



ASOCIACIÓN TÉCNICA DE EMULSIONES BITUMINOSAS

INFORME DE RESULTADOS
ROUND ROBIN SOBRE LA RECUPERACIÓN
DE LIGANTE RESIDUAL DE LAS
EMULSIONES CATIONICAS POR
EVAPORACIÓN Y ESTABILIZACIÓN
UNE-EN 13074-1 y 2



ASOCIACIÓN TÉCNICA DE EMULSIONES BITUMINOSAS

ÍNDICE

	Pág
1.- Objetivo.....	4
2.- Fundamentos de los métodos.....	4
3.- Equipos/material necesario.....	4
4.- Procedimiento de ensayo.....	5
4.1. Emulsiones a ensayar.....	5
4.2. Cantidad de emulsión a emplear.....	5
4.3. Proceso de evaporación.....	6
4.3.1. Recuperación del ligante residual.....	7
4.3.2. Homogeneización del ligante y preparación de muestras para ensayos posteriores.....	8
4.4. Proceso de estabilización después de evaporación.....	8
4.4.1 Recuperación del ligante residual.....	8
4.4.2. Homogeneización del ligante y preparación de muestras para ensayos posteriores.....	8
5.- Cronología.....	9
6.- Análisis de resultados. Sistemática.....	10
7.- Métodos de análisis estadístico utilizados.....	11
7.1. Estadísticos h y k de Mandel.....	11
7.2. Ensayo de Cochran.....	11
7.3. Ensayo de Grubbs.....	12
7.4. Evaluación del rendimiento/desempeño Z-SCORE.....	13
8.- Presentación de resultados.....	13
8.1. Emulsión C60BP4 MIC.....	14
8.1.1. Tabla de resultados enviados por los distintos laboratorios.....	14
8.1.2. Tabla de valores medios y dispersión.....	16
8.1.3. Estudio de la consistencia: estadísticos h y k de Mandel.....	17
8.1.4. Cálculo de los datos generales del estudio.....	19
8.1.5. Valores de Z-SCORE de los distintos laboratorios en cada ensayo....	20



ASOCIACIÓN TÉCNICA DE EMULSIONES BITUMINOSAS

8.2. Emulsión C67BF3 MBA.....	21
8.2.1. Tabla de resultados enviados por los distintos laboratorios.....	21
8.2.2. Tabla de valores medios y dispersión.....	24
8.2.3. Estudio de la consistencia: estadísticos h y k de Mandel.....	26
8.2.4. Cálculo de los datos generales del estudio.....	28
8.2.5. Valores de Z-SCORE de los distintos laboratorios en cada ensayo.....	29
9.- Conclusiones.....	30
ANEXOS.....	31
ANEXO I.- Emulsión C60BP4 MIC: resultados de los tests de Cochran y Grubbs.....	32
ANEXO II.- Emulsión C60BP4 MIC: Valores de h y k de Mandel.....	33
ANEXO III.- Emulsión C67BF3 MBA: resultados de los tests de Cochran y Grubbs.....	34
ANEXO IV.- Emulsión C67BF3 MBA: Valores de h y k de Mandel.....	35
ANEXO V.- Emulsión C60BP4 MIC: Gráficos de resultados.....	36
ANEXO V.- Emulsión C67BF3MBA: Gráficos de resultados.....	39



ASOCIACIÓN TÉCNICA DE EMULSIONES BITUMINOSAS

1.- OBJETIVO

Revisión del procedimiento de los métodos de recuperación y estabilización de los ligantes residuales de las emulsiones bituminosas, descritos en las normas UNE EN 13074-1 y 13074-2. Ambas normas se han revisado en 2019 y este nuevo RRT pretende analizar si los cambios que se han introducido en la revisión de las normas suponen una mejora en la reproducibilidad de los resultados de consistencia de los ligantes residuales de las emulsiones bituminosas.

Sobre los ligantes residuales obtenidos se realizarán los métodos de caracterización mediante penetración y punto de reblandecimiento según las normas UNE EN 1426 y UNE EN 1427 respectivamente.

2.- FUNDAMENTO DE LOS MÉTODOS

Ligante recuperado por evaporación:

Producto resultante de someter una emulsión bituminosa en película fina a unas condiciones especificadas de 24h a temperatura ambiente seguidas de 24h a 50°C.

Ligante recuperado por estabilización:

Producto resultante de someter una emulsión bituminosa en película fina a las condiciones especificadas para el ligante recuperado por evaporación continuando con un tratamiento a 85°C durante 24 horas.

3.- EQUIPOS/MATERIAL NECESARIO

- Espátulas y recipientes metálicos.
- **Placas/bandejas metálicas planas:** con altura máxima de 20mm y superficie mínima de 0,04 m². Sin deformaciones de más de 1mm. Se recomienda que tengan un espesor mínimo de 2 mm para asegurar su rigidez. El nº de placas/bandejas a emplear se adaptará en función del tipo de emulsión y de la cantidad de muestra necesaria para los ensayos a realizar.
- **Estufa ventilada:** capaz de mantener una temperatura de 50±2°C y 85±2°C
- **Estufa para acondicionamiento de muestras:** capaz de mantener una temperatura de 130±15°C o 165±15°C según se trate de emulsiones convencionales o modificadas, respectivamente.
- **Balanza:** con una precisión de ± 1 g.



ASOCIACIÓN TÉCNICA DE EMULSIONES BITUMINOSAS

4.- PROCEDIMIENTO DE ENSAYO

4.1. Emulsiones a ensayar

En este estudio se ha planteado para dos tipos diferentes de emulsiones catiónicas (una sin y otra con fluidificantes). Las muestras de emulsión seleccionadas son una C60BP4 (a suministrar por REPSOL) y una C67BF3 (a suministrar por CEPSA). Ambas procedentes de fabricaciones industriales de las que se tomaran muestras suficientes para el reparto entre todos los laboratorios participantes.

4.2. Cantidad de muestra de emulsión a emplear

Se calculará la cantidad de muestra a adicionar en cada una de las bandejas de manera que la cantidad de ligante residual sea de $1,00 \pm 0,05 \text{ kg/m}^2$.

Para determinar la cantidad de emulsión a adicionar en cada bandeja se debe proceder a:

- medir la superficie de la bandeja
- analizar el ligante de la emulsión bien mediante la determinación del contenido de agua según la norma UNE EN 1428 o bien mediante destilación según la norma UNE EN 1431 o por termobalanza

Dada la cantidad de ligante de cada una de las emulsiones a ensayar (superior al 58%), el cálculo de la emulsión a emplear en cada bandeja se determina mediante la siguiente fórmula:

$$M = 1,0 \times \frac{A}{B/100}$$

Donde:

M: Masa de emulsión expresada en kg

A: Área de la bandeja expresada en m^2

B: Contenido de ligante expresado en %

Se prepararán el número de bandejas preciso para obtener la cantidad de ligante residual necesario para los ensayos de caracterización a realizar posteriormente.



4.3. Proceso de evaporación

Una vez adicionado a cada una de las bandejas la cantidad de emulsión precisa, calculada según el apartado 4.1, se mantendrán en una superficie lisa y nivelada durante 24 ± 1 h a $23 \pm 5^\circ\text{C}$. Se procurará que el ambiente se encuentre exento de polvo y suciedad que pueda interferir en las muestras.

Transcurrido este periodo se procede a introducir las bandejas en una estufa durante 24 ± 1 h a una temperatura de $50 \pm 2^\circ\text{C}$.

Para asegurar una adecuada reproducibilidad del proceso es importante tener en cuenta una serie de consideraciones:

- Antes de la introducción de las bandejas en la estufa es fundamental asegurar que la temperatura corresponde a la del ensayo y que sea uniforme en todas las posiciones. Para ello se comprobará con una sonda la temperatura en todas las posiciones donde se coloquen las bandejas. Se anotará esta temperatura en el check list.
- Se evitará el ensayo de muestras de diferentes composiciones con el objetivo de eliminar contaminaciones durante el ensayo.
- La distribución de las placas/bandejas en la estufa debe garantizar que la circulación del aire no se vea interrumpida entre las mismas. Se recomienda dejar el menos 3 cm entre cada bandeja de emulsión de la misma naturaleza. La distancia entre la bandeja y la pared de la estufa a cada lado también será de 3 cm y de 7 cm entre la parte superior de la estufa y la primera de las bandejas así como entre la parte inferior y la última de las bandejas colocadas en la estufa.

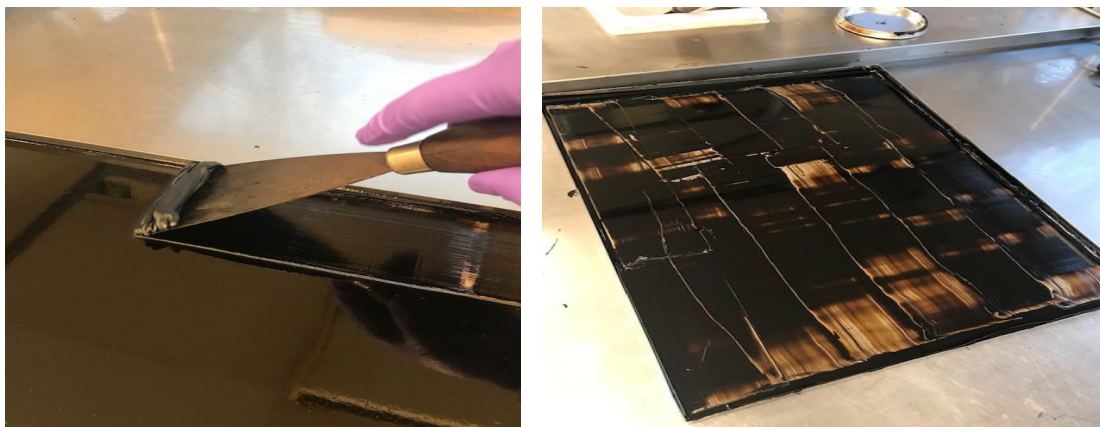


Terminado el acondicionamiento de las bandejas en la estufa, se sacan de la misma y, una vez frías, se procederá a su pesada para determinar la pérdida de masa producida. El resultado se aproximará a 0,1 g.

4.3.1. Recuperación del ligante residual

Se extraerá el ligante residual utilizando una espátula u otra herramienta, pero sin aplicar calor.

El ligante residual extraído se introducirá en un recipiente adecuado. La muestra no será almacenada más de una semana y a una temperatura no superior a 28°C. Se indicará en el "check list" la fecha de la recuperación del ligante y la fecha de la realización de los ensayos de caracterización.





ASOCIACIÓN TÉCNICA DE EMULSIONES BITUMINOSAS

4.3.2. Homogeneización del ligante y preparación de muestras para ensayos posteriores

El calentamiento y homogeneización de las muestras se realizará en estufa en las siguientes condiciones:

- Para las muestras no modificadas se calentará a $130 \pm 15^{\circ}\text{C}$.
- Para las muestras con ligantes modificados con polímero o modificadas con látex, la temperatura será de $165 \pm 15^{\circ}\text{C}$.

