

# LEMIT

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

2-1971

# LEMIT

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

2-1971

---

AUTORIDADES DEL MINISTERIO DE OBRAS PUBLICAS

---

Ministro, Brigadier Mayor Ingeniero Carlos A. Benavides

Subsecretario de Obras Públicas, Ing. Rodolfo A. Montalvo

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

Subsecretario de Programación, Dr. Carlos A. Coloma

---

L E M I T

---

Director, Dr. Pedro J. Carriquiriborde

Subdirector, Ing. Mecánico y Electricista Américo O. Boero

Jefe del Departamento de Ingeniería Eléctrica, Mecánica e Hidráulica,  
Ing. Mecánico y Electricista Héctor P. Alcalde

Jefe del Departamento de Ingeniería Civil y Tecnología de la Construcción,  
Ing. Civil Luis M. Fossa

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

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

Dirección de la Revista: Dr. Vicente J. D. Rascio

Diagramación: Sra. Elba D. Ardenghi de Lacabe

Impresión: Talleres Gráficos del M. O. P.

L. E. M. I. T.

52, entre 121 y 122

LA PLATA - ARGENTINA

---

I N D I C E

---

- pág. 1 PUZOLANAS ARTIFICIALES OBTENIDAS POR TRATAMIENTO TERMICO DE ARCILLAS DE LA PROV. DE BUENOS AIRES  
Ing. Oscar R. Batic  
Dr. Adrián M. Iniguez Rodríguez  
Ing. Marcelo Wainsztein
- pág. 21 EXPERIENCIAS SOBRE FALSO FRAGÜE DE LOS CEMENTOS PORTLAND DE ORIGEN EXTRANJERO UTILIZADOS EN EL PAIS DURANTE LOS AÑOS 1969/70  
Ing. Marcelo Wainsztein  
Ing. Oscar R. Batic  
Tco. Quím. Jorge D. Sota
- pág. 37 DETERMINACION DE PEQUEÑAS CANTIDADES DE TALIO POR ESPECTROFOTOMETRIA DE LLAMA  
Dr. Claudio L. Miniussi
- pág. 57 SIMPOSIO RILEM SOBRE PRACTICAS CORRIENTES DE CONTROL DE CALIDAD DEL HORMIGON EN LOS PAISES DE LATINOAMERICA. INFORME ARGENTINO  
Ing. Alberto S. C. Fava
- pág. 77 EUCALYPTUS: SUS PROPIEDADES Y APLICACION COMO AGENTE RECURTIENTE DE CUEROS PARA CAPELLADA. II. SULFITACION DEL EXTRACTO  
Dr. Alberto Angelinetti
- pág. 103 DETERMINACION DE LA CINETICA DE DESCOMPOSICION TERMICA DE ALCOHOLES E HIDROCARBUROS MEDIANTE UN REACTOR PULSO  
Lic. María C. González  
Dr. León Lew  
Dr. Roberto E. Cunningham
- pág. 125 PROCEDIMIENTOS PARA EL ENSAYO BIOLOGICO DE PINTURAS AL AGUA TIPO EMULSION  
Dr. Luis A. Borlando

APENDICE

Resúmenes de los trabajos

PUZOLANAS ARTIFICIALES OBTENIDAS POR  
TRATAMIENTO TERMICO DE ARCILLAS DE  
LA PROVINCIA DE BUENOS AIRES

(1a. parte)

Ing. Oscar R. Batic\*

Dr. Adrián M. Iñiguez Rodriguez\*\*

Ing. Marcelo Wainsztein\*\*\*

\* L.E.M.I.T.  
\*\* L.E.M.I.T. y C.N.I.C.T.  
\*\*\* L.E.M.I.T. y C.N.I.C.T.

---

## INTRODUCCION

---

La puzolana natural como material de construcción, ha sido empleada por el hombre desde hace varios siglos. En la época de los romanos, (siglos II y III A.C.) se utilizaba adicionada a las cales; el ligante así obtenido poseía cualidades excelentes como lo demuestran las construcciones de esa época, que aún hoy se mantienen en pie y algunas de ellas prestan servicios.

Con la aparición del cemento portland este material fue paulatinamente abandonado por desconocimiento adecuado de las cualidades que brinda a las mezclas en las que interviene, sumado al hecho de que los yacimientos de puzolanas naturales fueron agotándose, o que se encuentran alejados de los centros de consumo y también debido a que su calidad no siempre era aceptable.

El avance de la tecnología del hormigón impone que este material posea características especiales, de acuerdo al tipo de estructura, materiales a emplear y condiciones de exposición de las obras. Este hecho ha sido el factor preponderante para que se rehabiliten las investigaciones sobre las propiedades de las puzolanas naturales y artificiales, y por ende las mezclas en las que intervienen.

Varias son las ventajas que significan utilizar este material, en general, se usa como reemplazante de una parte del ligante en el hormigón, ya que al fijar la cal libre liberada en las reacciones del fraguado del cemento, aumenta notablemente la durabilidad del hormigón y disminuye proporcionalmente el calor liberado en la hidratación, se debe recordar además que la puzolana tiene afinidad con los álcalis, permitiendo reducir los valores de expansión y aún inhibir la reacción álcali-agregado.

Otras cualidades que conviene destacar además de las ya mencionadas son: aumento de la compacidad del hormigón, es decir, disminuye la permeabilidad; influye en forma benéfica sobre la retracción, resistencia, elasticidad, trabajabilidad,

etc. A todo esto se suma el hecho de que su obtención es más económica que la del clinker de cemento portland y por lo tanto abarata costos.

Varios países han elaborado normas para establecer la calidad de estos materiales. En la Argentina se encuentra en estudio las normas IRAM 1 651, 1 654 y 1 668. Las normas de la American Society for Testing Materials (ASTM), se tuvieron en cuenta muy especialmente para la ejecución del presente estudio.

Mielenz y sus colaboradores (1950-1951), han hecho una clasificación de las puzolanas, de acuerdo a su actividad, en 5 tipos:

- 1) Vidrio volcánico
- 2) Opalo
- 3) Minerales de las arcillas: Grupo de la caolinita  
Grupo de la Montmorillonita  
Grupo de la Illita  
Mezclas con vermiculita-  
clorita  
Grupo de la Paligorskita
- 4) Zeolitas
- 5) Oxidos de aluminio hidratados

En el presente trabajo nos referiremos a las propiedades puzolánicas de las arcillas activadas de la Prov. de Buenos Aires.

En condiciones naturales, los minerales de las arcillas, no poseen características puzolánicas o sólo las poseen muy débilmente. Sin embargo los tratamientos térmicos adecuados producen parcial deshidratación y cambios de estructura que otorgan propiedades significativas de reactividad con la cal libre y con los álcalis a muchos tipos de arcillas.

Datos obtenidos por distintos autores y los encontrados en el presente trabajo, indican que la caolinita, por ejemplo, en su forma natural, es comparativamente poco efectiva en el control de la reacción álcali-agregado, pero el material calcinado entre 500 y 800°C es altamente efectivo. El control de

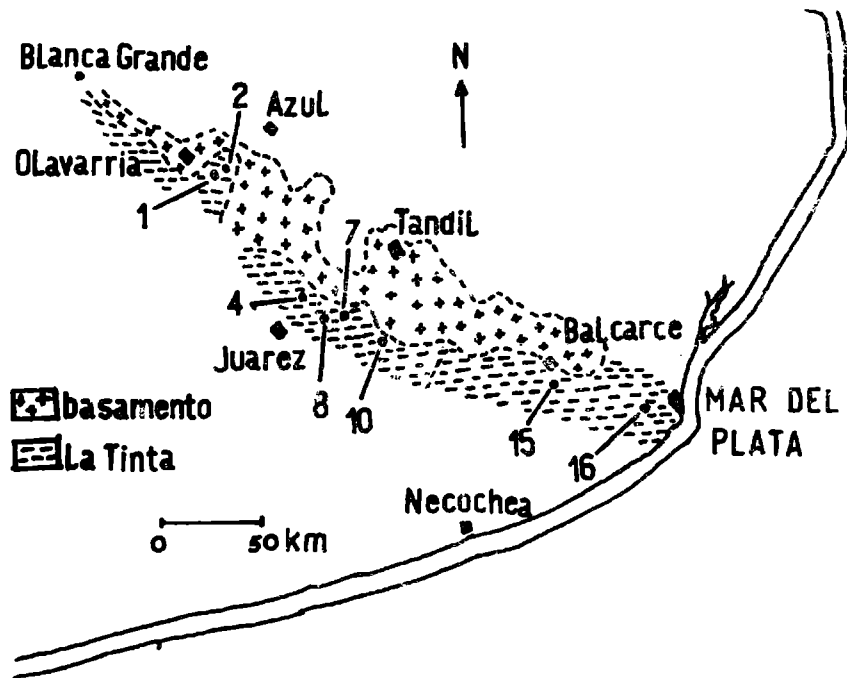


Fig. 1

Ubicación de muestras

- Muestras 1 y 2 - Zona de Olavarría
- Muestras 4 y 8 - Zona de Claraz
- Muestra 7 - Zona de Barker
- Muestra 10 - Zona de las Numancias
- Muestras 15 y 16 - Zona de Balcarce  
a Chapadmalal

la temperatura de calcinación es muy importante, porque con la formación de nuevas fases cristalinas a alta temperatura, disminuye la eficiencia en el control de expansión del mortero y la reacción álcali-agregado.

En el caso de la caolinita y de los minerales de estructura similar a ésta, es más o menos claro que las propiedades puzolánicas se desarrollan cuando el mineral es calentado ligeramente por arriba de la temperatura de deshidroxilación, ya que con la pérdida de los hidroxilos, la estructura de la caolinita se destruye y desordena. En este caso a altas temperaturas, superiores a los 800°C, con la nucleación de una fase definida, mullita, la actividad nuevamente decrece. Además se debe tener muy en cuenta el proceso de enfriamiento; parecería ser que lo más aconsejable es un enfriamiento rápido, que permita conservar el estado óptimo de actividad, evitando la reordenación de los componentes.

---

#### PROCEDENCIA DEL MATERIAL Y ENSAYOS REALIZADOS

---

En la Provincia de Buenos Aires no existen yacimientos de puzolanas naturales conocidos hasta la fecha, lo cual ha inducido al LEMIT a encarar un plan de estudio de yacimientos de arcillas que puedan ser destinadas a la fabricación de puzolanas artificiales. Para ello se realizó la extracción de muestras representativas de los yacimientos, con el objeto de orientar las investigaciones.

Las muestras obtenidas para el estudio, corresponden a arcillas que se encuentran comprendidas en la serie de "La Tinta" y que se extienden desde Olavarría en el centro de la Prov. hasta Mar del Plata en el borde del Océano Atlántico. (Fig. 1).

Las arcillas en la zona de Olavarría se encuentran depositadas sobre las cuarcitas y a su vez se encuentran cubiertas por calizas, (González Bonorino, 1950), es en esta zona donde el espesor alcanza su máximo desarrollo, mientras que

en el resto de la serie hacia el S.E., las arcillas se encuentran intercaladas entre los bancos de cuarcitas, ya sea en forma de lentes o bancos de espesores y longitudes variables. Estos materiales se encuentran presentes a lo largo de todas las sierras que comprenden el sistema de Tandilia; (Iníñez Rodríguez, 1970).

Desde el punto de vista megascópico existe toda una suerte de variedades en color, compactación, granulometría, etc., que se pueden agrupar de la siguiente manera:

- 1) Zona de Olavarría (Muestra nº Lab. 18 425). Se presentan untuosas al tacto, con una buena estratificación y de colores que van del rojo oscuro hasta el blanco grisáceo.
- 2) Zona de Claraz (Muestras nº Lab. 18 420 y 18 421). Existen en esta zona yacimientos de arcillas muy compactas y duras, sin estratificación visible y con clastos de cuarzo anguloso; su coloración es gris blanquecina, se presentan además bancos de arcillas con abundante mica, de color gris hasta violáceo.
- 3) Zona de Barker (Muestra nº Lab. 18 422). Se encuentra la mayor variedad posible de coloración y forma de presentarse, en general son untuosas al tacto, sedosas, de colores, blanco, gris, violáceas hasta rojo intenso, con una buena estratificación.
- 4) Zona de las Numancias (Muestra nº Lab. 18 423). Se presentan en esta zona dos bancos bien definidos, uno superior de aspecto laminado con abundante mica blanca y uno inferior compacto de color gris con clastos angulosos de cuarzo sin estratificación visible.
- 5) Zona de Balcarce a Chapadmalal (Muestras nº Lab. 18 417, 18 418 y 18 419). Aquí las arcillas son más homogéneas, de color gris verdoso, en parter muy micáceas, lo que les da una marcada laminación.

Sobre estas muestras, en una primera etapa, se realizaron tratamientos entre 600 y 800°C, molienda hasta superficie específica adecuada y ensayos físicos, químicos y mineralógicos, con el objeto de verificar las propiedades de puzolanidad de las mismas.

En la tabla I se presentan los valores obtenidos para las muestras sin tratamiento térmico de activación, el cual muestra que en ningún caso cumplen con el valor mínimo de índice de puzolanidad con cal, fijado por las especificaciones en  $42 \text{ kg. cm}^2$ . En la misma tabla se dan los valores obtenidos para las muestras activadas a  $600$ ,  $700$  y  $800^\circ\text{C}$ . Se puede observar que de las muestras activadas a  $600^\circ\text{C}$ , sólo dos no cumplen con el índice mínimo y de las muestras activadas a  $700$  y  $800^\circ\text{C}$ , sólo hay una muestra que no cumple con dicho índice, lo que obedece a su composición mineralógica, como veremos a continuación.

---

#### ANÁLISIS MINERALÓGICO

---

A fin de caracterizar y conocer la composición mineralógica de las arcillas con las cuales se realizaron los ensayos físicos y químicos, se procedió a su estudio por medio de la difracción de Rayos X, utilizándose para tal fin, radiación de  $\text{Cu K} = 1,54 \text{ \AA}$ , con una velocidad de  $1^\circ 2 \theta$  por minuto. Se aplicó el método de difractometría, sobre muestra total no orientada; en base a los difractogramas así obtenidos se realizó la interpretación para determinar la composición mineralógica y la estimación cuantitativa de las mismas. En los casos de dudas para la identificación de los minerales de las arcillas, se procedió a la preparación de muestras orientadas para su verificación con tratamientos de glicolación y calcinación de las mismas.

En la Tabla I se presentan los resultados de composición y porcentajes obtenidos. Del mismo se puede extraer, que las arcillas de la zona de Chapadmalal, (muestras n° Lab. 18 417 y 18 418), están compuestas predominantemente por caolinita,  $44 - 46 \%$ , seguida por illita,  $54 - 40 \%$  y cuarzo,  $22 - 24 \%$ ; esta composición se repite prácticamente igual en la zona de Balcarce (Muestra n° Lab. 18 419), con  $50 \%$  de caolinita,  $50 \%$  de illita y un  $20 \%$  de cuarzo.

En la zona de Claraz, (Muestra n° Lab. 18 420 y 18 421),

la proporción relativa de caolinita aumenta con respecto a la anterior variando entre 64 - 61 %, mientras que illita varía entre 28 - 33 % y el cuarzo oscila entre 8 - 6 %.

En Barker (Muestra nº Lab. 18 422), la composición es muy variable, pero el promedio se puede estimar en 35 % de caolinita, 30 % de pirofilita, 25 % de illita y un 10 % de cuarzo; hay muestras hasta con 50 y 60 % de caolinita.

Al sur de Tandil, próximo a la localidad de Las Numancias existe un frente con dos variedades de arcillas, una superior en ubicación (Muestra nº Lab. 18 423), con 65 % de caolinita, 20 % de illita, 5 % de montmorillonita y 10 % de cuarzo. Mientras que un nivel inferior, separado del anterior por un banco de cuarcita (Muestra nº Lab. 18 424), presenta una composición con 90 % de caolinita y 10 % de cuarzo.

Finalmente, en la zona de Olavarría (Muestra nº Lab. 18 425), la composición es más constante y presenta 65 % de illita con el 35 % restante de cuarzo.

Se debe tener en cuenta que la proporción de cada uno de los minerales es muy variable principalmente en lo que se refiere al cuarzo, por lo tanto cada uno de los valores que se dan tienen vigencia en forma muy restringida para el yacimiento de donde fue extraída la muestra.

En las figuras nº 2, 3, 4 y 5, se muestran los diagramas característicos de las arcillas en las distintas zonas del estudio. Estos diagramas fueron obtenidos sobre muestras orientadas y en todos los casos cada una de las muestras fue tratada con glicol y posteriormente calcinada para verificar su composición.

La estimación cuantitativa de la proporción de los minerales de arcillas, fue realizado siguiendo el método propuesto por Johns, Grim y Bradley (1954) sobre los diagramas de difracción de Rayos X.

La figura 6, presenta algunas de las curvas de análisis térmico diferencial y termoponderal de muestras características de toda la zona, en la misma se puede observar que excepto las muestras nº 1 y 2 de la zona de Olavarría, que están compuestas únicamente por illita, el resto es esencialmente

# T A B

Nº lab.	Temperatura de calcinación (°C)	Peso específico	Pérdida por calcinación (%)	Retenido tamiz 200 (%)	Retenido tamiz 325 (%)
18 417	---	2,64	---	1,3	
	600	2,84	4,2	7,4	42,0
	700	2,59	6,2	0,2	17,4
	800	2,61	7,0	0,5	11,4
18 418	---		---	Rastros	
	600	2,58	3,3	1,9	25,8
	700	2,67	5,8	0,2	18,3
	800	2,59	6,7	2,2	30,7
18 419	---		---	2,0	
	600	2,58	5,8	1,9	16,5
	700	2,65	9,2	1,2	12,5
	800	2,54	9,2	6,2	18,4
18 420	---		---	8,9	
	600	2,45	9,2	2,4	19,4
	700	2,45	11,2	0,70	25,9
	800	2,50	12,5	6,2	30,5
18 421	---		---	6,5	
	600	2,50	7,1	3,4	20,7
	700	2,49	11,7	0,89	20,1
	800	2,56	11,6	2,1	18,3
18 422	---		---	2,7	
	600	2,87	6,2	13,1	34,7
	700	2,76	6,7	1,2	11,1
	800	2,77	5,6	2,1	21,5
18 423	---		---	0,3	
	600	2,56	6,2	1,8	21,9
	700	2,59	7,9	0,11	16,7
	800	2,60	6,9	0,1	9,2
18 424	---		---	0,3	
	600	2,48	11,7	8,4	42,0
	700	2,45	12,9	9,9	35,8
	800	2,51	12,0	3,7	27,1
18 425	---		---	Rastros	
	600	2,60	3,7	4,2	27,9
	700	2,73	4,2	0,6	8,6
	800	2,62	4,6	0,2	5,7

# L A I

Indice de Puzolénidad	Superficie específica	Caolinita	Illita	Pirofilita	Montmorillonita	Cuarzo
(kg/cm <sup>2</sup> )	(cm <sup>2</sup> /g)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
3,0	4 597	44	34	--	--	22
50	5 439	--	34	--	--	22
65	6 643	--	34	--	--	22
73	8 318	--	34	--	--	22
2,6	6 991	46	40	--	--	14
49	6 487	--	40	--	--	14
75	6 533	--	40	--	--	14
51	5 448	--	40	--	--	14
2,8	6 029	50	30	--	--	20
59	8 193	15	30	--	--	20
69	8 509	--	30	--	--	20
80	7 616	--	30	--	--	20
12,0	8 324	64	28	--	--	8
70	6 755	20	28	--	--	8
87	4 693	--	28	--	--	8
79	4 966	--	28	--	--	8
9,8	5 354	61	33	--	--	6
55	7 216	20	33	--	--	6
75	6 408	--	33	--	--	6
74	8 038	--	33	--	--	6
3,7	5 625	35	30	25	--	10
18,5	6 467	--	30	25	--	10
44	14 826	--	30	25	--	10
36	12 928	--	30	25	10	10
1,8	6 326	65	20	--	5	10
72	5 433	10	20	--	--	10
74	6 227	--	20	--	--	10
66	5 976	--	20	--	--	10
38,0	6 293	90	--	--	--	10
49	3 707	20	--	--	--	10
83	8 952	--	--	--	--	10
86	7 365	--	--	--	--	10
3,6	18 200	--	65	--	--	35
4,8	6 751	--	65	--	--	35
6,5	12 733	--	65	--	--	35
14	10 647	--	65	--	--	35

