

Determinación de los ftalatos utilizados como aditivos en la geomembrana de la balsa de la florida mediante cromatografía de gases-espectrometría de masas

MANUEL BLANCO (*), GLORIA RICO (**), LINA PARGADA (**), ESCOLÁSTICO AGUIAR (***) y F. CASTILLO (*)

RESUMEN En este artículo se pasa revista al comportamiento de la lámina de poli(cloruro de vinilo) plastificado (PVC-P) utilizada como geomembrana sintética en la impermeabilización de la balsa de La Florida. Se exponen los resultados alcanzados inicialmente al determinar sus propiedades, así como sus características más notables al cabo de los dieciocho años de su instalación.

Así mismo se aíslan y determinan, cualitativa y cuantitativamente, los plastificantes empleados en su formulación utilizando las técnicas de espectroscopia infrarroja, cromatografía de gases y espectrometría de masas. Se identifican como los plastificantes utilizados al ftalato de di-n-octilo, ftalato de di-n-decilo y ftalato de n-decil-n-octilo y se calcula el peso molecular medio del conjunto por la ecuación de Wilson. De los resultados obtenidos se comprueba el excelente comportamiento en el tiempo de la geomembrana estudiada.

IDENTIFICATION OF FTALATES USED AS ADDITIVES IN THE GEOMEMBRANE OF LA FLORIDA RESERVOIR THROUGH GAS CHROMATOGRAPHY-MASS SPECTROMETRY

ABSTRACT *This article studies the behaviour of the plastified poly(vinyl chloride) (PVC-P) applied as synthetic geomembrane for the waterproofing of the La Florida reservoir. We show the results of the initial examen of its properties and its most significant characteristics eighteen years after being applied.*

Furthermore we isolate and identify the quantitative and qualitative aspects of the plasticizers used in its formula through infrared spectroscopy, gas chromatography and mass spectrometry technics. We have identified as the said plasticizers di-n-octylphthalate, di-n-decyl phthalate and n-decyl n-octyl phthalate, and we calculate the joint average molecular weight using Wilson's equation. The results found that the geomembrane we have studied has shown an excellent behaviour along through time.

Palabras clave: Impermeabilización, Geomembranas, PVC-P, Ftalatos, Plastificantes.

Keywords: Waterproofing, Geomembrane, PVC-P, Phthalate, Plasticizers.

1. INTRODUCCIÓN

El poli(cloruro de vinilo) plastificado, PVC-P, es un material polimérico ampliamente utilizado en el campo de la Ingeniería Civil. La impermeabilización de túneles hace uso de este material por su carácter autoextinguible como consecuencia de los átomos de cloro que forman parte de su macromolécula (1,2).

Pero en la obra hidráulica es donde este polímero encuentra una mayor aplicación. Debido a su flexibilidad y características se ha hecho uso de él en la impermeabilización de canales (3,4) así como en depósitos ya sea de agua como de productos mineros (5,6).

A nivel internacional, la impermeabilización de presas usa con profusión este material tanto para obra nueva como para rehabilitación de las antiguas (7-11). Entre otras causas, su gran desarrollo es debido a su buen comportamiento a las bajas temperaturas y a los hielos así como a los climas cálidos o desérticos; sus características mecánicas lo hacen apropiado para zonas sísmicas y su facilidad de aplicación lo hace útil para su instalación en presas de gran altura. Así, y en los últimos años, el PVC-P se ha empleado para la impermeabiliza-

(*) Laboratorio Central de Estructuras y Materiales (CEDEX).

(**) Departamento de Química Orgánica I. Universidad Complutense de Madrid.

(***) Balsas de Tenerife (BALTEN).

ción de presas tan importantes como Miel I y Porce II (ambas en Colombia), Olivenhain (USA), Kadamparai (India), Taishir (Mongolia), Platanovryssi (Grecia), Bovilla (Albania), Alpe Gera (Italia), Capanda (Angola) y Cindere (Turquía). Por la proximidad no se puede olvidar de hacer mención a la rehabilitación de las presas de Coviao do Ferro y Pracana en el vecino Portugal (12). En España, se ha rehabilitado recientemente la presa de Los Melonares, en la provincia de Sevilla (13) y la de Acanabre en la isla de La Gomera (14,15) con este material.

Aunque como es sabido fue el caucho butilo (IIR) y el polietileno de baja densidad (PEBD) en forma de película, los primeros productos utilizados en la impermeabilización de balsas en nuestro país, sería el poli(cloruro de vinilo) plastificado el termoplástico más utilizado y estudiado como sustituto de los citados materiales macromoleculares, tanto es así que a finales de los años setenta, bajo el auspicio del extinto Instituto de Normalización y Racionalización del Trabajo (IRANOR) se elaboró la primera normativa de láminas de PVC-P. Con el tiempo, el espectro se fue ampliando y se redactaron normas de este material, ya no solamente homogéneo sino reforzado con fibra de vidrio e hilos sintéticos e incluso resistentes a los productos bituminosos. El área de aplicación se refería a cubiertas en edificación, túneles y obras hidráulicas y no solamente se especificaba los requerimientos del material sino que se normalizaba la puesta en obra. Una parte de este estamento normativo ya se realizó bajo la supervisión de la entidad privada Asociación Española de Normalización (AENOR) que por imperativos legales de la entrada de España de la Unión Europea sustituyó a la citada IRANOR.

El material orgánico que nos ocupa se empezó a utilizar en la zona del Levante Español en balsas de la provincia de Alicante, siempre reforzado con tejido de hilos de poliéster, obras que han sido reimpermeabilizadas recientemente, lo que significa la gran durabilidad del material empleado (16). Esos depósitos que fueron pioneros en España se debían a la inquietud e investigación del malogrado Ing. Pepe Bolufer (q.e.d.) y a ellos les seguirían los diez embalses que se construirían en la isla de Tenerife, todos ellos impermeabilizados con este material a excepción de Aguamansa en el término municipal de La Orotava, paraje tan alabado por el botánico Humboldt.