Si durante la homogeneización se detectara la formación de espuma, se pueden emplear varillas.

El tiempo máximo de calentamiento será de 30 minutos.

Una vez preparada la muestra se procederá a rellenar los diferentes moldes o utensilios de ensayo específicos según lo descrito en las normas de ensayo de penetración y punto de reblandecimiento.

4.4. Proceso de estabilización después del de evaporación

Finalizado el acondicionamiento de las bandejas a 50°C se subirá la temperatura a 85°C durante 24 horas. El tiempo necesario para subir la temperatura de la estufa no será mayor de 1 hora.

Terminado el acondicionamiento de las bandejas en la estufa se sacan de la misma y, una vez frías, se procederá a su pesada para determinar la pérdida de masa producida. El resultado se aproximará a 0,1 g.

4.4.1. Recuperación del ligante residual

Se extraerá el ligante residual utilizando una espátula u otra herramienta, pero sin aplicar calor.

El ligante extraído se introducirá en un recipiente adecuado. La muestra no será almacenada más de una semana y a una temperatura no superior a 28°C . Se indicará en el "check list" la fecha de la recuperación del ligante y la fecha de la realización de los ensayos de caracterización.

4.4.2. Homogeneización del ligante y preparación de muestras para ensayos posteriores

El calentamiento y homogeneización de las muestras se realizará en estufa en las siguientes condiciones:

- Para las muestras no modificadas se calentará a $130 \pm 15^{\circ}\text{C}$.
- Para las muestras con ligantes modificados con polímero o modificadas con látex, la temperatura será de $165 \pm 15^{\circ}\text{C}$.

Si durante la homogeneización se detectara la formación de espuma, se pueden emplear varillas.



ASOCIACIÓN TÉCNICA DE EMULSIONES BITUMINOSAS

El tiempo máximo de calentamiento será de 30 minutos.

Una vez preparada la muestra se procederá a rellenar los diferentes moldes o utensilios de ensayo específicos según lo descrito en las normas de ensayo de penetración y punto de reblandecimiento.

5.- CRONOLOGÍA

En el RRT han participado diez laboratorios a los que se envió el protocolo a seguir para el ensayo de las dos emulsiones.

La gerencia de ATEB envió un listado con las direcciones facilitadas por los participantes para el envío de las emulsiones, que han sido suministradas por las empresas Cepsa y Repsol.

Se estableció el siguiente calendario:

- Envío de muestras del 5 al 9 de octubre
- Recepción de muestras del 12 al 16 de octubre
- Realización de los ensayos establecidos del 19 al 30 de octubre
- Envío de resultados con fecha límite 13 de noviembre
- Fase de tratamiento de datos y análisis de resultados en diciembre

La presentación de resultados se realizó en la reunión del GT1 del 20 de enero de 2021 y, posteriormente en el Comité Técnico de ATEB.



ASOCIACIÓN TÉCNICA DE EMULSIONES BITUMINOSAS

6.- ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS. SISTEMÁTICA.

Para evaluar los resultados del ejercicio de intercomparación se ha seguido la metodología de la Norma UNE 82009-2 que es equivalente a la Norma Internacional ISO 3725-2.

UNE EN 82009-2: 1999: Exactitud (veracidad y precisión) de resultados y métodos de medición. Parte 2: Método básico para la determinación de la repetibilidad y la reproducibilidad de un método de medición normalizado.

Esta Norma, proporciona una descripción práctica detallada del método básico establecido para estimar la precisión de métodos de medición, y se aplica a métodos experimentales que proporcionan resultados simples dentro de una gama continua de valores.

Este modelo estadístico se utiliza para la interpretación y análisis de los resultados del ensayo, cuya distribución es aproximadamente **normal**.

Los datos utilizados para estimar la precisión del método se pueden utilizar también para estimar la “veracidad”, si bien esta práctica se aborda en la Norma UNE 82009-4.

Se entiende por:

- Veracidad: grado de concordancia existente entre el valor medio obtenido de una gran serie de resultados y un valor aceptado como referencia.
- Precisión: grado de coincidencia existente entre los resultados independientes de un ensayo, obtenidos en condiciones estipuladas.

Los pasos seguidos en el estudio han sido los siguientes:

1. Análisis crítico de los datos con la finalidad de identificar y tratar los valores aberrantes, u otras irregularidades.
2. Examen de la consistencia e incompatibilidad de los resultados:
 - Técnica gráfica de consistencia: cálculo de los estadísticos denominados h y k de Mandel.
 - Detección de resultados numéricos aberrantes: Ensayo de Cochran y ensayo de Grubbs.
3. Cálculo de los datos generales o robustos del estudio:
 - a. s_r^2 valor medio: m
 - b. s_L^2 varianza de repetibilidad (intra-laboratorio):
 - c. $s_R^2 = s_r^2 + s_L^2$ varianza inter-laboratorios:
 - d. varianza de reproducibilidad:
4. Cálculo de Z-SCORE para todos los laboratorios.



ASOCIACIÓN TÉCNICA DE EMULSIONES BITUMINOSAS

7.- MÉTODOS DE ANÁLISIS ESTADÍSTICO UTILIZADOS

7.1. Estadísticos h y k de Mandel

El valor de h evalúa la consistencia inter-laboratorios. Se calcula el valor de h para cada laboratorio y se representan frente al número asignado a cada laboratorio.

El parámetro k evalúa la consistencia intra-laboratorio. Se representan los valores de k frente al número de laboratorio.

El examen de los gráficos de h y k revela qué laboratorios presentan resultados marcadamente diferentes del resto de laboratorios que participan en el estudio.

Pueden aparecer diversos tipos de gráficos de h. Lo normal es que todos los laboratorios presenten valores tanto positivos como negativos en los diferentes ensayos realizados, o bien el número de laboratorios con valores de h positivos es aproximadamente igual al de laboratorios con valores de h negativos, para el mismo ensayo.

Por otro lado, si los valores de h de un determinado laboratorio son de signo contrario al del resto de laboratorios, debería investigarse la causa. Lo mismo si un laboratorio presenta un valor de h extremo para un determinado ensayo.

En las gráficas de h se representan también los valores máximos y mínimos de este indicador para los niveles de significación del 5% y el 1%.

En cuanto a los gráficos del valor k, si un laboratorio presenta un valor muy grande, significa que posee una repetibilidad peor que el resto de laboratorios. En los gráficos se incluyen los valores máximos de k para los mismos niveles de significación: el 5% y el 1%.

7.2. Ensayo de Cochran:

Este ensayo sirve para verificar que sólo existen pequeñas diferencias entre las varianzas inter-laboratorios. Es decir, que todos tienen la misma precisión.

Se calculan las desviaciones típicas del ensayo para cada laboratorio, siempre a partir del mismo número de réplicas en la obtención de los resultados.

Se obtiene el valor del estadístico C de Cochran a partir de la desviación típica del mayor valor dentro del conjunto.

- Si el valor del estadístico C es menor o igual que el valor crítico de C a un nivel de significación del 5%, el elemento verificado se toma como correcto (presenta la misma repetibilidad que el resto de laboratorios).
- Si el valor del estadístico C es mayor que el valor crítico a un nivel de significación del 5%, pero inferior al valor crítico al 1%, el elemento verificado es anómalo, indicándose por medio de un asterisco sencillo (la repetibilidad es inferior a la de los demás laboratorios).



ASOCIACIÓN TÉCNICA DE EMULSIONES BITUMINOSAS

- Si el valor del estadístico C es mayor que el valor crítico al nivel de significación del 1%, el elemento se denomina estadísticamente incompatible y se indica por medio de un doble asterisco (la repetibilidad no es en absoluto comparable a la del resto de laboratorios).

Si el mayor valor de desviación típica resulta ser aberrante, ese valor debería omitirse y repetir el ensayo de Cochran para los valores que permanecen. Pero en general no debe aplicarse numerosas veces de forma repetida.

Este criterio se aplica únicamente cuando todas las desviaciones típicas derivan del mismo número de resultados de ensayo, n, bajo condiciones de repetibilidad. En la práctica esto puede no ser así debido a datos descartados o por otras razones de tipo experimental. Si no hay grandes diferencias se suele tomar n como el número de resultados de ensayo que haya proporcionado el mayor número de laboratorios.

Este test es unilateral, es decir, se aplica únicamente al valor más elevado de desviación típica, ya que un valor muy bajo indica que ese laboratorio tiene una mayor repetibilidad, circunstancia que en ningún caso supone un problema práctico.

7.3 Ensayo de Grubbs

Este ensayo se aplica a los valores medios de la observación obtenidos por cada laboratorio. Se utiliza para determinar si la observación más alejada (por defecto o por exceso) es incompatible con el resto.

Se ordenan todos los datos de valores medios en orden creciente. A continuación, se mira cuál es el valor extremo más alejado de su valor más próximo. Se calcula el estadístico G y

- Si el valor del estadístico G es menor o igual que el valor crítico de G a un nivel de significación del 5%, el elemento verificado se toma como correcto.
- Si el valor del estadístico G es mayor que el valor crítico a un nivel de significación del 5%, pero inferior al valor crítico al 1%, el elemento verificado es anómalo, indicándose por medio de un asterisco sencillo. En este caso el dato no se descarta.
- Si el valor del estadístico G es mayor que el valor crítico al nivel de significación del 1%, el elemento se denomina estadísticamente incompatible y se indica por medio de un doble asterisco. El dato debe descartarse y volver a calcular la media general y las varianzas.

NOTA: las ecuaciones utilizadas para el cálculo de cada parámetro estadístico, así como las tablas de valores críticos son las que se describen y recogen en la Norma UNE 82009-2.



ASOCIACIÓN TÉCNICA DE EMULSIONES BITUMINOSAS

7.4 Evaluación del rendimiento/desempeño Z-SCORE

Una vez aplicados todos los métodos anteriores, se evalúa el Z-Score para cada laboratorio participante en cada ensayo.

Este parámetro no está incluido en la Norma UNE 82009-2.

Se describe en las Normas ISO 13528:2015 e ISO 17043:2010.

