

LEMIT

LABORATORIO DE ENSAYO DE MATERIALES
E INVESTIGACIONES TECNOLOGICAS DE LA
PROVINCIA DE BUENOS AIRES
LA PLATA - ARGENTINA

1-1970

LEMIT

LABORATORIO DE ENSAYO DE MATERIALES
E INVESTIGACIONES TECNOLOGICAS DE LA
PROVINCIA DE BUENOS AIRES
LA PLATA - ARGENTINA

1-1970

AUTORIDADES DEL MINISTERIO DE OBRAS PUBLICAS

Ministro, Ing. Héctor A. Pérez Pesce

Subsecretario de Obras Públicas, Ing. Rodolfo A. Montalvo

Subsecretario de Urbanismo y Vivienda, Arq. Godofredo A. Cesio

Subsecretario de Programación, Ing. Pedro A. Gortari

L E M I T

Director, Dr. Pedro J. Carriquiriborde

Jefe del Departamento de Ingeniería Eléctrica, Mecánica e Hidráulica
Ing. Mecánico y Electricista Américo O. Boero

Jefe del Departamento de Ingeniería Civil y Tecnología de la Construcción
Ing. Civil Alberto S. C. Fava

Jefe del Departamento Tecnología Aplicada y Plantas Experimentales
Dr. en Química Luis A. Mennucci.

Jefe del Departamento Análisis y Ensayos de Materiales
Dr. en Química Vicente J. D. Rascio

I N D I C E

- pág. 1 ESTUDIO DE LABORATORIO DE LA SUSCEPTIBILIDAD A LA CORROSION INTERGRANULAR DEL CINC Y SU RELACION CON EL CONTENIDO DE ALUMINIO
Dr. R. J. Manuele
Dr. E. Rozados
Lic. G. C. Clinkspoor
- pág. 21 PRIMEROS ENSAYOS DE PROPAGACION DE ONDAS EN LA PROVINCIA DE BUENOS AIRES
Dr. J. O. Agnusdei (LEMIT)
Ing. M. Bruck (DVBA)
- pág. 49 PRINCIPALES CARACTERISTICAS DE LOS CEMENTOS PORTLAND NACIONALES. ANALISIS DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS EN ENSAYOS REALIZADOS EN EL LEMIT DURANTE LOS AÑOS 1965 A 1969
Ing. J. F. Colina
Ing. M. Wainsztein
Ing. O. R. Batic
- pág. 75 COMPOSICION MINERALOGICA DE LAS ARCILLAS DE LA SERIE DE LA TINTA, PROVINCIA DE BUENOS AIRES
Dr. A. Iñíguez Rodríguez
(LEMIT y CNICT)
- pág. 80 CRITERIOS PARA LA OPTIMIZACION DE PASTILLAS DE CATALIZADOR
Lic. E. M. Dalmazo
Ing. Quím. C. E. Bértola
Dr. R. E. Cunningham
- pág. 97 CONTRIBUCION AL ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE LAS PINTURAS ANTIINCORUSTANTES. III) NUEVAS EXPERIENCIAS REALIZADAS EN EL PUERTO DE MAR DEL PLATA, PERIODO 1968/69
Dr. V. Rascio
Ing. Quím. J. J. Caprari
(LEMIT y CNICT)

APENDICE

Resúmenes de los trabajos

**ESTUDIO DE LABORATORIO DE LA SUSCEPTIBILIDAD
A LA CORROSION INTERGRANULAR DEL CINC Y SU
RELACION CON EL CONTENIDO DE ALUMINIO**

**Dr. R. J. Manuele
Dr. E. Rozados
Lic. G. C. Clinkspoor**

Serie II, nº 153

INTRODUCCION

En un edificio destinado para talleres de la Empresa Nacional de Telecomunicaciones, se colocaron en los techos canaletas de desagüe de cinc. Se utilizaron chapas de fabricación nacional. Al cabo de un cierto tiempo - entre 3 y 9 meses de su colocación - se observó que las chapas presentaban una alteración profunda de sus propiedades mecánicas: el material se mostraba quebradizo, friable, pudiéndose diferenciar macroscópicamente, en sentido transversal, 3 capas, una interior, no atacada y dos, hacia ambos lados, con síntomas de alteración. La foto N° 1 (75 aumentos) es un corte transversal de una chapa atacada; pueden observarse las tres capas. La foto N° 2 es el corte transversal de otra chapa extraída del depósito sin signos de alteración; fue atacada con ácido crómico y muestra un ataque homogéneo, no diferenciado en capas. Es de hacer notar que la alteración también se observó en algunas chapas que aún no habían entrado en servicio.

El proceso adquirió extraordinaria importancia porque fue apareciendo sucesivamente en varios edificios de la ciudad de Buenos Aires y sus alrededores. Descartada la posibilidad de que se tratara de casos de corrosión atmosférica, se llegó a la conclusión de que el fenómeno era debido a deficiencias provenientes del material.

Las especificaciones que fijan las normas para chapas de cinc utilizadas en techados no son muy estrictas en lo que se refiere a la composición química. Por ejemplo, la norma británica (1) fija que: "las chapas de cinc deben ser laminadas de metal virgen, conteniendo no más de 1,5 % de impurezas totales; el plomo no debe exceder de 1,25% pudiendo contener además hierro y cadmio, pero en proporciones que puedan ser ignoradas".

El análisis químico de las muestras extraídas, al-

teradas y sin alteración, dio resultados similares, con pequeñas diferencias no significativas. Los valores extremos obtenidos, son:

	Pb %	Fe %	Cu %	Cd %
chapa alterada	0.55	0.01	0.12	0.01
chapa no alterada	0.90	0.01	0.09	0.00

Se efectuaron análisis también de las capas alteradas solamente; los resultados no difirieron respecto a los obtenidos sobre la muestra total.

En el laboratorio metalográfico del LEMIT, el fenómeno fue caracterizado como caso de corrosión intergranular, pero no pudo identificarse el constituyente o la impureza responsable de la alteración. Puede ser definido como un tipo particular de corrosión intergranular llamado "corrosión en capas" o "exfoliación", que ocurre en un material que hallándose, potencialmente, en estado de sufrir corrosión intergranular debido a su composición, es sometido a laminación: la estructura cristalina sufre durante el laminado un achatamiento de los granos; el ataque se producirá a lo largo de los bordes de las laminillas que forman los granos achatados, procediendo en planos paralelos a la superficie de laminación. Los productos de corrosión formados a lo largo de esos planos ocupan un volumen mayor que el del metal, lo cual provoca, por hinchamiento, la separación de cada capa. Esta desintegración en laminillas o exfoliación abre los caminos para el avance del ataque.

La bibliografía consultada referida a la corrosión intergranular del cinc, no permitió identificar qué elemento era el responsable del fenómeno. Se efectuó entonces una consulta a una institución de los Estados Unidos especializada en el metal cinc, "The New Jersey Zinc Company" de Palmerton, donde fueron enviadas las chapas y examinadas por el Dr. E. A. Anderson, quien en su respuesta afirmó categóricamente que "el proceso observado es corrosión intergranular debido a la presencia en el metal de cantidades de aluminio superiores a 0.005 %".

La determinación de aluminio en cinc, en cantidades

de ese orden, no puede ser resuelta satisfactoriamente por la vía gravimétrica porque se hacen necesarias separaciones previas que constituyen fuentes de error. En el LEMIT se desarrolló una técnica espectrofotométrica que se fundamenta en la formación de un complejo coloreado - aluminio eriocromocianina R nitrada -, previa separación alcalina de los elementos interferentes y posterior medida de la densidad óptica por espectrofotometría. (2)

Se efectuó la determinación de aluminio por este método en las chapas atacadas y en otras fabricadas en el extranjero que no habían sufrido corrosión intergranular. Los resultados obtenidos, en todos los casos, confirmaron lo expresado por el Dr. Anderson: las muestras corroídas contenían aluminio en cantidad superior al límite señalado (0,005 %) en tanto que las otras no alcanzaban ese valor, oscilando su contenido de aluminio entre 0,001 y 0,004 %.

Se planteó entonces la realización de un ensayo que permitiera determinar la susceptibilidad del cinc a la corrosión intergranular. Se tuvo en cuenta que el ataque por vapor de agua puede provocar en el cinc ese tipo de corrosión.

ENSAYO DE LA SUSCEPTIBILIDAD DEL CINCO A LA CORROSION INTERGRANULAR

Se utilizó un aparato cuyo esquema se muestra en la Fig. 7. Consiste en un vaso cónico, seguido de un tubo condensador donde se sitúa, colgada, la probeta a ensayar (dimensiones: 10 cm x 2,5 cm) y un refrigerante a reflujo. Los tubos de salida situados a los costados del vaso, se han previsto para facilitar la entrada al sistema de gases determinados, por ej., nitrógeno, bióxido de carbono, bióxido de azufre, etc., para crear condiciones particulares que permitan variar el ensayo. En este trabajo, todos los ensayos se realizaron con agua destilada, sin burbujeo gaseoso.

Se coloca el agua destilada en el vaso y se lleva

a ebullición; los vapores condensan sobre la superficie de la probeta y el ensayo se continúa por un cierto número de horas, en lo posible, sin interrupciones. La calefacción debe ser moderada - se efectuó mediante plancha eléctrica - pues de lo contrario el vapor no alcanza a condensar sobre la superficie del metal, sino que lo hace sobre el refrigerante.

Los tiempos de exposición de las probetas fueron del orden de 30 a 100 horas. La normalización del método podría consistir en fijar un tiempo límite y considerar satisfactoria a la probeta que al cabo del mismo no haya sufrido corrosión intergranular. Es inevitable, en todos los casos, que se produzca una corrosión superficial generalizada.

En los ensayos efectuados, se observó que, en las muestras susceptibles, los signos de corrosión intergranular aparecen luego de las 30 horas de exposición y en algunos casos en tiempos mucho menores. Al ir aumentando el tiempo de exposición, la corrosión progresa y se acentúa. Con el fin de evitar posibles confusiones entre la corrosión superficial mencionada y una incipiente corrosión intergranular, consideramos que se puede fijar como tiempo límite el de 100 horas. En los ensayos, cuyos resultados se informan en Tabla 1, las probetas se expusieron durante 100 horas.

La identificación del ataque intergranular puede ser efectuada por distintas maneras. A simple vista, las probetas atacadas presentan por lo general deformaciones y se advierte fácilmente la pérdida de las propiedades mecánicas. Un ensayo que se suele efectuar es el de resistencia al doblado repetido; las muestras corroídas experimentan pérdidas muy significativas.

En este trabajo, el ataque intergranular se caracterizó mediante observaciones micrográficas del corte pulido de las probetas ensayadas, asegurándose así la existencia de ese tipo de corrosión.

La preparación de la superficie de un metal de las características mecánicas del cinc, para su observación micrográfica, supone una serie de dificultades, tales como la recristalización por calentamiento, la distorsión mecánica

TABLA I

Muestra N°	Procedencia	Al %	Pb %	Cd %	Fe %	Cu %	Ensayo 100 h
1	Alemania	0,002	0,087	0,032	0,016	0,030	Satisfactorio
2	Argentina	0,130	0,072	0,000	0,210	0,011	Corroída ori- ginalmente. No se ensayó.
3	Argentina	0,013	0,009	0,002	0,260	0,008	Corrosión in- tergranular en los bordes.
4	Desconocida	0,030	0,035	0,010	0,004	0,017	Corrosión in- tergranular intensa.
5	Desconocida	0,002	0,097	0,084	0,036	0,031	20 años de servicio sin alteraciones. No se ensayó.
6	Desconocida	0,002	0,105	0,060	0,020	0,025	Satisfactorio
7	Alemania	0,002	0,105	0,074	0,012	0,030	Satisfactorio
8	Italia	0,002	0,100	0,002	0,011	0,004	Satisfactorio
9	Desconocida	0,003	0,105	0,046	0,016	0,073	Satisfactorio
10	Bélgica	0,003	0,105	0,042	0,014	0,044	Satisfactorio
11	Bélgica	0,004	0,097	0,029	0,014	0,022	Satisfactorio

durante el desbaste previo al pulido y el arrastre superficial de material por roce de los abrasivos. La preparación de la probeta para su observación micrográfica se llevó a cabo de la siguiente manera:

a) Lavado de la probeta con solución de NH_4Cl 1M, enjuagado con agua destilada y secado.

b) Inclusión de la probeta en bakelita. El procedimiento común de incluir muestras metálicas en resinas mediante la acción de presión y temperatura no es practicable para el cinc, en general, por tener una temperatura de recristalización que oscila entre los 30 y 100°C, según su pureza. No obstante, en el presente caso es posible hacerlo debido a que no afecta mayormente someter a la probeta durante 5 minutos a una temperatura de 140°C, si anteriormente estuvo, durante el ensayo, un gran número de horas a 95-100°C.

c) Desbaste de la probeta: el cinc es un metal blando que se distorsiona profundamente cuando es desbastado. Reiteradas experiencias permitieron llegar a la conclusión de que se consiguen los mejores resultados utilizando tres lijas al agua N°s 180, 320 ó 400 y 600, de Buehler Ltd., con lubricación abundante y presión suave.

d) Pulido de la probeta. No puede utilizarse ningún procedimiento en el que se produzcan disolución química o electroquímica del metal, puesto que ello alteraría el resultado del ensayo. Se efectuó sobre disco giratorio, a baja velocidad, con paño de pelo muy corto cargado con polvo de diamante de 3 micrones de diámetro, lubricándose abundantemente con mezcla de alcohol etílico y agua destilada y presionando muy débilmente la probeta. Los paños comúnmente usados de pelo mediano o largo, tales como terciopelo o paño de billar no pueden ser tenidos en cuenta porque arrancan los cristales separados por el fenómeno de corrosión intergranular que se produce durante el ensayo. Los paños cargados con alúmina distorsionan superficialmente a los metales blandos como el cinc. Con el polvo de diamante de 3 micrones de diámetro, aún se observan, microscópicamente finísimas rayas; lamentablemente, no se dispuso de polvo de diámetro menor. Para evitar que esas rayas pudieran ser motivo de confusión no se hizo girar a las pro-

betas, consiguiéndose de este modo rayas paralelas. El polvo de diamante, por sus óptimas propiedades de corte, distorsiona muy poco la superficie pulida y no produce las llamadas "colas de cometa".

e) Lavado de la probeta. Con alcohol etílico y posterior secado con aire caliente y algodón.

f) Observación al microscopio y toma de la microfotografía. Algunos resultados típicos de las probetas ensayadas se muestran en las fotos N^os 3, 4, 5, 6, 7 y 8.

RESULTADOS

En Tabla I, se dan los resultados obtenidos en el análisis químico y el ensayo de susceptibilidad a la corrosión intergranular de muestras de distinta procedencia. Se indica el país en que fueron fabricadas. Las determinaciones de hierro, cobre, cadmio y plomo se realizaron por polarografía; las de aluminio, por el método espectrofotométrico mencionado.

De la observación de los resultados, se puede advertir que, en todos los casos, las muestras cuyo contenido de aluminio era inferior a 0.005 % se comportaron satisfactoriamente en el ensayo.

CONCLUSIONES

- 1.- Existe correlación entre el contenido de aluminio y el resultado del ensayo de susceptibilidad a la corrosión intergranular.
- 2.- Puede fijarse como límite máximo de contenido de aluminio en cinc laminado, el de 0.005 %.

3.- El tiempo de exposición límite del ensayo de la susceptibilidad a la corrosión intergranular, puede ser fijado en 100 horas. Las muestras que al cabo de ese tiempo no presenten síntomas de corrosión intergranular, pueden considerarse satisfactorias.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- B.S. 849-1939 "Plain Sheet Zinc Roofing"
- 2.- Miniussi C. L. y Rozados E. "Determinación de pequeñas cantidades de aluminio en cinc por espectrofotometría", Anales de la Asociación Química Argentina, Tomo 49, Nº 1, marzo 1961.

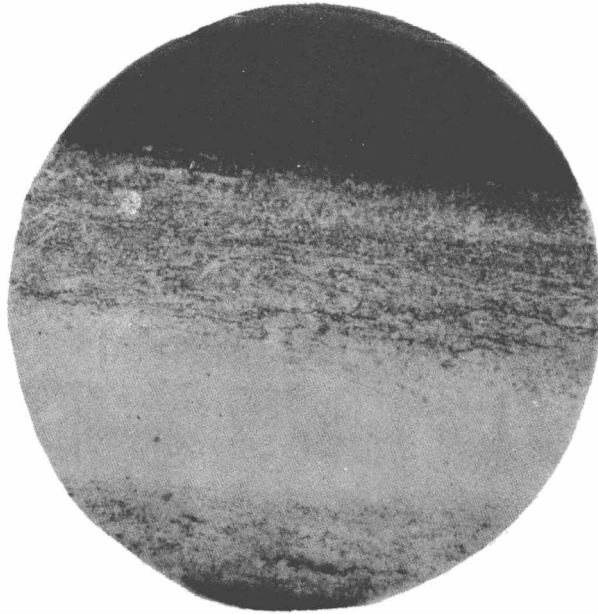


Fig. 1.- Corte transversal de chapa de cinc alterada; se observan las tres capas (75 X)

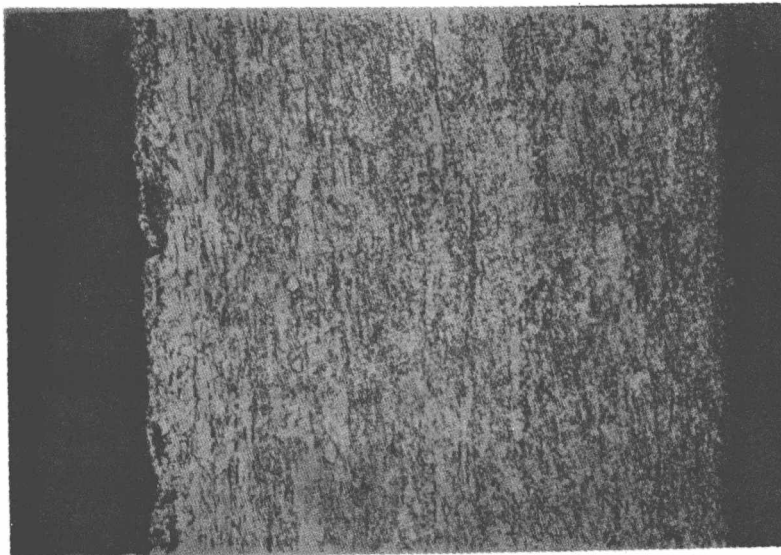


Fig. 2.- Corte transversal de chapa de cinc no alterada, atacada con ácido crómico; se observa un ataque general no diferenciado en capas (75 X)



Fig. 3.- Muestra n° 2, procedencia nacional;
corroída originalmente, no se ensayó (390 X)

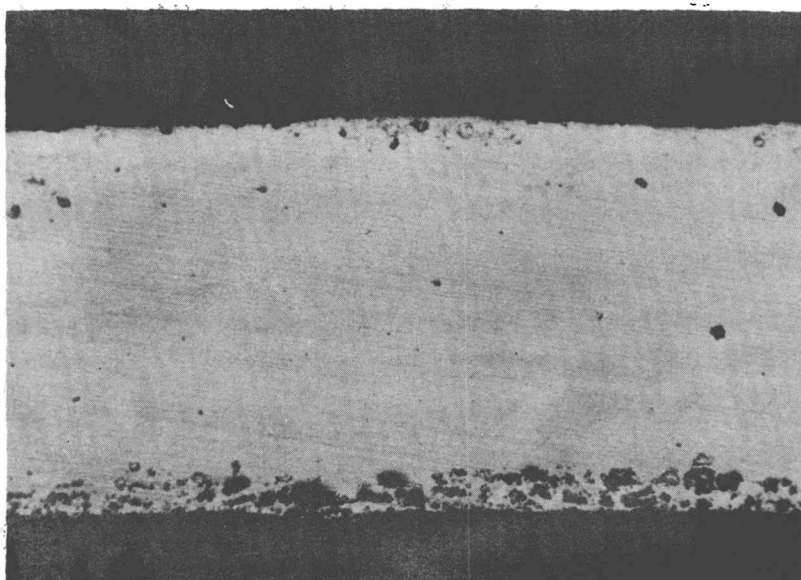


Fig. 4.- Muestra n° 3, procedencia nacional;
ensayo 100 horas, corrosión intergranular en
los bordes (70 X)

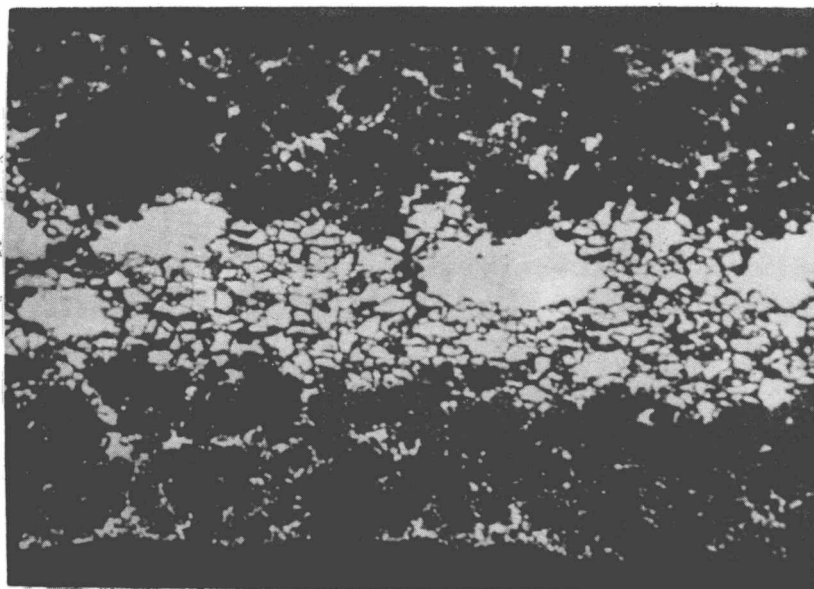


Fig. 5.- Muestra n° 4, procedencia desconocida; ensayo 100 horas, intensa corrosión intergranular (70 X)

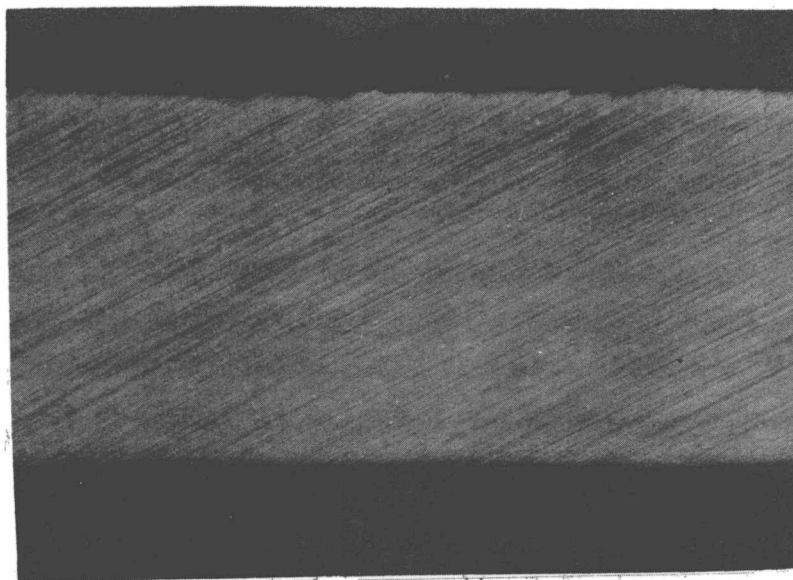


Fig. 6.- Muestra n° 7, procedencia alemana; ensayo 100 h, resultado satisfactorio

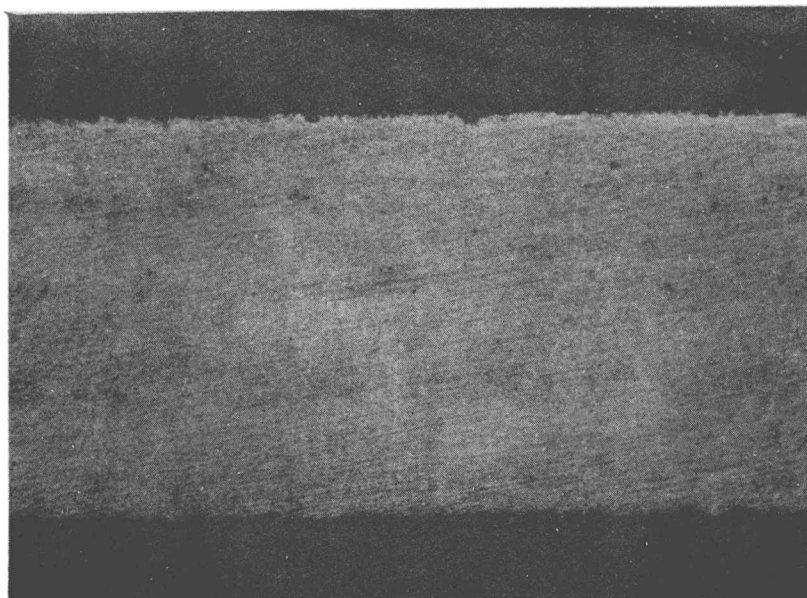


Fig. 7.- Muestra n° 8, procedencia italiana; ensayo 100 horas, satisfactorio; se observa corrosión superficial pero no intergranular

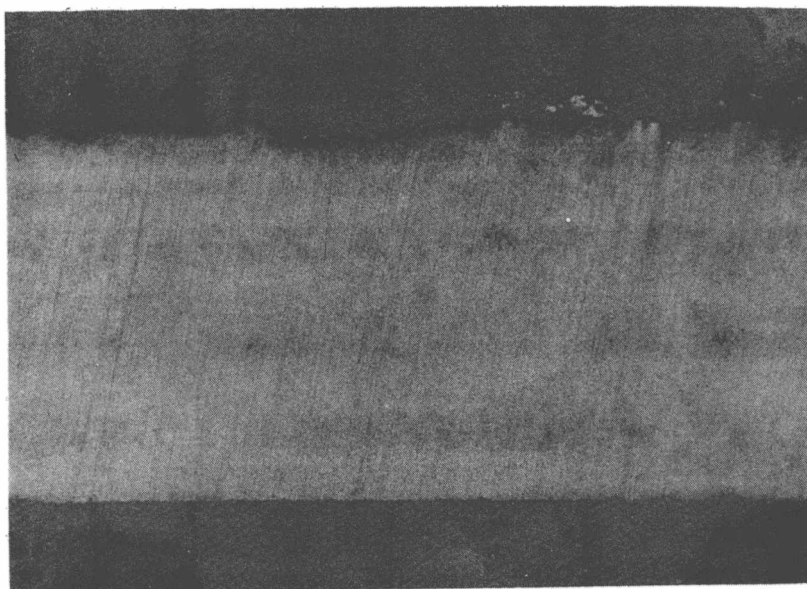


Fig. 8.- Muestra n° 10, procedencia belga; ensayo 100 horas, satisfactorio

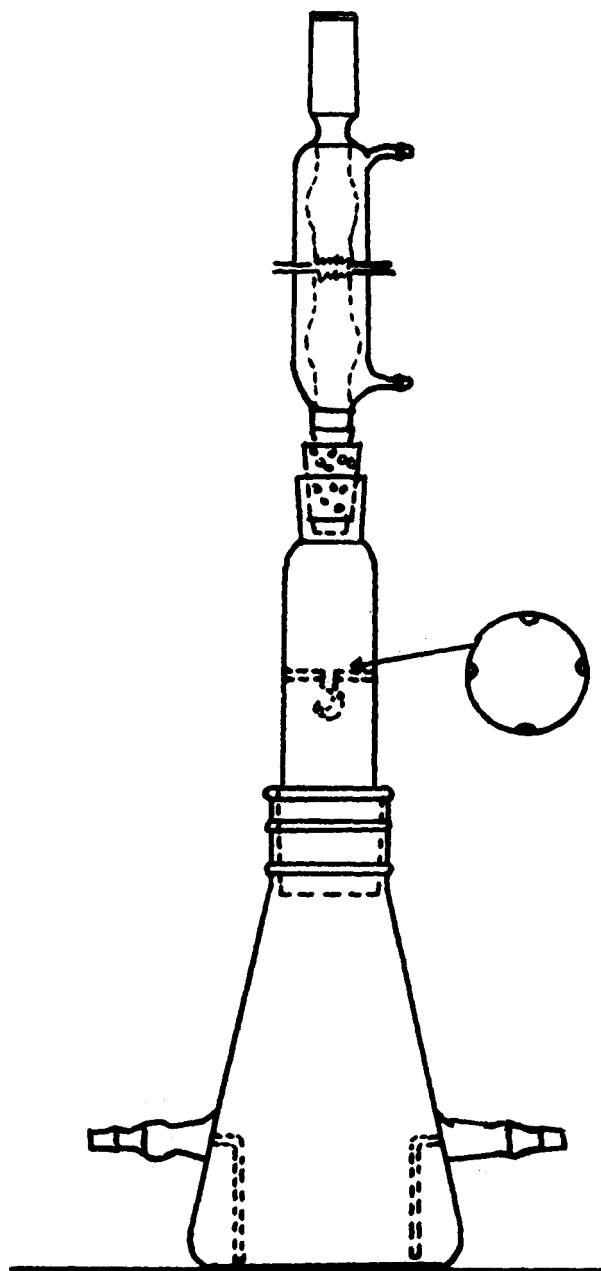


Fig. 9.- Aparato para ensayo de la susceptibilidad del zinc a la corrosión intergranular

**PRIMEROS ENSAYOS DE PROPAGACION DE ONDAS
EN LA PROVINCIA DE BUENOS AIRES**

**Dr. J.O.Agnusdei (LEMIT)
Ing.M.Brück (DVBA)**

Serie II, nº 154

INTRODUCCION

La técnica de ensayo de pavimentos mediante la propagación de ondas de superficie, desarrollada por el Road Research Laboratory de Inglaterra, permite en una forma no destructiva e "in situ", la determinación de características de calidad de las distintas capas que componen la estructura del pavimento en ensayo.