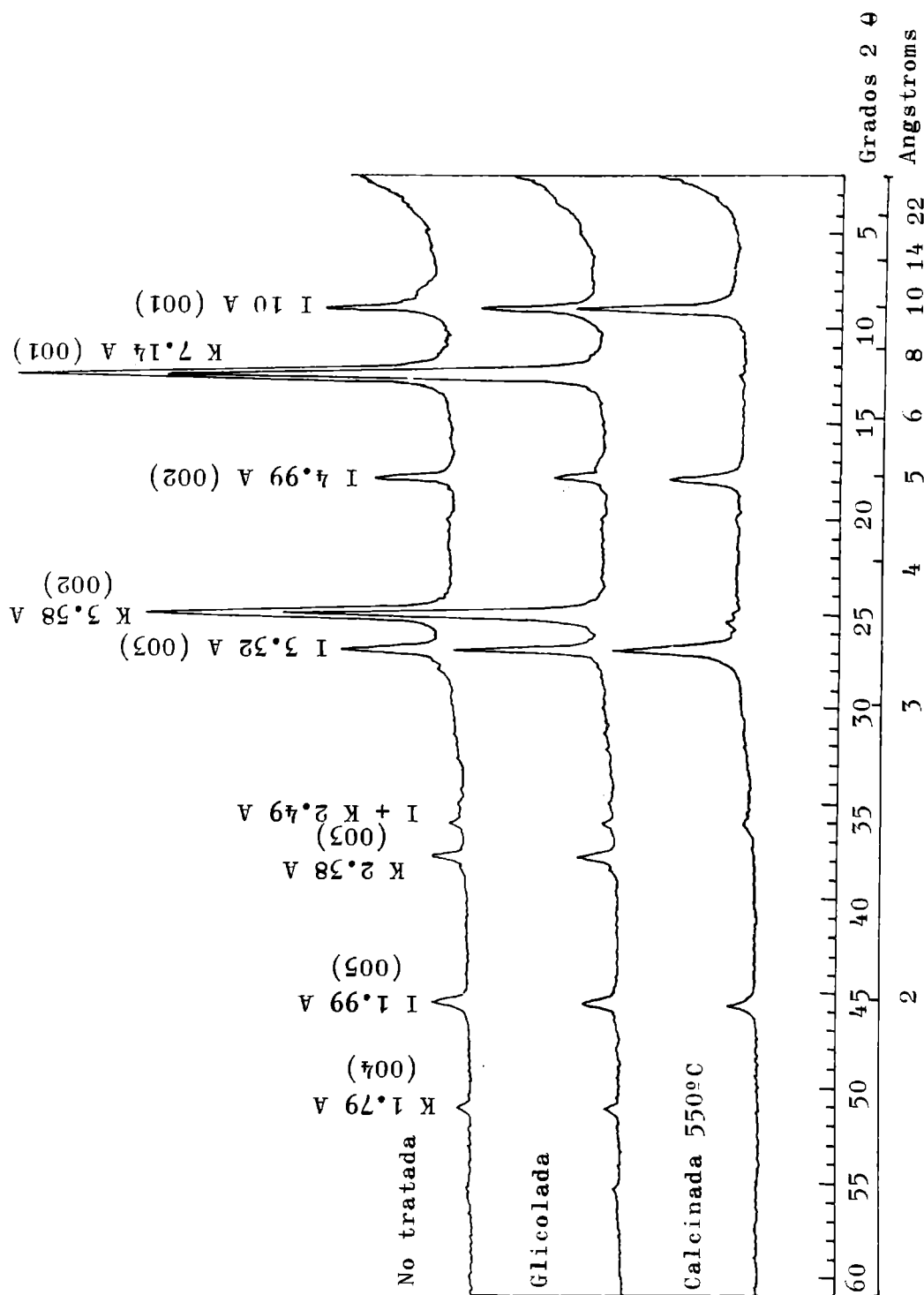


Fig. 2.- Muestras n° 15 y 16 - ZONA BALCARCE-CHAPADMALAL

Min. identif.: Caolinita e Illita

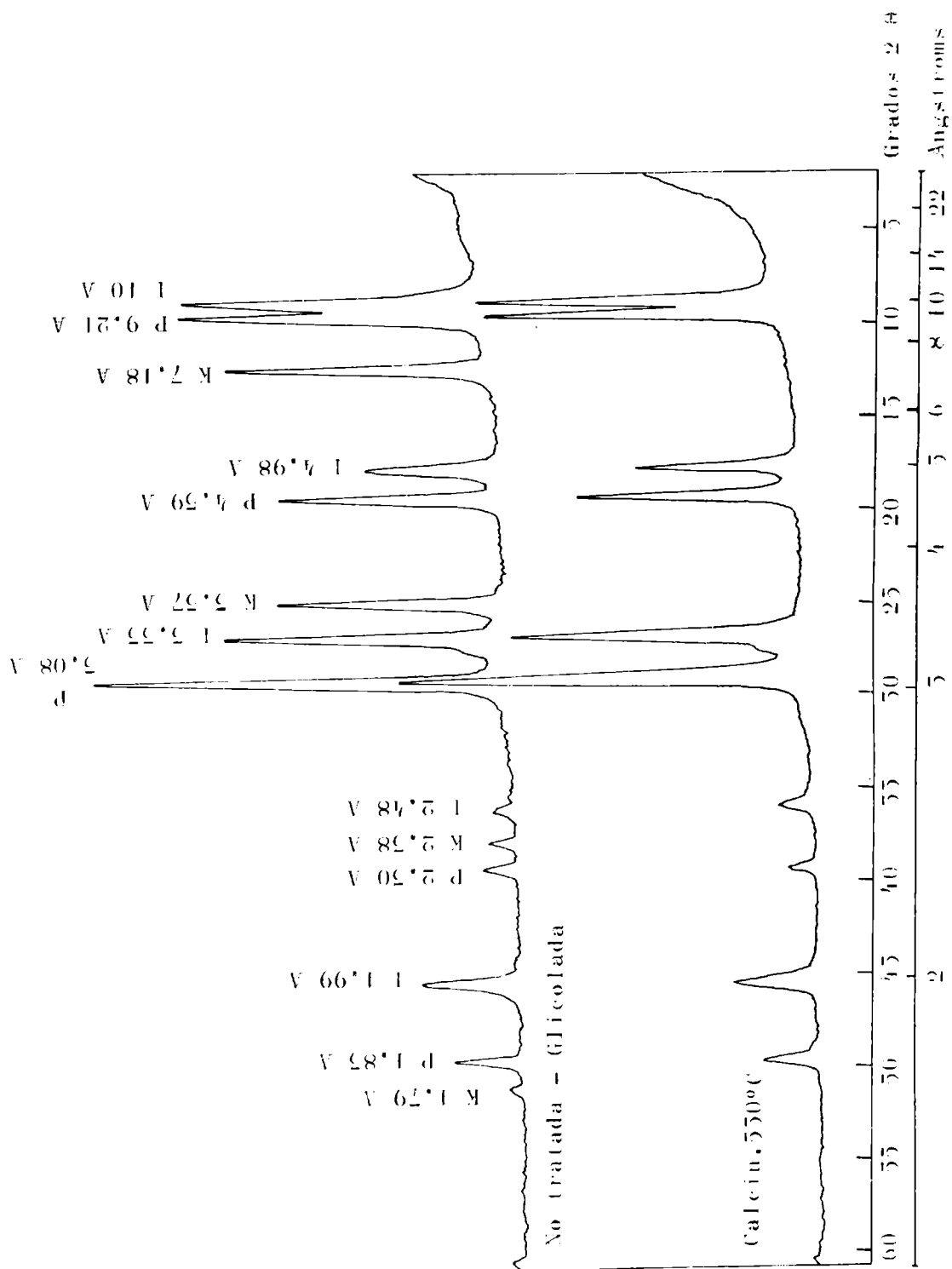


Fig. 5.- Muestra nº 7 - Zona de Barker

Min. identif.: Caolinita, Illita y Pirofilita

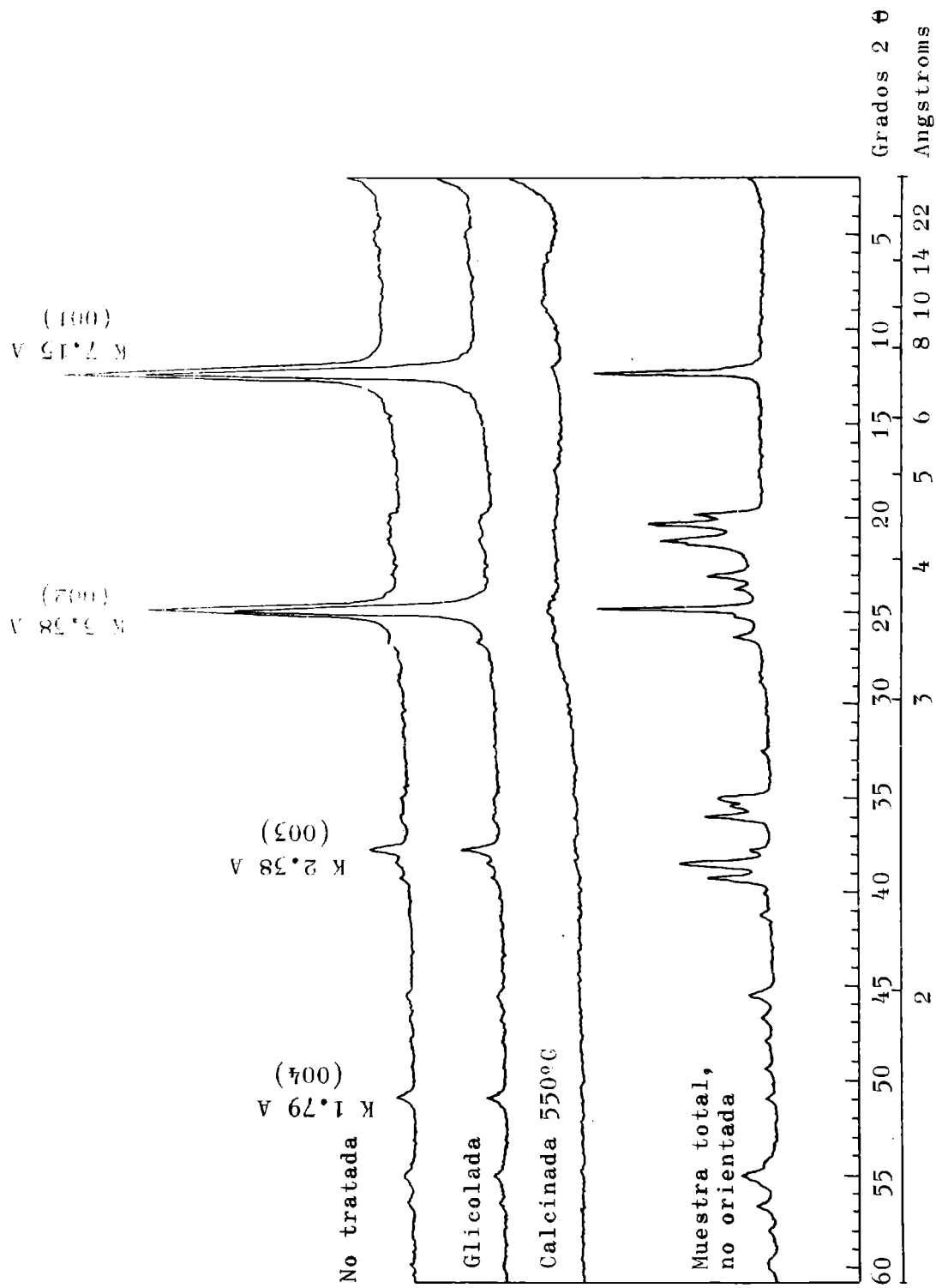


Fig. 4.- Muestra nº 10 - ZONA LAS NUMANCIAS

Min. identif.: Caolinita pura

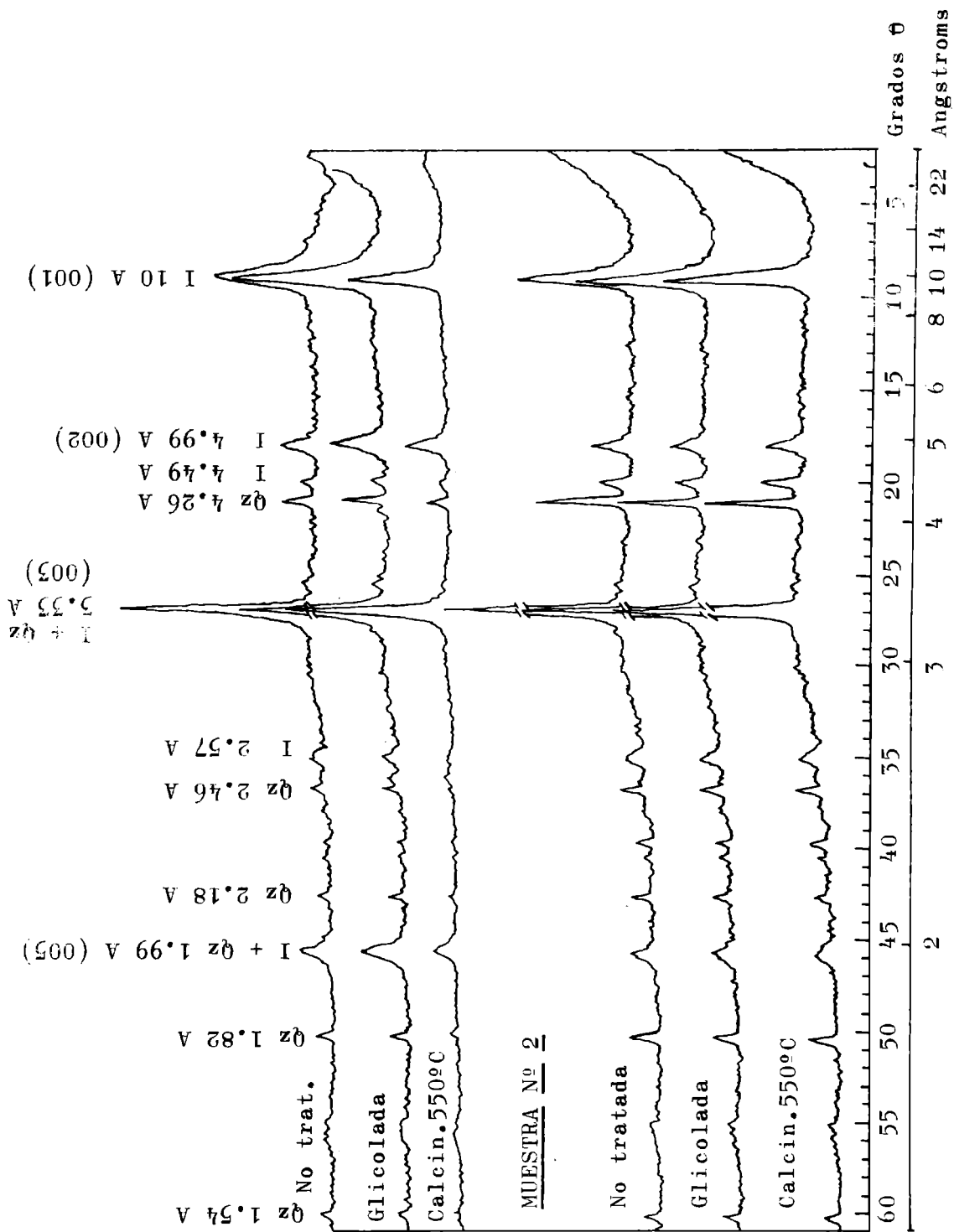


Fig. 5.- Muestras n<sup>o</sup> 1 y 2 ZONA DE OLAVARRIA

Min. identific.: Illita y cuarzo

caolinítico, el pico endotérmico muy pronunciado correspondiente a este mineral, se encuentra desarrollado entre los 500 y 700°C, lo cual nos indica que la deshidratación se produce en forma total dentro de ese rango de temperatura.

Como dato ilustrativo podemos adelantar que en las Sierras Australes de la Prov. de Buenos Aires, existen yacimientos de arcillas en la parte superior de la serie sedimentaria, cuya composición y comportamiento es muy distinto a las arcillas de la Serie de La Tinta. La composición mineralógica presenta aproximadamente 60 % de illita y el 40 % restante está integrado por montmorillonita, con interestratificaciones de clorita-montmorillonita y cuarzo.

---

#### INTERPRETACION

---

Tal como se puede observar en la Tabla I, los valores más altos de índice de puzolamidad ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ ), responden a una composición esencialmente caolinítica de las muestras estudiadas, que por otra parte son las más abundantes en la zona de procedencia. La temperatura óptima de activación por calcinación se encuentra alrededor de los 700°C, ya que hemos podido comprobar que en las muestras calcinadas a 600°C, la deshidroxilación y destrucción de la estructura de la caolinita, no ha sido total; en las muestras calcinadas a 700°C la transformación de caolinita es total, verificación que se realizó por medio de la difracción de Rayos X, no registrándose en ningún caso reflexiones correspondientes a este mineral. Es justamente aquí que se obtienen los índices de puzolanidad más altos, hecho que nos ha permitido corroborar que la máxima actividad se produce cuando se obtiene la total deshidroxilación y destrucción de la estructura de la caolinita y que la obtención de este estado es el que confiere las propiedades puzolánicas a las arcillas.

Es importante señalar que en los yacimientos de arcillas de la Prov. de Buenos Aires, actualmente en explotación, excluyendo los destinados a la industria del cemento portland y

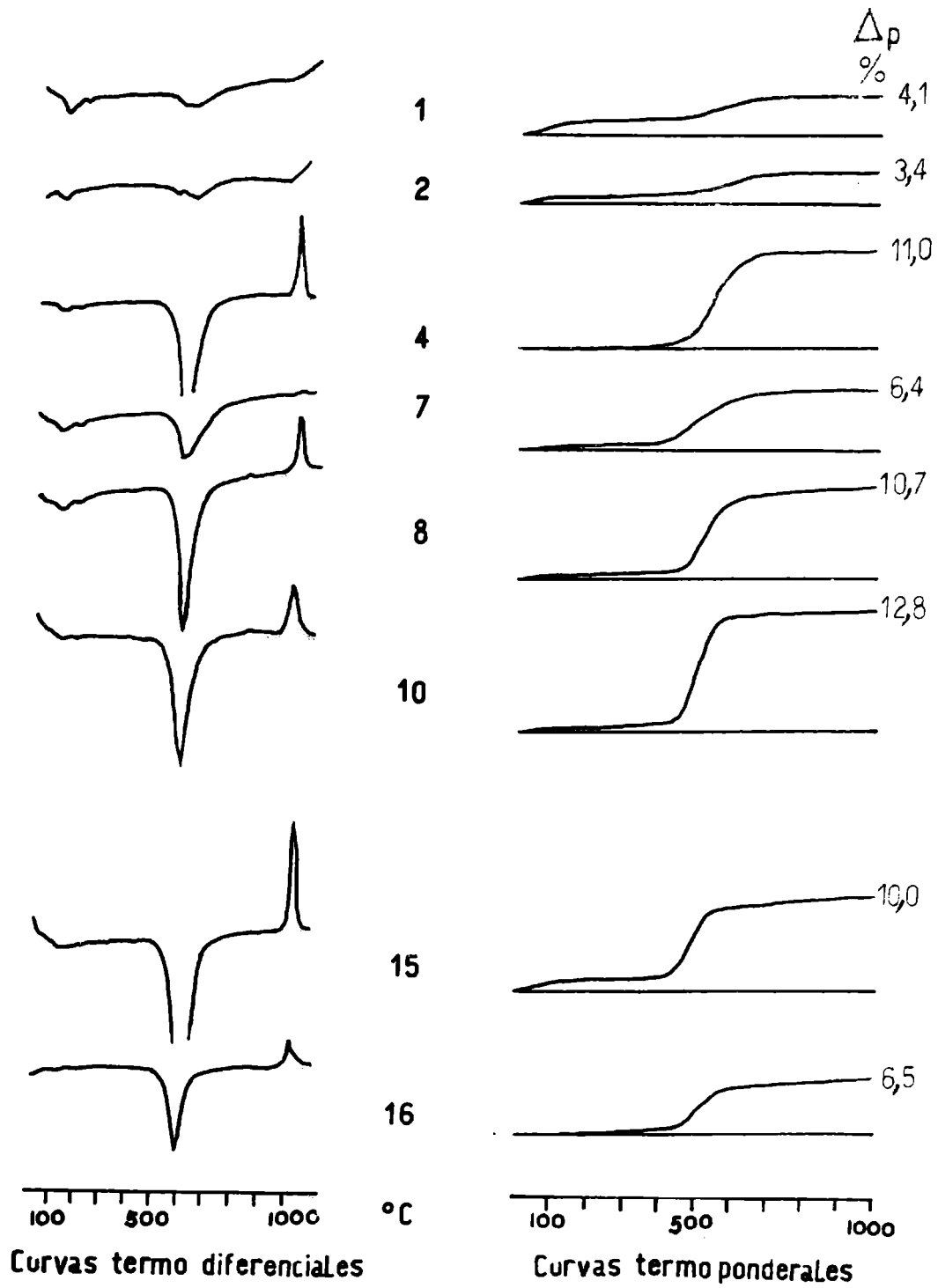


Fig. 6

cerámica roja, se hace una explotación selectiva por pureza, reflejada generalmente en su coloración, quedando como descarte el material impuro para ser utilizado en refractarios o en la industria de la cerámica blanca. La composición mineralógica en general es muy similar en ambos casos, lo cual hace que este material pueda ser perfectamente aprovechable en la obtención de puzolanas con un excelente rendimiento, como lo acaban de mostrar las experiencias realizadas.

Las muestras que se apartan de los valores límites del índice de puzolanidad, es decir que ofrecen valores de resistencia muy bajos, son las de la zona de Olavarría. Esto obedece exclusivamente a su composición mineralógica y a la ausencia de caolinita en su composición. En efecto, como ya señaláramos anteriormente, la zona de Olavarría se caracteriza por presentar como único mineral de las arcillas a illita, mineral éste de estructura muy estable y que ofrece poco cambio a los tratamientos de activación térmica.

Finalmente se destaca que, con una composición illítica asociada a montmorillonita, interestratificaciones y clorita, como son las muestras de Pillahuincó en las Sierras Australes de la Provincia, ofrecen resultados satisfactorios. Consideramos que se puede obtener un rendimiento mejor, con una activación térmica más adecuada.

---

## CONCLUSIONES

---

- 1) Del estudio de las muestras analizadas surge que las arcillas más aptas para la obtención de puzolanas, son aquellas que poseen una composición esencialmente caolinítica.
- 2) En la Provincia de Buenos Aires, tal como lo demuestran las investigaciones realizadas, existen yacimientos de arcillas aptas para la obtención de puzolanas artificiales.
- 3) Los resultados obtenidos son altamente satisfactorios,

ya que superan los valores mínimos especificados para el índice de puzolanidad por la norma.

4) El estudio y los resultados obtenidos hasta la fecha, abren perspectivas técnico-económicas muy promisorias en la tecnología de los ligantes en la Provincia de Buenos Aires.

---

#### TRABAJOS EN EJECUCION

---

Actualmente se encuentra en marcha la segunda parte del trabajo, que consiste en la preparación de cementos puzolánicos con los materiales más aptos, para determinar su comportamiento mecánico, resistencia a la acción de los sulfatos, inhibición de la reacción álcali-árido y la disminución del calor desarrollado durante la hidratación.

---

#### BIBLIOGRAFIA

---

1. Calleja, J. - Apología de los conglomerantes puzolánicos. Cemento Hormigón nº 386, (1966).
2. Ferrari, F. - Aceleración del endurecimiento de los aglomerantes puzolánicos por medio de álcalis. Cemento Hormigón nº 379, (1965).
3. Ferrari, F. - Cemento Ferrari y Cemento ferropuzolánico. Cemento Hormigón nº 439, (1970).
4. Forest, J. et Demonlian, H. - Appreciation de l'activité des cendres volantes et des pouzzolanes. CERILH. Pub. téch. nº 144, (1963).
5. González Bonorino, F. - Geología de las Sierras Bayas, Partido de Olavarría, Prov. de Buenos Aires, LEMIT, Serie II, nº 55, (1950).

6. Iñíguez Rodríguez, A. M. - Composición mineralógica de las arcillas de la serie de La Tinta, Prov. de Buenos Aires. LEMIT, Serie II, nº 156, (1970).
7. Johns, W. D., Grim, R. E. and Bradley, W. - Quantitative estimation of Clay Minerals by Diffraction Method. Sed. Petrol., 24, 4, 242, (1954).
8. Mielenz, R. C., Witte, L. P. and Glantz, D. J. - Effect of calcination on natural pozzolans, A.S.T.M., Spec. Tech. Pub., 99, 43-91, (1950).
9. Mielenz, R. C., Greene, K. T. and Schieltz, N. C. - Natural pozzolans for concrete. Econ. Geol., 46, 311-328, (1951).
10. Rebollo, A. - Las propiedades puzolánicas de la piedra pómez volcánica del pre Pirineo gerundense y sus posibilidades industriales. Cemento Hormigón, nº 437, (1970).
11. Ruiz, A. L. - Puzolanas. Laboratorio Central de Ensayo de Materiales de Construcción. Madrid. Publicación nº 77, (1951).
12. Souza Coutinho, A. - La puzolana y sus propiedades. Laboratorio de Ingeniería Civil. Lisboa. Memoria 211.

Nota.- Los autores desean agradecer muy especialmente a la Lic. Patricia Zalba, de la División Geología del LEMIT, a los señores Jorge Sota, R. Sota y O. Bonaviri de la Sec. Ligantes del LEMIT, por la valiosa cooperación prestada en la realización del presente trabajo y al Dr. P. J. Carriquiriborde por la lectura del manuscrito.

**EXPERIENCIAS SOBRE FALSO FRAGÜE DE LOS  
CEMENTOS PORTLAND DE ORIGEN EXTRANJERO  
UTILIZADOS EN EL PAIS DURANTE LOS AÑOS 1969/70**

**Ing. M. Wainsztein\***  
**Ing. O. R. Batic**  
**Tco. Quím. J. D. Sota**

\* L.E.M.I.T. y C.N.I.C.T.

---

## INTRODUCCION

---

El incremento de la actividad en la industria de la construcción a partir del año 1967 provocó un vuelco en las industrias subsidiarias que estaban pasando por un período de inactividad. Esta situación se produjo en forma muy acelerada y encontró particularmente a las fábricas de cemento desprevenidas, sobre todo debido a que durante los años anteriores la demanda del mercado interno estuvo muy por debajo de la capacidad instalada, por lo tanto imposibilitada de responder adecuadamente a esta nueva situación. No obstante tomar las previsiones inmediatas para incrementar la capacidad de producción, fue necesario que el Gobierno Nacional autorizara la importación de este material de diversos países para cubrir este déficit, entre los años 1968 y 1970.

La aparición en plaza de ligantes de características distintas a los productos nacionales, hizo que las inspecciones de obras públicas, las direcciones técnicas de las empresas y los constructores tomaron providencias en el uso de estos materiales. Recurrieron con más asiduidad a solicitar información y asesoramiento a los laboratorios pues encontraron heterogeneidad en las propiedades de las distintas partidas y algunas estructuras realizadas presentaban graves deficiencias constructivas.

Además las partidas de cemento en algunas oportunidades, tenían un prolongado período de almacenamiento por diversas causas. Si para el estacionamiento de este material no se toman buenas previsiones, las características se alteran, lo que se traduce en graves anomalías en las piezas ejecutadas.

Debido a estos hechos este Laboratorio elaboró un plan de ensayos sobre todas las muestras de cementos portland importados recibidos, consistente en realizar los ensayos especificados en la norma IRAM 1 503 y además estudiar la variación de resistencia a 60 y 90 días, determinar la influencia en la plasticidad de los morteros y el posible falso fragüe.

Con esta finalidad se ensayaron 38 muestras de 13 fábricas de 10 países distintos cuyos resultados mostraremos mediante un conjunto de tablas y gráficos donde se han representado las distintas características medidas o calculadas.

Se hace notar que las muestras cuyos resultados se presentan son solamente aquéllas que han sido recibidas en bolsa cerrada y la identificación de procedencia estaba asegurada. Además en todos los gráficos cada marca y fábrica de cemento queda identificada con una misma letra. Los valores consignados corresponden a los valores individuales de cada muestra y son el promedio del número de ensayos que las normas especifican en cada caso.

---

#### FALSO FRAGÜE

---

Es el nombre dado a un endurecimiento anormal y prematuro del cemento dentro de los primeros minutos del mezclado con agua; difiere del fragüe instantáneo en que no se eleva la temperatura de la mezcla y remezclando la pasta de cemento sin adición de una cantidad mayor de agua retorna a la plasticidad inicial de una manera normal y sin pérdida de resistencia.

Alguna de las causas del falso fragüe puede ser la deshidratación del yeso cuando se muele con clinker caliente; en esas condiciones se forma hemihidrato o anhídrita soluble y cuando el cemento es mezclado con agua se hidrata el yeso, resultando un endurecimiento de la pasta.

Otra causa del falso fragüe puede estar asociada con los álcalis del cemento. Durante el estacionamiento el cemento se puede carbonatar; el carbonato alcalino reacciona con el hidróxido de calcio liberado por la hidrólisis del silicato tricálcico formando carbonato de calcio que precipita e induce a la rigidez de la pasta.

En un trabajo presentado al 1er. Simposio sobre Ligan-

tes, es analizada la influencia del óxido de potasio en este proceso de falso fragüe.

Se observa que se precipita una sal doble, sulfato de calcio-sulfato de potasio fuertemente hidratada ( $\text{SO}_4\text{Ca}.\text{SO}_4\text{K}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) y con mediana estabilidad, de modo que al comienzo del mezclado se produce una sustracción de agua por el hidrato precipitado, a la vez que permite por algunos momentos la hidratación de algo del aluminato tricálcico ( $\text{AC}_3$ ) que es rápida, hasta que las condiciones físicoquímicas del conjunto agua-cemento permita que la doble sal intervenga descomponiéndose a su vez en la etapa de restauración de pasta y fraguado normales.

También el falso fragüe puede ser debido a la activación del silicato tricálcico ( $\text{SC}_3$ ) por aereación y alta humedad relativa como ha sido puesto de manifiesto por varios autores. El agua adsorbida por los granos de cemento y esas superficies activadas pueden combinarse rápidamente con más agua durante el mezclado; esta rápida hidratación puede ser causa de este fenómeno.

Los ensayos de laboratorio de los cementos aseguran si el mismo está libre de este fenómeno, pero es necesario recalcar que debe especificarse solamente para aquellas obras de hormigón que lo justifique.

Si se encuentra falso fragüe en obra, puede ser solucionado con el remezclado del hormigón sin adición de agua, lográndose que la trabajabilidad del hormigón sea recuperada al valor original (1).

Debemos recordar que el falso fragüe de por sí no tiene efectos deletéreos sobre la calidad del hormigón; sin embargo el empleo de cementos con gran tendencia al falso fragüe motivan que el operador, para querer producir la misma consistencia, usualmente le agregue más agua, lo que hace que resulten resistencias finales menores, aumentando la contracción por secado. (2)

Es importante considerar para este problema, cómo es fabricado, transportado y colocado el hormigón. Si es preparado en planta y transportado en camiones agitadores, es movido un

tiempo elevado que impide la materialización de este hecho físico-químico. También las instalaciones y mecanismos para el hormigón bombeado incluyen operaciones que concurren a evitarlo. Por otro lado esta situación puede llegar a ser importante en obras de pavimentación donde se usan bajas razones agua/cemento y tiempos de mezclado cortos, el hormigón es transportado sin agitación y/o tener que estar acumulado antes de ser colocado.

En general podemos decir que todos los cementos portland tienen yeso deshidratado en mayor o menor grado. Por lo tanto, todos son potencialmente capaces de producir morteros y hormigones con falso fragüe; el problema es determinar el límite a fijar para el tiempo de mezclado. Antes de la adopción de la norma A.S.T.M. C-451 se hicieron ensayos entre 30 y 240 s estableciendo que 180 s era un tiempo razonable, ya que cementos con leve tendencia, deben ser rechazados si el tiempo de mezclado en obra es muy pequeño.

Algunos autores especialistas en el tema, aconsejan para disminuir la posibilidad de que se produzca este hecho, el reemplazo de un porcentaje de piedra de yeso por anhídrita soluble, es decir, evitar la deshidratación durante la molienda. Siendo los porcentajes más satisfactorios 25 % de piedra de yeso y el 75 % de anhídrita soluble, en peso, ya que una sustitución total parecería no ser técnicamente posible.

---

#### EXPERIENCIAS REALIZADAS

---

A todas las muestras recibidas se les hicieron los ensayos especificados por la norma IRAM 1 503, tanto físicos como químicos. Además se efectuaron las siguientes determinaciones complementarias: resistencia a la flexión y compresión hasta la edad de 90 días, determinación de la plasticidad del mortero en la mesa de escurrimiento para los morteros normalizados y determinación del falso fragüe por los métodos del mortero,

T A B L A I

CEMENTOS PORTLAND EMPLEADOS EN LAS EXPERIENCIAS

Procedencia	Marca
Bélgica	Obourg
Colombia	Barranquilla
Chile	Melón
Chile	Cerro Blanco
Dinamarca	Norden
España	El Caballo
Perú	Sol
Perú	Andino
Rumania	Mineralimportexport
Rusia	--
Rusia	Proletari
Uruguay	Ancap
Venezuela	Vencemos

norma A.S.T.M. C-359-67-T y el de la pasta, norma A.S.T.M. C-451-68. Recordamos que la norma A.S.T.M. C-150 "Especificación para cemento portland" ya ha adoptado el último de los métodos mencionados como ensayo de rutina, con la aclaración que se debe aplicar cuando se requiera específicamente. El valor normalizado es: penetración final mínima 50 % de la inicial ( $34 \pm \pm 4$  mm).

A continuación expondremos y comentaremos los resultados de los ensayos de los cementos que intervienen para este estudio.

En la tabla I se exponen las marcas y procedencias. Se observa que se han utilizado cementos del mercado de la ALALC y de países europeos.

En la tabla II se dan los resultados de los ensayos fí-

T A B L A    II.-    ENSAYOS

Nº TAB.	MARCA	Superficie Específica (Blaine) $\frac{cm^2}{g}$	Tiempo de Traguado (VICAT)		Expansión en auto- clave %	Retenido s tamiz IRAM 74 $\mu$ (nº 200) %	Agua pa- ra pasta normal %
			Inicial h min	Final h min			
5 486/68	A	2 598	5 05	4 55	0,06	17,0	24,5
1 242/69	A	2 466	2 55	4 55	0,01	14,8	24,5
2 804/69	A	2 686	5 05	4 50	0,04	16,9	24,5
5 544/69	A	2 657	2 45	4 15	0,07	18,0	24,5
4 500/69	A	2 758	5 55	5 40	0,06	17,0	24,5
7 685/69	A	2 649	5 00	7 00	0,02	21,0	24,5
16 126/69	A	5 155	5 05	4 25	0,09	14,6	24,5
18 716/69	A	2 871	5 50	5 10	0,05	11,0	24,5
2 553/70	A	2 551	5 55	5 15	0,05	15,5	24,5
5 681/70	A	2 854	5 20	5 10	0,07	15,6	24,5
16 505/69	B	5 151	2 40	4 50	-0,02	5,0	26
5 554/70	B	5 158	5 15	4 45	0,02	5,5	26,5
557/70	B	2 882	5 50	4 20	0,02	6,7	26
1 688/70	B	5 060	5 40	5 20	0,00	5,8	28,5
1 689/70	B	5 044	2 50	4 50	0,02	5,8	29,5
1 752/70	B	2 974	5 40	5 40	0,00	2,1	29,5
5 682/70	B	5 122	5 20	8 20	0,02	7,8	29
4 517/70	B	2 996	5 15	5 10	0,02	4,8	28,5
574/70	C	5 421	1 50	5 00	0,01	11,2	25,5
11 177/70	D	5 551	5 45	6 30	0,00	16,1	24,5
1 758/69	E	5 801	2 25	3 55	0,12	5,2	28
16 721/69	E	5 557	5 40	5 00	0,14	4,8	26,5
6 562/69	F	2 882	4 15	6 55	0,08	7,7	26,5
16 137/69	G	5 426	2 15	3 20	0,16	1,8	28,0
1 257/69	H	5 375	2 15	3 40	0,32	7,2	26,0
16 727/69	I	5 151	2 20	3 55	0,10	10,5	26,0
16 872/69	I	5 178	2 30	3 55	0,10	7,3	26,0
18 116/69	I	5 122	2 20	3 50	0,05	5,8	25,5
896/70	I	5 310	2 50	4 05	0,09	7,1	28,5
16 873/69	J	5 085	2 15	3 30	0,06	4,5	24,5
18 115/69	J	2 797	2 10	3 50	0,05	4,6	24,5
897/70	J	5 458	1 55	2 40	0,02	5,0	24,5
1 737/69	K	4 624	2 15	4 30	0,13	5,2	29
14 608/69	K	4 782	2 30	5 05	0,07	2,0	29
16 885/69	K	4 827	2 30	5 55	0,08	1,7	29
16 158/69	L	4 742	5 55	5 45	0,00	5,8	28,5
7 686/69	M	5 011	4 50	6 50	-0,05	8,2	24,0
19 048/69	M	5 598	3 30	5 05	-0,05	5,4	25,0

límites especificados por norma IRAM  $\geq 2 500$  >45 min <10 h  $\leq 1$  = 15  
1 503.

FISICOS (NORMA IRAM 1 503)

Resistencia media de rotura a la edad de:								
kg/cm <sup>2</sup>								
Flexión				Compresión				Plasticidad
7 días	28 días	60 días	90 días	7 días	28 días	60 días	90 días	
64	77	--	--	252	392	--	--	--
69	75	--	--	312	378	--	--	--
69	87	--	--	320	454	--	--	--
61	86	--	--	227	380	--	--	--
75	77	--	--	295	376	--	--	--
47	68	--	84	186	339	--	435	--
59	77	--	--	273	367	--	--	--
62	80	84	80	302	407	430	435	130
53	84	89	80	212	246	375	441	125
62	85	74	82	275	425	414	427	133
72	80	86	98	410	605	642	580	--
82	95	94	102	516	645	559	576	125
67	82	96	94	364	442	511	582	115
87	95	98	100	391	524	540	574	124
90	94	99	95	413	526	534	491	122
68	87	97	97	256	472	525	519	--
62	86	85	--	279	405	479	--	110
77	89	--	88	365	510	--	612	110
73	79	80	62	346	349	405	459	130
68	80	--	--	407	428	--	--	--
72	80	87	92	446	498	523	491	--
78	83	86	91	386	527	850	600	--
77	95	97	95	394	422	494	553	--
66	75	84	83	340	435	461	416	--
65	76	--	--	316	449	--	--	--
79	83	86	88	320	451	499	461	--
76	82	84	92	367	451	471	490	--
69	90	90	105	353	503	644	681	130
74	88	79	--	435	473	435	--	115
54	84	83	95	264	488	598	530	--
69	86	86	98	306	497	568	491	135
61	81	85	--	336	490	453	--	135
65	67	82	94	270	330	348	325	--
71	80	74	89	260	262	340	350	--
67	81	86	--	269	317	403	--	--
58	74	95	95	269	323	487	528	--
52	81	93	96	237	412	500	502	--
45	57	77	71	200	260	327	392	108

≥ 35

≥ 55

≥ 170

≥ 300

sicos realizados siguiendo las técnicas de la norma IRAM 1 503, ya que ésta es de aplicación en la Provincia de Buenos Aires desde el 9-10-1967. Al pie del mismo se han incluido los requisitos especificados por dicha norma.

Debemos recordar que para admitir el ingreso al país los cementos portland debían cumplir con los requisitos exigidos por el viejo Pliego del M.O.P. de la Nación actualmente en desuso, pues a partir del mes de abril del corriente año ha sido reemplazado para la recepción de cementos portland por la norma IRAM ya citada.

Los valores obtenidos en los ensayos de resistencia a compresión a 28 días varían desde 246 a 645 kg/cm<sup>2</sup>; diferencias tan notables no son frecuentes en cementos nacionales provenientes de una zona de producción (iguales características se observan en las resistencias mecánicas a 60 y 90 días de edad). Además existen 3 resultados menores al especificado por la norma. Respecto a la finura medida por el porcentaje retenido sobre tamiz IRAM 74  $\mu$  (nº 200) se puede decir algo similar, ya que estos varían entre 1,7 % y 21 % con siete valores que superan el requisito normalizado.