Sirve para medir cuánto se desvían los resultados individuales de cada laboratorio con respecto a la media general.

$$Z = \frac{X_i - \bar{X}}{\sigma}$$

Donde:

X_i es el valor medio obtenido por el laboratorio participante

\bar{X} es la media robusta obtenida en el ejercicio

σ es el valor de la desviación estándar obtenida en el ejercicio

El valor de Z-Score se evalúa de la siguiente manera:

$|Z| \leq 2$: Satisfactorio

$2 < |Z| \leq 3$: Cuestionable

$|Z| > 3$: Insatisfactorio

8.- PRESENTACIÓN DE LOS RESULTADOS

Para cada una de las emulsiones del estudio se presentan los resultados de la siguiente manera:

- 1) Tabla de resultados enviados por cada uno de los laboratorios participantes. Comentarios sobre el análisis crítico de dichos resultados.
- 2) Tablas de valores medios y desviación estándar (dispersión) de todos los laboratorios, en las que se indican los datos aberrantes y anómalos resultantes de aplicar los métodos estadísticos de Cochran y Grubbs, descritos anteriormente.
- 3) Resumen de los resultados obtenidos en el estudio de la consistencia con los estadísticos h y k de Mandel. Los valores calculados se muestran en los Anexos II y IV.
- 4) Tabla de datos generales del estudio: valores medios, repetibilidad y reproducibilidad de cada propiedad o ensayo, obtenidos con todos los resultados válidos.
- 5) Tabla de Z-Score para cada laboratorio en cada uno de los ensayos, calculados con las medias y desviaciones estándar robustas de la Tabla del apartado 4.



ASOCIACIÓN TÉCNICA DE EMULSIONES BITUMINOSAS

8.1. EMULSIÓN C60BP4 MIC

8.1.1. Tabla de resultados enviados por los distintos laboratorios

Las unidades utilizadas para cada resultado son:

Penetración: x0,1mm

Punto de reblandecimiento: °C

Residuo: % (m/m)

En el análisis crítico de los datos, se decide descartar los resultados de penetración reportados por el laboratorio número 7, tanto en el residuo de evaporación como en el de estabilización. Se hace por razones objetivas ya que el propio laboratorio informa de que tiene dudas sobre el instrumento con el que obtuvo los datos.

Por otro lado, hay algunos laboratorios que han reportado más datos de los solicitados, en la mayor parte de los casos porque las bandejas disponibles eran de menor tamaño y se tuvieron que utilizar más bandejas para obtener la cantidad de muestra necesaria para los ensayos.

La norma UNE 82009-2 establece que el método básico utiliza el mismo número de resultados en cada uno de los laboratorios, para que el experimento sea uniformemente ponderado, aunque se aceptan algunas aproximaciones.

Por esta razón, en los casos en los que había más resultados, se ha reducido el número de valores, respetando el valor medio, y comprobando que esta reducción no afecta significativamente a los resultados de los test estadísticos posteriores.



ASOCIACIÓN TÉCNICA DE EMULSIONES BITUMINOSAS

TABLA DE DATOS ORIGINALES						
Laboratorio	RESIDUO DE EVAPORACIÓN			RESIDUO DE ESTABILIZACIÓN		
	Penetración	Punto	% Residuo	Penetración	Punto	% Residuo
1	60,3	55,6	63,24	46,5	64,0	62,92
	60,1	55,8	63,08	46,1	64,1	62,96
	60,5			46,7		
2	59	56,5	63,22	40	61,4	63,13
	59	56,4	63,22	40	62,3	63,13
	60			42		
3	47		63,4	39		63,3
	48		63,4	40		63,3
	49			40		
4	56	54,6	63,5	37	62,4	63,5
	54	54,7	63,5	43	62,1	63,5
	57		63,4	44		63,3
5	61	55,5	63,47	41	61,4	63,32
	60	54,8	63,50	42	61,8	63,44
6	60	64,5	63,2	46	61,9	63,2
	60	65,4	63,3	45	61,8	63,1
	59	65,0	63,2	46	61,9	63,1
7	45,3	56,4	63,29	32	63,5	63,29
	45,0	57,2	63,32	32	63,7	63,24
	45,0	56,9	63,29	32	63,4	63,35
8	58	57,2	63,4	48	61,1	62,5
	60	58,2	63,5	49	61,7	62,6
	59	57,9	63,5	51	60,9	62,8
9	57	59,6	63,4	43	63,8	62,5
	58	59,6	63,2	43	63,6	61,0
	58			44		
10	59	55,0	63,22	41	61,7	63,14
	59	55,0	63,30	41	62,0	63,17
	59		63,32	42		63,18



ASOCIACIÓN TÉCNICA DE EMULSIONES BITUMINOSAS

8.1.2. Tablas de valores medios y dispersión

Para no perder información en la precisión de los datos debida a redondeos, se reportan los valores medios con una cifra significativa más que las de los datos utilizados para el cálculo, siguiendo la recomendación de la Norma UNE 82009-2.

En esta Tabla, se señalan los valores incompatibles y anómalos según el criterio descrito anteriormente después de aplicar los tests de Cochran y Grubbs. Los datos de estos cálculos se muestran en el Anexo I.

TABLA DE VALORES MEDIOS						
Laboratorio	RESIDUO DE EVAPORACIÓN			RESIDUO DE ESTABILIZACIÓN		
	Penetración	Punto	% Residuo	Penetración	Punto	% Residuo
1	60,3	55,70	63,160	46,4	64,05	62,940
2	59,3	56,45	63,220	40,7	61,85	63,130
3	48,0**	-	63,400	39,7	-	63,300
4	55,7	54,65	63,467	41,3	62,25	63,433
5	60,5	55,15	63,485	41,5	61,60	63,380
6	59,7	64,97*	63,233	45,7	61,87	63,133
7	45,1**	56,82	63,300	32,0**	63,53	63,293
8	59,0	57,77	63,467	49,3	61,23	62,633
9	57,7	59,60	63,300	43,3	63,70	61,750*
10	59,0	55,00	63,280	41,3	61,85	63,163

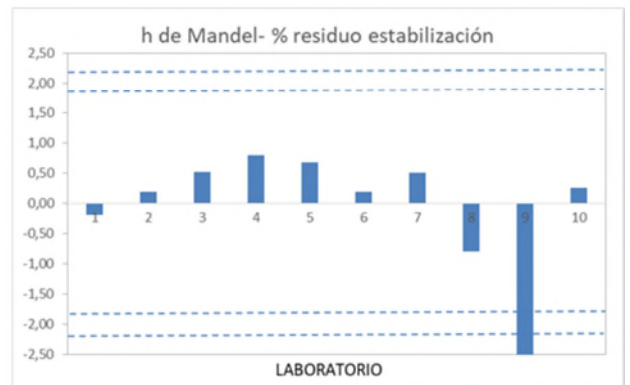
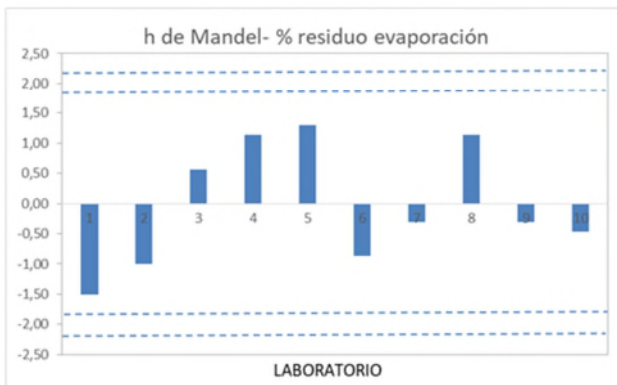
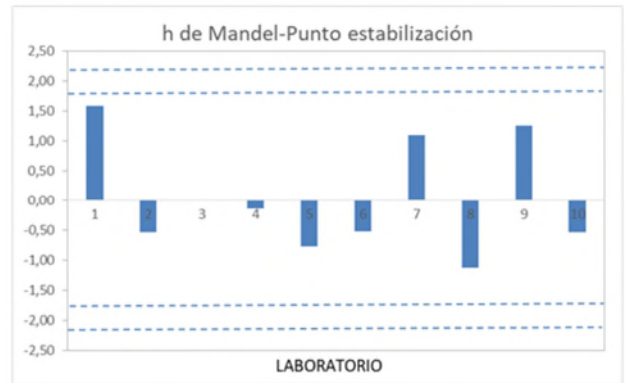
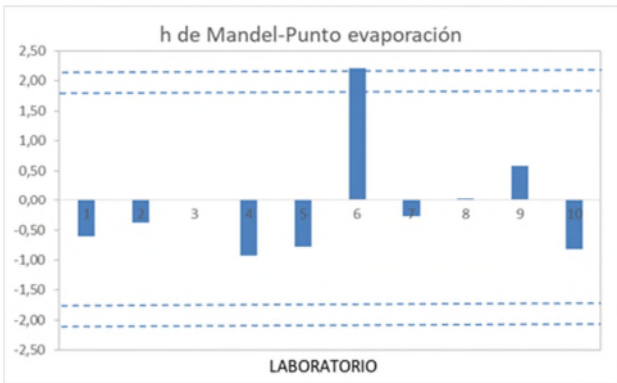
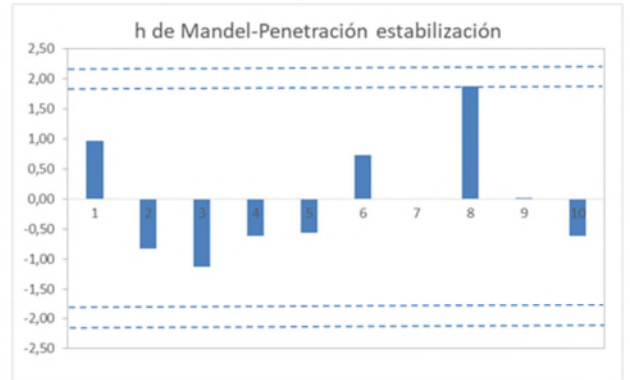
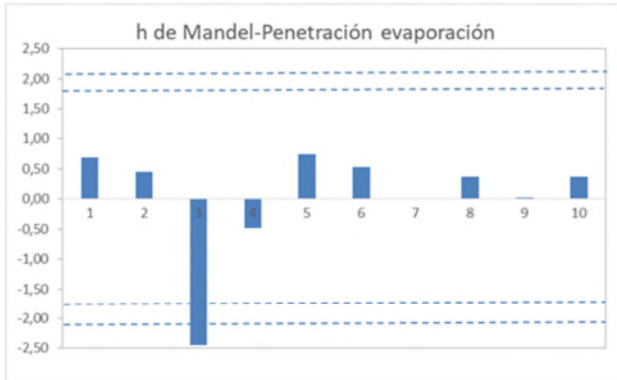
** Valores incompatibles o aberrantes: descartados

* Valores anómalos: se conservan

TABLA DE DISPERSIÓN-DESVIACIÓN ESTÁNDAR						
Laboratorio	RESIDUO DE EVAPORACIÓN			RESIDUO DE ESTABILIZACIÓN		
	Penetración	Punto	% Residuo	Penetración	Punto	% Residuo
1	0,20	0,14	0,113	0,31	0,07	0,028
2	0,58	0,07	0,001	1,15	0,64	0,000
3	1,00	-	0,000	0,58	-	0,000
4	1,53	0,07	0,058	3,79	0,21	0,115
5	0,71	0,49	0,021	0,71	0,28	0,085
6	0,58	0,45	0,058	0,58	0,06	0,058
7	-	0,38	0,017	-	0,15	0,055
8	1,00	0,51	0,058	1,53	0,42	0,153
9	0,58	0,00	0,141	0,58	0,14	1,061
10	0,00	0,00	0,053	0,58	0,21	0,021