Iniciada por el Dr. R. Jones (1) en 1954, la técnica fue rápidamente adoptada en Holanda y Francia. Una recopilación de todo lo realizado por los grupos de trabajo francés e inglés se encuentra detallado en una publicación especial del Bulletin de Liaison del Laboratoire Central des Ponts et Chaussées (2).

Los resultados obtenidos con los ensayos tienen aplicación en el campo del diseño de pavimentos, dado que es posible el cálculo de los módulos de elasticidad dinámicos de las diversas capas que componen la estructura; en la etapa constructiva, dado que permite efectuar el control de calidad de capas cementadas y por último en el campo de investigación ya que permite estudiar el comportamiento de los pavimentos en servicio frente a la acción del clima y el tránsito.

En nuestro país se encuentran antecedentes sobre la técnica aquí presentada en varios trabajos (3) (4) (5) a los cuales se remite a los efectos de ampliar lo aquí expuesto.

En la actualidad aparte de los países mencionados, han adoptado este método Laboratorios y reparticiones viales de Australia, Checoslovaquia, Dinamarca, Sud Africa y Nueva Zelanda (6).

Los propósitos de la presente comunicación son los de informar sobre las características y puesta en marcha

del equipo, presentar los primeros resultados de ensayos obtenidos con el mismo y por último los trabajos inmediatos que deberán encararse a los efectos de obtener un máximo aprovechamiento de esta técnica.

INSTRUMENTAL UTILIZADO

Básicamente la técnica empleada consiste en generar vibraciones en el medio en estudio y medir la longitud de onda de las vibraciones propagadas.

Las vibraciones de la frecuencia deseada, la que puede variarse a voluntad, son producidas por un vibrador electrodinámico, el que se alimenta por medio de un oscilador a través de un amplificador de potencia. Las vibraciones mecánicas generadas se transmiten a través del camino y son detectadas en la superficie por medio de un captor (pick-up). Las vibraciones recogidas son amplificadas mediante un amplificador selectivo, el cual tiene por función amplificar solamente las señales de igual frecuencia a las emitidas por el vibrador. La señal así obtenida es enviada a un canal de un osciloscopio de dos canales. Al segundo canal, se envía la señal que alimenta al vibrador permitiendo de esta manera determinar la diferencia de fase entre ambas señales.

En sí, el equipo consiste en una fuente de emisión y un sistema de detección de las ondas emitidas. A las altas frecuencias las ondas se propagan en las capas superiores de la estructura, mientras que a frecuencias bajas la propagación se realiza en las capas inferiores y subrasante.

En la fig. 1 se presenta un esquema de las distintas partes componentes del equipo.

El conjunto de elementos con que se dispone en la actualidad, permite realizar mediciones hasta una frecuencia de 5 000 cps. aproximadamente, si bien es posible aumentar este rango por medio de transductores cerámicos.

El sistema de propagación y detección es similar al

empleado en el Road Research Laboratory de Inglaterra y en el Laboratorio Central des Ponts et Chaussées de Francia (2).

Las distintas partes del equipo no difieren en esencia, aunque sí en lo que se refiere a precisión y potencia.

Durante las mediciones efectuadas en campaña, los distintos instrumentos que componen el sistema de propagación de ondas, fueron dispuestos sobre una mesa en forma provisoria ya que en un futuro se los dispondrá en un vehículo. La corriente necesaria para el funcionamiento de los instrumentos se realiza por medio de un grupo electrógeno de 1 800 watts.

A continuación se detallan las distintas partes del actual sistema de propagación de ondas.

Oscilador de audio frecuencia y amplificador de potencia General Radio, tipo 1308 A.

Es una fuente de potencia de corriente alterna cuya frecuencia puede variarse en la gama de las frecuencias acústicas. Su elevada potencia de salida lo hace muy útil para alimentar vibradores. Este instrumento consiste en un oscilador tipo puente de Wien de frecuencia variable y un amplificador de potencia de baja distorsión. El rango de frecuencia con que puede operar, va de 20 cps a 20 000 cps con una potencia de salida de 200 VA, lo que permite tener una intensidad máxima de 5 A o una tensión de 400 V. La intensidad y tensión se ajusta durante las medidas de modo de no sobrecargar los valores admisibles por el vibrador.

El instrumento está previsto para trabajar entre 0°C y 40°C, con una precisión de frecuencia de $\pm 3 \%$.

Amplificador selectivo, General Radio tipo 1232 A.

Es un amplificador de bajo ruido, continuamente sintonizable desde 20 cps a 20 000 cps; mediante este aparato es posible eliminar señales parásitas de frecuencia distintas a la emitida por el vibrador, tales como las producidas por motores, vehículos en movimiento, etc.

El instrumento es totalmente transistorizado y se alimenta con nueve baterías de mercurio de pequeño tamaño. La tensión de salida es de 1 volt.

Generador de vibraciones Goodman, tipo V 50 MK1, fabricado por Ling Electronics de EE. UU.

El principio de funcionamiento se basa en la acción recíproca entre un campo magnético y una corriente alterna que pasa a través de una bobina. La bobina se encuentra solidaria a un eje que actúa dentro del campo magnético. En tales circunstancias se genera una fuerza que es proporcional al producto de la corriente instantánea por la densidad de flujo magnético. La corriente que atraviesa la bobina es la corriente amplificada proveniente del oscilador. La frecuencia y amplitud de la bobina móvil es controlada por la frecuencia y amplitud del oscilador, siendo por lo tanto proporcional a ésta.

Al eje del vibrador se encuentra unido rígidamente un plato de aluminio de 9,5 cm de diámetro sobre el cual reposa la masa principal del vibrador por intermedio de hojas elásticas de acero.

Para evitar el calentamiento del vibrador se hace necesario adosarle un ventilador para refrigerarlo.

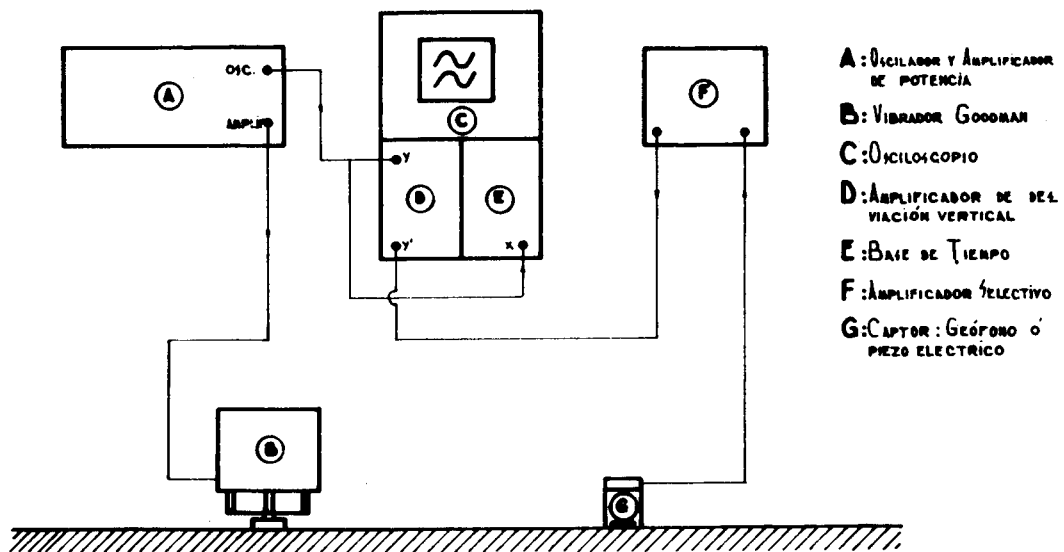
La frecuencia de trabajo del vibrador Goodman llega hasta 6 000 cps en algunos casos muy especiales puede llegar hasta 10 000 cps pero las medidas obtenidas a partir de los 6 000 cps son deficientes.

Osciloscopio Tektronix tipo 561 A.

Esencialmente es una unidad indicadora, provista de un tubo de rayos catódicos, una unidad base de tiempo modelo 2 B 67 y un amplificador de desviación vertical modelo 3 A 72 de doble haz.

La señal de alimentación del vibrador es enviada a uno de los canales del osciloscopio, mientras que la señal

ESQUEMA DEL INSTRUMENTAL UTILIZADO



- A: OSCILADOR Y AMPLIFICADOR DE POTENCIA
- B: VIBRADOR GOODMAN
- C: OSCILOSCOPIO
- D: AMPLIFICADOR DE DESVIACIÓN VERTICAL
- E: BASE DE TIEMPO
- F: AMPLIFICADOR SELECTIVO
- G: CAPTOR: GEÓFONO o PIEZO ELÉCTRICO

FIG. 1

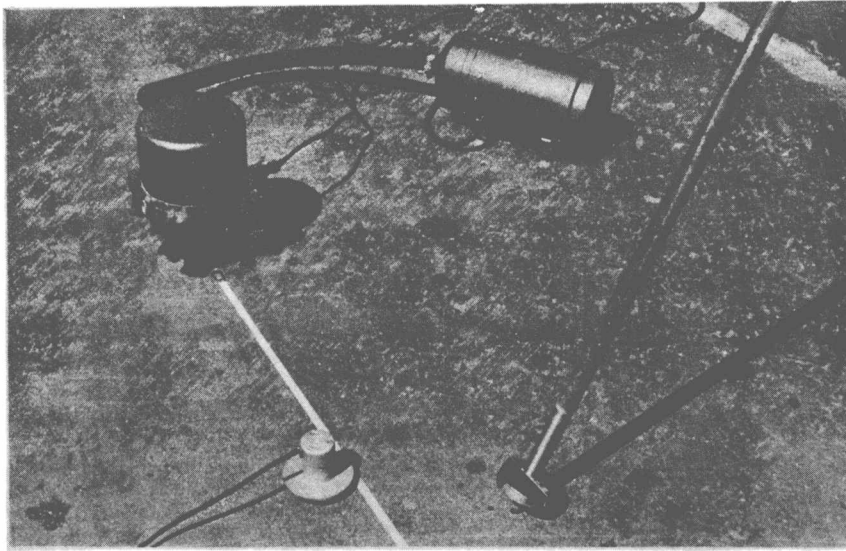


Fig. 2

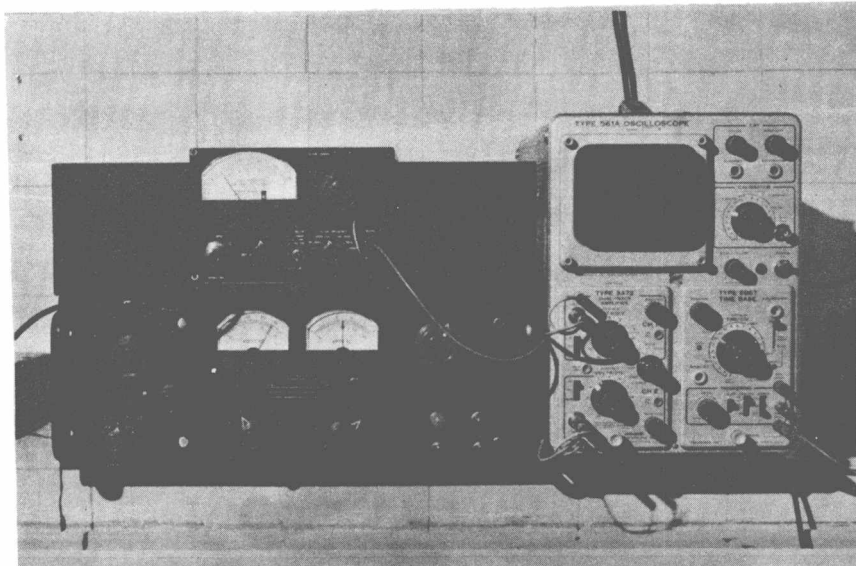


Fig. 3

proveniente del captor, convenientemente amplificada mediante el amplificador selectivo, se envía al segundo canal. De esta manera es posible comparar la diferencia de fase entre ambas señales en la pantalla del osciloscopio.

Captores

Geófono, Hall Sears, tipo HS1: Básicamente consiste en una bobina que se desplaza en el interior de un imán. El desplazamiento de la bobina producido por las vibraciones de la estructura, genera una tensión proporcional a la velocidad de desplazamiento de la bobina. Mediante este captor es posible trabajar hasta 300 cps, siendo la frecuencia de resonancia de 7,5 cps.

Acelerómetro piezo eléctrico: ACOS I.D 1005: El principio de este captor se basa en que al ponerse en contacto con un cuerpo vibrante, reproduce el movimiento en términos de un voltaje, proporcional a la aceleración. La gran sensibilidad que posee se alcanza mediante la utilización de un elemento piezoeléctrico grande constituido por sal de Rochelle. El rango de frecuencia en que se emplea va de 300 cps a 5 000 cps. La frecuencia propia de resonancia es de 2 500 cps.

Acelerómetro piezo eléctrico General Radio: Las características de este captor son similares al citado anteriormente pero con una frecuencia de resonancia de 3 200 cps.

Grupo electrógeno Wincolux, modelo L K 2 R

Este equipo suministra corriente a los distintos elementos que componen la cadena de generación y detección de ondas. Consta de un motor de combustión interna y un generador eléctrico autoexcitado, directamente acoplado al motor. El grupo se arranca ya sea manual o eléctricamente mediante una batería de 12 V. La potencia que suministra es de 1 800-2 000 Watts.

El equipo está montado en un bastidor de acero tubular para facilitar el transporte entre diferentes lugares de funcionamiento.

En las figuras 2 y 3 se pueden observar las distintas partes componentes del equipo.

INCONVENIENTES PRESENTADOS DURANTE LA PUESTA EN MARCHA

Al instalarse el equipo se notaron señales parásitas que hacían difícil la medición del desfase entre las señales observadas en la pantalla del osciloscopio. Estas se debían al empleo de cables con blindaje inadecuado y a los conectores utilizados, principalmente en la interconexión del captor con el amplificador selectivo.

Para resolver este problema se cambiaron los cables por otros de tipo coaxial, caracterizados por tener una malla externa de blindaje mucho más cerrada que las anteriormente empleadas.

Al mismo tiempo se eliminaron los conectores, haciendo la interconexión en forma directa, con excepción de la entrada al amplificador selectivo.

Otro problema que se presenta y dificulta las mediciones a frecuencias superiores a 1 500 cps es el sonido emitido por el vibrador. Este se propaga a través del aire y es captado por el pick-up, produciendo una señal que interfiere con las vibraciones captadas a través del pavimento. Este problema no se encuentra totalmente resuelto pero se espera atenuarlo cambiando los resortes sobre los que apoya la masa del vibrador o bien aislándolo acústicamente con una caja protectora.

TECNICA OPERATIVA

La técnica de ensayo mediante propagación de ondas consiste básicamente tal como se adelantara, en la aplica-

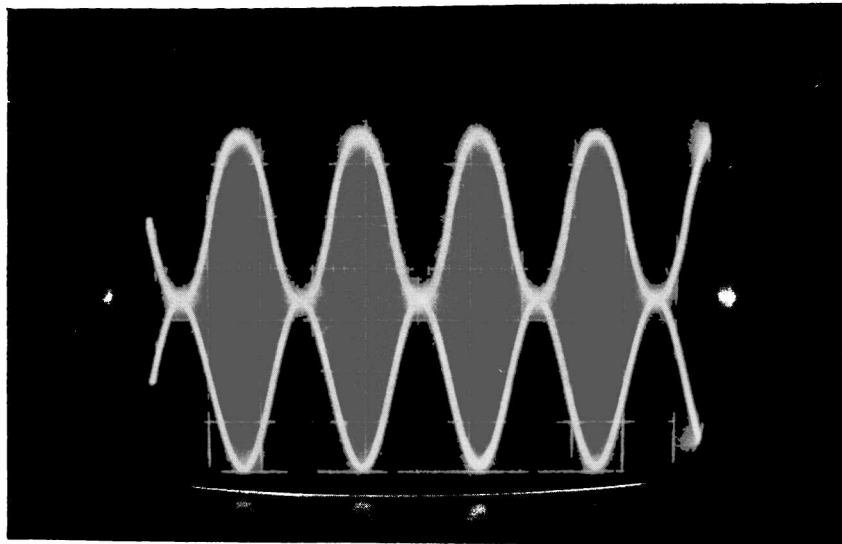


Fig. 4

ción al pavimento a ensayar de una fuente de emisión de ondas, éstas últimas se propagan en las distintas capas de la estructura y la tarea experimental estriba fundamentalmente en la medición de la longitud de onda, λ , de las ondas detectadas con el instrumental ya mencionado.

Obtenida la longitud de onda, λ , es posible calcular la velocidad de propagación de las ondas detectadas efectuando el producto:

$$c = f \cdot \lambda$$

donde:

c: velocidad de fase del tren de ondas detectado

f: frecuencia de ensayo

λ : longitud de onda medida

En los ensayos realizados en la Provincia de Buenos Aires la técnica adoptada para la determinación de la longitud de onda, λ , consistió en desplazar el pick-up a lo largo de una línea paralela al eje longitudinal del camino y ubicada aproximadamente en el lugar de aplicación de la rueda externa del tránsito. Esta línea de medición se materializó mediante una cinta métrica (fig. 2) el pick-up se fue desplazando hasta encontrar un punto que se encuentre vibrando en igualdad de fase con la onda generada por el oscilador (onda ésta que luego de ser amplificada es transmitida al pavimento por medio del vibrador). Hallado este punto se determina su posición mediante una primera lectura L_1 en la cinta métrica a lo largo de la cual se va desplazando el pick-up. Acto seguido se continúa moviendo el detector hasta encontrar un segundo punto, consecutivo del anterior, que se encuentre vibrando en oposición a la onda generada por el oscilador (fig. 4); hallado este segundo punto se determina su posición mediante una segunda lectura, L_2 en la cinta métrica.

En estas condiciones sería ya posible el cálculo de la longitud de onda, λ buscada, dado que la diferencia entre estas dos lecturas no es otra cosa que una semilongitud de onda:

$$L_2 - L_1 = \frac{1}{2} \cdot \lambda$$

A fin de llevar a un mínimo los errores experimentales, como así también el obtener una longitud de onda promedio de un tramo de camino, se continúa desplazando el pick-up a lo largo de la línea de medida y se van determinando así sucesivos puntos del pavimento que se encuentran vibrando en fase y oposición con la onda generada.

Estas determinaciones se representan gráficamente mediante el auxilio de un par de ejes coordenados, tomando en el eje de las abscisas las sucesivas distancias medidas a lo largo de la cinta métrica y en el eje de las ordenadas, el número de semi-longitudes de onda comprendido entre las correspondientes lecturas de cinta métrica realizada (fig.5). Al primer punto, correspondiente a la lectura L_1 se le asigna una ordenada arbitraria, y las ordenadas de los puntos siguientes estarán desplazadas, consecutivamente, un segmento constante correspondiente al intervalo entre dos lecturas sucesivas y proporcional a una semi-longitud de onda.

Los puntos experimentales así representados deberán estar teóricamente alineados según una recta; las imprecisiones de la técnica experimental, la falta de homogeneidad del material que actúa como medio de propagación, etc. hacen que en la práctica, como es lógico suponer, se encuentre una normal dispersión de los puntos hallados experimentalmente. A los efectos de hallar la longitud de onda promedio del tramo de camino en ensayo se aproximan entonces gráficamente los puntos representados mediante una recta, de modo tal de hacer mínima su dispersión experimental.

Hallada esta recta, la inversa de su pendiente no es otra cosa que la longitud de onda promedio, λ buscada.

La operación hasta aquí descripta es repetida con cada frecuencia de ensayo y al ensayar una sección con distintas frecuencias se tendrá entonces un conjunto de pares de valores de longitud de onda, λ y velocidad de fase, C .

Representando mediante un par de ejes coordenados λ , c , con este conjunto de valores, se tendrá la denominada "curva de dispersión" del tramo ensayado.

La correcta interpretación de esta curva, en base a la teoría de la propagación de ondas en medios elásticos, permite determinar características de calidad de los mate-

riales ensayados. Ejemplos de interpretación se verán a continuación, en base a determinaciones experimentales realizadas sobre un pavimento flexible y sobre una capa de suelo seleccionado.

DETERMINACIONES EXPERIMENTALES

Ensayo sobre pavimento flexible (Acceso a frigoríficos de Berisso).

La estructura del pavimento ensayado se encuentra indicada en el cuadro 1.

La curva de dispersión hallada mediante el ensayo se encuentra en la figura 6, determinada por los sucesivos puntos experimentales. En este gráfico se pueden observar, en forma general, dos zonas bien diferenciadas entre sí, la primera, correspondiente a cortas longitudes de onda (altas frecuencias de ensayo) donde se nota una disposición de los puntos experimentales según una curva bien definida y la segunda, correspondiente a largas longitudes de onda (bajas frecuencias de ensayo), donde se nota una disposición de los puntos experimentales según una serie de rectas escalonadas, paralelas al eje horizontal.

Se ha encontrado en la práctica (7) que estas sucesivas rectas proporcionan, en su intersección con el eje vertical, las velocidades de propagación de ondas de corte, β , en las sucesivas capas no cementadas del pavimento, que se encuentran por debajo de las capas cementadas bituminosa o hidráulicamente. Por lo tanto, aproximando los puntos experimentales obtenidos con bajas frecuencias de ensayo mediante las rectas paralelas al eje horizontal que se observan en la figura 6, se han determinado las velocidades: $\beta_1 = 135$ m/s, $\beta_2 = 245$ m/s y $\beta_3 = 290$ m/s, correspondientes a subrasante, sub-base de suelo seleccionado y sub-base pétreo respectivamente.

En lo que respecta a la capa superior bituminosa se puede considerar, comportándose como una capa de alto módu-

PAVIMENTO ENYAYADO EN ACC. A FRIG. DE BERI550

PROG. 4800

TEMPERATURA AMBIENTE 25°C

TIPO DE PAVIMENTO	DENSIDAD 'IN SITU' γ ₂₀ ³	HUMEDAD 'IN SITU' %	GRANULOMETRÍA % PMA TAMIZ 200	LIMITE LIQUIDO	INDICE PLASTICIDAD	% PMA TAMIZ 200	CLASIFIC. N.R. D.	V. S. C. 'IN SITU'
SELLADO SUPERFICIAL	—	—	—	—	—	—	—	—
BASE NEGRA	2.35	—	—	—	—	—	—	—
BASE DE MATERIAL PE TRES (ab. espesores separados con 2% de RC mínimo)	1.43	25.9	3/4" 80% 3/8" 30% 10 24% 200 10%	—	—	—	—	—
QUELLO SELECCIONADO	1.35	28.6	—	40	10	51	A-3-1(0)	35
SUBGRANTE	1.30	26.2	—	35	16	64	A-6(5)	2

CUADRO 1

MODULOS DE ELASTICIDAD OBTENIDOS EN ACC. A FRIG. DE BERLINO

DENSIDAD γ (t/m^3)	COEFICIENTE DE POISSON	VELOCIDAD DE RAYLEIGH α (m/s)	VELOCIDAD DE CORTE β (m/s)	MODULO DE ELASTICIDAD E_1 (kg/cm^2)
2.55	0.33	1200	1290	106.000
1.43	0.40	—	290	3450
1.33	0.45	—	245	2.350
1.30	0.45	—	135	700

CUADRO 2

CURVA DE DISPERSION ACCE10 FRIG. BER1990

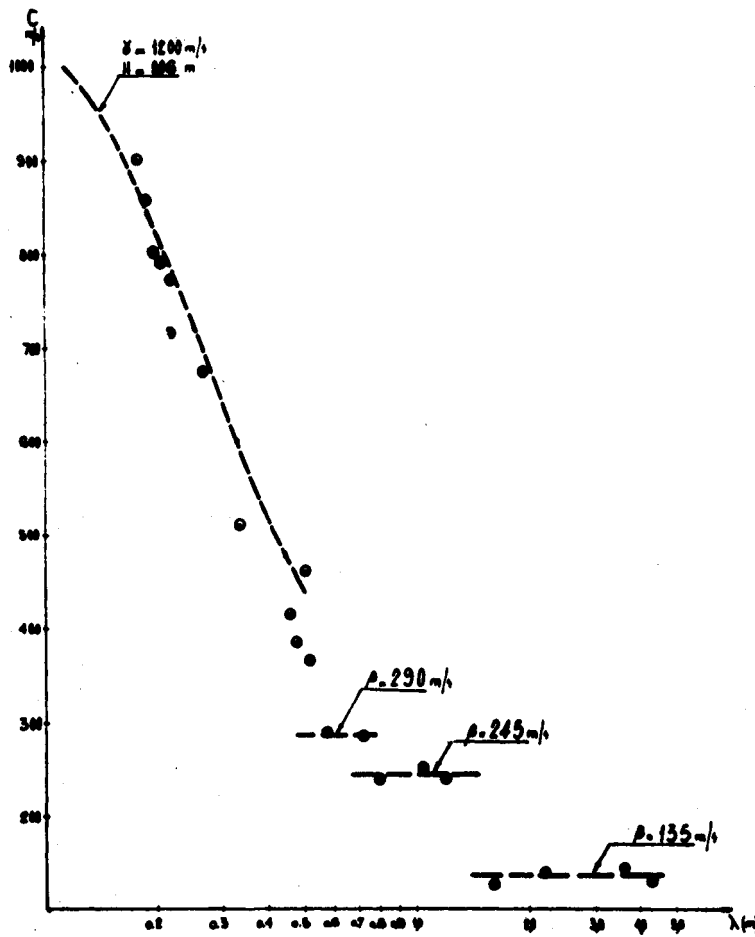
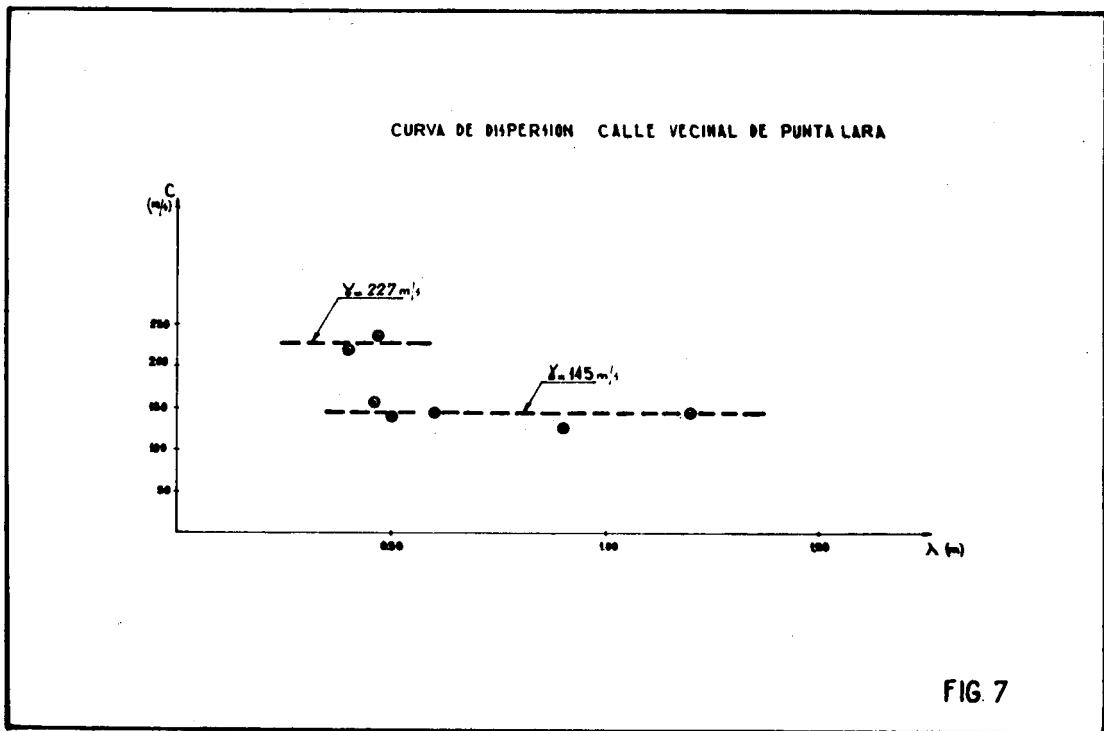
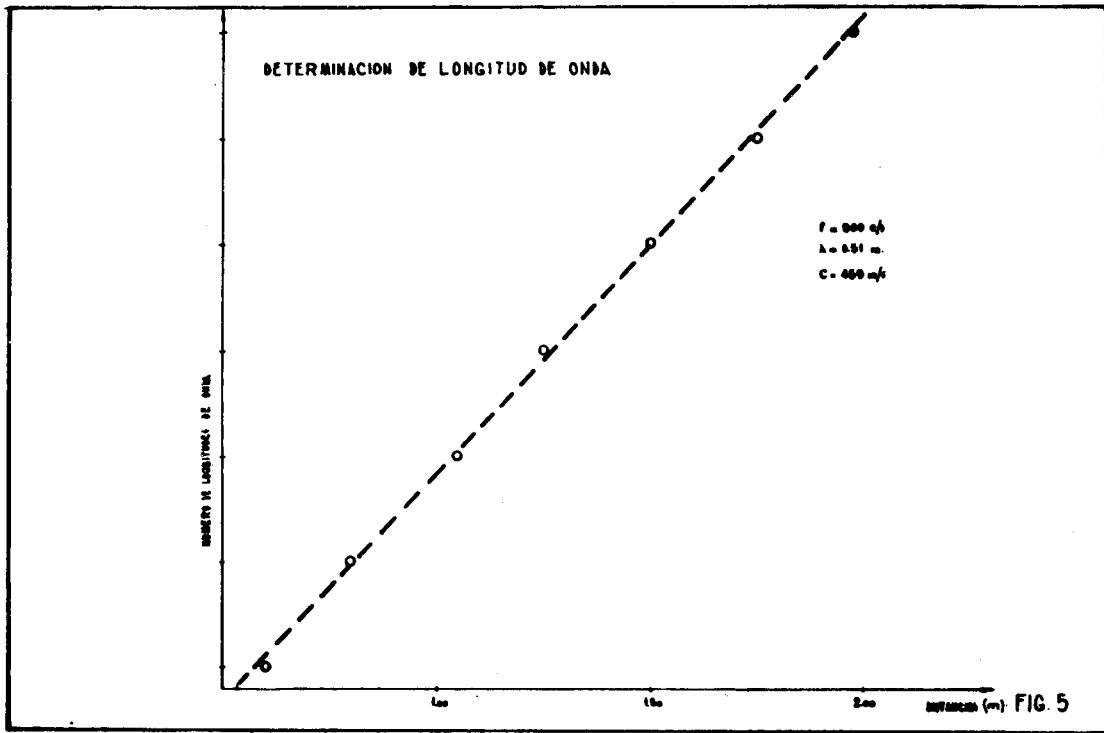


FIG. 6



lo de elasticidad, apoyada sobre una serie de capas no cementadas de bajo módulo de elasticidad. La interpretación de este caso particular es relativamente simple; la propagación de ondas en esta capa está representada por la primera zona, de puntos experimentales dispuestos según una curva; esta curva de dispersión experimental se puede aproximar sin introducir mayor error, mediante una curva de dispersión teórica correspondiente a una placa elástica de longitud infinita, que vibra libremente en el espacio (3). Así se ha hecho en este caso, en la figura 6, la curva representada en línea de trazos es la curva de dispersión teórica correspondiente a la placa vibrante libre, que mejor aproxima los resultados experimentales. Esta curva ha sido calculada en base a la solución de Lamb, suponiendo una velocidad de propagación en su superficie de las ondas de Rayleigh, $v = 1\ 200$ m/s y un espesor, $H = 0,06$ m. Asimilando entonces este valor de v al de la capa bituminosa superior del pavimento ensayado, se dispone de una característica de calidad de la misma.