Este equipo está estudiando este material en sus distintas vertientes y aplicaciones desde hace varias décadas y así a nivel español esta realizando un seguimiento periódico a balsas

ubicadas en distintas zonas del territorio, desde las Islas Canarias (Montaña de Taco, Buen Paso, La Florida, La Tabona, Los Llanos de Mesa, Barranco de Benijos, La Cruz Santa, San Antonio, Valle Molina, Acanabre, La Alojera, La Laguna de Barlovento, Adeyahamen, Bediesta, Las Lomadas, Manuel Remón, Puntagorda y Montaña del Arco) hasta las islas Baleares (Sa Rota) pasando, ya en la península, por Los Machos y La Pantaneta de Celín (Andalucía), Campotéjar (Murcia), Cirauqui (Navarra), Torrealta (Comunidad Valenciana) y Zambrana, Santiamia y Rabigel (País Vasco) (17-28).

Aunque el citado seguimiento se basó, como es lógico, en las características técnicas se ha creído conveniente profundizar más en el denominado I+D+i y buscar esos comportamientos en la propia formulación de la geomembrana, como mandan los cánones actuales de un país europeo que se precie. Si demostramos anteriormente como la migración de un plastificante podría ir a la lámina inferior en una reimpermeabilización o el babero de protección, incorporando su aditivo a la propia lámina impermeable (caso de San Antonio, entre otros)(29) o como la zona norte de los taludes en este hemisferio norte en que nos ha tocado vivir es la más degradada por efectos de las radiaciones ultravioleta (30-33), o como no debe colocarse un geosintético de poliéster en contacto con el soporte de hormigón (34) quedaba por establecer por que en algunas ocasiones la migración del plastificante al aire, la más importante y común, era menor que la que se producía en las zonas en contacto con el agua (35). En este trabajo se camina hacia ese destino y se da una posible explicación del fenómeno.

2. LA Balsa

El municipio tinerfeño de Icod de los Vinos a parte de sus caldos con denominación de origen y su drago milenario tiene dos balsas importantes impermeabilizadas con geomembranas: Buen Paso con polietileno de alta densidad (PEAD) y La Florida con poli(cloruro de vinilo) plastificado (PVC-P). En este artículo se hará referencia a la balsa de La Florida construida en el año 1986 con una capacidad de 161.834 m³ y 15,3 m de altura. Fue impermeabilizada con una lámina homogénea, es decir sin refuerzo o armadura, de poli(cloruro de vinilo) plastificado de espesor 1,2 mm; en su impermeabilización se utilizaron 19.530 m² de material macromolecular. La geomembrana se colocó directamente sobre el terreno, pues no se hizo uso de geotextil (Fig. 1).



FIGURA 1. Balsa de La Florida impermeabilizada con PVC-P, con el Teide al fondo.

El Organismo Autónomo Local, Balsas de Tenerife (BAL-TEN), por aquel entonces denominado Balsas del Norte de Tenerife (BALNORTE), y el Laboratorio Central de Estructuras y Materiales del Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas (CEDEX) establecen una colaboración, jalonada por una serie de convenios, para el control de los materiales poliméricos que se empezaban a aplicar en nueve balsas del norte de la isla, gracias al Plan Hidráulico de la Comunidad Autónoma de Canarias. La experiencia adquirida y reflejada en los noventa y tres tomos entregados por el CEDEX a BAL-TEN hace de esta investigación un caso único en el mundo. Al poco tiempo, la Dirección General del Agua del Ministerio de Medio Ambiente, y Medio Rural y Marino toma cartas en el asunto y decide extrapolar a toda España los trabajos que se venían realizando en Tenerife. La gran cantidad de datos alcanzados está

Características	Unidad	Valores
Espesor	mm	1,20
Doblado a -20°C	-	No rompe
Resistencia al impacto dinámico Altura de caída del percutor	mm	>500
Contenido en plastificantes	%	32,9
Migración de plastificantes	%	1,73
Resistencia a la tracción Longitudinal Transversal	MPa	21,6 20,5
Alargamiento en rotura Longitudinal Transversal	%	347 384
Adherencia entre capas	-	Buena
Resistencia al desgarro Longitudinal Transversal	N	96,5 91,0
Estabilidad dimensional Longitudinal Transversal	%	-1,5 0,5
Envejecimiento térmico Variación de masa Variación de alargamiento en rotura Longitudinal Transversal	% %	0,4 7,2 8,9
Resistencia al impacto estático Resistencia al punzonamiento Cara externa Cara interna Recorrido del punzón antes de perforar Cara externa Cara interna	N/mm mm	664 689 25 27
Comportamiento al agua Absorción En 1 día En 6 días Extracción En 1 día En 6 días	%	0,60 1,10 0,05 0,07
Resistencia a las raíces	-	Sin perforación
Resistencia de la soldadura por tracción	N	850

TABLA 1. Características iniciales de la geomembrana de PVC-P de la balsa de La Florida.

sirviendo de base no solo para la elaboración a nivel nacional de un manual de balsas (36) sino que valió para la redacción del "draft" internacional de ICOLD que además, cita la implantación de un campo experimental en un talud construido al efecto con soporte de hormigón poroso, donde se han instalado una serie de materiales de nueva implantación hacen de este tema un hito notable como es reconocido a nivel mundial (37), pues si bien autoridades como Koerner de la Universidad de Drexel (USA) estudia el tema desde un punto de vista más teórico (38-40), reconoce y aplaude el extraordinario valor de los datos de campo obtenidos por el equipo español.

3. LA GEOMEMBRANA

La balsa de La Florida es una de las nueve comentadas anteriormente. Como era de las primeras en su construcción inicialmente se detectaron algunas patologías que pudieran hacer presagiar malos vientos. Así hubo problemas en el fondo por temas de desagües, en una entrada de aguas en la zona norte, deslizamiento de piedras sobre el camino de coronación, en zonas aisladas una compactación del terreno no muy adecuada, fenómenos de pliegues en la geomembrana instalada (efectos "pantalla" o "reptado") (41), ausencia de geotextil, unión entre paños con tetrahidrofurano, etc.

Se realizaron los ensayos pertinentes de la geomembrana original según la normativa vigente de la época, conduciendo a los resultados que se presentan en la tabla 1.

Se han ido extrayendo muestras de una forma periódica, primero semestralmente y luego anualmente, pues la experiencia adquirida permitió distanciar más la extracción de material para disminuir por un lado el deterioro de la impermeabilización al ser ensayos destructivos y por otro abaratar costes. Los valores que se iban alcanzando con el paso del tiempo eran excelentes y los malos vientos que se presagiaban se transformaron en brisas de buena calidad y durabilidad. Los datos de las pruebas de seguimiento a los dieciocho años de instalación muestran unas características técnicas cuyos valores superarían los requerimientos exigidos a una lámina original (42); dichos resultados figuran en la tabla 2.