8.1.3. Estudio de la consistencia: estadísticos h y k de Mandel

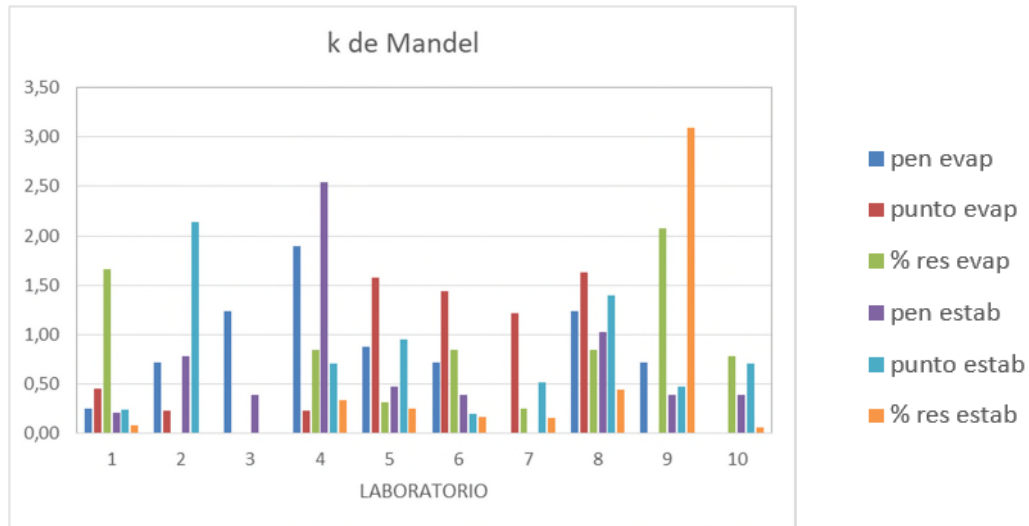
En estos gráficos se han representado los valores de h de Mandel calculados, separados por ensayo, en los que las líneas discontinuas representan los valores críticos a los dos niveles de significación: 1% y 5%. Los datos numéricos se muestran en las Tablas del Anexo II.



ASOCIACIÓN TÉCNICA DE EMULSIONES BITUMINOSAS

En el siguiente gráfico se representan todos los valores de k de Mandel calculados para todos los ensayos y todos los laboratorios. No se han incluido las líneas de los valores críticos porque difieren de un ensayo a otro según el número de laboratorios que han participado en cada ensayo.

Los valores numéricos de k y los valores críticos se resumen en las Tablas del Anexo II.



En la siguiente Tabla se muestran de manera resumida las conclusiones del estudio de consistencia con los resultados de los valores de h y k de Mandel. Se ha considerado un nivel de significación del 5%.

RESIDUO	ENSAYO	Estadístico h (valor alejado de la media)	Estadístico k (menor repetibilidad)
EVAPORACIÓN	Penetración	Laboratorio 3	Laboratorio 4
	Punto	Laboratorio 6	
	% Residuo		Laboratorio 9
ESTABILIZACIÓN	Penetración		Laboratorio 4
	Punto		Laboratorio 2
	% Residuo	Laboratorio 9	Laboratorio 9



ASOCIACIÓN TÉCNICA DE EMULSIONES BITUMINOSAS

8.1.4. Cálculo de los datos generales del estudio

DATOS GENERALES						
Parámetro	RESIDUO DE EVAPORACIÓN			RESIDUO DE ESTABILIZACIÓN		
	Penetración	Punto	% Residuo	Penetración	Punto	% Residuo
<i>m</i>	58,82	57,70	63,33	43,32	62,40	63,04
s_r^2	0,75	0,32	0,20	2,43	0,33	0,28
s_L^2	2,19	11,99	0,07	12,17	0,94	0,11
$s_R^2 = s_r^2 + s_L^2$	2,94	12,32	0,27	14,61	1,27	0,39

Donde:

m: valor medio

s_r^2 : varianza de repetibilidad (intra-laboratorio)

s_L^2 : varianza inter-laboratorios

$s_R^2 = s_r^2 + s_L^2$: varianza de reproducibilidad

Como se puede apreciar, en general la repetibilidad es bastante buena, dados los bajos valores de s_r^2 calculados en todos los ensayos.

De forma objetiva, la reproducibilidad es mayor (menor varianza inter-laboratorios) en el ensayo del % de residuo, tanto de evaporación como de estabilización. Esto parece indicar que en todos los laboratorios la eficacia de la evaporación ha sido similar.

Sin embargo, en los ensayos de penetración y punto de reblandecimiento la dispersión es mayor. Esto puede deberse a otros factores relacionados con la realización de los distintos ensayos, como puede ser la calibración de los instrumentos, el control de la temperatura, la experiencia del analista, etc...

Por ejemplo, se observa que, en el ensayo de penetración del residuo de estabilización, el Laboratorio 4 tiene una dispersión grande de resultados (ver tabla de datos de desviación estándar). Debería analizar esos resultados y ver si los valores reportados cumplen los requisitos de la UNE-EN 1426 en cuanto a repetibilidad. Este ensayo es el que tiene un valor más alto de varianza intra-laboratorios, posiblemente influido por este dato.

El otro ensayo que presenta un valor de varianza intra-laboratorios bajo, pero sin embargo un valor de varianza inter-laboratorios alto, es el punto de reblandecimiento del residuo de evaporación. En este caso puede deberse a que se ha incluido el resultado del Laboratorio 6, que es anómalo pero no incompatible o aberrante. Esto hace que la anchura de la distribución de resultados sea mayor y por tanto se obtiene una varianza superior.

En la siguiente Tabla se muestran los valores de RSD (desviación estándar relativa) de cada uno de los resultados.



ASOCIACIÓN TÉCNICA DE EMULSIONES BITUMINOSAS

	RESIDUO DE EVAPORACIÓN			RESIDUO DE ESTABILIZACIÓN		
	Penetración	Punto	% Residuo	Penetración	Punto	% Residuo
s	1,7	3,51	0,520	3,8	1,13	0,620
m	58,8	57,70	63,330	43,3	62,40	63,040
RSD, %	2,91	6,08	0,82	8,82	1,81	0,98

La RSD se calcula de la siguiente manera:

$$RSD = \frac{s}{m} \times 100$$

Donde

m: media general del estudio

s: desviación estándar (reproducibilidad)

Evalúa cómo de importante es la dispersión de los resultados con relación al valor medido. Un mismo valor de desviación estándar proporciona una RSD tanto más pequeña cuanto mayor es el valor medido.

Se suele considerar que la precisión de un método es aceptable si el valor de RSD es inferior al 10%.

En el caso de esta emulsión se puede apreciar que todos los valores cumplen este requisito, por lo que se puede considerar que el método está bien descrito y produce resultados comparables en los distintos laboratorios.

8.1.5. Valores de Z-SCORE de los distintos laboratorios en cada ensayo

Una vez obtenidos los datos generales del estudio, se calcula el valor de Z-SCORE para todas las medias individuales, con el siguiente resultado:

Laboratorio	RESIDUO DE EVAPORACIÓN			RESIDUO DE ESTABILIZACIÓN		
	Penetración	Punto	% Residuo	Penetración	Punto	% Residuo
1	0,9	0,54	0,34	0,8	1,46	0,16
2	0,3	0,34	0,22	0,7	0,49	0,15
3	6,3		0,13	1,0		0,42
4	1,8	0,82	0,25	0,5	0,14	0,63
5	1,0	0,69	0,29	0,5	0,71	0,55
6	0,5	1,96	0,19	0,6	0,48	0,15
7		0,24	0,07		1,00	0,41
8	0,1	0,02	0,25	1,6	1,04	0,65
9	0,7	0,51	0,07	0,0	1,15	2,07
10	0,1	0,73	0,10	0,5	0,49	0,20



ASOCIACIÓN TÉCNICA DE EMULSIONES BITUMINOSAS

En la siguiente Tabla se muestran de manera resumida las conclusiones, de acuerdo con el criterio descrito en el apartado 7.4.

TABLA DE Z -CONCLUSIONES						
Laboratorio	RESIDUO DE EVAPORACIÓN			RESIDUO DE ESTABILIZACIÓN		
	Penetración	Punto	% Residuo	Penetración	Punto	% Residuo
3	Insatisfactorio					
9						Cuestionable

En el Anexo V se encuentran los gráficos de los resultados reportados por todos los laboratorios, para todos los ensayos, con líneas horizontales que representan el valor de la media general y el intervalo para $Z=2$.

8.2. EMULSIÓN C67BF3 MBA

8.2.1. Tabla de resultados enviados por los distintos laboratorios

Al igual que en la emulsión anterior, las unidades utilizadas para cada resultado son:

Penetración: $\times 0,1\text{mm}$

Punto de reblandecimiento: $^{\circ}\text{C}$

Residuo: % (m/m)

Como ya se ha comentado en la emulsión anterior, hay algunos laboratorios que han reportado más datos de los solicitados, en la mayor parte de los casos porque las bandejas disponibles eran de menor tamaño y se tuvieron que utilizar más bandejas para obtener la cantidad de muestra necesaria para los ensayos.

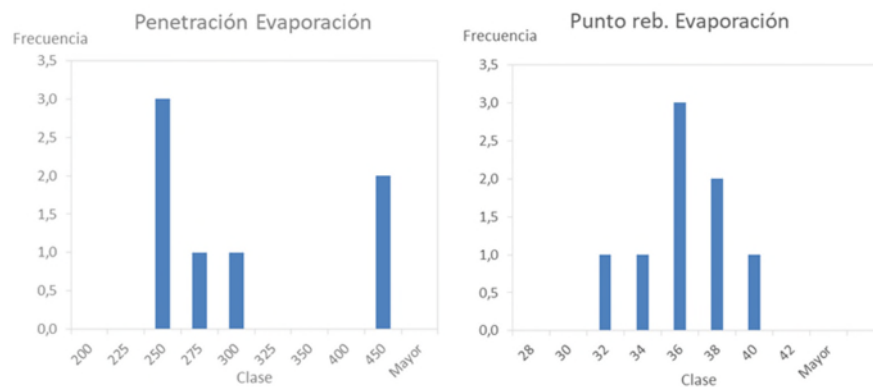
Por esta razón, en los casos en los que había más resultados, se ha reducido el número de valores, respetando el valor medio, y comprobando que esta reducción no afecta significativamente a los resultados de los test estadísticos posteriores.

En el análisis crítico de los datos, se observa que sobre el residuo de evaporación ha habido laboratorios que han realizado el ensayo de penetración a 25°C , y otros a 15°C .

La Norma UNE 1426:2015 indica que, cuando la penetración es superior a 330 (0,1 mm) el ensayo debe realizarse a 15°C . Los laboratorios 5 y 9 no reportan el dato a 15°C , a pesar de que la penetración a 25°C supera el valor establecido.