También se encuentra una gran variación en las superficies específicas (Blaine) cuyos valores van desde 2 466 hasta 4 827 cm<sup>2</sup>/g.

La plasticidad del mortero normalizado por la norma IRAM 1 622 fue medida en la mesa de caída libre, con 25 golpes en 15 s. Se observa que las distintas marcas tienen grandes diferencias lo que lógicamente incidirá en el contenido unitario de agua en los hormigones para un asentamiento constante.

En la tabla III se exponen los resultados de los análisis químicos realizados según la norma IRAM 1 504. En la parte inferior se consignan los valores especificados de aceptación.

También se incorporan los resultados de la composición en compuestos calculada de los cementos portland importados sin adición ya que para los de la zona de influencia del ALALC se permitió la importación de cementos con adiciones.

A pesar de que se realizaron ensayos de aprobación de

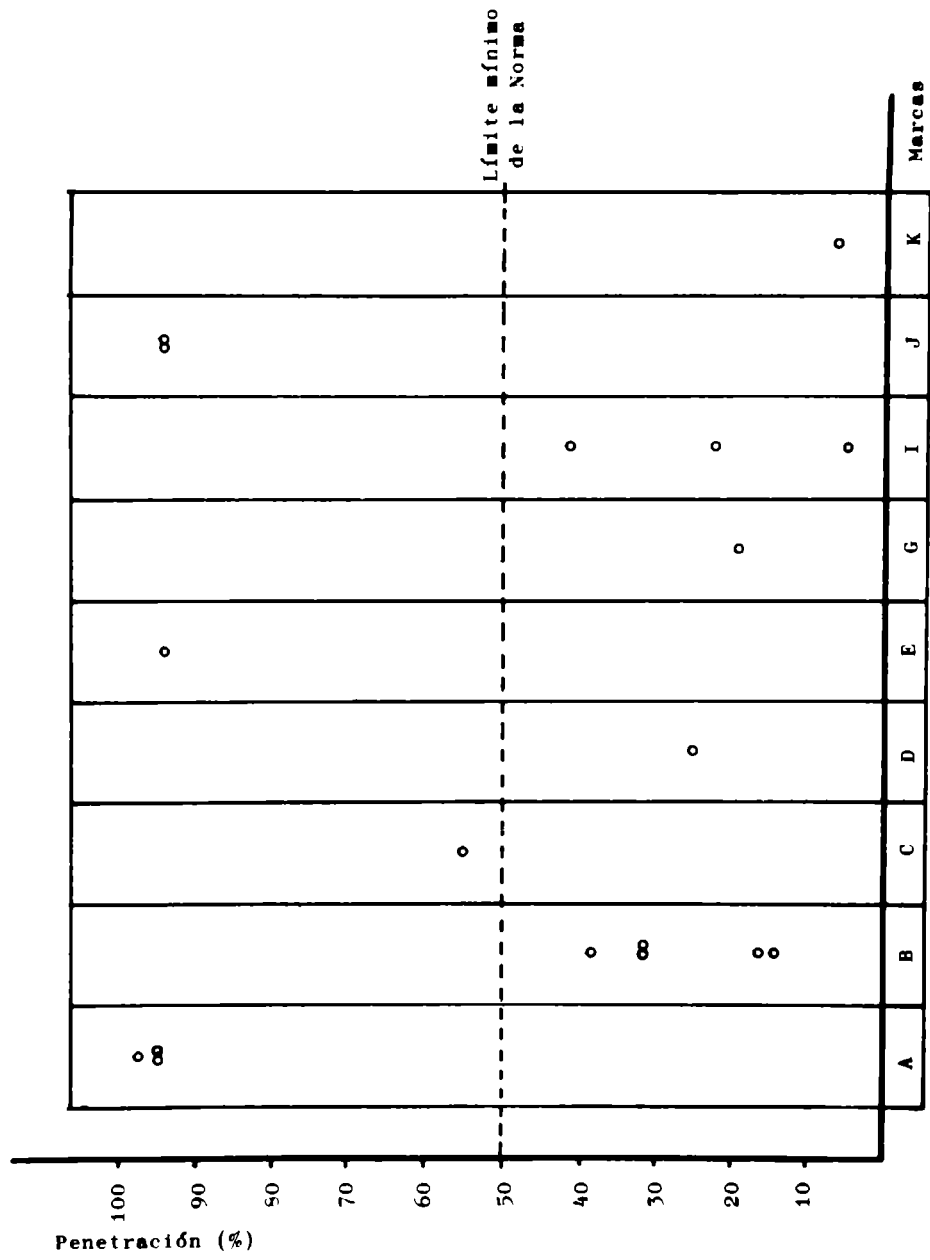


Fig. 1. - Falso frágile (método de la pasta), ASTM C-451-625

T A B L A    I I I

ENSAYOS QUIMICOS (Norma IRAM 1 503) y COMPOSICI

(Valores expresados como

Nº LAB.	Marca	Residuo insoluble	Pérdida por calcinación	SO <sub>3</sub>	MgO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
3 486/68	A	0,3	1,1	1,5	1,9	21,3	4,1
1 242/69	A	0,6	0,9	1,7	1,5	21,8	4,5
2 804/69	A	0,8	1,0	2,3	1,7	20,8	4,2
3 544/69	A	0,3	0,8	1,3	2,5	21,3	4,1
4 300/69	A	0,4	2,4	1,2	2,4	21,5	4,0
7 685/69	A	0,7	1,4	2,0	0,6	21,6	4,1
16 126/69	A	0,8	0,7	1,1	0,6	21,5	4,5
18 716/69	A	0,77	1,08	1,13	1,25	22,58	4,75
2 333/70	A	0,32	1,18	1,29	1,58	22,22	4,36
3 681/70	A	0,5	1,4	1,2	1,8	21,9	4,1
16 503/69	B	0,8	2,3	1,9	1,0	21,0	2,2
354/70	B	0,39	1,13	2,85	0,52	22,26	2,23
1 688/70	B	0,45	1,43	1,77	1,11	21,0	2,52
357/70	B	0,43	1,50	1,00	1,10	21,57	2,50
1 689/70	B	0,42	1,87	1,85	1,05	22,84	2,52
1 752/70	B	0,65	1,95	1,89	0,70	21,05	2,64
3 682/70	B	1,1	2,6	2,3	1,0	21,2	2,5
4 517/70	B	0,5	1,87	1,70	1,1	22,3	2,9
374/70	C	0,13	2,34	2,20	0,64	20,49	5,06
11 177/70	D	0,25	1,90	1,98	0,40	20,97	2,83
1 738/69	E	0,14	1,36	1,79	0,94	20,74	2,90
16 721/69	E	1,0	1,2	2,3	0,7	20,5	2,4
6 362/69	F	1,4	0,8	1,8	1,0	20,7	2,0
16 137/69	G	0,8	1,2	2,3	0,6	21,0	2,3
1 257/69	H	0,2	0,9	1,9	5,0	20,5	3,7
16 727/69	I	0,5	1,2	2,4	1,6	18,8	2,8
16 872/69	I	0,8	1,4	1,2	3,8	18,4	3,0
18 116/69	I	0,2	1,4	1,9	1,2	21,9	3,3
896/70	I	0,17	0,16	3,90	2,69	19,53	3,20
16 873/69	J	0,2	1,1	1,5	1,0	21,8	3,8
18 115/69	J	0,3	1,6	2,3	1,2	21,7	3,3
897/70	J	0,84	1,35	1,95	0,30	21,98	3,59
1 737/69	K	24,72	3,02	2,11	1,94	14,24	2,72
14 608/69	K	26,2	1,8	3,6	0,7	15,9	5,2
16 885/69	K	25,9	2,6	2,1	1,7	13,8	2,6
16 138/69	L	25,1	2,1	0,6	0,7	10,4	3,2
7 686/69	M	0,5	1,5	1,8	0,6	22,0	5,0
19 048/69	M	1,30	2,95	4,30	1,50	20,40	5,25
Límites especificados							
por norma IRAM 1 503							
		≤ 1	≤ 3	≤ 2,5	≤ 5		

ON EN COMPUESTOS POTENCIAL (Norma IRAM 1 504)

por ciento en peso)

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ca	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Cal libre	Alcali total (en Na <sub>2</sub> O)	Composición compuesta potencial calculada			
						SC <sub>3</sub>	SC <sub>2</sub>	AC <sub>3</sub>	FAC <sub>4</sub>
5,6	63,3	0,18	0,59	--	0,56	48,0	24,8	7,9	12,5
5,0	63,0	0,08	0,56	--	0,45	45,9	27,9	5,6	13,7
5,5	62,3	0,15	0,58	--	0,53	46,0	24,9	7,7	12,8
5,6	63,3	0,17	0,61	--	0,57	48,6	24,4	7,9	12,5
9,3	57,4	0,12	0,64	0,28	0,54	--	--	--	--
5,4	61,9	0,14	0,47	--	0,45	40,0	31,8	7,4	12,5
6,1	63,6	0,12	0,72	--	0,59	45,0	27,7	8,6	13,7
5,04	62,35	0,08	0,64	0,31	0,50	37,7	36,3	5,3	14,4
4,18	64,04	0,10	0,72	0,94	0,57	53,8	23,0	3,7	13,3
3,8	63,8	0,18	0,70	0,76	0,64	58,5	18,7	3,1	12,5
5,0	64,8	0,13	0,13	--	0,21	62,0	13,4	9,5	6,7
5,48	64,3	0,11	0,09	--	0,16	44,5	30,2	10,7	6,8
6,26	64,85	0,10	0,61	0,38	0,14	53,7	19,7	12,3	7,7
5,20	65,0	0,09	0,13	0,57	0,17	59,3	17,1	9,6	7,6
4,90	63,91	0,12	0,06	0,25	0,16	44,8	31,7	8,7	7,7
6,82	63,80	0,18	0,18	0,90	0,30	44,8	26,5	13,6	8,0
6,0	63,5	0,20	0,18	0,76	0,32	46,9	25,4	11,7	7,6
4,1	64,0	0,15	0,12	0,70	0,23	54,5	22,8	5,9	8,8
5,80	62,64	0,63	1,50	--	1,61	46,8	35,4	6,8	15,4
7,98	62,55	0,50	0,68	0,24	0,84	43,0	27,7	16,4	8,6
6,70	64,3	--	--	--	--	50,0	21,5	12,8	8,8
5,9	65,9	0,24	0,35	--	0,47	62,9	11,4	11,6	7,3
5,0	66,2	0,21	0,27	0,0	0,39	70,6	6,1	9,9	6,1
6,5	63,7	0,51	0,55	--	0,87	46,2	25,4	13,3	7,0
5,7	61,2	0,05	1,20	--	0,83	44,4	25,3	8,8	11,3
7,8	63,1	0,26	0,68	--	0,70	50,8	15,6	15,9	8,5
7,4	62,4	0,24	0,68	--	0,68	56,8	9,9	14,5	9,1
5,5	61,1	0,10	0,51	--	0,43	35,2	36,2	9,0	10,0
6,85	61,87	0,22	0,60	--	0,61	41,8	24,4	12,7	9,7
5,9	63,1	0,43	0,63	--	0,84	--	--	--	--
4,4	63,4	0,07	0,56	--	0,44	53,2	22,7	6,1	10,0
5,71	63,30	0,07	0,53	--	0,42	41,6	31,6	9,1	10,9
5,60	45,5	--	--	--	--	--	--	--	--
2,6	43,4	0,46	0,62	--	0,86	--	--	--	--
5,2	44,7	0,43	0,63	--	0,84	--	--	--	--
3,0	47,1	0,08	0,09	--	0,14	--	--	--	--
2,8	65,7	0,12	0,22	--	0,26	--	--	--	--
2,75	60,5	0,32	0,07	--	0,22	--	--	--	--

T A B L A I A

DETERMINACION DE FALSO FRAGUE METODO DEL MORTERO ASTM C-559-61  
Y METODO DE LA PASTA ASTM C-451-62

Nº LAB.	Marca	Método del mortero				Método de la pasta	
		3 min	5 min	8 min	11 min	Remez- clado	Penetración Inicial Final
7 685/69	A	58	48	45	45	50	36 35 97
16 126/69	A	50	50	45	40	50	37 35 95
18 716/69	A	48	45	45	40	50	38 36 95
16 505/69	B	27	0	0	0	45	35 11 31
334/70	B	50	6	2	0	50	37 14 38
357/70	B	50	12	6	0	45	36 11 31
1 688/70	B	50	2	0	0	50	38 6 16
1 689/70	B	48	4	0	0	45	36 5 14
14 564/70	B	45	20	1	0	50	-- -- --
374/70	C	46	18	7	0	40	38 21 55
11 177/70	D	50	19	2	0	50	36 9 25
16 721/69	E	50	47	15	5	50	36 34 94
16 137/69	G	47	22	0	0	30	36 7 19
16 727/69	I	5	3	0	0	40	37 2 5
16 872/69	I	15	8	3	2	44	36 8 22
18 116/69	I	10	7	2	0	45	34 14 41
16 873/69	J	50	50	45	45	50	34 32 94
18 115/69	J	50	50	45	45	47	32 30 94
14 608/69	K	12	6	0	0	21	38 8 21
16 885/69	K	5	0	0	0	7	34 2 6
19 048/69	M	50	30	15	0	50	-- -- --

Valor de la norma

50

partidas, tres muestras no cumplen con lo especificado por la norma para residuo insoluble y cuatro superan al valor permitido para anhídrido sulfúrico.

Se observa que una de las muestras tiene 5 % de óxido de magnesio límite establecido en las especificaciones sin tener problemas de estabilidad de volumen.

Además se tiene el cemento marca C, que posee un elevado porcentaje de álcali total (1,61 %).

La composición potencial calculada en compuestos pone en evidencia, una vez más, la gran heterogeneidad en la composición de los cementos portland.

En la tabla IV se dan los resultados de los ensayos de falso fragüe de los cementos en estudio, por ambos métodos normalizados por ASTM. En él se observa bastante buena correlación entre ambos métodos, y que en general la mayor parte de los cementos ensayados tienen falso fragüe.

Cuando se ensayaron varias muestras de una misma marca, los resultados fueron concordantes, es decir, el fenómeno se verificó en todas las muestras.

Los resultados obtenidos por el método de la pasta están representados en la figura 1.

---

#### OBSERVACIONES FINALES

---

- 1) Muchos de los cementos portland estudiados tienen características inferiores a las de los cementos portland nacionales.
- 2) De las muestras analizadas se infiere que este problema de falso fragüe sólo ha sido solucionado por algunas fábricas pero existe un predominio de los que lo tienen.
- 3) Existe buena correlación de resultados entre ambos métodos de ASTM para la determinación de falso fragüe.

---

## BIBLIOGRAFIA

---

1. Fessia, S. D. - Influencia del óxido de potasio en el fraguado falso de cemento portland. 1er. Simposio sobre Ligantes Hidráulicos de Producción Nacional y sus Aplicaciones. (1966).
2. Colina, J. F., Wainsztein, M. y Batic, O. R. - Cemento portland. Análisis de resultados de ensayos realizados en el LEMIT según norma IRAM 1 503. Revista Vialidad, nº 44, julio/setiembre 1968.
3. Wainsztein, M. - Estudio y experiencia sobre el fenómeno de falso fragüe. Publicación de la Facultad de Ingeniería, Serie III, nº 248, (1969).
4. Neville, A. M. - Properties of concrete. (1963).
5. Gilliland, J. L. - Significance of false set tests. Proceedings ASTM, Vol. 63, (1963).
6. Sawyer, J. L. - Control of false set by the use of anhydrite and gypsum blends. Proceedings ASTM, Vol. 63, (1963).
7. Blanks, R. F. and Gilliland, J. L. - False set in Portland cement. Journal American Concrete Institute. Vol. 22, nº 7, (1951).
8. Hansen, W. C. - Aereation cause of false set in Portland cement. Proceedings ASTM, Vol. 58, (1958).
9. Norma ASTM C-359-67-T. Falso fragüe del cemento portland (Método del mortero).
10. Norma ASTM C-451-68. Falso fragüe del cemento portlan (Método de la pasta).
11. Norma ASTM C-150-68. Especificación para cemento portland.
12. Norma IRAM 1 503. Cemento portland normal.

**DETERMINACION DE PEQUEÑAS CANTIDADES DE  
TALIO POR ESPECTROFOTOMETRIA DE LLAMA**

**Dr. Claudio L. Miniussi \***

**Serie II, n° 181**

\* L.E.M.I.T. y Departamento de Química Analítica de la  
Facultad de Ciencias Exactas, U.N.L.P.

---

## INTRODUCCION

---

La determinación de pequeñas cantidades de talio, en un problema general, es decir, en una muestra cualquiera sea su naturaleza y su origen, aún en las que contienen materia orgánica (caso de investigaciones toxicológicas) ha sido estudiada por Miniussi y Mennucci (1), llegando a una solución mediante la determinación polarográfica de este elemento, previa separación de los elementos interferentes mediante destilación con la mezcla de clorhídrico-bromhídrico-bromo en presencia de ácido sulfúrico, y separando el talio de los no volátiles por extracción con solventes orgánicos no miscibles (aplicación de la técnica cualitativa propuesta por Mennucci (2)).

La búsqueda de un método que nos permita no sólo aumentar la sensibilidad y especificidad obtenidas en estas condiciones, sino también disminuir en lo posible el número de etapas, nos lleva a pensar en el reemplazo de la técnica polarográfica por la espectrofotometría de llama, que es una de las técnicas instrumentales que más ventajosamente reemplaza a las clásicas en la determinación de elementos de fácil excitación a la llama (como ser los alcalinos y alcalinos terrosos) dada la gran rapidez y especificidad de la determinación y donde el número de etapas está notablemente reducido.

El talio es un elemento relativamente poco sensible, si se lo compara con los mencionados anteriormente; excitado a la llama emite dos líneas analíticas, una a 577 milimicrones y otra a 535 milimicrones, y sus sensibilidades son respectivamente 0,6 y 1,2 ppm de talio por % de "T" (3).

En el seno de la llama la mayoría del talio está presente como elemento libre, y de ningún modo combinado químicamente con los gases componentes de la llama (4). También se han identificado bandas amarillas y anaranjadas muy débiles en el espectro de llama del talio como debidas al TlH.

Un estudio preliminar de curvas calibradas obtenidas a partir de soluciones puras de talio en medio acuoso ha sido realizado, con el objeto de conocer el comportamiento de este

TABLA I

Concentración de Tl en ppm	Emisión a 377,8 mμ, sin fotomul.	Emisión a 377,8 mμ, con fotomult.	Emisión a 535 mμ, con fotomult.
	T %	T %	T %
40	100	100	100
30	91	89	87
20	82	76	77
10	76	65	65
0	66	53	52

TABLA II

Concentración de Tl en ppm	Emisión a 377,8 mμ con fotomultiplic.	Emisión a 535,0 mμ con fotomultiplic.
	T %	T %
100	100	100
80	86	87
60	73	72
40	60	58
30	53	51
20	45	44
10	38	37
0	30	30

elemento en la espectrofotometría de llama, utilizando espectrofotómetros con y sin fotomultiplicador, llama de oxígeno-acetileno y operando a 377,8 y 535 milimicrones.

En las tablas I y II figuran los valores obtenidos en estos ensayos. La sensibilidad obtenida es relativamente baja y concuerda con las referencias que figuran en la bibliografía (Beckman Bulletin nº 753).

Se ha comprobado también que el estado de valencia no

influye en el valor de la emisión ya que con soluciones de Tl (I) y de Tl (III) de la misma concentración se obtiene la misma emisión.

El uso de solventes orgánicos en la espectrofotometría de llama (5) conduce a una exaltación de la emisión muy significativa. Cuando un elemento es aspirado a partir de una solución a la cual se ha adicionado un solvente orgánico miscible con la fase acuosa, se produce un aumento de la emisión de tres a siete veces. Una gran intensificación puede obtenerse en algunos casos, extrayendo el elemento a determinar en un solvente orgánico no miscible con la fase acuosa en el cual sea soluble, y aspirando directamente en la llama la fase solvente.

Stavinoha y Nash (6) han desarrollado una técnica para la determinación de talio en orina, en la cual usan 2 octanona como solvente no miscible.

En el presente trabajo se adoptó la etil-amil-cetona (3 octanona) como solvente para la extracción del talio y como medio no acuoso para su determinación espectrofotométrica usando la llama como fuente de excitación, estudiándose las diferentes variables que pueden influir en su uso, así como las interferencias de algunos elementos que podrían ser extraídos en esas condiciones, por ser fácilmente solubles en solventes orgánicos, y teniendo como meta lograr un método aplicable en una muestra cualquiera sea su origen y composición, y contemplando la presencia de materia orgánica.

Se ha intentado también trabajar en medio hidroacético (al 50 %). No se obtuvo ninguna ventaja con respecto al medio acuoso, y operando con metil-etil-cetona, si bien se consigue un aumento de sensibilidad, no se tuvo reproductibilidad de los valores.

---

#### INSTRUMENTAL

---

Se utilizó un espectrofotómetro Beckman modelo D.U., equi-

pado con fotomultiplicador y accesorios para llama con quemador para oxiacetileno.

---

## REACTIVOS

---

Solución patrón de talio de 1 000 ppm (1 ml = 1 mg de  $Tl^+$ ), preparada a partir de sulfato talioso p.a.. Por dilución de esta solución se prepararon las soluciones tipo utilizadas.

Solvente: etil-amil-cetona (3 octanona) suministrada por Shell, Compañía Argentina de Petróleo S.A.

Acidos: clorhídrico, bromhídrico, nítrico, sulfúrico y perclórico concentrados, de calidad p.a.

---

## PARTE EXPERIMENTAL

---

La utilización de la etil-amil-cetona como solvente para la extracción del talio y su determinación por succión directa de esa solución en el mechero del espectrofotómetro de llama nos lleva a un método sencillo y rápido.

El comportamiento del talio en ese solvente ha sido estudiado tomando como punto de referencia una curva calibrada preparada de la siguiente manera: se mide, utilizando una microbureta, 0,0 - 0,2 - 0,4 - 0,6 - 0,8 y 1,0 ml de una solución de talio de 100 ppm (obtenida por dilución de una solución patrón de 1 000 ppm), y se transfieren a un vaso de precipitación de 50 ml. Se adiciona 1 ml de ácido bromhídrico p. a. y 2 gotas de agua de bromo, calentando suavemente hasta decoloración (eliminación del exceso de bromo), se deja enfriar y se adiciona 5 ml de solvente (etil-amil-cetona), se agita por rotación y se trasvasan las dos fases a un tubo de centrifuga cónico de 12 ml, se lava el vaso con otros 5 ml de solvente que se pasan al tubo cónico. Se agita enérgicamente para

TABLA III

Concentración de Tl en etil-amil- cetona, ppm	Nº 1 emisión T %	Nº 2 emisión T %	Nº 3 emisión T %
10	100	100	100
8	84	81,5	80
6	58	61,5	60
4	39	40	39
2	19	20	20
0	0	0	0

poner en contacto íntimo las dos fases, se deja decantar y se centrifuga para completar la separación de las fases. Mediante una pipeta que se introduce hasta el fondo del tubo cónico se retira la fase acuosa que no interesa y la fase orgánica con el talio disuelto se lleva al espectrofotómetro y se mide la emisión a 377,8 milimicrones.

Para ello se ajusta el espectrofotómetro pulverizando primeramente el blanco del solvente (solución de 0 ppm de Tl) con la pantalla abierta, llevando a cero el galvanómetro mediante el control "dark current", operando en el máximo de sensibilidad y cero supresión 3, presión de acetileno 2,5 lb/pulg<sup>2</sup> y presión de oxígeno 10 lb/pulg<sup>2</sup>. Se pulveriza luego la solución más concentrada colocando el dial de transmisión en 100 y llevando nuevamente a cero el galvanómetro variando la ranura. Si es necesario se efectúa un nuevo ajuste repitiendo la operación. Se miden luego las emisiones correspondientes a las soluciones intermedias.

De esta manera se consigue abarcar la totalidad de la escala (de 0 a 100 % de T) entre la solución más diluída y la más concentrada de la curva calibrada. Con una escala patrón de concentraciones diferentes se opera de la misma manera, buscando previamente la sensibilidad adecuada.

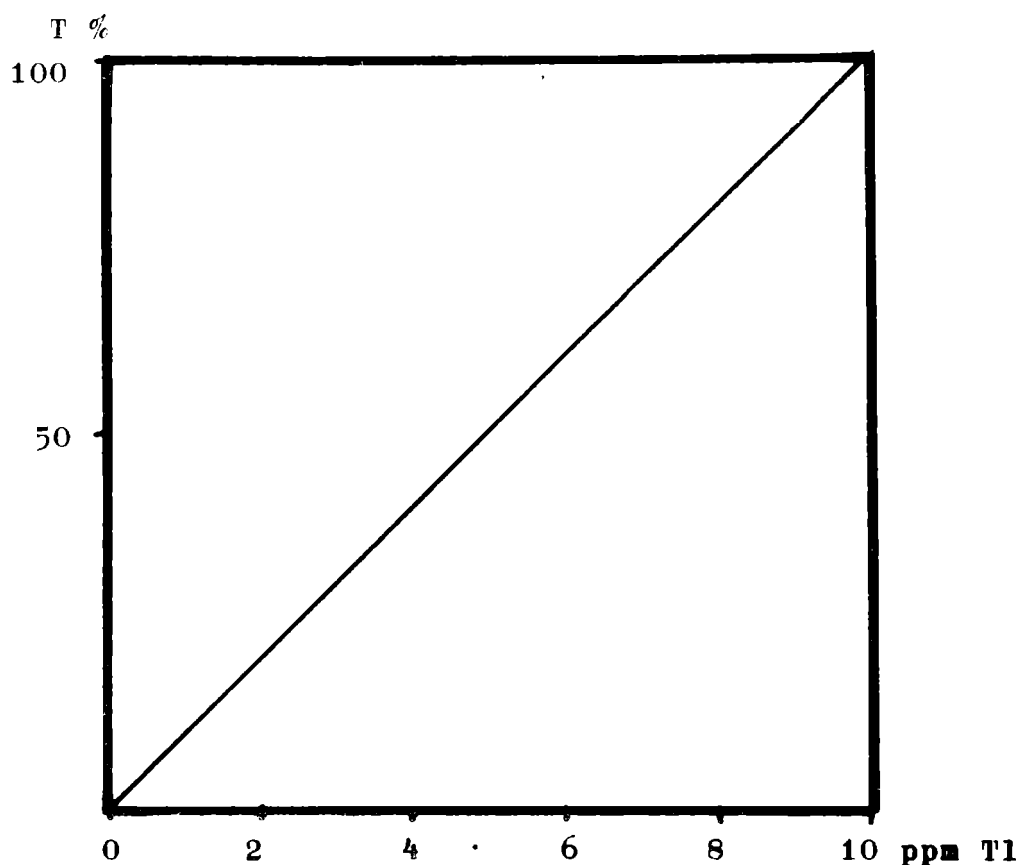


Fig. 1

Curva de emisión-concentración de soluciones de talio en etil-amil-cetona

Los valores de emisión obtenidos en estas condiciones son los que figuran en la tabla III, y nos muestran una suficiente sensibilidad y buena reproductibilidad a través de tres ensayos.

Si llevamos los valores de la tabla III a un gráfico vemos que la curva emisión - concentración es prácticamente una recta a 45 grados.

TABLA IV

Concentración de Tl en etil- amil-cetona. ppm	Emisión de las soluciones		
	Recient.prepar.	24 h prepar.	125 h prepar.
	T %	T %	T %
10	52	52	-
20	98	100	-
10	52	-	51
20	100	-	99

TABLA V

ml de soluc. de Tl de 100 ppm	ml de fase acuosa, HBr 1:1	Serie A		Serie B	
		Emisión Extrac.		Emisión Extrac.	
		T %	%	T %	%
0,0*	1	0	-	0	-
0,5*	1	50	100**	50	100**
1,0*	1	100	-	100	-
0,5	2,5	50	100	50	100
0,5	5	50	100	50	100
0,5	10	47	94	50	100
0,5	15	48	96	49,5	99

\* Curva de referencia

\*\* Se considera que se ha extraído el 100 % del talio

La estabilidad del talio en etil-amil cetona preparada como se ha indicado más arriba fue estudiada midiendo la intensidad de emisión a 377,8 milimicrones luego de transcurridas 24 y 125 h de su preparación, comparándola con la intensidad de emisión de soluciones recientes de igual concentración.

De acuerdo a los valores que figuran en la tabla IV se concluye que las soluciones son estables dentro de los intervalos estudiados.

---

#### EFFECTIVIDAD DE LA EXTRACCION

---

Para comprobar la efectividad de la extracción del talio mediante el solvente etil-amil-cetona se efectuaron los siguientes ensayos:

Se preparó una curva de referencia midiendo 0,0 - 0,5 y 1,0 ml de una solución de talio de 100 ppm y se evaporó a casi seco, se agregó luego 1 ml de ácido bromhídrico 1:1, una gota de agua de bromo para oxidar el talio a Tl (III), se calentó suavemente para eliminar el exceso de bromo. Se extrajo luego el talio utilizando 5 ml de solvente.

Se midió por separado cuatro alícuotas de 0,5 ml de esa misma solución de talio de 100 ppm, se evaporó a casi seco tomándose el residuo con 2,5 - 5 - 10 y 15 ml de ácido bromhídrico 1:1, 1-2 gotas de agua de bromo y se calentó suavemente para eliminar exceso de bromo. Se procedió a extraer el talio en esas condiciones con 5 ml de solvente en cada ensayo, efectuándose una sola extracción, al igual que para la curva de referencia. Los valores de emisión obtenidos operando sobre la fase solvente y para dos series de ensayos figuran en la tabla V.

Para poder concluir que la extracción del talio en estas condiciones es total, la serie de ensayos mencionados han sido complementados verificando la ausencia de talio en la fase acuosa remanente luego de la extracción con etil-amil-cetona. Para ello se evaporó dicha fase acuosa hasta el volumen de 1 ml, se adicionó 1 ml de ácido bromhídrico y gotas de agua de bromo, por calentamiento suave se eliminó el exceso de oxidante y se extrajo con 5 ml de solvente. Se midió la emisión en la fase orgánica, ajustando el espectrofotómetro con la curva calibrada del ensayo anterior. La emisión medida fue de 0 % T, lo cual indica que no quedan cantidades significativas de talio en la fase acuosa. Podemos llegar a la conclusión que la extracción del talio en acidez bromhídrica 1:1 es prácticamente 100 %.

