

DETERMINACION DEL TIPO Y CONTENIDO DE POLIMERO EN UN LIGANTE MODIFICADO MEDIANTE ESPECTROSCOPIA INFRARROJA Y CROMATOLOGRAFIA DE EXCLUSION MOLECULAR

AMADOR GOMEZ SAIZ (*)
JUAN LUIS DE BENITO GONZALEZ (*)
BALTASAR RUBIO GUZMAN (**)

RESUMEN. De todos los aditivos que se incorporan a los ligantes hidrocarbonados para modificar sus características mecánicas y reológicas, los que mejores propiedades imparten y los de uso más generalizado son los polímeros.

Durante los últimos años se está realizando un esfuerzo considerable en la caracterización tecnológica de estos materiales y en poner a punto nuevas especificaciones que regulen su aplicación. Por otro lado, también se hace necesario poder disponer de métodos de separación y caracterización de estos ligantes betún-polímero.

En este trabajo se evalúan las técnicas analíticas de espectroscopía infrarroja (IR) y de cromatografía de exclusión molecular (SEC) para la identificación de los betunes-polímeros. Para ello, se han estudiado una serie de betunes modificados con diversos polímeros preparados en nuestro laboratorio, así como varios ligantes comerciales representativos del mercado nacional. Asimismo, para los betunes-polímeros de uso más generalizado (B-SBS y B-EVA), se han creado métodos para la determinación cuantitativa del contenido de polímero.

Los resultados obtenidos indican que la espectroscopía infrarroja permite determinar rápidamente el tipo de polímero incorporado. La determinación cuantitativa del polímero se puede hacer mediante espectroscopia infrarroja o cromatografía de exclusión molecular, pero es necesario disponer materialmente del polímero adicionado al betún para obtener la correspondiente curva de calibrado.

ABSTRACT. *Among the additives that are added to hydrocarbon binders to modify their mechanical and rheological characteristics, polymers are those which provide the best properties and are the most widely used.*

Over the last few years, considerable effort has been made to carry out a technical characterization of these materials and check out new specifications in order to control their applications. On the other hand, it is also necessary to dispose of methods for separating and characterizing these bitumen-polymer binders.

This work evaluates infra-red spectroscopy analytical techniques (IR) and molecular exclusion chromatography (SEC) for the identification of polymeric bitumens. A series of bitumens that have been modified with several polymers prepared in our laboratory have been analyzed, together with various commercial binders that are representative of the national market. Methods have been created for the quantitative determination of the polymer content in the bitumens-polymers that are most widely used (B-SBS and B-EVA).

The results obtained indicate that infra-red spectroscopy makes it possible to quickly determine the kind of polymer contained. The quantitative determination of polymer can be done either through infrared spectroscopy or molecular exclusion chromatography, but it is necessary to have the polymer added to the bitumen, materially available, in order to obtain the corresponding calibrated curve.

(*) Licenciado en Ciencias Químicas. Centro de Estudios de Carreteras del CEDEX (MOPU).

(**) Doctor en Ciencias Químicas. Centro de Estudios de Carreteras del CEDEX (MOPU).

1. INTRODUCCION

El uso creciente de los betunes modificados con polímeros en campos tan variados como construcción de carreteras e impermeabilización de superficies está justifica-

do por la mejora general de las propiedades del ligante.

La función esencial de esta modificación es la disminución de la susceptibilidad térmica del ligante, lo que conduce a un aumento del intervalo de plasticidad (diferencia entre el punto de reblandecimiento y el punto de fragilidad Fraass), mejorando el comportamiento de ellos tanto a bajas temperaturas (menor fragilidad), así como a temperaturas moderadamente elevadas (menor fluencia plástica).

La adición de estos productos a un betún se pone de manifiesto, en general, por un aumento del punto de reblandecimiento, una reducción de la penetración, un aumento de la viscosidad y un aumento del carácter elástico, así como una mejor resistencia al envejecimiento.

Las propiedades de los betunes-polímeros, para una composición fija de betún, dependen en gran medida del tipo y contenido de polímero, así como del procedimiento de mezclado. La mayor parte de los métodos utilizados en la evaluación del comportamiento de estos materiales consiste en el estudio de propiedades tecnológicas mediante ensayos convencionales de uso generalizado en la caracterización de betunes asfálticos, así como otros más específicos para valorar las propiedades particulares de este nuevo tipo de ligante (1, 2), mientras que los dedicados a la identificación analítica de los mismos son menos numerosos.

Estos últimos métodos son de interés para establecer posibles correlaciones entre composición del ligante modificado y su comportamiento en obra, porque los fabricantes de estos materiales no proporcionan generalmente su composición. También puede ser útil como método de control para determinar el tipo y contenido de polímero de un ligante modificado en los distintos suministros que se realicen a obra.

Las técnicas analíticas clásicas empleadas para identificar los betunes modificados (extracción selectiva con disolventes (3), precipitación selectiva (4), etc.), son laboriosas y, en algunos casos, de dudosa fiabilidad, por lo que en los últimos años se están empleando otras técnicas analíticas como la espectroscopia infrarroja (IR) (4-9) y la cromatografía de exclusión molecular (SEC) (3, 8).

En este trabajo se evalúan las técnicas analíticas de espectroscopia infrarroja (IR) y de cromatografía de exclusión molecular (SEC) para la determinación de la composición química de los ligantes modificados con polímeros.

Se estudian de forma cualitativa doce diferentes ligantes modificados y, para dos de ellos (B-EVA y B-SBS), se crean métodos de calibración para su determinación cuantitativa en una mezcla.

El mejor conocimiento de estos ligantes servirá, en un futuro, de base para poder identificar los betunes-polímero y valorar la influencia que tiene su composición sobre las propiedades de las mezclas bituminosas fabricadas con ellos.

2. MATERIALES Y EQUIPOS

Se han seleccionado para la realización de este estudio 12 ligantes modificados con polímeros. De ellos, seis se han preparado en el laboratorio del CEC incorporando a un betún B 80/100 diferentes tipos de polímeros, seleccionados de forma que cubran los tipos más empleados en la modificación de betunes para uso vial, y los seis restantes son betunes-polímeros comercializados en nuestro país.

A continuación se indican las características generales de los materiales empleados para la fabricación en laboratorio de los seis ligantes modificados.

Betún de partida: B 80/100.

Polímeros:

- Polietileno (PE) de baja densidad. ($d = 0,915 \text{ g/cm}^3$ e I.F. = 70 g/10 min).
- Copolímero de etileno-acetato de vinilo (EVA-1). (% AV = 33 % e I.F. = 43 g/10 min).
- Copolímero de etileno-acetato de vinilo (EVA-2). (% AV = 18 % e I.F. = 150 g/10 min).
- Elastómero termoplástico de butadieno-estireno (SBS). ($d = 0,94 \text{ g/cm}^3$; B/E: 70/30; estructura radial-telebloque).
- Copolímero de cloropreno y ácido metacrílico (CR). (látex no iónico con alcohol polivinílico como emulsificante. Contenido de sólidos: 47 % en peso).
- Terpolímero de etileno-propileno (EPDM). (70 % etileno, 26 % propileno, 4 % dieno).

Los ligantes modificados se han preparado en el laboratorio añadiendo lentamente el polímero sobre el betún asfáltico fundido y mantenido en constante agitación. Las condiciones de mezclado (temperatura y tiempo) para cada uno de los polímeros incorporados se han determinado mediante una serie de ensayos previos, de forma que se consiguiese una buena homogeneización de la mezcla.

Los betunes así modificados se referencian con la letra B seguida del acrónimo del polímero adicionado.

Betunes-polímeros comerciales: Se han empleado seis ligantes procedentes de dos refinerías nacionales y de dos compañías del sector. Estos betunes se referencian como BM seguido de un número identificativo.

Los equipos analíticos utilizados en la realización del trabajo son:

- Espectrofotómetro: Perkin-Elmer de doble haz.
- Cromatógrafo líquido de alta eficacia Waters (figura 1).

Las dos columnas de separación, conectadas en serie, contienen un relleno de poliestireno entrecruzado; sus características se indican a continuación:

TIPO	TAMAÑO DEL PORO	RANGO DE MASAS MOLECULARES (PS/THF/25 °C)
ULTRASTYRAGEL	10 ³ A	200-30.000
ULTRASTYRAGEL	10 ⁴ A	5.000-600.000

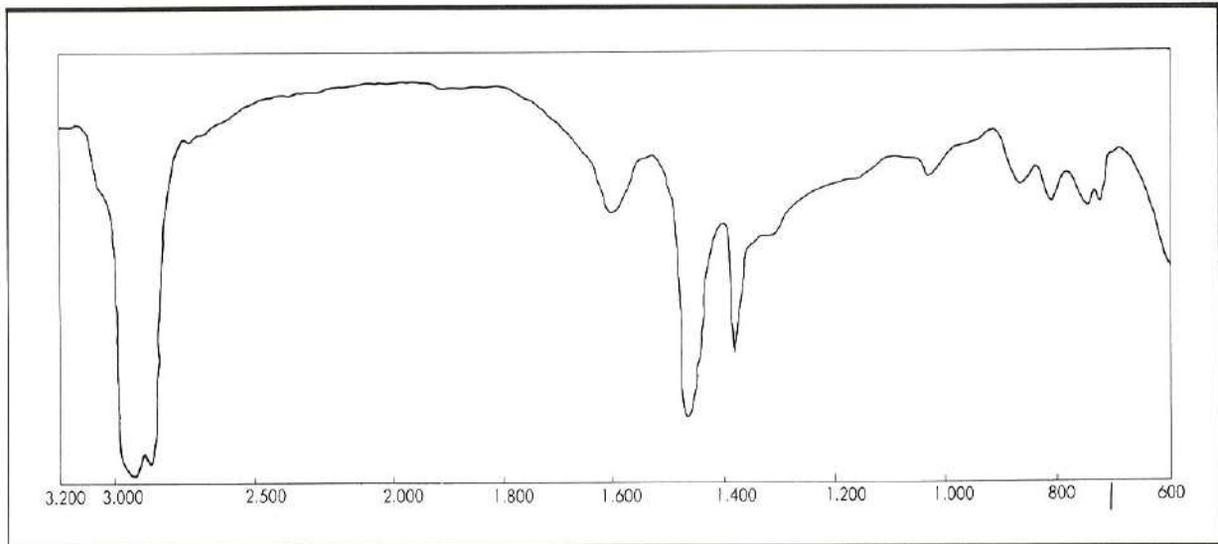


FIGURA 2. Espectro del betún B 80/100.

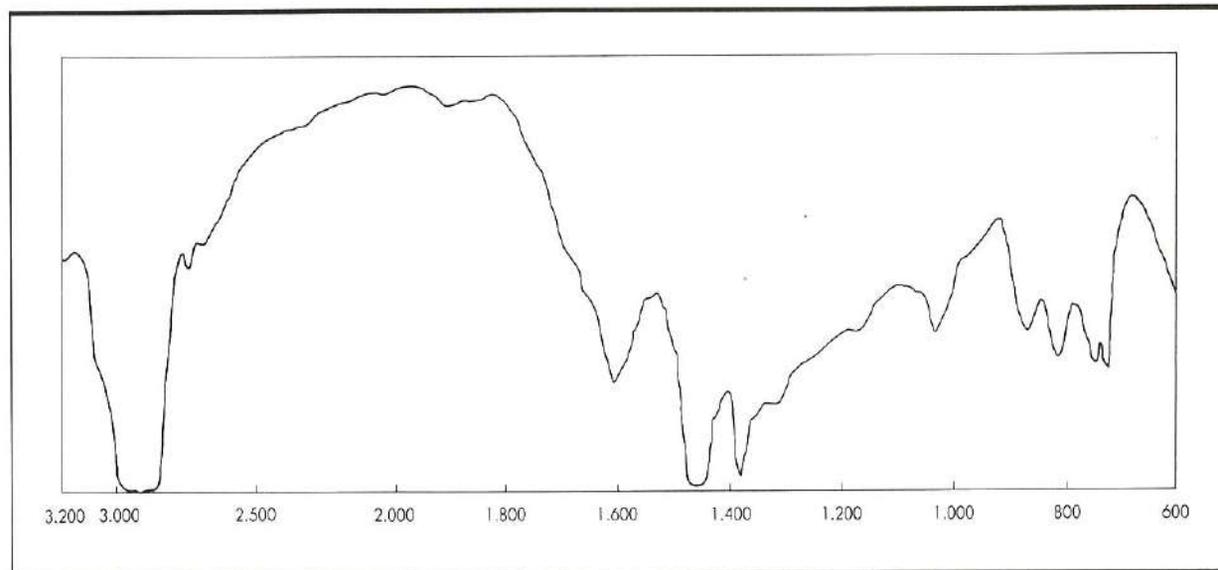


FIGURA 3. Espectro B-PE.

mación = $C-H$ de grupo alqueno), 915 cm^{-1} (deformación = $C-H$ aromática) y a 700 cm^{-1} (flexión $C-H$ de mosustitución aromática).

Los copolímeros de cloropreno y ácido metacrílico (CR) se identifican por la banda a 1.665 cm^{-1} asignable a la tensión de doble enlace $C=C$ y/o $C=O$ del ácido carboxílico asociado y otra a 1.125 cm^{-1} (tensión simétrica $C-O$).

En las figuras 9 a 14 se muestran los espectros de los betunes-polímeros comercializados en nuestro país, recogándose las bandas de absorción diferenciales en la tabla 2.

El ligante denominado BM-1 presenta bandas a 970 , 915 y 700 cm^{-1} , que corresponden a un elastómero termoplástico de SBS y a 1.245 y 1.745 cm^{-1} que son atribuibles a un copolímero de etileno-acetato de vinilo, es decir, que se trata de un betún modificado conjuntamente por SBS y EVA.

Los ligantes denominados BM-2 y BM-3 presentan bandas a 970 , 915 y 700 cm^{-1} , que corresponden a un copolímero de SBS.

Los ligantes BM-4 y BM-5 están modificados con un copolímero EVA ya que las bandas de absorción son las características de este material.