No se puede aplicar el análisis estadístico descrito para el ensayo de penetración del residuo de evaporación por dos razones:

- a 15°C el número de datos es insuficiente.
- a 25°C los resultados no cumplen el requisito de ajustarse a una distribución aproximadamente normal. Esto se demuestra representando el histograma de los datos que proporciona la siguiente gráfica. A modo comparativo se incluye también el histograma de la distribución de resultados en el ensayo del punto de reblandecimiento para el residuo de evaporación.



Por esta razón, los estudios de comparación de medias y precisión inter-laboratorios sobre esta población (penetración del residuo de evaporación a 25°C) no tienen validez. Sin embargo, se calculan también las varianzas de repetibilidad (intra-laboratorio), y el estadístico k de Mandel para que todos los laboratorios dispongan de la información sobre sus resultados.

En la siguiente Tabla se muestran los valores obtenidos en todos los ensayos realizados en cada laboratorio.



ASOCIACIÓN TÉCNICA DE EMULSIONES BITUMINOSAS

TABLA DE DATOS ORIGINALES							
Laboratorio	RESIDUO DE EVAPORACIÓN				RESIDUO DE ESTABILIZACIÓN		
	Penetración 25º	Penetración 15º	Punto	% Residuo	Penetración	Punto	% Residuo
1		156,2	35,6	60,79	73,2	53,9	57,08
		155,5	35,5	60,16	73,1	54,1	57,03
		156,9			73,0		
2		328	25,2	62,62	87	49,9	58,14
		323	24,7	62,49	87	50,1	57,64
		325			89		
3	226			59,9	58		57,50
	229			59,4	59		57,10
	227				59		
4	>330	81	33,5	60,40	65	52,6	57,60
	>330	87	33,4	61,73	65	52,3	57,40
	>330	79		61,10	63		57,40
		80					
	80						
5	503		32,3	61,45	78	51,1	57,56
	531		31,1	61,12	84	51,5	57,38
			28,9	61,86	83	50,8	57,74
			30,2	62,26		50,2	57,68
6	298		38,2	60,6	74	50,3	57,30
	295		38,0	59,7	73	50,5	57,40
	301		38,4	59,7	73	50,4	57,50
				59,3			57,40
				60,4			57,50
7	225,6		36,7	58,79	74,7	49,9	57,83
	225,5		36,6	59,24	74,8	50,5	57,33
	225,7		36,9	59,85	74,8	50,2	57,34
8	230		35,8	60,7	110	50,0	57,18
	228		36,0	60,35	115	50,0	57,00
	232		36,2	60,35	105	49,6	57,00
				60,7			57,25
9	406		34,6	61,5	74	52,4	57,00
	412		34,8	61,8	73	52,6	57,20
	408				74		
10	259		37,5	59,22	83	50,2	57,18
	262		37,3	59,04	83	49,1	57,19
	266			59,51	84		57,66
				59,23			57,51



ASOCIACIÓN TÉCNICA DE EMULSIONES BITUMINOSAS

8.2.2. Tablas de valores medios y dispersión

Para no perder información en la precisión de los datos debida a redondeos, se reportan los valores medios con una cifra significativa más que las de los datos utilizados para el cálculo, siguiendo la recomendación de la Norma UNE 82009-2.

En esta Tabla, se señalan los valores incompatibles y anómalos según el criterio descrito anteriormente después de aplicar los test de Cochran y Grubbs. Los datos de estos cálculos se muestran en el Anexo III.

El resultado del ensayo de penetración sobre el residuo de estabilización reportado por el Laboratorio 8 sería un resultado anómalo según el test de Grubbs, pero es incompatible según el test de Cochran. Esto significa que hay una probabilidad mayor del 95% pero inferior al 99% de que el dato pertenezca a la misma distribución que el resto. Sin embargo, la dispersión de resultados es tal que este conjunto de datos no tiene una varianza homogénea con la del resto de laboratorios, por lo que no cumple el requisito de la Norma UNE 82009-2 para poder aplicar el análisis estadístico descrito. Por esta razón, no se incluye este resultado en el resto de los cálculos.

La varianza del Laboratorio 5 en este mismo ensayo denota que es un dato anómalo, pero no incompatible, por lo que se incluye en el estudio.

Laboratorio	TABLA DE VALORES MEDIOS						
	RESIDUO DE EVAPORACIÓN				RESIDUO DE ESTABILIZACIÓN		
	Penetración 25º	Penetración 15º	Punto	% Residuo	Penetración	Punto	% Residuo
1		156,2	35,6	60,475	73,1	54,0	57,055
2		325,3	25,0*G	62,555	87,7	50,0	57,890
3	227,3			59,650	58,7		57,300
4		81,4	33,5	61,080	64,3	52,5	57,460
5	517,0		30,6	61,673	81,6*C	50,9	57,590
6	298,0		38,2	59,933	73,3	50,4	57,417
7	225,6		36,7	59,293	74,8	50,2	57,500
8	230,0		36,0	60,525	110*G/**C	49,9	57,108
9	408,7		34,7	61,650	73,7	52,5	57,100
10	262,3		37,4	59,250	83,3	49,7	57,385

** Valores incompatibles o aberrantes: descartados

* Valores anómalos: se conservan

G: Grubbs

C: Cochran



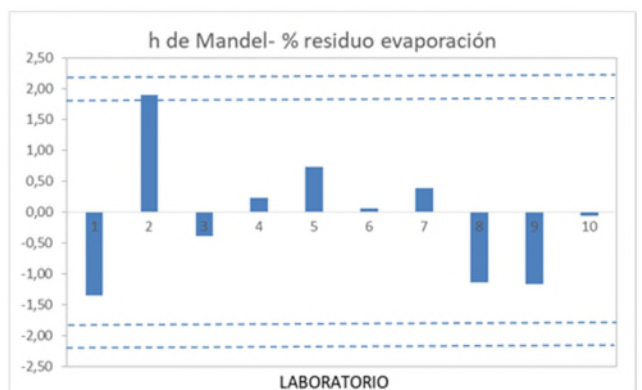
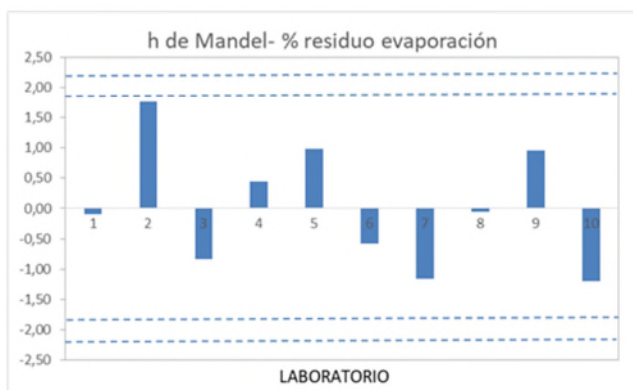
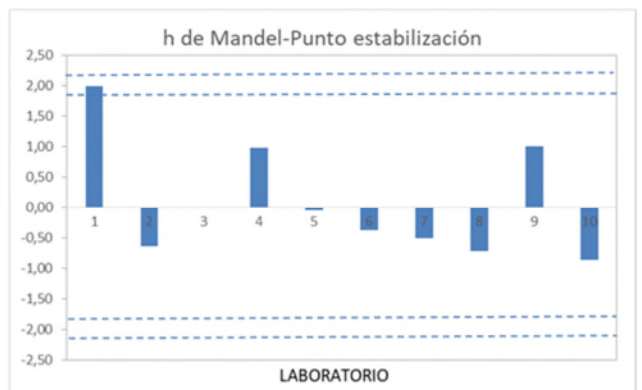
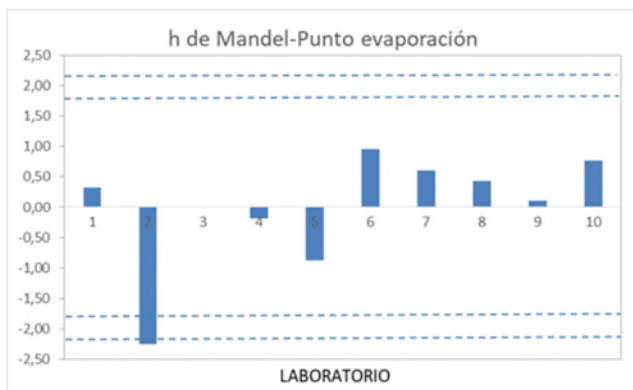
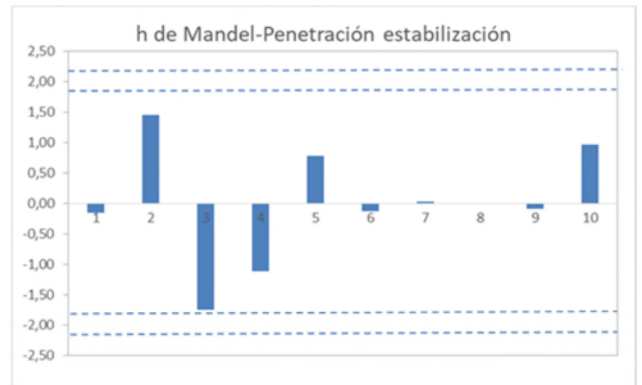
ASOCIACIÓN TÉCNICA DE EMULSIONES BITUMINOSAS

A continuación se muestra la Tabla de los datos de dispersión de los resultados individuales aportados por cada laboratorio.