El espesor empleado para calcular la curva teórica que mejor aproxima los puntos experimentales difiere del espesor real, obtenido en este caso por medición directa, en 2 centímetros. La circunstancia de estar en los comienzos de la utilización de la técnica de propagación de ondas no nos permite todavía abrir juicio sobre su uso para la medición de espesores; no obstante es de señalar que el método proporciona en todos los casos una idea bastante aproximada del espesor con que se cuenta.

Como determinación complementaria, indispensable para el cálculo de tensiones y deformaciones, es posible calcular el módulo de elasticidad, E , de los distintos materiales constitutivos del pavimento. En efecto, obteniendo la velocidad de propagación de algún tipo de onda, es posible, en función del coeficiente de Poisson, ν , hallar la velocidad de propagación de las ondas de corte, β y en base a esta última, calcular E mediante la expresión (5).

$$E = \frac{2(1 + \nu)}{g} \beta^2 \rho$$

donde:

ν : Coeficiente de Poisson

g : Aceleración de la gravedad

ρ : Densidad

En el cuadro 2 se detallan los valores de γ adoptados para cada capa y los valores resultantes del módulo de elasticidad, E.

Comparando los valores calculados de E con los del Valor Soporte California de las capas de suelo seleccionado y subrasante, determinados sobre probetas moldeadas con la densidad y humedad halladas in-situ, se observa que se hallan en términos generales dentro de la correlación empírica, hallada entre ambos por W. Heukelom (8).

Ensayo sobre capa de suelo seleccionado (camino vecinal en Punta Lara)

La disposición y características de los materiales ensayados se encuentran indicados en el cuadro 3.

La curva de dispersión hallada mediante el ensayo se encuentra en la figura 7, determinada por los distintos puntos experimentales. Observando el gráfico se puede notar que los puntos experimentales se encuentran dispuestos según dos rectas escalonadas, paralelas al eje horizontal.

Los puntos agrupados según la recta inferior son representativos de la propagación de ondas en el núcleo arcilloso y aproximándolos mediante una recta paralela al eje horizontal, la intersección de esta última con el eje vertical proporciona el valor de la velocidad de propagación de las ondas de Rayleigh en el núcleo del camino. El valor obtenido de esta velocidad es de: $\gamma = 145$ m/s.

Los puntos dispuestos según la recta superior son representativos de la propagación de ondas en la capa de suelo seleccionado y aproximándolos mediante una recta paralela al eje horizontal se obtendría, con algunas reservas, el valor de la velocidad de propagación de las ondas de Rayleigh en la capa de suelo seleccionado, $\gamma = 227$ m/s.

Utilizando la expresión indicada en el párrafo anterior, en el cuadro 4 se han calculado los correspondientes valores del módulo de elasticidad, E.

Son válidas también en este caso las consideraciones realizadas en el párrafo anterior acerca de la correlación entre los valores calculados de E, con los del Valor Soporte California.

CONCLUSIONES Y FUTUROS TRABAJOS

La tarea fundamental realizada hasta el momento consistió en el armado y puesta a punto del equipo. De esta última labor se desprende que el instrumental adoptado responde satisfactoriamente, pudiendo trabajar sin mayores problemas hasta una frecuencia de 5 000 cps.

Si bien los ensayos efectuados hasta el momento, no permiten obtener conclusiones definitivas se puede decir que, la forma general de las curvas de dispersión obtenidas experimentalmente, concuerdan con los tipos de estructuras ensayados, en otras palabras, se pueden apreciar en las curvas obtenidas, las distintas ramas correspondientes a la propagación de ondas en las sucesivas capas de las estructuras en estudio. Por otro lado las velocidades de propagación observadas están en correspondencia con valores obtenidos sobre materiales similares por investigadores de otros países.

Respecto a la técnica operativa se nota que la misma podría mejorarse fundamentalmente en lo que respecta a la rapidez de las determinaciones adoptando, entre otras cosas los actuales sistemas de medición de diferencia de fase utilizados en Francia e Inglaterra. Además se nota la necesidad de efectuar mediciones a frecuencias más elevadas llegando hasta 30 000 cps, mediante el empleo del instrumental adecuado para alcanzar esta gama de frecuencia. El objeto de este último es el poder aproximar las curvas de dispersión con mayor exactitud.

En lo que concierne a la interpretación de los resul-

SUELO ENSAYADO EN CALLE VECINAL DE PTA. LARA

	DENSIDAD "IN SITU" γ/m^3	HUMEDAD "IN SITU" %	LIMITE LIQUIDO	INDICE PLASTICIDAD	GRANULOMETRIA % PASA TAMIZ	CLASIFIC. H. R. O.	V. P. C. "IN SITU"
SUELO SELECCIONADO	12.9	23.3	58	10	$\begin{matrix} 4 \\ 10 \\ 20 \\ 40 \\ 60 \\ 100 \end{matrix}$	A-4(6)	15
SUBRASANTE	12.7	30.7	59	25	200 96	A-7-5(6)	6

CUADRO 3

MODULOS DE ELASTICIDAD OBTENIDOS EN CALLE VECINAL DE PTA. LARA

	DENSIDAD γ/m^3	COEFICIENTE DE POISSON	VELOCIDAD DE RAYLEIGH $\gamma (m/s)$	VELOCIDAD DE COMPRESION $\beta (m/s)$	MODULO DE ELASTICIDAD $E (kg/cm^2)$
SUELO SELECCIONADO	12.9	0.45	227	240	2200
SUBRASANTE	12.7	0.45	145	153	800

CUADRO 4

ados se hace necesario un trabajo en equipo a los efectos de elaborar programas de computación que permitan interpretar estructuras más complejas como son las formadas por diversas capas cementadas. Como futuros trabajos de aplicación práctica es propósito llevar a cabo ensayos sobre materiales locales, a los efectos de determinar límites de calidad, en base al criterio de velocidad de propagación de ondas. Así también es intención el ensayar sistemáticamente tramos experimentales con el objeto de evaluar su comportamiento frente a la acción del clima y del tránsito.

Dada la magnitud e importancia de la tarea a realizar estimamos necesario una estrecha colaboración entre los distintos grupos que en el país se encuentran abocados a estudios con la técnica de propagación de ondas de superficie.

Finalmente queremos expresar nuestro agradecimiento al Ing. Antonio M. Méndez por la colaboración prestada en el armado del equipo y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas por haber suministrado el subsidio que hizo posible la adquisición del instrumental.

BIBLIOGRAFIA

- 1).- Jones, R. In-situ measurements of the dynamic properties of soils by vibration methods. Geotechnique, nº 8, 1958.
- 2).- Bulletin de liaison des laboratoires Routiers. Especial J, Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, julio 1968.
- 3).- Tosticarelli, J. y Agnusdei J. O. Determinación de las características elásticas de las diferentes partes del camino mediante el método de propagación de ondas de superficie. Decimocuarta Reunión Anual del Asfalto, 1966.
- 4).- Tosticarelli J. y Zalazar L. M. Investigación sobre mecánica dinámica de pavimentos con aplicación al diseño estructural. Decimoquinta Reunión Anual del Asfalto, 1968.

- 5).- Bruck, M. Ensayo dinámico de pavimentos mediante propagación de ondas. Dirección de Vialidad de la Provincia de Buenos Aires, publicación nº 85, 1969.
- 6).- Jones, R. Non destructive Testing in relation to Highways. International Road Federation. 1968.
- 7).- Jones, R. Interpretation of surface wave propagation data on road constructions, at low frequencies. Road Research laboratory, Research Note 3 830; 1960.
- 8).- W. Heukelom, Dynamic Stiffness of soils and pavements, Symposium on vibration Testing of Roads and runways, Amsterdam, 1959.

**PRINCIPALES CARACTERISTICAS DE LOS
CEMENTOS PORTLAND NACIONALES**

**Análisis de los resultados obtenidos en ensayos
realizados en el LEMIT durante los años 1965 a 1969**

**Ing. J. F. Colina
Ing. M. Wainsztein
Ing. O. R. Batic**

Serie II, nº 155

INTRODUCCION

El avance en el conocimiento de las propiedades de los cementos portland y la necesidad de la evaluación de sus características para aplicarlos correctamente en la ejecución de estructuras de hormigón de diversas naturalezas, había superado indudablemente las técnicas de ensayo que para el juzgamiento de la calidad de los cementos destinados a obras públicas nacionales fueron establecidas por Decreto del 27 de abril de 1931, a pesar de las modificaciones introducidas en años posteriores.

Estas circunstancias, se venían observando en la bibliografía especializada a través de la evolución permanente de los métodos seguidos para valorar esas características y de las modificaciones de los límites recomendados para su aceptación o aprobación.

El empleo de nuevas técnicas, como la determinación de superficie específica para valorar la finura, el amasado mecánico de pastas y morteros para eliminar influencias subjetivas, el empleo de arenas normales bien graduadas que redujeran la influencia de la forma y textura superficial de sus partículas sobre los resultados de los ensayos mecánicos, nuevos métodos para la realización de estos ensayos, la necesidad de determinar los constituyentes del clinker como medio de preveer el probable comportamiento del hormigón en estructuras sometidas a la agresión de aguas o suelos sulfatados, el desarrollo de calor durante el fraguado y endurecimiento del hormigón o la posibilidad de reacción de sus óxidos alcalinos con ciertas formas alotrópicas de la sílice fueron otros tantos avances del conocimiento cuya incorporación a las normas vigentes se hacía impostergable.

La Comisión de Cementos en IRAM encaró ese estudio y a partir del mes de abril de 1960 se comenzaron a normalizar los métodos de ensayo para concluir con la prepara-

ción de las especificaciones para cemento portland normal, IRAM 1 503, de alta resistencia inicial, IRAM 1 646, portland puzolánico, IRAM 1 651 y portland de escoria de alto horno, IRAM 1 636. A la fecha las dos primeras han sido aprobadas y en el caso particular del M.O.P. de la Provincia de Buenos Aires, por Resolución nº 1 622 del 9 de octubre de 1967, son aplicadas para el juzgamiento de calidad de los cementos portland utilizados en obras públicas provinciales. Las dos restantes se hallan en el período final de estudio y la realización de este Congreso coincide con el término del período de discusión pública para la de cemento puzolánico.

La disponibilidad de nuevos métodos de ensayo trajo como primera consecuencia la necesidad de efectuar un estudio exhaustivo sobre los cementos nacionales, para la correcta evaluación de su calidad y la fijación de los valores límites en las especificaciones. En el LEMIT además se intensificó este estudio, especialmente con los cementos producidos en las 5 fábricas instaladas en el territorio bonaerense, para disponer de la información técnica básica que permitiera fundamentar ante el P.E. provincial la adopción de estos métodos y especificaciones. Finalmente, a partir de la aprobación de la resolución mencionada todas las muestras que llegan al Laboratorio son controladas en estas condiciones.

En este informe presentaremos los resultados obtenidos sobre 140 muestras ensayadas entre el 1º de enero de 1965 y el 31 de agosto ppdo. Todas estas muestras llegaron al Laboratorio en condiciones tales que su identificación está suficientemente asegurada en cuanto a marca y procedencia. Un número similar de muestras, ensayadas en el mismo período, ha sido descartado por no tenerse suficientes garantías al respecto.

De estas muestras 120 corresponden a cementos portland normales fabricados en las 15 fábricas en producción en el país, 10 son de cementos de alta resistencia inicial provenientes de dos plantas distintas y 9 de cementos puzolánicos también de dos procedencias.

Los resultados de los ensayos han sido volcados en 10 gráficos y relacionados con los límites especificados en norma IRAM 1 503. En estos gráficos, cada marca, fábrica y

tipo de cemento está identificado con una letra. Los puntos representados corresponden a los valores individuales de cada muestra y son el promedio del número de determinaciones que las normas especifican en cada caso.

En los gráficos se aprecia que de algunas marcas y procedencias se dispone de ensayos en un número mucho mayor de muestras, ello está íntimamente vinculado con la labor específica del LEMIT de controlar la calidad de los materiales utilizados en la construcción de obras públicas provinciales.

RESULTADOS OBTENIDOS

En la Tabla I figuran todas las marcas y fábricas de procedencia de las muestras de cementos utilizados en este estudio.

En los n.ºs. 2, 3 y 4 se han transcripto los límites especificados, para los requisitos químicos, físicos y mecánicos, por las normas IRAM 1 503, 1 646 y 1651 para cementos portland normal, de alta resistencia inicial y puzolánico, respectivamente.

Con los porcentajes de material retenido sobre el tamiz IRAM 74 μ (n.º 200), se ha confeccionado el Gráfico n.º 1. La línea discontinua corresponde al límite especificado de 15 % como máximo para los tres tipos de cementos. Se observa que la mayoría de las muestras satisfacen esta exigencia pero creemos necesario hacer notar una circunstancia muy especial: las que no la cumplen han sido ensayadas principalmente en los últimos meses. Esto parecería indicar que la industria, frente a la intensificación de la demanda, ha modificado las condiciones de molienda para aumentar su producción.

Los valores de superficie específica, en cambio, determinados con el permeabilímetro de Blaine, en todos los casos han superado los límites especificados de 2 500 cm²/g.

como valor medio y $2\ 250\ \text{cm}^2/\text{gr}$ como mínimo individual. Por esta circunstancia se ha prescindido de su representación.

En resumen se ha regulado el proceso de molienda de manera que la superficie específica sea suficientemente alta pero aumentando la cantidad de partículas de dimensión mayor que $74\ \mu$. Esto no parecería muy conveniente por cuanto en muchos tipos de estructuras es probable que el hormigón no tenga humedad un tiempo suficientemente prolongado como para que estas partículas se hidraten totalmente.

Los resultados del ensayo de estabilidad volumétrica, medida por la expansión en autoclave, fueron representados en el Gráfico n° 2. Se aprecia que todas las muestras cumplen con amplitud el límite máximo especificado de 1 %.

Esto asegura el cumplimiento de este requisito por todos los cementos nacionales, aún teniendo en cuenta que las nuevas especificaciones han rebajado a 1 % el límite que en el Pliego Nacional vigente es de 1,3 %.

Todas las muestras ensayadas satisfacen también con holgura los límites fijados para la iniciación y el final del fraguado, 45 minutos y 10 horas, respectivamente. Las modificaciones introducidas a las técnicas de ensayo tanto para la preparación de la pasta de consistencia normal (IRAM 1 612) como para la determinación del tiempo de fraguado (IRAM 1 619) no han afectado el cumplimiento de este requisito.

En el Gráfico n° 3 se muestran los resultados de los ensayos de flexión a las edades de 7 y 28 días, correspondientes a los cementos normales y puzolánicos. Las líneas de trazos marcan los valores límites de la especificación. Resulta que en muchos casos el límite especificado para la edad de 28 días ya queda satisfecho a los 7 días. Los cementos de alta resistencia inicial, cuyos resultados no se representaron, en todas las muestras ensayadas están muy por encima de los límites fijados y que figuran en la Tabla III.

Las resistencias a compresión de los cementos portland normales y puzolánicos están representados en el Gráfico n° 4. Se observa que para esta resistencia numerosos puntos están cerca del límite fijado, especialmente para la

edad de 7 días, si bien la totalidad de las muestras cumple la especificación.

Como ya se dijo antes, cada punto representado en estos gráficos corresponde al promedio de los valores medidos en las probetas ensayadas, pero creemos necesario hacer notar que la dispersión de valores individuales que configuran ese promedio es mucho menor en el ensayo de flexión que en el de compresión.

Tenemos entendido que similar observación ha sido hecha también en otros laboratorios.

Considerando que era conveniente tener resultados de ensayos a edades superiores a las especificadas en las normas, se efectuaron también determinaciones a 60 y 90 días lo que permitió trazar las curvas de variación de las resistencias a flexión y compresión, en función de la edad, que figuran en los Gráficos n°s. 5 y 6. Las curvas trazadas para los cementos normales ponen de manifiesto que el crecimiento de resistencia a partir de los 28 días es sensiblemente menor y que en algunos casos las resistencias disminuyen con la edad. De confirmarse esta última circunstancia, con mayor número de muestras, entendemos que sería necesario investigar sus posibles causas. Para los cementos de alta resistencia inicial y puzolánico el crecimiento de resistencia ha sido continuo y apreciable para las mayores edades.

Se observa también que los cementos cuyo desarrollo de resistencia en los primeros días es muy lento son los que hasta la edad de 90 días continuaron incrementándola en forma considerable.

Se aclara que las curvas trazadas no corresponden al promedio de la marca o procedencia identificada con la letra correspondiente sino que pertenece a una sola muestra representativa de la misma.

Con el objeto de hacer un somero análisis estadístico de los valores disponibles, en los Gráficos n°s. 7 y 8 se han presentado los histogramas y trazado la curva normal con los resultados correspondientes a los ensayos de flexión y compresión a la edad de 28 días. En el primero se observa

que la distribución de frecuencias se aproxima bastante a la curva normal mientras que en el segundo los apartamientos son muy considerables, lo que se refleja también en los valores del coeficiente de variación (δ). Esta falta de concordancia podría atribuirse en principio a la sensible diferencia, que en este ensayo, muestran entre sí las distintas marcas de cementos estudiados. Para corroborarlo habría que hacer un estudio similar por marca y, desde luego, con un número de ensayos mayor del que ahora se difunde para cualquiera de ellas.

Complementando los ensayos físicos y mecánicos y a los efectos de verificar el cumplimiento de la norma desde este punto de vista las muestras fueron además analizadas químicamente. Un comentario resumido sobre sus resultados podría sintetizarse así:

Cemento portland normal:

- a) Residuo insoluble: 9 muestras de 6 marcas distintas acusaron valores superiores al límite especificado de 1 %. El mayor valor obtenido fue de 2,1 %.
- b) Pérdida por calcinación: 11 muestras pertenecientes a 7 marcas superaron el 3 %. El máximo valor determinado fue de 4 %.
- c) Anhídrido sulfúrico: una sola muestra excedió en 0,28 el límite especificado de 2,5 %.
- d) Oxido de magnesio: todas las muestras analizadas están por debajo del límite fijado, 5 %.

Cemento portland de alta resistencia inicial:

Las 10 muestras analizadas cumplieron la especificación en todas sus partes.

Cemento portland puzolánico:

Las 9 muestras estudiadas cumplen los requisitos químicos propuestos en la norma IRAM 1 651 excepto en lo relativo al coeficiente puzolánico que ninguna muestra lo satisface a la edad de 7 días y sólo 4 lo hacen a 28 días. Esto indicaría que las puzolanas utilizadas, en general, no tie-

nen un alto poder de fijación del óxido de calcio lo que, en consecuencia, incidirá sobre las propiedades finales de los hormigones, especialmente en cuanto a su resistencia frente a acciones agresivas por ataque de sulfatos. Por ello, cuando se requiere en particular esta resistencia, será necesario que el usuario solicite expresamente que el cemento puzolánico debe cumplir además de la norma IRAM 1 651 la 1 669 como requisito opcional.

Además de los requisitos normalizados que acabamos de comentar y considerando la importancia que esto tiene en la elección del cemento para una determinada obra, de todas las muestras que se tenía el análisis químico completo se calculó el contenido total de álcalis, expresado en óxido de sodio, y sus constituyentes potenciales, silicatos di y tri cálcico y aluminato tricálcico, empleando las fórmulas de la norma IRAM 1 504.

En el Gráfico nº 9 están representados los puntos correspondientes al contenido total de álcalis de 84 muestras analizadas. Se aprecia que la mayor parte de ellas, 51, se encuentran sobre la línea correspondiente al contenido que se considera límite para que el cemento sea potencialmente reactivo si se emplea con áridos que contienen sustancias deletéreas y que solamente en 4 fábricas se producen cementos tales que todas las muestras estuvieron por debajo de ese valor.

Con referencia a los contenidos de silicatos di y tri cálcico los resultados muestran que para los cementos normales varían entre los siguientes límites:

Silicato dicálcico (SC ₂)	máximo:	49,4 %
	mínimo:	5,2 %
Silicato tricálcico (SC ₃)	máximo:	68,3 %
	mínimo:	16,7 %

y que para muestras de una misma marcas esa variación estuvo entre:

Silicato dicálcico (SC ₂)	máximo:	35,3 %
	mínimo:	10,1 %
Silicato tricálcico (SC ₃)	máximo:	68,3 %
	mínimo:	37,4 %

lo que explicaría las variaciones de resistencia apreciadas en los Gráficos n°s. 3 y 4.

El Gráfico n° 10 hace resaltar que la mayor parte de las muestras analizadas tienen contenidos de aluminato tricálcico mayores que el 8 %, valor que la norma ASTM C-150 fija como límite para que un cemento pueda considerarse de moderada resistencia a los sulfatos y moderado calor de hidratación. También se aprecia las importantes variaciones que presenta el contenido de este constituyente.

Finalmente sobre 6 muestras de cementos normales y 5 de cementos puzolánicos procedentes de la misma fábrica se determinó el calor de hidratación a las edades de 7 y 28 días utilizando las técnicas de las normas IRAM 1 617 y 1 665, respectivamente. Los promedios de los resultados obtenidos fueron los siguientes:

	<u>7 días</u>	<u>28 días</u>
Cemento portland normal	66,3	80,3
Cemento portland puzolánico	53,6	63,0

CONCLUSIONES

a) Los resultados presentados muestran que los cementos nacionales cumplen con mayor o menor amplitud los requisitos exigidos por las normas. El pequeño número de excepciones observadas podrían atribuirse en algunos casos al prolongado o defectuoso estacionamiento del material y en otros a esas variaciones imposibles de evitar en una industria que maneja diariamente centenares o miles de toneladas de materiales, tan heterogéneos. En cuanto al retenido sobre tamiz IRAM 74 μ (n° 200) se ha observado que en los últimos meses ha habido varias muestras que sobrepasan el límite especificado en las normas, ello indicaría que la industria ha modificado las condiciones de molienda.

b) Se considera necesario hacer notar que dada la notable influencia que las variaciones de calidad de los cementos tienen sobre la resistencia del hormigón habría que pedirle a la industria productora extreme los controles para disminuir en lo posible las dispersiones señaladas y a los usuarios recordarles la conveniencia de hacer determinar periódicamente por laboratorios especializados las características de los cementos que utilizan.

c) Finalmente la circunstancia de que la mayor parte de nuestros cementos tengan elevado contenido de óxidos alcalinos y de aluminato tricálcico parecería sugerir la conveniencia de producir tipos especiales que puedan emplearse en obras donde están sometidos a condiciones desfavorables o de ir paulatinamente hacia una tipificación de los cementos portland producidos en el país. Por otra parte la aparición en plaza de cementos de características especiales parecería indicar que ya la industria ha comenzado a orientarse en esa dirección.

AGRADECIMIENTO: Al personal de las Secciones Ligantes Aéreos e Hidráulicos, Química Analítica General y Dibujo y Proyecto que ha tenido a su cargo la realización de todos los ensayos y análisis y la preparación de los gráficos que presentamos.

TABLA I

MARCAS DE CEMENTO QUE INTERVIENEN EN EL ESTUDIO

Avellaneda (Común)
Corcemar (Pipinas)
Corcemar (Córdoba km 7)
Corcemar (Córdoba, Yocsina)
Corcemar (Mendoza)
Comodoro (Común)
Hércules (Córdoba)
Hércules (Mendoza)
Hércules Puzolánico (Mendoza)
Hércules (Salta)
Loma Negra (Barker)
Loma Negra Super (Barker)
Loma Negra (Olavarría)
Loma Negra Puzolánico (Olavarría)
Loma Negra (San Juan)
Loma Negra Super (San Juan)
Loma Negra (Santiago del Estero)
San Martín (Olavarría)
San Martín (Paraná)

TABLA II

CEMENTO PORTLAND NORMAL

Norma IRAM 1 503

Requisitos físicos		Mínimo	Máximo
Finura	Material retenido sobre tamiz IRAM 74 μ (n° 200)	---	15 %
	Superficie específica.	Promedio 2 500 cm^2/g Individual 2 250 cm^2/g	---
Constancia de volumen	Ensayo de expansión en autoclave	---	1,0 %
Tiempo de fraguado	inicial	45 min	---
	final	---	10 h
Resistencia a la flexión	a los 7 días	35 kg/cm^2	---
	a los 28 días (°)	55 kg/cm^2	---
Resistencia a la compresión	a los 7 días	170 kg/cm^2	---
	a los 28 días (°)	300 kg/cm^2	---

(°) En todos los casos los valores de resistencia obtenidos a los 28 días deberán ser mayores que los obtenidos a los 7 días.

Requisitos químicos	Mínimo	Máximo
Residuo insoluble	---	1 %
Anhídrido sulfúrico	---	2,5 %
Oxido de magnesio	---	5 %
Pérdida por calcinación	---	3 %

TABLA III

CEMENTO DE ALTA RESISTENCIA INICIAL

Norma IRAM 1 646

Requisitos físicos		Mínimo	Máximo
Finura	Material retenido sobre el tamiz IRAM 74 μ (200)	---	15 %
	Superficie específica	Promedio 4 000 cm^2/g Individual 3 700 cm^2/g	---
Constancia de volumen	Ensayo de expansión en autoclave	---	1 %
Tiempo de fraguado	inicial	45 min	---
	final	---	10 h
Resistencia a la flexión	a 1 día	22 kg/cm^2	---
	a los 2 días	40 kg/cm^2	---
	a los 3 días	50 kg/cm^2	---
	a los 7 días	65 kg/cm^2	---
	a los 28 días	75 kg/cm^2	---
Resistencia a la compresión	a 1 día	100 kg/cm^2	---
	a los 2 días	200 kg/cm^2	---
	a los 3 días	270 kg/cm^2	---
	a los 7 días	400 kg/cm^2	---
	a los 28 días	500 kg/cm^2	---

Requisitos químicos	Mínimo	Máximo
Residuo insoluble	---	1 %
Anhídrido sulfúrico	---	3 %
Oxido de magnesio	---	5 %
Pérdida por calcinación	---	3 %

TABLA IV

CEMENTO PORTLAND PUZOLANICO

Esquema 1 de Norma IRAM 1 651

(En discusión pública)

Requisitos físicos		Mínimo	Máximo
Finura	Material retenido sobre el tamiz IRAM 74 μ (n° 200)	---	15 %
	Superficie específica	Promedio 2 500 cm^2/g Individual 2 500 cm^2/g	---
Constancia de volumen	Ensayo de expansión en autoclave	---	1 %
Tiempo de fraguado	inicial	45 min	---
	final	---	10 h
Resistencia a la flexión	a los 7 días	35 kg/cm^2	---
	a los 28 días	55 kg/cm^2	---
Resistencia a la compresión	a los 7 días	170 kg/cm^2	---
	a los 28 días	300 kg/cm^2	---
Contracción por secado		---	0,15 %

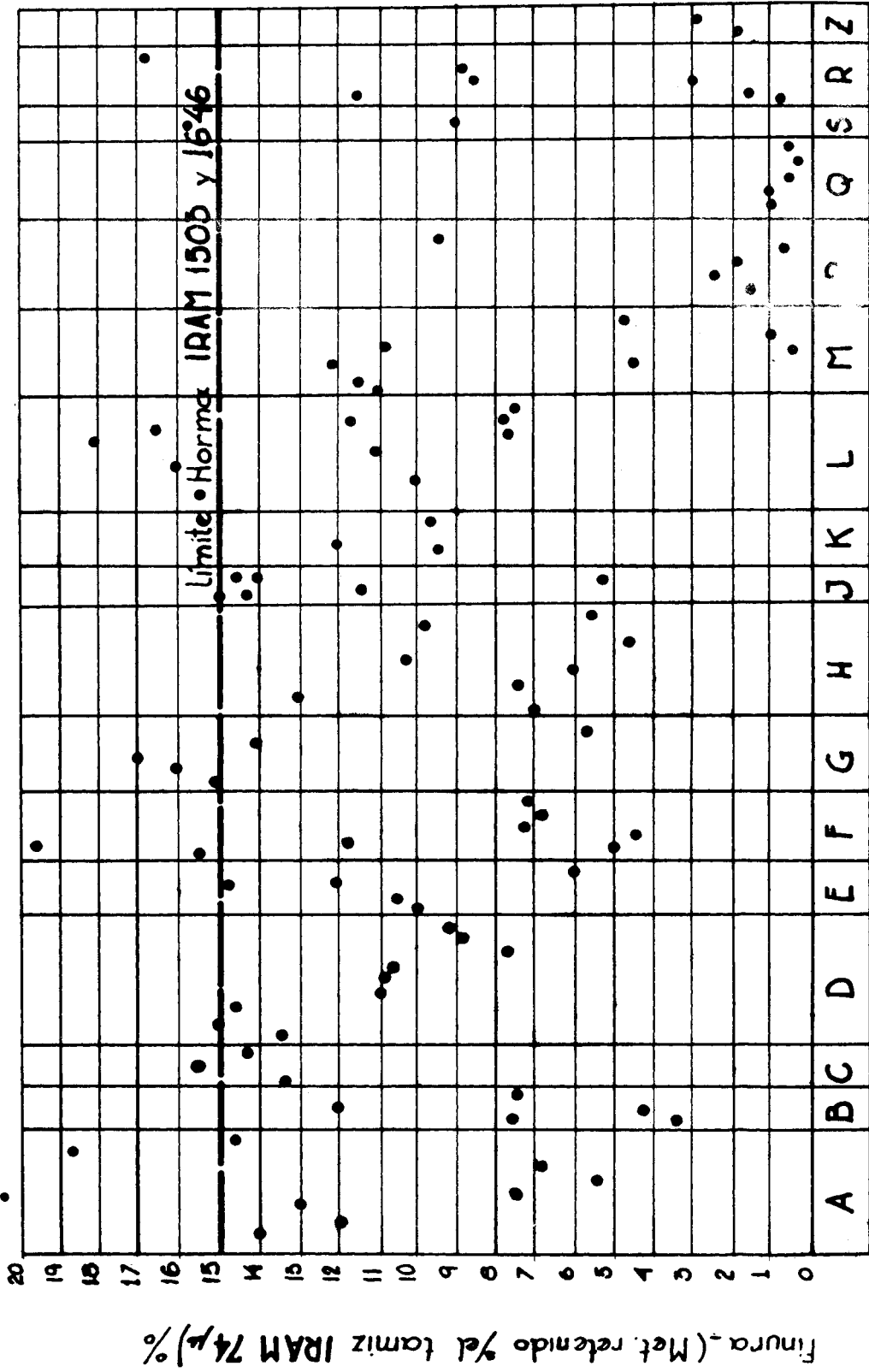
Requisitos químicos	Mínimo	Máximo
Anhídrido sulfúrico	---	3 %
Oxido de magnesio	---	5 %
Pérdida por calcinación	---	3 %
Coefficiente puzolánico	Mayor de 1	

Requisitos opcionales:

- a) Cuando se requiera resistencia a los sulfatos, el material deberá además cumplir con la norma IRAM 1 669
- b) Cuando se requiera bajo calor de hidratación, el material deberá además cumplir con la norma IRAM 1 670.
- c) Cuando se requiera inhibición de la reacción álcali-árido, el material deberá además cumplir con la norma IRAM 1 671.