---

#### INFLUENCIA DE LA ACIDEZ

---

La eficiencia de la extracción en función de la acidez fue estudiada operando sobre 0,1 mg de talio en medio bromhídrico de concentración 6,8 - 3,4 - 1,7 y 0,85 molar, comparando con testigos obtenidos a partir de 0,0 - 0,1 y 0,2 mg de talio en acidez bromhídrica 6,8 molar (1:1). El volumen de la fase acuosa durante la extracción fue de 1 ml, se oxidó con 1 - 2 gotas de agua de bromo, eliminándose el exceso y utilizando 5 ml de solvente en una sola extracción.

Los valores obtenidos que figuran en la tabla VI indican que la acidez no tiene ninguna influencia sobre la extracción dentro de los ámbitos ensayados.

---

#### RELACION FASE ACUOSA/FASE SOLVENTE

---

Variando la relación fase acuosa fase solvente, manteniendo constante la acidez en 6,8 molar, se obtienen valores

TABLA VI

mg de Tl	Acidez bromhídrica moles/litro	Emisión T %
0,0*	6,8	0
0,1*	6,8	51
0,2*	6,8	100
0,1	6,8	51
0,1	3,4	51
0,1	1,8	51
0,1	0,85	51

\* testigos

TABLA VII

mg de Tl	Volumen fase acuosa, ml	Volumen fase solvente, ml	Emisión T %
0,0	1	5	42
0,1	1	5	71
0,2	1	5	100
0,1	1	5	72
0,1	2	5	72
0,1	4	5	72
0,1	6	5	72

TABLA VIII

ml de soluc. de Tl de 100 ppm	Número de lavados	Emisión T %	Tl, mg agregado	Tl, mg recuperado
0,0*	0	0	-	-
0,5*	0	53	-	-
1,0*	0	100	-	-
0,25	1	27	0,025	0,025
0,25	2	26,5	0,025	0,024
0,50	1	51	0,050	0,048
0,50	2	49	0,050	0,047

\* curva de referencia

que demuestran que esta relación no influye en la extracción, dentro de los límites estudiados y que figuran en la tabla VII.

El estudio de la relación fase acuosa/fase solvente ha sido realizado con un espectrofotómetro Beckman D.U. sin fotomultiplicador, razón por la cual aparece la solución de referencia de 0 mg de Tl con una emisión de 42 % de T por carecer de supresor de cero.

---

LAVADO DE LA FASE SOLVENTE

---

Para el estudio de la influencia del lavado de la fase solvente se procedió a preparar una curva de referencia midiendo 0,0 - 0,5 y 1,0 ml de la solución de talio de 100 ppm. evaporando a casi seco, se agregó 1 ml de ácido bromhídrico gotas de agua de bromo, después de eliminar exceso de oxido se extrajo con 5 ml de solvente. Sobre cuatro muestras preparadas tomando 0,25 y 0,5 ml de talio, se procedió a efectuar la

extracción usando la misma técnica que para la curva de referencia, lavando luego el solvente con solución acuosa de ácido bromhídrico al 5 % (0,8 molar), 5 ml. Se midió la emisión a 377,8 milimicrones usando el control de sensibilidad en 4, y el cero supresión en 1 y una ranura de 0,07 mm.

De acuerdo a los valores obtenidos (tabla VIII) se llega a la conclusión de que la pérdida de talio por lavado del solvente es inferior al 5 %, que para el caso de cantidades dentro del orden de las ensayadas no tiene significación práctica.

---

#### SENSIBILIDAD

---

Se efectuaron ensayos comparativos de intensidad de emisión, tratando de buscar la mínima concentración de talio que de una máxima respuesta, operando en fase acuosa y en fase solvente. Con soluciones de talio de 10 ppm en fase acuosa y con soluciones en fase solvente de 2 ppm se han encontrado los siguientes valores de emisión:

	Concentración de Tl en ppm	Emisión T %
Fase acuosa . . .	0	0
Fase acuosa . . .	10	50
Fase solvente . .	0	0
Fase solvente . .	2	100

En ambos casos se ha operado con el control de sensibilidad al máximo. Es evidente que la sensibilidad aumenta unas diez veces operando con este solvente.

TABLA IX

Elemento	mg	Tl agrega- do, mg	Tl recuperado, mg		
			Serie A	Serie B	Serie C
Au	1	0,050	0,049	-	-
As	1	0,050	0,046	-	-
Fe	1	0,050	0,049	-	-
Cr	1	0,050	0,045	-	-
Sb	1	0,050	0,046	-	-
Mo	1	0,050	0,046	-	-
Au	2	0,050	0,040	0,050	0,050
As	2	0,050	0,046	0,050	0,050
Fe	2	0,050	0,047	0,060	0,055
Sb	2	0,050	0,036	0,050	0,050
Mo	2	0,050	0,040	0,050	0,050
Cr	2	0,050	0,048	0,050	0,046
Hg	2	0,050	0,048	0,050	0,046
Sn	2	0,050	0,045	0,050	0,055
1 mg de c/uno		0,050	0,055	0,055	0,055

### INTERFERENCIAS

Se han estudiado las interferencias que podrían ocasionar la presencia de otros iones cuando el talio es extraído y determinado en la forma descrita, en presencia de oro, arsénico, hierro, cromato, antimonio, molibdeno, mercurio, estaño, selenio, telurio, platino, cobre, bismuto y cadmio. Se han elegido estos elementos porque algunos de ellos pertenecen al grupo de los extraíbles y podrían también ser extraídos en el solvente utilizado, y otros por emitir al ser excitados en longitudes de onda cercanas a las del talio y que eventualmente podrían pasar al solvente ya sea por una mala separación de las fases o por desconocimiento de las solubilidades de los mismos en la fase solvente por falta de información.

Se efectuaron varias series de ensayos con 0,05 mg de talio frente a 1 y 2 mg del elemento estudiado y realizando una sola extracción con 5 ml de solvente operando en las condiciones de extracción conocidas.

De acuerdo a los valores que se encuentran tabulados en las tablas IX y X la interferencia que podrían ocasionar estos elementos no es significativa en las condiciones del ensayo.

---

#### TECNICA PROPUESTA

---

La técnica que se propone para la determinación de talio en cantidades del orden de los microgramos, considera todos los tratamientos a que debe ser sometida una muestra cualquiera sea su origen y composición.

Una cantidad de muestra que tenga menos de 10 microgramos de talio se trata con una mezcla de ácidos sulfúrico, nítrico y perclórico en relación 1:1:1 evaporando hasta desprendimiento de vapores sulfúricos, en caso de presencia de materia orgánica conviene efectuar previamente un tratamiento nítrico sulfúrico evaporando 2 ó 3 veces a humos densos de sulfúrico, y completar luego el tratamiento con la mezcla sulfonítrica-perclórica evaporando a pequeño volumen (aproximadamente 0,5 ml). Se adiciona luego una mezcla de clorhídrico-bromhídrico y bromo y se evapora en vaso abierto a fin de eliminar los elementos destilables, reduciendo el volumen hasta 0,5 ml.

Se adiciona 1 ml de ácido bromhídrico y gotas de agua de bromo calentando suave para eliminar el exceso de bromo. Se deja enfriar y se agrega 5 ml de solvente (etil-amil-cetona), se agita enérgicamente, se pasa a un tubo de centrifuga cónico, se vuelve a agitar en el tubo y se centrifuga. Mediante una pipeta de punta afinada se extrae la fase acuosa que no interesa y la fase orgánica se lleva al espectrofotómetro donde se mide la emisión a 377,8 milimicrones. Paralelamente

TABLA X

Elemento	mg	Tl. agrega- do, mg	Tl recuperado, mg		
			Serie A	Serie B	Serie C
Se	2	0,050	0,049	0,050	-
Te	2	0,050	0,040	0,054	-
Pt	2	0,050	0,038	0,063	0,050
Cu	2	0,050	0,045	0,040	0,050
Bi	2	0,050	0,049	0,050	-
Cd	2	0,050	0,048	0,048	-
1 mg de c/uno		0,050	0,050	0,048	-
1 mg de c/uno		0,00	0,00	-	-

TABLA XI

Talio agregado en microgramos		Talio recuperado en microgramos
A)	2,5	3,0
	5,0	5,0
	7,5	7,5
	10,0	9,6
	0,0	0,0
B)	1,0	1,1
	2,0	1,9
	3,0	2,9
	5,0	5,0
	0,0	0,0

se mide la emisión correspondiente a la curva calibrada.

### Curva calibrada

La curva calibrada se prepara midiendo alícuotas de una solución de talio de 1 ppm (1 microgramo/ml) a fin de obtener una escala comprendida entre 0 y 10 microgramos. Para ello se miden 0 - 2 - 4 - 6 - 8 y 10 ml de la solución de talio de 1 ppm, se llevan a seco por calentamiento suave, se toma el residuo con 1 ml de ácido bromhídrico 1:1 y gotas de agua de bromo, se calienta suave para eliminar el exceso de bromo y se extrae con 5 ml de solvente en la forma ya indicada en la técnica. La concentración de talio en el solvente será de 0 - 0,4 - 0,8 - 1,2 - 1,6 y 2,0 ppm.

En caso de que la muestra tenga cantidades mayores de talio deberá utilizarse una curva calibrada de concentraciones mayores.

---

### ENSAYOS DE RECUPERACION

---

Ensayos de recuperación aplicando la técnica propuesta han sido efectuados y sus resultados figuran en la tabla XI.

---

### CONCLUSIONES

---

El talio es extraído cuantitativamente en etil-amil-cetona, cuando es oxidado a Tl (III) con agua de bromo, lo que permite separarlo de los iones no extraíbles.

La pulverización directa de la fase orgánica en el quemador del espectrofotómetro aumenta la sensibilidad aproximadamente unas diez veces con respecto a las soluciones acuosas.

La técnica adoptada contempla un caso general (presencia de materia orgánica, caso de análisis toxicológicos, etc.)

y donde el talio se encuentra en pequeñísimas cantidades y es posible determinar hasta 1 microgramo de talio con un error de 10 %, perfectamente aceptable para estas cantidades. Además esta técnica tiene la ventaja de poder ser aplicada a muestras que contengan talio en cantidades mucho mayores que las ensayadas, cambiando el rango de la curva de calibración, conservando la simplicidad y el reducido número de etapas.

---

#### BIBLIOGRAFIA

---

- 1). Miniussi, C. L. y Mennucci, L. A. - Rev. de la Fac. de Ciencias Químicas (Univ. Nac. de La Plata). T. XXXIV, 67 (1964).
- 2). Mennucci, L. A. - Anales Asoc. Quím. Argentina, 41, 11 (1953).
- 3). Dean, J. A. - "Flame Photometry"; p. 236. McGraw-Hill Book Comp., Inc. New York (1960).
- 4). Dean, J. A. - "Flame Photometry", p. 236. McGraw-Hill Book Comp., Inc. New York (1960).
- 5). Dean, J. A. - "Flame Photometry", p. 51. McGraw-Hill Book Comp., Inc. New York (1960).
- 6). Stavinoha, W. B. and Nash, J. B. - Anal. Chem., 32, 1695 (1960).

**SIMPOSIO RILEM SOBRE PRACTICAS CORRIENTES  
DE CONTROL DE CALIDAD DEL HORMIGON EN LOS  
PAISES DE LATINOAMERICA  
  
INFORME ARGENTINO**

**Ing. Alberto S. C. Fava**

**Serie II, nº 182**

---

## TEMARIO GENERAL

---

- a) En general, en obras privadas de pequeña y mediana importancia, como es el caso de las estructuras de edificios, no se realiza control de calidad del hormigón con que las mismas se ejecutan.
- b) En cambio puede decirse que en obras privadas importantes y también en las obras públicas: hidráulicas, pavimentos, puentes, etc. dicho control se realiza con mayor o menor rigor de acuerdo a la importancia y nivel de desarrollo técnico del ente fiscalizador oficial que interviene y tiene a su cargo la ejecución y control de la estructura.
- c) También se controla la calidad del hormigón producido por empresas privadas en plantas centrales, quienes lo entregan al pie de obra, con calidad certificada o no, de acuerdo al pedido recibido, en camiones agitadores o mezcladores que lo transportan desde el lugar de elaboración al de colocación en la estructura. Sólo en los últimos años se han instalado algunas plantas de hormigón elaborado, en las grandes ciudades.

---

## CONTROL DE MATERIALES

---

- P-1) Supervisión de la producción de agregados. Verificación en obra de los agregados. Modificaciones en las dosificaciones como resultado de variaciones en los agregados.
- R-1) a) En las zonas menos desarrolladas del país es frecuente el empleo, en obras de pequeña o mediana importancia, de la mezcla de agregados fino y grueso, tal como naturalmente se encuentran proporcionados en los lechos de los ríos y arroyos de donde son extraídos. En este caso no se realiza clasificación alguna, ni aún la pri-

maria para separar la arena del agregado grueso. Tampoco se controlan ni la granulometría ni otras características de estos materiales.

En la zona del litoral del país, a lo largo del río Paraná y sus zonas de influencia, se emplean agregados finos silíceos extraídos de dicho río. El módulo de finura del material empleado en las zonas vecinas a la capital del país (Buenos Aires) es del orden de 1,50 a 1,90 (ver publicación nº 1 del CITAC, Guillermo N. Burgoa, Agregados disponibles y modalidades de trabajo para el hormigón en la ciudad de Buenos Aires, 1961). El módulo de finura del material crece a medida que el lugar de extracción está situado más hacia el norte, aguas arriba, como en las ciudades de San Nicolás, Rosario, etc. El agregado fino se emplea tal como es extraído, sin realizar clasificación alguna, cosa que es bastante común también para el resto del país.

En zonas próximas a la capital y para obras de importancia, suele emplearse a veces arena silícea procedente de la R.O. del Uruguay, que es un material bien graduado y de módulo de finura comprendido entre 2,30 y 2,90 o algo mayor, o una mezcla, en proporciones adecuadas, de esta arena con otra extraída del río Paraná.

En algunos casos también se han empleado en la Prov. de Buenos Aires y en otras provincias, arenas sílico-feldespáticas gruesas extraídas de los ríos del sur de la Prov. de Córdoba. Dichas arenas, de módulos de finura del orden de 2,50 y mayor, han sido empleadas también para mejorar la granulometría de las arenas finas extraídas del río Paraná. En otros casos la granulometría de estas últimas ha sido mejorada mediante mezcla con arenas de trituración de granulometría adecuada (rocas graníticas y cuarcíticas principalmente).

Las arenas artificiales obtenidas por la trituración de rocas de los tipos indicados en el párrafo anterior, son producidas en distintas canteras del país y principalmente en el sur de la Prov. de Buenos

Aires, Córdoba y otras provincias. Dichos materiales se expenden clasificados por tamaños, de acuerdo a las necesidades, y son empleados para corregir las granulometrías de las arenas finas naturales.

En toda la zona de la costa Atlántica se emplean arenas sílico-calcáreas extraídas de las playas y constituidas por una mezcla de material silíceo con restos de valvas marinas trituradas. Tratándose de materiales relativamente finos, de módulos de finura del orden 1,50 a 1,80 es bastante frecuente, en obras de importancia, que se las emplee mezcladas con arenas de trituración de granulometría adecuada para corregir la falta de partículas de tamaños mayores.

En cuanto a los agregados gruesos, se emplea tanto canto rodado como piedra partida obtenida principalmente de la trituración de granito, cuarcita, arenisca, gneiss, calcáreos, etc. El material se expende clasificado por tamaños. Por ejemplo 5 a 25 mm; 5 a 38 mm; 5 a 50 mm y 25 a 50 mm.

En obras hidráulicas de gran volumen la planta de clasificación generalmente se encuentra situada en las proximidades de la obra, donde la clasificación se realiza de acuerdo a las necesidades de la estructura.

- b) En obras de pequeña o mediana importancia es poco frecuente la verificación, en obra, de las características de los agregados. En cambio es frecuente que dicha verificación sea realizada en los laboratorios centrales o en los laboratorios de obra de las grandes reparticiones nacionales o provinciales que ejecutan las obras viales o las obras hidráulicas. Generalmente se controla la granulometría, contenido de impurezas orgánicas, contenido de limo y arcilla, humedad superficial, etc.
- c) En obras de importancia, al realizar la medición de los materiales en obra, se introducen las correcciones correspondientes en las cantidades de agua y de agregados que se miden, con el objeto de tener en cuenta la absorción o la humedad superficial de éstos en el momento

de su medición. En igual forma se procede si se observan modificaciones significativas en la granulometría especialmente del agregado fino. Podrá formarse una idea de lo dicho anteriormente revisando el contenido de la publicación del LEMIT preparada por Alberto S. C. Fava y José F. Colina, Ejercicios y Problemas vinculados con la determinación de las proporciones del hormigón y sus transformaciones, 1961.

- d) En cuanto a especificaciones y métodos de ensayo de los agregados, han sido normalizados por el Instituto Argentino de Racionalización de Materiales (IRAM) y son similares a las contenidas en el "Proyecto de Reglamento Argentino de Estructuras de Hormigón". CINEH 1964 (R.A.E.H.1964), ver págs. 27 a 37, 73 a 81.

Las grandes reparticiones nacionales y provinciales muchas veces han elaborado sus propias especificaciones como en el caso de la Provincia de Buenos Aires donde por intermedio del LEMIT se han introducido, por primera vez en el país (1960) cláusulas para tratar de evitar que en las obras que se ejecutan dentro de la jurisdicción de esa provincia, se produzca la reacción álcali-agregados.

P-2) Control de calidad de los aditivos - Métodos de prueba

- R-2) Los aditivos principalmente empleados son: a) El cloruro de calcio como acelerador de resistencia, b) Los agentes incorporadores de aire, c) Los plastificantes y d) Los retardadores.

a) Cloruro de calcio

Cuando se lo emplea en escamas se controla su granulometría, el contenido de cloruro de calcio anhidro y de algunas impurezas. Ver especificación y condiciones de empleo en el R.A.E.H. 1964, págs. 41 a 43.

Generalmente se establece una dosis máxima del 2 % del peso del cemento con tendencia a emplear dosis menores del orden de 1 % o poco mayor. Se establecen los casos de prohibición de empleo o de uso contrain-

dicado. Se emplea desde hace 25 ó más años.

b) Incorporadores de aire

Para determinar su aptitud se emplea la norma IRAM 1 592 o el método similar descrito en el R.A.E.H. 1964, págs. 37 a 41, que incluye también las condiciones de empleo. El empleo de estos aditivos data del año 1951 en que se colocaron los primeros 50 000 m<sup>3</sup> de hormigón con aire incorporado en la construcción de la Planta de depuración de aguas en Punta Lara (Prov. de Buenos Aires) y Acueducto Subterráneo Punta Lara - La Plata. Los estudios correspondientes fueron realizados por el LEMIT (ver publicación n° 41 del LEMIT, Alberto C. S. Fava, Teoría y Práctica de la incorporación intencional de aire al hormigón de cemento Portland (1961) y Guillermo N. Burgoa, Práctica de la Incorporación Intencional de Aire al Hormigón de Cemento Portland, Revista "Construcciones" (Buenos Aires), octubre de 1955.

c) Plastificantes - Retardadores

Sólo recientemente han sido estudiados y se ha iniciado su empleo en obra. La determinación de aptitud se realiza de acuerdo a la norma ASTM-C-494 o a lo dispuesto en el R.A.E.H. - 1964, pág. 44 a 48, donde también se incluyen las condiciones de empleo. El LEMIT ha terminado recientemente un estudio completo sobre estos materiales, que próximamente será dado a publicidad.

---

CONTROL DEL HORMIGON FRESCO

---

P-1) Criterios de muestreo. Aspectos principales sujetos a control

R-1) a) Los criterios de muestreo empleados son los que se describen en la norma IRAM 1 541 o en el R.A.E.H. - 1964, págs. 197 y 198. En ellas figura el procedimiento a seguir en el caso de toma de muestras del hormigón conte-

nido en la hormigonera y también el procedimiento para tomar la muestra en el lugar de descarga, después que ésta se ha realizado.

- b) Los aspectos principales del hormigón fresco sometidos a control en obra son: consistencia y trabajabilidad, peso de la unidad de volumen, por ciento de aire incorporado, y determinación de las proporciones de los materiales que constituyen el hormigón fresco. Este último ensayo, aunque no es de empleo muy frecuente, ha sido realizado en algunos casos en que por algún motivo especial ha sido necesario controlar de cerca las proporciones del hormigón fresco. Se ha seguido el procedimiento descrito por Hummel en su Prontuario del Hormigón (Librería del Colegio, Bs. As. Traducción de la 11a. edición alemana, 1950).

Además de los aspectos señalados, para apreciar la uniformidad del mezclado el R.A.E.H. 1964, en pág. 121 y 124, ha establecido el Método 26 del U.S. Bureau of Reclamation descrito en la edición de 1965 del Concrete Manual de la citada organización.

P-2) Control de la consistencia. Método de prueba. Estimación de la trabajabilidad.

- R-2) a) Años atrás, como medio para apreciar la consistencia del hormigón se empleó la mesa de caída libre, (o de Graff), que permite medir el ensanchamiento que sufre una masa de hormigón sometida a un determinado número de caídas, de acuerdo al procedimiento descrito en la correspondiente norma DIN. El método figura incluido en el Código de Edificación de la Ciudad de Buenos Aires, desde aproximadamente el año 1932. Sin embargo la mayor simplicidad de su empleo en obra ha hecho que hoy el procedimiento más difundido sea el descrito en el ensayo de asentamiento realizado con el tronco de cono descrito en la norma IRAM 1 536 o ASTM-C-153 que se transcribe en el R.A.E.H. - 1964, págs. 198 a 200.

En los últimos años se ha estudiado el ensayo de penetración descrito en la norma ASTM-C-360 (ver R.A.E.H. - 1964, págs. 200 a 202) habiéndose realizado

las primeras experiencias e iniciado su empleo en obra, en el año 1960. Ver publicación nº 84 del LEMIT, Alberto S. C. Fava y José F. Colina, Contribución al conocimiento de un nuevo ensayo para determinar la consistencia del hormigón en obra. 1961.

- b) En los laboratorios, como medio para apreciar la trabajabilidad del hormigón se ha empleado el dispositivo de Powers.

En obra, sólo se aprecia la mayor o menor trabajabilidad de la mezcla en forma aproximada, mediante el ensayo de asentamiento. Se reconoce sin embargo que en esa forma sólo se obtiene una apreciación incompleta de aquella característica.

- P-3) Atención a características del hormigón como resultado del empleo de aditivos. Sangrado. Segregación. Aire incluido, etc.

- R-3) Dado que el empleo de aditivos modifica las características de las mezclas, resulta necesario disponer de los correspondientes métodos de ensayo para apreciar las variaciones de aquéllas en el hormigón fresco. Algunas de las características que se controlan y los correspondientes métodos de ensayo que se emplean corrientemente en los laboratorios centrales o en obra son los siguientes:

- a) Peso de la unidad de volumen del hormigón fresco.  
IRAM 1 562.
- b) Consistencia (ver P-2).
- c) Exudación (segregación de agua). IRAM 1 604 o ASTM-C232.
- d) Por ciento de aire incorporado. IRAM 1 602 (Método Washington, a presión), IRAM 1 562 (Método gravimétrico), ASTM-C-173 (Método volumétrico). Ver también Publicación nº 41 del LEMIT.

- P-4) Fabricación de especímenes de prueba para diversos ensayos de control. Métodos, forma y dimensiones.

- a) Compresión. Aunque en tiempos pasados se han empleado las probetas cúbicas de 20 cm de arista preconizadas por las normas alemanas, en la actualidad las probetas de uso más difundido en la Argentina son las de forma cilíndrica de 15 cm de diámetro por 30 cm de altura. El moldeo se realiza de acuerdo al procedimiento descrito en las normas ASTM-C-192; ASTM-C-51; IRAM 1 534 ó IRAM 1 524 (ver R.A.E.H.-1964, págs. 202 a 215). Ensayo de acuerdo a IRAM 1 546 ó ASTM-C-59.
- b) Tracción. Ensayo por compresión diametral de una probeta cilíndrica normal de 15 cm de diámetro por 30 de altura (Método brasileña). Ver R.A.E.H.-1964, pág. 218 a 222.
- c) Flexión. Probetas prismáticas de 15 x 15 x 50 cm (un ensayo) o de 15 x 15 x 90 cm (dos ensayos). Cargas en los tercios de la luz libre, que es de 45 cm, o cargas en el centro de la luz. Moldeo de acuerdo a las normas IRAM 1 524 o 1 534 según se trate de probetas de obra o de laboratorio, respectivamente. Ensayo de acuerdo a IRAM 1 547 ó ASTM-C-78 o ASTM-C293.

Los ensayos de flexión son generalmente empleados en vinculación con trabajos de control de hormigón para pavimentos.

- d) Módulo de elasticidad estático y relación de Poisson. Probeta cilíndrica normal de 15 cm de diámetro por 30 cm de altura moldeada de acuerdo a lo indicado en a). Ensayo de acuerdo a ASTM-C-469 (ensayos de laboratorio).
- e) Adherencia entre acero y hormigón. Probeta cúbica de aproximadamente 20 cm de arista (barra colocada en posición vertical) y probetas prismáticas de 20 x 20 x 40 cm (2 barras colocadas en posición horizontal, una superior y otra inferior). Moldeo y ensayo de acuerdo a IRAM 1 596 o ASTM-C-234.
- f) Cambios volumétricos. (variación lineal). Ensayo de laboratorio. Probetas prismáticas de 7,5 x 10 x 40 cm. Moldeo y ensayo de acuerdo a ASTM-C-157.

g) Creep del hormigón sometido a esfuerzo de compresión.  
El IMAE (Facultad de Ciencias Matemáticas-Rosario) ha realizado experiencias de laboratorio sobre probetas prismáticas de 7 x 7 x 30 cm y dispositivo de carga hidráulica, individual para cada probeta, de accionamiento manual, de acuerdo al modelo ideado por el profesor Rüsck (Munich) modificado por el laboratorio de l'Institute Technique du Batiment et des Travaux Publics (Paris). El LEMIT dispone de algunos equipos similares y, próximamente, iniciará experiencias sobre el particular.

P-5) Supervisión de los procedimientos de transporte, colocación y consolidación del hormigón.

R-5) Los procedimientos establecidos al respecto se encuentran descriptos en el "Código de Edificación de la Ciudad de Buenos Aires". Ver también R.A.E.H.-1964:transporte: págs. 126 y 127, colocación: págs. 137 a 146, consolidación: págs. 146 a 148.

---

#### CONTROL DEL HORMIGON ENDURECIDO

---

P-1) Control de curado. Métodos y reglamentaciones

R-1) Para la protección y curado del hormigón de obra existen disposiciones que figuran en el R.A.E.H.-1964, págs. 148 a 153. Curado por humedecimiento y también mediante Membranas impermeables. Este último procedimiento ha sido empleado en algunas oportunidades, pero no en la forma extensiva como se emplea el procedimiento de humedecimiento con agua.

Con el objeto de controlar si se han cumplido los requisitos establecidos sobre protección y curado del hormigón, suele exigirse el moldeo de un cierto número de probetas para realizar ensayos de compresión. Las probetas destinadas a la realización de estos ensayos se con-

servan en forma tan idéntica como sea posible a las que se encuentra sometido el hormigón en la estructura, a quien representan. En caso de disponerse de un equipo adecuado, en lugar de los ensayos convencionales realizados sobre probetas, se prevé el empleo de ensayos no destructivos de auscultación dinámica (ultrasonidos por ejemplo). Ver R.A.E.H.-1964, págs. 110 y 111.

P-2) Control de la resistencia mecánica estática. Compresión. Tracción. Flexión. Control estadístico de resultados. Variaciones usuales.

R-2) a) Para la generalidad de las estructuras donde se realiza control de resistencia y uniformidad del hormigón, se emplea como se indicó en P-4) a) del punto B, el ensayo de compresión realizados sobre probetas cilíndricas normales (edades corrientes de ensayo, cuando se emplea cemento normal, 7 y 28 días). La recepción se realiza casi sin excepción con probetas ensayadas a la edad de 18 días.

En el caso de pavimentos el control del hormigón de obra, durante la ejecución, se realiza mediante probetas cilíndricas moldeadas, y en mucho menor proporción mediante probetas prismáticas ensayadas a flexión. En cambio la recepción se realiza casi siempre en base a resultados de ensayo de testigos cilíndricos extraídos del pavimento mediante sondas rotativas de aproximadamente 15 cm de diámetro, ensayados a compresión. Las razones por las que se prefiere la realización del ensayo de compresión sobre testigos, no son exclusivamente de índole técnica ya que desde este punto de vista se preferiría el ensayo a flexión, sino que están vinculadas a problemas que tienen que ver con la autenticidad de la muestra sobre la que debe realizarse el ensayo.

b) El control estadístico de los resultados se realiza desde época reciente, de acuerdo al procedimiento descrito en el R.A.E.H.-1964. Ver resistencias mecánicas del hormigón (págs. 91 a 94); Control de resistencia del hormigón de obra (págs. 106 a 110); Cálculo de la

resistencia característica (págs. 11 y 112); Comparación de los resultados de los ensayos de control del hormigón de obra con los requisitos establecidos en las especificaciones.

Con el objeto de apreciar los resultados que pueden obtenerse mediante el empleo del método gráfico propuesto por el Prof. Rüsck y otros autores, frente a los que se obtienen analíticamente, ha empezado a aplicarse aquel método.

- c) En cuanto a las variaciones usuales de los resultados de los ensayos de resistencia, se han obtenido los siguientes coeficientes de variación:
- 1) Medición de materiales en peso y control cuidadoso de producción.  $v = 11$  a  $16 \%$ . En condiciones menos estrictas se ha llegado hasta  $21 \%$ .
  - 2) Cemento en peso, Aridos en volumen, con mediciones cuidadosas y corrección por esponjamiento de la arena por efecto de la humedad superficial.  $v = 17$  a  $23 \%$ .
  - 3) Cemento en peso. Aridos en volumen. Mediciones poco precisas, control pobre o inexistente. y mayor de  $27 \%$ .

P-3) Control de otras características. Resistencias mecánicas dinámicas. Comportamiento bajo esfuerzos alternados. Impermeabilidad. Resistencia a la fisuración. Resistencia a los ataques químicos. Protección del acero de la armadura. Problemas por empleo de agregados reactivos con los álcalis del cemento.