TABLA DE DISPERSIÓN-DESVIACIÓN ESTÁNDAR							
Laboratorio	RESIDUO DE EVAPORACIÓN				RESIDUO DE ESTABILIZACIÓN		
	Penetración 25º	Penetración 15º	Punto	% Residuo	Penetración	Punto	% Residuo
1		0,7	0,07	0,445	0,10	0,14	0,035
2		2,5	0,35	0,092	1,15	0,14	0,354
3	1,5			0,354	0,58		0,283
4		3,2	0,07	0,705	1,15	0,21	0,126
5	19,8		1,44	0,495	3,21	0,55	0,159
6	3,0		0,20	0,484	0,58	0,10	0,075
7	0,1		0,16	0,532	0,06	0,30	0,286
8	2,0		0,20	0,202	5,00	0,23	0,127
9	3,1		0,14	0,212	0,58	0,14	0,141
10	3,5		0,14	0,194	0,58	0,78	0,239

8.2.3. Estudio de la consistencia: estadísticos h y k de Mandel

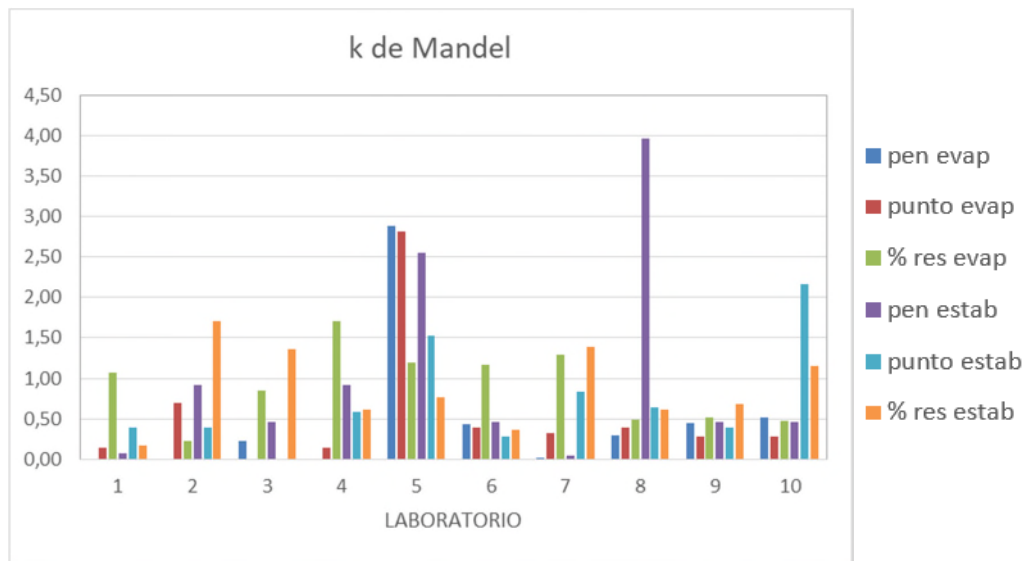
En estos gráficos se han representado los valores de h de Mandel calculados, separados por ensayo, en los que las líneas discontinuas representan los valores críticos a los dos niveles de significación: 1% y 5%. Los datos numéricos se muestran en las Tablas del Anexo IV.



ASOCIACIÓN TÉCNICA DE EMULSIONES BITUMINOSAS

En el siguiente gráfico se representan todos los valores de k de Mandel calculados para todos los ensayos, incluida la penetración de la evaporación a 25°C. No se han incluido las líneas de los valores críticos porque difieren de un ensayo a otro según el número de laboratorios que han participado y el número de medidas en cada ensayo.

Los valores numéricos de k y los valores críticos se resumen en las Tablas del Anexo IV.



En la siguiente Tabla se muestran de manera resumida las conclusiones del estudio de consistencia con los resultados de los valores de h y k de Mandel. Se ha considerado un nivel de significación del 5%.

[RBMA1]

RESIDUO	ENSAYO	Estadístico h (valor alejado de la media)	Estadístico k (menor repetibilidad)
EVAPORACIÓN	Penetración	No evaluado	Laboratorio 5
	Punto	Laboratorio 2	Laboratorio 5
	% Residuo		
ESTABILIZACIÓN	Penetración	Laboratorio 8	Laboratorios 5 y 8
	Punto	Laboratorio 1	Laboratorio 10
	% Residuo	Laboratorio 2	

8.2.4. Cálculo de los datos generales del estudio

DATOS GENERALES						
Parámetro	RESIDUO DE EVAPORACIÓN			RESIDUO DE ESTABILIZACIÓN		
	Penetración	Punto	% Residuo	Penetración	Punto	% Residuo
m		34,23	60,47	74,50	50,96	57,39
s_r^2		0,68	0,39	1,71	0,35	0,31
s_L^2		15,76	0,99	82,04	1,80	0,05
$s_R^2 = s_r^2 + s_L^2$		16,43	1,38	83,75	2,15	0,36

Donde:

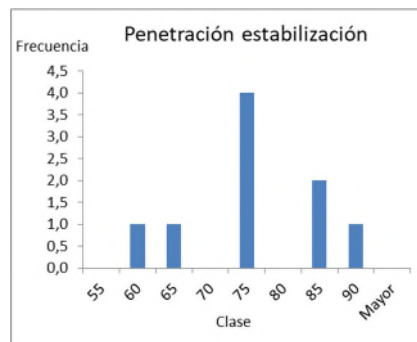
m : valor medio

s_r^2 : varianza de repetibilidad (intra-laboratorio)

s_L^2 : varianza inter-laboratorios

$s_R^2 = s_r^2 + s_L^2$: varianza de reproducibilidad

Es de destacar la menor reproducibilidad en el ensayo de penetración del residuo de estabilización. Hay mucha dispersión de valores, a pesar de que pertenecen todos a la misma distribución, cumple el requisito de “normalidad” (se muestra histograma) y todos los laboratorios han reportado la misma cantidad de resultados.



Al analizar los datos de los valores medios y la dispersión en este ensayo, se observa que existe un valor anómalo (no incompatible), y que la repetibilidad de los Laboratorios 5 y 8 es inferior a la del resto (mayor desviación estándar).

El otro ensayo que tiene menor reproducibilidad es el punto de reblandecimiento del residuo de evaporación, algo que también sucede con los datos de la emulsión C60BP4 MIC. Probablemente contribuye a este dato el valor alejado de la media del Laboratorio 2 y la menor repetibilidad observada en el Laboratorio 5.



ASOCIACIÓN TÉCNICA DE EMULSIONES BITUMINOSAS

En la emulsión C60BP4 MIC también se obtiene la peor reproducibilidad en este ensayo, pero no llega a haber tanta dispersión como en el caso de la emulsión C67BF3 MBA.

En la siguiente Tabla se muestran los valores de RSD (desviación estándar relativa) de cada uno de los resultados.

	RESIDUO DE EVAPORACIÓN			RESIDUO DE ESTABILIZACIÓN		
	Penetración	Punto	% Residuo	Penetración	Punto	% Residuo
s		4,05	1,180	9,2	1,47	0,600
m		34,23	60,470	74,5	50,96	57,390
RSD, %		11,83	1,95	12,28	2,88	1,05

Donde

m: media general del estudio

s: desviación estándar (reproducibilidad)

Como ya se ha comentado en el apartado XXX se suele considerar que la precisión de un método es aceptable si el valor de RSD es inferior al 10%.

En el caso de esta emulsión se puede apreciar que no todos los valores cumplen este requisito. Por diferentes causas, que ya se han analizado, la reproducibilidad que se ha obtenido es peor que en el caso de la emulsión C60BP4 MIC.

No obstante, los valores de RSD están por debajo, o muy próximos al 10%. Se puede considerar que el método está bien descrito pero hay que estudiar y rectificar los posibles errores o desviaciones que han llevado a obtener resultados no comparables en los distintos laboratorios.

8.2.5. Valores de Z-SCORE de los distintos laboratorios en cada ensayo

Una vez obtenidos los datos generales del estudio, se calcula el valor de Z-SCORE para todas las medias individuales, con el siguiente resultado:

TABLA DE Z						
Laboratorio	RESIDUO DE EVAPORACIÓN			RESIDUO DE ESTABILIZACIÓN		
	Penetración	Punto	% Residuo	Penetración	Punto	% Residuo
1		0,32	0,00	-0,2	2,071	-0,56
2		-2,29	1,77	1,4	-0,66	0,84
3			-0,70	-1,7		-0,15
4		-0,19	0,52	-1,1	1,01	0,12
5		-0,89	1,02	0,8	-0,04	0,34
6		0,98	-0,46	-0,1	-0,38	0,05
7		0,61	-1,00	0,0	-0,53	0,19
8		0,44	0,04	3,9	-0,75	-0,47
9		0,12	1,00	-0,1	1,05	-0,48
10		0,78	-1,04	1,0	-0,90	0,00



ASOCIACIÓN TÉCNICA DE EMULSIONES BITUMINOSAS

En la siguiente Tabla se muestran de manera resumida las conclusiones, de acuerdo con el criterio descrito en el apartado 7.4.

TABLA DE Z -CONCLUSIONES						
Laboratorio	RESIDUO DE EVAPORACIÓN			RESIDUO DE ESTABILIZACIÓN		
	Penetración	Punto	% Residuo	Penetración	Punto	% Residuo
2		Cuestionable				
8				Insatisfactorio		
1					Cuestionable	

En el Anexo VI se encuentran los gráficos de los resultados reportados por todos los laboratorios, para todos los ensayos, con líneas horizontales que representan el valor de la media general y el intervalo para $Z=2$.

9.- CONCLUSIONES

- 1) Se ha comprobado que siguiendo el procedimiento de las Normas UNE EN 13074-1 y UNE EN 13074-2, el porcentaje de residuo obtenido por todos los laboratorios es similar, y los resultados se obtienen con una buena reproducibilidad.
- 2) En general, en los ensayos de penetración (UNE EN 1426) y punto de reblandecimiento (UNE EN 1427) aun cuando se deberían revisar algunos datos puntuales, ha sido posible obtener una media robusta del ejercicio de intercomparación, con una precisión aceptable.
- 3) La excepción a la conclusión del apartado anterior es la determinación de la penetración del residuo de evaporación de la emulsión C67BF3 MBA. A pesar de que aparentemente todos los laboratorios han evaporado la misma cantidad de agua y fluidificantes, los residuos tienen consistencia muy diferente. Además, no se han cumplido los requisitos de la Norma en cuanto a la temperatura de ensayo cuando la penetración es superior a 330 (x0,1mm).

Con los resultados obtenidos en este ejercicio no se pueden sacar conclusiones definitivas acerca de la aplicación del método UNE EN 13074-1 en este tipo de emulsiones.

- 4) Cada laboratorio debe analizar sus resultados individuales en cuanto a repetibilidad. En algunos casos, los laboratorios han reportado datos que incumplen la propia norma de ensayo en cuanto a la dispersión de datos admisible.

Además, también pueden evaluar la proximidad de sus resultados al valor medio obtenido en el ejercicio, y verificar si las diferencias se pueden deber a la calibración de los instrumentos, medidas de temperatura, dimensiones de los recipientes de muestra, etc...

Para este análisis puede ser de ayuda la observación de los gráficos de h y k de Mandel.



ASOCIACIÓN TÉCNICA DE EMULSIONES BITUMINOSAS

ANEXOS



ASOCIACIÓN TÉCNICA DE EMULSIONES BITUMINOSAS

ANEXO I

Resultados de los test de Cochran y Grubbs aplicados a los resultados de la emulsión C60BP4 MIC

	C de Cochran					
	RESIDUO DE EVAPORACIÓN			RESIDUO ESTABILIZACIÓN		
	Penetración	Punto	% Residuo	Penetración	Punto	% Residuo
	Lab 4	Lab 8	Lab 9	Lab 4	Lab 2	Lab 9
	0,40	0,30	0,43	0,72	0,51	0,96
Nivel de significación	Valor crítico de C					
1%	0,615	0,754	0,718	0,573	0,754	0,718
5%	0,516	0,638	0,602	0,478	0,638	0,602

	Test de Grubbs-Valor de G calculado					
	RESIDUO DE EVAPORACIÓN			RESIDUO ESTABILIZACIÓN		
	Penetración	Punto	% Residuo	Penetración	Punto	% Residuo
	Lab 3	Lab 6	-	Lab 8	-	Lab 9
	2,474	2,342	-	1,889	-	2,456
Nivel de significación	Valor crítico de G					
1%	2,387	2,387	-	2,387	-	2,482
5%	2,215	2,215	-	2,215	-	2,290



ASOCIACIÓN TÉCNICA DE EMULSIONES BITUMINOSAS

ANEXO II

Valores de h y k de Mandel calculados con los resultados de todos los ensayos aportados por los distintos laboratorios para la emulsión C60BP4 MIC.