LEMIT GRAFICON#1

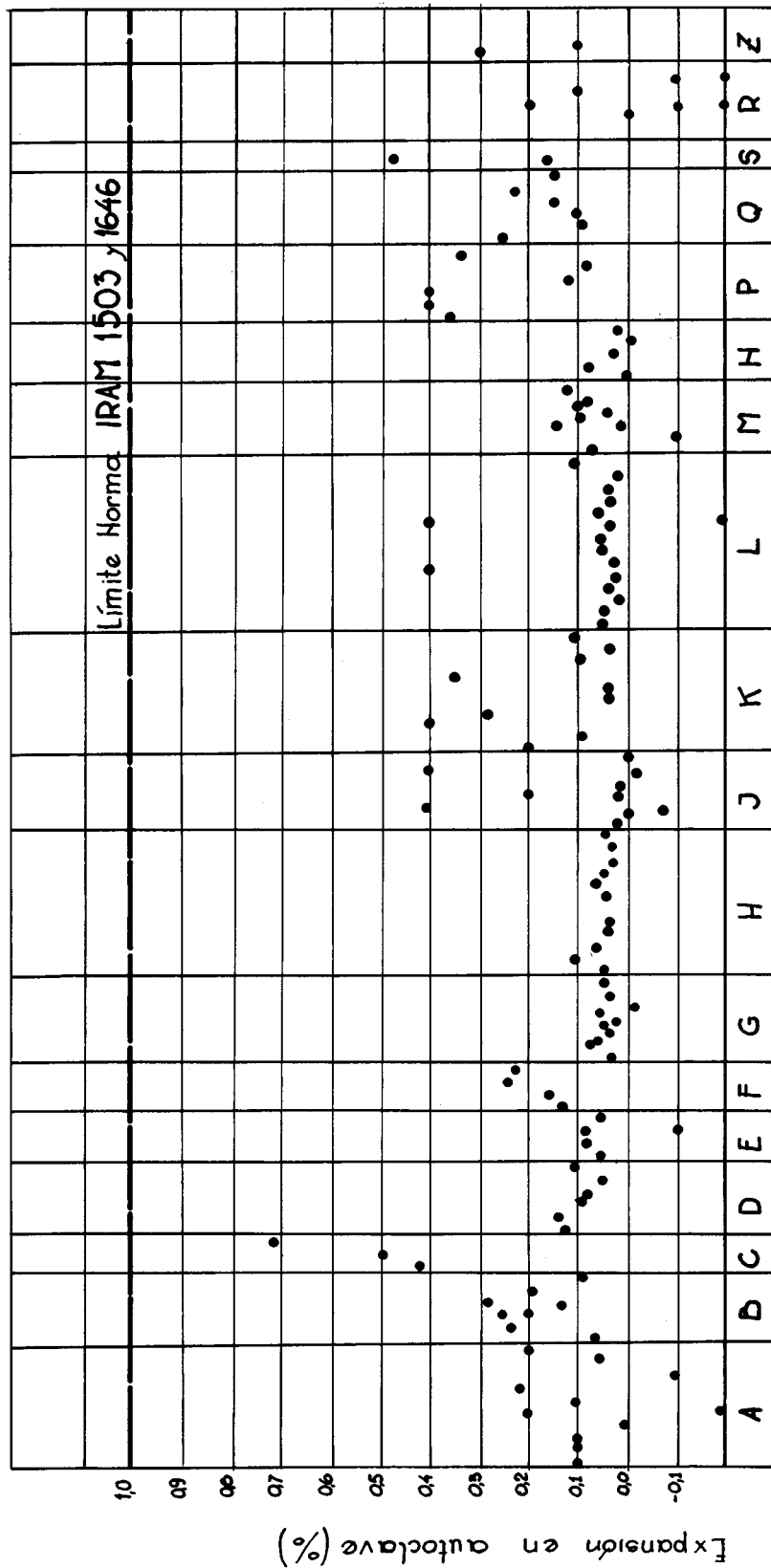
GEMENTO PORTLAND
FIHURA



MARCA

LEMIT
GRAFICO N°2

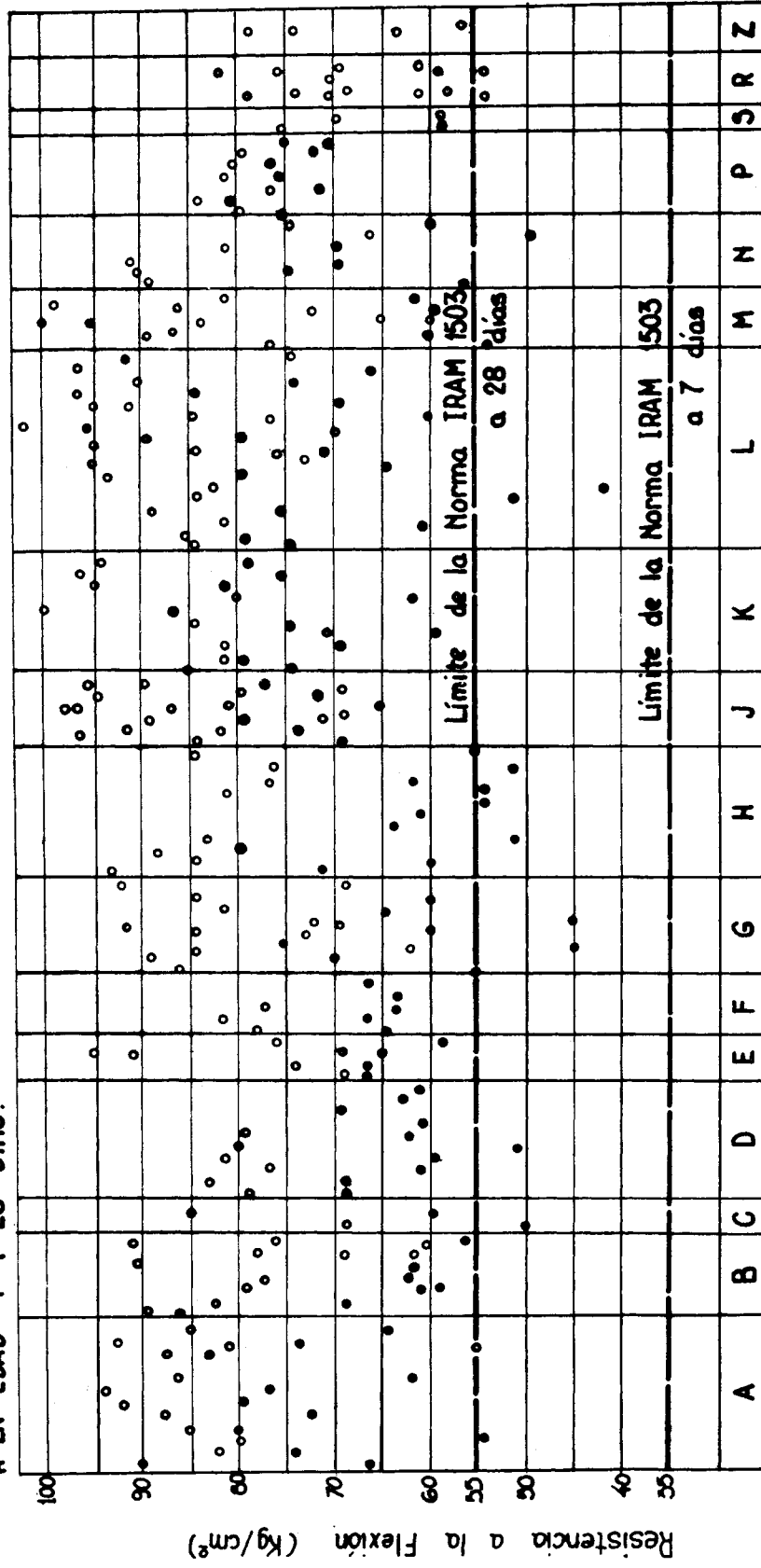
CEMENTO PORTLAND
CONSTANCIA DE VOLUMEN



LEMIT

GRAFICO N°3

CEMENTO PORTLAND NORMAL
RESISTENCIA A LA FLEXION
A LA EDAD 7 Y 28 DIAS.-

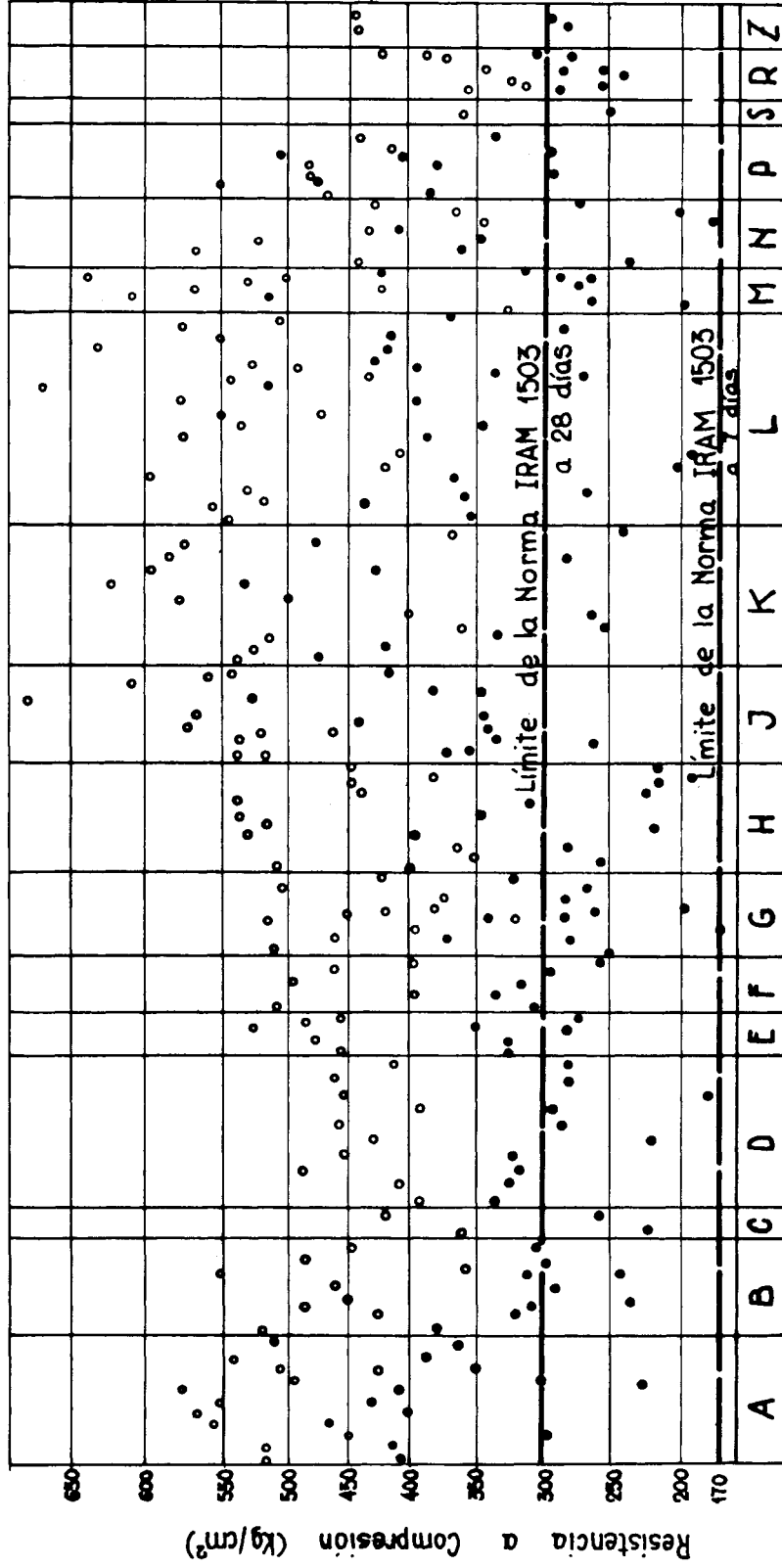


• Resistencia a 7 días
○ " a 28 días

MARCA

CEMENTO PORTLAND NORMAL
RESISTENCIA A LA COMPRESION
A LA EDAD DE 7 Y 28 DIAS

LEMIT
GRAFICO H:4

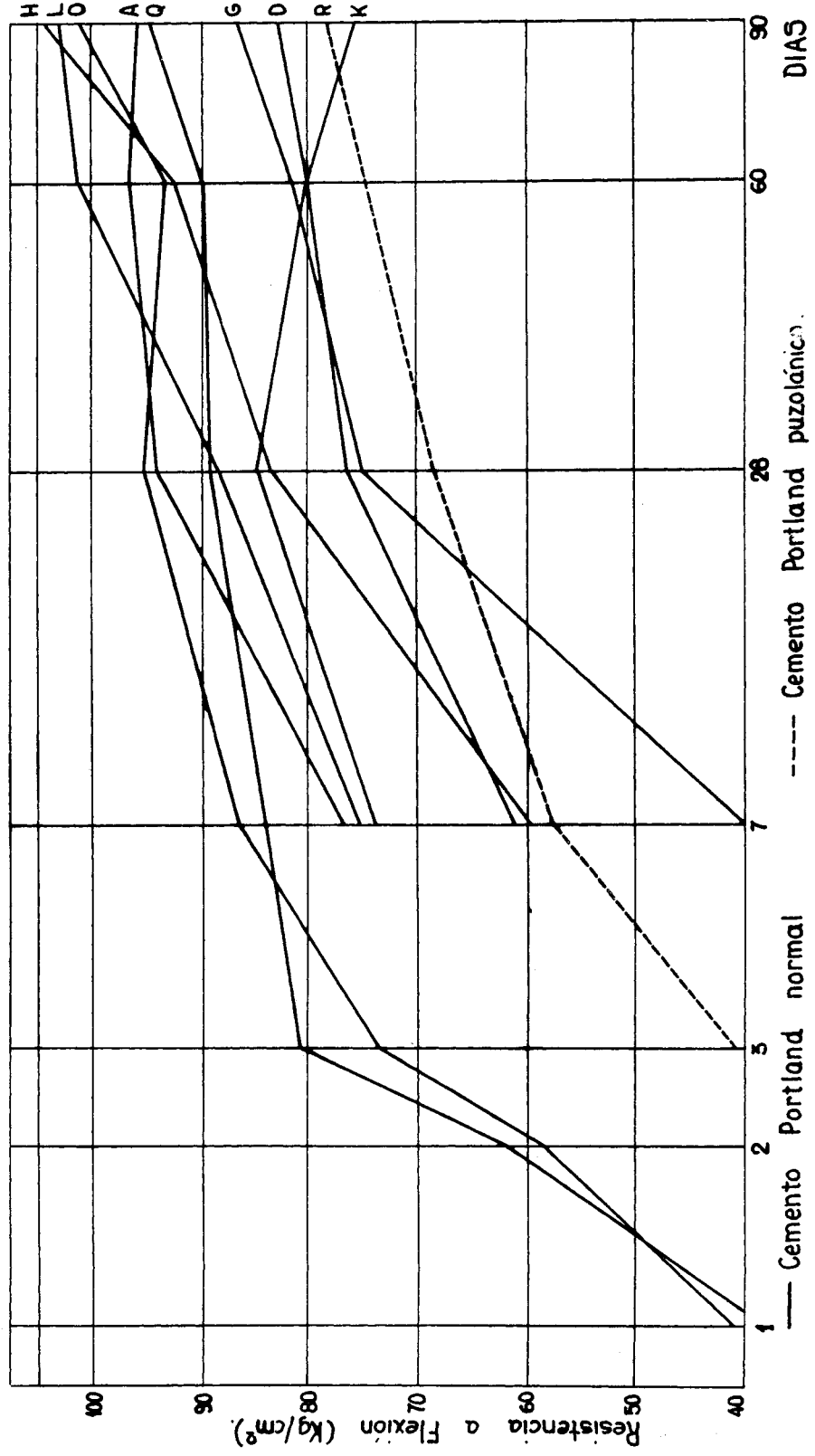


• Resistencia a 7 días
○ " " a 28 días

MARCA

**CEMENTO PORTLAND
RESISTENCIA A FLEXIÓN EN FUNCIÓN
DE LA EDAD.-**

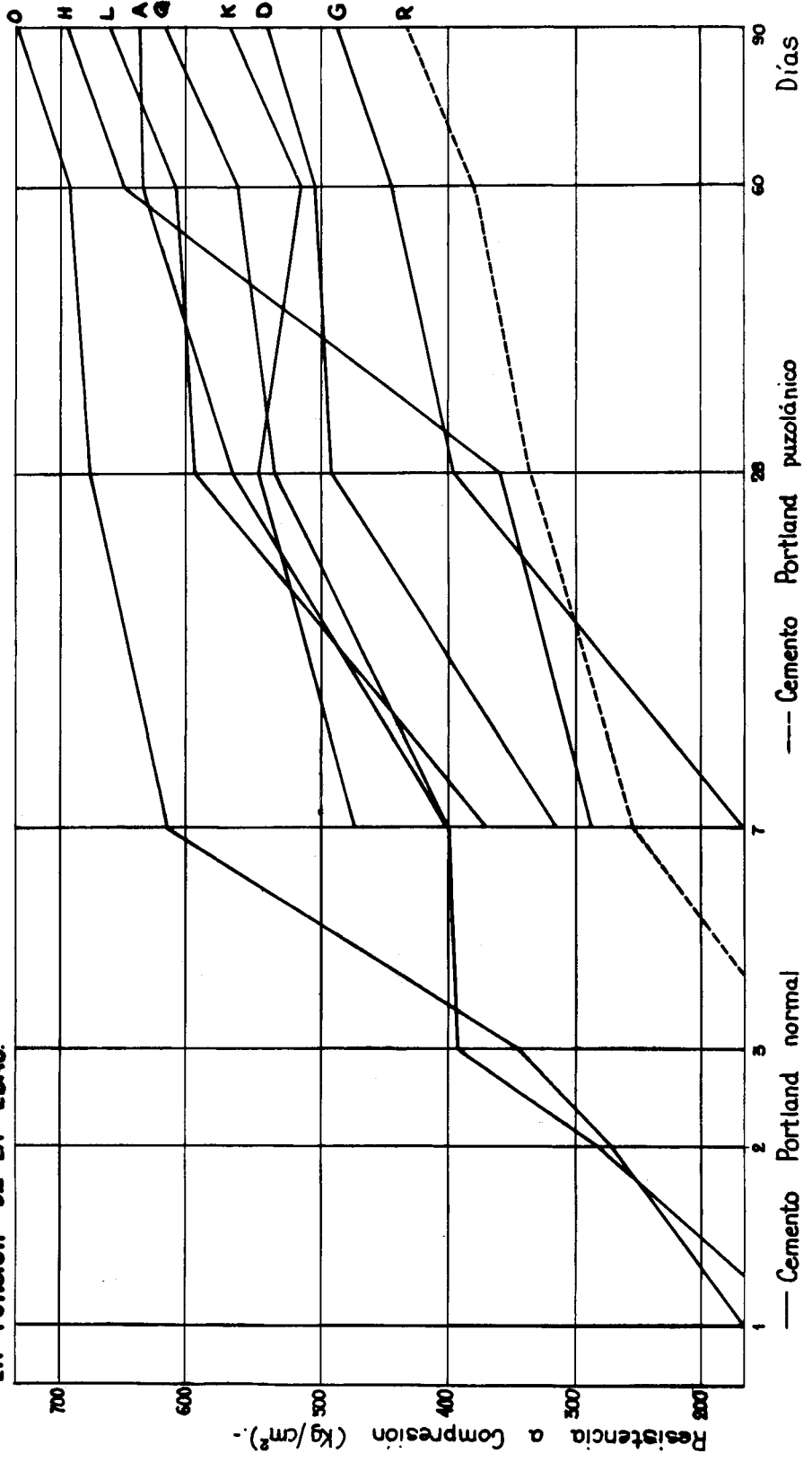
**LEMIT
GRAFICO N° 5**



LEMIT

GRAFICO N° 6

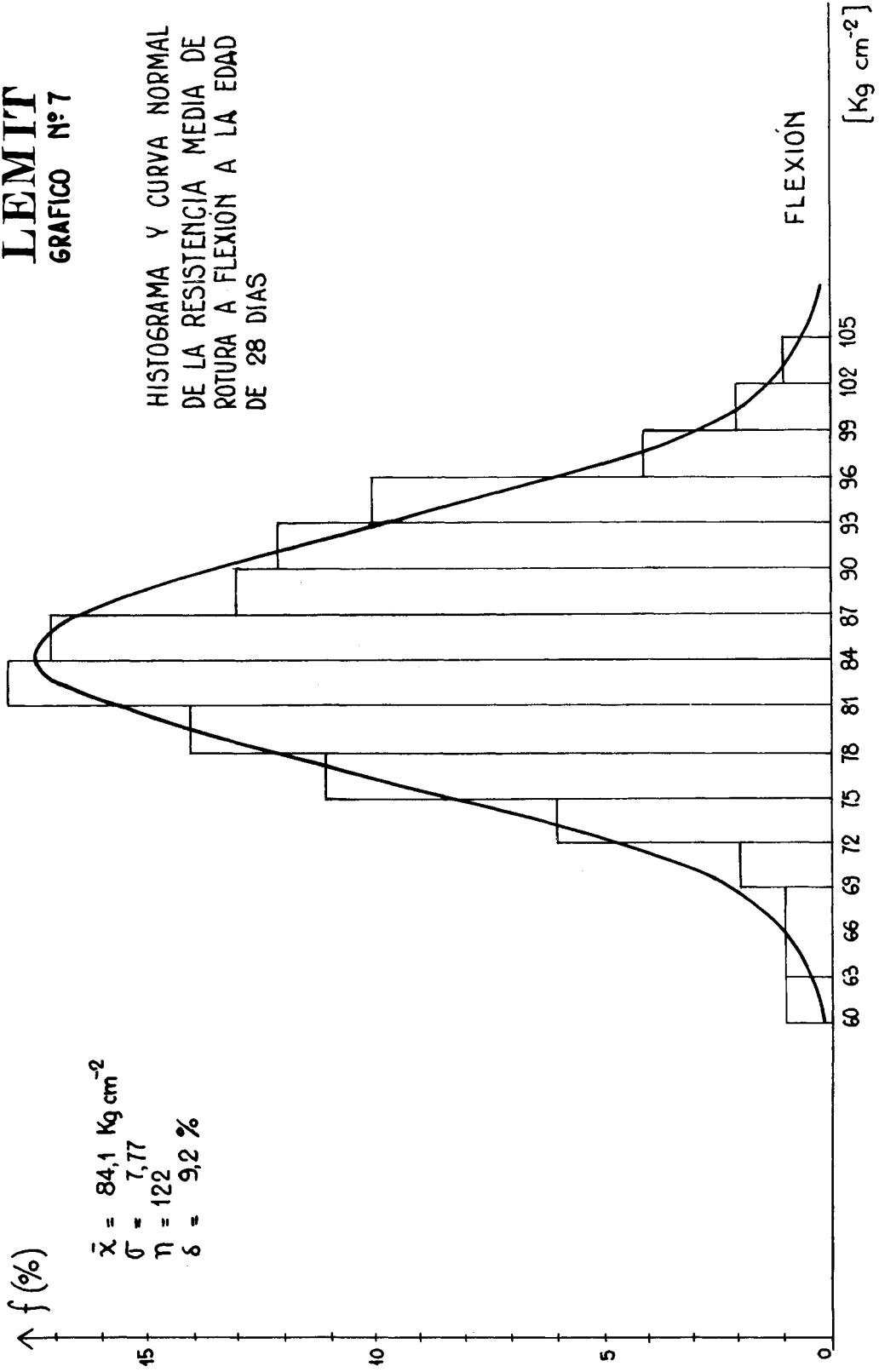
CEMENTO PORTLAND
RESISTENCIA A COMPRESIÓN
EN FUNCION DE LA EDAD.-



LEMIT

GRAFICO Nº 7

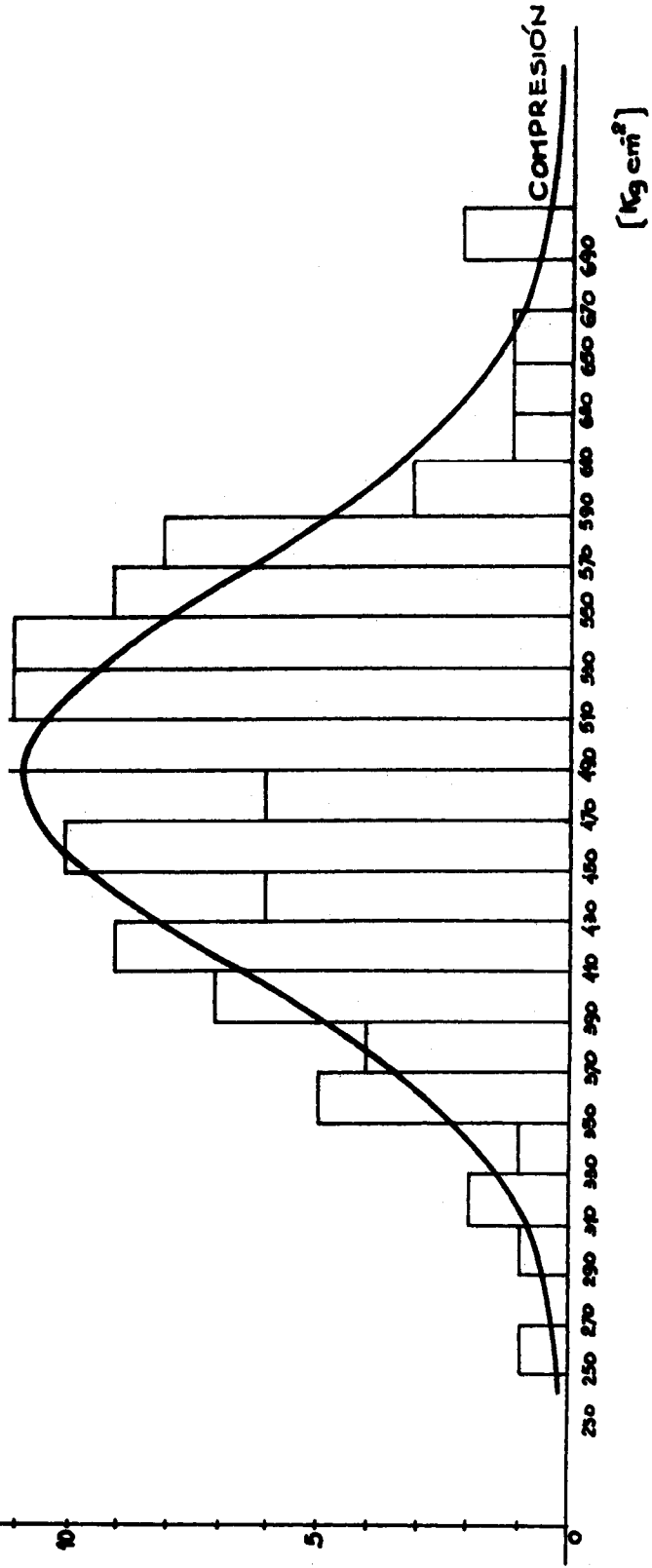
HISTOGRAMA Y CURVA NORMAL
DE LA RESISTENCIA MEDIA DE
ROTURA A FLEXION A LA EDAD
DE 28 DIAS