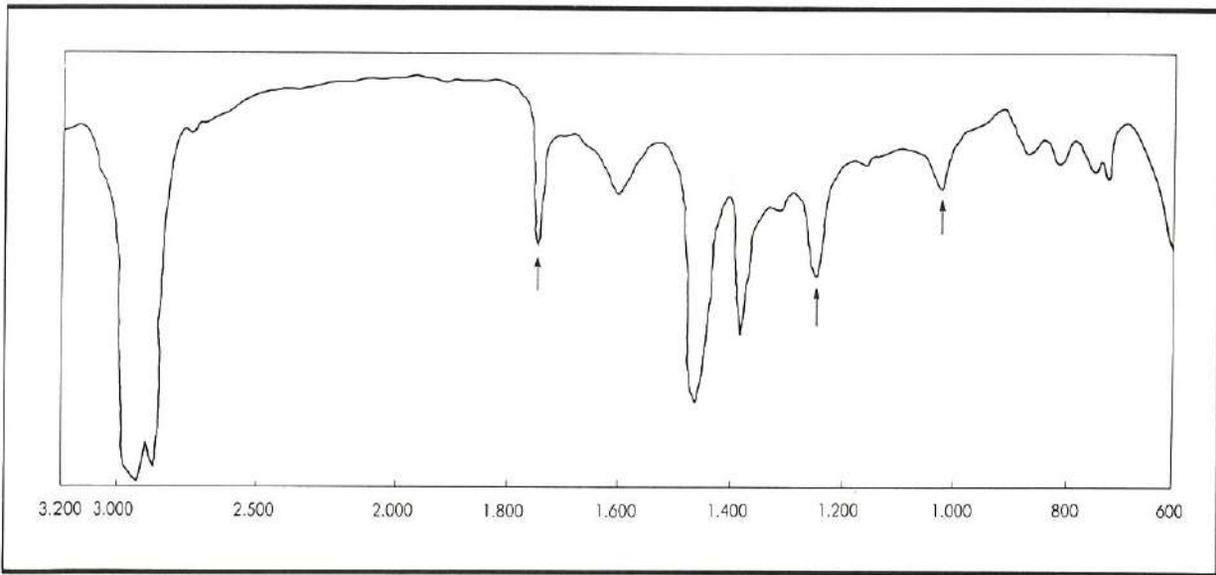


FIGURA 4. Espectro B-EVA1.

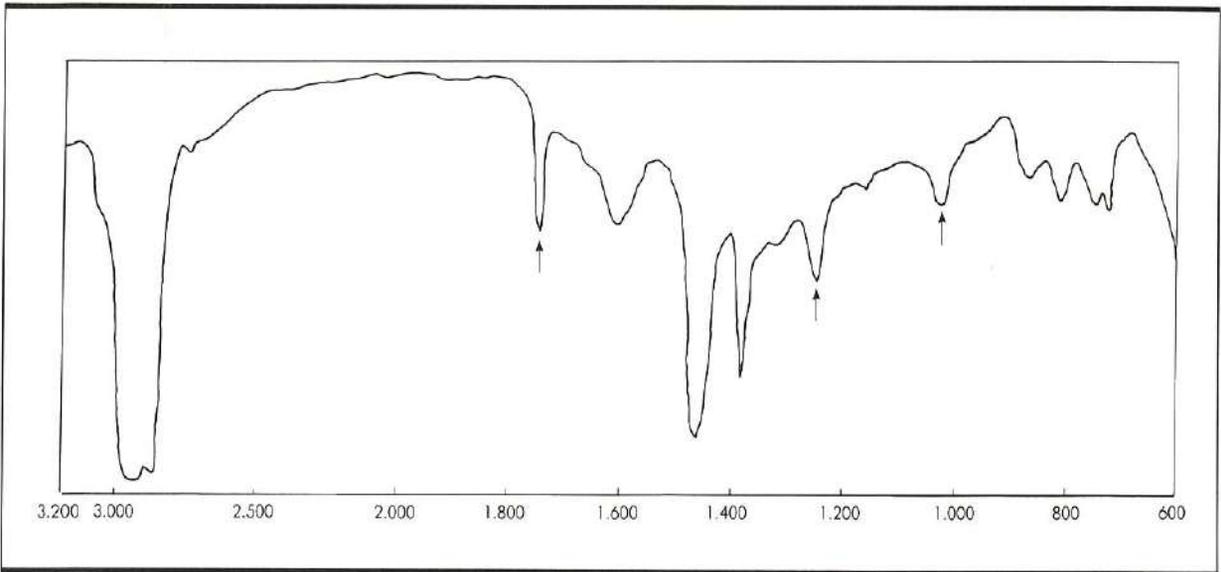


FIGURA 5. Espectro B-EVA2.

El ligante BM-6 presenta cuatro bandas características, dos de ellas (1.245 y 1.745 cm^{-1}) corresponden a un copolímero EVA y las otras dos, a 1.370 y a 1.385 cm^{-1} , son asignables a vibraciones de deformación de dos grupos metilo en el mismo átomo de carbono, que podrían corresponder a un grupo isopropilo o isobutilo; por tanto, este ligante modificado lleva incorporado EVA y posiblemente un poliisobutileno (PIB).

Cantidades de polímero en el betún inferiores al 0,5% son difíciles de detectar, por lo que el anterior análisis de los resultados no excluye que existan otros

polímeros en el betún modificado en cantidades pequeñas (4).

De los resultados obtenidos se deduce que la espectroscopía infrarroja permite identificar rápidamente el tipo de polímero de un betún modificado por observación de las bandas características, a excepción de los polímeros cuyas bandas se enmascaran con las del betún, caso de las poliolefinas.

En las condiciones en que se ha empleado la espectroscopía IR sólo se pueden determinar familias de polímeros, ya que no distingue entre tipos. Por ejemplo, no

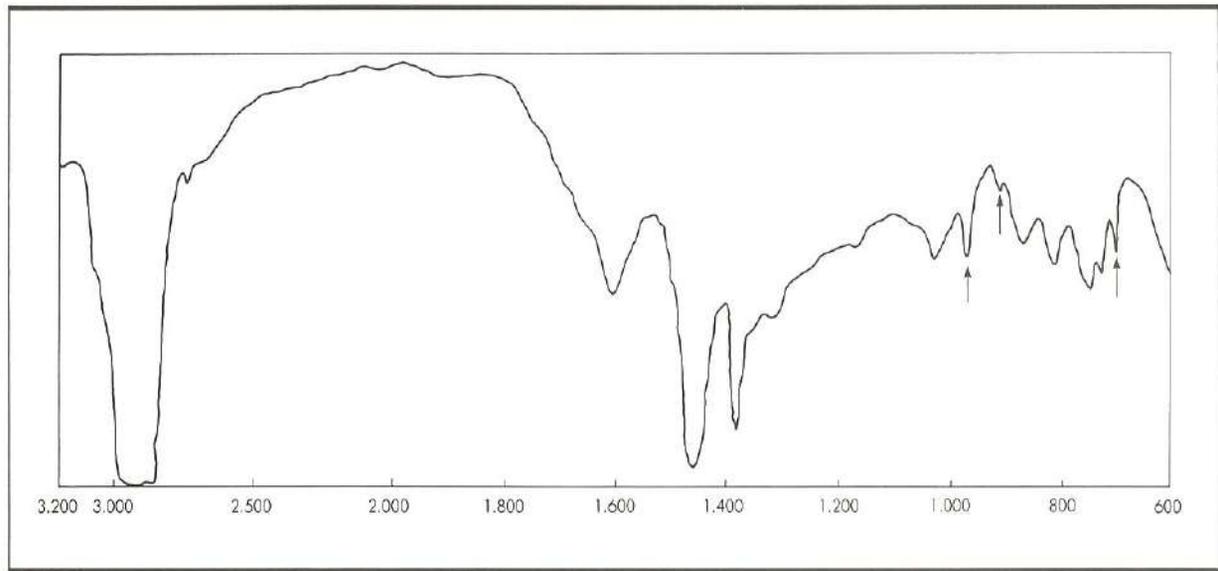


FIGURA 6. Espectro B-SBS.

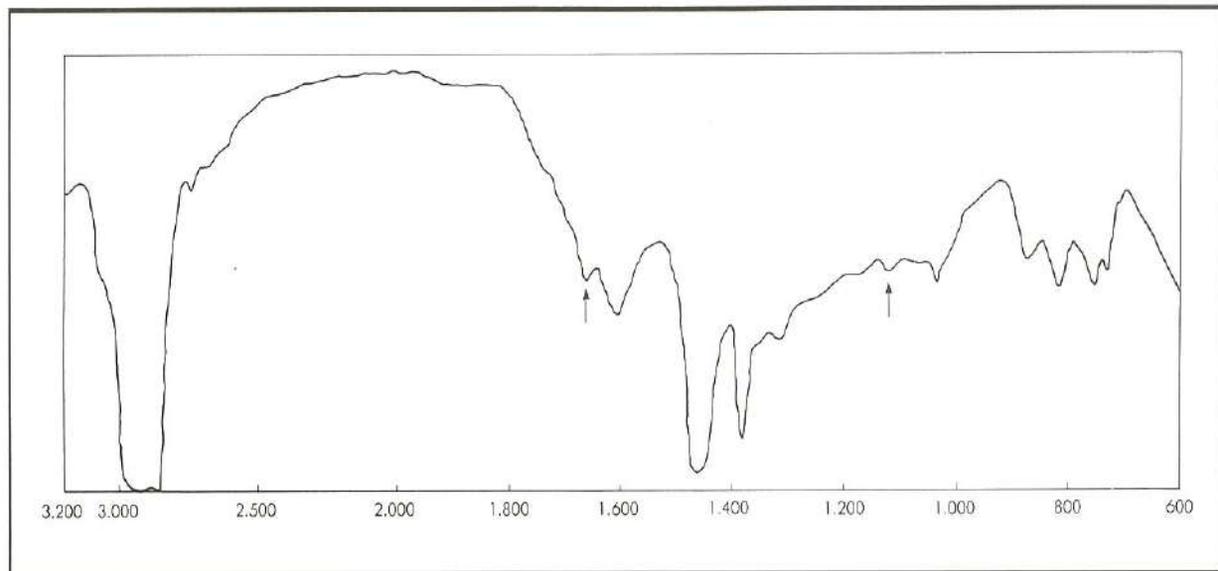


FIGURA 7. Espectro B-CR.

se detectarán diferencias entre un elastómero termoplástico (SBS) y un caucho de butadieno-estireno (SBR). Tampoco sería posible diferenciar entre dos copolímeros EVA con diferentes contenidos de acetato de vinilo.

En resumen, la espectroscopía IR es una técnica muy ventajosa para detectar la presencia de los polímeros más utilizados en la modificación de betunes (SBS, EVA, ...) incluso en cantidades del 0,5 % en peso. Las poliolefinas (EPDM, PP, PE, ...) son difícilmente detectables, incluso en concentraciones superiores al 5 % (4).

3.2. ANALISIS CUANTITATIVO DE BETUNES MODIFICADOS

La intensidad de una banda de absorción está relacionada con la concentración de la sustancia que absorbe la radiación incidente según la ley de Beer, que define la absorbancia como

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot l \cdot c$$

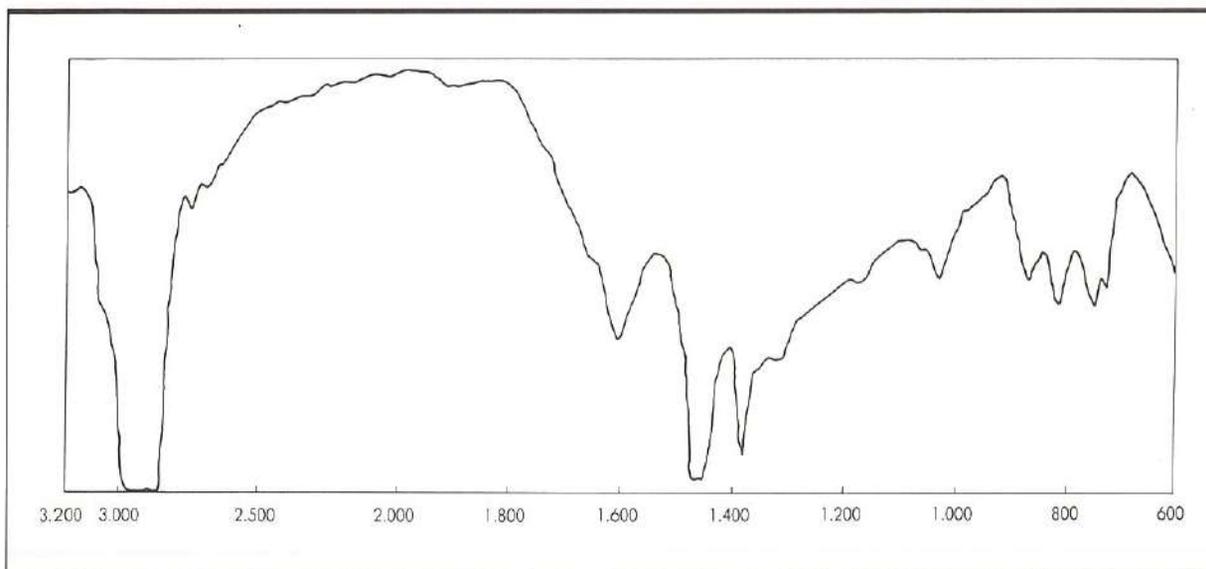


FIGURA 8. Espectro B-EPDM.

LIGANTE MODIFICADO	TIPO DE POLIMERO	BANDAS CARACTERISTICAS (cm ⁻¹)	ASIGNACION
B-PE	PE	ENMASCARADA	—
B-EVA1	EVA1 (33% AV)	1.745 1.245 1.020	TENSION C=O TENSION C-O _α TENSION C-O _β
B-EVA2	EVA2 (18% AV)	1.745 1.245 1.020	TENSION C=O TENSION C-O _α TENSION C-O _β
B-SBS	SBS	970 915 700	DEFORMACION C-H DEFORMACION C-H FLEXION C-H
B-CR	CR	1.665 1.125	TENSION C=C y C=O TENSION C-O _β
B-EPDM	EPDM	ENMASCARADA	—

TABLA 1. Posición de las bandas más significativas de absorción IR de los betunes modificados.

en donde:

I_0 = intensidad de la radiación incidente.

I = intensidad de la radiación transmitida por la muestra.

ϵ = coeficiente de extinción óptica.

l = camino óptico.

c = concentración de los grupos funcionales responsables de la absorción.