- R-3) A) En casos de incumplimientos de las especificaciones y reglamentaciones vigentes, y en casos de peritajes, se han determinado también:
- a) Contenido de cemento por metro cúbico de hormigón endurecido. Para ello se ha empleado el método de Florentin modificado, mediante el cual se determina la cantidad de sílice y óxido de calcio de la

pasta, solubles en ácido clorhídrico de densidad determinada. Si se conoce la composición de los materiales componentes del hormigón, especialmente del cemento, y el peso de la unidad de volumen del hormigón, puede determinarse la cantidad de cemento por metro cúbico de aquél con un error comprendido entre 5 y 10 %.

- b) Contenido unitario de agua de mezclado del hormigón, determinado mediante una muestra de hormigón endurecido. Se lo ha determinado empleando el método del Prof. Blackman (Journal of the American Concrete Institute, marzo de 1954). Los errores propios del método son del orden del 8 % o menores. Recientemente Del Campo, en España, ha introducido algunas modificaciones (Revista de Obras Públicas, Madrid, febrero de 1963 y Journal of the A.C.I., febrero de 1964, pág. 255) al método mencionado, que han permitido reducir el error del método a una cifra del orden de 2 % o menor. El método modificado aún no ha sido ensayado.
- c) Contenido de aire (vacíos) de una muestra de hormigón endurecido. Se ha empleado el método puesto a punto por Fava. Mediante el mismo el porcentaje de vacíos (en volumen) se determina como diferencia entre las absorciones (% en volumen) bajo vacío, y normal (24 horas) de la misma muestra de hormigón. Los errores del método son del orden del 7 % o menores.
- B) Mediante métodos dinámicos (sónico) en laboratorio se ha determinado el módulo de elasticidad del hormigón, de acuerdo al método descrito en las normas B.S. 1881 y ASTM-C-215. Por lo menos un laboratorio del país (CITAC-INTI) dispone de un equipo ultrasónico para apreciar la calidad del hormigón tanto en laboratorio como en obra. Otro laboratorio (LEMIT) ha adquirido un equipo similar.
- C) No se tiene conocimiento de que se hayan realizado experiencias sobre el comportamiento del hormigón bajo el efecto de cargas alternadas.

D) Sólo en unos pocos casos aislados se han realizado ensayos de permeabilidad, sin que la técnica del país se haya perfeccionado en este aspecto.

E) Resistencia a los ataques químicos.  
En caso de existir la posibilidad de ataques al hormigón por acción de los sulfatos contenidos en suelos y aguas en contacto con la estructura en diversas obras públicas de importancia se ha dispuesto la ejecución de las estructuras con hormigones preparados con aquellos cementos cuyo contenido de aluminato tricálcico fuese menor, dentro de los disponibles (ver José F. Colina y Marcelo Wainsztein, Experiencias realizadas en el LEMIT sobre el comportamiento de cementos nacionales expuestos a la acción de los sulfatos. Revista Centro de Ingenieros Provincia de Buenos Aires, La Plata, mayo-junio 1963, pág. 121). Asimismo se ha especificado incorporación intencional de aire para reducir la absorción de agua del hormigón y, en casos de verse ataques severos, además de las precauciones anteriores se han ejecutado recubrimientos bituminosos aplicados en caliente, como seguridad complementaria (Planta de depuración de aguas en Punta Lara y Acueducto subterráneo Punta Lara - La Plata).

En el caso de agresiones severas de sulfatos y de ácidos se han empleado con carácter experimental recubrimientos protectores a base de resinas epoxy. El comportamiento observado ha sido satisfactorio (Piletas de coagulación de la Planta antes mencionada).

Sobre el tema de los ataques químicos al hormigón ver Celestino L. Ruiz y Guillermo N. Burgoa, Corrosión del hormigón. Su origen, mecanismo y prevención. Revista "Construcciones" (Buenos Aires), agosto 1953, y también R.A.E.H. 1964, págs. 171 a 173.

F) Protección del acero de la armadura.  
Por deficiencias de carácter constructivo e inobservancia del recubrimiento mínimo especificado se han constatado algunos ataques serios a las armaduras en vigas de luces relativamente grandes (techos de las piletas de decantación de la Planta de depuración de aguas en

Punta Lara) expuestas a la acción de un medio húmedo. En aquellas zonas en que se dio cumplimiento al recubrimiento mínimo especificado, en la misma obra, no se han observado ataques a las armaduras.

Sobre recubrimientos mínimos especificados ver R.A.E.H. - 1964, págs. 181 a 183.

En un edificio de 14 pisos construido en Belgrano (Prov. de Buenos Aires) se constató la corrosión e inutilización de las tuberías de acero incluídas en las losas radiantes construídas como sistema de calefacción, por la acción perjudicial de dosis excesivas e incontroladas de cloruro de calcio adicionadas al mortero con que se premoldearon pequeños dados colocados debajo de dichas tuberías, con el objeto de sostenerlas en la posición adecuada durante el hormigonado. Dichos dados quedaron también incluídos en el hormigón de las losas radiantes.

G) Agregados reactivos

La reacción álcalis-agregados ha sido constatada en por lo menos una obra próxima a la ciudad de La Plata. Se trata del pavimento de 4 trochas y 10 km de longitud, que vincula a dicha ciudad con la zona balnearia de Punta Lara. Dicho pavimento se construyó en los años 1949-1950. Dentro del año de la construcción se observó el cierre de las juntas de dilatación (expansión del pavimento) dislocación y rotura del hormigón en la zona de juntas y el encimamiento de las losas contiguas. Asimismo muchas losas presentaban el agrietamiento característico en forma de mapa. Algunos depósitos pastosos encontrados en cavidades del interior de las losas fueron analizados, constatándose que la riqueza de  $K_2O$ ,  $Na_2O$  y  $SiO_2$  de los mismos era superior a la del hormigón próximo que no presentaba signos de alteración.

Los síntomas observados, de acuerdo a los ensayos realizados no podían atribuirse a sulfatos contenidos en el suelo en contacto con la estructura, a presencia de sustancias expansivas en el cemento, ni a

efectos de congelación y deshielo. Además por lo menos una de las marcas de cemento empleadas tenía un contenido de álcalis expresado en óxido de sodio, superior al 1,0 %, y el examen petrográfico del árido fino extraído de la misma fuente de provisión que el empleado en el pavimento, puso de manifiesto un contenido de calcedonia del orden del 4,0 % (ver descripción de las experiencias en la Publicación n° 35 del LEMIT, Fava, Manuele, Colina y Cortelezzi, Estudios y experiencias realizadas en el LEMIT sobre la reacción que se produce en el cemento y los agregados, en el hormigón de cemento Portland, La Plata, 1961).

Desde la fecha en que se estudió el fenómeno producido (1959), en los pliegos de condiciones de la Dirección de Vialidad de la Provincia de Buenos Aires y de otras reparticiones públicas de la misma provincia, figura una especificación complementaria, basada en la correspondiente de la ASTM, tendiente a evitar la repetición de la reacción en las nuevas obras a ejecutarse. Dicha especificación fue incluida en el R.A. E.H. - 1964, págs. 31, 35 y 36. Para aquellos casos de estructuras que puedan estar sometidas o puedan ponerse en contacto con un medio húmedo y se constate que los agregados que van a emplearse son potencialmente reactivos, se establece que el máximo contenido de álcalis (expresado en óxido de sodio) del cemento debe ser menor del 0,6 %.

- P-4) Verificación del hormigón de la estructura. Métodos de prueba. Criterios de interpretación de resultados.
- R-4) a) Desde hace más de 30 años es corriente que en obras de pavimentación y en las grandes obras hidráulicas se extraigan testigos del hormigón de la estructura, para ensayos de control, mediante sondas rotativas que emplean municiones de acero como abrasivo, o mediante sondas con coronas de diamantes. La extracción se realiza de acuerdo a lo establecido en la norma IRAM 1 551 o ASTM-C-42.
- b) En el caso de pavimentos, los testigos extraídos se

emplean para determinar la resistencia a compresión, densidad, absorción de agua, y espesor del pavimento. En las obras hidráulicas además de las tres primeras características mencionadas suele determinarse el módulo de elasticidad. En el caso de otras estructuras, en casos de peritajes y cuando las mismas lo permiten, se han realizado extracciones y ensayos similares.

- c) Como método auxiliar para apreciar las resistencias mecánicas (compresión) también se ha empleado el esclerómetro o martillo de Schmidt. Su empleo ha quedado limitado a los casos en que interesaba apreciar la resistencia relativa del hormigón de distintas partes de una estructura, pero no como criterio para obtener resistencias en valor absoluto ni como criterio de recepción. Es bien conocido el hecho de que si el mismo instrumento es empleado con hormigones de distinta composición y características, distinta textura y tipo de superficie, moldeado con moldes de madera o metálicos, preparados con distintos agregados, o ensayos realizados sobre superficies húmedas o secas, se obtendrán resultados distintos y muy variables. Es conocido el hecho de que para un mismo valor de la resistencia de acuerdo a la indicación del esclerómetro, los ensayos de las probetas convencionales han arrojado resultados que variaron entre un determinado valor y muy aproximadamente el doble del mismo. La dispersión se reduce sustancialmente en cambio, si el dispositivo se calibra para la mezcla y conjunto de condiciones uniformes de empleo. Al respecto el R.A. E.H. - 1964, en pág. 113, establece claramente que al efecto de la recepción del hormigón de la estructura se entenderá por resistencia del mismo a la de su masa y no a la de una capa superficial de aquél, con lo que se pretende eliminar a dicho elemento como medio de reemplazar al ensayo corriente realizado sobre probetas. En cambio puede ser útil, si se conocen las limitaciones de su empleo, para apreciar resistencias relativas o para una estimación simple y rápida durante la construcción de la estructura, de una propiedad tan importante como es la resistencia.

Por lo menos un laboratorio del país (Instituto del Cemento Portland Argentino) dispone de un esclerómetro de grandes dimensiones, que ha empleado para apreciar la resistencia del hormigón de pavimentos.

- d) En el país, por lo menos en un laboratorio (CITAC-IN-TI) se dispone de un equipo ultrasónico para apreciar la calidad del hormigón de la estructura. Otro laboratorio (LEMIT) recientemente ha adquirido un equipo similar.
- e) En cuanto a los criterios de interpretación de resultados, el R.A.E.H. - 1964, págs. 106, 107 y 112 a 115, establece los criterios para juzgar la calidad del hormigón de obra y la forma en que deben realizarse los ensayos para decidir respecto a la recepción o rechazo del hormigón y/o de la estructura.

**EUCALYPTUS: SUS PROPIEDADES Y APLICACION COMO  
AGENTE RECURTIENTE DE CUEROS PARA CAPELLADA**

**II PARTE: SULFITACION DEL EXTRACTO**

**Dr. Alberto Angelinetti**

---

## INTRODUCCION

---

En un trabajo previo (1) realizado por consejo de un experto de la ONVDI (2), se estudió el comportamiento del Extracto de Eucalyptus (variedad Sideroxylon) como agente recurrente de cueros curtidos con sales de cromo.

En esta oportunidad, y prosiguiendo dicha línea de estudios, se busca conocer la forma en que actúa dicho extracto luego de sulfitado a diferentes grados, y la posible interacción del mismo con diferentes nutrientes y sistemas de secado.

Para ello, se han elegido aceites de diferente naturaleza, y de uso corriente en nuestra industria, suministrados por una firma comercial. Estos nutrientes se han aplicado a dos concentraciones.

Asimismo, se han empleado para el secado de los cueros los dos métodos de mayor uso en la industria curtidora moderna.

Además, dado que el citado estudio (1) confirmó la importancia de la concentración del agente recurrente se estimó conveniente examinar nuevamente la influencia de la misma a dos niveles.

---

## DETALLES EXPERIMENTALES

---

### Factores en estudio y sus niveles

#### AB - Agente Recurtiente

- (i) Extracto de eucalyptus sin sulfitar (EE)
- a, Extracto de quebracho sulfitado (E.Q.S.)

b, Extracto de eucalyptus sulfitado 3 % (EES3)  
ab, Extracto de eucalyptus sulfitado 9 % (EES9)

C - Concentración del Agente Recurtiente

(i) 3 %  
c, 10 %

D - Agente nutriente

(i) Aceite de patas sulfatado  
d, Aceite de pescado sulfatado

E - Concentración del agente nutriente

(i) 3 %  
e, 6 %

F - Secado

(i) "Pasting"  
f, Vacío

Diseño factorial:  $2^6$

Muestras de cueros: 64

Contraste de definición: ABCDEF

Generadores de interacciones confundidas con bloques: ABCD,  
ABEF, ACE

Grados de libertad: 31

---

TRATAMIENTO ESTADISTICO

---

A fin de poder realizar el estudio de los factores mencionados, se utilizó un diseño factorial  $2^6$ .

El diseño factorial (3, 4, 5) se distingue del diseño

clásico de un factor a la vez, en que permite estudiar la influencia de varios factores a distintos niveles, y estimar el efecto y alcance de posibles interacciones.

---

#### DESARROLLO DEL TRABAJO

---

Se cortaron dos chapas de cuero vacuno curtido al cromo (4,4 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  base seca) en ocho bloques de ocho trozos rectangulares cada uno.

Luego de lavados y neutralizados a pH 6,0 con formiato de sodio (0,75 %) y bicarbonato de sodio (0,8 %), se recurtieron de acuerdo a lo indicado para el factor AB (agente recurtiente) y C (concentración del recurtiente).

A continuación fueron nutridos según factores D y E ofreciendo a los cueros en ambos casos igual temperatura (60°C).

Una vez escurridos, los cueros se secaron mediante sistema "pasting" y "vacuum". Luego fueron acondicionados (a 30 % de humedad) para su palizonado, y a continuación secados y parcialmente corregidos con papel esmeril de grano 320.

Posteriormente, se procedió al acabado de los mismos empleando la formulación resínica usada en el estudio previo (1).

---

#### ENSAYOS APLICADOS

---

##### Firmeza de la flor (Break)

Fue valorada visualmente por comparación con una escala estandar (6) de numeración 0 a 10, donde los valores más elevados representan muy buena firmeza de flor.

Se efectuó sobre los cueros antes y luego de terminados.

### Espesor y Area

Se efectuaron mediciones en cada muestra antes y luego de recurtidos (en 8 puntos diferentes). El porcentaje de incremento de espesor sobre el cuero cromo en azul está dado por:

$$\frac{(Efr - Eic)}{Eic} \times 100$$

Eic = espesor inicial del cuero cromo en azul

Efr = espesor final del cuero recurtido y secado

De igual forma se calculó el porcentaje de variación de área con respecto al cuero cromo en azul.

### Rigidez

Propiedad difícil de definir en el cuero, recibe diferentes denominaciones (temple, resiliencia, plenitud, etc.). Se aprecia subjetivamente de acuerdo a la mayor o menor resistencia al doblado.

Los cueros se clasificaron en cinco grupos, y la escala arbitraria adoptada fue 0, 1, 2, 3, 4, donde el valor 4 corresponde a los cueros más rígidos.

### Resistencia de la flor a la rotura y del cuero al estallido

Se efectuó sobre los cueros antes y luego de terminados, utilizándose un equipo Satra Lastometer (7). Se determinaron la extensibilidad (mm) y la carga (kg) al instante de la rotura de flor y del estallido del cuero.

### Ensayo por tracción

Se realizó sobre los cueros terminados, utilizándose un dinamómetro horizontal Amsler (8) determinándose la carga (kg) y la elongación (%).

### Resistencia al desgarramiento

Este ensayo se realizó luego de ser terminados los cueros mediante un dinamómetro horizontal Amsler (9).

### Brillo

Fue apreciado mediante un equipo para medir brillo de superficies pintadas (Photovolt Glosmeter, unidad 660 A).

### Resistencia al frote húmedo y seco

Se usó el equipo Satra (10) y los cueros se examinaron luego de 8, 16, 32, 64, 128, 256, 512 y 1 024 revoluciones, asignándoles estos valores cuando se verificó daño en la película de acabado.

### Penetración del recurtiente

Fue evaluada mediante técnica micrográfica. Los valores indicados corresponden a la penetración porcentual relativa al espesor total de los cueros.

### División de las fibras

Evaluada también mediante técnica micrográfica, adoptando una escala arbitraria de 0 a 4, donde 4 corresponde a la mayor división de las fibras.

### Intensidad del color (Tono)

Fue evaluada subjetivamente luego de recurtidos y secados, y antes de ser esmerilados los cueros. Los cueros se clasificaron en 6 grupos, y la escala arbitraria adoptada fue 1, 2, 3, 4, 5 y 6 donde el valor 6 corresponde a los cueros más oscuros.

### Resistencia a la flexión

Verificada mediante un flexómetro Bally (11), registrándose el daño producido sobre el acabado al término de 1 000 flexiones, que se informó:

- 0: sin dañar o ligera formación de arrugas
- 1: arrugamiento severo
- 2: ligera rotura de la película
- 3: obvia rotura
- 4: severa rotura o rotura transversal
- 5: escamado del acabado

TABLA I

Valores promedio para firmeza de flor  
(antes de terminar)

AB - Ag. Recurtiente	F - Secado		Promedio
	(i) Pasting	f. Vacío	
(i) EE	5,1	7,6	6,3
a, EQS	5,5	5,9	5,7
b, EES 3 %	4,8	7,1	6,0
ab, EES 9 %	5,1	6,9	6,0
Promedio	5,1	6,9	6,0

TABLA II

Valores promedio para firmeza de flor  
(luego de terminar)

AB - Ag. Recurtiente	F - Secado		Promedio
	(i) Pasting	f. Vacío	
(i) EE	4,1	7,4	5,8
a, EQS	3,8	4,6	4,2
b, EES 3 %	4,9	7,0	6,0
ab, EES 9 %	4,9	6,2	5,6
Promedio	4,4	6,3	5,4

TABLA III

Valores promedio para rigidez

AB - Ag. Recurtiente		
(i)	EE	= 5,5
a,	EQS	= 1,9
b,	EES 5 %	= 5,1
ab,	EES 9 %	= 2,6
	Promedio	= 2,7

TABLA IV

Valores promedio para elongación a la rotura de flor (mm)

AB - Ag. Recurtiente	Antes de terminar	Luego de terminar	
(i)	EE	7,1	9,1
a,	EQS	8,6	10,3
b,	EES 5 %	7,1	9,1
ab,	EES 9 %	7,9	9,7
	Promedio	7,7	9,5

---

## RESULTADOS Y DISCUSION

---

### Firmeza de flor (Break)

#### a) Antes de terminar los cueros

En el ensayo de firmeza de flor se manifestó interacción entre el agente recurtiente y el tipo de secado utilizado (Tabla I).

El secado por vacío dio valores más altos de firmeza de flor que el sistema "pasting", excepto cuando se empleó E. Q.S. como agente recurtiente.

Asimismo, los valores más bajos de firmeza de flor se obtuvieron al emplear E.Q.S., en aquellos cueros secados por vacío.

De los valores obtenidos puede evidenciarse una tendencia de la sulfitación a bajar la firmeza de flor de los cueros secados por vacío.

#### b) Luego de terminar los cueros

Al igual que antes de ser terminados los cueros, se manifestó interacción entre el agente recurtiente y el tipo de secado (Tabla II).

Se refirman las conclusiones obtenidas para los cueros antes de terminar.

### Variación de espesor

Los cueros que sufrieron la menor disminución de espesor fueron los recurtidos con EE, seguidos por aquellos recurtidos con EES3 y EES9.

### Variación del área

El menor rendimiento en superficie se operó para los cueros recurtidos con EE, lo cual podría relacionarse con los resultados obtenidos para la variación de espesor.

## Rigidez

Los cueros recurtidos con EE evidenciaron poseer mayor rigidez, seguidos por aquellos recurtidos con EES3, EES9 y EQS. Esto pone de manifiesto la incidencia favorable de la sulfitación del extracto recurtiente en el toque del cuero (Tabla III).

Por otra parte, el secado por vacío proporcionó cueros con mayor rigidez, en promedio, que el secado "pasting" (3,1 y 2,4 respectivamente).

## Elongación a la rotura de flor

### a) Antes de terminar los cueros

Los valores más altos de elongación a la rotura de flor se lograron para los cueros recurtidos con EQS (Tabla IV).

El EES 9 se comportó en mejor forma que el EES 3 y el EE, poniendo una vez más de manifiesto la ventaja lograda al sulfitar el EE.

### b) Luego de terminar los cueros

Se obtuvo la misma ordenación de valores alcanzada antes de terminar los cueros, si bien los valores promedios fueron considerablemente más altos. (Tabla IV). Esto podría deberse a dos causas, que, o bien interactuarían, o actuarían independientemente entre sí: la acción de los componentes de la película de acabado y/o la acción del planchado.

Por otra parte, los cueros secados por vacío dieron en promedio valores más altos para la elongación en la rotura de flor que los secados por pasting (10,0 y 9,0 mm, respectivamente).

## Carga a la rotura de flor (kg)

Al igual que para la elongación a la rotura, se obtuvo para los cueros antes y luego de terminados, la misma ordenación de valores para la carga a la rotura de flor.

En efecto, el EQS brindó los cueros con valores más altos para dicho ensayo (Tabla V).

TABLA V

Valores promedios para carga a la rotura de flor (kg)

AB - Ag. nutriente	Antes de terminar	Luego de terminar
(i) EE	18	27
a, EQS	27	41
b, EES 3 %	17	31
ab, EES 9 %	22	36
Promedio	12	34

TABLA VI

Valores promedio para la resistencia a la tracción (kg/cm<sup>2</sup>)

D - Ag. Recurtiente	F - Secado		Promedio
	(i) Pasting	f. Vacío	
(i) Ac. patas	257	313	285
d, Ac. pescado	265	243	254
Promedio	261	278	270

TABLA VII

Valores promedio para la elongación a la rotura (%)  
(Ensayo por tracción)

AB - Ag. Recurtiente		C - Concentración del Recurtiente		Promedio
		(i) 3 %	c, 10 %	
(i)	EE	54,1	49,1	51,6
a,	EQS	56,5	47,8	52,1
b,	EES 3 %	53,2	54,2	53,7
ab,	EES 9 %	57,6	47,6	52,6
	Promedio	55,4	49,7	52,5

TABLA VIII

Valores promedio para brillo

AB - Ag. Recurtiente		E - Concentración nutriente		Promedio
		(i) 3 %	e, 6 %	
(i)	EE	19,4	24,1	21,8
a,	EQS	29,0	25,6	27,3
b,	EES 3 %	24,8	28,2	26,5
ab,	EES 9 %	25,4	25,2	25,3
	Promedio	24,6	25,8	25,2

### Ensayo por Tracción

#### a) Carga a la Rotura (kg/cm<sup>2</sup>)

Hubo una interesante interacción entre los factores naturaleza del nutriente y secado.

Los cueros nutridos con aceite de pata dieron en promedio, valores significativamente más altos de resistencia a la tracción que los nutridos con aceite de pescado, en el caso en que los mismos fueron secados por vacío. (Tabla VI).

Asimismo, los cueros recurtidos al más bajo nivel de concentración de recurtiente (3 %) exhibieron los valores más altos para el ensayo por tracción.

#### b) Elongación a la Rotura (%)

Acorde con los datos obtenidos para la resistencia a la rotura se puso de manifiesto que los cueros recurtidos con un 3 % de extracto muestran valores significativamente más altos en promedio, que aquellos a los que se les ofreció un 10 % de recurtiente (55 y 49 % respectivamente).

Asimismo se manifestó una interesante interacción entre el recurtiente y la concentración del mismo; efectivamente, se observó que la elongación disminuye significativamente al aumentar la concentración únicamente cuando se empleó EQS y EES 9 %. (Tabla VII).

### Resistencia al desgarramiento (kg)

Se verificó que al elevarse la concentración del agente recurtiente, disminuye la resistencia al desgarramiento. Estos datos confirman la información obtenida al respecto en el trabajo anterior (1).

Por otra parte, se comprobó que un aumento en la concentración del nutriente proporciona valores más altos de resistencia al desgarramiento.

### Brillo

Se verificó para esta propiedad una interacción entre el factor AB, Agente Recurtiente, y la concentración del nutriente (Tabla VIII).

Se puso en evidencia un aumento del brillo al incrementar la concentración del agente nutriente sólo en los cueros recurtidos con EE; a su vez, se obtuvieron valores más altos para dicho ensayo en los cueros recurtidos con EQS respecto a los recurtidos con EE y EES 3, en el caso de emplear 3 % de agente nutriente.

Asimismo, los cueros recurtidos con EQS, EES3 y EES9 confirieron mayor brillo a los cueros terminados.

Otra interesante interacción surgió entre el agente nutriente y la concentración del mismo (Tabla IX). Se manifestó un incremento del brillo en los cueros nutridos con aceite de pescado, con respecto a los nutridos con aceite de patas, cuando se empleó el más bajo nivel de nutriente (3 %). Esto confirma los valores obtenidos en el trabajo previo (1).

Por otra parte, el secado por sistema pasting brindó cueros de mayor brillo que el secado por vacío.

#### Resistencia al frote húmedo y seco

No fueron halladas diferencias significativas para estos ensayos, entre los valores obtenidos para los cueros tratados con los factores AB, C, D, E y F, y sus diferentes niveles.

#### Resistencia a la flexión de la película de acabado

El agente recurtiente interactuó con el agente nutriente (Tabla X).

En efecto, el aceite de pescado incidió negativamente en la resistencia a la flexión sólo en los cueros recurtidos con EQS.

Asimismo, se puso en evidencia el mejor comportamiento de los cueros recurtidos con EQS frente a este ensayo.

El factor C, concentración del recurtiente, interactuó con el factor F, secado (Tabla XI). El daño experimentado por los cueros fue mayor en el caso de aquellos secados por vacío, lo cual se manifestó al emplearse el nivel más alto de concentración de recurtiente (10 %).

TABLA IX

Valores promedio para brillo

D - Ag. nutriente	E - Concentración nutriente		Promedio
	(i) 3 %	e, 6 %	
(i) aceite de patas	22,6	26,2	24,4
d, aceite de pescado	26,6	25,4	26,0
Promedio	24,6	25,8	25,2

TABLA X

Resistencia a la flexión

AB - Ag. Recurtiente	D - Concentración del nutriente		Promedio
	(i) 3 %	d, 6 %	
(i) EE	3,1	3,1	3,1
a, EQS	2,1	1,2	1,6
b, EES 3 %	2,4	3,2	2,8
ab, EES 9 %	2,6	2,9	2,8
Promedio	2,6	2,6	2,6

TABLA XI

Resistencia a la flexión

C - Conc. Recurtiente	F - Secado		Promedio
	(i) Pasting	f. Vacío	
(i) 3 %	2,5	2,6	2,6
c, 10 %	2,0	3,2	2,6
Promedio	2,2	2,9	2,6

TABLA XII

Penetración del recurtiente (%), lado flor

AB - Ag. Recurtiente		
(i) EE	=	17,9
a, EQS	=	26,5
b, EES 3 %	=	22,9
ab, EES 9 %	=	23,8
Promedio	=	22,8

TABLA XIII

Penetración del recurtiente (%), lado flor

AB - Ag. Recurtiente	D - Ag. Nutriente		Promedio
	(i) ac patas	d, ac pescado	
(i) EE	16,7	19,1	17,9
a, EQS	28,2	24,8	26,5
b, EES 3 %	24,1	21,7	22,9
ab, EES 9 %	24,7	22,8	23,8
Promedio	23,4	22,1	22,8

TABLA XIV

Penetración del recurtiente (%), lado flor

Concentración del Recurtiente	E - Concentración del nutriente		Promedio
	(i) 3 %	e, 6 %	
(i) 3 %	17,4	17,6	17,5
c, 10 %	26,3	29,8	28,0
Promedio	21,8	23,7	22,8

TABLA XV

Penetración del agente recurtiente (%), lado carne

<u>AB - Ag. Recurtiente</u>	
(i), EE	= 43,8
a, EQS	= 37,7
b, EES 3 %	= 44,1
ab, EES 9 %	= 40,2
Promedio	= 41,4

TABLA XVI

División de las fibras

<u>D - Ag. nutriente</u>	<u>F - Secado</u>		<u>Promedio</u>
	<u>(i) Pasting</u>	<u>f. Vacío</u>	
(i) ac. patas	1,9	1,8	1,8
d, ac. pescado	1,4	2,7	2,0
Promedio	1,6	2,2	1,9

### Penetración del agente recurtiente (%)

#### a) Lado flor

El EQS mostró difundir más profundamente, seguido a continuación por el EES 9 y el EES 3 (Tabla XIII).

Por otra parte, y como era lógico esperar, la penetración al más alto nivel de concentración de recurtiente fue superior a la del nivel más bajo (28 y 18 % respectivamente).

El agente recurtiente interactuó con el agente nutriente (Tabla XIII).

En efecto, se verificó una menor penetración del recurtiente al nutrirse los cueros con aceite de pescado, excepto en los cueros recurtidos con EE, en los cuales fue el aceite de patas el que mejoró la penetración.

El factor C, concentración del recurtiente, interactuó con el factor E, concentración del nutriente (Tabla XIV). La penetración del recurtiente al más alto nivel de concentración se vio favorecida cuando se ofreció a los cueros un 6 % de agente nutriente.

#### b) Lado carne

Se pudo verificar una mayor penetración del EES 3 y el EE, seguidos por el EES9 (Tabla XV).

Evidentemente, de los datos obtenidos surge que la penetración del lado carne se ve disminuída por la sulfitación del extracto, lo que ocurre a la inversa del lado flor.

Por otra parte, el nivel más alto de concentración de recurtiente penetró un 45 % mientras que el nivel inferior lo hizo en un 38 %.

Los datos para penetración total (lado flor + lado carne) pueden ser deducidos sumando los valores parciales obtenidos.

### División de las fibras

El agente nutriente interactuó con el secado (Tabla XVI).

TABLA XVII

---

AB - Ag. Recurtiente

---

(i)	EE	=	4,8
a,	EQS	=	1,4
b,	EES 3 %	=	4,9
ab,	EES 9 %	=	4,1
	Promedio	=	4,1

---

Se manifiesta una mayor división en las fibras de los cueros nutridos con aceite de pescado al secarse los mismos por vacío.

Intensidad del color

Los cueros de tono más claro se obtuvieron luego de recurtirse con EQS, seguidos por los recurtidos con EE, EES 3 % y EES 9 % en ese orden (Tabla XVII). Se pone en evidencia que la sulfitación del extracto de eucalyptus incrementa la tonalidad oscura de los cueros.