LEMIT
GRAFICO N°8

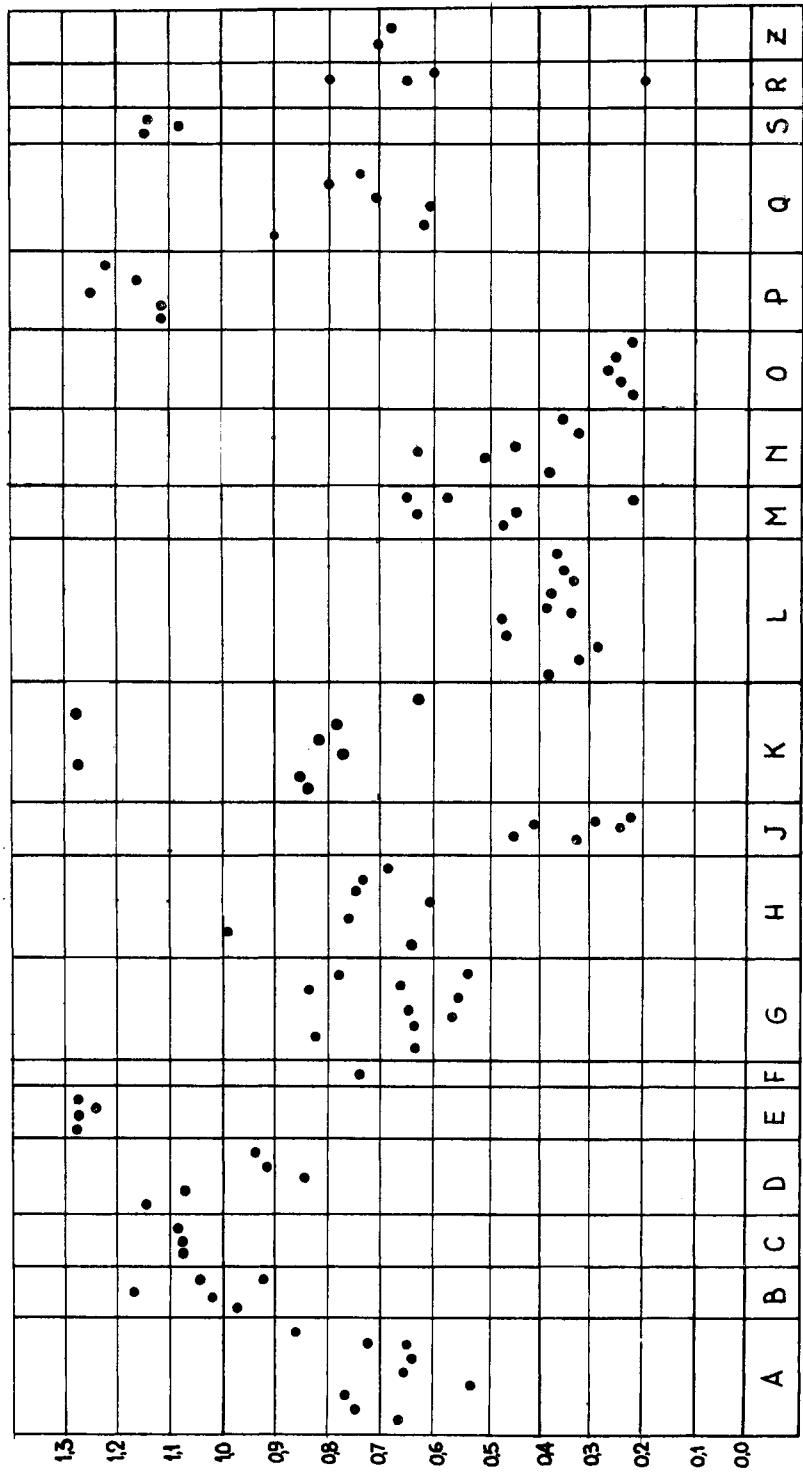
HISTOGRAMA Y CURVA NORMAL DE LA
 RESISTENCIA MEDIA DE ROTURA A
 COMPRESION A LA EDAD DE 28 DIAS

f (%)
 $\bar{x} = 488,2 \text{ Kg/cm}^2$
 $\sigma = 82,92$
 $n = 111$
 $\delta = 17,0\%$



LEMIT
GRAFICO N° 9

CEMENTO PORTLAND
CONTENIDO DE ÁLCALIS



Alcalis (Expresado en Na₂O) %

MARCA

LEMIT
GRAFICO N:10

CEMENTO PORTLAND
CONTEHIDO DE ALUMINATO TRICALCICO [AC₃]
CALCULADO SEGUN NORMA IRAM 1504



MARCA

**COMPOSICION MINERALOGICA DE LAS ARCILLAS DE
LA SERIE DE LA TINTA, PROV. DE BUENOS AIRES**

**Dr. A. Iñíguez Rodríguez
(LEMIT y CNICT)**

Serie II, nº 156

INTRODUCCION

La Serie de "La Tinta", con un rumbo general NW-SE., se extiende desde las proximidades de Blanca Grande en el centro de la Provincia de Buenos Aires, hasta Mar del Plata en el borde del Atlántico (Frenguelli 1950), Fig. N° 1. Los sedimentos que la integran, se apoyan directamente sobre el basamento granítico y están compuestos por ortocuarcitas con intercalaciones arcillosas en posición subhorizontal, la edad que se asigna a las mismas es Silúrico o Carbónico.

Las arcillas, si bien en su mayor parte se encuentran como intercalaciones entre las ortocuarcitas, en la zona de Olavarría se puede observar que se depositan sobre las ortocuarcitas y están cubiertas por calizas (Bonorino, 1964). Es en esta zona donde el espesor de arcillas alcanza su máximo desarrollo, 22 m de potencia. Por el contrario en la zona de Balcarce a Chapadmalal (Teruggi, 1962; Borello, 1962), los depósitos de arcillas son más delgados y alternan con las ortocuarcitas en forma de lentes de poco espesor, 0,5 a 1 m aproximadamente. Estos materiales se pueden seguir a lo largo de los 300 km que comprenden las sierras del sistema de Tandilia.

Desde el punto de vista macroscópico se pueden distinguir los siguientes grupos:

En la zona de Olavarría, las arcillas son untuosas al tacto, laminares, presentan variaciones en su coloración que van desde el blanco grisáceo hasta el rojo oscuro, con una buena estratificación.

Las arcillas de la zona de Claraz, se presentan muy compactas y duras, sin estratificación visible y con fenocristales de cuarzo anguloso.

En Barker se encuentra nuevamente arcillas untuosas al tacto, laminares sedosas, de colores, blanco, violáceo, rojizo, gris, etc. estratificadas.

Las muestras de la zona de Balcarce a Chapadmalal, se presentan casi como un esquisto arcilloso de color blanco grisáceo bien estratificadas.

ANALISIS MINERALOGICOS

Con el objeto de conocer las variaciones en la composición mineralógica de estas arcillas, se han elegido muestras representativas de los puntos que se consignan en la figura n° 2.

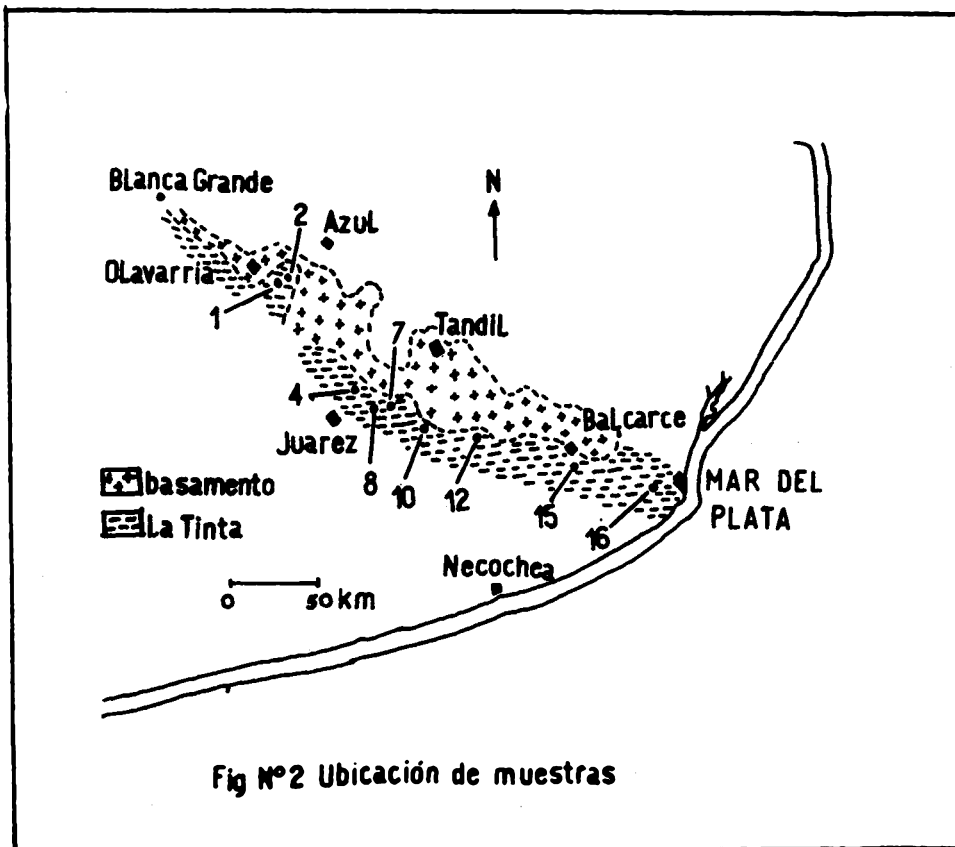
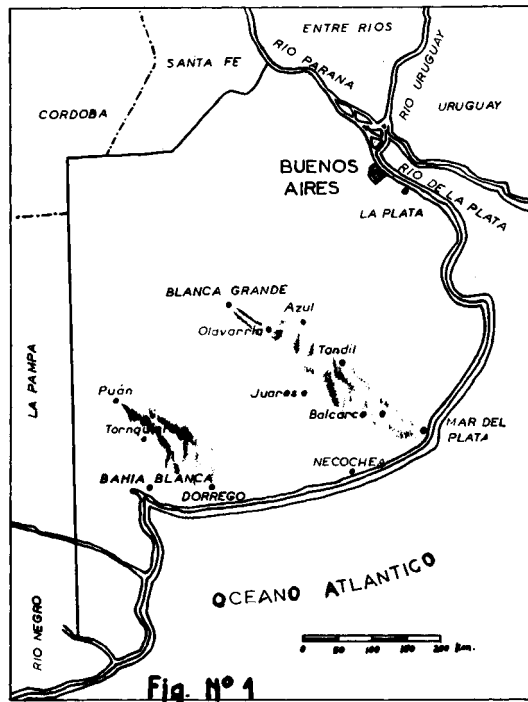
En cada una de estas muestras se procedió a su homogeneización y sobre ellas se realizaron una serie de ensayos que comprenden:

Análisis Térmico Diferencial,
Análisis Termogravimétrico,
Análisis por Difracción de Rayos X, y
Análisis Químico.

Las curvas de análisis térmico diferencial que se muestran en la figura n° 3, permiten ver claramente, que el conjunto de las arcillas de esta serie es principalmente caolínítico, a excepción de la zona de Olavarría, muestras 1 y 2, que se caracterizan por tener únicamente illita.

En la parte central, muestra 10, está formada por una caolinita pura, rodeando a la misma, se encuentra una serie de muestras, 4, 7, 8, 15 y 16 constituidas por una asociación de caolinita e illita. La muestra n° 7, además de la asociación illita-caolinita, presenta abundante pirofilita. La muestra n° 12 que corresponde a un yacimiento próximo a San Manuel está formada por muscovita.

Las curvas del análisis termoponderal, agrupadas en la figura n° 3, muestran las pérdidas de peso correspondien-



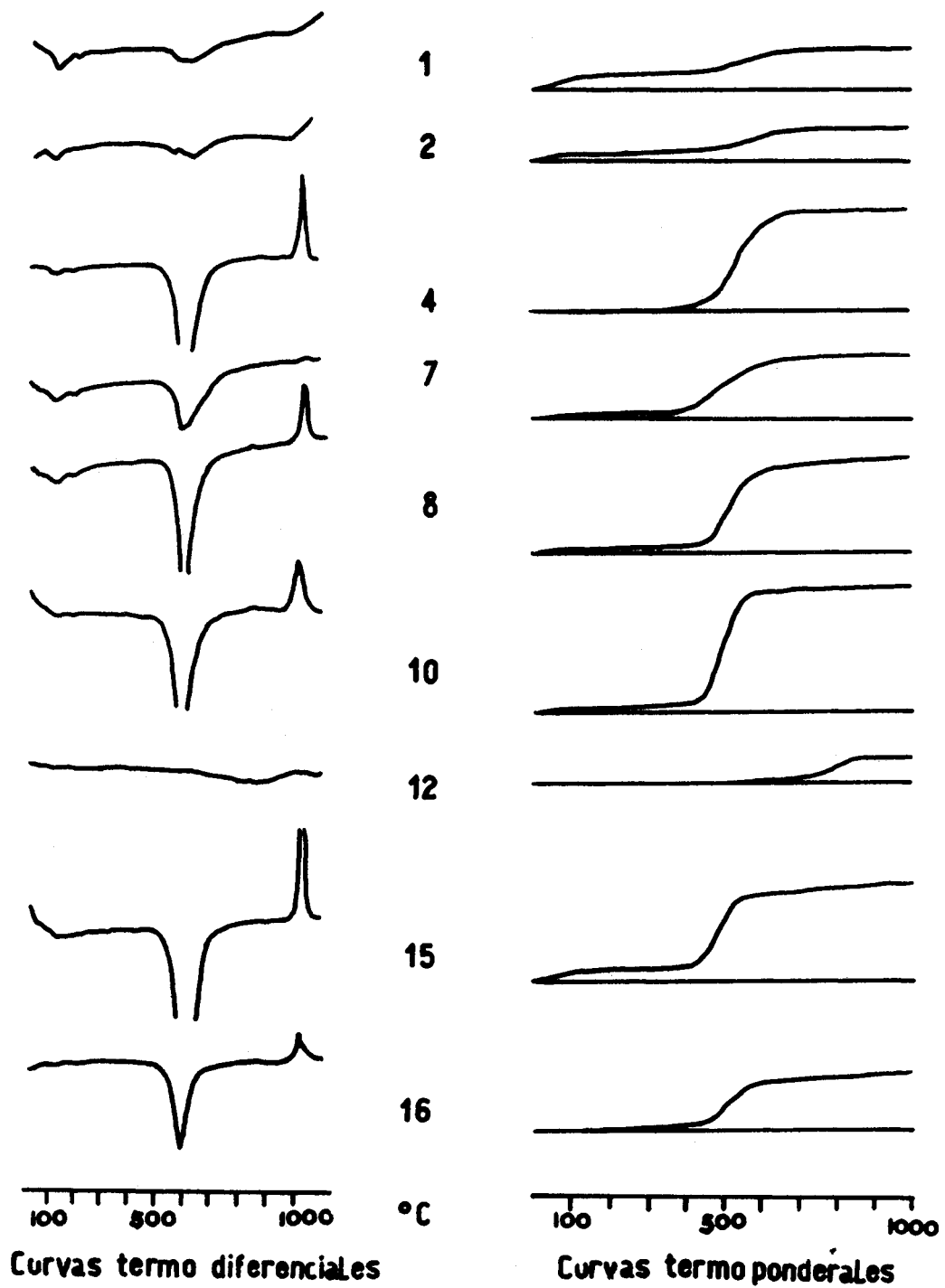


Fig. N° 3

tes y confirman los resultados obtenidos con el análisis térmico diferencial.

El análisis por Difracción de Rayos X sobre muestras orientadas, fue el que mayor información proporcionó de la composición mineralógica de las mismas, permitiendo completar los resultados obtenidos y realizar el análisis cuantitativo de los minerales presentes en cada una de las muestras.

En la tabla nº 1, se presentan los valores obtenidos con los análisis químicos realizados sobre cada una de las arcillas, a continuación de los mismos, se dan los valores obtenidos del análisis cuantitativo realizado por difracción de Rayos X y corroborado con los valores obtenidos del análisis químico; los valores del punto de fusión de algunas de ellas y las pérdidas de peso obtenidas del análisis termogravimétrico hasta 1 000°C.

CONCLUSIONES

Las muestras 1 y 2, están compuestas exclusivamente de illita asociada a cuarzo y además la muestra nº 2 contiene hematita que le da un color rojizo oscuro.

La muestra nº 10, se trata de una caolinita, presentando como única impureza, una pequeña cantidad de cuarzo.

En las muestras 4, 7, 8, 15 y 16, la caolinite se encuentra asociada a la illita y además en la muestra nº 7 se encuentra la presencia de Pirofilita. Finalmente la muestra nº 12 se encuentra constituida exclusivamente por muscovita, cuarzo y hematita.

Esta muestra que las arcillas de la Serie de la Tinta, son esencialmente caoliniticas, en efecto la caolinita constituye alrededor del 50 %, alcanzando su máxima expresión en la muestra nº 10 formada por este mineral casi puro. El otro extremo lo constituyen las muestras 1 y 2 que presentan como único mineral de arcilla a la illita.

En resumen, en la Serie de La Tinta se pueden dis-

tinguir tres zonas de gran importancia: una zona caolinítica: una zona illita-caolinítica bien desarrollada y una zona illítica, restringida al extremo NW.

El estudio mineralógico ha permitido además establecer que se trata de materiales provenientes de una zona de alteración laterítica, formada sobre rocas graníticas y que tales materiales, sufren una clasificación natural al depositarse en el mar, razón por la cual se encuentran dispuestas en forma concéntrica formando un semicírculo, con caolinita en el centro, illita-caolinita rodeando a ésta y finalmente illita en la parte más distal.

La dirección de aporte de estos sedimentos, quedaría establecida como NE - SW, es decir provenientes de lo que actualmente constituyen los territorios de la República Oriental del Uruguay y adyacencias.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Borello, A. V. (1962), Formación Punta Mogotes (Eopaleozoico Prov. de Bs. As.) Notas C.I.C., I, La Plata, Prov. de Buenos Aires.
- 2.- Frenguelli, J. C. (1950), Rasgos Generales de la Morfología y la Geología de la Prov. de Bs. As. LEMIT, serie II, 33.
- 3.- González Bonorino, F. (1950) et.al. Geología de las Sierras Bayas, Partido de Olavarría, Prov. de Bs. As. LEMIT, II, 55.
- 4.- Iñiguez Rodriguez, A. M. (1965), Mineralogía de Algunos Yacimientos de arcillas de la Prov. de Bs. As. Tesis Fac. de Ciencias Naturales y Museo de La Plata.
- 5.- Millot, G. (1964), Geologie des Argiles, Masson - Paris.
- 6.- Teruggi, M. E. (1964) Paleocorrientes y Paleogeografía de las Ortocuarzitas de la serie de La Tinta (Prov. de Bs. As.), C.I.C. Anales, V, pp. 1-27.

TABLA N° 1

	1	2	4	7	8	10	12	15	16
SiO ₂	66,42	64,20	52,90	50,70	51,50	50,15	62,70	55,70	56,40
Al ₂ O ₃	17,00	15,70	33,00	32,20	33,20	34,75	18,25	25,50	25,00
Fe ₂ O ₃	3,92	7,90	0,30	1,00	1,10	0,55	5,50	1,90	2,10
FeO.....	0,58	0,65	---	0,70	0,63	---	0,85	---	---
MnO.....	---	0,03	0,02	---	---	---	---	---	---
CaO.....	0,23	0,10	---	0,51	---	---	0,20	0,30	0,30
MgO.....	1,55	2,10	0,80	0,90	0,80	---	2,10	1,10	1,40
Na ₂ O.....	0,10	0,10	0,80	0,30	0,40	---	0,04	0,50	0,40
K ₂ O.....	5,10	4,10	1,40	6,10	2,40	---	6,66	3,06	2,90
TiO ₂	0,68	0,75	0,80	1,10	1,00	0,85	0,90	1,20	1,85
H ₂ O.....	1,20	1,05	0,50	0,40	0,70	0,42	0,20	0,85	0,80
H ₂ O ⁺	3,25	3,10	10,00	6,50	8,50	13,03	3,00	10,20	9,20
Composición Mineralógica en %									
Illita.....	68	60	33	30	28	--	--	40	34
Caolinita.....	--	--	61	30	64	94	--	46	44
Cuarzo.....	32	34	6	--	8	5	40	14	22
Pirofilita....	--	--	--	40	--	--	--	--	--
Muscovita.....	--	--	--	--	--	--	55	--	--
Hematita.....	--	5	--	--	--	--	5	--	--
Punto de Fusión									
	1 400	1 380		1 700		1 740		1 650	1 600
Pérdida de peso en % a 1 000°C									
	4,1	3,8	11,0	6,6	10,7	12,8	2,8	10,0	8,9

**CRITERIOS PARA LA OPTIMIZACION DE
PASTILLAS DE CATALIZADOR**

**Lic. E. M. Dalmazo
Ing. Quím. C. E. Bértola
Dr. R. E. Cunningham**

Serie II, nº 157

INTRODUCCION

En trabajos anteriores (1, 4) se ha estudiado la optimización de pastillas de catalizador para dos industrias nacionales según que el costo de catalizador o el de bombeo fueran las etapas determinantes de la economía del proceso.

En tales trabajos la optimización se fundamentó en el análisis de pastillas en forma de anillos Raschig. Esto es, se estudió la influencia de los parámetros geométricos de un cilindro en el que se ha practicado un orificio axial.

De todas maneras el estudio fue hecho en dos casos de distinta economía y practicando un solo orificio.

El objetivo de este trabajo es analizar la influencia combinada de los costos de catalizador y bombeo y de más de un orificio practicado axialmente en la pastilla cilíndrica.

ANÁLISIS DEL PROBLEMA

Ecuaciones fundamentales

A los efectos de nuestro objetivo, el costo del proceso está dado por

$$C_T = C_c W_c + C_b \Delta P \quad (1)$$

En donde la masa de catalizador es

$$W_c = \rho_c V_R (1 - \epsilon) \quad (2)$$

en donde para pastillas cilíndricas con orificios cilíndricos axiales, es:

$$\epsilon = 0,42(1+n\beta^2) \quad (3)$$

Por otra parte, la pérdida de carga puede calcularse a partir de la ecuación de Ergun (3):

$$\Delta p = A \frac{(1-\epsilon)^2}{L^2 \epsilon^3} + B \frac{1-\epsilon}{L \epsilon^3} \quad (4)$$

en donde

$$A = 150 G_0 Z \mu / \bar{\rho}_G \quad B = 1,75 \frac{G_0^2 Z}{\bar{\rho}_G} \quad (5)$$

y la longitud característica de pastilla para cilindro perforado por n orificios axiales está dada por:

$$L = \frac{D \alpha (1-n\beta^2)}{(\alpha(1+n\beta) + 2(1-n\beta^2))} \quad (6)$$

A su vez, la masa de catalizador puede expresarse en función de las variables de reacción

$$W_c = \frac{a}{\eta} \quad (7)$$

en donde

$$a = \frac{dn_A/dt}{R_A} \quad (8)$$

Se ve que en el reactor habrá un campo de a.

Cálculo

La ecuación 4 muestra dos términos en el miembro de la derecha que representan dos contribuciones: el régimen laminar y el turbulento, respectivamente.

Podemos pues adoptar dos casos extremos según que un término sea despreciable frente al otro.

A su vez, la ecuación 7 muestra también dos situaciones extremas que corresponden a los casos en que es $\eta = 1$ por un lado y al de la zona asintótica de η , por el otro.

Se generan así distintos casos particulares que podemos estudiar por separado.

1.- Caso en que es $\eta = 1$

Introduciendo las ecuaciones 3 y 6 en la 4, la ecuación 3 en la 2 y por último, introduciendo las ecuaciones 4 y 2 en la 1 se obtiene:

$$C_T = C_c \rho_0 V_R \left[1 - 0,42(1+n\beta^2) \right] + C_b A f_1(\alpha, \beta, n, D) + C_b B f_2(\alpha, \beta, n, D)$$

donde:

$$f_1 = \frac{\left[1 - 0,42(1+n\beta^2) \right]^2 \left[\alpha(1+n\beta) + 2(1-n\beta^2) \right]^2}{\left[0\alpha(1-n\beta^2) \right]^2 \left[0,42(1+n\beta^2) \right]^3} \quad (9)$$

$$f_2 = \frac{\left[1 - 0,42(1+n\beta^2) \right] \left[\alpha(1+n\beta) + 2(1-n\beta^2) \right]}{0\alpha(1-n\beta^2) \left[0,42(1+n\beta^2) \right]^3}$$

La optimización del proceso en este caso es trivial ya que, según la ecuación 9, C_T se minimiza al aumentar β , n , D y α .

Es importante destacar que acá la sensibilidad paramétrica sobre C_T es:

$$\beta > n > D > \alpha \quad (10)$$

2.- Caso en que es η asintótico

En este caso el factor de efectividad está dado por (2)

$$\eta = \frac{f\left(\frac{Da_g}{Da_k}, Ar\right)}{h} = \frac{G}{L} \quad (11)$$

por lo tanto, la ecuación 7 se reduce a

$$W_c = F L \quad (12)$$

en donde $F = a/G$.

2.1.- Régimen laminar

Introduciendo las ecuaciones 3 y 6 en la 4, las ecuaciones 4 y 12 en la 1 (recordando que ahora en la ecuación 4 el segundo término del miembro de la derecha es despreciable) se obtiene:

$$C_T = C_0 G \frac{D \alpha (1-n\beta^2)}{\alpha(1+n\beta) + 2(1-n\beta)} + C_D A_1 f(\alpha, \beta, n, D) \quad (13)$$

El diámetro se puede obtener de la ecuación 13 haciendo $dC_T/dD = 0$; en tal caso se obtiene

$$D_{\text{ópt}} = (2p/q)^{1/3} \quad (14)$$

en donde

$$p = C_b A D^2 f_1(\alpha, \beta, n, D) \quad (15)$$

$$q = C_c G L$$

De todas maneras, si se representa la ecuación 13, se observa que, para cualquier valor de α y D , C_T pasa por un mínimo para $n = 1$ y $\beta = 0,75$ (en la figura 1 se hace tal representación para $D = 0,4$ pulgadas).

En consecuencia, para un anillo de Raschig con $\beta = 0,70$, la ecuación 13 se puede representar bajo la forma de $(C_T/C_c.G)$ en función de α y D para distintos valores de $C_b/C_c.G$. En la figura 2 se observa esta representación para $D = 0,4''$ y $\beta = 0,70$.

De la figura 2 puede observarse que el α óptimo varía con la relación de costo de bombeo a costo de catalizador. Así por ejemplo se observa que el α óptimo disminuye al aumentar el costo de catalizador.