LIGANTE MODIFICADO	BANDAS CARACTERISTICAS (cm ⁻¹)	ASIGNACION	POLIMERO DETECTADO
BM-1	1.745 1.245 970 915 700	TENSION C=O TENSION C-O _α DEFORMACION C-H DEFORMACION C-H FLEXION C-H	EVA EVA SBS SBS SBS
BM-2	970 915 700	DEFORMACION C-H DEFORMACION C-H FLEXION C-H	SBS SBS SBS
BM-3	970 915 700	DEFORMACION C-H DEFORMACION C-H FLEXION C-H	SBS SBS SBS
BM-4	1.745 1.245	TENSION C=O TENSION C-O _α	EVA EVA
BM-5	1.745 1.245	TENSION C=O TENSION C-O _α	EVA EVA
BM-6	1.745 1.380 1.375 1.245	TENSION C=O DEFORMACION -CH ₃ DEFORMACION -CH ₃ TENSION C-O _α	EVA PIB PIB EVA

TABLA 2. Posición de las bandas más significativas de absorción IR de los betunes comerciales.

Las medidas de la absorbancia se relacionan así con las concentraciones por medio de curvas de calibrado, determinadas a partir de varias disoluciones de concentraciones conocidas.

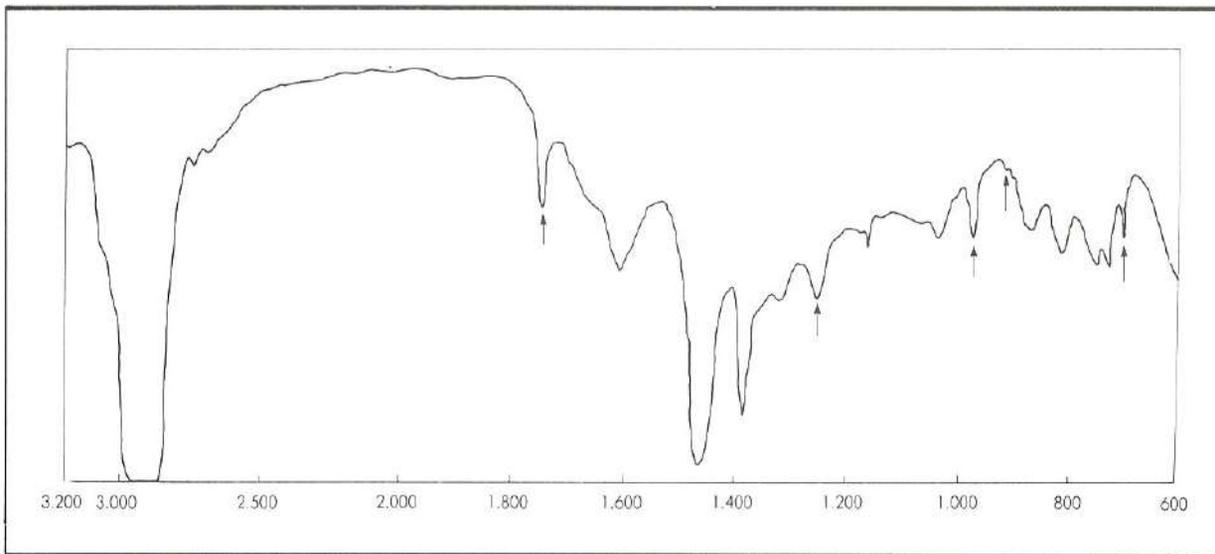


FIGURA 9. Espectro BM-1.

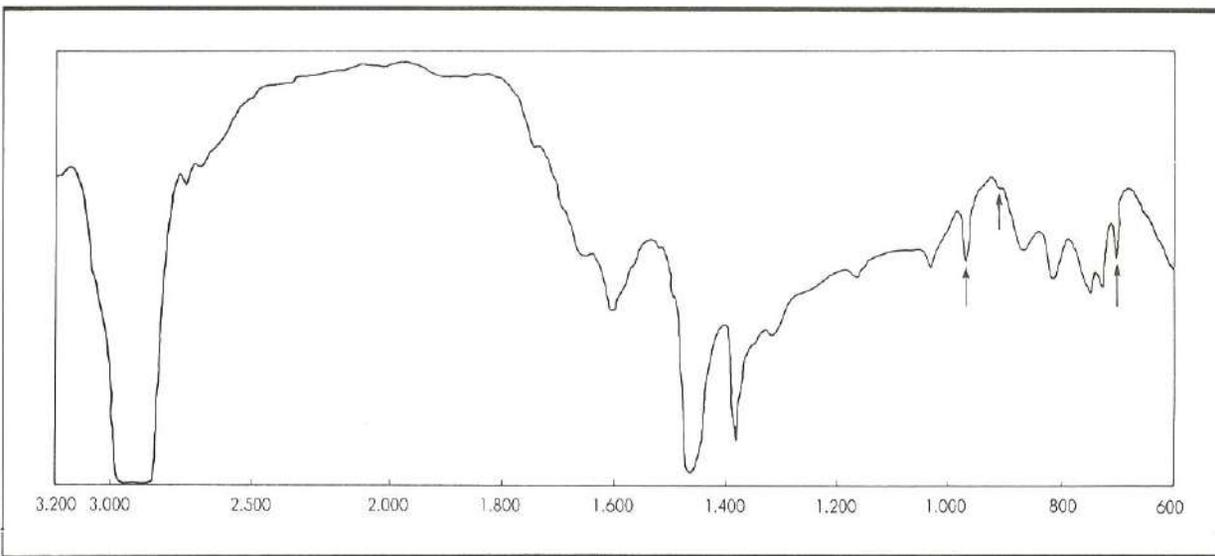


FIGURA 10. Espectro BM-2.

Las desviaciones de esta ley son frecuentes y muy significativas a altas concentraciones, debiéndose principalmente a interacciones químicas o físicas entre las moléculas en solución. En tales casos, también se puede utilizar la curva de trabajo para corregir la desviación de la concentración de la relación lineal. El menor error se consigue trabajando en el intervalo de absorción de 0 a 0,6 unidades (12).

3.2.1. Determinación del contenido de SBS. En la tabla 3 figuran las condiciones utilizadas en la creación del método para la cuantificación del contenido de SBS de un ligante modificado. Para ello, se registran los espec-

POLIMERO	BANDA IR (cm ⁻¹)	DISOLVENTE	CONCENTRACION (Polim/betún)	ESPESOR CELULA NaCl (mm)
SBS	970	CLOROFORMO (GRADO P.A.)	1:10	0,432
EVA1 (33 % AV)	1.745 1.245 1.020	TETRACLORURO DE CARBONO (GRADO P.A.)	1:10	0,432

TABLA 3. Condiciones utilizadas en los métodos de calibrado por IR.

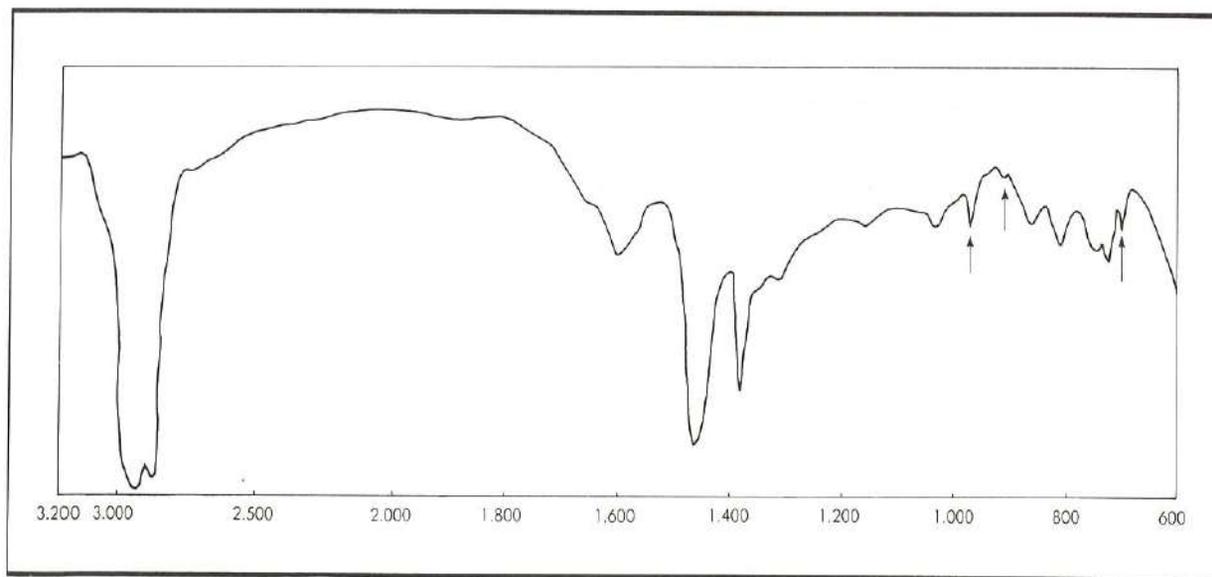


FIGURA 11. Espectro BM-3.

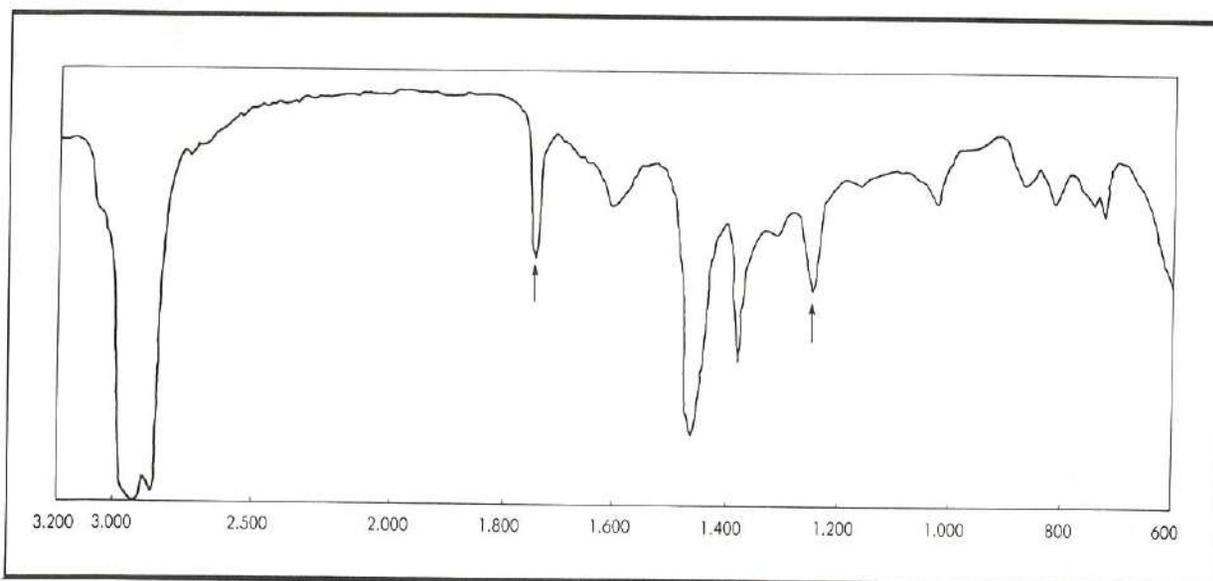


FIGURA 12. Espectro BM-4.

tros de transmisión entre 4.000 y 600 cm^{-1} de disoluciones de betún-polímero con concentraciones crecientes de polímero. El espectro del disolvente se compensó utilizando una célula de espesor variable colocada en el haz de referencia.

Posteriormente, se midieron las absorbancias de la banda a 970 cm^{-1} típica del SBS y de las bandas a 1.380 y 1.600 cm^{-1} típicas del betún. La banda del SBS a 700 cm^{-1} no se ha empleado con fines cuantitativos por la posible interferencia del cloroformo.

Las absorbancias medidas, las relaciones de absor-

bancia polímero/betún y los resultados del ajuste por mínimos cuadrados de la representación de estos datos frente a los contenidos de SBS en el ligante se recogen en la tabla 4, en donde A es la ordenada en el origen, B , el coeficiente de la variable independiente, y r , el coeficiente de correlación. Las rectas de calibrado obtenidas se muestran en la figura 15.

A la vista de los resultados obtenidos, el mejor ajuste ($r = 0,9995$) se obtiene de la representación de la relación de absorbancias entre polímero y betún de las bandas situadas a 970 y 1.380 cm^{-1} , porque al comparar

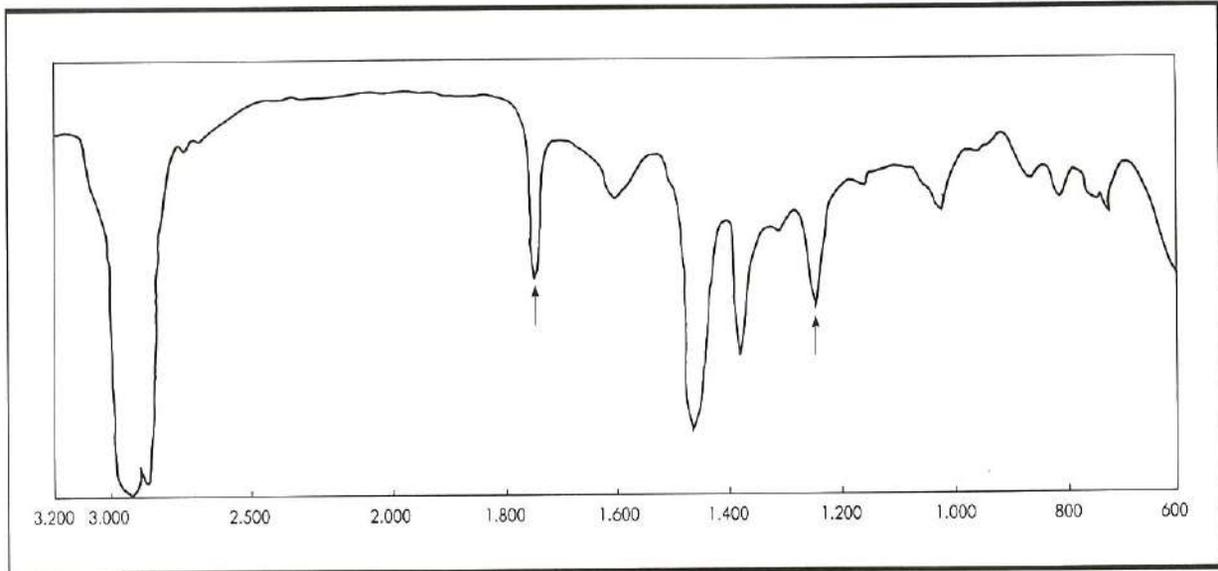


FIGURA 13. Espectro BM-5.