Características	Inicial	A los 18 años
Espesor, mm	1,20	1,03
Doblado a -20°C	No rompe	No rompe
Resistencia al impacto dinámico Altura de caída del percutor, mm	>500	>500
Contenido en plastificantes, %	32,9	20,5
Resistencia a la tracción, MPa Longitudinal Transversal	21,6 20,5	21,0 19,9
Alargamiento en rotura, % Longitudinal Transversal	347 384	249 260
Resistencia al impacto estático Resistencia al punzonamiento, N/mm Cara externa Cara interna Recorrido del punzón antes de perforar, mm Cara externa Cara interna	664 689 25 27	825 786 26 26
Resistencia de la soldadura por tracción, N	850	787

TABLA 2. Características de la geomembrana a los 18 años de su instalación.

PLASTIFICANTE, %	POSICIÓN			
	NORTE		SUR	
	Coronación	Próxima al agua	Coronación	Próxima al agua
Contenido	23,9	18,9	27,4	19,5
Pérdida	27,4	42,8	16,7	40,7

TABLA 3. Contenido y pérdida de plastificantes en el embalse de La Florida.

4. LOS PLASTIFICANTES

Los plastificantes son unos aditivos que se incorporan a la resina de poli(cloruro de vinilo) para transformar el material rígido en flexible y ser susceptible de empleo en este campo de la Tecnología. Si se hace referencia únicamente a la plastificación externa se puede considerar que los productos utilizados son ésteres de elevado peso molecular, con tendencia a separarse del material en el tiempo. Esta migración puede ser al aire, a un líquido o a un sólido de contacto. El mecanismo de la migración al aire se debe a un proceso de difusión del interior de la geomembrana a su superficie y de ésta la evaporación posterior. La extracción por un líquido, por ejemplo el agua, precisa que este fluido se ponga en contacto o se difunda por los poros de la macromolécula, disuelva al plastificante y lo arrastre posteriormente al exterior. También la pérdida de plastificante puede deberse al contacto con un material absorbente con la geomembrana si existe compatibilidad entre ambos. Se ha podido constatar que en casos de reimpermeabilizaciones o contacto entre varias láminas de PVC existe una migración entre ellas. (43-45).

La pérdida de plastificantes va a ser función del éster utilizado como aditivo y concretamente de su peso molecular, linealidad y polaridad; teniendo en cuenta que la casi totalidad son polares, podemos reducir el fenómeno a los otros dos factores. Un éster de mayor peso molecular reduce la compatibilidad y eficiencia en los procesos de plastificación, sin embargo migrará peor; pues su difusión en los poros de la macromolécula será inferior por impedimentos estéricos; por tanto habrá que llegar a una solución de compromiso y se recomienda un peso

molecular igual o superior a 400 según señala la especificación americana PGI-1004 (46). Una mayor ramificación conlleva un incremento en la presión de vapor y favorece la migración al aire, pero disminuye la mencionada migración a líquidos y sólidos (47).

Con el fin de abaratar costos en la formulación de la lámina, en ocasiones se utilizan más de un plastificante por lo que se habla de peso molecular medio y se calculará según:

$$\text{Peso molecular medio} = \frac{(M_1 \times C_1) + (M_2 \times C_2) + (M_3 \times C_3) + \dots}{C}$$

donde M_1, M_2, M_3, \dots son los pesos moleculares de los plastificantes; C_1, C_2, C_3, \dots son los contenidos de los mencionados aditivos y C el contenido total de plastificantes (48).

El peso molecular medio será asimismo igual o superior a 400 para conseguir una geomembrana que tenga una gran durabilidad en el tiempo (48).

4.1. DETERMINACIÓN

El contenido en plastificantes se ha determinado empleando los métodos citados en la normativa actual (49-50), es decir, extrayendo el plastificante con éter etílico y separando así la macromolécula orgánica de las cargas y la resina macromolecular. En las mencionadas tablas 1 y 2 aparece el contenido en plastificantes en la geomembrana de la balsa de La Florida. En la tabla 3 se presentan el contenido y pérdida de estos aditivos a los trece años de instalada la lámina, observándose mayor disminución en las zonas próximas al agua que en las que permanecen siempre a la intemperie.

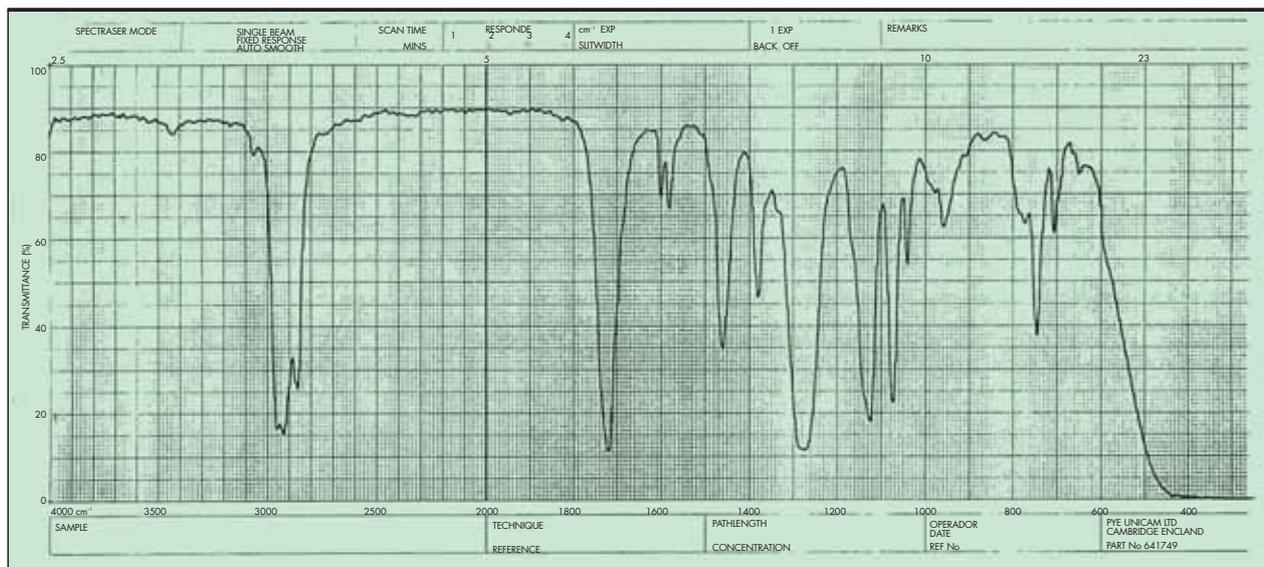


FIGURA 2. Espectro de infrarrojo de los plastificantes de la geomembrana.