Por otra parte, se obtuvieron tonalidades más oscuras en los cueros nutridos al más alto nivel (6 %).

---

EL EFECTO DE LOS PRINCIPALES FACTORES EN ESTUDIO SOBRE LAS PROPIEDADES DEL CUERO TERMINADO

---

Agente recurtiente

El agente recurtiente ha ejercido un rol preponderante en la mayoría de las propiedades examinadas.

El recurtimiento de los cueros con extracto de quebracho sulfitado ha tenido varios efectos importantes: mejoró notablemente la elongación a la rotura de flor y la carga a la rotura de la misma.

Asimismo, disminuyó la rigidez de los cueros, mejoró la resistencia a la tracción y la resistencia al desgarramiento. También brindó valores superiores para la resistencia a la flexión de la película de acabado, y aumentó los valores de brillo.

Se demuestra entonces, una vez más, las bondades de la aplicación de este recurtiente para cueros de capellada.

El extracto de eucalyptus brindó a los cueros una muy buena firmeza de flor. En lo que respecta a los demás ensayos aplicados, debió relegar posiciones frente a los otros recurtientes empleados. No obstante, los valores obtenidos para este recurtiente son bajo todo punto de vista adecuados para el uso a que este tipo de cuero se destina.

La sulfitación del extracto de eucalyptus ha sido altamente beneficiosa, especialmente al nivel superior (9 %). Los valores obtenidos para los ensayos de los cueros recurtidos con EES9 han seguido muy de cerca a los logrados para el EQS.

Finalmente, cabe señalar que el factor agente recurtiente ha interactuado en diversas oportunidades con el factor secado, y en ciertos ensayos, con los restantes factores en estudio, lo cual confirma que la elección de un determinado tipo de recurtiente no es siempre fácil, y puede ser guiada por los resultados obtenidos dentro de las condiciones experimentales de este trabajo.

#### Concentración del agente recurtiente

De acuerdo a los resultados obtenidos para las diferentes propiedades examinadas, se ha constatado que un aumento en la concentración del recurtiente incide negativamente en algunas propiedades importantes.

En efecto, al incrementar la proporción del recurtiente se verifica un marcado descenso de las resistencias a la tracción y al desgarramiento.

Asimismo, la elongación a la rotura del cuero se ha visto sensiblemente disminuída al utilizar el nivel más alto de recurtiente.

Finalmente cabe destacar que este factor interactuó en forma interesante con el factor agente recurtiente (Tabla XVII).

#### Agente nutriente

El factor agente nutriente ha interactuado con los factores concentración del nutriente y secado (Tablas XV, IX y XVI).

En promedio, el aceite de patas otorgó a los cueros valores superiores para el ensayo por tracción.

Por otra parte, los cueros tratados con aceite de pescado presentaron una mayor división de sus haces fibrosos, y evidenciaron poseer mayor brillo. Esto último confirma los datos obtenidos en el trabajo anterior (1).

#### Concentración del agente nutriente

Se puso de manifiesto que al aumentar la concentración del nutriente, se obtienen valores superiores para la resistencia al desgarramiento.

A su vez, debe señalarse que este factor interactuó con los factores agente nutriente y agente recurtiente (Tablas VIII, IX y X).

#### Secado

Este factor ha ejercido un rol sumamente importante sobre las características del cuero terminado.

El secado por vacío brindó cueros con valores más altos de firmeza de flor y de elongación a la rotura de flor; asimismo, incidió negativamente en la blandura de los cueros, proporcionando los cueros más rígidos.

Finalmente, dicho factor interactuó con los factores agente recurtiente, agente nutriente y concentración del recurtiente.

---

## CONCLUSIONES

---

Si efectuamos un balance de los factores analizados, debemos afirmar que todos ellos por sí solos o interactuando, juegan un rol importante en las propiedades del cuero terminado.

Ha quedado debidamente confirmada la factibilidad de utilizar el extracto de eucalyptus como agente recurtiente de cueros curtidos al cromo. Asimismo, puede asegurarse que para un mejor aprovechamiento de sus propiedades debe procederse a su sulfitación al emplearlo como recurtiente.

Por otra parte, el extracto de quebracho sulfitado ha mostrado una vez más sus muy buenas cualidades para el uso ante-dicho.

Se ha demostrado la conveniencia de emplear bajos niveles de concentración de recurtiente, lo cual dependerá lógicamente de la profundidad de esmerilado a ejecutarse sobre los cueros.

En lo que respecta al agente nutriente no se han encontrado diferencias muy marcadas entre las propiedades de los cueros nutridos con aceite de patas y pescado sulfatados.

En lo que hace a la concentración del agente nutriente, se han puesto en evidencia las ventajas de emplear niveles del 6 % en lugar del 3 % para la fabricación de cuero para capellada, flor corregida.

El secado a utilizarse dependerá de acuerdo a la información recogida en este trabajo, al tipo de cuero que se desee obtener.

Como acotación final, cabe señalar que los valores absolutos obtenidos en este estudio podrían variar para otro tipo de cuero, pero se espera que aquellos que estén interesados en los procesos de post-curtición encuentren en este trabajo una positiva orientación.

---

## BIBLIOGRAFIA

---

1. Giovambattista H. y Angelinetti A. - Trabajo inédito.
2. Nestvold M. - Informe presentado al INTI, Buenos Aires, 1966.
3. Fisher R. - Statistical Methods for Research Works, Works, Edinburgh, 1936.
4. Yates F. - The Design and Analysis of Factorial Experiments, England, 1958.
5. - Mitton R. G. y Morgan F. R. - Biometrika, 46, 251, 1959.
6. Landmann A. W. y Thomson R. - J. Soc. Leath. Tr. Chem. 47, 431, 1963.
7. Normas S.L.P. 9 (I.U.P./9). - Sociedad Británica de Químicos del Cuero, 1967.
8. Normas IRAM 8 511, 1955.
9. Normas S.L.P. - (I.U.P./8) Sociedad Británica de Químicos del Cuero, 1967.
10. Normas S.L.F. 5. - Sociedad Británica de Químicos del Cuero, 1967.
11. Norma S.L.P. 14 (I.U.P./20). Sociedad Británica de Químicos del Cuero, 1967.

Nota: El autor agradece el asesoramiento brindado por el Dr. A. Sofía y el Lic. V. Vera, la colaboración prestada por los Tcos. Qcos. J. Urrizmendi, L. Lasta y R. García, y a la Curtiembre Coplinco las facilidades brindadas para la utilización del secadero de vacío.

**DETERMINACION DE LA CINETICA DE  
DESCOMPOSICION TERMICA DE ALCOHOLES E HIDROCARBUROS  
MEDIANTE UN REACTOR PULSO**

**Lic. María Gloria González\***  
**Dr. León Lew\*\***  
**Dr. Roberto E. Cunningham**

\* Becaria del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas.

\*\* Departamento de Investigación y Desarrollo, Y.P.F., Florencio Varela.

---

## INTRODUCCION

---

La determinación experimental de parámetros cinéticos está basada en la aplicación de la ecuación de cambio del fenómeno en estudio.

La experiencia se realiza entonces en forma tal de obtener una información que introducida en la mencionada ecuación de cambio, permita calcular a partir de la misma el o los parámetros buscados.

Generalmente la información obtenida consiste en la ley de variación de la(s) variable(s) independiente(s), es decir, se conoce el campo de la(s) variable(s).

Hay dos maneras tradicionales de procesar esta información:

- 1) calcular el campo a partir de la ecuación de cambio para distintos valores de sus parámetros y compararlo con el experimental. Como para ello se ha integrado la ecuación de cambio, el método se conoce como de integración.
- 2) calcular derivadas primeras a partir del campo medido experimentalmente y compararlas con las que surgen de la ecuación de cambio para distintos valores de sus parámetros. Por tal razón, dichos métodos se conocen como de diferenciación.

Una manera simplificada de medir el campo es lograr que en la experiencia el cambio de la variable dependiente sea tan pequeño como para que se pueda aceptar que es diferencial. Por ello, el equipo en el cual se efectúa la experiencia se denomina diferencial por oposición a aquellos en que se mide el campo, llamados integrales.

Por otro lado, tradicionalmente se ha tratado de realizar la experiencia en condiciones que impliquen la mayor simplicidad en la resolución de la ecuación de cambio. Así por ejemplo, si se trata de determinar parámetros cinéticos de reacción se buscará de lograr régimen isotérmico y mezcla-

do ideal trabajando en un reactor simple y a condiciones iniciales constantes. Dicho de otra manera, es la solución de la ecuación de cambio la que condiciona el modo operativo experimental.

Recientemente, sin embargo, esta situación se ha invertido. En efecto, ha ocurrido que una técnica experimental muy simple ha condicionado el manejo de la ecuación de cambio que la representa.

Dicha técnica ha surgido como consecuencia del análisis de gases que, como es sabido, se ha difundido debido principalmente a su rapidez (13).

Se pensó entonces que la columna cromatográfica podía reemplazarse por un reactor. Se generó así lo que se denomina "reactor a pulso". Este reactor es muy simple desde el punto de vista operativo y permite obtener una gran cantidad de datos experimentales (14). Puede además trabajar bajo régimen isotérmico y eventualmente puede aceptarse el flujo ideal (pistón) pero en cambio implica una condición inicial (el pulso) que complica mucho el tratamiento de la ecuación de cambio.

Así pues, puede por ejemplo aceptarse que la condición inicial es una distribución Gaussiana de composición de reactivo inyectado y que la misma viaja sin deformarse (si hay flujo pistón) al mismo tiempo que el reactivo se consume. Esta situación hace que el método sea aplicable en forma simple a reacciones de primer orden.

---

#### SOLUCIONES TEORICAS

---

Gaziev y colaboradores (10) resuelven teóricamente la ecuación cinética para un pulso cuadrado y triangular sin dispersión, para distintos órdenes de reacción.

Para un pulso Gaussiano sin dispersión Blanton, Byers y Merrils (5) obtienen soluciones numéricas para cinéticas

no lineales. Concluyen que es posible extraer igual cantidad de información cinética de un reactor a pulso que de uno continuo de diseño convencional.

El desarrollo hecho por estos autores parte de la ecuación de cambio del reactivo, que para un sistema homogéneo isotérmico y bajo la hipótesis de flujo pistón con dispersión axial es:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \frac{U \partial C_A}{\partial z} = \mathcal{D} \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} - r_A \quad (\text{I})$$

con las condiciones de contorno

$$C_A = f(t) \quad z = 0 \quad t > 0 \quad (\text{II})$$

y condiciones iniciales

$$C_A = 0 \quad t = 0 \quad (\text{III})$$

donde  $C_A$  es la concentración del reactivo A, U la velocidad de circulación,  $\mathcal{D}$  el coeficiente de dispersión axial, t el tiempo, z la coordenada axial y  $r_A$  la velocidad de consumo de A por unidad de volumen.

Si el reactivo es introducido al reactor como un pulso Gaussiano, y considerando despreciable la dispersión sufrida dentro del reactor, se tiene que la condición inicial es:

$$C_A(0, t) = \exp \left\{ \left( - \frac{t^*}{A} \right)^2 \right\} \quad (\text{IV})$$

donde A es la desviación standard de la Gaussiana y  $t^*$  un tiempo adimensional donde:  $t^* = t U/L$ , siendo L la longitud

del reactor.

Conociendo la ecuación de la forma del pulso a la salida  $g(t)$ , es posible determinar el grado de conversión de A. La cantidad de sustancia inyectada está dada por:

$$N(0) = F \int_0^{\infty} C_A(0, t) dt = F \int_0^{\infty} f(t) dt \quad (V)$$

$$N(L) = F \int_0^{\infty} C_A(L, t) dt = F \int_0^{\infty} g(t) dt \quad (VI)$$

$$1 - X_A = N(L)/N(0) = \int_0^{\infty} g(t) dt / \int_0^{\infty} f(t) dt \quad (VII)$$

donde F es el caudal en  $\text{cm}^3/\text{seg}$  y  $f(t)$  la forma del pulso a la entrada.

En base a estas relaciones se obtienen resultados para reacciones catalíticas de orden cero, uno y dos para pulsos rectangulares y triangulares (10).

Hattori y Murakami (11) desarrollan un modelo matemático en el que la variable es el ancho del pulso. A caudal y tamaño de pulso constante, la conversión aumenta con el ancho del pulso.

---

## RESULTADOS EXPERIMENTALES

---

Blanton (5) aplica las soluciones numéricas a la reacción de deshidrogenación de etileno sobre alúmina y compara los coeficientes de velocidad de reacción obtenidos en un microreactor con los de reactor continuo. Schwab y Watson (17)

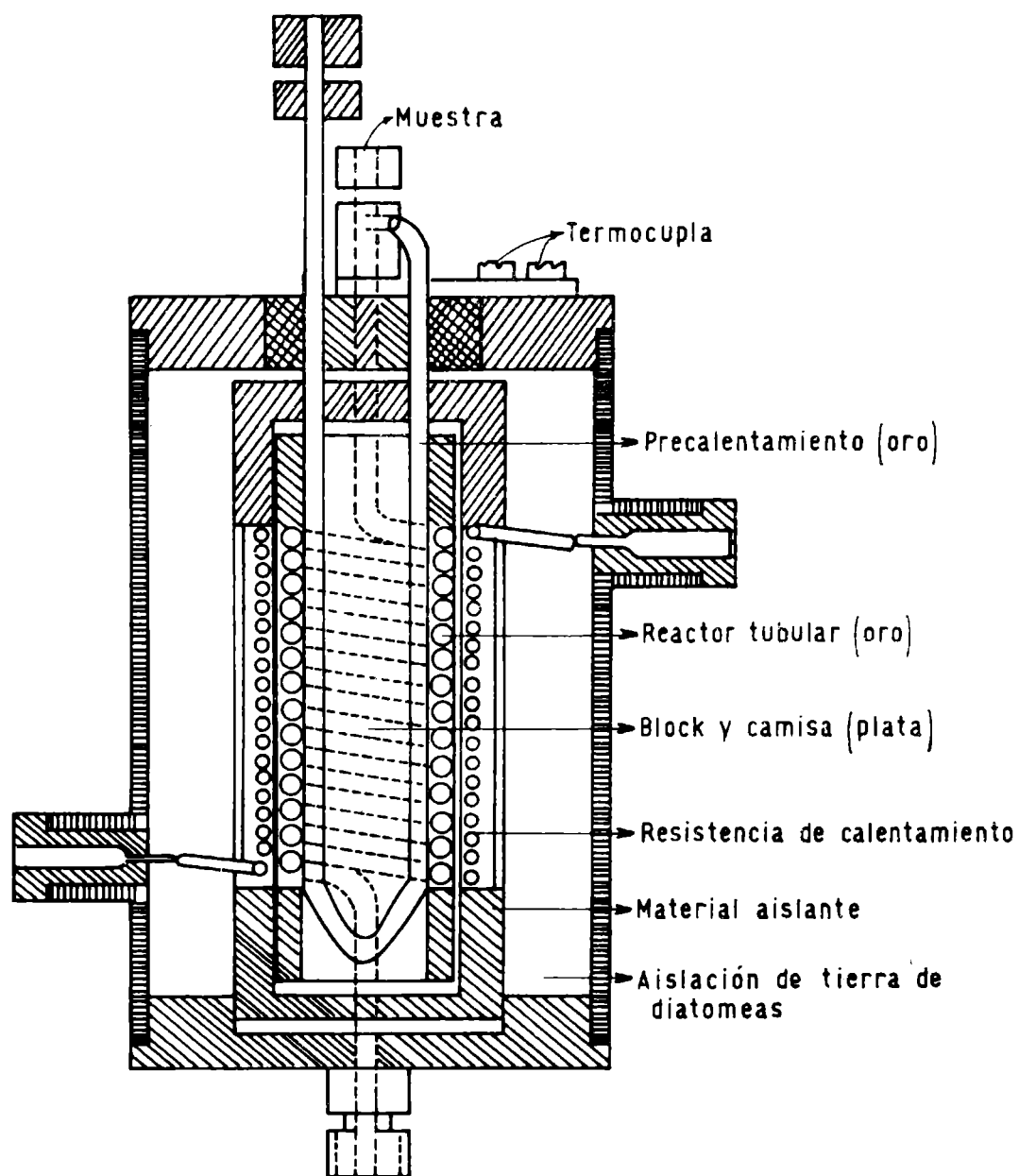
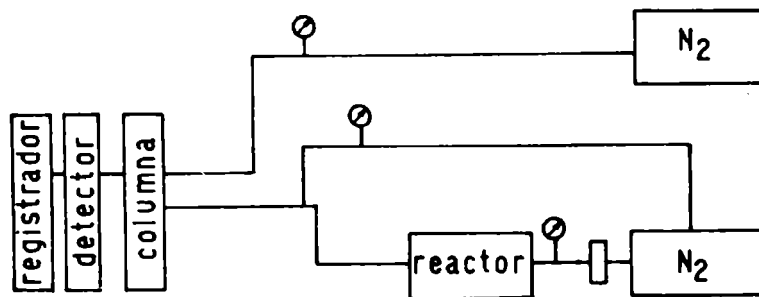
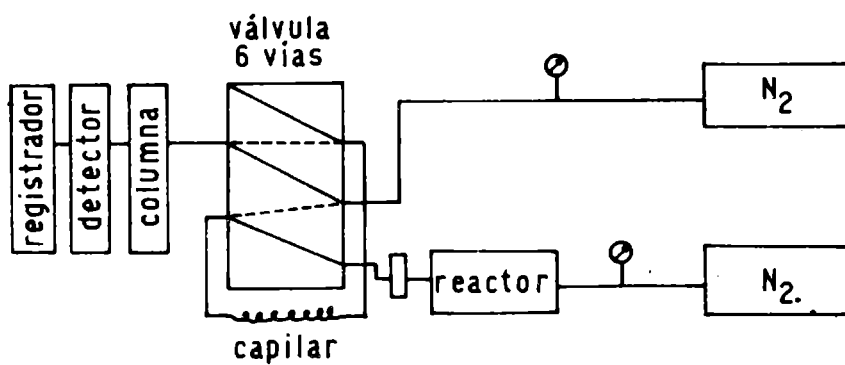


Fig. 1.- Esquema del microreactor de oro



Conexión en serie



Conexión en paralelo

Fig. 2.- Conexión del reactor al cromatógrafo

comparan los datos obtenidos en los dos tipos de reactores para una reacción de primer orden, la deshidrogenación de metanol sobre plata. Obtienen los mismos datos de orden de reacción y energía de activación en ambos sistemas.

La deshidratación catalítica de butanol secundario estudiada por Bett y Hall (6) en un reactor continuo y un microreactor, dan resultados muy dispares, a diferencia de las reacciones con cinética lineal, en los dos tipos de reactor. Los autores basándose en esto, hacen consideraciones sobre la cinética de reacción.

Galeski y Hightower (9) resumen el uso de reactores microcatalíticos en estudios cinéticos y mecanísticos con trazadores isotópicos y radioactivos. Estos autores concluyen que si bien los mismos no constituyen una panacea, la versatilidad y la simplicidad de la técnica los hacen una herramienta de gran utilidad para los estudios en catálisis.

Si bien la aplicación de estos reactores se vio ampliamente divulgada en el campo de las reacciones heterogéneas, también han sido empleados para el estudio de reacciones térmicas (7), tal como se verá en el presente trabajo. Scheer (7), tal como se verá en el presente trabajo. Scheer (17) investigó la descomposición térmica de 27 acetatos alifáticos en fase gaseosa, en un microreactor.

El cracking de hidrocarburos también fue estudiado haciendo uso de esta técnica (15).

---

## PARTE EXPERIMENTAL

---

### Equipo

La técnica utilizada es la pirólisis asociada a la cromatografía de gases. Se utilizó un microreactor de oro de 1 mm de diámetro interno y 1 m de longitud (figura 1) y cuya descripción realizaron Cramers y Keulemans (7). El diseño y material del mismo permite obtener isoterma.

La alimentación del reactor se realiza con una microjeringa Hamilton de 1 microlitro, usando nitrógeno o hidrógeno como gas portador. Esto permite observar la influencia del gas en la reacción.

El horno es calentado eléctricamente y la temperatura se mide con una termocupla de chromel-alumel.

El análisis de los productos de reacción se lleva a cabo en un cromatógrafo Carlo Erba Fractovap modelo G.V., el que se acopló en serie al reactor (fig. 2). La columna constituida por caño de cobre de 2 m de longitud y 1/8 de pulgada de diámetro interno rellena con polietilenglicol 400 sobre Chromosorb W (malla 80-100 de tamiz U.S.Tyler), fue utilizada para las reacciones con alcoholes. Para el análisis del n-decano la columna se relleno con Apiezon L al 2 % sobre Chromosorb S (malla 100-120).

El detector utilizado fue el de ionización a llama de hidrógeno.

### Reactivos

Los alcoholes utilizados son propanol normal, isopropanol y terbutanol, provistos por Varian Aerograph con pureza de standard cromatográfico. El n-decano presentaba pureza 99,6 %. Los gases, N<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>, son de pureza 99,998 %.

### Condiciones de trabajo

Las experiencias con los alcoholes se realizaron inyectando muestras de 0,05 microlitros al microreactor a temperaturas de 480 a 560°C; y caudales de 0,35 a 8,2 cm<sup>3</sup>/min. Para el n-decano las muestras inyectadas fueron de 0,1 microlitro y el rango de temperatura utilizado de 440 a 520°C con tiempos de residencia de 9 a 25 seg.

Las condiciones de trabajo se eligieron de modo de obtener un amplio rango de conversiones con las cuales determinar los parámetros cinéticos.

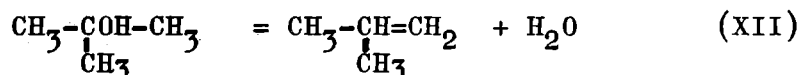
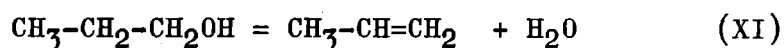
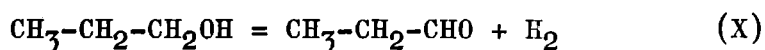
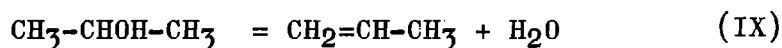
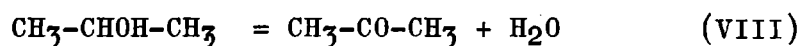
El análisis cromatográfico se realizó en las siguientes condiciones experimentales:

Temperatura del horno: 50-95°C

Caudal de gas portador: 25 cm<sup>3</sup>/min

### Reacciones estudiadas

Las reacciones estudiadas para los alcoholes, fueron:



Los productos formados en la pirólisis del propanol normal, isopropanol y terbutanol, entre 480 y 560°C, son propios de los procesos de deshidrogenación y deshidratación del reactivo, cumpliéndose la primera en mayor proporción.

A temperaturas mayores de 500°C aparecen vestigios de formaldehído, metano e hidrocarburos de bajo peso molecular, provenientes del cracking de los productos de reacción primarios. Estos datos son coincidentes con los obtenidos por F. Someno (16), quien determinó la descomposición térmica de alcoholes por espectrografía de absorción. Las concordancias cualitativas encontradas en los datos existentes en la bibliografía (1, 2, 3) permite utilizar los esquemas de reacción propuestos por la misma.

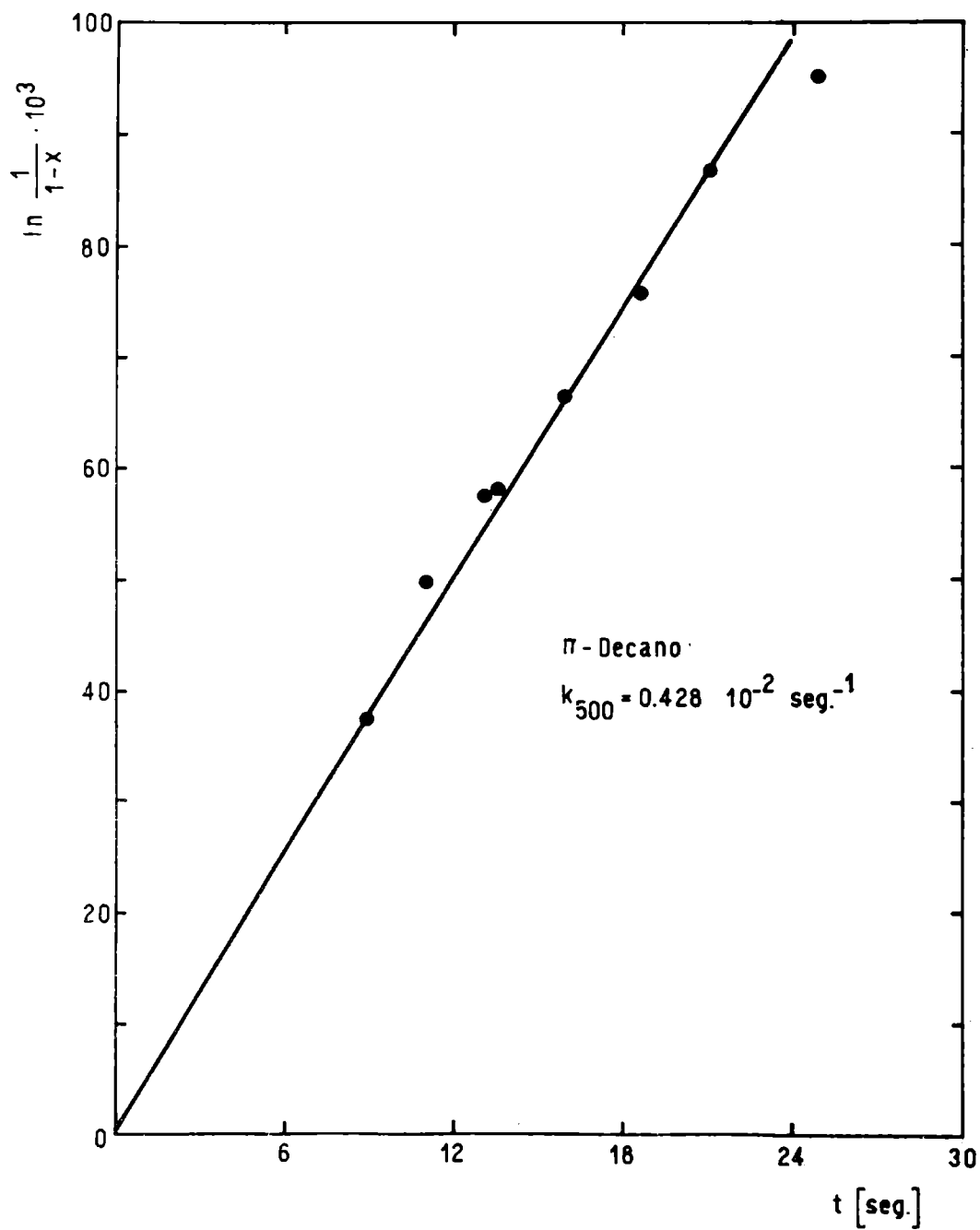


Fig. 3.- Determinación del orden de reacción a 500°C para el n - decano

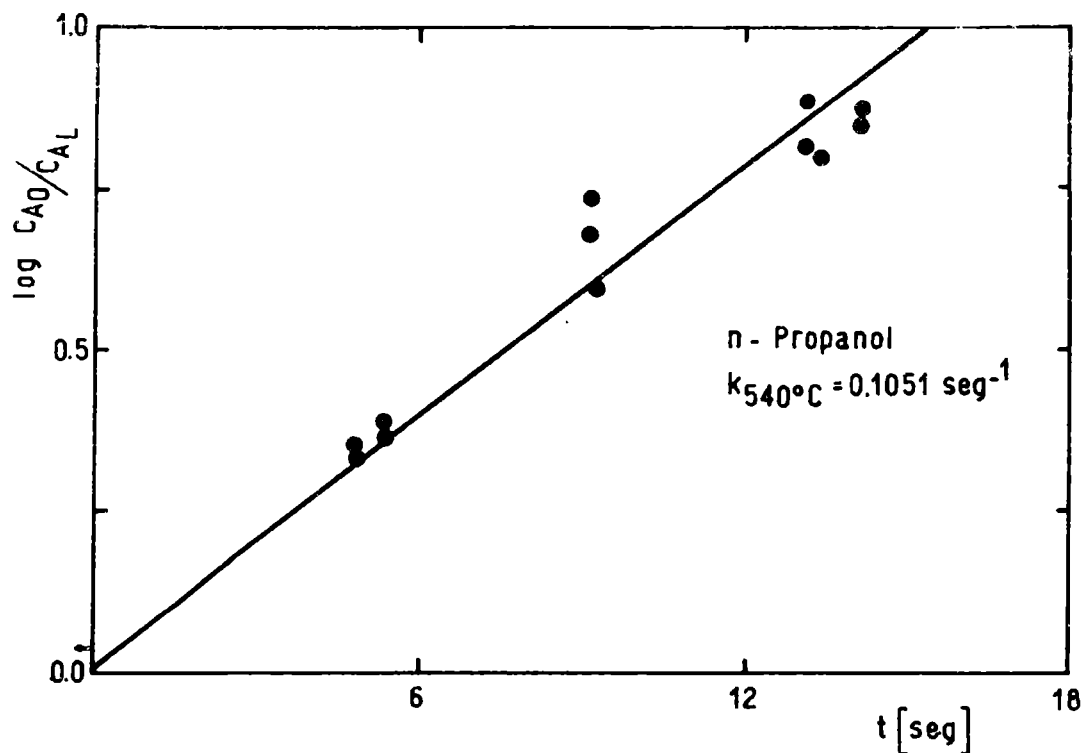


Fig. 4.- Determinación del orden de reacción a 540°C, de la pirólisis del n-propanol

El cracking térmico del n-decano, realizado a 500°C y con un tiempo de residencia de 9,5 seg, produce una distribución de productos de reacción, concordante en parte con la teoría de Rice y col. (21).

### Resultados

La identificación y análisis de los productos de reacción se hizo por comparación de los tiempos de retención de los mismos con los de sustancias patrones. El grado de conversión del reactivo se calcula en base al área de los picos del pirograma y el factor de respuesta de cada sustancia (8).