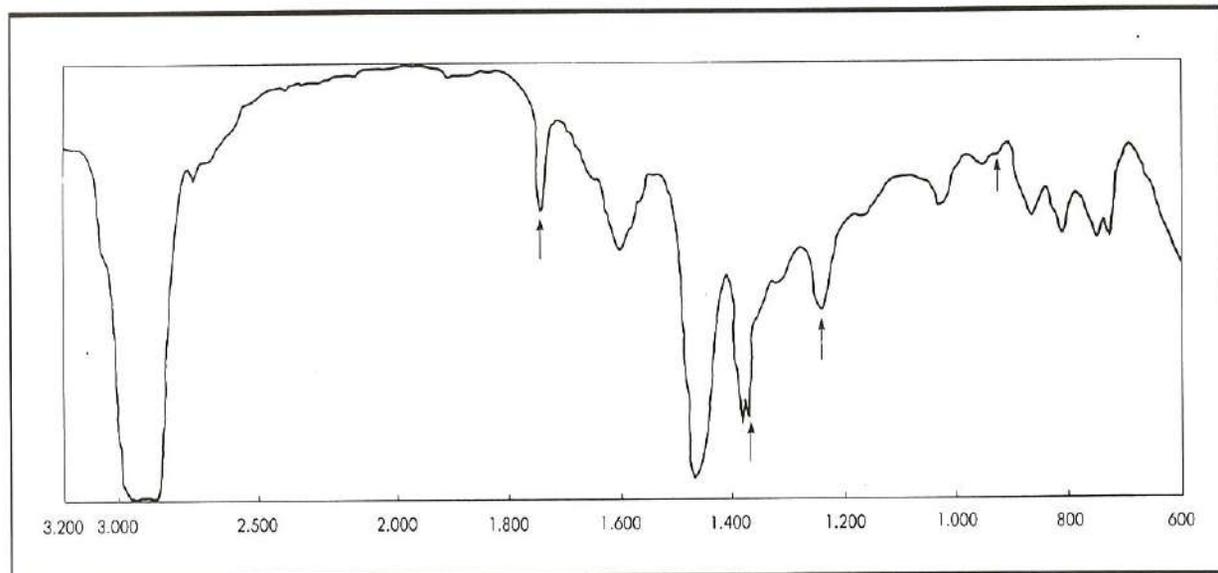


FIGURA 14. Espectro BM-6.

bandas se eliminan los posibles errores de concentración de las disoluciones.

La representación de la A_{970} frente al % SBS sería, aunque menos preciso, igualmente válido, pues al controlarse la concentración y el espesor, el valor de la absorbancia sería directamente proporcional al contenido del polímero.

Con respecto al calibrado con la relación $A_{970}/A_{1,600}$ se observa una mejor correlación que con la sola medida de A_{970} , aunque mucho peor si se compara con la otra relación ($A_{970}/A_{1,380}$), debido a que el polímero absorbe

también a $1,600\text{ cm}^{-1}$, mientras que la banda a $1,380\text{ cm}^{-1}$ se debe exclusivamente al betún.

Se ha de resaltar, que el espectro de copolímero SBS depende de las cantidades relativas de butadieno (970 cm^{-1}) y de estireno (700 cm^{-1}), por lo que el presente método de calibrado es capaz de cuantificar el contenido de polímero de una mezcla betún-polímero cuando aquél posea una relación butadieno/estireno similar a la del polímero aquí utilizado (70:30). Esto implica que previamente se ha de conocer o calcular mediante espectroscopía IR esta relación.

% SBS	A ₉₇₀	A ₉₇₀ /A _{1.600}	A ₉₇₀ /A _{1.380}
2	0,198	0,534	0,271
4	0,238	0,693	0,354
6	0,326	0,883	0,443
8	0,378	1,010	0,515
10	0,431	1,229	0,598
A	0,133	0,357	0,191
B	0,030	0,085	0,041
r	0,994 ₁	0,997 ₄	0,999 ₅

TABLA 4. Datos de calibración (B-SBS).

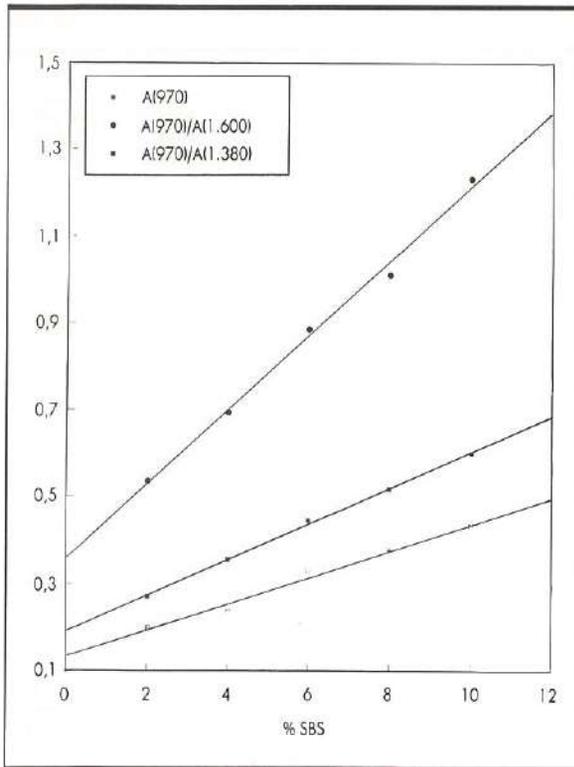


FIGURA 15. Curvas de calibrado para un betún SBS.

3.2.2. Determinación del contenido de EVA. El método para la determinación cuantitativa de EVA es similar al descrito para el SBS, con la salvedad de las bandas de absorción utilizadas y el disolvente empleado en la preparación de las disoluciones (tabla 3).

La tabla 5 recopila los datos obtenidos de las absorbancias de las bandas y de las relaciones entre ellas. Además, se incluyen en esta tabla los resultados del

ajuste por mínimos cuadrados de las rectas obtenidas al representar absorbancia frente al contenido de polímero. En las figuras 16, 17 y 18 se pueden observar estas rectas de calibrado.

Del análisis de estos resultados, cabe destacar que con la utilización de las bandas a 1.745 y a 1.020 cm^{-1} se consiguen las mejores correlaciones y que, en estos casos, el empleo de medidas de absorción directas o de absorciones relativas polímero/betún conducen a coeficientes de correlación similares. Debido a que el copolímero EVA absorbe a 1.380 cm^{-1} y no presenta absorción a 1.600 cm^{-1} , las mejores correlaciones deberían esperarse con el cociente de las bandas del polímero y la banda de absorción a 1.600 cm^{-1} .

En las condiciones descritas, no es posible determinar concentraciones de polímero iguales o superiores al 10 % con la banda a 1.745 cm^{-1} porque se satura para esta concentración.

Es necesario indicar que el calibrado realizado es sólo aplicable a copolímeros EVA con un porcentaje del 33 % de acetato de vinilo (AV), porque las intensidades de las bandas dependen de este porcentaje. Para betunes modificados con EVA que tengan otras proporciones de AV, habrá que realizar el calibrado de forma similar.

En resumen, las medidas de las absorbancias se relacionan con las concentraciones por medio de curvas de

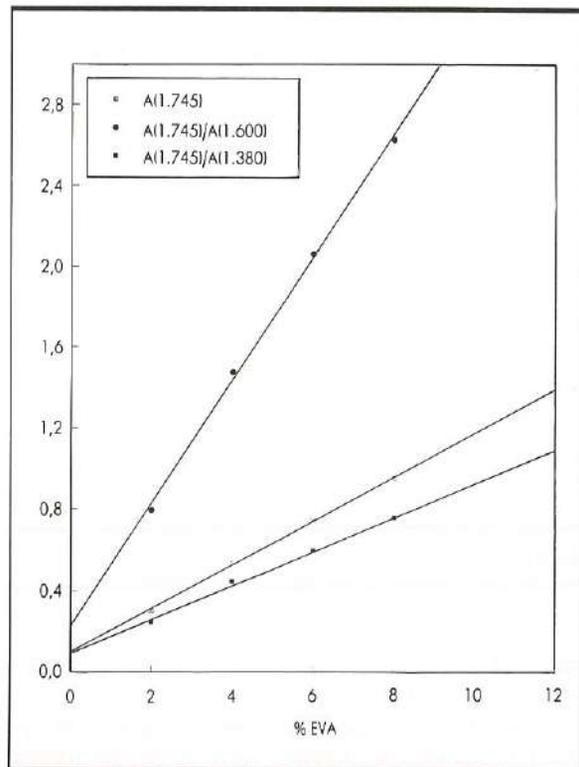


FIGURA 16. Curvas de calibrado para un betún EVA.

% EVA1	1.745 cm ⁻¹			1.245 cm ⁻¹			1.020 cm ⁻¹		
	A _{1.745}	A _{1.745} /A _{1.600}	A _{1.745} /A _{1.380}	A _{1.245}	A _{1.245} /A _{1.600}	A _{1.245} /A _{1.380}	A _{1.020}	A _{1.020} /A _{1.600}	A _{1.020} /A _{1.380}
2	0,301	0,794	0,247	0,461	1,215	0,378	0,156	0,412	0,128
4	0,544	1,479	0,447	0,623	1,692	0,511	0,196	0,532	0,161
6	0,750	2,065	0,598	0,808	2,225	0,644	0,230	0,633	0,183
8	0,954	2,627	0,760	0,894	2,460	0,712	0,273	0,752	0,218
10	SATURADA	SATURADA	SATURADA	1,051	2,894	0,837	0,316	0,870	0,252
A	0,096	0,219	0,090	0,332	0,859	0,281	0,115	0,299	0,097
B	0,108	0,304	0,085	0,073	0,206	0,056	0,020	0,057	0,015
r	0,999 ₁	0,998 ₉	0,998 ₂	0,994 ₅	0,993 ₃	0,994 ₉	0,999 ₂	0,999 ₇	0,997 ₈

TABLA 5. Datos de calibración (B-EVA1).

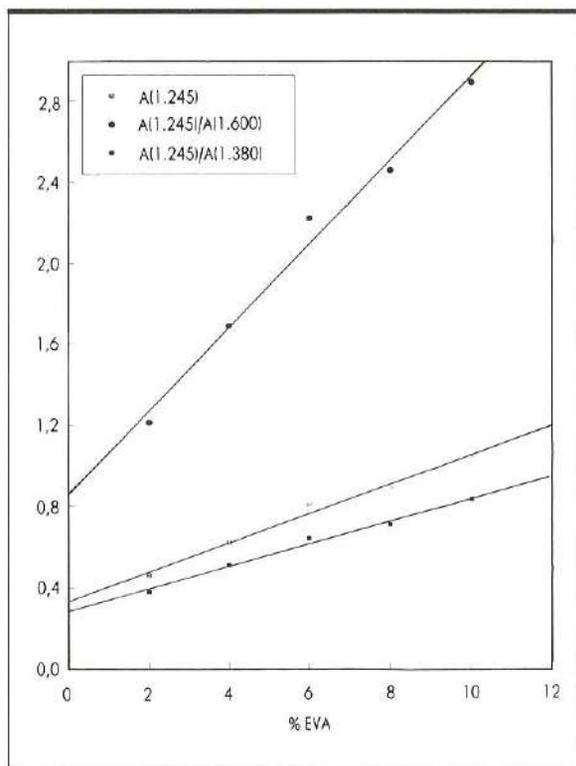


FIGURA 17. Curvas de calibrado para un betón EVA.

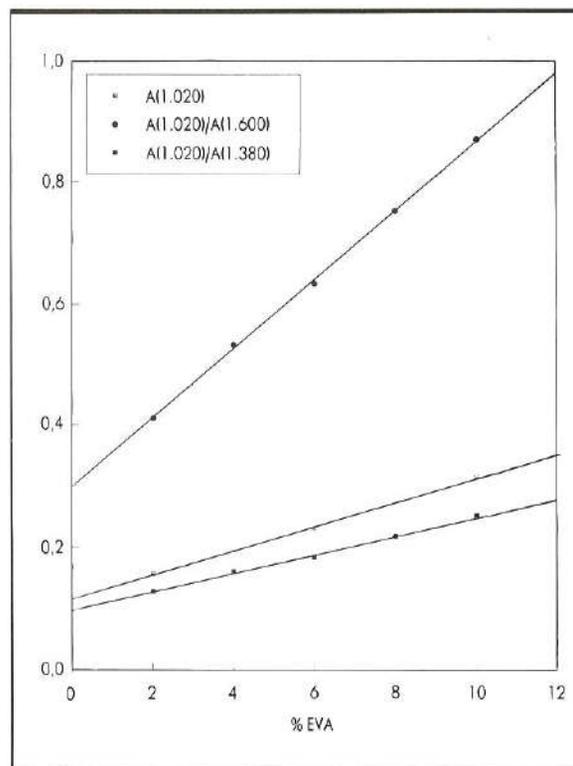


FIGURA 18. Curvas de calibrado para un betón EVA.

calibrado determinadas a partir de mezclas de betón-polímero de concentraciones conocidas.

Tomando como base estas curvas, es posible determinar la cantidad de polímero presente en una mezcla siempre y cuando tenga características análogas al utilizado en la calibración.

4. CROMATOGRAFIA DE EXCLUSION MOLECULAR DE ALTA EFICACIA (SEC-HPLC)

La cromatografía es la técnica analítica más ampliamente utilizada cuando se requiere la separación, aislamiento y/o identificación de los componentes de una mezcla.

Esta técnica de separación resuelve los componentes individuales de una mezcla basándose en una distribución entre dos fases (una estacionaria y otra móvil). La fase estacionaria tiene una gran superficie y puede presentarse en una gran variedad de formas (lecho, capa fina, columna, etc.), mientras que la fase móvil se difunde, con la mezcla a separar, a través de la fase estacionaria y puede ser un líquido o un gas.

En función de las fases que intervienen en el proceso, las técnicas cromatográficas se pueden clasificar en: cromatografía de papel, cromatografía de capa fina, cromatografía de gases, cromatografía líquida, etc...

La cromatografía de exclusión molecular es un tipo de cromatografía líquida en la que la fase estacionaria es un material de tamaño de poro controlado. En sus primeros desarrollos estos materiales eran geles reticulados, por lo que esta técnica se denominó filtración sobre geles y cromatografía sobre geles permeables (GPC) pero, en la actualidad, la fase estacionaria no queda restringida a un gel y estos nombres tienden a sustituirse por el de cromatografía de exclusión molecular (SEC).