Frecuencia, cm-1	Grupos	Asignación de bandas
3080	H-C=	Vibración de tensión C-H aromático
2965-2875	H-C-	Vibración de tensión del metilo y alquilos
1770	C=O	Tensión del grupo carbonilo
1585-1600	C=C	Vibraciones de esqueleto
1460	C=C	Vibraciones de esqueleto
1130 y 1075	C-O-C	Tensión asimétrica y simétrica
740	C-H	Vibración de flexión fuera del plano (o-disustitución)

TABLA 4. Asignación de bandas del espectro de infrarrojo del plastificante extraído de la geomembrana.

4.2. IDENTIFICACIÓN

Una vez aislado el plastificante se sometió, en primer lugar a un análisis por infrarrojo con transformadas de Fourier en un aparato Nicolet 310 FT-IR que dio origen al espectro que se presenta en la figura 2, donde aparecen perfectamente diferenciadas las bandas cuya asignación se muestra en la tabla 4 (51). Todo ello ha servido de base para pensar que se trata de uno o varios ésteres aromáticos derivados del ácido ftálico. Este mismo equipo en anteriores trabajos ha conseguido detectar ftalato de bis(2-etilhexilo) y ftalato de diisodécilo en geomembranas de balsas procedentes de la isla de La Palma (52-53).

La identificación del aditivo se llevó a cabo utilizando la técnica de Cromatografía de Gases combinada con la Espectrometría de Masas (CG-MS). Para ello, se usó un cromatógrafo GC Agilent 6890N con una columna capilar de fenilmetilpolisiloxano DB%-MS (30 m x 0,25 x 0,25) acoplada a un sistema de detector de masas cuadrupolo Agilent 5793 MSD en modo de impacto electrónico. La primera de las técnicas permite conocer y separar el número de productos que constituyen “el plastificante” y la segunda, la identificación de cada una de las tres fracciones.

En la figura 3 aparece el cromatograma de la extracción de plastificantes realizada a la geomembrana, detectándose tres picos a tiempos de retención 12,90; 13,85 y 14,81 min, en porcentajes de 29, 39 y 32, respectivamente, lo que es indicativo de la existencia de tres plastificantes diferentes en la formulación de la lámina.

Los espectros de masas de las tres fracciones aisladas por cromatografía de gases se muestran en las figuras 4, 5 y 6.

El pico que aparece a 12,90 min tiene las fragmentaciones siguientes: MS, m/z(intensidad relativa): 390(M⁺,0.85), 279 (C₁₆O₄H₂₃⁺, 72), 167(C₈H₇O₄⁺, 16), 149 (C₈H₅O₃⁺, 100). Las fragmentaciones indican que se trata del ftalato de di-n-octilo, llamado también ftalato de dicaprililo. (Fig. 4).

El pico a 13,85 min muestra las siguientes características: MS, m/z(intensidad relativa): 418(M⁺,1.6), 307(C₁₈O₄H₂₇⁺,97), 279(C₁₆H₂₃O₄⁺,98), 167(C₈H₇O₄⁺, 23), 149 (C₈H₇O₃⁺, 100). Las fragmentaciones son indicativas del ftalato de n-decil-n-octilo o ftalato de caprililcaprilo. (Fig. 5).

El pico generado a 14,81: MS, m/z(intensidad relativa): 446(M⁺,0.15), 307 (C₁₈O₄H₂₇⁺, 86), 167(C₈H₇O₄⁺, 16), 149 (C₈H₅O₃⁺, 100). Las fragmentaciones indican que se trata del ftalato de di-n-decilo, llamado también ftalato de dicaprililo. (Fig. 6).

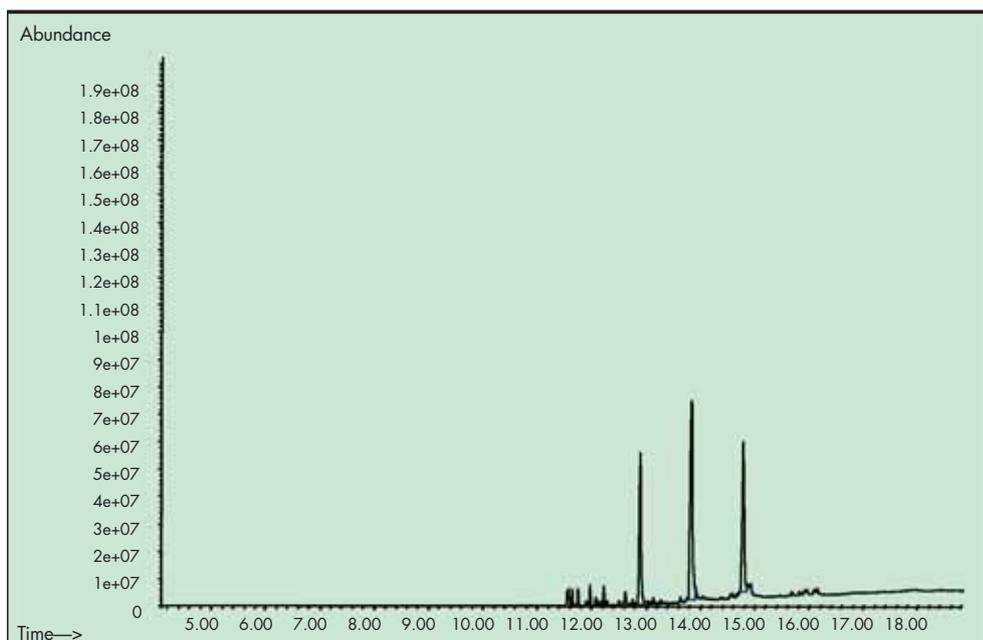


FIGURA 3. Cromatograma de los plastificantes extraídos de la geomembrana.