2.2.- Régimen turbulento

Introduciendo las ecuaciones 3 y 6 en la 4 y las ecuaciones 4 y 12 en la 1 (recordando que ahora en la ecuación 4 es el primer término del miembro de la derecha despreciable) se obtiene

$$C_T = C_c G \frac{D \alpha (1 - n \beta^2)}{\alpha (1 + n \beta) + 2 (1 - n \beta^2)} + C_b B f_2(\alpha, \beta, n, D) \quad (16)$$

En este caso el diámetro óptimo está dado por

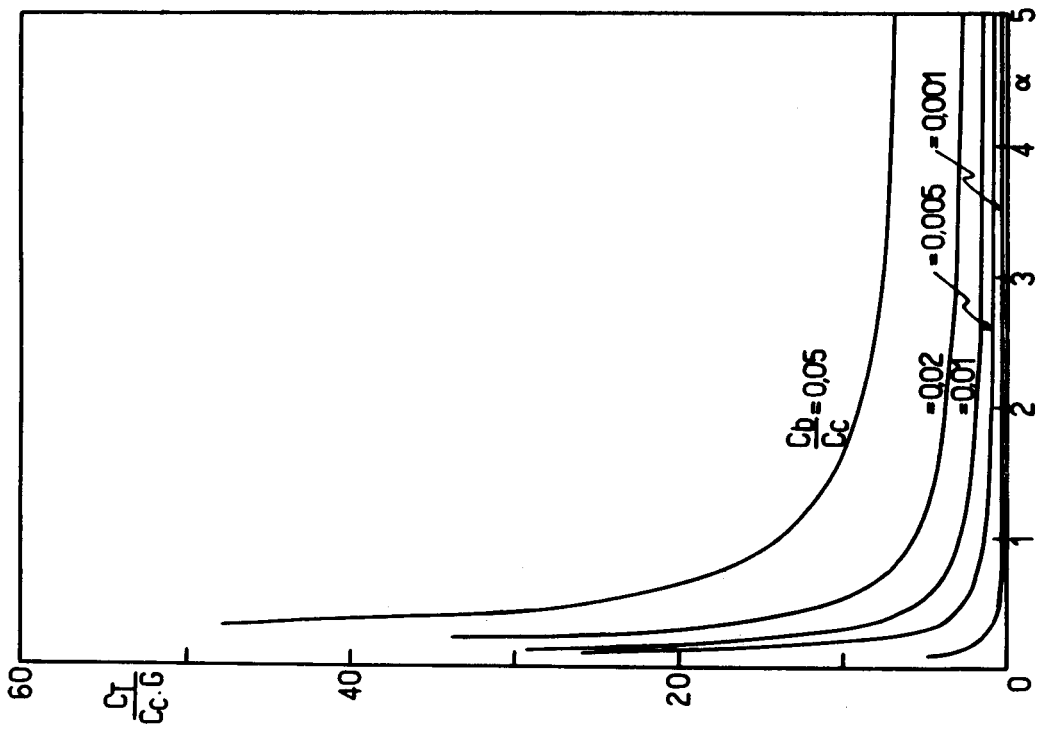


Fig. 2

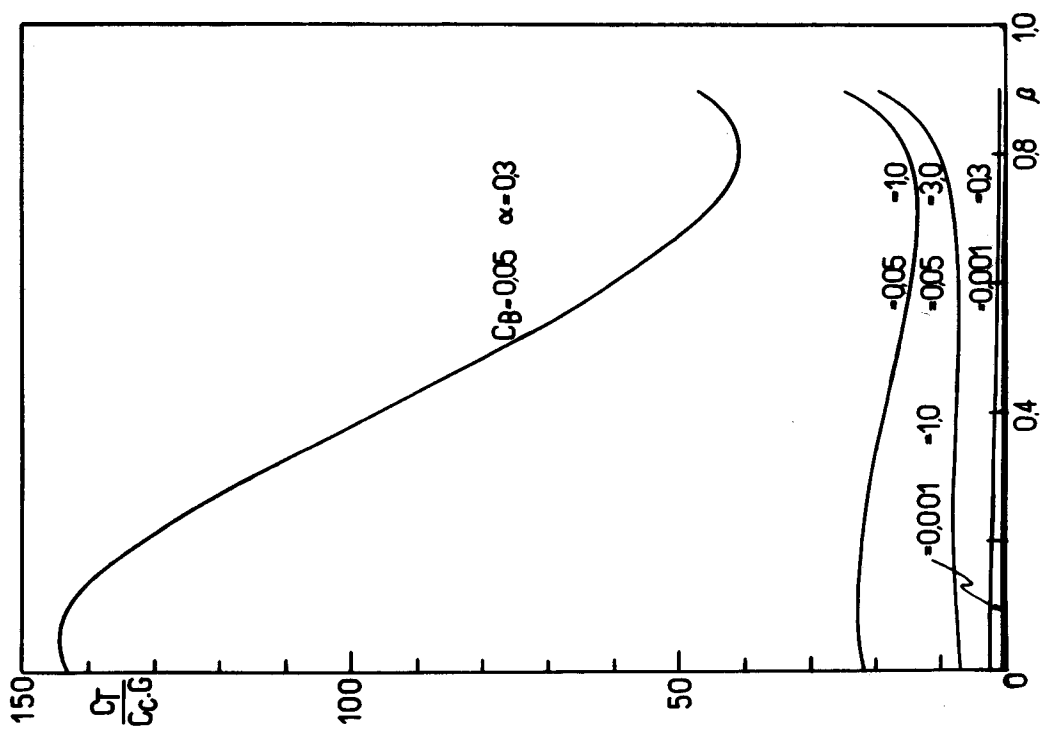


Fig. 1

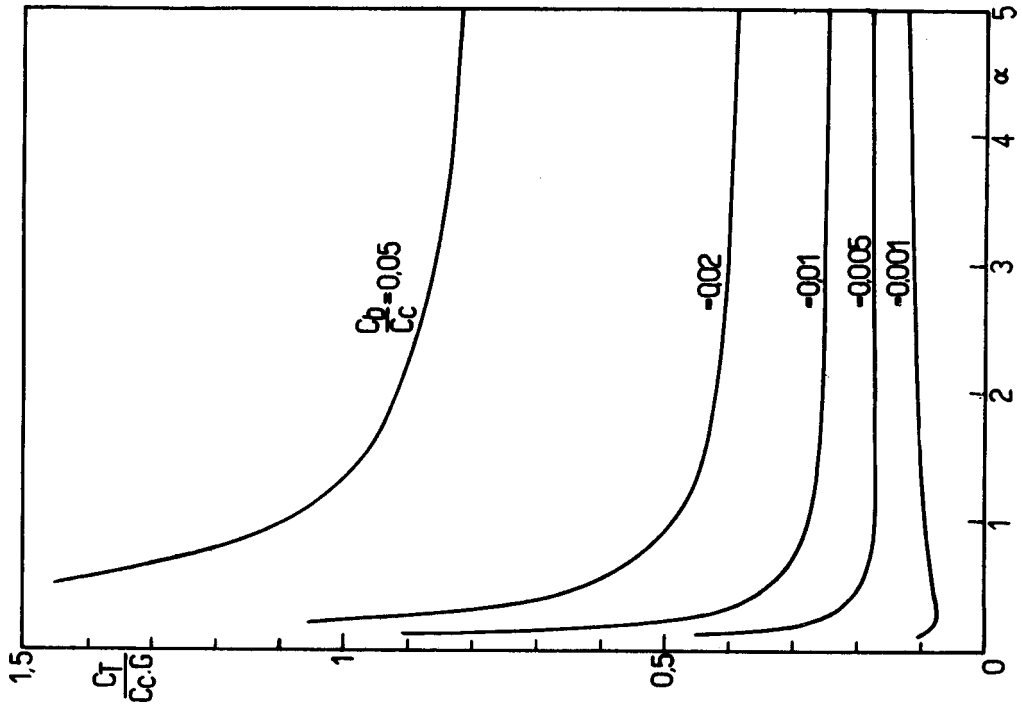


Fig. 4

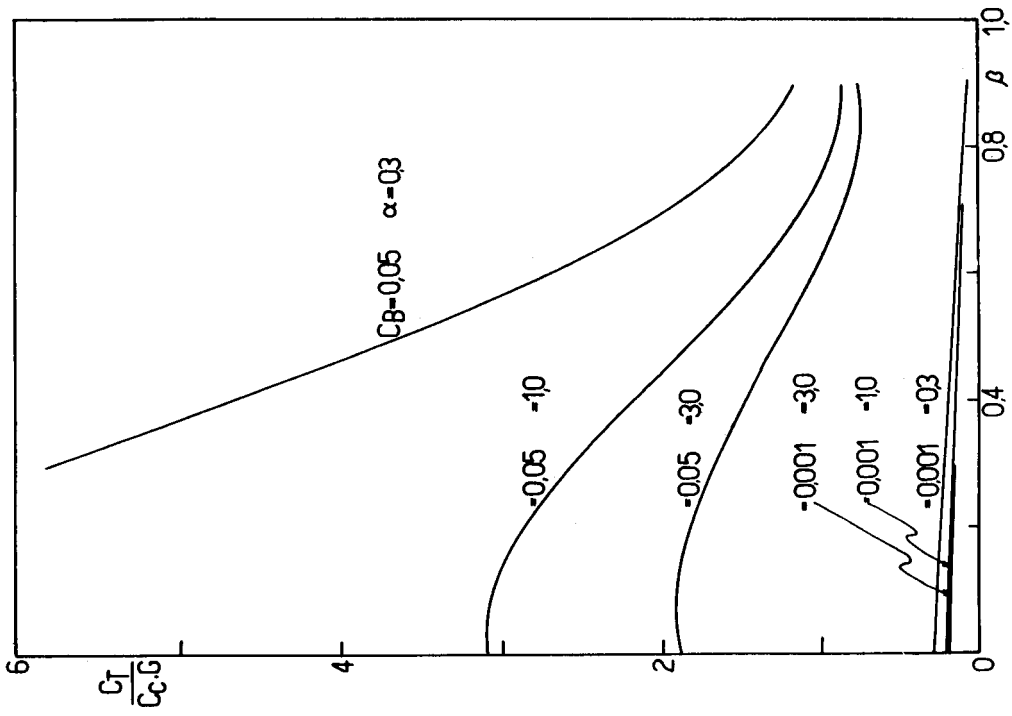


Fig. 3

$$D_{\text{ópt}} = (s/q)^{1/2} \quad (17)$$

en donde

$$s = C_b B O f_2(\alpha, \beta, n, D) \quad (18)$$

Para la gran mayoría de los valores de C_b/C_c tomados para el cálculo, C_T relativo disminuye siempre al aumentar β y disminuir n , según se ve en la figura 3 para $D = 0,4$ pulgadas y $n = 1$. Vamos entonces a adoptar un valor de $\beta = 0,70$ para $n = 1$ y representar la ecuación 16 en términos de C_T relativo = $C_T/C_c \cdot G$ en función de β . En la figura 4 se ve tal representación para $D = 0,4$ pulgadas. De la figura 4 se observa que el α óptimo varía nuevamente con la relación de costo de bombeo a costo de catalizador y que el α óptimo disminuye al aumentar el costo de catalizador

CONCLUSIONES

Si se pretende optimizar pastillas cilíndricas de catalizador practicando orificios axiales se observa que:

1.- Si η es uno, el costo de proceso se minimiza al aumentar el diámetro de orificio, número de agujeros, diámetro de pastilla y relación longitud a diámetro de pastilla, en ese orden de prioridad.

2.- Si se está en la zona asintótica de η el costo se minimiza para un solo orificio; si el régimen fluido dinámico es laminar el orificio óptimo es del 75 % del diámetro de pastilla y si es turbulento el costo generalmente disminuye al aumentar el orificio, salvo para unos pocos valores de C_b/C_c en que pasa por un mínimo.

A su vez la relación longitud a-diámetro de pastilla óptima disminuye al aumentar el costo de catalizador.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Bértola C. E. y Cunningham R. E.- Optimización de pastillas de catalizador para la síntesis de SO_3 . Lemit, Serie II, n° 151, 1969.
- 2.- Bischoff K. B.- A. I. Ch. E. Journal 11 351 (1965).
- 3.- Ergun S.- Chem. Eng. Prog. 48 93 (1952).
- 4.- Trabucchi M. y Cunningham R. E.- Ind. y Quim. 27 52 (1969).

NOMENCLATURA

Ar	número de Arrhenius
C_b	costo de bombeo, \$/tiempo
C_c	costo de catalizador, \$/tiempo de amortización
C_T	costo total
D	diámetro de pastilla
d	diámetro de orificio
Da_{II}	número segundo de Damköhler
Da_{IV}	número cuarto de Damköhler
$f\left(\frac{Da_{II}}{Da_{IV}}; Ar\right)$	
$G = \frac{\quad}{h/L}$	
G_o	flujo másico, masa/tiempo.área
h	módulo de Thiele

L	longitud característica
n	número de orificios
n_A	número de moles de A
p	pérdida de carga
r_A	velocidad de reacción del reactivo A por unidad de masa en la superficie de la pastilla
t	tiempo
V_R	volumen del reactor
W_C	masa de catalizador
Z	longitud de lecho

Símbolos griegos

α	L/D
β	d/D
ϵ	fracción de vacío del lecho
η	factor de efectividad
μ	viscosidad media del gas circulante
ρ_G	densidad media del gas circulante
ρ_C	densidad del catalizador

**CONTRIBUCION AL ESTUDIO DE LAS
PINTURAS ANTIINCRUSTANTES**

**III. Nuevas experiencias realizadas en el puerto
de Mar del Plata, período 1968-69**

Dr. Vicente J. D. Rascio

Ing. Quím. Juan J. Caprari

SERIE II, Nº 158

INTRODUCCION

En trabajos anteriores de esta serie se estudiaron formulaciones de pinturas antifouling o antiincrustantes en las que se consideró la influencia del tipo de tóxico y de la solubilidad del vehículo (1) y también el efecto del contenido de inerte (2) sobre su acción frente a los organismos incrustantes, animales y vegetales, del medio marino. Los problemas creados por dichos organismos, y todo lo referente a las características físicas y químicas de estas pinturas, destinadas a mantener limpias de elementos perjudiciales las carenas de los barcos, han sido considerados exhaustivamente en otras publicaciones (3, 4, 5, 6). Las condiciones ambientales del puerto de Mar del Plata ($38^{\circ}08'17''$ S y $57^{\circ}31'18''$ W) durante el período de la experiencia (1 año, noviembre 1968/69), y su examen comparativo con respecto a los precedentes (1966/67 y 1967/68) han sido estudiadas por Bastida (7, 8, 9), quien también ha efectuado la identificación de las diferentes especies y el recuento de los organismos fijados. Más adelante transcribimos muy brevemente algunos de los aspectos más importantes de los resultados de dichos trabajos.

En esta nueva serie de experiencias hemos ensayado formulaciones que incorporan otros tóxicos minerales. Las mismas han sido ajustadas, en lo que respecta a las tres variables citadas, de acuerdo con los resultados obtenidos con anterioridad.

Nuestro objetivo fundamental es el de lograr pinturas con un adecuado "leaching rate", que permitan un período de protección mínimo de un año. Algunas de las formulaciones han sido expuestas durante 18 meses, y continúan en inmersión actualmente a fin de establecer cuál es la evolución de las características tóxicas de la película.

El registro paralelo de las condiciones biológicas del puerto de Mar del Plata confirma la existencia de un período de fouling de fijación intensa, con organismos de alta

agresividad (noviembre 1968/junio 1969), existiendo además un período de fijación débil que corresponde a los cuatro meses restantes.

El conocimiento de los organismos existentes, así como también el de la diferente sensibilidad de los mismos a los tóxicos (8), ha permitido el ajuste progresivo de las formulaciones a fin de lograr las características de solubilidad más adecuadas. La formación del velo bacteriano la hemos considerado como normal, y aparece con diferente intensidad en los distintos paneles; este velo, según Harris (10) es índice de una toxicidad suficiente en el film y de que no hay una pérdida excesiva de tóxico. Por otra parte, la ausencia en las pinturas exitosas de algunas especies de alta resistencia a los tóxicos, características del puerto de Mar del Plata (7, 8, 9), tales como el Alga Enteromorpha intestinalis, el Celenterado Tubularia crocea, los Cirripecios Balanus amphitrite y Balanus trigonus, y de ciertos Anélidos (Mercierella enigmatica, Serpula vermicularis, Hydroides norvegica y Polydora sp.), corroboran el buen funcionamiento de las mismas. Otras especies menos resistentes, tales como ciertos Tunicados (Ciona intestinalis, Molgula sp.) no aparecen fijadas directamente sino como casos de epibiosis. Este aspecto ha sido ya examinado en un trabajo de Bastida (8).

CONDICIONES DEL MEDIO, BIOLÓGICAS E HIDROLÓGICAS, DURANTE EL DESARROLLO DE LAS EXPERIENCIAS

La obtención de las muestras de los organismos incrustantes, así como el análisis biológico de las mismas, se desarrolló paralelamente al ensayo en balsa de las pinturas (9). Con esto se logró determinar cuáles eran los organismos que se fijaban mensualmente sobre sustratos no protegidos, su abundancia relativa, y también información acerca del desarrollo y evolución de las comunidades incrustantes.

Los organismos más importantes relevados son los

enumerados en la tabla I.

La abundancia relativa de los mismos ha sido representada gráficamente en la figura 1. En el caso de Balanus amphitrite y de Balanus trigonus corresponden a paneles testigo sumergidos entre 0,50 y 2 m de profundidad; para las restantes especies se han representado sólo los valores correspondientes a los paneles sumergidos a menor profundidad (0,50 a 0,90 m), pues los mismos incluyen la presencia de Algas. Estas disminuyen o no se observan a profundidades mayores.

La abundancia relativa que acabamos de mencionar se deduce del espesor de los trazos de dicha figura. Una idea del aspecto que presentan el panel testigo correspondiente al quinto mes (marzo de 1969) y el acumulativo correspondiente a 5 meses (noviembre a marzo) se aprecia en la fig. 2 y 3.

Los valores medios de temperatura del agua durante el período, oscilaron entre 9,5 y 16°C, y las temperaturas máximas y mínimas absolutas entre 8 y 24°C. No se han registrado diferencias sensibles con respecto a los períodos anteriores, en los valores de pH, salinidad y oxígeno disuelto.

PARTE EXPERIMENTAL

Se efectuó, como en oportunidades anteriores, en la balsa del LEMIT fondeada en la Base Naval Mar del Plata. Se usaron paneles de acero arenados y protegidos con wash-primer vinílico, y con 3 manos de pinturas anticorrosivas marinas de alta resistencia (oleoresinosa o vinílica, según el esquema de pintado). Sobre dicho film se aplicaron 2 manos de las pinturas antiincrustantes, con espesores promedio que oscilan entre 100 y 130 micrones para las formuladas con colofonia plastificada con barniz, y entre 70 y 100 micrones para las vinílicas.

Los muestreos de fouling se efectuaron cada 30 días, y las observaciones de los paneles pintados cada 60.

TABLA I

ORGANISMOS INCRUSTANTES MAS IMPORTANTES REGISTRADOS EN
EL PUERTO DE MAR DEL PLATA, PERIODO 1-XI-68/1-V-70 (9)

ALGAS

Diatomeas
Cianofitas
Clorofitas
Cladophora sp.
Enteromorpha intestinalis
Ulva lactuca
Bryopsis plumosa
Rodofitas
Polysiphonia sp.
Ceramium sp.

PROTOZOOS

CELEENTERADOS

Gonothyraea inornata
Obelia angulosa
Tubularia crocea

NEMERTINOS

ROTIFEROS

NEMATODES

BRIOZOOS

Bugula sp.
Bowerbankia gracilis
Membranipora sp.

MOLUSCOS

Eubranchus sp.
Brachyodontes rodriguezi
Pyrene paessleri

ANELIDOS

Hydroides norvegica
Mercierella enigmatica
Serpula vermicularis
Polydora sp.
Syllis robertianae
Hesionidae

PIGNOGONIDA

CRUSTACEOS

Copépodos
Harpacticus sp.
Tisbe furcata
Anfípodos
Corophium sp.
Cirripedios
Balanus amphitrite
Balanus trigonus
Decápodos
Cyrtograpsus angulatus
Cyrtograpsus altimanus

TUNICADOS

Ciona intestinalis
Molgula sp.

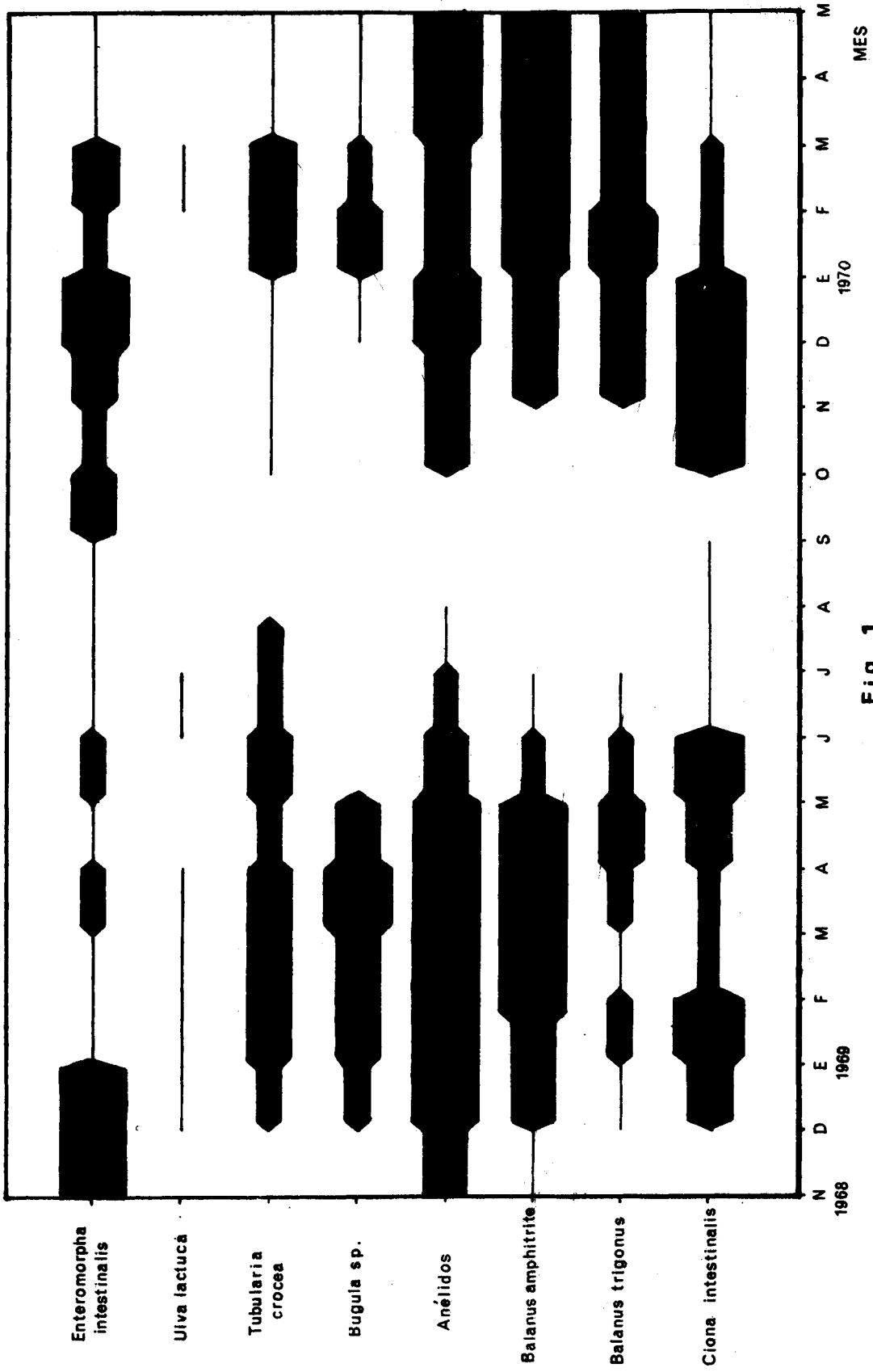


Fig. 1

ASPECTO DE LOS PANELES TESTIGO SOBRE LOS QUE SE HAN FIJADO
ORGANISMOS INCRUSTANTES (0,50 a 0,90 m)

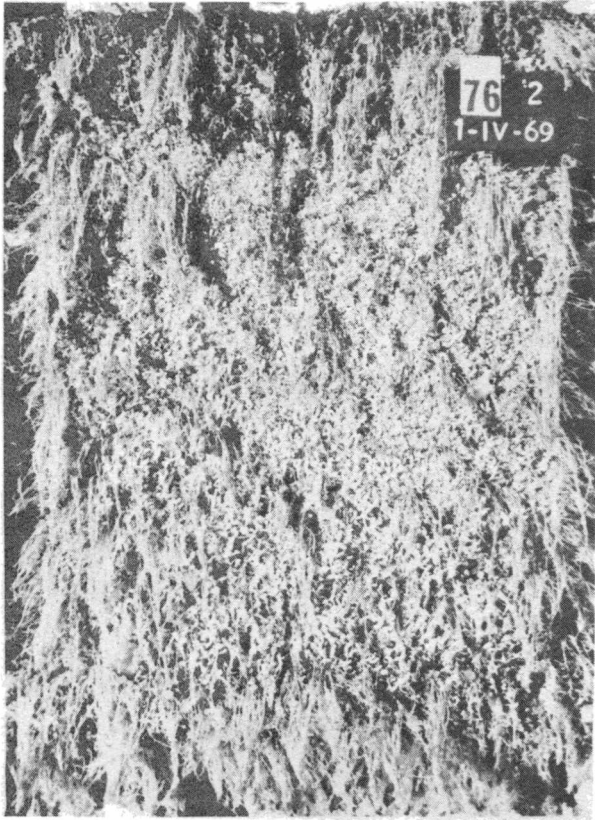


Fig. 2

Panel mensual correspondiente
a uno de los meses de mayor
fijación (marzo 1969)

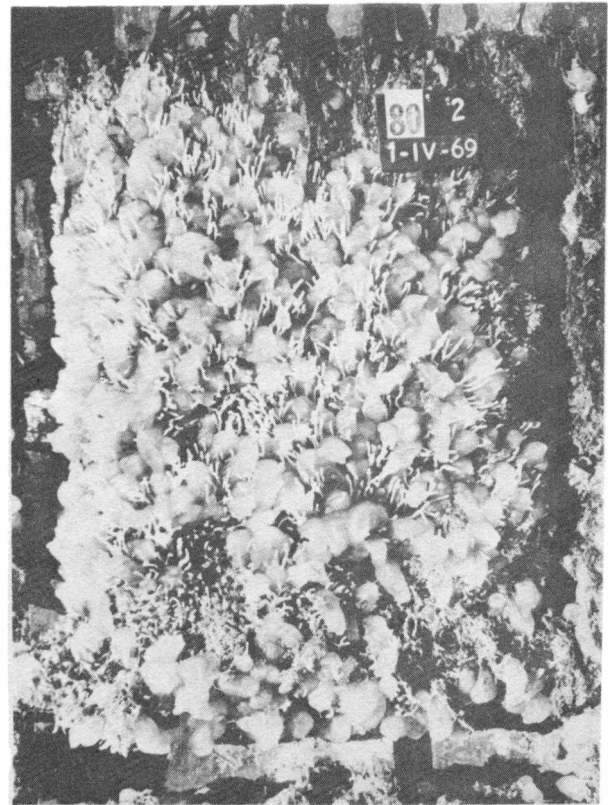


Fig. 3

Panel acumulativo, 5 meses de
inmersión (noviembre 1968/mar-
zo 1969)

La preparación de las muestras se realizó en todos los casos en el laboratorio (250 cm³). Se utilizó para la dispersión de los pigmentos un molino a bolas de porcelana (3 horas de molienda para el óxido cuproso y 24 horas para los restantes componentes).

VARIABLES ESTUDIADAS

Tóxicos

Todas las formulaciones se prepararon utilizando como tóxico fundamental óxido cuproso (88,9 % de Cu₂O), cuya acción general sobre las distintas especies de organismos incrustantes es indiscutible y ha sido comprobada en experiencias anteriores (tabla II). Incluso pinturas en las que se empleó óxido cuproso como único veneno cumplieron satisfactoriamente los ensayos de inmersión en los ciclos 1966/67 (fijación 1) y 1967/68 (fijación 0-1 y 1 para pinturas a base de colofonia y 0 para la formulación vinílica).

La acción tóxica del óxido cuproso ha sido complementada, en otras formulaciones, mediante el empleo de:

Oxido de mercurio, 92,5 % de HgO.

Oleato de mercurio, (C₁₈H₃₃O₂)₂Hg, 28,3 % de HgO.

Arseniato mercurioso, AsO₄Hg₃, 12,5 % de As y 72 % de Hg.

Acetoarsenito cúprico o Verde de Schweinfurt, de fórmula (CH₃COO)₂Cu.3CuO.As₂O₃, 40,5 % de As y 22,7 % de Cu.

Arsenito cúprico o Verde de Scheele, (AsO₃)HCu, 36,7 % de As y 21,1 % de Cu.

Arsenito cuproso, AsO₃Cu₃, 23,9 % de As y 60 % de Cu.

Anhidrido arsenioso, As₂O₃, 75 % de As, que se utilizó sólo en las pinturas vinílicas.

Estos tóxicos fueron empleados en dos proporciones diferentes, sustituyendo 10 y 30 por ciento en peso del

TABLA II.- COMPOSICION DE LAS PINTURAS ANTIFOULING A BASE DE COLOFONIA

(Base de carga por 1000 g de pintura)

Pintura n.	Relac. T/I	Pigmentos tóxicos							Inertes			Vehículo		Disolv.
		Cu ₂ O	R. Hg*	HgO	AsO ₄ Hg ₃	Verde Schwein.	Verde Scheele	AsO ₃ Cu ₃	ZnO	Fe ₂ O ₃	Estear. alumin.	Colof.	Barniz	
301	100/0	48,8	--	--	--	--	--	--	--	--	2,4	20,6	3,7	24,5
302	75/25	36,5	--	--	--	--	--	--	--	--	2,4	20,6	3,7	24,5
303	50/50	24,4	--	--	--	--	--	--	--	--	2,4	20,6	3,7	24,5
304	100/0	44,4	--	--	--	--	--	--	--	--	2,4	20,6	3,7	24,5
305	75/25	33,2	--	--	--	--	--	--	--	--	2,4	20,6	3,7	24,5
306	50/50	22,2	--	--	--	--	--	--	--	--	2,4	20,6	3,7	24,5
* 313	100/0	41,3	4,1	--	--	--	--	--	--	--	2,3	23,8	10,4	18,1
314	75/25	31,6	3,2	--	--	--	--	--	--	--	2,3	24,3	8,3	18,7
315	50/50	21,9	2,1	--	--	--	--	--	--	--	2,4	25,1	5,4	19,1
* 316	100/0	37,8	3,6	--	--	--	--	--	--	--	2,3	24,0	9,5	18,7
317	75/25	29,2	2,8	--	--	--	--	--	--	--	2,4	24,6	7,1	18,8
318	50/50	20,0	1,9	--	--	--	--	--	--	--	2,4	24,1	4,9	20,5
319	100/0	34,1	--	14,6	--	--	--	--	--	--	2,4	20,6	3,7	24,6
320	75/25	25,6	--	10,9	--	--	--	--	--	--	2,4	20,6	3,7	24,6
321	50/50	17,1	--	7,3	--	--	--	--	--	--	2,4	20,6	3,7	24,5
322	100/0	31,1	--	13,3	--	--	--	--	--	--	2,4	20,6	3,7	24,5
323	75/25	23,2	--	9,9	--	--	--	--	--	--	2,4	20,6	3,7	24,6
324	50/50	15,6	--	6,6	--	--	--	--	--	--	2,4	20,6	3,7	24,6
* 325	100/0	44,4	--	4,4	--	--	--	--	--	--	2,4	20,6	3,7	24,5
326	75/25	33,3	--	3,4	--	--	--	--	--	--	2,4	20,6	3,7	24,4
327	50/50	22,2	--	2,1	--	--	--	--	--	--	2,4	20,6	3,7	24,8
* 328	100/0	40,4	--	4,0	--	--	--	--	--	--	2,4	20,6	3,7	24,5
329	75/25	30,2	--	2,9	--	--	--	--	--	--	2,4	20,6	3,7	24,6
330	50/50	20,2	--	1,9	--	--	--	--	--	--	2,4	20,6	3,7	24,9
* 331	100/0	34,1	--	14,6	--	--	--	--	--	--	2,4	20,6	3,7	24,6
* 332	75/25	25,6	--	10,9	--	--	--	--	--	--	2,4	20,6	3,7	24,6
333	50/50	17,1	--	7,3	--	--	--	--	--	--	2,4	20,6	3,7	24,5
* 334	100/0	31,1	--	13,3	--	--	--	--	--	--	2,4	20,6	3,7	24,5
335	75/25	23,2	--	9,9	--	--	--	--	--	--	2,4	20,6	3,7	24,6
336	50/50	15,6	--	6,6	--	--	--	--	--	--	2,4	20,6	3,7	24,6

TABLA III.- COMPOSICION DE LAS PINTURAS ANTIFOULING VINILICAS

(Base de carga por 1000 g de pintura)

Pintura n°	Pigmentos tóxicos						Vehículo				Disolventes	
	Cu ₂ O	HgO	AsO ₄ Hg ₃	As ₂ O ₃	Verde Schweinf. Scheele	Verde AsO ₃ Cu ₃	Colof.	Resina VVHH	Fosfato tricres.	MIBK	Tolueno	
V-401	60,0	---	---	---	---	---	6,0	6,0	1,5	13,5	13,0	
V-402	55,0	5,0	---	---	---	---	6,0	6,0	1,5	13,5	13,0	
V-403	50,0	10,0	---	---	---	---	6,0	6,0	1,5	13,5	13,0	
V-404	45,0	15,0	---	---	---	---	6,0	6,0	1,5	13,5	13,0	
V-405	55,0	---	5,0	---	---	---	6,0	6,0	1,5	13,5	13,0	
V-406	50,0	---	10,0	---	---	---	6,0	6,0	1,5	13,5	13,0	
V-407	45,0	---	15,0	---	---	---	6,0	6,0	1,5	13,5	13,0	
V-408	55,0	---	---	5,0	---	---	6,0	6,0	1,5	13,5	13,0	
V-409	50,0	---	---	10,0	---	---	6,0	6,0	1,5	13,5	13,0	
V-410	45,0	---	---	15,0	---	---	6,0	6,0	1,5	13,5	13,0	
V-411	55,0	---	---	---	5,0	---	6,0	6,0	1,5	13,5	13,0	
V-412	50,0	---	---	---	10,0	---	6,0	6,0	1,5	13,5	13,0	
V-413	45,0	---	---	---	15,0	---	6,0	6,0	1,5	13,5	13,0	
V-414	55,0	---	---	---	---	5,0	6,0	6,0	1,5	13,5	13,0	
V-415	50,0	---	---	---	---	10,0	6,0	6,0	1,5	13,5	13,0	
V-416	45,0	---	---	---	---	15,0	6,0	6,0	1,5	13,5	13,0	
V-417	55,0	---	---	---	---	---	6,0	6,0	1,5	13,5	13,0	
V-418	50,0	---	---	---	---	---	6,0	6,0	1,5	13,5	13,0	
V-419	45,0	---	---	---	---	---	6,0	6,0	1,5	13,5	13,0	

TABLA IV

**COMPOSICION DE LAS PINTURAS A BASE DE COLOFONIA DE LA SERIE
ADICIONAL CON OXIDO CUPROSO Y DIFERENTES RELACIONES
RESINA/BARNIZ**

Pintura n°	Tóxico (Cu ₂ O)	Estearato aluminio	Vehículo		Disolventes	Relación res/barn.
			Colofonia	Barniz		
373	48,8	2,4	12,2	12,2	24,4	1/1
374	48,8	2,4	16,3	8,1	24,4	2/1
375	48,8	2,4	18,3	6,1	24,4	3/1
376	48,8	2,4	19,5	4,9	24,4	4/1
377	48,8	2,4	20,3	4,0	24,5	5/1
378	48,8	2,4	20,9	3,5	24,4	6/1
379	48,8	2,4	21,3	3,0	24,5	7/1
380	48,8	2,4	21,7	2,7	24,4	8/1
381	48,8	2,4	21,9	2,4	24,5	9/1
382	48,8	2,4	22,2	2,2	24,4	10/1

óxido cuproso de la formulación. El oleato de mercurio, el acetoarsenito cúprico y los arsenitos cúprico y cuproso fueron preparados en el laboratorio, de acuerdo con los métodos citados en la bibliografía, y analizados posteriormente a fin de determinar su tenor en Cu, As o Hg. Del verde de Scheele y del arsenito cuproso se utilizaron dos muestras (denominadas nº 1 y nº 2, obtenidas en diferentes condiciones de precipitación).