La separación, en este tipo de cromatografía, se realiza por tamaños moleculares: las moléculas de mayor tamaño no pueden penetrar en los poros de relleno y son eluidas rápidamente, mientras que las moléculas más pequeñas penetran en ellos y son eluidas más lentamente. Por combinación de columnas con rellenos de diferentes tamaños de poro se pueden separar y analizar muestras con tamaños moleculares muy amplios.

En la figura 19 se encuentra un esquema del mecanismo de separación, en el que se indican los distintos procesos que tienen lugar en una cromatografía SEC.



FIGURA 19. Esquema del mecanismo de separación por tamaños moleculares (Ref. Waters).

La cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC) tiene una mejor resolución y es más rápida que la cromatografía líquida, porque la fase móvil es impulsada por bombeo a través de columnas rellenas de partículas de fase estacionaria de tamaño muy pequeño (3-10 μm). Este tipo de cromatografía, cuando se aplica sobre rellenos de SEC, se denomina cromatografía de exclusión molecular de alta eficacia (SEC-HPLC).

La cromatografía líquida de columna (13, 14), de capa fina (15) y de alta eficacia HPLC (16-20), se han empleado fundamentalmente para fraccionar los betunes asfálticos en grupos genéricos (asfaltenos, resinas, aromáticos y saturados).

La cromatografía de exclusión molecular de alta eficacia (SEC-HPLC) se ha utilizado en el estudio de los betunes asfálticos, como método complementario a los de HPLC, en la determinación de las distribuciones de pesos moleculares de las fracciones obtenidas (16, 21-24) así como para evaluar las alteraciones producidas durante los procesos de envejecimiento de los betunes asfálticos (25). También se ha aplicado esta técnica a los betunes-polímeros con objeto de evaluar la degradación del polímero durante el proceso de fabricación (8, 26-29) y para determinar el contenido de SBS en un betún modificado (3, 30).

En esta parte del trabajo, se estudian las posibilidades de la cromatografía de exclusión molecular de alta eficacia (SEC-HPLC) para determinar el tipo y contenido de polímero que lleva incorporado un betún-polímero.

4.1. ANALISIS CUALITATIVO DE BETUNES MODIFICADOS

En las aplicaciones más frecuentes de la cromatografía de exclusión molecular no suelen presentarse picos individualizados, porque principalmente se utiliza para la determinación de la distribución de pesos moleculares de un solo componente. En este estudio, se ha empleado esta técnica para el análisis de mezclas de compuestos de diferente peso molecular, utilizando esta propiedad diferencial (el tamaño molecular) entre el betún y el polímero para detectar la presencia del polímero. Por ello, los métodos de interpretación de los cromatogramas son los clásicos utilizados para HPLC y no los propios de la cromatografía de exclusión molecular.

A pesar de ser la cromatografía el método de separación más potente que existe, sólo es posible obtener una señal de presencia de una sustancia sin que esto revele su identidad.

Para unas condiciones determinadas (fase móvil, columnas, flujo...), el tiempo de retención de un compuesto, definido como el tiempo comprendido entre el punto de inyección y el del máximo del pico, es una característica de dicho compuesto. Los datos de retención, a diferencia del espectro IR de una sustancia, no son específicos de ella, es decir, otros compuestos pueden presentar el mismo valor de tiempo de retención.

Para una identificación precisa de los componentes es necesario utilizar otras técnicas más específicas pos-

teriores a la elución de la columna (espectroscopía IR, espectrometría de masas, resonancia magnética nuclear, etc.).

Las tablas de tiempos de retención para distintos productos de uso común, la coinyección de patrones, el estudio de los desplazamientos de los picos al variar las condiciones (31)..., son técnicas útiles para la interpretación de los resultados. En este trabajo, el análisis cualitativo (identificación de los picos) se lleva a cabo con ayuda de los tiempos de retención, comparándolos con los resultados obtenidos al analizar patrones conocidos en idénticas condiciones. Los betunes-polímeros preparados en laboratorio, que tienen composición conocida, se han utilizado como patrones para identificar los betunes-polímeros comerciales.

Los cromatogramas se han registrado inyectando diluciones de los ligantes al 0,5 % en tetrahidrofurano, previamente microfiltradas a través de una membrana Millipore (FHUP 0,45 µm), en las siguientes condiciones:

- Fase móvil: THF (grado HPLC).
- Flujo: 1,5 ml/min.
- Columnas: Ultrastyrigel 10³ y 10⁴ A.
- Volumen inyección: 25 microlitos.
- Sensibilidad refractómetro: 32 u.a.

En la tabla 6 se muestran los tiempos de retención, para cada detector, de los picos de polímero y de betún de cada una de las muestras ensayadas. No aparecen los datos de las muestras B-PE y B-EVA2 porque los polímeros que llevan incorporados son insolubles en THF y no se pudieron inyectar. Los betunes modificados B-EVA1 y B-EPDM no muestran señal en el detector UV a 254 nm, por lo que tampoco aparecen sus tiempos de retención en esta tabla.

B-POLIM	POLIMERO		BETUN	
	DETECTOR UV	DETECTOR RI	DETECTOR UV	DETECTOR RI
B-EVA1	—	7,92	13,32	13,22
B-SBS	7,12	7,27	13,30	13,25
B-EPDM	—	7,55	13,30	13,22

TABLA 6. Tiempos de retención de los betunes modificados (min).

Los tiempos de retención obtenidos y la forma de los picos cromatográficos son diferentes para cada tipo de polímero (figuras 20-22).

El tiempo más corto (7,27 min) corresponde al SBS y el más largo (7,96 min) al copolímero EVA.

La característica diferencial de poderse o no detectar media luz UV a 254 nm puede ser importante a la hora de diferenciar entre los dos polímeros más utilizados en la modificación de ligantes (EVA y SBS).

Con respecto a los picos correspondientes al betún, no se aprecian diferencias como era de esperar, porque todos los BMP se han preparado a partir del mismo ligante hidrocarbonado. Las diferencias entre los tiempos de retención de los distintos polímeros y del betún son superiores a 5 min, lo que permite diferenciar un ligante modificado de otro que no lo esté.

Por último, señalar que existe un pequeño tiempo de desfase entre las señales de ambos detectores debido a la configuración del sistema cromatográfico (detectores situados en serie) que no tendrá significación sobre los resultados globales.

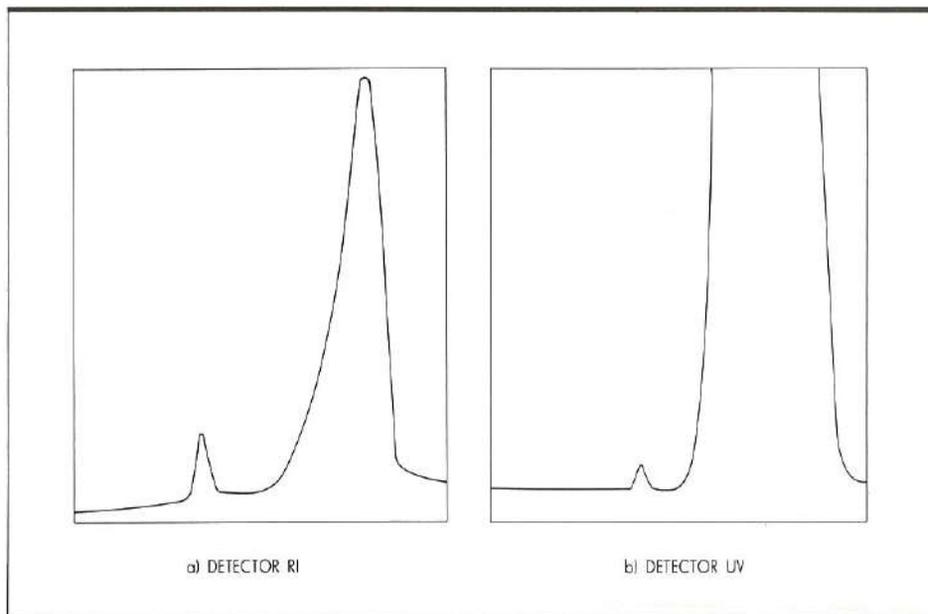


FIGURA 20. Cromatogramas B-SBS.

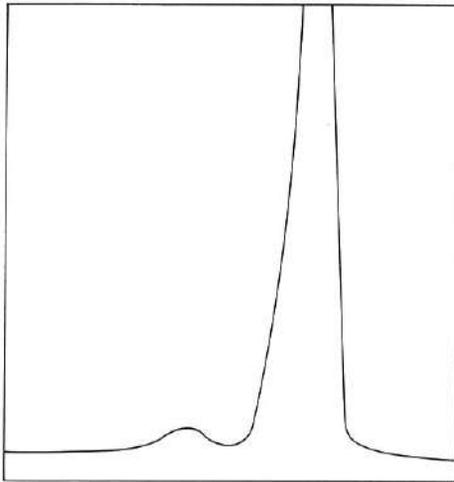


FIGURA 21.
Cromatograma
B-EVA
(Detector RI).

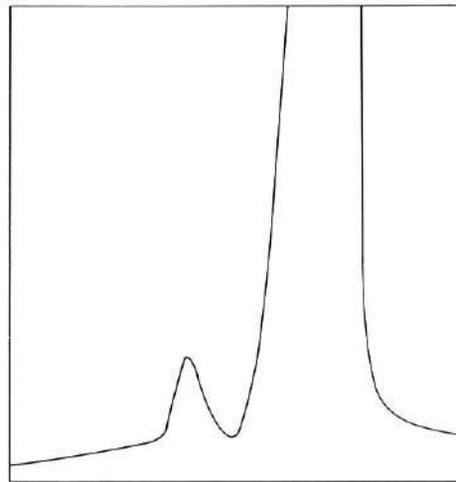


FIGURA 22.
Cromatograma
B-EPDM
(Detector RI).

Con objeto de identificar los polímeros empleados en la preparación de los ligantes modificados comerciales, se registraron los cromatogramas de éstos en idénticas condiciones (figuras 23-27). Los tiempos de retención obtenidos para cada uno de estos betunes-polímero se indican en la tabla 7, a excepción del ligante BM-6, que no es soluble en el disolvente empleado. Por otro lado, el betún-polímero referenciado como BM-4 no presenta señal en el detector UV, por lo que no se indica el tiempo de retención para este detector.

De los tiempos de retención obtenidos y de la forma de los picos cromatográficos podemos deducir que en la fabricación de estos ligantes comerciales se han utilizado polímeros diferentes, si bien hay que señalar que estos parámetros pueden alterarse durante el proceso

B-POLIM	POLIMERO		BETUN	
	DETECTOR UV	DETECTOR RI	DETECTOR UV	DETECTOR RI
BM-1	7,52	7,65	13,14	13,05
BM-2	8,22	8,35	13,16	13,06
BM-3	7,27	7,42	13,16	13,06
BM-4	—	8,30	13,16	13,09
BM-5	7,09	8,28	13,16	13,05

TABLA 7. Tiempos de retención de los betunes comerciales (min).

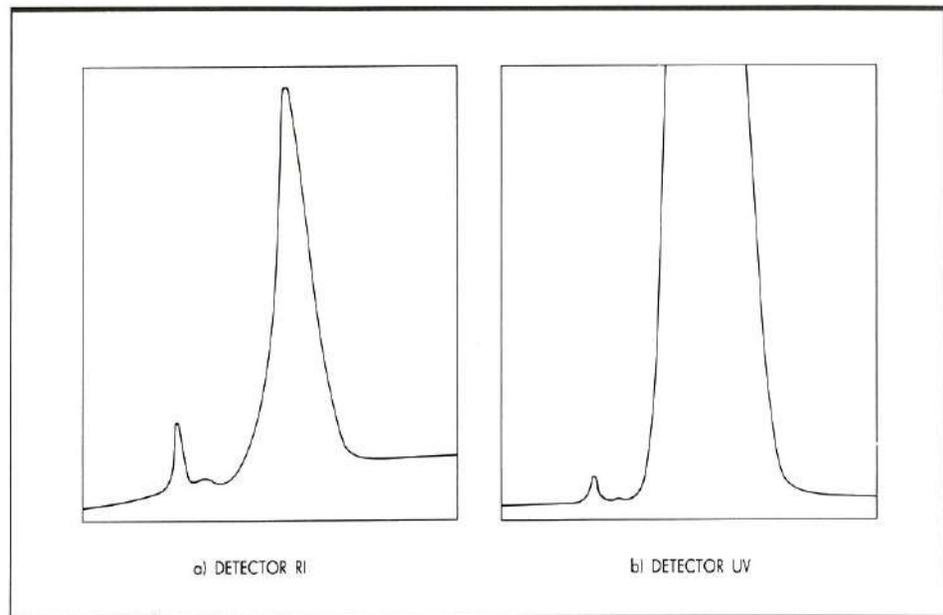


FIGURA 23. Cromatogramas
BM-1.

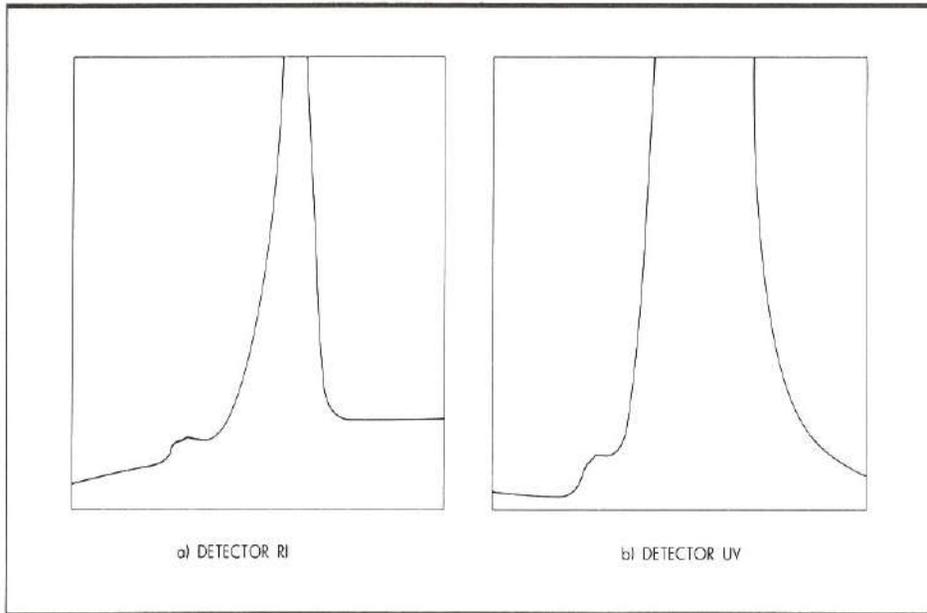


FIGURA 24. Cromatogramas BM-2.

de mezclado, porque el polímero puede degradarse produciendo escisiones de la cadena molecular que se reflejan en un ensanchamiento del pico del polímero y en un desplazamiento del tiempo de retención hacia mayores valores.