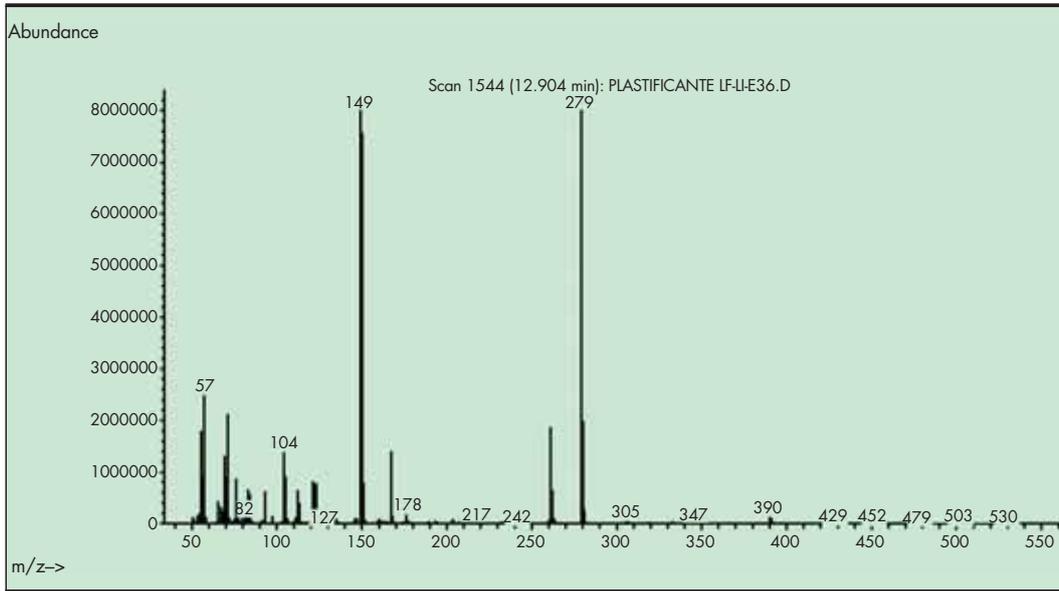


FIGURA 4. Espectro de masas del ftalato de di-n-octilo.

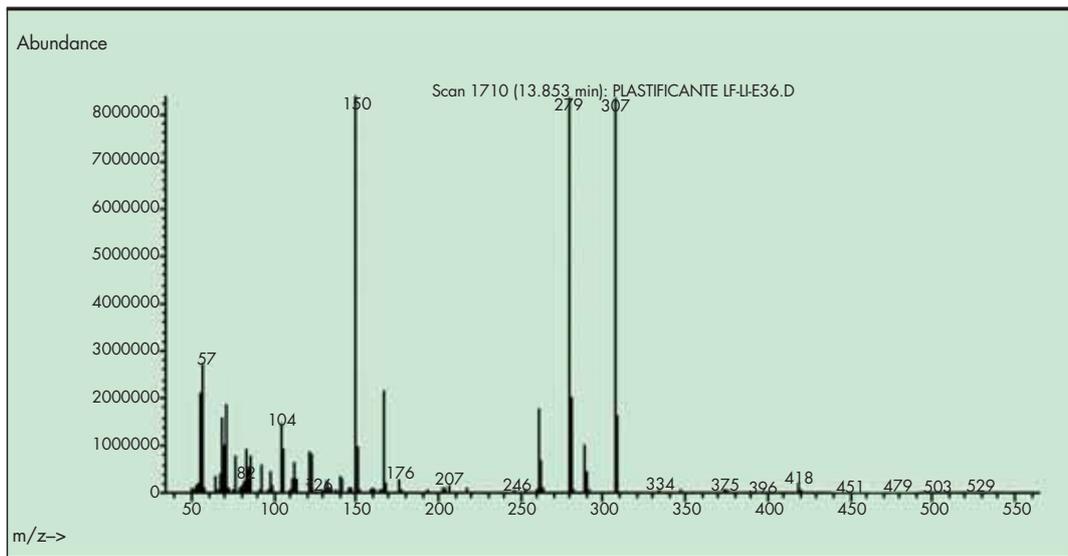


FIGURA 5. Espectro de masas del ftalato de n-decyl-n-octilo.

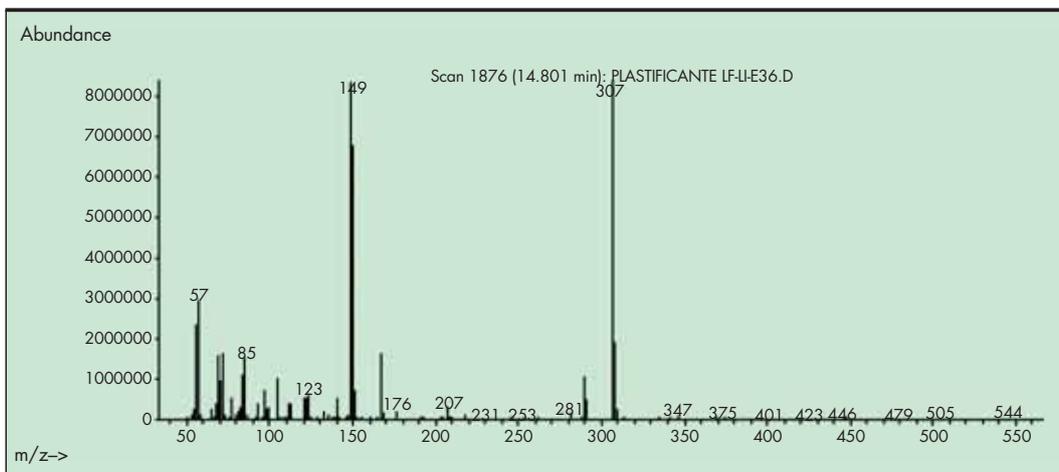


FIGURA 6. Espectro de masas del ftalato de di-n-decilo.

Ante la sorpresa de comprobar la existencia de tres plastificantes diferentes en la formulación de la geomembrana y, sobre todo, la presencia del éster mixto del ftalato de n-decil-n-octilo se pensó que podría ser un error de interpretación y que ese producto fuese consecuencia de una transesterificación en la columna capilar favorecida por procesos catalíticos y la temperatura; por ello, se inyectó una mezcla de los otros dos plastificantes y se observó que no aparecía el pico correspondiente al éster mixto. Por otro lado, se inyectó el contenido de la extracción de plastificantes de la geomembrana original para demostrar que el ftalato de n-decil-n-octilo no era fruto del proceso degradativo de los componentes de la geomembrana, obteniéndose los mismos resultados que los alcanzados con las muestras al cabo de los dieciocho años de su instalación.