VALORES DEL ESTADÍSTICO h DE MANDEL						
Laboratorio	RESIDUO DE EVAPORACIÓN			RESIDUO ESTABILIZACIÓN		
	Penetración	Punto	% Residuo	Penetración	Punto	% Residuo
1	0,70	-0,61	-1,51	0,97	1,59	-0,17
2	0,45	-0,38	-1,00	-0,82	-0,53	0,20
3	-2,44	-	0,56	-1,13	-	0,53
4	-0,49	-0,93	1,14	-0,62	-0,15	0,79
5	0,75	-0,78	1,29	-0,56	-0,78	0,69
6	0,53	2,22	-0,87	0,73	-0,52	0,21
7	-	-0,27	-0,30	-	1,09	0,52
8	0,36	0,02	1,14	1,87	-1,13	-0,96
9	0,02	0,58	-0,30	0,00	1,25	-2,49
10	0,36	-0,82	-0,47	-0,62	-0,53	0,27
Nivel de significación	Valor Crítico de h					
1%	2,13	2,13	2,18	2,13	2,13	2,18
5%	1,78	1,78	1,80	1,78	1,78	1,80

VALORES DEL ESTADÍSTICO k DE MANDEL						
Laboratorio	RESIDUO DE EVAPORACIÓN			RESIDUO ESTABILIZACIÓN		
	Penetración	Punto	Pérdida de masa	Penetración	Punto	Pérdida de masa
1	0,25	0,45	1,66	0,21	0,24	0,08
2	0,71	0,23	0,00	0,78	2,13	0,00
3	1,24	-	0,00	0,39	-	0,00
4	1,89	0,23	0,85	2,54	0,71	0,34
5	0,88	1,58	0,31	0,48	0,95	0,25
6	0,71	1,44	0,85	0,39	0,19	0,17
7	-	1,22	0,25	-	0,51	0,16
8	1,24	1,63	0,85	1,03	1,40	0,45
9	0,71	0,00	2,08	0,39	0,47	3,09
10	0,00	0,00	0,78	0,39	0,71	0,06
Nivel de significación	Valor crítico de k					
1%	1,99	2,29	2,32	1,99	2,29	2,32
5%	1,68	1,9	1,9	1,68	1,9	1,9



ASOCIACIÓN TÉCNICA DE EMULSIONES BITUMINOSAS

ANEXO III

Resultados de los test de Cochran y Grubbs aplicados a los resultados de la emulsión C67BF3 MBA

	C de Cochran						
	RESIDUO DE EVAPORACIÓN			RESIDUO ESTABILIZACIÓN			
	Penetración	Punto	% Residuo	Penetración		Punto	% Residuo
	-	Lab 5	Lab 4	Lab 8	Lab 5	Lab 10	Lab 2
-	0,88	0,29	0,64	0,72	0,52	0,29	
Nivel de significación	Valor crítico de C						
1%	-	0,754	0,718	0,573	0,754	0,754	0,718
5%	-	0,638	0,602	0,478	0,638	0,638	0,602

	Test de Grubbs-Valor de G calculado					
	RESIDUO DE EVAPORACIÓN			RESIDUO ESTABILIZACIÓN		
	Penetración	Punto	% Residuo	Penetración	Punto	% Residuo
	-	Lab 2	-	Lab 8	-	Lab 2
-	2,228	-	2,321	-	2,000	
Nivel de significación	Valor crítico de G					
1%	-	2,387	2,482	2,387	2,387	2,482
5%	-	2,215	2,290	2,215	2,215	2,290



ASOCIACIÓN TÉCNICA DE EMULSIONES BITUMINOSAS

ANEXO IV

Valores de h y k de Mandel calculados con los resultados de todos los ensayos aportados por los distintos laboratorios para la emulsión C67BF3 MBA

Valores de h de Mandel						
Laboratorio	RESIDUO DE EVAPORACIÓN			RESIDUO ESTABILIZACIÓN		
	Penetración	Punto	% Residuo	Penetración	Punto	% Residuo
1		0,32	-0,10	-0,15	1,99	-1,34
2		-2,24	1,77	1,45	-0,63	1,90
3		-	-0,84	-1,74	-	-0,39
4		-0,19	0,45	-1,12	0,98	0,23
5		-0,87	0,98	0,79	-0,04	0,74
6		0,96	-0,58	-0,13	-0,37	0,06
7		0,60	-1,16	0,03	-0,51	0,39
8		0,43	-0,05	-	-0,72	-1,14
9		0,11	0,96	-0,09	1,01	-1,17
10		0,77	-1,19	0,97	-0,86	-0,06
Nivel de significación	Valor Crítico de h					
1%	2,20	2,13	2,18	2,13	2,13	2,18
5%	1,98	1,78	1,80	1,78	1,78	1,80

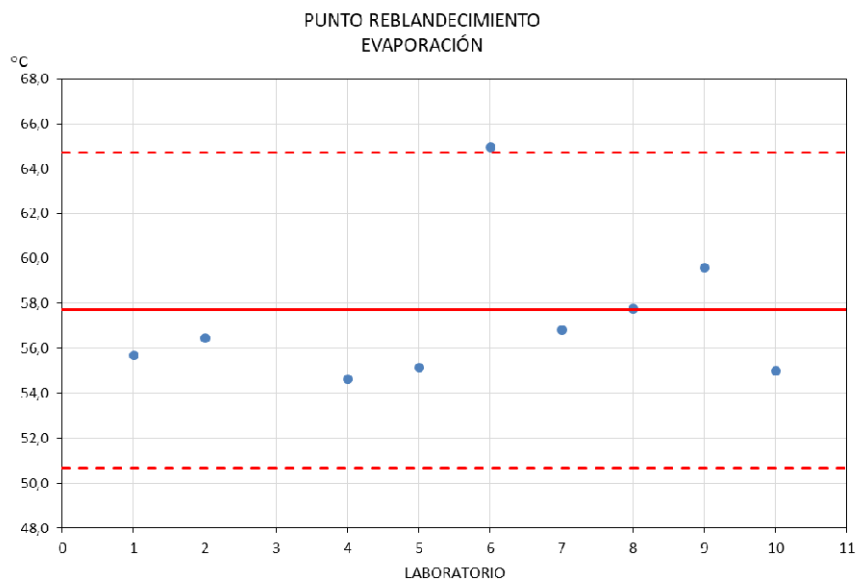
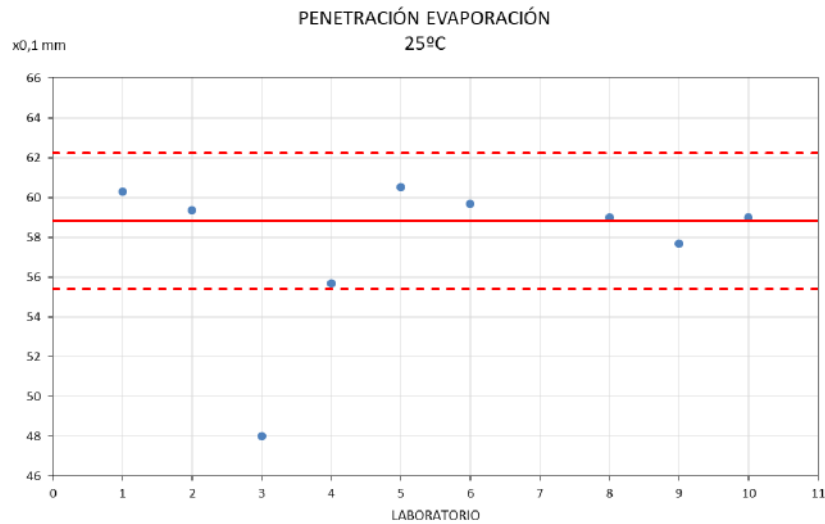
Valores de K de Mandel						
Laboratorio	RESIDUO DE EVAPORACIÓN			RESIDUO ESTABILIZACIÓN		
	Penetración	Punto	% Residuo	Penetración	Punto	% Residuo
1		0,14	1,076	0,08	0,39	0,17
2		0,69	0,222	0,91	0,39	1,71
3	0,22		0,854	0,46		1,37
4		0,14	1,703	0,91	0,59	0,61
5	2,88	2,81	1,195	2,55	1,52	0,77
6	0,44	0,39	1,170	0,46	0,28	0,36
7	0,01	0,31	1,284	0,05	0,84	1,38
8	0,29	0,39	0,488	3,96	0,64	0,62
9	0,44	0,28	0,512	0,46	0,39	0,68
10	0,51	0,28	0,469	0,46	2,16	1,15
Nivel de significación	Valor crítico de k					
1%	1,94	2,29	2,32	2,00	2,29	2,32
5%	1,66	1,90	1,90	1,68	1,90	1,90