Si comparamos los cromatogramas de los betunes BM-1 y BM-3 con el B-SBS (figuras 28-29) se observa cierta similitud entre ellos, lo que podría indicar la presencia de alguna variedad de SBS en estos ligantes comerciales. El betún BM-4 podría estar fabricado con EVA, porque no presenta señal en el detector UV.

El pico correspondiente al polímero en el BM-2 podría ser de EVA, pero hay que descartar esta asignación porque es detectado con UV.

También se aprecian, aunque en menor medida, algunas diferencias en los tiempos de retención del pico de betún, sobre todo entre el betún utilizado en nuestro laboratorio y los de los productos comerciales. Al tener menores tiempos de retención (mayor masa molecular) podría indicarnos que se trata de betunes con una mayor proporción de productos más pesados.

En resumen, la cromatografía de exclusión molecu-

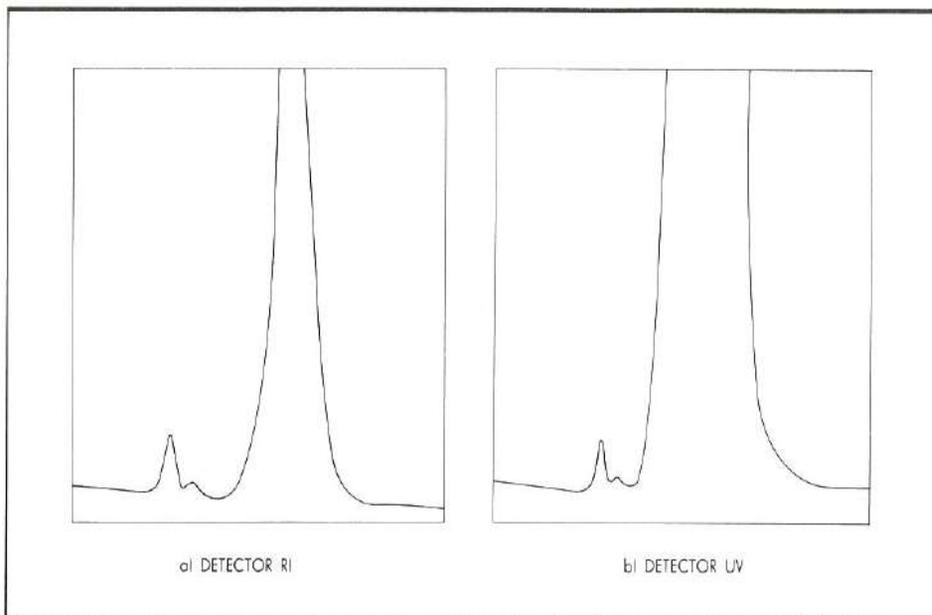


FIGURA 25. Cromatogramas BM-3.

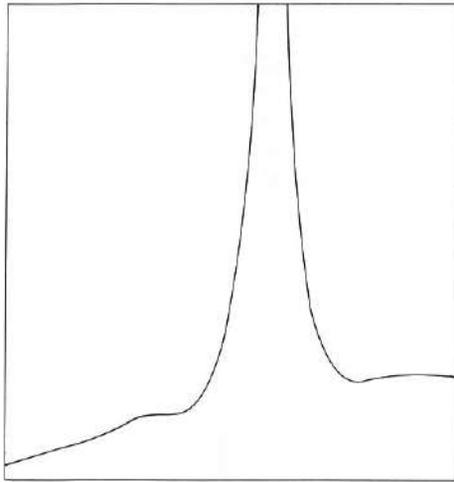


FIGURA 26.
Cromatograma
BM-4
(Detector RI).

lar HPLC-SEC en las condiciones descritas, no es una técnica adecuada para determinar el tipo de polímero que tiene incorporado un betún-polímero, porque diferentes tipos pueden dar picos en el cromatograma con formas y tiempos de retención muy similares. Sin embargo, puede ser útil, para el fabricante de betunes modificados, como control de la degradación del polímero durante el proceso de fabricación, al poder comparar distribuciones de pesos moleculares del polímero antes y después del proceso de mezclado. Finalmente esta técnica permite, de forma indirecta, controlar la calidad de los distintos suministros de betún-polímero que se hagan durante una obra.

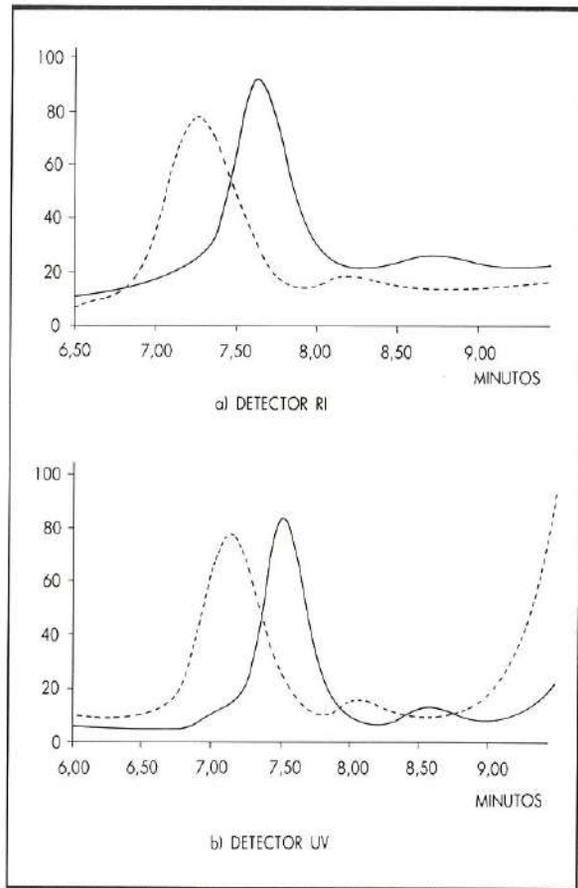


FIGURA 28. Comparación de los picos cromatográficos de BM-1 (—) y B-SBS (----).

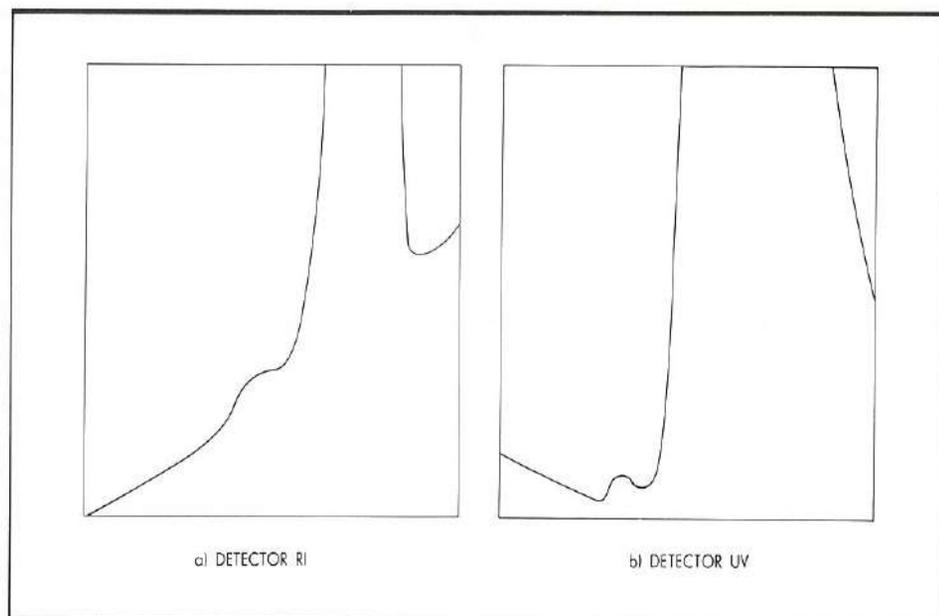


FIGURA 27. Cromatogramas
BM-5.

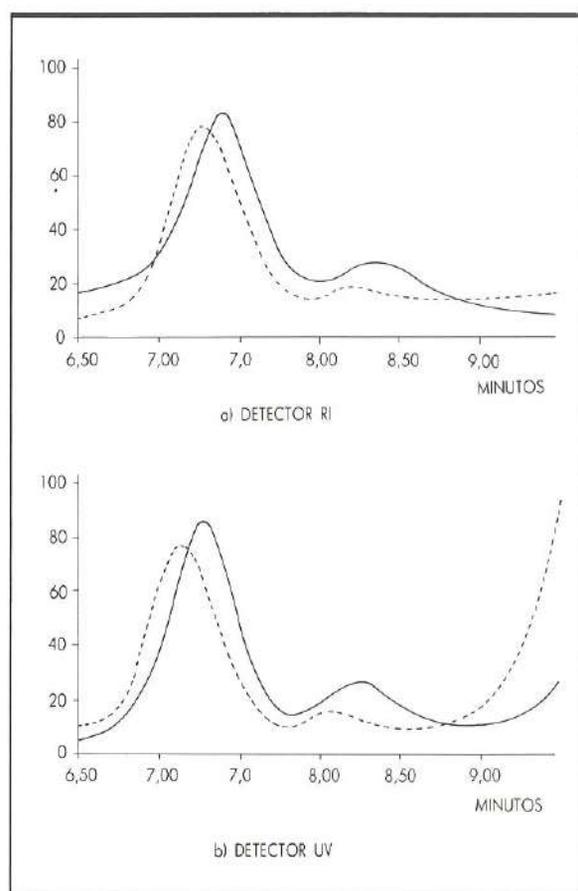


FIGURA 29. Comparación de los picos cromatográficos de BM-3 (—) y B-SBS (- - -).

4.2. ANALISIS CUANTITATIVO DE BETUNES MODIFICADOS

Las técnicas cromatográficas nos indican la presencia de una sustancia como ya hemos dicho anteriormente, pero además, el pico o la señal cromatográfica que se obtiene puede relacionarse con la cantidad de muestra presente. Para ello se pueden utilizar dos métodos de cuantificación: por medida de la altura del pico o bien por medida de su área.

La medida de alturas presenta las ventajas relativas a la sencillez y rapidez del cálculo, pero tiene el inconveniente que su valor se afecta considerablemente por la elección de la línea base.

El uso de las áreas de los picos para las determinaciones cuantitativas se basa en el hecho de que la concentración de un componente de la muestra es directamente proporcional a aquella ($c = f \cdot A$). De los diferentes métodos conocidos para la medida de áreas (triangulación, planimetría, cálculo...), el más preciso consiste en la integración del área comprendida bajo el pico.

Una vez obtenidos estos valores (como valores de alturas o de áreas) para cada uno de los picos, la siguiente etapa consiste en establecer la cantidad o la concentración de los componentes de la muestra que corresponden a estos picos. De los distintos métodos conocidos (normalización interna, extrapolación, comparación con muestras de concentración conocida, patrón interno...) el método utilizado en este trabajo ha sido el de la curva de calibrado en el que se registran los cromatogramas de betunes-polímeros de concentraciones conocidas de polímero y se obtiene una curva de trabajo representando las concentraciones en función de las áreas o alturas recogidas.

Esta gráfica puede utilizarse para determinar la cantidad desconocida del componente calibrado en muestras reales siempre que se registre su cromatograma en idénticas condiciones. Con el valor medido del área o de la altura del pico se puede leer directamente en la curva de calibrado la concentración correspondiente.

Con el fin de confirmar la viabilidad de esta técnica para la determinación del contenido de polímero en un ligante modificado, se han desarrollado dos métodos de calibrado para la medida del contenido de SBS y EVA1.

4.2.1. Determinación del contenido de SBS. En una serie de ensayos previos se determinaron las condiciones adecuadas para separar los picos del polímero y del betún, que se indican en la tabla 8.

CONDICION	B-SBS	B-EVA1
FASE MOVIL	THF	THF
FLUJO (ml/min)	1,5	1,0
CONCENTRACION (% peso)	0,6	1,0
VOLUMEN INY. (µl)	10	25
SENSIBILIDAD REFR. (u.a.)	4	32

TABLA 8. Condiciones utilizadas en los métodos de calibrados por cromatografía.

Una vez fijadas las condiciones de ensayo, se prepararon meclas de betún B 80/100 y de polímero SBS en concentraciones del 2 al 10 % de polímero y se registraron los correspondientes cromatogramas. A título de ejemplo, en la figura 30 se muestra un cromatograma de una de las muestras ensayadas, donde puede observarse a un tiempo de retención de 7,25 min el pico del SBS y a 13,25 min el correspondiente al betún B 80/100.

A partir de los cromatogramas con distintas proporciones de polímero se midieron las áreas y las alturas de los picos correspondientes al SBS con los dos detectores, cuyos valores figuran en la tabla 9. Estos valores

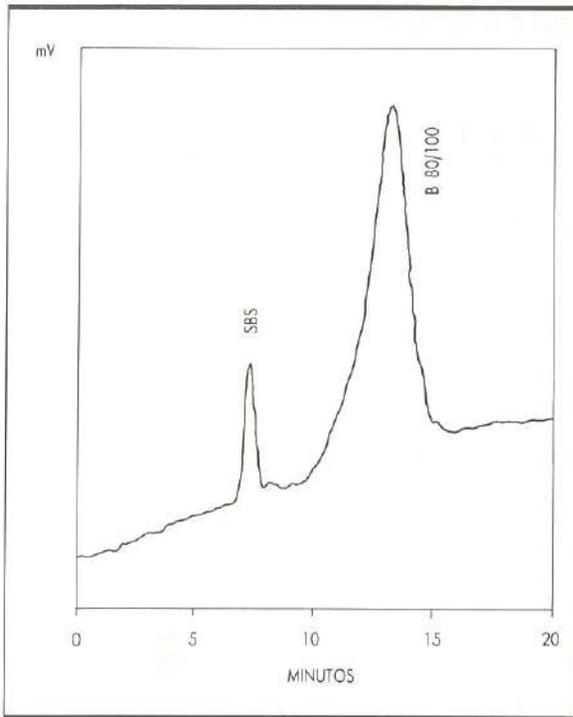


FIGURA 30. Cromatograma de un betún SBS (90/10) (Detector RI).