El ftalato de di-n-decilo tiene un peso molecular de 446 y según se determinó anteriormente se encuentra en un 32%: el ftalato de di-n-octilo ostenta un peso molecular de 390 con un 29% de abundancia y, por último, el ftalato de n-decil-n-octilo presenta un peso molecular de 418 con un porcentaje del 39%. Si aplicamos la ecuación de Wilson, antes mencionada, tendríamos:

$$\text{Peso molecular medio} = (390 \times 29 + 418 \times 39 + 446 \times 32) / 100$$

Lo que resultaría 418,84, es decir, superior a 400 que es lo recomendable para geomembranas de alta durabilidad a la intemperie.

4. CONCLUSIONES

1. Las características técnicas iniciales de la lámina de poli(cloruro de vinilo) plastificado utilizada en la impermeabilización de la balsa de La Florida cumplían todos los requerimientos exigibles a este tipo de material cuando se emplea como geomembrana.
2. Al cabo de los dieciocho años de su instalación, la mencionada geomembrana sigue conservando unas propiedades técnicas que superarían las exigencias solicitadas a la lámina originalmente.
3. La pérdida de plastificantes es superior en el talud norte que en el sur, lo cual es lógico por ser el que está orientado hacia el sur e incidir más las radiaciones solares procedentes del sol, este hecho es común para las distintas barreras geosintéticas poliméricas, independientemente de su naturaleza. Sin embargo, y contrariamente a lo que sucede en la mayoría de las geomembranas de poli(cloruro de vinilo) plastificado instaladas en nuestro país, la disminución de este aditivo es superior en las zonas en contacto con el agua que en las que se encuentran totalmente expuestas a la intemperie.
4. Mediante técnicas de espectroscopia infrarroja, cromatografía de gases y espectrometría de masas se han aislado e identificado los plastificantes que entran en la formulación de la geomembrana, detectándose ftalato de di-n-octilo, ftalato de di-n-decilo y ftalato de n-decil-n-octilo.
5. Los tres ftalatos citados se caracterizan por que el radical alquilo del éster aromático es de carácter lineal.
6. Se ha determinado el peso molecular medio del conjunto de los tres ftalatos mencionados por aplicación de la ecuación de Wilson, obteniéndose un valor de 418,84.
7. La linealidad de los grupos alquilo conlleva una menor migración de plastificantes al aire que unido al valor del peso molecular medio determinado, superior a 400, indica que es un material formulado para larga duración y exposiciones prolongadas a la intemperie según las prescripciones del Instituto de Geomembranas de PVC de la Universidad de Illinois, lo cual viene a demostrar el excelente comportamiento de esta geomembrana sintética.

5. AGRADECIMIENTOS

Se quiere dar las gracias a los colegas del Club Europeo de la International Commission on Large Dams (ICOLD) Ingenieros Scuro, Vaschetti, Koerner, Marulanda y Machado do Vale por el apoyo recibido en la realización de este trabajo y otros eventos. A Florencio y Olga del equipo del Departamento de Química Orgánica I de la Universidad Complutense de Madrid por la realización de los espectros de masas y cromatogramas. Al personal de BALTEN y en especial a Tatiana, Virginia y Loli no solo por su ayuda técnica sino por el aliento brindado que han conseguido transformar los momentos agrios en dulces. Al Dr. Soriano del CEDEX por su colaboración y amistad incondicional y, en este mismo centro, a Florencio, Ascensión, María, Jesús, Fernando, José David y Javier que en este trabajo de aislar y extraer ftalatos han sabido separar el grano de la paja, siguiendo el lenguaje bíblico.

6 BIBLIOGRAFÍA

1. USILLOS, P.- *Impermeabilización de túneles*. Proc. 2º Congreso Nacional de Impermeabilización: Edificación y Obra Pública y 2º Congreso Internacional sobre proyecto, construcción e impermeabilización de balsas, pp. 61-85. Palma de Mallorca. (2008).
2. LEMKE, S.; ENCISO, J. L. y REY, A.- *Impermeabilización de túneles: especificación y estado del arte*. Proc. 2º Congreso Nacional de Impermeabilización: Edificación y Obra Pública y 2º Congreso Internacional sobre proyecto, construcción e impermeabilización de balsas, pp. 593-603. Palma de Mallorca. (2008).
3. MACHADO DO VALE, J. L.- *Estado de la impermeabilización con geomembranas sintéticas en Portugal*. Proc. Jornadas sobre Impermeabilización con Materiales Sintéticos. La Palma. (2004).
4. LEVITA, A.- *Impermeabilización de canales*. Proc. 2º Congreso Nacional de Impermeabilización: Edificación y Obra Pública y 2º Congreso Internacional sobre proyecto, construcción e impermeabilización de balsas, pp. 87-101. Palma de Mallorca. (2008).
5. MACHADO DO VALE, J. L. y LEVITA, A.- *Retención de una balsa de lodo tóxico con una cobertura flotante*. Proc. I Simposio Nacional sobre proyecto, construcción e impermeabilización de balsas. Vol. II Sevilla. (2005).
6. RUBÍN DE CELIX, M.- *Balsas de residuos industriales*. Proc. I Simposio Nacional sobre proyecto, construcción e impermeabilización de balsas. Vol. I Sevilla. (2005).
7. SCUERO, A. y VASCHETTI, G.- *Uplift control and remedial measures with waterproofing drained synthetic membranes*, in Llanos and col. (Eds.), *Dam Maintenance & Rehabilitation*, Editorial Balkema pp. 647-655. Rotterdam (Holanda). (2002).
8. SCUERO, A.- *Waterproofing of dams and reservoirs all over the World with synthetic geomembranes*. Proc. Jornadas sobre Impermeabilización con Materiales Sintéticos. La Palma. (2004).
9. SCUERO, A. y VASCHETTI, G.- *Geomembranes in waterproofing of dams*. Proc. I Simposio Nacional sobre proyecto, construcción e impermeabilización de balsas. Vol. I Sevilla. (2005).
10. MARULANDA, A.; CASTRO, A. y RUBIANO, N. R.- *Miel : a 188 m high RCC dam in Colombia*. The International Journal on Hydropower & Dams, Vol. 9, Issue 3 pp. 76-81. (2002).
11. SCUERO, A. y VASCHETTI, G.- *How to select a geomembrane to waterproof hydraulic structures*. Proc. 2º Congreso