El arseniato mercurioso y el anhídrido arsenioso, son drogas puras, de uso industrial.

En todas las formulaciones se ha procurado que la suma del contenido de Cu, As y Hg, calculados al estado elemental, sea similar para las pinturas con igual contenido de inerte.

Empleo del óxido de cinc

Se prepararon paralelamente dos series de pinturas, con y sin óxido de cinc. Quedaron exceptuadas las muestras a base de verde de Scheele y de arsenito cuproso, por no permitirlo la cantidad de tóxico disponible.

Contenido de inerte (relación tóxicos/pigmentos de carga).

Para cada formulación, una de las muestras fue preparada con tóxico sólo y las otras dos con cantidades crecientes de óxido férrico como inerte. Las relaciones tóxico/inerte (T/I), expresadas en partes en peso, son respectivamente 100/0, 75/25 y 50/50.

Todas las muestras incluyen además una pequeña cantidad de estearato de aluminio, utilizado como agente espesante, antisedimentante y mateante.

Solubilidad del vehículo

Por el número de muestras a preparar que implicaba el estudio de las variables mencionadas precedentemente, fue necesario limitarse a un solo vehículo para cada tipo de pinturas.

En las oleoresinosas, a base de colofonia (Rosin WW) se utilizó una relación resina/barniz 5,5/1, aconsejada por los resultados obtenidos hasta el presente. Sin embargo, se prepararon 10 muestras especiales, a base de óxido cuproso, sin inerte, con relaciones resina/barniz que varían desde 1/1 hasta 10/1. Esto se hizo con el objeto de obtener una mayor información en cuanto a la influencia de esta variable (tabla IV)

Para el barniz se empleó resina fenólica modificada y standoil de lino de 60 poises. En las pinturas oleoresinosas con oleato de mercurio como tóxico complementario, las características del vehículo difieren del de las restantes pinturas. Al haberse usado como plastificante de la resina el ácido graso del oleato, ello restringe las posibilidades de formulación, y además la relación colofonia/plastificante no se ajusta a los valores de las restantes muestras (ver tabla II).

En las pinturas vinílicas (tabla III) se utilizó la resina VYHH, de Union Carbide, y colofonia, en la relación 1/1.

DISCUSION DE LOS RESULTADOS

En el registro de las observaciones bimestrales (60 días) se ha utilizado la misma escala de valores, que va desde 0 (sin fijación) hasta 5 (panel totalmente incrustado), ya empleada en trabajos anteriores. Introduciendo en esa escala los valores intermedios que se indican a continuación, que también han sido empleados en las observaciones, es posible relacionarla con la de grado de eficiencia, utilizada en muchas publicaciones europeas y americanas:

<u>Escala utilizada</u> (Grado de fijación)	<u>Grado de eficiencia</u> (por ciento)
0 Nada (sin incrustación)	100
0-1	90
1 Muy poco	80
1-2	70
2 Poco	60
2-3	50
3 Regular	40
3-4	30
4 Mucho	20
4-5	10
5 Totalmente incrustado	0

Los valores obtenidos para las pinturas a base de colofonia se presentan en la tabla V, y los de las vinílicas en la tabla VI.

Para el juzgamiento de los resultados que exponemos debemos tener en cuenta el incremento observado en la fijación de ciertas especies incrustantes, todas ellas de gran resistencia a los tóxicos, durante el período 1968/69, en el puerto de Mar del Plata, Esta variable, de gran importancia en los estudios que se vienen realizando desde 1966, nunca puede ser prevista con exactitud al programar las experiencias del nuevo período. Sólo después de varios años de estudios podremos tener un panorama completo de la evolución de las comunidades incrustantes en nuestra zona.

Dos casos deben ser mencionados explícitamente. En primer término la presencia extraordinariamente abundante de Serpúlidos (Eupomatus sp., Hydroides norvegica, Mercierella enigmatica y Serpula vermicularis), que puede observarse en la fig. 3, correspondiente a un panel testigo

con 5 meses de inmersión. Estos organismos son muy resistentes a los tóxicos, y aún cuando mueran por acción de los mismos (mortalidad post-fijación) el tubo queda adherido fuertemente y facilita así el proceso de fijación de otras especies menos resistentes. Además se ha registrado la presencia de Polydora ciliata, Anélido que puede ser clasificado como organismo errante; se trata de un gusano de tubo blando, también resistente a los tóxicos, y que aún cuando no deteriora la película y se fija aisladamente sobre la superficie del panel, incide sobre la calificación final. Da lugar también a casos de epibiosis.

En segundo término se debe hacer notar un incremento en el período de fijación intensa de Balanus amphitrite y de Balanus trigonus, que se ha extendido a 7 meses, en lugar de los 5 registrados para el período 1966/67.

Lo expuesto precedentemente hay que relacionarlo con el gran número de muestras que cumple el ensayo de 1 año (21 a base de colofonia, 3 de la serie especial con óxido cuproso, y 18 vinílicas), lo que es índice del acierto en el ajuste de las formulaciones.

Vamos a examinar separadamente los resultados obtenidos para cada tipo de vehículo, y también de acuerdo con los diferentes tóxicos empleados.

1º) Pinturas oleoresinosas (a base de colofonia):

a) Pinturas formuladas con óxido cuproso como único tóxico

Ninguna de las pinturas identificadas con los números 301 a 306 cumple el año de ensayo en balsa en las condiciones exigidas por la especificación argentina (Norma IRAM 1 185, fijación máxima de 1). Este hecho, no concordante con lo observado en años anteriores, puede deberse tanto al aumento en la solubilidad del vehículo (relación colofonia/barniz llevada a 5,5/1 en esta serie de ensayos) como al incremento del fouling ya citado. La pintura 304, formulada con óxido cuproso-óxido de cinc, sin inerte, presenta un valor 1-2, y un film razonablemente limpio (70 % de eficiencia). El agregado de inerte reduce el poder anti-

TABLA V

PINTURAS A BASE DE COLOFONIA

GRADO DE FIJACION DE FOULING (observaciones bimestrales durante 1 año)

Pintura n°	Tóxico	Relación T/I	Grado de fijación (meses)						Cumple el ensayo	
			2	4	6	8	10	12		
301	Cu20	100/0			3	3			3	
302	Cu20	75/25	1	1-2	3	3			3	
303	Cu20	50/50	3	4	4-5	4-5			4-5	
304	Cu20-Zn0	100/0	0	0-1	1	1			1-2	
305	Cu20-Zn0	75/25	0-1	1-2	2-3	2-3			3	
306	Cu20-Zn0	50/50	0-1	1-2	2-3	3			3-4	
313	Cu20-R.Hg	100/0	0	0	0	0-1			0-1	si
314	Cu20-R.Hg	75/25	0-1	0-1	1-2	2			2	
315	Cu20-R.Hg	50/50	1	2	2-3	2-3			3	
316	Cu20-R.Hg-Zn0	100/0	0	0	0	0			0	si
317	Cu20-R.Hg-Zn0	75/25	0	0	1	1-2			2	
318	Cu20-R.Hg-Zn0	50/50	0	0-1	1-2	2			2-3	
319	Cu20-Hg0	100/0	3	4-5	4-5	4-5			5	
320	Cu20-Hg0	75/25	3	4-5	4-5	4-5			5	
321	Cu20-Hg0	50/50	3	4	4-5	4-5			5	
322	Cu20-Hg0-Zn0	100/0	1-2	2	2	2			2	
323	Cu20-Hg0-Zn0	75/25	1-2	2	2-3	2-3			2-3	
324	Cu20-Hg0-Zn0	50/50	2	2-3	3	3			3-4	
325	Cu20-Hg0	100/0	0	0	0-1	0-1			0-1	si
326	Cu20-Hg0	75/25	0	0-1	2	2-3			2-3	
327	Cu20-Hg0	50/50	0-1	1-2	3	3			4-5	
328	Cu20-Hg0-Zn0	100/0	0	0	0-1	0-1			0-1	si
329	Cu20-Hg0-Zn0	75/25	0	0-1	2	2			2	
330	Cu20-Hg0-Zn0	50/50	1-2	2-3	3	3			3	
331	Cu20-As04Hg3	100/0	0	0	0-1	0-1			1	si
332	Cu20-As04Hg3	75/25	0	0	0-1	1			1	si
333	Cu20-As04Hg3	50/50	0	0-1	1-2	1-2			2	

TABLA VI

PINTURAS VINILICAS: GRADO DE FIJACION DE FOULING (observaciones bimestrales durante 18 meses)

Pintura n°	Tóxicos	Grado de fijación (meses)										Cumple ensayo				
		2	4	6	8	10	12	14	16	18	12 m	18 m				
V-401	Cu ₂ O	0	0	0	0-1	0-1	0-1	0	0	0-1	0-1	-	-	18	sí	no
V-402	Cu ₂ O-HgO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0-1	1	1	sí	sí
V-403	Cu ₂ O-HgO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0-1	1	1	sí	sí
V-404	Cu ₂ O-HgO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0-1	1	1	sí	sí
V-405	Cu ₂ O-AsO ₄ Hg ₃	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0-1	1	1	sí	sí
V-406	Cu ₂ O-AsO ₄ Hg ₃	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1	sí	sí
V-407	Cu ₂ O-AsO ₄ Hg ₃	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0-1	1	1	sí	sí
V-408	Cu ₂ O-As ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0-1	1	1	sí	sí
V-409	Cu ₂ O-As ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1-2	1-2	sí	no
V-410	Cu ₂ O-As ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1-2	1-2	sí	no
V-411	Cu ₂ O-V.Schweinf.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0-1	1	1	sí	sí
V-412	Cu ₂ O-V.Schweinf.	0	0	0	0	0	0-1	0-1	0-1	0-1	1	1	1	1	sí	sí
V-413	Cu ₂ O-V.Schweinf.	0	0-1	0-1	1	1	1	1	1	2	2	-	-	-	no	---
V-414	Cu ₂ O-V.Scheele	0	0	0	0	0	0-1	0-1	0-1	1	1	-	-	-	sí	---
V-415	Cu ₂ O-V.Scheele	0	0	0	0	0	0-1	0-1	0-1	1	1	1-2	3	3	sí	no
V-416	Cu ₂ O-V.Scheele	0	0	0	0	0	0	0-1	0-1	1	1	1-2	2	2	sí	no
V-417	Cu ₂ O-AsO ₃ Cu ₃	0	0	0	0	0	0-1	0-1	0-1	0-1	0-1	-	-	-	sí	---
V-418	Cu ₂ O-AsO ₃ Cu ₃	0	0	0	0	0	0-1	0-1	0-1	1	1	-	-	-	sí	---
V-419	Cu ₂ O-AsO ₃ Cu ₃	0	0	0	0	0	0-1	0-1	0-1	1	1	-	-	-	sí	---

TABLA VII

GRADO DE FIJACION DE FOULING: PINTURAS A BASE DE COLOFONIA, TOXICO OXIDO CUPROSO

(Serie adicional para estudio de la influencia de la solubilidad del vehiculo)

Pintura nº	Tóxico	Relación colofonia/ barniz	Grado de fijación (meses)							Cumple el ensayo	
			2	4	6	8	10	12			
373		1/1	1-2	2	2-3	2-3	2-3	2-3	2-3	2-3	no
374		2/1	0	0-1	1	1	1	1	1	1	sí
375		3/1	0	0-1	1	1-2	2	2	2-3	2-3	no
376		4/1	0	0-1	1	1	1	1	1	1	sí
377		5/1	0	0-1	0-1	1	1	1	1	1	sí
378	Cu ₂ O	6/1	0	0-1	0-1	0-1	0-1	1-2	1-2	1-2	no
379		7/1	0	0-1	1	1-2	2	2	2	2	no
380		8/1	0	0-1	1	1-2	2	2	2-3	2-3	no
381		9/1	0-1	1	1	1-2	2	2	2-3	2-3	no
382		10/1	0-1	1	1	1-2	2	2	2	2	no

fouling.

La serie de formulaciones con Cu_2O donde la relación colofonia/barniz varía entre 1/1 y 10/1 nos muestra lo crítico de la variable solubilidad del vehículo cuando se emplea este único tóxico: las pinturas 374 (2/1), 376 (4/1) y 377 (5/1) cumplen el ensayo (todas con fijación 1) sin que haya una explicación lógica para la fijación 2-3 que se observa en la pintura 375 (3/1) (tabla VII). Resulta evidente, en consecuencia, que en estas pinturas, cuando la relación colofonia/barniz excede el valor 5/1, se produce un más rápido agotamiento del film. En la pintura 373 (relación 1/1) el tóxico queda bloqueado por insuficiente solubilidad del vehículo.

b) Pinturas a base de óxido cuproso y compuestos de mercurio

Se ha experimentado con óxido de mercurio y con oleato de mercurio (obtenido este último por reacción del óxido con ácido oleico, a temperaturas inferiores a 60°C). El oleato muestra un efecto de potenciación del poder tóxico mayor que el del óxido. Las muestras 313 y 316 (oleato) y 325 y 328 (óxido) contienen cantidades equivalentes de mercurio calculado como óxido (4,5 % sobre la pintura). Las formuladas con oleato muestran, al cabo del año, fijación 0-1 sin óxido de cinc y 0 con óxido de cinc; las de óxido de mercurio, 0-1 en ambos casos.

La mayor eficiencia del oleato como compuesto para vehiculizar el mercurio, está confirmada por el hecho de que la pintura 316 llega a 18 meses de inmersión con fijación 1, siendo ésta la única pintura oleoresinosa que cumple esta condición.

Resulta evidente que no tiene sentido incorporar cantidades grandes de óxido de mercurio como tal, primero por razones de costo, y segundo, porque el mismo no actúa o lo hace en mínima proporción. Además, como esta incorporación se realiza a expensas de una reducción en el contenido de óxido cuproso, el resultado es una disminución del poder antifouling de las muestras correspondientes.

En el caso del oleato de mercurio, como ya se indicó anteriormente, el agregado de esta sustancia está limitado, por cuanto se utiliza el radical ácido graso del oleato como plastificante. Un exceso de oleato podría traducirse en una solubilidad exagerada del film, reduciendo así su eficiencia. Este aspecto está siendo estudiado en experiencias en curso de realización.

El uso de inerte reduce también el poder tóxico de estas pinturas.

c) Pinturas a base de óxido cuproso y compuestos de arsénico y mercurio

En estas pinturas se ha observado una fijación ligeramente mayor que en las similares ensayadas en el período anterior, donde teníamos varias muestras sin fijación (2). Presumimos que en este caso, el factor determinante del fenómeno es el aumento de la relación colofonia/barniz, que fue llevado de 4,5/1 a 5,5/1. Esto estaría corroborado por el hecho de que en las pinturas 331, 332, 334, 337 y 338 (fijación 1), la misma se produce en bordes o en zonas aisladas, que corresponden a áreas donde a simple vista se observa que el film antifouling está agotado; la pintura anticorrosiva queda expuesta, permitiendo así que los organismos adhieran a la superficie. Las pinturas 340 y 341 tienen, respectivamente, fijación 0 y 0-1, corresponden a la serie con óxido de cinc y en ellas se ha reemplazado 10 % del óxido cuproso por arseniato.

El efecto de la influencia del agregado de inerte sobre la reducción de las propiedades antifouling es también claro en esta serie de muestras, aún cuando es necesario destacar el hecho de que también cumplen el ensayo tres de las formulaciones con relación tóxico/óxido férrico 75/25 (332, 338 y 341).

d) Pinturas a base de óxido cuproso y compuestos de arsénico y cobre

En el caso del Verde de Schweinfurt (acetoarsenito cúprico) utilizado como refuerzo de la acción del óxido cuproso, dos de las pinturas que contienen además óxido de

cinc proporcionan paneles sin fijación. En las muestras 346 y 354 tenemos fijación 1, y la 349 excede ligeramente dicho valor (1-2).

Las muestras 352, 353 y 354, con contenido creciente de inerte cumplen todas el ensayo; en los demás casos, siempre el mayor poder antifouling corresponde al mayor contenido de tóxico.

Para el verde de Scheele se observa una cierta irregularidad en los resultados obtenidos; tienen fijación 1 las muestras 358, 361, 364 y 366; la muestra 365, con fijación 3, tiene un contenido de tóxico intermedio entre las 364 y 366.

Con el arsenito cuproso cumplen el año de inmersión (con fijación 1) las pinturas con tóxico sólo. También en estas pinturas la fijación aumenta con el incremento de la cantidad de inerte.

2º) Pinturas vinílicas

De las 19 muestras estudiadas, 18 presentan valores de fijación entre 0 y 1; sólo una de las formulaciones, con verde de Schweinfurt, excede éste último valor.

La totalidad de las muestras donde se utiliza óxido de mercurio, arseniato mercurioso y anhídrido arsenioso, así como también una de las pinturas con verde de Schweinfurt, son más eficientes que la formulada sólo con óxido cuproso. Ninguna de ellas presenta fijación, mientras que la pintura V-401 (Cu_2O) cumplió el ciclo 1967/68 con fijación 0 y el actual con 0-1. Como en ambos casos se trata de la misma pintura, se deduce de ello que el incremento en la agresividad biológica del medio ha incidido sobre el resultado.

Se debe hacer notar además que 8 de las pinturas vinílicas (tabla VI) cumplen 18 meses de inmersión con fijación 1, y continúan en experimentación a fin de establecer su evolución futura.

Las pinturas restantes con verde de Schweinfurt, verde de Scheele o arsenito cuproso (muestras V-412, 414, 415, 416, 417, 418 y 419) tienen todas fijación 1. Como este fe-

nómeno se ha producido en el borde de los paneles, por deterioro del film anticorrosivo (el centro de las placas se presenta completamente limpio), será necesario esperar el resultado de nuevas experiencias antes de extraer conclusiones definitivas al respecto.

Del examen de los resultados expuestos precedentemente, surgiría como conclusión el hecho de que el comportamiento de las pinturas vinílicas es superior al de las pinturas oleoresinosas, ya que el 95 % de las muestras vinílicas satisfacen las exigencias de un ensayo de 12 meses de inmersión.

Sin embargo, si comparamos las pinturas vinílicas con las de colofonia que presentan mayor similitud de composición, es decir aquellas formuladas exclusivamente con pigmentos tóxicos, encontramos que 15 de las 22 pinturas examinadas (68 %) presentan al cabo del año fijación 0, 0-1 ó 1, y otras cuatro (18 %) lo exceden ligeramente (1-2 a 2). Con respecto a las tres muestras restantes, la pintura 301 contiene sólo óxido cuproso y la 319 óxido cuproso-óxido de mercurio (de ambas se discutió ya anteriormente el por qué de su comportamiento deficiente). Sólo la pintura 343, con verde de Schweinfurt, aparecería como de resultado anormal.

De esta manera hemos comparado pinturas vinílicas con 81,5 por ciento de tóxico sobre film seco con las de colofonia que contienen sólo 66 por ciento. Todas las restantes muestras, correspondientes a las relaciones tóxico inerte inerte 75/25 y 50/50, en peso, tienen un contenido de tóxico inferior al de las citadas.

De lo expuesto precedentemente podría concluirse que para un período de inmersión, en balsa, que no exceda los 12 meses, ambos tipos de pintura proporcionan resultados muy satisfactorios, y que los mismos pueden ser considerados como equivalentes.

Las diferencias entre ambos tipos aparecen claramente para períodos de inmersión mayores: luego de 18 meses, 8 de las muestras vinílicas no exceden el valor de

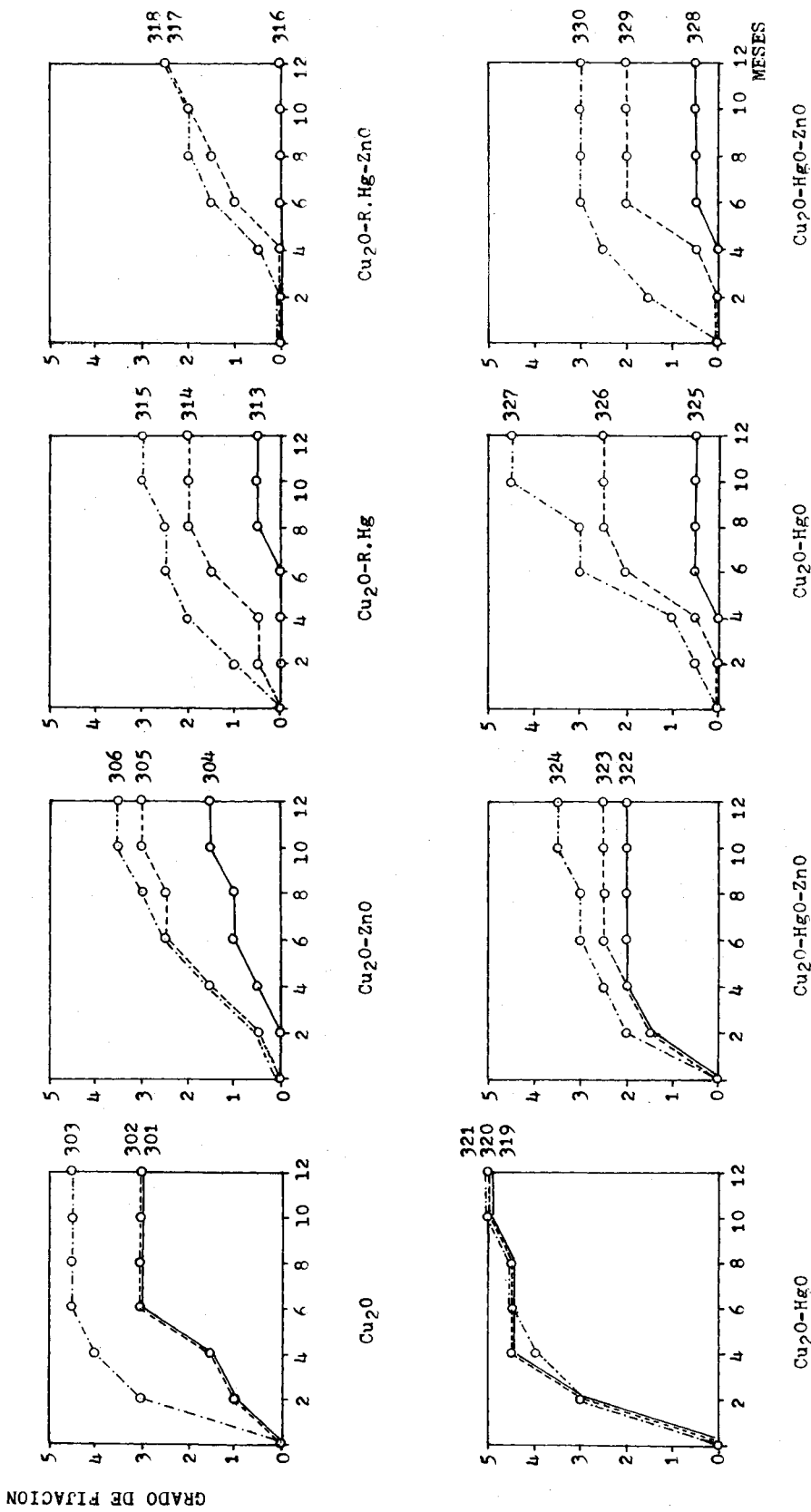


Figura 4

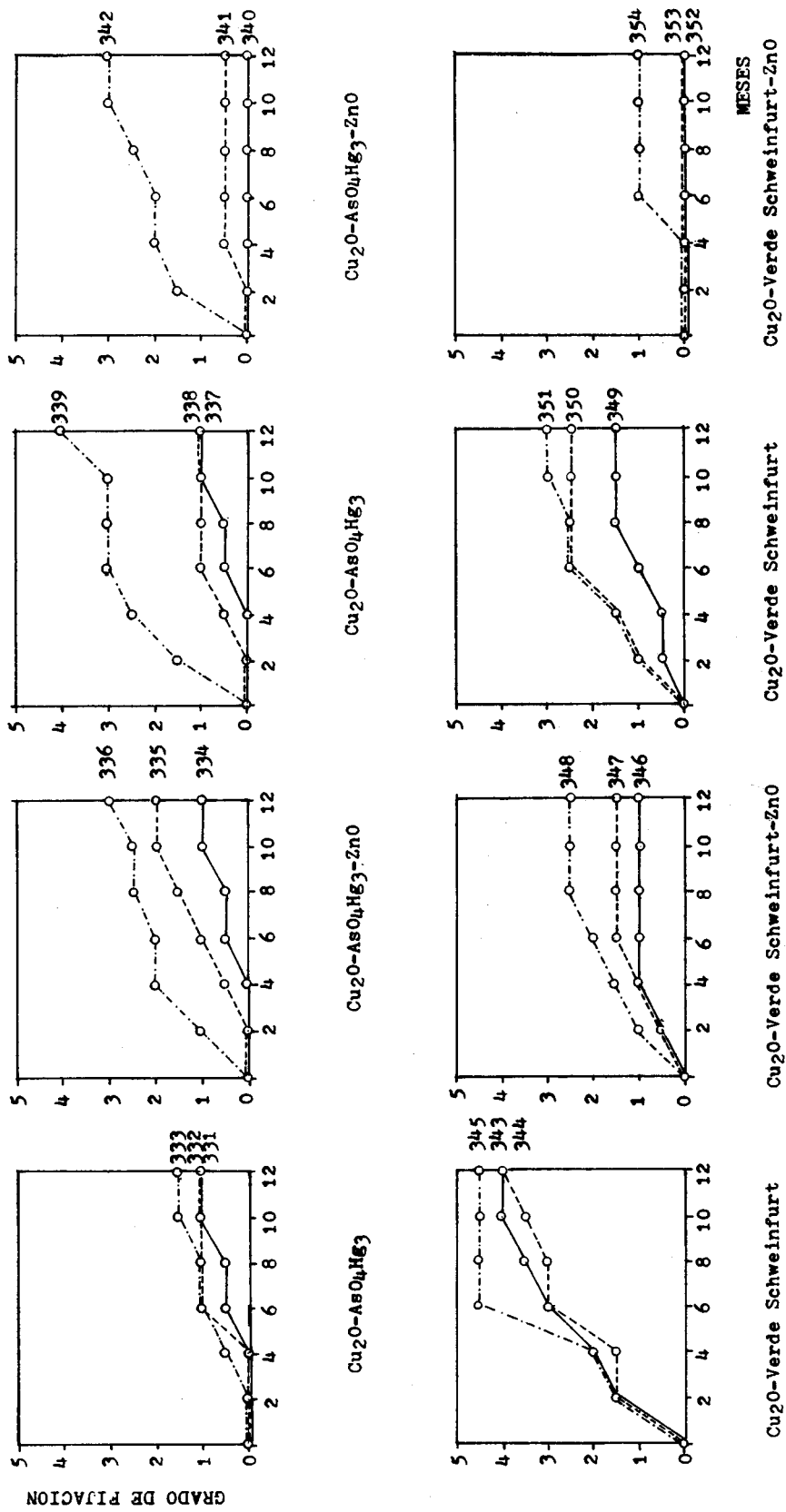
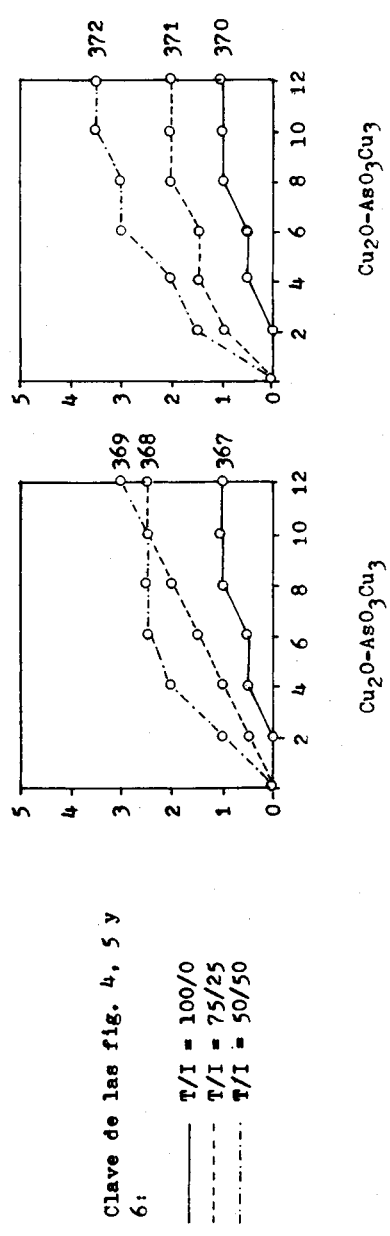
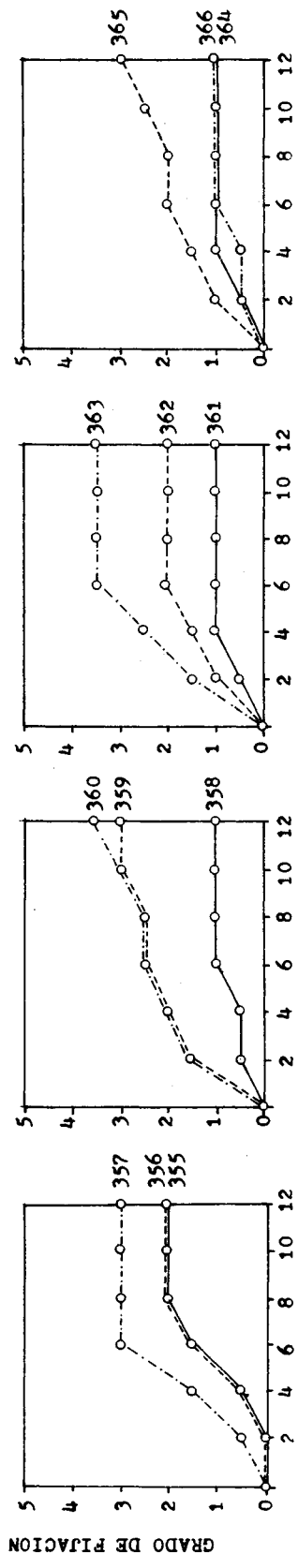


Figura 5



Clave de las fig. 4, 5 y 6:

— T/I = 100/0

- - - T/I = 75/25

· · · T/I = 50/50

Figura 6

fijación 1, requisito que en ese lapso es cumplido sólo por una de las muestras a base de colofonia, la preparada con óxido cuproso-oleato de mercurio-óxido de cinc.