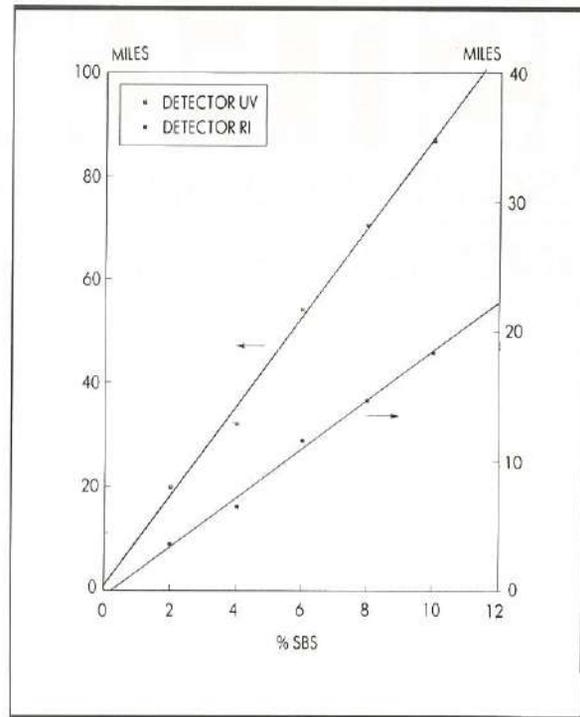


FIGURA 31. Curvas de calibrado para un betún SBS (Áreas).

son el resultado medio de cuatro determinaciones por cada porcentaje de SBS.

Si representamos las áreas del pico de polímero frente al contenido de éste en la mezcla se obtiene, para cada detector, una recta de calibrado tal como se muestra en la figura 31. En la tabla 9 se indican los parámetros de la ecuación de las rectas obtenidas por mínimos cuadrados así como su coeficiente de correlación. Igualmente, se obtienen las rectas de calibrado a partir de las alturas de los picos, como se indica en la figura 32.

A partir de estas rectas de calibrado se puede determinar el porcentaje de SBS en un betún modificado midiendo en el cromatograma el área o altura del pico de SBS y determinando mediante la recta de calibrado correspondiente el porcentaje de SBS que corresponde a dicho valor.

Los coeficientes de correlación encontrados entre los distintos métodos (áreas o alturas, detector UV o RI) son sensiblemente iguales, por lo que cualquiera de ellos podría ser válido, si bien sería mejor utilizar uno de los dos métodos de calibración por áreas, porque se evitan problemas como el ensanchamiento del pico por degradaciones del polímero y se compensan mejor los errores del ruido del aparato.

4.2.2. Determinación del contenido de EVA. De forma análoga al método anterior, en una serie de ensayos previos, se fijaron las condiciones de ensayo (tabla 8) que permiten una mejor resolución del pico correspon-

% SBS	UV		RI	
	AREA	ALTURA	AREA	ALTURA
2	19730	660	3550	123
4	32050	1090	6470	211
6	54100	1800	11520	353
8	70380	2300	14630	468
10	86780	2850	18330	563
A	421	30	-198	1,22
B	8684	284	1856	57,0
r	0,998 ₄	0,998 ₆	0,998 ₀	0,998 ₆

TABLA 9. Datos de calibración (B-SBS).

diente al EVA. En la figura 33 se muestra, a título de ejemplo, un cromatograma de una de las mezclas ensayadas, observándose el pico del polímero EVA a un tiempo de retención de 12,22 min y el correspondiente al betún a 19,72 min, si bien no hay una buena separación de ambos picos.

Con estas condiciones de ensayo se preparan mues-

ASITEC

ASESORIA LABORAL
CONTABLE Y FISCAL

Le ofrece

AREA LABORAL

- Alta de Empresa
- Libro de Matrícula
- Libro de Visitas
- Calendario Laboral
- Nóminas y Seguros Sociales
- Contratos de Trabajo

AREA CONTABLE

- Contabilidad mecanizada por ordenador
- Contabilidad manual
- Legalización de Libros
- Registro de Ventas
- Registro de Compras y Gastos
- Registro de Facturas Emitidas
- Registro de Facturas Recibidas

AREA FISCAL

- Impuesto Sociedades
- Estimación objetiva singular
 1. Sistema simplificado
 2. Sistema normal
- Estimación directa
- Impuesto sobre el Valor Añadido (IVA)
- I.R.P.F. – Retenciones
- Renta y Patrimonio
- Representación del Cliente ante la Inspección
- Reclamaciones y Recursos

MAYOR, 58 - 6.º D

Teléfono: (91) 559 04 56

28013 MADRID

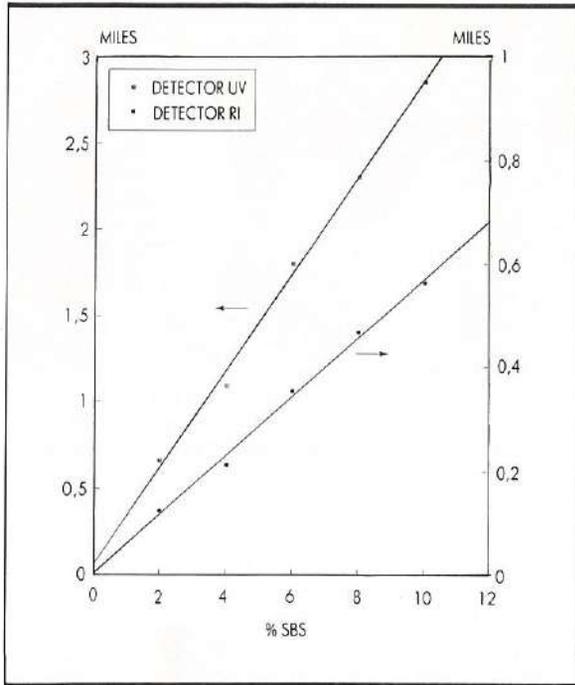


FIGURA 32. Curvas de calibrado para un betún SBS (Alturas).

tras betún-EVA con concentraciones crecientes de polímero y se registran los correspondientes cromatogramas. En la tabla 10 se muestran los valores de las áreas y alturas de los picos de polímero y betún obtenidos con el detector de RI, porque con el de ultravioleta no se registra señal alguna. En esta tabla se muestran también las relaciones de alturas y áreas de los picos de polímero y betún, para hacer de igual forma el calibrado con ellos ya que, como se indicó anteriormente, hay un

% EVA1	EVA		EVA/BETUN	
	AREA	ALTURA	AREA · 10 ³	ALTURA · 10 ³
2	72750	478	7,9	8,9
4	197220	987	19,3	17,3
6	288430	1572	26,8	26,3
8	350270	1769	37,4	33,0
10	511190	2452	50,8	43,2
A	-11908	15,52	-1,32	0,183
B	49710	238,8	5,00	4,25
r	0,993 ₁	0,994 ₇	0,996 ₅	0,999 ₂

TABLA 10. Datos de calibración (B-EVA1) (Detector RI).

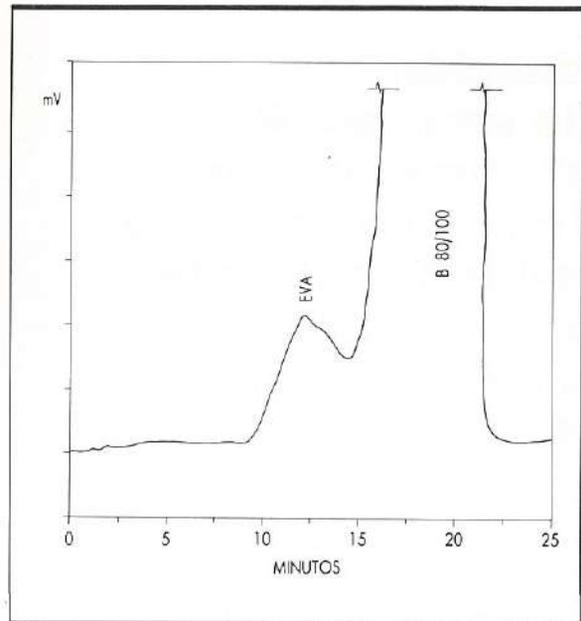


FIGURA 33. Cromatograma de un betún EVA1 (90/10) (Detector RI).

cierto solapamiento entre los picos de betún y polímero. En las figuras 34-35 se muestran las rectas de calibrado para este polímero.

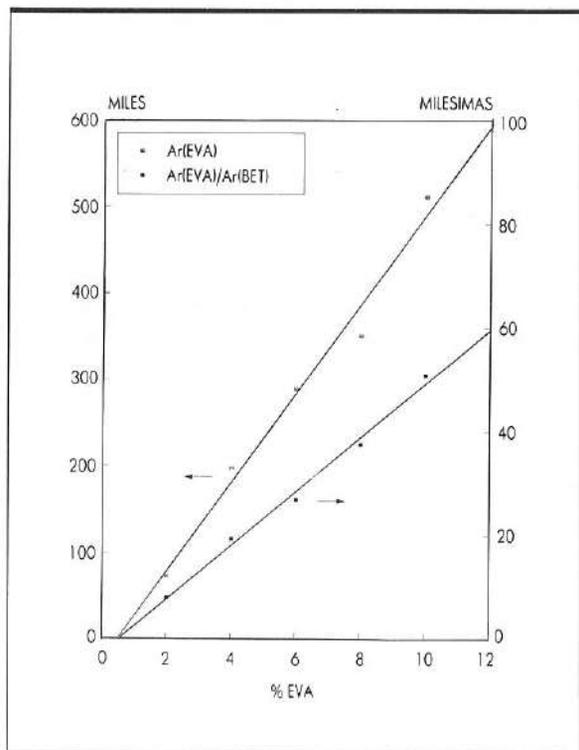


FIGURA 34. Curvas de regresión para un betún EVA (Detector RI).

NOTA INFORMATIVA

Reducción de la emisión de contaminantes en las centrales térmicas de carbón mediante la aportación de pequeñas cantidades de gas natural



En el centro, Juan Badosa, Presidente de ENAGAS; a su derecha, Fernando de Ybarra, Presidente de la COMPAÑIA SEVILLANA DE ELECTRICIDAD; a su izquierda, Feliciano Fuster, Presidente de ENDESA.

El 10 de julio de 1990, los Presidentes de ENDESA, LA COMPAÑIA SEVILLANA DE ELECTRICIDAD y de ENAGAS, Feliciano Fuster, Fernando de Ybarra y Juan Badosa, respectivamente, firmaron un protocolo de colaboración para el desarrollo de un proyecto de investigación que tiene como objetivo la puesta a punto de sistemas de reducción de la emisión de contaminantes en las centrales termoeléctricas de carbón españolas, mediante la utilización de pequeñas cantidades de gas natural.

La sustitución de pequeños porcentajes de carbón por gas natural en las calderas de algunas centrales termoeléctricas es un método clásico de disminución de emisiones contaminantes, a partir de las nulas emisiones de partículas y SO_2 que provoca la combustión del gas natural, además de menores porcentajes de NO_x y CO_2 . La central de Andorra, en Teruel, utiliza este método desde hace diez años.

El proyecto de investigación que van a desarrollar conjuntamente ENAGAS, SEVILLANA DE ELECTRICIDAD y ENDESA persigue la mejora de esta técnica, en combinación con otros procesos de reducción de emisiones contaminantes en centrales eléctricas. El objetivo principal es reducir a menos de la mitad las emisiones de NO_x y SO_2 , que son causantes de las «lluvias ácidas», utilizando un 15 % de gas natural.

Un proyecto similar ha permitido en EE. UU. utilizar unas reservas de carbón del Estado de Illinois que, por su alto contenido en cenizas, azufre y nitrógeno, no se hubieran podido recuperar comercialmente sin la utilización de gas natural. El proyecto de ENAGAS, SEVILLANA DE ELECTRICIDAD y ENDESA, una vez completado, será una alternativa a otros métodos existentes de reducción de emisiones en centrales de carbón y, por tanto, permitirá una mayor valorización de las reservas de carbón españolas.

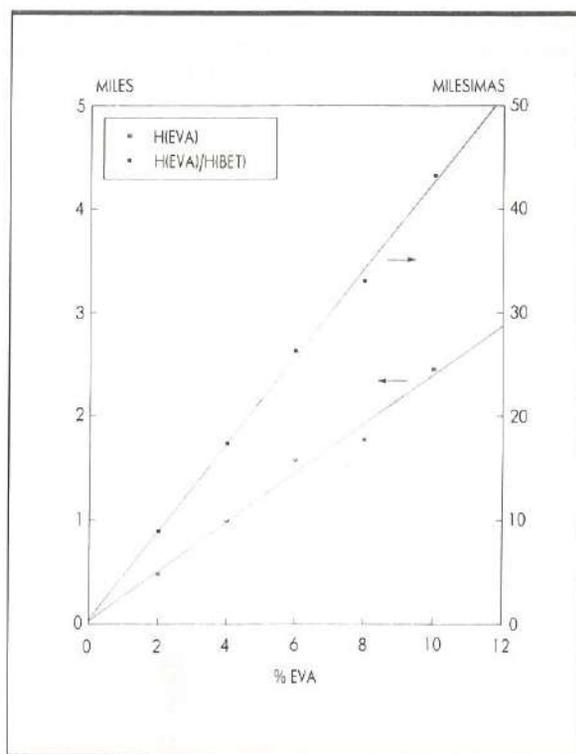


FIGURA 35. Curvas de regresión para un betún EVA (Detector RII).

Los coeficientes de correlación obtenidos para los distintos métodos son diferentes, posiblemente por el solapamiento existente entre los picos correspondientes al betún y al polímero. Se obtiene mejor coeficiente de correlación cuando se utilizan relaciones entre los picos de polímero y betún, y a su vez, dicho coeficiente es mejor si se cuantifica por alturas en lugar de áreas.

En resumen, la cromatografía líquida de exclusión molecular de alta eficacia, puede ser un método rápido y general para determinar el porcentaje de polímero que lleva incorporado un ligante modificado si bien es necesario disponer materialmente del polímero empleado en su modificación para poder establecer la correspondiente recta de calibración.