Las reacciones se comportan como de primer orden en el rango de caudales y temperaturas estudiadas, tal como se observa a 500 y 540°C para el n-decano y n-propanol respectivamente (figs. 3 y 4). En las condiciones experimentales

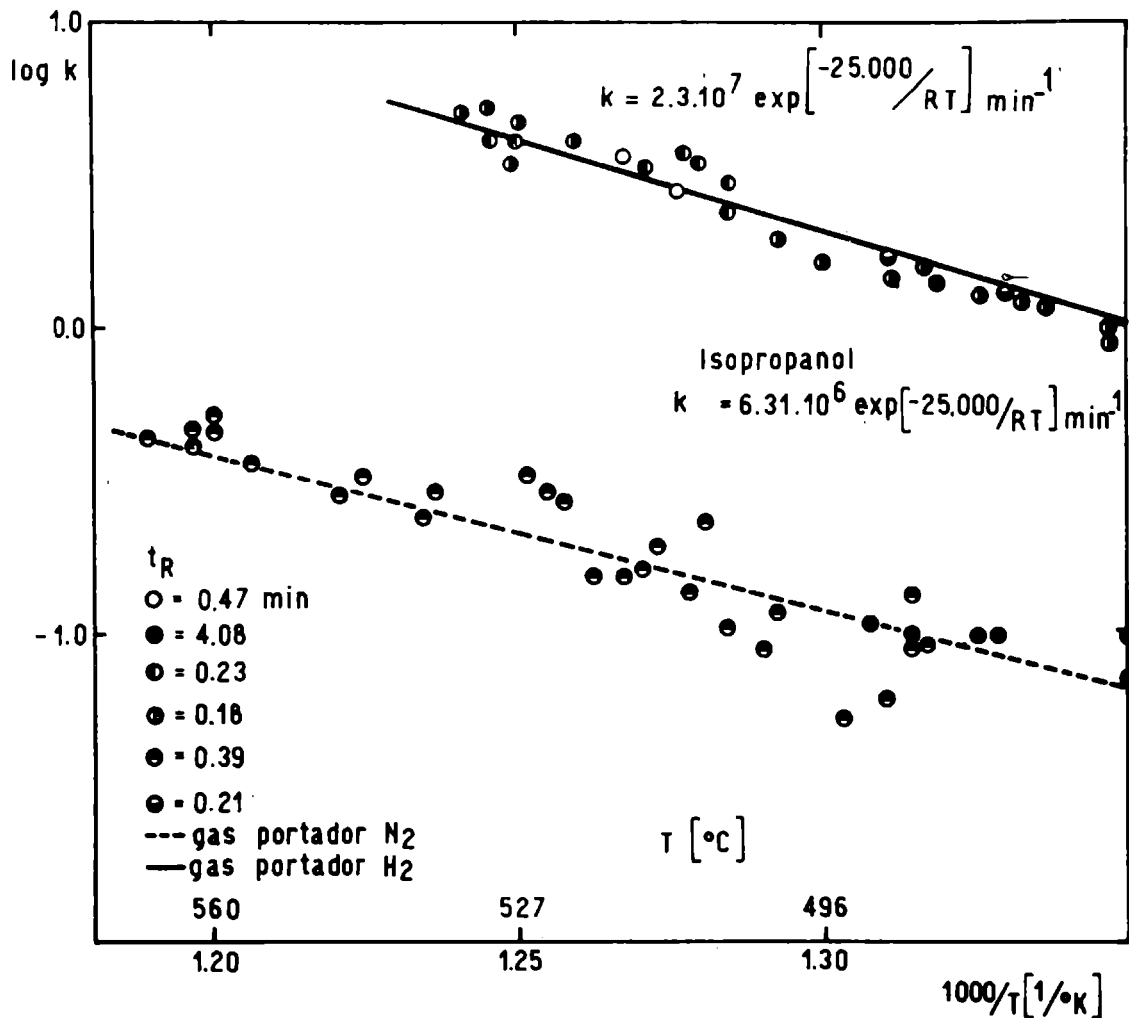


Fig. 5.- Gráfico de Arrhenius para el isopropanol

la reacción se puede considerar irreversible.

El coeficiente de velocidad de reacción  $k$ , considerando una cinética de primer orden, se obtuvo de la siguiente ecuación:

$$k \cdot t = \ln \frac{C_{A0}}{C_{AL}} = \ln \frac{1}{1 - X_A} \quad (\text{XIII})$$

donde  $X_A$  es la conversión de A.

Para la velocidad de desaparición de alcohol se obtuvieron los valores que se dan en la tabla I (pág. 118).



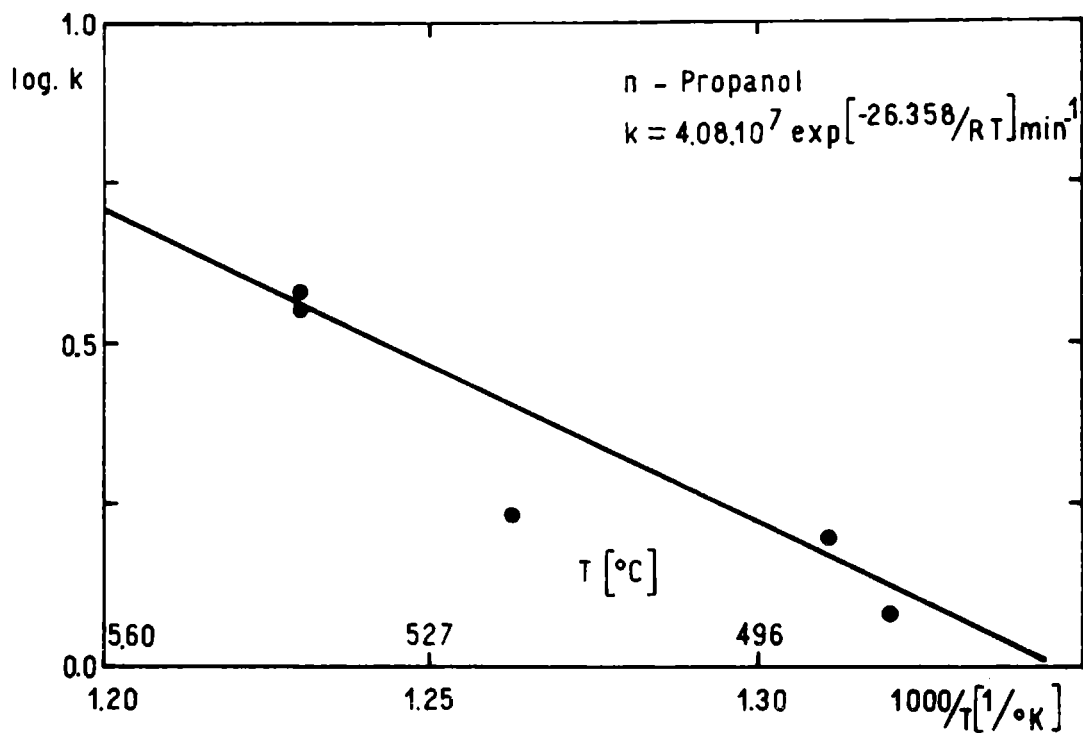


Fig. 7.- Energía de activación del cracking térmico del propanol normal

TABLA I

Reactivo	k (min <sup>-1</sup> )
Iso-propanol	$6,31 \cdot 10^6 \cdot \exp(-25\,000/RT)$
n-propanol	$4,08 \cdot 10^7 \cdot \exp(-26\,358/RT)$
ter-butanol	$1,5 \cdot 10^7 \cdot \exp(-30\,076/RT)$
n-decano	$1,17 \cdot 10^5 \cdot \exp(-26\,500/RT)$

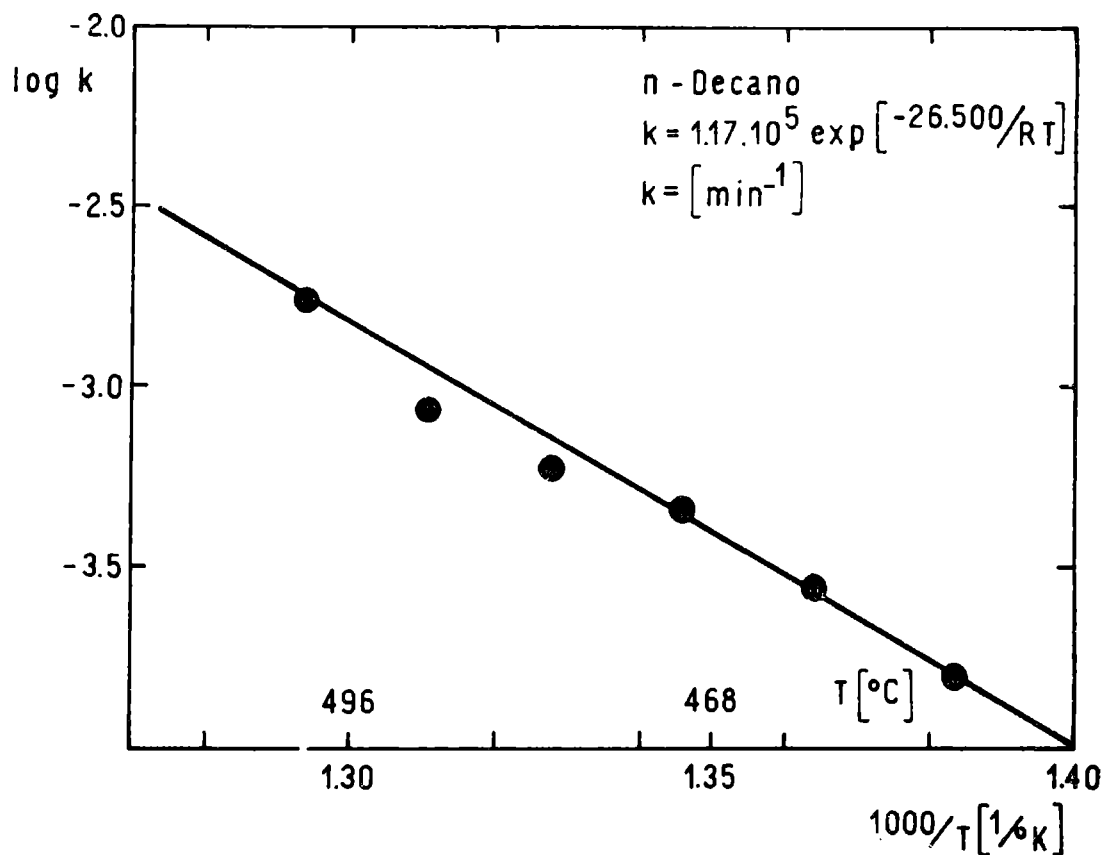


Fig. 8.- Determinación de la energía de activación de la pirólisis del n-decano

Los valores de energía de activación se obtuvieron graficando  $\log k$  vs.  $1/T$ , y haciendo el tratamiento de los datos por cuadrados mínimos (fig. 5, 6, 7, 8).

---

#### DISCUSION

---

La ausencia de productos de alto peso molecular (polímeros) se considera debida al tipo de reactor utilizado (continuo), que implica bajo tiempo de residencia, en tanto que los trabajos anteriores fueron realizados en sistema discontinuo.

El uso de hidrógeno como gas portador, en lugar de nitrógeno, altera el pirograma del terbutanol. No ocurre lo mismo con los alcoholes propílicos (primario y secundario) donde el gas portador no afecta la estequiometría de la reacción.

Las energías de activación son significativamente menores a las determinadas por Barnard y col. (1, 2, 3), lo que permitiría argumentar un proceso catalítico. Si bien hay evidencia bibliográfica (18) de la inercia del oro, el hecho puede atribuirse a la presencia de vacancias y defectos existentes en la superficie interna del reactor que actuarían como centros activos.

También puede responsabilizarse de la acción catalítica a pequeñas cantidades de oxígeno, presente como impureza en el gas portador, las que aumentarían la velocidad de reacción. Semenov (19) atribuye este efecto a la influencia de las trazas de oxígeno sobre la iniciación de la cadena de reacción en mecanismos de radicales libres, a los que pertenecen las reacciones estudiadas.

La utilización de hidrógeno como gas portador provocó un aumento de la velocidad de reacción del isopropano (fig. 5) respecto de los datos obtenidos con nitrógeno. Esto podría atribuirse a la movilidad de las moléculas de hidrógeno tal como ha sido comentado por Jungers (12) para reacciones en fase gaseosa.

---

## CONCLUSIONES

---

El uso de la técnica cromatográfica resulta por su versatilidad y rapidez, sumamente eficaz para determinaciones cinéticas y estudios de mecanismos catalíticos.

Esta técnica permite conocer la interacción entre los reactivos y la superficie "limpia" del catalizador, sobre todo cuando se hace uso de trazadores.

El tiempo empleado y el tamaño de la muestra a utili-

---

NOMENCLATURA

---

A	desviación standard de la cruva Gaussiana
$C_A$	concentración del reactivo A, $\text{gmol/cm}^3 \text{ seg}$
$\mathcal{D}$	coeficiente de difusión del gas, $\text{cm}^2/\text{seg}$
E	energía de activación
F	caudal, $\text{cm}^3/\text{min}$
k	coeficiente de velocidad de reacción
$N(0)$	cantidad de sustancia inyectada
$N(L)$	cantidad de sustancia a la salida del reactor
R	constante de los gases
$r_A$	velocidad de reacción por unidad de volumen, $\text{gmol/cm}^3 \text{ seg}$
T	temperatura, $^{\circ}\text{K}$
$t^*$	tiempo adimensional, $t^* = U.t/L$
U	velocidad lineal del gas, $\text{cm}/\text{seg}$
$X_A$	conversión de A
z	longitud del reactor, cm
$t_R$	tiempo de residencia
Subíndice S	
0	entrada del reactor

---

BIBLIOGRAFIA

---

1. Barnard, J. A. - Trans. Faraday Soc., 56, (1), 72-9, (1960).
2. Barnard, J. A. - Ibid, 55, (6), 947-51, (1959).
3. Barnard, J. A. y Hughes, H. W. D. - Ibid, 56, (1), 55-63, (1960).
4. Basset, D. W. y Habgood, H. W. - J. Phys. Chem., 64, 769, (1960).
5. Blanton, W. A., Byers, C. H. y Merrills, R. P. - Ind. Eng. Chem. Fundamentals, 7, (4), 611, (1968).
6. Bett, J. A. S. y Hall, W. K. - J. of Catalysis, 10, 123, (1968).
7. Cramers, C. A. y Keulemans, A. I. M. - J. Gas Chromatog., 5, 58, (1967).
8. Dietz, W. A. - J. Gas Chromatog., 5, 68, (1967).
9. Galeski, J. B. y Hightower, J. W. - Canadian Journal of Chem. Eng., 48, 151, (1970).
10. Gaziev, G. A., Filinovskii, V., Ju y Janovskii, M. I. - Kinetica i Kataliz, 4, 688-97, (1963).
11. Hattori, T. y Murakami, J. J. - J. of Catalysis, 10, 114, (1968).
12. Junger, J. C. y col. - Cinétique Chimique Appliquée, Cap. V, Technip, Paris 1958.
13. Kokes, R. G., Tobin, H. H. y Emmet, P. H. - J. Am. Chem., 77, 5 860, (1955).
14. Langer, S. H., Jurchack, J. J., y Patton, J. E. - Ind. Eng. Chem., 61, (4), 11-21, (1969).
15. Lew, L., Cramers, C. A. y Keulemans, A. I. M. - Presentado en las sesiones de la Asociación Química Argentina, Univ. de Córdoba, 27 abril 1967.

16. Someno, F. - Bull. Inst. Phys. Chem. Research (Tokio), 21, 277, (1942).
17. Scheer, J. C. - Tesis Univ. de Amsterdam, Amsterdam, Junio 1961.
18. Schwab, G. M. y Watson, A. M. J. - J. of Catalysis, 4, 570, (1965).
19. Semenov, N. N. - Some problems of chemical kinetics and reactivity, vol. I, Pergamon Press, 1958.
20. Tamai, J., Nishiyama y colab. - J. Chem. Soc. Japan (Ind. Chem. Soc.), 70, (7), 1 128, (1967).
21. Rice, F. O. - J. Am. Chem. Soc., 65, 590, (1933).

PROCEDIMIENTO PARA EL ENSAYO BIOLÓGICO  
DE PINTURAS AL AGUA TIPO EMULSION

Dr. Luis A. Borlando

Serie II, nº 185

---

## INTRODUCCION

---

El problema del enmohecimiento no está limitado desde luego a pinturas del tipo emulsión al latex únicamente. Si bien las películas de pintura no son en general un substrato adecuado para el crecimiento de microorganismos, en determinadas condiciones éstos pueden obtener de la misma la energía necesaria para su desarrollo.

Además, en la mayoría de los casos, tal desarrollo prospera en base a substratos nutrientes depositados encima del film de pintura en forma de polvo, restos orgánicos, agua condensada, etc., o también porque debajo de la película se dan condiciones muy favorables para el mismo en las innumerables cavidades del yeso o del revoque, que son oscuros y generalmente contienen nutrientes constituidos por restos de colas, papel, o simplemente polvo.

Es también evidente que la humedad de la pared es factor determinante del desarrollo de los mohos que pueden entonces esporular y llegar a atravesar la película de pintura.

En otros casos, el ataque prospera en base a plastificantes, espesantes o coloides protectores, de tal modo entonces que si bien el film contribuye poco o nada para la nutrición del microorganismo, los demás factores mencionados contribuyen para aumentar la gravedad y la frecuencia con que aparece el problema en las condiciones climáticas comunes en nuestro medio.

Los mohos responsables pertenecen a pocas especies y en ello coincide la información bibliográfica procedente de distintos países. En el exterior predomina la especie Pullularia pullulans, de color vegro, y en pinturas de interiores el Cladosporium herbarum de color gris verdoso, Phoma violácea o Aspergillus niger.

En menos oportunidades se encuentran infecciones debidas a Penicillium, Trichodorma, Alternaria, Stemphyllium, Fusarium, etc.

La principal consecuencia de la acción de los mohos sobre una película de pintura resulta ser de orden estético, dado que en general se trata de un desarrollo superficial de micelios de colores característicos que cambian por ello el color y aspecto de la misma. En otros casos, como consecuencia de su metabolismo elaboran productos coloreados que se disuelven en los componentes del film (tal es el caso de la especie Phoma violacea), o productos de carácter ácido que pueden también atacarlo.

Si bien este manchado puede removerse inicialmente por simple lavado, más adelante la infección penetra en la película produciendo entonces su ampollamiento o rotura.

A pesar de ello se considera comunmente que, aparte del problema estético, la destrucción de películas de pinturas por acción biológica es mínima con relación a la producida por otros agentes físico-químicos, tales como luz ultravioleta, oxígeno, agua, etc.

La mayor o menor aptitud para el enmohecimiento depende además de otras propiedades físicas de la película: brillo, dureza, impermeabilidad y uniformidad, que también juegan un rol importante concediéndole en ciertas condiciones una resistencia extra al ataque de los microorganismos.

Se llega entonces a la conclusión de que actualmente se debe agregar a los tipos normales de pinturas compuestos altamente tóxicos para los microorganismos, dado que comunmente las películas no resultan resistentes a su ataque, en especial si son lo suficientemente decorativos y protectores y poseen las demás características físicas deseables.

---

#### ANTECEDENTES

---

Con relación a la existencia de procedimientos de ensayos normalizados se consultó a 19 Institutos de Normalización pertenecientes a otros tantos países, y se logró la información de que solamente dos de ellos han editado normas referentes a .

pinturas tipo emulsión con su correspondiente ensayo biológico: Irlanda en 1964 (3) y la Unión Sudafricana en 1960 (4), siendo ambas prácticamente iguales. Además, en las Normas Federales de los Estados Unidos hay un procedimiento para ensayar la resistencia a los mohos que se aplica a pinturas, barnices o lacas en general (5).

---

## METODOS DE ENSAYO

---

Con relación a ellos haremos primeramente referencia al método propuesto por el IRAM, basado en la especificación del South African Bureau of Standards, 633-1960 y que consiste en lo siguiente:

a) Técnica del Papel de Filtro sobre Agar Nutritivo

Aparatos: Para efectuar esta determinación deben emplearse los aparatos siguientes:

Autoclave. Un autoclave adecuado para mantener una temperatura de  $122 \pm 2^{\circ}\text{C}$  a una presión de  $1 \text{ kg/cm}^2$  para esterilizar el medio de cultivo.

Placa de Petri. De 10 cm de diámetro.

Ambiente estéril. Un ambiente estéril para efectuar la inoculación de las muestras, lámparas de esterilización, llovizna antiséptica o aire filtrado a una presión adecuada para mantener el ambiente estéril.

Cámara de incubación. Una cámara de incubación mantenida a una temperatura de  $29 \pm 1^{\circ}\text{C}$  y a una humedad relativa de  $98,5 \% \pm 2,5 \%$ .

Elementos para el ensayo:

Medio de cultivo.

Sulfato de magnesio ( $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ )	2 g
Nitrato de amonio ( $NH_4 NO_3$ )	3 g
Fosfato dipotásico ( $K_2HPO_4$ )	2 g
Fosfato monopotásico ( $KH_2PO_4$ )	25 g
Sacarosa	30,5g
Agar	15,0g
Agua destilada (C.S.P.)	1000 cm <sup>3</sup>

Microorganismos. Pueden emplearse indistintamente Aspergillus niger o Pullularia pullulans.

Subcultivos. Los subcultivos de los organismos pueden ser mantenidos en un medio adecuado tal como dextrosa de papa y agar.

Procedimiento. La realización de este ensayo debe efectuarse en condiciones asépticas.

Preparación de las muestras. Se aplica a pincel una mano de la pintura en su estado de entrega si se trata de las emulsiones al latex o diluida con agua hasta obtener una consistencia adecuada para ser aplicada a pincel si son de los otros dos tipos, sobre ambos lados de una hoja de papel de filtro de porosidad media. Se deja secar 48 horas, se corta el papel en forma de un cuadro de 4 cm de lado, y se demarca con un trozo negro resistente al agua un cuadrado de 3 cm de lado. Es conveniente emplear probetas testigo sin pintar.

Lavado de las muestras. Se sumergen las probetas en agua destilada a 40°C de temperatura en un recipiente de tamaño adecuado y con una fluencia de agua desde el fondo del recipiente con el fin de cambiar el agua

a razón de cinco veces durante 24 horas. El volumen de agua por cada probeta no será menor de 100 ml; luego de una inmersión de 24 horas se retiran los papeles de filtro y se secan por exposición en el ambiente del laboratorio.

Preparación del medio de cultivo. Se mezcla íntimamente el medio de cultivo en un frasco adecuado y se coloca este recipiente en un autoclave hasta fundir el medio. Se transfiere aproximadamente 25 cm<sup>3</sup> del mismo a cada cápsula de Petri; luego se esteriliza en el autoclave cada disco y su contenido durante 20 min. Se retira del autoclave y se deja solidificar.

Preparación de la contaminación. A un subcultivo en estado de fructificación y con esporos maduros se le agrega 10 ml de agua destilada estéril que contiene 0,05 g por litro de un detergente atóxico y se agita para lograr una suspensión de esporos. Tal suspensión debe ser preparada durante el día del ensayo.

Inoculación. Se colocan tres de las muestras preparadas como ya se ha indicado sobre la superficie del medio de cultivo de tres diferentes placas de Petri, y una muestra testigo sin pintar sobre la superficie de otra placa. Empleando una pipeta esterilizada se distribuyen uniformemente aproximadamente 2 ml de la suspensión de esporos sobre toda la superficie de cada una de las placas.

Incubación. Se colocan las placas durante siete días en una cámara de cultivo a una temperatura comprendida entre 28<sup>o</sup> y 30<sup>o</sup>C y una humedad relativa del 90 % al 95 %.

T A B L A I

ENSAYO DE RESISTENCIA A LOS MOHOS

Técnica del papel de filtro sobre agar nutritivo

7 días de incubación a 28-30°C y 90-95% de H.R.

Pintura	Moho	Sin Fung.	50 % Menos	Normal	50 % Más	No Declar.
A	1	T	T	50 %	40 %	
	2	T	T	70 %	40 %	
	3	T	T	T	T	
	4	T	80 %	T	70 %	
B	1	T	Satisf.	Satisf.	Satisf.	
	2	T	Satisf.	Satisf.	Satisf.	
	3	T	T	80 %	Satisf.	
	4	T	Satisf.	Satisf.	Satisf.	
C	1	T	T	T	T	Satisf.
	2	T	T	T	T	Satisf.
	3	T	T	T	T	Satisf.
	4	T	T	T	T	Satisf.
D	1	T	80 %	Satisf. (*)	Satisf. (*)	
	2	T	80 %	Satisf. (*)	Satisf. (*)	
	3	T	90 %	60 %	40 %	
	4	T	70 %	50 %	50 %	

CEPA Nº 1: ATCC 9642, *Aspergillus Niger* (Negro)

CEPA Nº 2: ATCC 9644, *Penicillium Luteum* (Amarillo)

CEPA Nº 3: Contaminación Indeterminada (Verde)

CEPA Nº 4: Indeterminada, Aislada de Pintura (Gris-Verdoso)

T : Invasión Total de la Probeta con Micelio Fructificado

% : Invasión de un Porcentaje de la Probeta con Micelio Fructificado

(\*) : Invasión Total o Parcial de Micelio Blanco, sin Fructificar

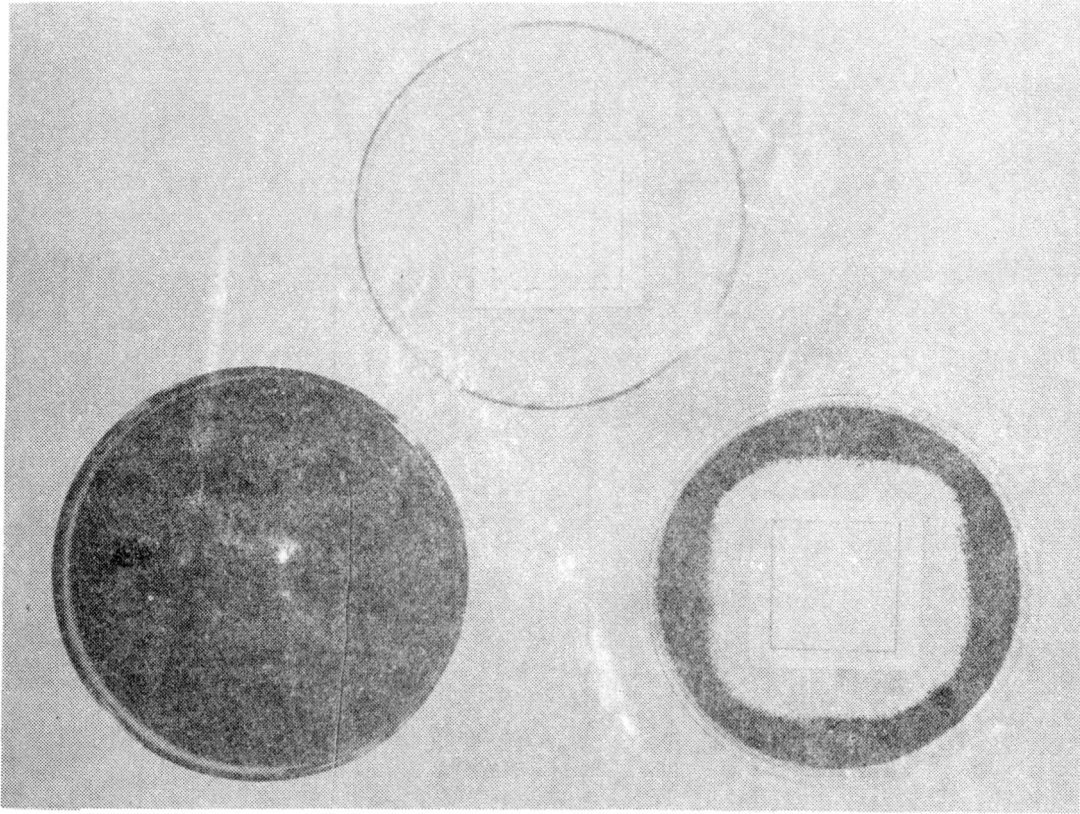


Fig. 1.- Ensayo con la técnica del papel de filtro sobre agar nutritivo

Arriba: Detalle del dispositivo utilizado

Abajo : Un ensayo de resultado no satisfactorio y otro con notable inhibición del desarrollo del moho (Aspergillus niger)

Observación de los resultados. Transcurrido dicho lapso se observa en las tres muestras y en la testigo el desarrollo de los microorganismos dentro de la superficie demarcada. Si sobre el testigo que no ha sido pintado no se observa desarrollo de microorganismos se repite la determinación.

b) Procedimiento de la placa de yeso.

El segundo método para el ensayo de la re-

T A B L A II

ENSAYO DE RESISTENCIA A LOS MOHOS

Procedimiento de la placa de yeso  
(80 días de incubación a 26-28°C)

Pintura	Sin Fung.	50 % Menos	Normal	50 % Más	No Declar.
A	30-5	30-5	20-4	10-2	--
B	30-8	25-8	20-7	20-5	--
C	40-5	30-3	0	0	0
D	60-9	20-7	20-5	20-5	--

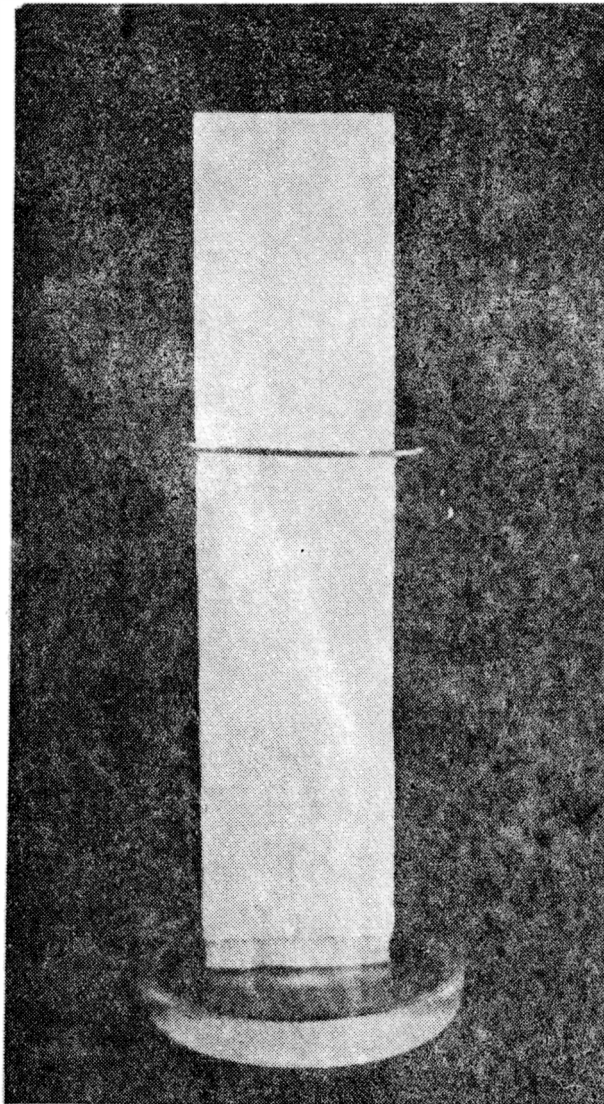


Fig. 2.- Técnica de la placa de yeso

sistencia a los microorganismos consiste en pintar probetas de yeso de aproximadamente 20 cm de alto, 4,5 cm de ancho y 1 cm de espesor con dos manos de la pintura en ensayo, convenientemente diluída. Se deja sin cubrir una franja de 1 cm en su parte inferior para permitir luego la absorción de agua y otra de 4 cm en la parte superior para facilitar la identificación y manipuleo de la muestra.