A los interrogantes planteados en nuestras publicaciones anteriores, en el sentido de si era más importante el tipo de tóxico utilizado o el adecuado funcionamiento del mecanismo de la puesta en solución del mismo, se puede responder categóricamente que este último aspecto es el fundamental, ya que incluso pinturas formuladas con óxido cuproso sólo muestran un grado de eficiencia de 80 (fijación 1), aún cuando el medio de ensayo es altamente agresivo.

La acción de refuerzo del mercurio, empleado como oleato o como arseniato mercurioso, es clara, y su empleo aconsejable por razones de seguridad, aún cuando el costo de la pintura se incrementa.

En cuanto al contenido total de tóxico del film, en las pinturas a base de colofonia/barniz, el mismo es también un factor importante a tener en cuenta, ya que prácticamente en todos los casos hay una menor fijación en las muestras sin inerte. El efecto de la reducción del poder tóxico por incorporación de cantidades crecientes de óxido férrico se cumple en 21 de las 22 ternas examinadas. (fig. 4, 5 y 6).

Dos casos, dentro de las pinturas a base de colofonia, confirman lo importante que es el ajuste exacto de la solubilidad del vehículo en función del tóxico utilizado. Las muestras con Cu_2O sólo, y con $Cu_2O-AsO_4Hg_3$ han tenido, en este período, en virtud de una mayor solubilidad del vehículo, un comportamiento ligeramente inferior al observado en ciclos anteriores.

CONCLUSIONES

1º) Las experiencias realizadas en el período 1968/69 en la balsa experimental de Mar del Plata (Argentina), han confirmado que luego de un año de inmersión en un medio donde la acción de organismos muy resistentes a los tóxicos se

prolonga de 6 a 8 meses (Enteromorpha intestinalis, Tubularia crocea, Bugula sp., diferentes especies de Serpúlidos, Balanus amphitrite y Balanus trigonus), pueden lograrse resultados equivalentes tanto con vehículos oleoresinosos como vinílicos. Las mejores pinturas de ambos tipos presentan fijación 0, 0-1 y 1 en dicho lapso.

2°) Cuando el tiempo de inmersión se prolonga (18 meses) se observa mayor eficiencia en las pinturas vinílicas.

3°) La solubilidad del vehículo, que es lo que permite la puesta en libertad del tóxico, es la variable fundamental que regula el funcionamiento de las pinturas anti-incrustantes. En los tres ciclos experimentales cumplidos (1966/67, 1967/68 y 1968/69) se han logrado resultados satisfactorios tanto con óxido cuproso como único pigmento, como con mezclas del mismo con óxido de mercurio, oleato de mercurio, arseniato mercurioso, verde de Schweinfurt, verde de Scheele o arsenito cuproso. Además la combinación óxido cuproso-anhídrido arsenioso resulta eficaz en pinturas vinílicas. Los resultados obtenidos en los diferentes ciclos no son estrictamente comparables entre sí debido a las modificaciones introducidas en los vehículos de las pinturas y a las variaciones observadas en las características biológicas del medio, pero sí son índice del poder tóxico de las pigmentaciones ensayadas en cada oportunidad.

4°) Resulta evidente que de los tóxicos de refuerzo utilizados en las pinturas de colofonia, se destacan el oleato de mercurio y el arseniato mercurioso. Con el empleo de los mismos ha quedado demostrado que aumenta el margen de seguridad de las pinturas a base de óxido cuproso, aún frente a modificaciones de las características biológicas de la zona de experimentación.

5°) Se ha confirmado que prácticamente en todos los casos el aumento del contenido de inerte (disminución del contenido de tóxico en el film seco), reduce el poder anti-fouling de las pinturas de tipo oleoresinoso (vehículo a base de colofonia/barniz).

BIBLIOGRAFIA

- (1) Rascio V. y Caprari J. J.- Contribución al estudio de las pinturas antiincrustantes. I. Influencia del tipo de tóxico y de la solubilidad del vehículo. *Industria y Química*, 1968, 26, (3), 170/77; *Peintures, Pigments, Vernis*, 1969, 45, (2), 102/113.
- (2) Rascio V., Caprari J. J. y Bastida R.- Contribución al estudio de las pinturas antiincrustantes. II. Influencia del contenido de tóxico. *Industria y Química*, 1969, 27, (4), 155/58; *Peintures, Pigments, Vernis*, 1969, 45, (11), 724/35.
- (3) Rascio V.- El problema de la corrosión submarina y de las incrustaciones biológicas (fouling) en carenas de barcos, *Navitecnia*, 1967, 21, (2), 281/88.
- (4) Bastida R.- Las condiciones ambientales del mar y su influencia sobre las incrustaciones biológicas. *Navitecnia*, 1967, 21, (3), 302/7.
- (5) Bastida R.- Principales organismos que constituyen las incrustaciones biológicas. *Navitecnia*, 1967, 21, (4), 353/60, y (5), 398/406.
- (6) Rascio V.- Pinturas antifouling. *Navitecnia*, 1968, 22, (4), 120/24, y (5), 145/50.
- (7) Bastida R.- Las incrustaciones biológicas en el puerto de Mar del Plata, período 1966/67, 1a. parte, Fijación sobre paneles mensuales. LEMIT, Serie II (pre-print), 1968.
- (8) Bastida R.- Las incrustaciones biológicas en el puerto de Mar del Plata, período 1966/67. 2a. parte. Fijación sobre paneles acumulativos. LEMIT, 4-1969, Serie II, nº 144.
- (9) Bastida R.- Examen comparativo de los períodos de fijación de fouling en el puerto de Mar del Plata,

1966/1969. En preparación.

- (10) Harris J. E.- Report on antifouling research, 1942/44.
The Journal of the Iron and Steel Institute, 154,
297P/334P, 1947.

Nota.- Este trabajo fue realizado con un subsidio del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas de la R. Argentina.

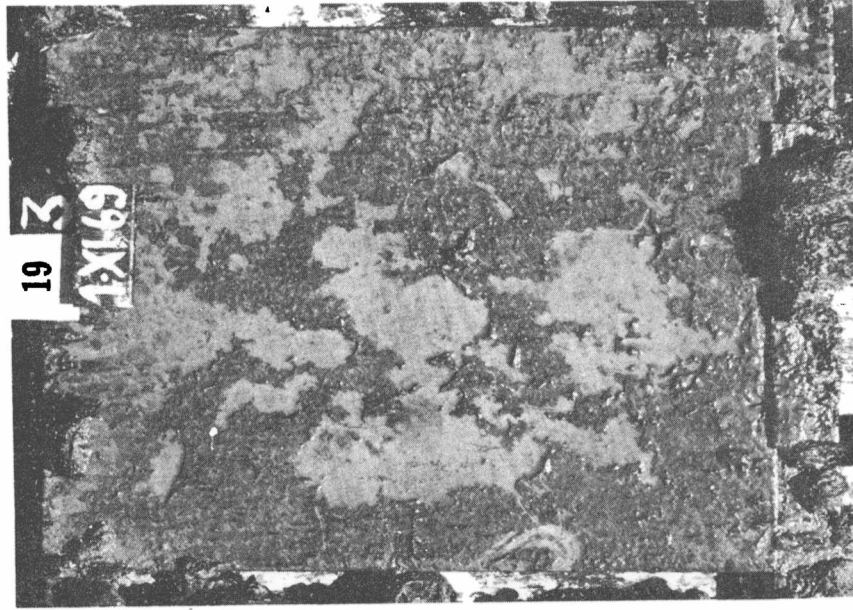


Fig. 7.- Pintura 313: óxido cuproso y oleato de mercurio, vehículo colofonia. Fijación 0-1 (1 año)



Fig. 8.- Pintura 315: óxido cuproso, oleato de mercurio y óxido de cinc, vehículo colofonia Fijación 0 (1 año)

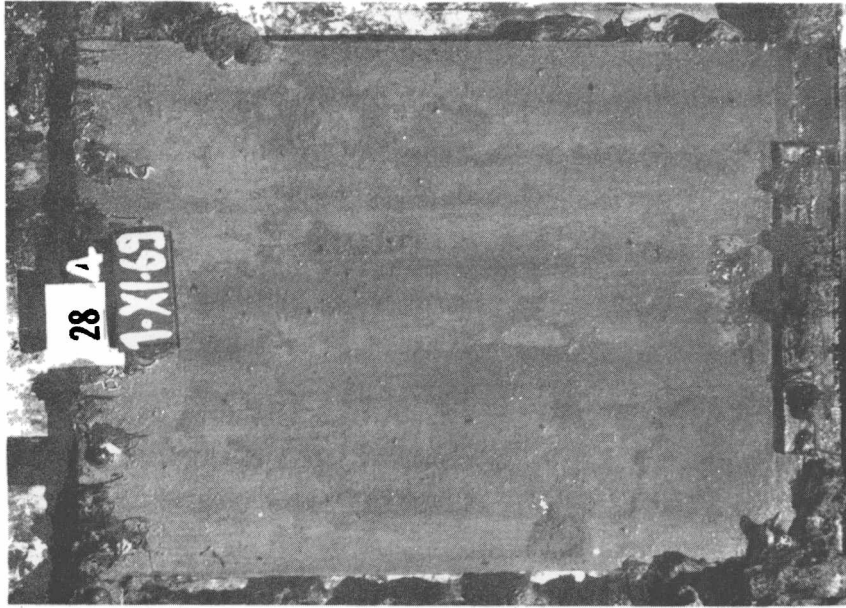


Fig. 9.- Pintura 340: óxido cuproso y arseniato mercurioso, vehículo colofonia. Fijación 0 (1 año)

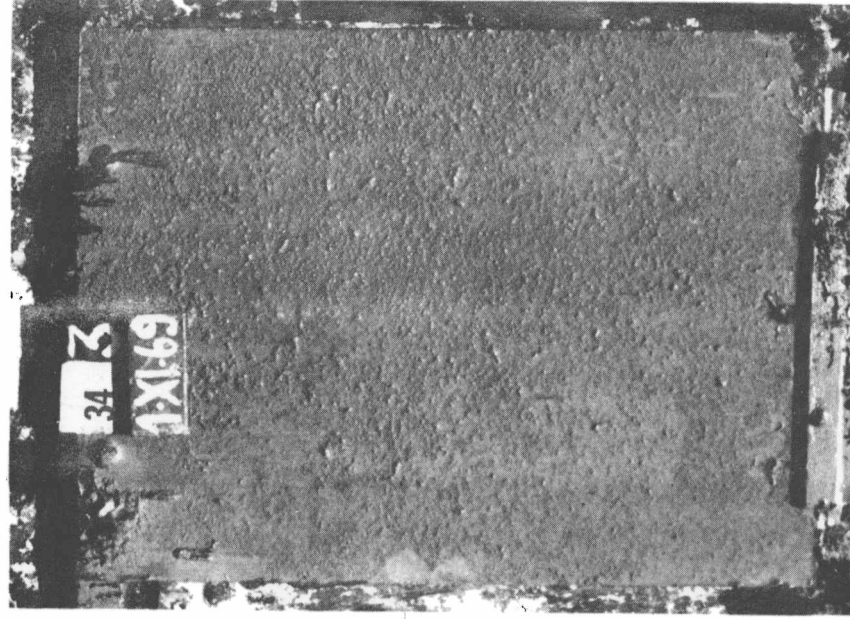


Fig. 10.- Pintura 352: óxido cuproso, verde de Schweinfurt y óxido de cinc, vehículo colofonia. Fijación 0 (1 año)

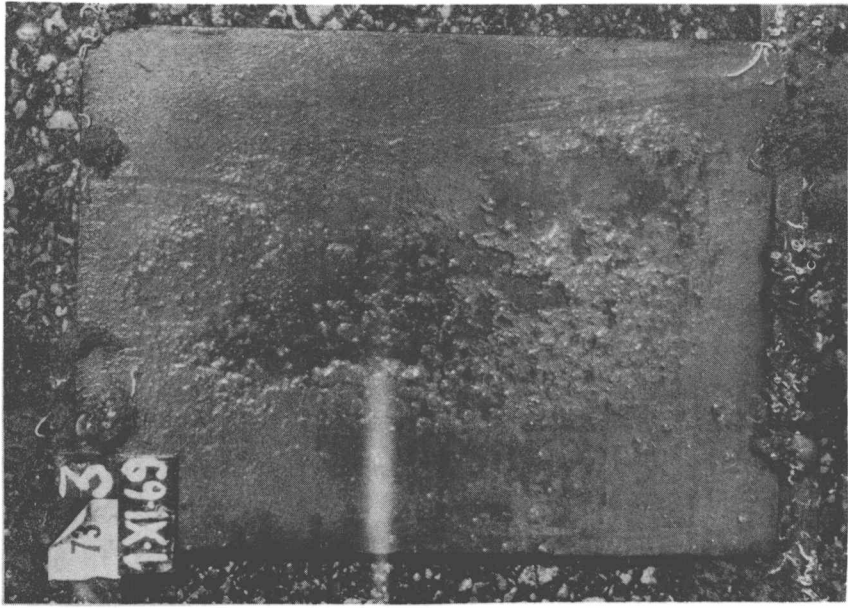


Fig. 11.- Pintura V-401: óxido cuproso, vehículo vinílico. Fijación 0 (1 año)

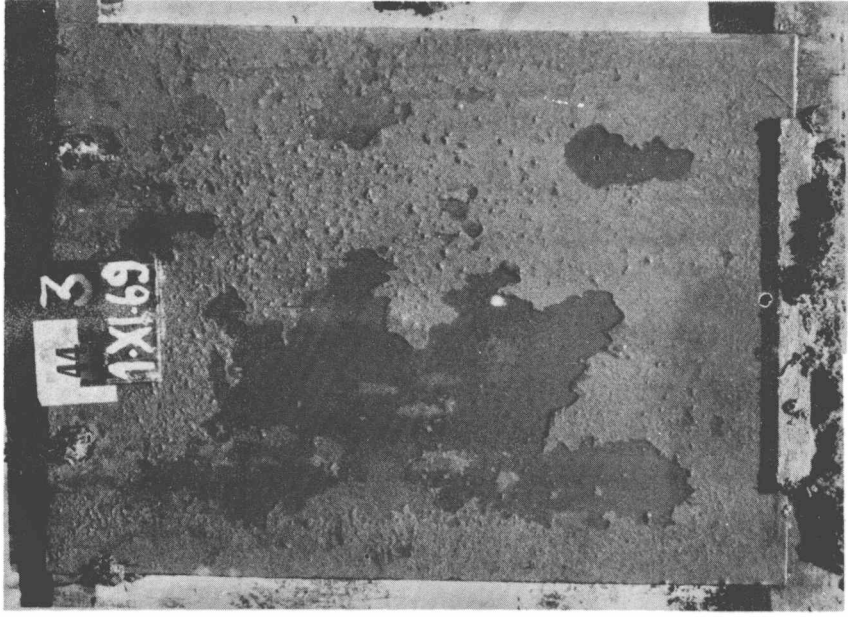


Fig. 12.- Pintura V-405: óxido cuproso y arseniato mercurioso, vehículo vinílico. Fijación 0 (1 año)

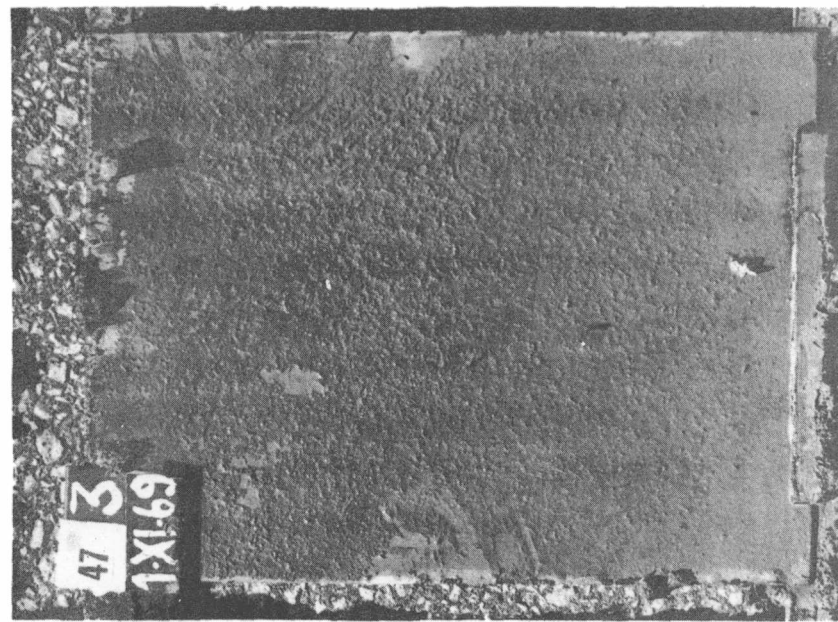


Fig. 13.- Pintura V-408: óxido cuproso y anhídrido arsenioso, vehículo vinílico. Fijación 0 (1 año)



Fig. 14.- Pintura V-411: óxido cuproso y verde de Schweinfurt, vehículo vinílico. Fijación 0 (1 año)

U.D.C. 669.5:620.19

Manuele R. J., E. Rozados and G. C. C. Clinkspeer

LABORATORY STUDIES ON SUSCEPTIBILITY OF ZINC TO THE INTERGRANULAR CORROSION AND ITS CORRELATION WITH THE ALUMINIUM CONTENT

LEMIT (La Plata, Argentina), 1-1970, 1/19 (Serie II, n° 153)

A method of test for determining the susceptibility of zinc to the intergranular corrosion was developed, considering that the action of water steam on zinc produces the mentioned type of corrosion.

Local and foreign specimens have been studied. In the susceptible specimens, the sign of intergranular corrosion, characterized by visual and micrographic observations, appears after 30 h exposition.

Correlation between susceptibility and aluminium content was established: 0,005 % of aluminium in laminated zinc was the maximum content in order to avoid corrosion.

U.D.C. 625.85:620.179.1

Agnusdei J. O. and M. Brück

FIRST WAVE PROPAGATION TESTS IN THE PROVINCE OF BUENOS AIRES

LEMIT (La Plata, Argentina), 1-1970, 21/48 (Serie II, n° 154)

The pavements testing technique by surface wave propagation has been developed as a non-destructive test for determining "in situ" the quality characteristics of the different layers forming the pavement structure.

Basically the technique consists in applying a wave emission source to the pavement and measuring the wavelength of the waves propagated along the layers forming the structure.

A description of the different parts of the wave propagation system recently built up in LEMIT is given.

C.D.U. 669.5:620.19

Manuele R. J., E. Rozados y G. C. Clinkspoor.

ESTUDIO DE LABORATORIO DE LA SUSCEPTIBILIDAD A LA CORROSION INTER-
GRANULAR DEL CINC Y SUS RELACIONES CON EL CONTENIDO DE ALUMINIO

LEMIT (La Plata, Argentina), 1-1970, 1/19 (Serie II, n° 153)

Se ideó un método de ensayo para determinar la susceptibilidad del cinc a la corrosión intergranular, teniendo en cuenta que el ataque con vapor de agua provoca en el cinc ese tipo corrosión.

Se ensayaron probetas de origen nacional y extranjero. En las muestras susceptibles, los signos de corrosión intergranular - que fueron caracterizados mediante observaciones visuales y micrográficas - aparecieron después de las 30 horas de exposición.

Se estableció una correlación entre esa susceptibilidad y el contenido de aluminio, y se fijó como contenido máximo de aluminio en cinc laminado el de 0,005 %.

C.D.U. 625.85:620.179.1

Agnusdei J. O. y M. Erück

PRIMEROS ENSAYOS DE PROPAGACION DE ONDAS EN LA PROVINCIA DE BUENOS
AIRES

LEMIT (La Plata, Argentina), 1-1970, 21/48 (Serie II, n° 154)

El ensayo de pavimentos mediante la técnica de propagación de ondas de superficie ha sido desarrollado como una técnica no destructiva aplicable "in situ", que permite determinar las características de calidad de las diferentes capas que componen la estructura caminera en estudio.

Básicamente la técnica consiste en aplicar una fuente de emisión de ondas sobre el pavimento y medir la longitud de onda de las ondas propagadas a lo largo de las diferentes capas que forman la estructura. En este trabajo se describen las distintas partes componentes del sistema de propagación de ondas recientemente armado en el LEMIT.

U.D.C. 666.942

Colina J. F., M. Wainsztein and O. R. Batic

PRINCIPAL CHARACTERISTICS OF ARGENTINE PORTLAND CEMENTS. ANALYSIS OF THE RESULTS OBTAINED BY TESTS REALIZED IN LEMIT, DURING 1965 TO 1969.

LEMIT (La Plata, Argentina), 1-1970, 49/73 (Serie II, n° 155).

Considering that the existing portland cement specifications are inadequate to evaluate the characteristics of local cements, some modifications were introduced in order to have a better standard of comparison.

The present report contents the results obtained by testing according to IRAM specifications, 140 samples of different shipments of normal, high early and portland pozzolan cements.

Graphs showing the results obtained are presented for a better appreciation of the mentioned variations as compared with specifications limits. The values obtained were analyzed in order to study the consistency of the same.

U.D.C. 552.52

Iñíguez Rodríguez A.

MINERALOGICAL COMPOSITION OF THE CLAYS OF "LA TINTA" SERIES, PROVINCE OF BUENOS AIRES

LEMIT (La Plata, Argentina), 1-1970, 75/83 (Serie II, n° 156).

This paper deals with the study of clay minerals from "La Tinta" series, which extends from Blanca Grande -in the middle of the Province of Buenos Aires- to Mar del Plata, in the Atlantic coast (300 km).

The results obtained have shown the history of sedimentary deposition. At the same time, three zones of economic importance are defined: a caolinitic zone was found in the central part of the studied area; a second illitic-caolinitic zone surrounds the first area; and, at last, a illitic zone is located in the N.W., part of the area.

C.D.U. 666.942

Colina J. F., M. Wainsztein y O. R. Batic

PRINCIPALES CARACTERISTICAS DE LOS CEMENTOS PORTLAND NACIONALES.
ANALISIS DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS EN LOS ENSAYOS REALIZADOS EN
EL LEMIT DURANTE LOS AÑOS 1965 A 1969

LEMIT (La Plata, Argentina), 1-1970, 49/73 (Serie II, n° 155).

Considerando que las especificaciones existentes resultan inadecuadas para evaluar correctamente las características de los cementos portland, se han introducido modificaciones a las mismas.

En este informe se presentan los resultados, según norma IRAM, de 14 muestras de cementos portland nacionales, de alta resistencia inicial, y puzolánicos de diversa procedencia.

Los resultados obtenidos fueron graficados a fin de apreciar mejor las variaciones de las distintas propiedades y el cumplimiento de los límites especificados, analizando la procedencia de los valores obtenidos.

C.D.U. 555.52

Iniguez Rodríguez A.

COMPOSICION MINERALOGICA DE LAS ARCILLAS DE LA SERIE DE "LA TINTA",
PROVINCIA DE BUENOS AIRES

LEMIT (La Plata, Argentina), 1-1970, 75/83 (Serie II, n° 156).

En la provincia de Buenos Aires, a lo largo del cordón de Tandilia, se encuentran depositadas directamente sobre el basamento, un conjunto de rocas sedimentarias, compuestas por ortocuarcitas con intercalaciones de arcillas, a las cuales se ha dado la denominación de serie de "La Tinta". Se extienden desde las proximidades de Blanca Grande, en el centro de la Provincia, hasta Mar del Plata (300 km).

El estudio mineralógico de las arcillas de esta formación ha permitido reconstruir la historia de su depositación y determinar tres zonas de valor económico: una zona caolinítica, en la parte central del cordón; una zona illito-caolinítica, rodeando a la primera, y una zona illítica en el extremo NW.

U.D.C. 542.97

Dalmazo E. M., C. E. Bértola and R. E. Cunningham

OPTIMIZATION CRITERIA FOR POROUS CATALYST PELLETS

LEMIT (La Plata, Argentina), 1-1970, 85/96 (Serie II, n° 157).

Cost optimization of catalyst pellets is analyzed. Developments are made for effectiveness factor equal to one and in the asymptotic region and for laminar and turbulent regimes.

Influence of cylindrical holes, pellet diameter and length to pellet diameter ratio upon total cost (pumping plus catalyst costs) are studied.

U.D.C. 667.613

Rascio V. and J. J. Caprari

CONTRIBUTION TO THE STUDY OF ANTIFOULING PAINTS PROPERTIES. III)
New experiences at the Port of Mar del Plata, 1968/69

LEMIT (La Plata, Argentina), 1-1970, 97/130 (Serie II, n° 158).

Results of research on antifouling paints carried out at the Port of Mar del Plata, Argentina (38°08'17" S, 57°31'18" W) are presented in this paper.

Formulations of oleoresinous and vinyl paints, pigmented with cuprous oxyde, and with mixtures of this toxic with mercuric oxyde, mercuric oleate, mercurous ortho-arsenate, Schweinfurt and Scheele greens, cuprous arsenite and arsenic trioxyde, were tested in a experimental raft during 12 and 18 months.

The importance of binder's characteristics (composition and solubility) and the influence of the addition of inert pigments (Fe_2O_3) on the antifouling properties were commented.

C.D.U. 642.9.

Dalmazo E. M., C. E. Bértola y R. F. Cunningham

CRITERIOS PARA LA OPTIMIZACION DE PASTILLAS DE CATALIZADOR

LEMIT (La Plata, Argentina), 1-1970, 85/96 (Serie II, n° 157).

Se estudia la optimización de pastillas de catalizador para las zonas de factor de efectividad igual a uno y asintótico y para regímenes laminar y turbulento.

Se analiza la influencia de la presencia de orificios en la pastilla así como de su diámetro y relación longitud a diámetro sobre el costo total del proceso.

C.D.U. 667.61

Rascio V. y J. J. Caprari

CONTRIBUCION AL ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE LAS PINTURAS ANTIINCRUSTANTES. III) Nuevas experiencias realizadas en el Puerto de Mar del Plata, período 1968/69.

LEMIT (La Plata, Argentina), 1-1970, 97/130 (Serie II, n° 158).

En este trabajo se presentan experiencias con pinturas anti-incrustantes, efectuadas en el Puerto de Mar del Plata, Argentina (38°08'17" S, 57°31'18" W).

Se ensayaron en la balsa experimental, durante 12 y 18 meses, formulaciones oleoresinosas y vinílicas, pigmentadas con óxido cuproso, y con mezclas de este tóxico con óxido de mercurio, oleato de mercurio, arseniato mercurioso, verdes de Schweinfurt y de Scheele, arsenito cuproso y anhídrido arsenioso.

La importancia de las características del vehículo (composición y solubilidad) y la influencia del agregado de pigmentos inertes sobre las propiedades antiincrustantes, son comentadas detenidamente.

Este número se terminó de
imprimir el día 15 de abril
de 1970

Se permite la publicación parcial o total de estos trabajos
siempre que se deje constancia de la fuente de origen