5. CONCLUSIONES

Del trabajo experimental realizado para identificar betunes modificados con polímeros, pueden establecerse las siguientes conclusiones:

1.º La espectroscopía infrarroja permite identificar rápidamente el tipo de polímero que lleva incorporado un betún modificado por observación de sus bandas características, limitándose su aplicación a aquellos que llevan incorporado poliolefinas (PE, PP, EPDM, etc.), porque las bandas de estos polímeros se solapan con las del betún asfáltico.

Las nuevas técnicas de espectroscopía infrarroja por

transformada de Fourier pueden identificar las poliolefinas, si se dispone del betún de partida utilizado en la fabricación del ligante modificado.

2.º La cromatografía de exclusión molecular de alta eficacia, en las condiciones descritas, permite la identificación de los picos correspondientes al polímero y al betún; pero no es un método adecuado para determinar cualitativamente el tipo de polímero de un betún-polímero; sin embargo, es de utilidad para evaluar la posible degradación del polímero durante el proceso de fabricación, así como para constatar la constancia de la calidad de suministros periódicos de betunes-polímeros.

3.º La espectroscopía infrarroja y la cromatografía de exclusión molecular de alta eficacia son métodos rápidos y de aplicación generalizada para determinar el porcentaje de polímero de un betún modificado, pero es necesario disponer materialmente del polímero que lleva incorporado el ligante, para establecer previamente la correspondiente curva de calibrado.

4.º La aplicación de estas técnicas analíticas para determinar el tipo y contenido de polímero de un ligante modificado es de utilidad para establecer las posibles correlaciones entre la composición del betún-polímero y su posterior comportamiento en obra formando parte de las mezclas bituminosas, así como para resolver los posibles casos de litigio entre la Administración y las contratistas, acerca de la composición de un determinado betún-polímero.

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan su agradecimiento a los señores Romeral, Plaza, Corrochano y Rodríguez por su colaboración en el trabajo experimental.

BIBLIOGRAFIA

- (1) RUBIO, B.; DO PINO, F. (1990). Caracterización en laboratorio de los betunes modificados con polímeros. Ingeniería Civil, núm. 73, 13-21.
- (2) DE BENITO, J. L.; GOMEZ, A.; RUBIO, B. (1990). Estudio de los ligantes modificados con polímeros comercializados en España para su empleo en carreteras. Ingeniería Civil, núm. 74.
- (3) MARECHAL, J. Ch. (1979). Extraction et dosage du polymere SBS dans les bitumes. Bull. Liaison Labo. P. et Ch., núm. 103, 111-118.
- (4) WIERTZ, J.; DEGEIMBRE, R. (1985). Dosage des polymeres SBS et APP dans les bitumes modifiés. 3rd Eurobitumen Symposium. IV-4, 493-499.
- (5) CHOQUET, F.; HUET, J. (1983). Caracterization de la structure des bitumes-PP liee à leur consistence et adhésivité liant-mineral. Symposium Rilem, 179-191.
- (6) JOVANOVIĆ, J. A., and col. (1988). A method for the qualitative and quantitative determination of polymers in bitumen by infrared spectroscopy. Residential Seminar, Dubrovnik (Yugoslavia), Sept. 149-153.
- (7) VANDERKIMPEN, J.; REYNAERT, R. (1989). Les bi-

tumes modifiés dans la construction routière en Belgique. 4th Eurobitumen Symposium, I-4, 43-47.

(8) OSTER, R.; SILLEN, B. (1989). The durability of modified bitumen in the asphalt making process and during one year on the road. 4th Eurobitumen Symposium, I-59, 324-327.

(9) DEGEIMBRE, R.; WIERTZ, J. (1989). Comportement dans le temps des bitumes modifiés par des polymeres. Internat. Abdicht. VII Internat. Kongress (München), 212-222.

(10) MUÑOZ, J. M.; RUBIO, B., y col. Estudio de los fenómenos de envejecimiento de los ligantes bituminosos. Publicación restringida del CEDEX.

(11) CONLEY, R. T. (1979). Espectroscopía infrarroja. Ed. Alhambra.

(12) PRETSCH, E.; CLERC, T.; SEIBL, J.; SIMON, W. (1980). Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos. Ed. Alhambra.

(13) CORBERT, L. W. (1969). Composition of asphalt based on generic fractionation using solvent desasphalting, elution-adsorption chromatography and densimetric characterization. Anal. Chem. 41 (4), 576-579.

(14) JEWELL, D. H., et al. (1971). Div. Petrol. Chem., ACS, 16, 4, p. C13.

(15) LEROY, G. (1989). Analyse des bitumes par chromatographie en couche mince. 4th Eurobitumen Symposium, I-30, 166-170.

(16) BRÛLE, B.; ZUMER, M. (1984). Application de la chromatographie liquid à hautes performances a la détermination rapide de la composition générique des bitumes. Rapp. Rech. Serie Physique et chimie PC-2.

(17) WATERS (1977). Crude oils quantitation of hydrocarbon groups. The liquid chromatography people, H 97.

(18) STOCK, A. F. Review of the application of High-Pressure Liquid Chromatography to Pavements. Transport. Research. Record 1096, 100-105.

(19) DARK, W.; MCGOUGH, R. R. (1978). Use of liquid chromatography in the characterization of asphalts. J. of Chromat. Sci. V. 16, 610-615.

(20) DURIEU, F.; VAILLANT, D. (1985). Extraction des produits polaires présents dans différentes coupes pétrolières et dans des bitumes routiers. Bull. Liaison Labo. P. et Ch. 138, 99-101.

(21) ALTGELT, K. H. (1967). «Fractionation of asphaltenes by Gel Permeation Chromatography». J. Appl. Poly. Sci. 9, 3389-3393.

(22) BRÛLE, B. (1978). Contribution de la chromatographie sur gel perméable (GPC) à la caractérisation qualitative et quantitative des bitumes. Structure colloïdale. Rapp. Rech. LPC, 76.

(23) BRÛLE, B., et col. (1987). Relations composition-structure-proprietes des bitumes routieres. Bull. Liaison Labo. P. et Ch. 148, 69-81.

(24) DONALDSON, G. R., et col. (1988). The use of toluene as a carrier solvent for gel permeation chromatography analyses of asphalt. J. of Liq. Chrom. 11 (3), 744-765.

(25) BYNUM, D.; TRAXLER, R. N. (1970). «Gel permeation chromatography data on asphalts before and after service in pavements». Proc. Assoc. Asphalt. Paving Technologist V. 39, 683-702.

(26) DOHR, G. (1988). Production process of SBS in bitumen. Rilem, Dubrovnik, p. 273-275.

(27) MAUK, H. J., et col. (1989). Internat. Abdicht. VII Internat. Kongress (München), 161-171.

(28) JOVILET, Y.; CHEVRIER, E. (1985). Correlation entre le vieillissement in situ et en laboratoire de liant modifiés anhydres. 3rd Eurobitumen Symposium, IV-20, 584-588.

(29) MARECHAL, J. Ch. (1983). Caracterisation et vieillissement des bitumes modifiés para des polymeres SBS. Symposium Rilem, Beograd, 267-288.

(30) NEUBAUER, O. (1988). Chromatography of SBS in bitumen Symposium Rilem, Dubrovnik, p. 155.

(31) YOST, R. W., et col. (1980). Introducción a la cromatografía líquida práctica. Perkin-Elmer.

Nuevas estaciones de trabajo HP-Apollo. Las deseará por su potencia. Las elegirá por su precio.

Nuevas estaciones de trabajo HP Apollo 9000 serie 400:

Hewlett-Packard presenta su nueva familia de estaciones de trabajo HP Apollo. Una vanguardia tecnológica en potencia. En precio.

La unión de APOLLO con HP hace la fuerza. Una fuerza capaz de procesar desde 12 hasta 26 MIPS. Y todo desde 800.000 Ptas.

Con el nuevo microprocesador Motorola 68040 y el 68030, la línea HP Apollo 9000 serie 400 es totalmente compatible con las anteriores generaciones de estaciones de trabajo HP y Apollo. De esta forma Vd. puede seguir utilizando las más de 3.200 aplicaciones desarrolladas para las mismas.

Pero eso no es todo, ahora Vd. puede duplicar o triplicar la potencia de sus estaciones de trabajo HP con sólo reemplazar una placa. O aumentar la potencia de su red con las estaciones de trabajo de la nueva serie 400. Y a un precio increíble.

La serie 400 le ofrece una tecnología innovadora, con los nuevos gráficos VRX y las funciones avanzadas del entorno de trabajo HP Visual User Environment (HP VUE). Los sistemas gráficos VRX mejoran en velocidad y realismo los diseños, llegando a alcanzar prestaciones de hasta más de 1.000.000 de vectores en 3D por segundo.

Por eso, sea cual sea el futuro, Hewlett-Packard se lo pone en presente. Es el momento de invertir. En diseño. En potencia. En precio.

Para recibir más información, llame al:



900 123 123

Servicio de Información Hewlett-Packard.

O, si lo prefiere, rellene este cupón y envíelo a:

Hewlett-Packard Española, S. A.
Carretera de La Coruña, Km . 16,500
28230 Las Rozas (MADRID)

Envíeme información detallada sobre las nuevas estaciones de trabajo HP Apollo 9000 serie 400.

Nombre

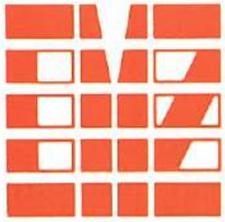
Empresa

Dirección

C.P. Ciudad

Teléfono

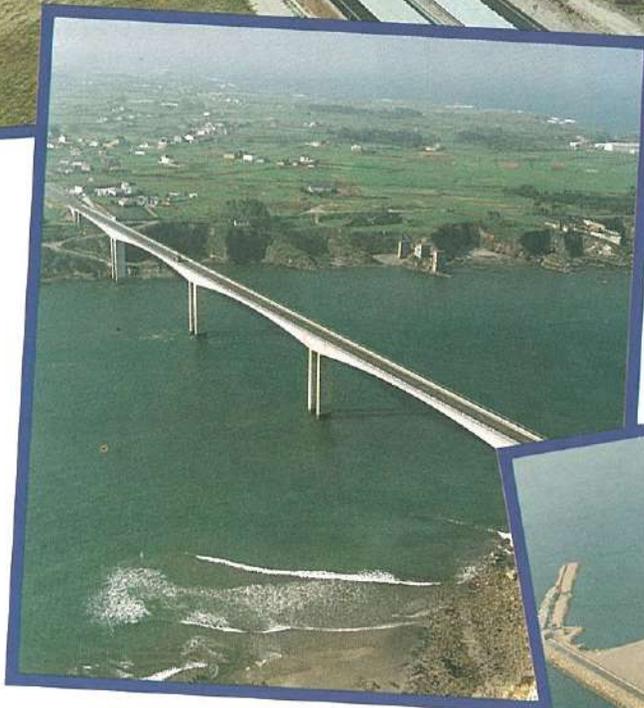
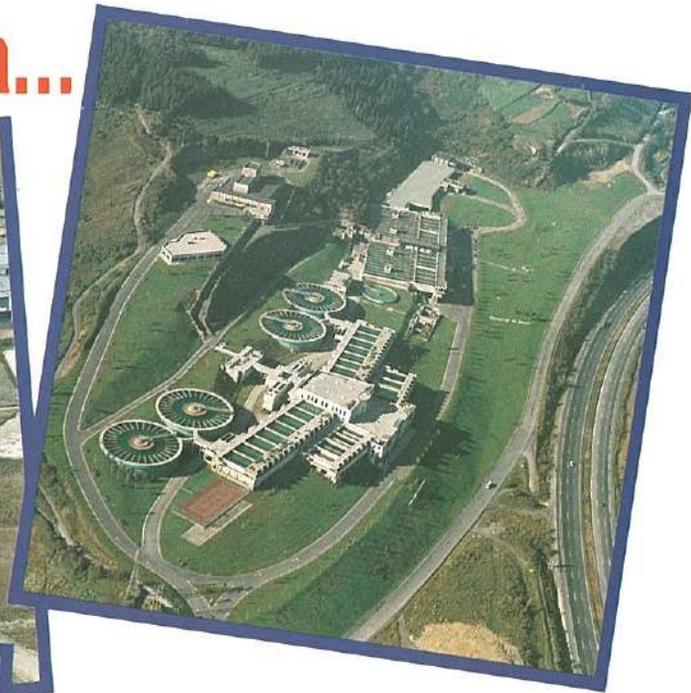
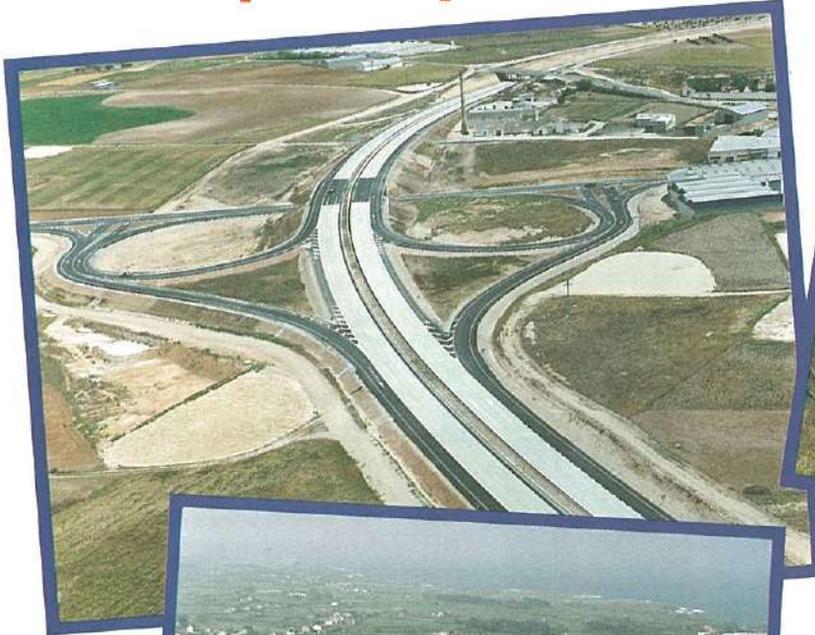
 **HEWLETT
PACKARD**



CUBIERTAS

Y MZOV, S.A. CIA. GRAL. DE CONSTRUCCIONES

Cualquier tipo de obra...



En cualquier lugar
del mundo.