- Nacional de Impermeabilización: Edificación y Obra Pública y 2º Congreso Internacional sobre proyecto, construcción e impermeabilización de balsas, pp. 189-202. Palma de Mallorca. (2008).
12. LIBERAL, O.; SILVA MATOS, A.; CAMELO, D.; SOARES DE PINHO, A.; TAVARES DE CASTRO, A. y MACHADO DO VALE, J. L.- *Observed behaviour and deterioration assessment of Pracana dam*. Proc. ICOLD 21st ICOLD International Congress, pp. 185-205. Montreal (Canadá). (2003).
 13. SCUERO, A.; VASCHETTI, G.; LEVITA, A.; MACHADO DO VALE, J. L.; LEÓN, A. y ROBALO, R.- *Waterproofing the connection upstream face/plinth of Melonares curved arch gravity dam in Spain with Carpi patented geomembrane system installation in the dry*. Proc. 2º Congreso Nacional de Impermeabilización: Edificación y Obra Pública y 2º Congreso Internacional sobre proyecto, construcción e impermeabilización de balsas, pp. 489-499. Palma de Mallorca. (2008).
 14. BLANCO, M.; LEIRO, A. y SEGURA, J. *Características de los geosintéticos utilizados en la impermeabilización de las balsas canarias de Acanabre y Montaña del Tesoro*. Proc. 2º Congreso Nacional de Impermeabilización: Edificación y Obra Pública y 2º Congreso Internacional sobre proyecto, construcción e impermeabilización de balsas. pp. 261-266. Palma de Mallorca. (2008).
 15. BLANCO, M.; LEIRO, A. y SEGURA, J.- *Geosintéticos empleados en la impermeabilización de las balsas de Acanabre y Montaña del Tesoro*. Aislamiento e impermeabilización 48, 30-36 (2008).
 16. MÉNDEZ, C.; GONZÁLEZ, J. M.; ZAPATA, F. y GÓMEZ, A. *Reimpermeabilización de balsas de riego en la provincia de Alicante. Cinco casos particulares*. Proc. 2º Congreso Nacional de Impermeabilización: Edificación y Obra Pública y 2º Congreso Internacional sobre proyecto, construcción e impermeabilización de balsas. pp. 737-748. Palma de Mallorca. (2008).
 17. BLANCO, M. y CASTILLO, F.- *Control periódico de los materiales orgánicos utilizados en la impermeabilización de balsas de agua*. An. J. Eng. Estruct. 5, 115-125. Portalegre (Brasil) (1991).
 18. BLANCO, M. y AGUIAR, E.- *Comportamiento de láminas de poli(cloruro de vinilo) plastificado, utilizadas en la impermeabilización de balsas en el norte de Tenerife*. Ing. Civil 88, 5-20 (1993).
 19. BLANCO, M.; CASTILLO, F.; CUEVAS, A.; HERNÁNDEZ, M^a D. y SOLERA, R. - *Evolución de láminas de poli(cloruro de vinilo) plastificado utilizadas en la impermeabilización de cubiertas* Proc. II Cong. Int. Techos, 7-III, 1-13 Buenos Aires (Argentina) (1994).
 20. AGUIAR, E. and BLANCO, M. *Experience in Connection with the Performance of Plasticized poly(vinyl chloride) Sheeting in Tenerife Basin Sealing*. Proc. Symposium on Research and Development in the Field of Dams, 361-375. Crans-Montana (Suiza). (1995).
 21. BLANCO, M.; CUEVAS, A.; CASTILLO, F. y AGUIAR, E.- *Evolución de geomembranas de poli(cloruro de vinilo) plastificado utilizadas en la impermeabilización de embalses en la isla de Tenerife*. - Proc. III Cong. Patol. Const. 48 La Habana (Cuba) (1995).
 22. BLANCO, M.; CUEVAS, A.; CASTILLO, F. y AGUIAR, E.- *Comportamiento de geomembranas sintéticas utilizadas en la impermeabilización de embalses en las Islas Canarias*. - Proc. V Jorn. Esp. Presas. Vol. I, 497-511 Torremolinos (1996).
 23. BLANCO, M.; y AGUIAR, E. - *Aspectos más relevantes del comportamiento en obra de los materiales sintéticos utilizados como geomembranas impermeabilizantes en embalses ubicados en la Comunidad Autónoma de Canarias* Ing. Civil, 117, 25-35 (2000).
 24. LEIRO, A.; BLANCO, M. y ZARAGOZA, G.- *Performance of synthetic geomembranes used in waterproofing of spanish reservoirs* Geosynthetics 7th ICG, Delmas, Gourc & Girard (Eds.) Editorial Balkema (2002) pp. 979-982 Rotterdam (Holanda).
 25. BLANCO, M.; ZARAGOZA, G. y AGUIAR, E.- *El seguimiento de geomembranas sintéticas como factor que contribuye a la seguridad y durabilidad de la impermeabilización de embalses* Ing. Civil, 129, 53-70 (2003).
 26. BLANCO, M.; GARCÍA, F.; SORIANO, J.; AGUIAR, E. y VARA, T. - *Comportamiento de geomembranas sintéticas a base de PVC-P, PEAD y EPDM utilizadas en la impermeabilización de embalses* Ing. Civil, 138, 39-45 (2005).
 27. BLANCO, M.; ZARAGOZA, G.; AGUIAR, E.; SORIANO, J.; GONZÁLEZ J. M. y GARCÍA, F. *Materiales sintéticos para impermeabilización de presas y embalses* .Proc. II Congreso Nacional de Historia de las presas. Burgos, octubre (2005).
 28. BLANCO, M.; CEA, J.C. de; CASTILLO, F.; MARTÍN, A. y GARCÍA, F.- *Evolución de geomembranas de poli(cloruro de vinilo) plastificado utilizadas en la impermeabilización de balsas en la España peninsular*. Proc. 2º Congreso Nacional de Impermeabilización: Edificación y Obra Pública y 2º Congreso Internacional sobre proyecto, construcción e impermeabilización de balsas. (2008) pp. 719-731 Palma de Mallorca.
 29. BLANCO, M.; CASTILLO, F. y AGUIAR, E.- *Comportamiento de los plastificantes utilizados como aditivos del poli(cloruro de vinilo) plastificado usado como geomembrana en obras hidráulicas* . Rev. Plast. Modernos 92 (603), 246-250 (2006).
 30. ORTEGA, J.J.; BLANCO, M.; CUEVAS, A. y BARBA, C.- *Efecto de las radiaciones UV. sobre el poli(cloruro de vinilo) plastificado*. Rev. Plast. Modernos 49 (346), 461-464 (1985).
 31. AGUIAR, E.; BLANCO, M.; ROMERO, A.; SACRISTÁN, A.; SORIANO, J. y VARA, T.- *Efectos de la orientación en la degradación del poli(cloruro de vinilo) plastificado utilizado como geomembrana sintética en la impermeabilización del embalse de la Cruz Santa*. Aislamiento e impermeabilización, 24, 14-21 (2002).
 32. AGUIAR, E.; BLANCO, M. ; SORIANO, J. y VARA, T.- *Influencia de la orientación en la degradación del poli(cloruro de vinilo) plastificado utilizado como geomembrana sintética en la impermeabilización del embalse de La Tabona*. Ing. Civil, 130, 95-103 (2003).
 33. BLANCO, M.; LEIRO, A.; SORIANO, J.; AGUIAR, E.; ARMENDÁRIZ, V. y VARA, T.- *Influencia de la orientación en el deterioro de la geomembrana sintética utilizada como pantalla de impermeabilización en el embalse de la Cruz Santa*. Proc. VII Congreso de Patologías de las Construcciones y IX de control de Calidad. Mérida (México) (2003).
 34. BLANCO, M.; LEIRO, A.; SORIANO, J. y GARCÍA, F.- *Geosintéticos utilizados en el embalse español de Bediesta*. Proc. XXXII Jornadas Sudamericanas de Engenharia Estructural. Campinas (SP; Brasil) (2006).
 35. BLANCO, M. - *Evolución de geomembranas sintéticas empleadas en la impermeabilización de embalses españoles* Proc. I Seminário Português sobre geossintéticos. Oporto (Portugal), noviembre (2005).