ASOCIACIÓN TÉCNICA DE EMULSIONES BITUMINOSAS

ANEXO V

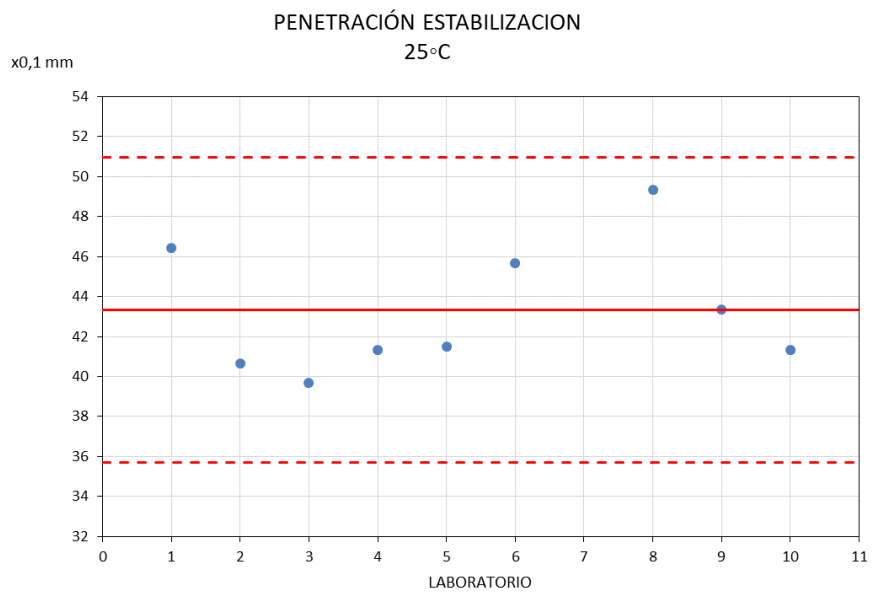
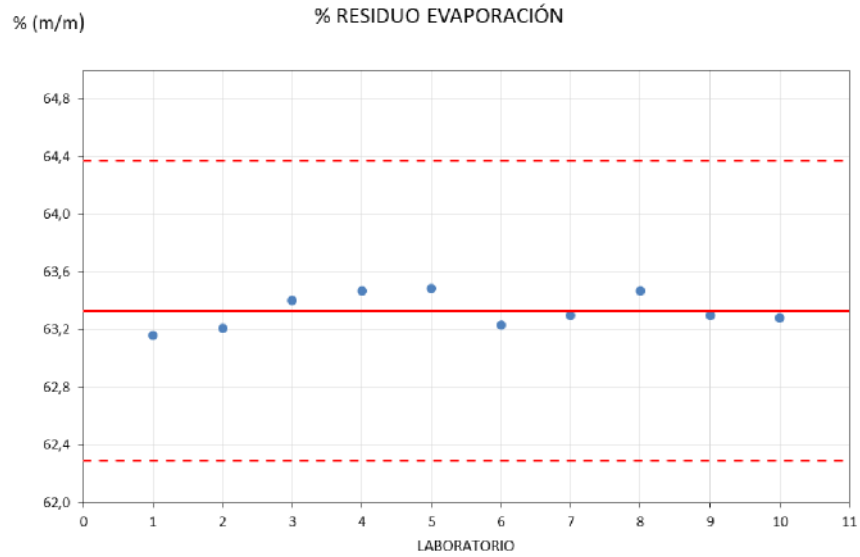
Emulsión C60BP4 MIC: gráficas de los resultados reportados por todos los laboratorios en los que se incluye el valor de la media general de cada ensayo, y los intervalos de $Z=2$ calculados con la desviación estándar de la reproducibilidad.





ASOCIACIÓN TÉCNICA DE EMULSIONES BITUMINOSAS

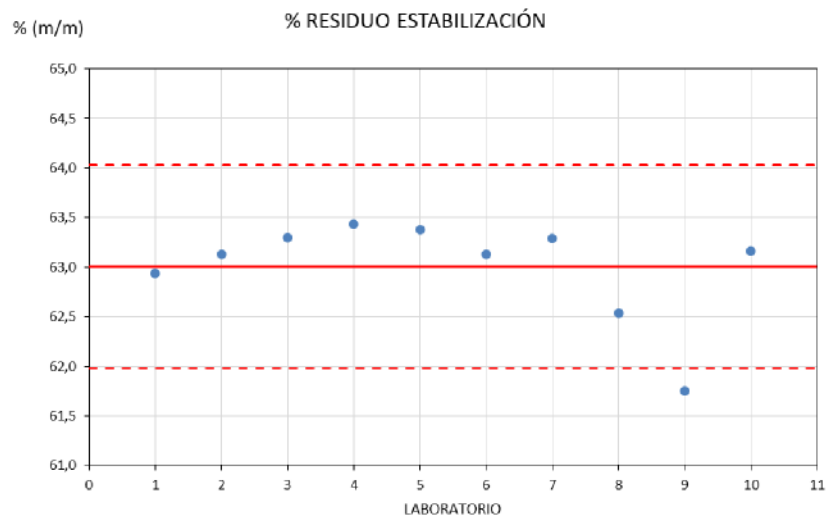
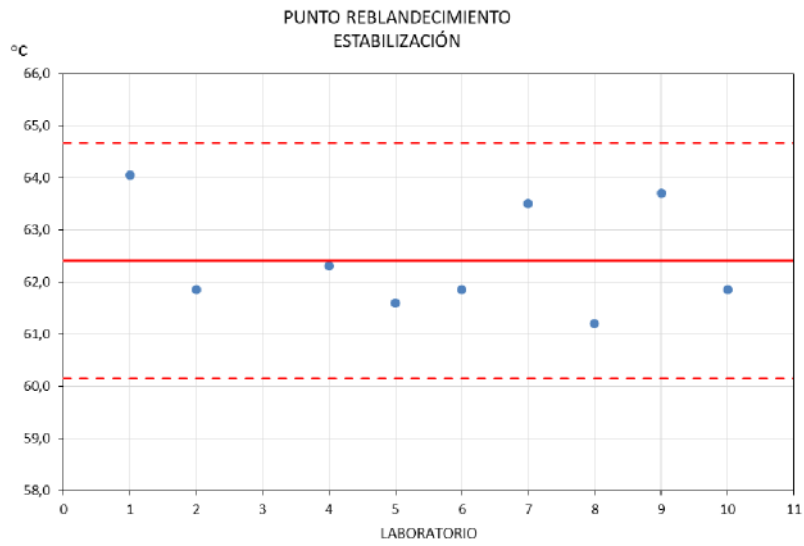
C60BP4 MIC





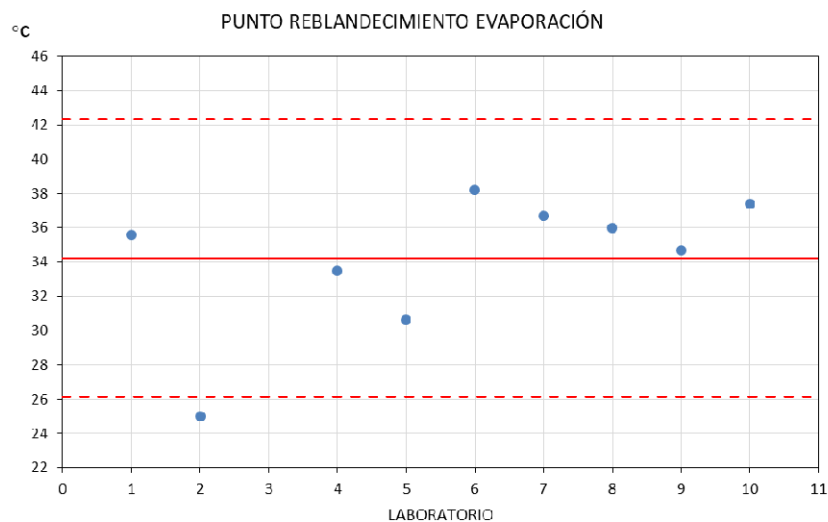
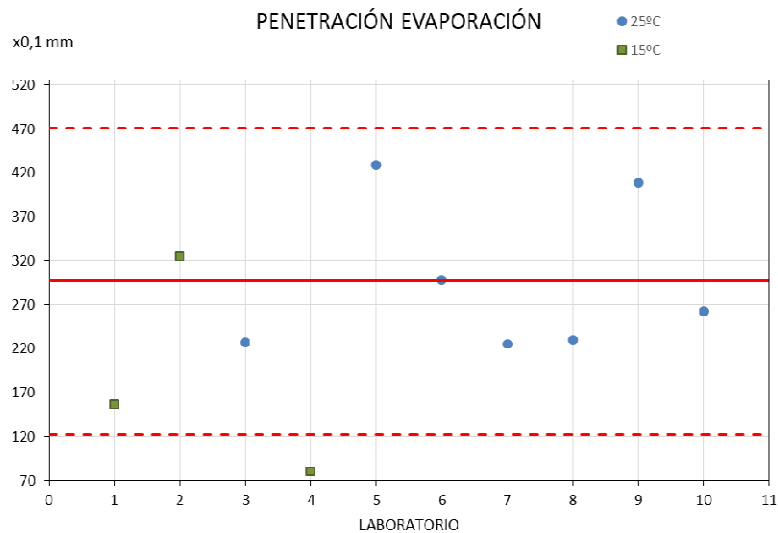
ASOCIACIÓN TÉCNICA DE EMULSIONES BITUMINOSAS

C60BP4 MIC



ANEXO VI

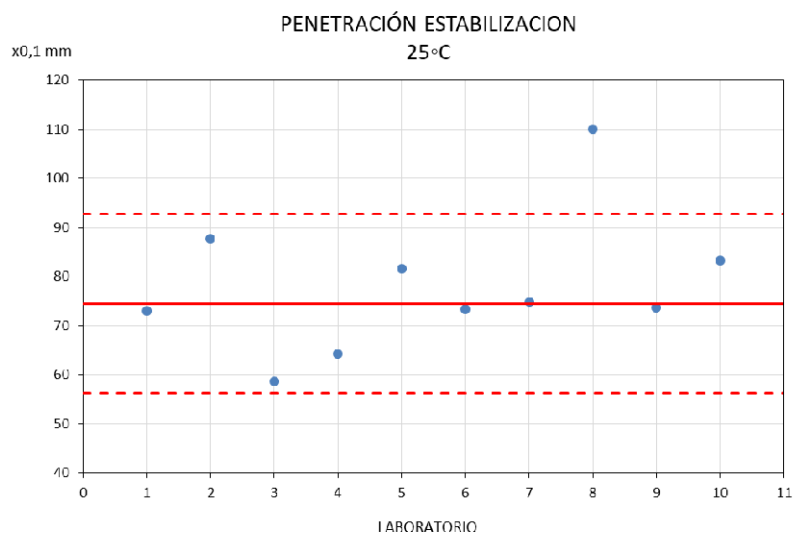
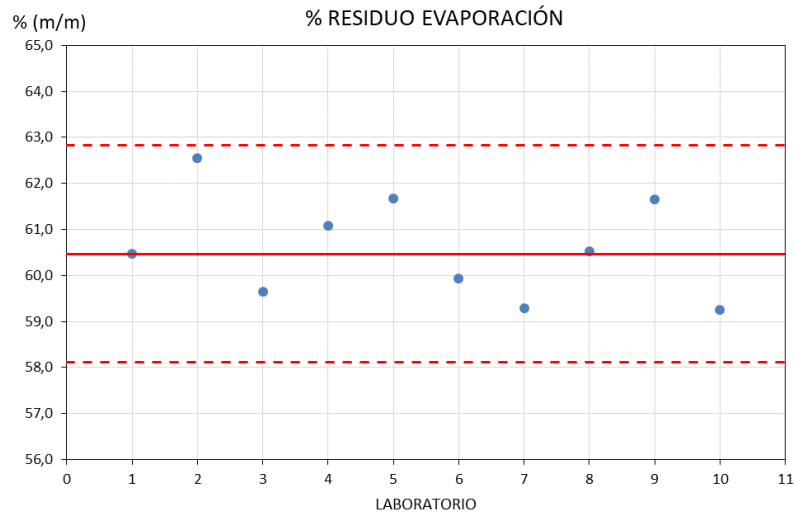
Emulsión C67BF3 MBA: gráficas de los resultados reportados por todos los laboratorios en los que se incluye el valor de la media general de cada ensayo, y los intervalos de Z=2 calculados con la desviación estándar de la reproducibilidad.





ASOCIACIÓN TÉCNICA DE EMULSIONES BITUMINOSAS

C67BF3 MBA





ASOCIACIÓN TÉCNICA DE EMULSIONES BITUMINOSAS

C67BF3 MBA

