andes (ULA). Mérida. (1992).
7. Bracho, C. Desarrollo y Caracterización de Emulsiones Asfálticas. Trabajo de Ascenso a Profesor Asociado. Informe Técnico FIRP N° 9512 Universidad de los Andes (ULA). Mérida. (1995).
8. Salager, J. Tamaño de Gotas de una Emulsión. Modulo de Enseñanza en fenómenos

- interfaciales. FIRP Cuaderno 232. Universidad de los Andes (ULA). Mérida. (1993).
9. Bracho, C. Emulsiones de Crudo/Agua. Influencia del WOR y de la viscosidad del aceite.. Informe Técnico FIRP N° 8302 Universidad de los Andes (ULA). Mérida. (1983).
  10. Manual Visualizado de Emulsiones Asfálticas. Fundalanavial.
  11. Vergara, L. "Emulsiones Asfálticas su control en obras y aplicaciones". Ingeniería de consulta R. Espinal & Asociados, C.A. Venezuela. (1994).
  12. Rivero Gustavo Emulsiones Asfálticas. 4ta Edición. Alfaomega Grupo Editor, S.A. México. (1998).
  13. Normas de la Comisión Venezolana de Normas Industriales (Covenin 2000-87) de Carreteras 12-10 Mezclas Asfálticas (Provisional 1996).
  14. Asphalt Institute. Emulsiones Asfálticas. Manual básico Serie N° 19. USA.
  15. Normas ASTM (American Society for Testing and Materials).

Recibido el 13 de Junio de 2005

En forma revisada el 03 de Abril de 2006