36. *Manual de diseño, construcción, explotación y mantenimiento de balsas*.- Ministerio de Medio Ambiente, y Medio Rural y Marino (en elaboración).
37. International Commission on Large Dams. *Geomembrane Sealing Systems for Dams. Design Principles and Return of Experience*, Bulletin ICOLD Paris. (En prensa) .
38. KOERNER, R. M. – *Designing with Geomembranes*. Prentice Hall, Englewood Cliffs, USA, 292, 4th edition. (1999) .
39. KOERNER, R. M. *Waterproofing of Dams and Reservoirs*. I Simposio nacional sobre proyecto, construcción e impermeabilización de balsas. Sevilla. (2005).
40. KOERNER, R. M. – *Impermeabilization of Solid Waste Landfills*. 2º Congreso Nacional de Impermeabilización: Edificación y Obra Pública y 2º Congreso Internacional sobre proyecto, construcción e impermeabilización de balsas. Palma de Mallorca. (2008).
41. BLANCO, M.; AGUIAR, E. y ZARAGOZA, G.- “Patología de geomembranas sintéticas instaladas como pantallas impermeabilizantes en embalses” in Llanos and col. (Eds.), *Dam Maintenance & Rehabilitation*, Editorial Balkema (2002) pp. 957-964 Rotterdam (Holanda) .
42. BLANCO, M. *Geomembranas*. Proc. I Simposio nacional sobre proyecto, construcción e impermeabilización de balsas. Vol. I. Sevilla. (2005).
43. SEARS, J. K. y DARBY, J. R.- *The Technology of Plasticizers*.- John Wiley & Sons, 1166 New York. (1982).
44. NASS, L. I. y HEIBERGER, C. A.- *Encyclopedia of PVC: Vol. 1 Resin, Manufacture and Properties*.- Marcel Dekker, 702, New York. (1986).
45. PAPAKONSTANTINOY, V. y PAPASPYRIDES, C. D.- *Plasticizer migration from plasticized into unplasticized poly (vinyl chloride)*.- Journal of Vinyl Technology, 16, nº 4, 192-196 (1994).
46. PVC Geomembrane Institute (PGI). *PVC Geomembrane Material Specification 1104*. University of Illinois, Urbana, IL. (2004).
47. STARK, T. D.; CHOI, H. y DIEBEL, P. W.- *Influence of plasticizer molecular weight on plasticizer retention in PVC geomembranes*. Geosynthetics International, nº 2 (2005).
48. WILSON, A. S.- *Plasticizers: Principles and Practice*.- Institute of Materials. London. (1995) .
49. ASTM D2124.- *Standard method for analysis of component in poly(vinyl chloride) compounds using an infrared spectrophotometric technique*.
50. UNE 104 306.- *Materiales sintéticos. Determinación del contenido en plastificantes en láminas de poli(cloruro de vinilo) plastificado, PVC-P, utilizadas en impermeabilización*.
51. ORTEGA, J. J. y BLANCO, M.- *Identificación de compuestos orgánicos por espectroscopia infrarroja*. Monografía M-4 del CEDEX. Madrid (1982).
52. BLANCO, M.; RICO, G.; PARGADA, L.; CASTILLO, F. y AGUIAR, E.- *Estudio de los plastificantes utilizados en geomembranas de PVC-P empleadas en impermeabilización de obras hidráulicas*. Rev. Plast. Modernos (en prensa).
53. BLANCO, M.; CASTILLO, F.; PARGADA, L. y RICO, G. – *Importancia del tipo de plastificante en la durabilidad de las geomembranas impermeabilizantes de PVC-P*. X Congreso Latinoamericano de Patología de la Construcción y XII Congreso de Control de Calidad en la Construcción. Valparaíso (Chile). (2009).

Para ayudar al medio ambiente, necesitamos energías renovables.
Para ayudar a las renovables, necesitamos gas natural.

El gas natural garantiza la producción de electricidad cuando el agua no es suficiente. Enagás, Gestor Técnico del Sistema, con sus infraestructuras, asegura el suministro de gas natural. Una energía limpia y fiable con la que siempre podemos contar.

El gas natural con Enagás. La seguridad de que el futuro de todos no anda por las nubes.