Una vez seca la pintura se introduce ca-

T A B L A IIIENSAYO DE RESISTENCIA A LOS MOHOS

Procedimiento de la placa de yeso  
(180 días de incubación a 26-28°C)

Pintura	Sin Fung.	50 % Menos	Normal	50 % Más	No Declar.
A	100-6	100-5	100-5	100-3	--
B	100-10	100-10	100-10	100-10	--
C	100-6	100-5	50-5	50-3	0
D	100-10	100-10	50-5	50-10	--

Extensión: 0 % a 100 %

Intensidad: 1 a 10

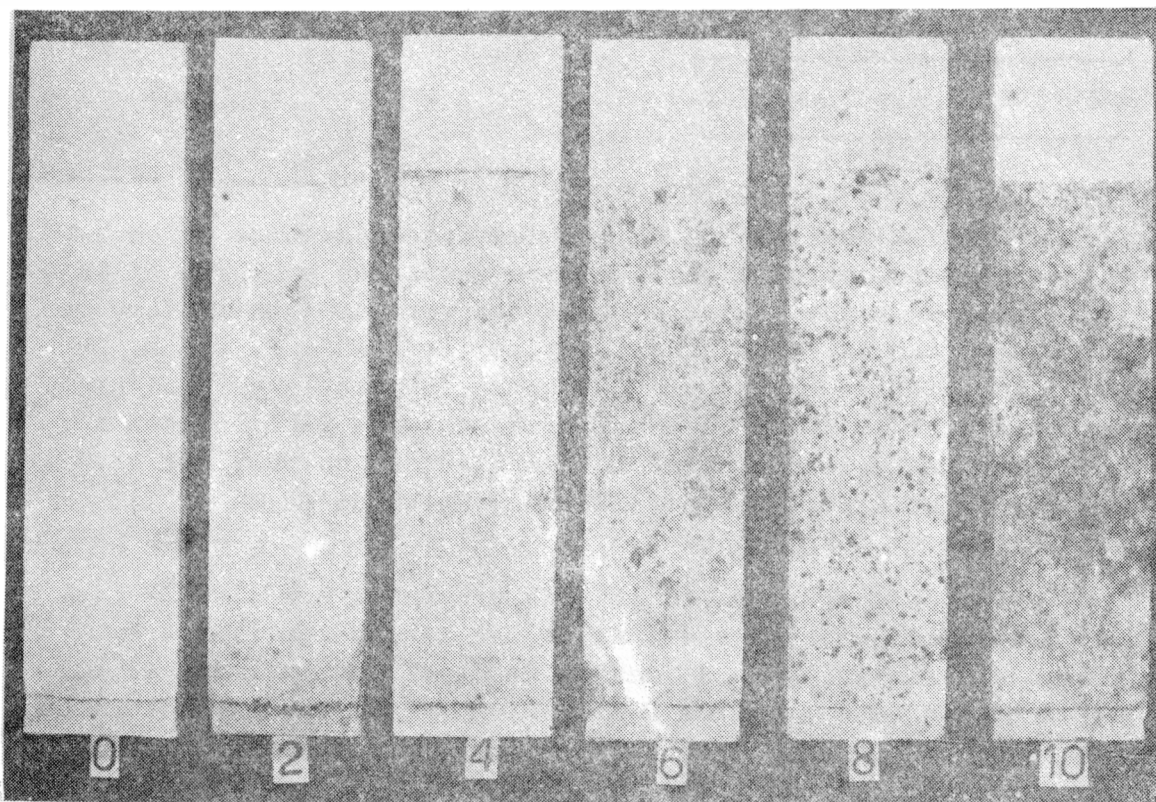


Fig. 3.- Placas de yeso con la superficie pintada, luego de 180 días de incubación a  $26^{\circ} - 28^{\circ}\text{C}$ . La extensión del desarrollo es 100 % y la intensidad es la indicada con el número correspondiente

da placa convenientemente identificada, en un recipiente cilíndrico de vidrio de aproximadamente 6 cm de diámetro y 15 cm de altura, en el que se mantienen constantemente un nivel de agua de 0,5 cm.

El conjunto se incubaba a  $28-30^{\circ}\text{C}$  de temperatura y en ambiente oscuro; se lo observa periódicamente y se anota el tiempo en días en que el moho aparece sobre la pintura y va luego cubriendo determinados porcentajes de la superficie pintada.

En las figs. 1, 2 y 3 se aprecian los detalles de los dos procedimientos utilizados.

---

## RESULTADOS DE LOS ENSAYOS

---

Para la realización de los dos procedimientos de ensayo mencionados, se utilizaron cuatro marcas de pinturas al látex, todas de color blanco y provistas por sus fabricantes, que se identifican en este informe con las letras A, B, C y D. De cada una de ellas se dispuso de cuatro formulaciones distintas con la dosis de fungicida considerada en cada fábrica como normal; con una dosis del mismo incrementada en un 50 % con respecto a la anterior; con otra dosis disminuída en un 50 %; y sin adición de fungicida.

Los ensayos según la técnica propuesta por el IRAM (papel de filtro sobre agar nutritivo) se realizaron frente a cuatro diferentes cepas de mohos. De la pintura marca C se ensayó, además de las cuatro formulaciones mencionadas, otra más cuya dosis de fungicida no fue declarada por sus fabricantes. Los resultados obtenidos se exponen en la Tabla I.

Los resultados del ensayo que utilizó placa de yeso se exponen en las Tablas II y III y permiten apreciar comparativamente el comportamiento de las diferentes marcas de pinturas.

Para la valoración del ataque de microorganismos se utilizó el criterio de apreciar el porcentaje de extensión del desarrollo sobre cada probeta y también la intensidad del mismo de acuerdo con una escala convencional entre los valores 1 y 10.

En la primera de ellas se exponen los resultados de una de las observaciones periódicas efectuadas: a los 80 días de incubación y en la segunda, el estado de las placas luego de 180 días de incubación.

En la Tabla IV se informan los resultados obtenidos en el ensayo según la técnica del papel de filtro (IRAM), de varias pinturas preparadas en el laboratorio mediante la adición a una base de emulsión al látex de diferentes dosis de cada uno de los siguientes compuestos: clorofenata; fenilacetato de mercurio; mezcla de fenilacetato de mercurio y cloro-

fenol y mezcla de fenilacetato de mercurio con clorofenato.

Los resultados del ensayo de esas mismas pinturas según la técnica de la placa de yeso se exponen en la Tabla V, habiéndose usado el mismo criterio ya expuesto para la valoración del ataque de microorganismos.

---

#### EXAMEN DE LOS RESULTADOS

---

1. El análisis de los resultados expuestos en la Tabla I, indica que en el ensayo que utiliza papel de filtro pintado, solamente la muestra con dosis 50 % superior a la normal de la pintura marca B, y la muestra con dosis no declarada de la marca C, pasan satisfactoriamente la prueba frente a las cuatro cepas de mohos.

Sin embargo, las muestras de pintura marca B con dosis normal y 50 % menos, tienen comportamiento satisfactorio frente a las cepas n<sup>o</sup> 1, 2 y 4. Lo mismo puede decirse de las muestras marca D con dosis normal y 50 % más, frente a las cepas n<sup>o</sup> 1 y 2 si se sigue el criterio de la norma S.A.B.S., 633-1960 que al interpretar el resultado parece considerar satisfactorio un ensayo en el que el moho invade el cuadro marcado sobre el papel de filtro, aunque sin esporular.

2. En el mismo ensayo es también fácil apreciar la diferente susceptibilidad de las cepas utilizadas, en especial la n<sup>o</sup> 3 que se muestra mucho más resistente que las restantes para los fungicidas adicionados. Esta propiedad de la cepa n<sup>o</sup> 3 se aprecia todavía mejor al examinar la Tabla IV.

3. Las abundantes contaminaciones que han podido apreciarse durante la realización de los ensayos en placa de Petri, hacen ver la necesidad de extremar en lo posible las condiciones de asepsia, utilizando efectivamente una pequeña cámara para realizar la inoculación en ambiente estéril.

4. Tal como se indica en la Tabla I, hubo numerosos ensayos en placa de Petri en los cuales el cuadro demarcado en la pro-

T A B L A IV

ENSAYO DE RESISTENCIA A LOS MOHOS

Técnica del Papel de Filtro sobre Agar Nutritivo

7 días de incubación a 28-30°C y 90-95 de H.R.

Fungicida	Moho	0,25 %	0,75 %	1,50 %
Clorofenatos	1	T	10%	Satisfact.
	3	T	T	T
		0,010+0,30%	0,030+0,90	0,060+1,80%
F.A.M. + Clorofenoles	1	T	30 %	Satisfact.
	3	T	T	T
		0,05%	0,10%	0,20%
F.A.M.	1	Satisfact.	Satisfact.	Satisfact.
	3	T	T	T
		0,05+0,25%	0,10+0,50%	0,20+1,00%
F.A.M. + Clorofenatos	1	90%	15%	Satisfact.
	3	T	T	T

CEPA nº 1: ATCC 9642. *Aspergillus niger* (color negro).

CEPA nº 3: Contaminación indeterminada (color verde).

T: Invasión de la totalidad de la probeta con micelio fructificado.

%: Invasión de determinado porcentaje de la superficie de la probeta con micelio fructificado.

T A B L A V

ENSAYO DE RESISTENCIA A LOS MOHOS

Procedimiento de la placa de yeso

(180 días de incubación a 26-28°C)

Fungicida	0,25 %	0,75 %	1,50 %
Clorofenatos	30-6	30-3	0
	0,010+0,30%	0,030+0,90%	0,060+1,80%
F.A.M. + Clorofenoles	20-3	40-1	0
	0,05%	0,10%	0,20%
F.A.M.	100-3	40-3	40-1
	0,05+0,25%	0,10+0,50%	0,20+1,00%
F.A.M. + Clorofenatos	40-2	40-1	0

Extensión: 0 % a 100 %

Intensidad: 1 a 10

beta de papel de filtro resulta invadido por micelio blanco, no fructificado. De acuerdo con el esquema de IRAM, muestras con este comportamiento deben ser consideradas como de resultado "no satisfactorio" y en ello coincide la mencionada norma irlandesa I.S. 129:1964, que también tiene en cuenta cualquier "desarrollo" de micelio en dicha tabla.

Sin embargo, la norma S.A.B.S. 633-1960 consideraría tal muestra como de resultado "satisfactorio" por la razón anteriormente expuesta.

5. Todos los ensayos cuyos resultados figuran en las tablas n<sup>o</sup>s. I y IV se realizaron con probetas de papel pintado sometidas al lavado con agua a 40<sup>o</sup>C de temperatura, según el esquema del IRAM.

Numerosos ensayos realizados posteriormente con probetas no sometidas al ciclo de lavado dieron resultados muy diferentes; por ejemplo, la pintura C con las tres dosis de fungicida pasa satisfactoriamente el ensayo frente a las cepas n<sup>o</sup> 1, 2 y 4. También se encontraron importantes diferencias con las pinturas marca B y marca A.

A este respecto debe hacerse notar que según las normas sudafricanas e irlandesa deben lavarse las probetas a 28<sup>o</sup>C ± 1,5<sup>o</sup>C de temperatura, mientras que en la Especificación Federal de Estados Unidos no se realiza lavado alguno de las mismas.

6. En la Tabla III se aprecia que solamente una de las muestras de la pintura marca C (dosis no declarada) tiene un comportamiento satisfactorio en el ensayo de la placa de yeso.

Las observaciones realizadas a los 80 días de incubación que se informan en la Tabla II hacen ver que en ese período se comportan también en forma satisfactoria las dosis normal y 50 % en exceso, de la misma marca de pintura.

7. Los resultados consignados en las Tablas IV y V, resultan interesantes para apreciar el comportamiento de pinturas adicionadas de dosis variadas de cuatro fungicidas diferentes, y valoradas según ambas técnicas de ensayo. También se aprecia en el primero de ellos la notable diferencia en la susceptibilidad de las dos cepas de mohos utilizados en el ensayo según IRAM.

8. El análisis comparativo de los resultados obtenidos con uno y otro procedimiento en el ensayo de las pinturas marcas A, B, C y D no demuestra una concordancia aceptable, en especial en el caso de la pintura B, y si se toman en cuenta las observaciones realizadas a los 80 días de incubación ello ocurre también con la pintura marca C (debe hacerse notar que ambos ensayos completos se realizaron por duplicado, obteniéndose para cada uno los mismos resultados en las dos oportunidades).

9. El examen comparativo de las Tablas IV y V demuestra mejor concordancia entre los resultados de ambos procedimientos si se tiene en cuenta el comportamiento frente a la cepa nº 1 en el ensayo del papel de filtro, pero no aparece correlación alguna si se considera el mismo ensayo frente a la cepa nº 3. Ellas también demuestran que la correlación es función de las características del preservador utilizado.

---

#### CONSIDERACIONES FINALES

---

El ensayo sobre placa de yeso realizado en la forma descrita en este informe, esto es, sin embeber la placa en soluciones nutritivas tales como engrudo de harina, caseína, extracto de malta, etc., provee condiciones aceptables para el desarrollo de mohos sobre las pinturas y permite, por tanto valorar el comportamiento de los fungicidas tanto en relación con su toxicidad como con su permanencia.

Con relación a la duración del mismo la experiencia acumulada a través de este estudio, hace ver la conveniencia de prolongar la exposición de las placas al menos durante 150 días, para obtener resultados definitivos.

El ensayo que utiliza papel de filtro pintado según la técnica propuesta por el IRAM, si bien permite determinar en el corto período de 8 días, la presencia de sustancias preservadoras en una pintura, no revela en forma satisfactoria el comportamiento final de la misma al ser puesta en servicio.

Sin embargo consideramos que el mismo da buena informa-

ción sobre la toxicidad de los preservadores y tiene valor en especial para descartar fungicidas ineficaces, determinar dosis o valorarlos comparativamente.

El resultado de numerosos ensayos realizados con este procedimiento hace ver la importancia de las cepas utilizadas en el mismo, dado que el diagnóstico de la efectividad de un determinado preservador resulta demasiado influenciado por las mismas. Quizás convenga modificar el esquema en lo referente a cepas, usando una mezcla de esporos de especies bien determinadas.

Cuando tal procedimiento se utilice con el criterio anteriormente expuesto de descartar muestras o valorar comparativamente la toxicidad de preservadores debiera realizarse el lavado de las probetas a  $28^{\circ} \pm 5^{\circ}$  de temperatura como especifican las normas S.A.B.S. 633-1960 o I.S. 129:1964, en lugar de hacerlo a  $40^{\circ}\text{C}$  como establece el esquema IRAM en cuestión, teniendo en cuenta que ello tiene gran influencia sobre el resultado.

Referente al criterio utilizado para la apreciación del resultado, consideramos conveniente el especificado por la norma irlandesa y por la norma IRAM, en cuanto a que cualquier desarrollo de micelio sobre el cuadro marcado en la superficie del papel de filtro hace negativo el ensayo para la muestra en cuestión.

---

#### BIBLIOGRAFIA CONSULTADA

---

1. Norma IRAM 1 070. - Pinturas al agua tipo emulsión para interiores. Instituto Argentino de Racionalización de Materiales.
2. Norma IRAM 1 077. - Pinturas al agua tipo emulsión blancas y de base blanca para exteriores.
3. Irish Standard Specification. I.S.129: 1964.
4. South African Bureau of Standards. - Standard Specification for Emulsion Paints for Interior Decorative Purposes, S.A.B.S. 633-1960. Standard Specification for Emulsion

Paints for Exterior Use. S.A.B.S. 634-1960.

5. Federal Specification, TT-P-18 (1947). F-3g. Mildew resistance. - Paint; Alkyd resin-emulsion, exterior, paste tints and white.

---

OTRA BIBLIOGRAFIA SOBRE EL TEMA

---

6. Arnold, M.H.M. y Clarke, H.J. - J.O.C.C.A. 39, 900, (1956).
7. Eveleigh, D.E. - Ann. Appl. Biol., 48, 403, (1961).
8. Galloway, L.D. - J.O.C.C.A.- 38, 250, (1955).
9. Goll, M. - Of. Digest, 28, 364, (1958).
10. Hoffman, E. - Austral. Paint J., 9, nº 9, (1963).
11. Klens, P.F. y Lang, J.F. - J.O.C.C.A., 39, 887, (1956).
12. O'Neill, L.A. - J.O.C.C.A.- 46, 425, (1963).
13. O'Neill, L.A. - J.O.C.C.A., 45, 843, (1962).
14. Schapiro, S. - Off. Digest, 30, 414, (1958).
15. Scofret, F. - Paint Ind. Mag., 61, 176, (1946).
16. Whiteley, P. - J.O.C.C.A. 43, 842, (1960).

Nota.- Este trabajo fue presentado al 2º Congreso Latinoamericano de Ingeniería Química. San Juan, Puerto Rico, 1965.

## **Abstracts of Papers in this Issue**

U.D.C. 666.95

*Batic O. R., A. M. Iníguez Rodríguez and M. Wainsztein*

ARTIFICIAL POZZOLANS OBTAINED BY THERMIC TREATMENT OF CLAYS OF THE BUENOS AIRES PROVINCE.

LEMIT (La Plata, Argentina), 2-1971, 1/20 (Serie II, nº 179)

The increasing need for the use of pozzolanic cements has induced the LEMIT to start a research for obtaining artificial pozzolans by thermic treatment of clays from sedimentary sequences of the La Tinta Series and Southern Hills of Buenos Aires Province.

After a representative sampling, clays were activated at different temperatures and then studied by X-Ray diffraction to determine transformations of clay structures. Tests were also carried out in accordance with prevailing norms.

The results obtained are highly satisfactory, as most treated samples fulfill the specifications of the norms.

U.D.C. 666.942

*Wainsztein M., O. R. Batic y J. D. Sota*

FALSE SET'S EXPERIENCES WITH FOREIGN PORTLAND CEMENTS USED IN OUR COUNTRY DURING 1969/70.

LEMIT (La Plata, Argentina), 2-1971, 21/36 (Serie II, nº 180)

During the years 1969 and 1970 the demand of portland cement in Argentina was greater than the capacity of the country production. For that reason portland cements of different origin were imported.

As the physic and chemical characteristics of the foreign portland cements were unknown, it was necessary to perform several laboratory controls of the different shipments.

Besides the tests indicated in the IRAM Specification 1 503, "false set" determinations are carried out according to ASTM Specifications (paste and mortar method). Plasticity values (flow table) are compared with that of the domestic products.

C.D.U. 666.95

Batic O. R., A. M. Iñiguez Rodríguez y M. Wainsztein

PUZOLANAS ARTIFICIALES OBTENIDAS POR TRATAMIENTO TERMICO DE ARCILLAS DE LA PROV. DE BUENOS AIRES.

LEMIT (La Plata, Argentina), 2-1971, 1/20 (Serie II, nº 179)

Considerando la necesidad creciente de utilizar cementos puzolánicos en hormigones, el LEMIT ha iniciado un estudio para la obtención de puzolanas artificiales, por tratamiento térmico de arcillas provenientes de las formaciones sedimentarias de la Serie de La Tinta en el sistema de Tandilia y de las sierras Australes de la Provincia de Buenos Aires.

Para la realización del trabajo, se efectuó un muestreo representativo de arcillas; se procedió luego a su activación a diversas temperaturas. Las muestras así tratadas, se estudiaron por difracción de Rayos X, lo que permitió seguir las transformaciones de la estructura de las arcillas. Finalmente se realizaron ensayos de acuerdo a normas vigentes para este tipo de materiales. Las muestras ensayadas cumplen con los requisitos exigidos en las mismas.

C.D.U. 666.942

Wainsztein M., O. R. Batic y J. D. Sota

EXPERIENCIAS SOBRE FALSO FRAGÜE DE LOS CEMENTOS PORTLAND DE ORIGEN EXTRANJERO UTILIZADOS EN EL PAIS DURANTE LOS AÑOS 1969/70.

LEMIT (La Plata, Argentina), 2-1971, 21/36 (Serie II, nº 180)

En los años 1969 y 1970 la demanda de cemento portland superó la capacidad instalada de producción. Como consecuencia de ello nuestro país se vio obligado a importar cemento de las más variadas procedencias.

Como se desconocían las características físicas y químicas de los cementos portland extranjeros fue necesario realizar ensayos periódicos de cada partida. Además de los ensayos contemplados en la norma IRAM 1 503, este Laboratorio realizó determinaciones de falso fragüe según normas ASTM, método de la pasta y método del mortero. También paralelamente se efectuaron determinaciones de plasticidad en la mesa de escurrimiento para compararlos con los de producción nacional.

Angelinetti A.

U.D.C. 675.024

EUCALYPTUS: PROPERTIES AND APPLICATION AS RETANNING AGENT OF CHROME UPPER LEATHER. PART II.

LEMET (La Plata, Argentina), 2-1971, 77/101 (Serie II, nº 183)

This article refers to the use of sulphited eucalyptus extract (var. Sideroxylon) as retanning agent for chrome upper leather.

Leathers retanned with sulphited eucalyptus extract have been found to give improved break, and others properties similar to the leathers retanned with sulphited quebracho extract.

Others factors have been examined, two retanning concentrations, two fatliquors agents at two levels, and two types of drying.

It was used a factorial design  $2^6$  with 31 free degree.

González M. C., L. Lew y R. E. Cunningham U.D.C. 541.124

DETERMINATION OF THERMAL DECOMPOSITION KINETICS OF ALCOHOLS AND HYDROCARBONS BY A PULSED REACTOR.

LEMET (La Plata, Argentina), 2-1971, 103/123 (Serie II, nº 184)

The thermal decomposition kinetics of alcohols and hidrocarbons was studied in a gold, capilar, isothermal reactor applying the chromatographic pulse technique. This technique consists in the chromatographic column replacement by a reactor called "pulsed reactor".

Reaction orders and activation energies were measured for n-decane, n-propanol, isopropanol and ter-butanol; it was observed reation kinetics were of first order within the experimental temperatures and residence times ranges.

Activation energies values could be explained by a wall catalytic effect and the influence of oxygen traces.

The chromatographic technique is very suitable for kinetic studies because of its versatility and celerity.

Angelinetti A.

C.D.U. 675.024

EUCALYPTUS: SUS PROPIEDADES Y APLICACION COMO AGENTE RECURTIEN-  
TE DE CUEROS PARA CAPELLADA. II. SULFITACION DEL EXTRACTO.

LEMIT (La Plata, Argentina), 2-1971, 77/101 (Serie II, nº 183)

Se estudió el comportamiento del extracto de eucalyptus sulfitado (variedad Sideroxylon), a dos niveles, como recurtiente de cueros para capellada, comparándolo con el mismo extracto sin sulfitar y con el extracto de quebracho sulfitado.

Del análisis de los resultados logrados a través del ensayo de los cueros obtenidos surge la evidencia de que la sulfitación mejora significativamente las propiedades recurtientes del extracto original. El extracto de eucalyptus sulfitado otorga a los cueros muy buen "break", alta elongación a la rotura de flor y buena resistencia al desgarramiento.

Se analizan otros factores, a saber, dos concentraciones de recurtiente, dos agentes nutrientes a dos niveles de concentración, y dos tipos de secado.

González M. C., L. Lew y R. E. Cunningham

C.D.U. 541.124

DETERMINACION DE LA CINETICA DE DESCOMPOSICION TERMICA DE ALCOHO-  
LES E HIDROCARBUROS MEDIANTE UN REACTOR PULSO.

LEMIT (La Plata, Argentina), 2-1971, 103/123 (Serie II, nº 184)

Se estudió la cinética de descomposición térmica de alcoholes e hidrocarburos en un reactor capilar de oro isotérmico, mediante la técnica del pulso cromatográfico, en la que se reemplaza la columna cromatográfica por un reactor.

Se determinaron energías de activación y orden de reacción para el n-decano, n-propanol, isopropanol y terbutanol, observándose que respondían a una cinética lineal en el rango de temperaturas y tiempos de residencia estudiados. Los valores de energías de activación encontrados permitirían argumentar un proceso catalítico debido a efectos de pared y a la presencia de vestigios de oxígeno.

Miniussi C. L.

U.D.C. 546.683:543.4

FLAME PHOTOMETRY APPLIED TO THE DETERMINATION OF LITTLE AMOUNTS OF THALLIUM.

LEMIT (La Plata, Argentina), 2-1971, 37/55 (Serie II, nº 181)

The sensitivity of thallium emission in flame spectrophotometry is increased by the use of organic solvents. For thallium determination on samples of any composition, a simple method is proposed. The thallium is extracted with 3-octanone, previous treatment with a mixture of sulfuric, nitric and perchloric acids, and oxidation of Tl(I) to Tl(III) with bromine in hydrobromic medium.

There are not significant interferences of the elements Au, As, Te, Sb, Mo, Se, Cu, Bi, Cd, Hg and Sn, when 0,05 mg of thallium is determined against 1-2 mg of these elements.

With this technique less of one microgramme of thallium can be determined.

Fava A. S. C.

U.D.C. 666.97:658.562

RILEM SYMPOSIUM ON CURRENT PRACTICES OF CONCRETE QUALITY CONTROL IN LATIN AMERICAN COUNTRIES. ARGENTINE REPORT.

LEMIT (La Plata, Argentina), 2-1971, 57/75 (Serie II, nº 182)

Methods used in Argentina in order to control water, cement, admixtures and aggregates quality are described, as well as methods used for sampling fresh concrete, and for determining slump, workability, air content, bleeding and unit weight. Procedures for molding of specimens used to determine strength, modulus of elasticity, volume changes, etc. are explained.

Reference is made to alkalies content of cements, reactive aggregates, concrete durability, sampling of hardened concrete and methods of test used to determine approximate unit water and cement contents, as well as air content, from samples of hardened concrete.

Quality control of concrete is performed in public works, but this is not the case in nearly all private building structures.

Miniussi C. L.

C.D.U. 546.683:543.4

DETERMINACION DE PEQUEÑAS CANTIDADES DE TALIO POR ESPECTROFOTOMETRIA DE LLAMA.

LEMIT (La Plata, Argentina), 2-1971, 37/55 (Serie II, nº 181)

La sensibilidad de emisión del talio en la espectrofotometría de llama es incrementada mediante el uso de solventes orgánicos. Para la determinación de talio en muestras de cualquier composición se propone un método simple: el talio es extraído con 3-octanona previo tratamiento con una mezcla de ácidos sulfúrico, nítrico y perclórico y oxidación del Tl(I) a Tl(III) con bromo en medio bromhídrico.

No hay interferencias significativas de los elementos Au, As, Cr, Sb, Mo, Se, Te, Pt, Cu, Bi, Cd, Hg y Sn, cuando se determina 0,05 mg de Tl frente a 1 - 2 mg de los mismos. La técnica permite determinar menos de un microgramo de talio.

Fava A. S. C.

C.D.U. 666.97:658.562

SIMPOSIO RILEM SOBRE PRACTICAS CORRIENTES DE CONTROL DE CALIDAD DEL HORMIGON EN LOS PAISES DE LATINOAMERICA. INFORME ARGENTINO.

LEMIT (La Plata, Argentina), 2-1971, 57/75 (Serie II, nº 182)

Se analizan los métodos empleados para controlar la calidad del agua, cemento, aditivos y áridos, para realizar la toma de muestras del hormigón fresco y los métodos de ensayo usados para determinar su consistencia, trabajabilidad, % de aire, exudación y peso de la unidad de volumen, y de los procedimientos de moldeo de probetas.

Se hace referencia al contenido de álcalis de los cementos y a los áridos reactivos, durabilidad del hormigón, extracción de testigos de estructuras y determinación aproximada de los contenidos de agua, aire y cemento, a partir de una muestra de hormigón endurecido.

Se destaca que en las obras públicas se realiza el control de calidad del hormigón de obra, cosa que, en general no ocurre en las obras de carácter privado.

Borlando L. A.

U.D.C. 667.633.22:620.195.82

LABORATORY METHODS FOR TESTING MILDEW RESISTANCE OF EMULSION PAINTS.

LEMIT (La Plata, Argentina), 2-1971, 125/145 (Serie II, nº 185)

This paper deals on a comparative study for testing mildew resistance of emulsion paints, as a preliminary work for the preparation of the IRAM specification.

Two techniques were studied: filter paper and agar substrate, and the plaster blocks one.

Paints with different amounts of organo-mercurials chlorinated phenols and mixtures of that fungicides were tested.

*Aspergillus niger* and *flavus* were the fungus employed, together with others obtained from mildewed films.

There are not concordance between the results obtained with these two methods.

Borlando I. A.

C.D.U. 667.633.22:620.193.82

PROCEDIMIENTO PARA EL ENSAYO BIOLÓGICO DE PINTURAS AL AGUA TIPO EMULSION

LEMIT (La Plata, Argentina), 2-1971, 125/145 (Serie II, nº 185)

Se estudiaron comparativamente métodos de laboratorio para ensayar la resistencia a los mohos de pinturas al agua, con la finalidad de aportar información para la elaboración de las normas IRAM correspondientes.

Se ensayaron las técnicas de papel de filtro sobre agar y de la placa de yeso, utilizando varias pinturas con distintas dosis de fungicidas. Paralelamente se probaron ambos procedimientos con pinturas adicionadas de dosis diferentes de fungicidas organo-mercuriales, clorofenoles y mezclas.

Los hongos utilizados en los ensayos fueron cepas de *Aspergillus niger* y *flavus* y otras aisladas de pinturas enmohecidas.

Este ejemplar se terminó de  
imprimir en los Talleres Grá-  
ficos del M. O. P., el día 27  
de mayo de 1971

---

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