

Consejo Superior de Investigaciones Científicas
 INSTITUTO DE CIENCIAS DE LA CONSTRUCCION EDUARDO TORROJA
 Informe nº 17.291 Contrato AD59/97

Consejo Superior de Investigaciones Científicas
 INSTITUTO DE CIENCIAS DE LA CONSTRUCCION EDUARDO TORROJA

informe nº 17.291 Contrato AD59/97

petionario D. Martín Más

en nombre de COINTECS, S.A.

ensayos solicitados Capacidad inhibitoria de la corrosión de un producto orgánico.

muestras enviadas

hoja nº 1

Consejo Superior de Investigaciones Científicas
 INSTITUTO DE CIENCIAS DE LA CONSTRUCCION EDUARDO TORROJA

2

I. ANTECEDENTES

El presente informe recoge los resultados de los ensayos solicitados por la empresa COINTECS, S.A., para estudiar la capacidad inhibitoria de la corrosión metálica de una sustancia líquida.

Según información suministrada por el peticionario, esta sustancia es capaz de penetrar a través del hormigón endurecido mediante impregnación.

II. OBJETIVO

El objetivo consiste en comprobar la capacidad de reparar las armaduras, cuando estas están corroyéndose activamente en el caso de hormigón carbonatado.

En un segundo informe se darán los resultados cuando el agresivo es el Cl^- cloruro.

III. INTRODUCCIÓN: CONSIDERACIONES GENERALES

El hormigón confiere al acero una protección de doble naturaleza: por un lado, es una barrera física que lo separa del medio ambiente y por otro, el líquido encerrado en sus poros es un electrolito que puede formar un óxido protector sobre la superficie del acero. Esta solución acusa esta constitución principalmente por iones OH^- , a los que se debe el elevado carácter alcalino. Esta alcalinidad proviene del Ca(OH)_2 formado por la hidratación de los silicatos del cemento y del NaOH y KOH que se forman al desaparecer los sulfatos presentes en las primeras etapas del fraguado. Así el pH de la fase acuosa encerrada en los poros del hormigón oscila entre 12,6 y 14 en función de la edad del material y del contenido en álcalis del cemento.

A esta elevada alcalinidad y con el contenido de oxígeno normal del ambiente en las estructuras expuestas a la atmósfera, la armadura se recubre de una capa pasiva de óxidos muy adherentes, compacta e invisible, que lo preserva indefinidamente de cualquier signo de corrosión, mientras el hormigón sea de buena calidad y no cambie sus características físico-químicas por acción del medio ambiente.

La corrosión de la armadura en el hormigón se produce por la oxidación destructiva del acero. La corrosión es un proceso electroquímico. Para que tenga lugar deben darse cuatro condiciones simultáneamente:

1. Área o zona de la armadura donde ocurre la oxidación, $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$.
2. Cátodo o zona de la armadura donde se produce la reducción, que en el caso del hormigón habitualmente es $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$.
3. Un conductor metálico, que será la propia armadura, por donde pasa la corriente eléctrica o flujo de electrones, y

Informe nº 17.291

Los datos, resultados y conclusiones que se incluyen en este informe, obrando de los análisis, pruebas o ensayos realizados, son únicamente aplicables a las muestras ensayadas.

Consejo Superior de Investigaciones Científicas
 INSTITUTO DE CIENCIAS DE LA CONSTRUCCION EDUARDO TORROJA

3

4. Un *electrolito*, en este caso el hormigón, donde la corriente eléctrica es generada por el flujo de iones en la fase acuosa.

La corrosión de la armadura puede iniciarse y mantenerse si concurren al menos una de los dos causas siguientes: a) reducción de la alcalinidad del hormigón, habitualmente por la reacción con el dióxido de carbono de la atmósfera, carbonatación, y/o b) por la presencia de iones *cloruro*, procedentes de ambientes marinos, por uso de sales de deshielo o porque lo llevan alguno de los componentes usados en la mezcla. Pero es importante resaltar que además de los agresivos anteriormente descritos, sin la presencia simultánea en el hormigón de oxígeno y humedad no es termodinámicamente posible la corrosión, y sin una cantidad mínima crítica, no es posible que se desarrolle a una velocidad apreciable.

Las formas que puede adoptar la corrosión de la armadura en el hormigón son diversas. Típicamente se divide en dos grandes grupos:

1. *Corrosión localizada*, o *corrosión por picaduras*, cuando una pequeña área de la armadura ha perdido su capa pasiva actuando de ánodo, desde el que se progresa en profundidad. Este tipo de corrosión es producido por la presencia de cloruros. Otro tipo de corrosión localizada es la *corrosión en resaca*. Puede ocurrir cuando sobre la superficie del metal existe una zona lo suficientemente resguardada que evita o limita el acceso continuo del oxígeno, pudiendo crearse lacos en esos puntos. El proceso está más favorecido si están presentes iones desactivantes como el cloruro.
2. *Corrosión generalizada*, es el resultado de una pérdida generalizada de la película pasiva, resultante de la carbonatación del hormigón o por la presencia masiva de iones cloruro.

Para evitar la corrosión de las armaduras es imprescindible el respeto estricto de todas las especificaciones existentes en las normas, relativas a la relación a/c, curado, compactación, espesores de recubrimiento etc. Así ad, hay ambientes especialmente agresivos, donde el hormigón no es suficiente para evitar la corrosión de las armaduras. En estas circunstancias es necesario acudir a métodos suplementarios de protección. Uno de ellos es el empleo de inhibidores de corrosión.

Los *inhibidores* son sustancias que generalmente se agregan a la mezcla de hormigón para proteger la armadura contra la corrosión. Deben ser compatibles con el hormigón, con el fin de no alterar sus propiedades físico-químicas. Estos compuestos pueden ser capaces de actuar de diferente manera sobre el proceso de corrosión: a) sobre el proceso anódico, inhibidores anódicos; b) sobre el proceso catódico, inhibidores catódicos; c) sobre ambos a la vez, inhibidores mixtos y, d) formadores de películas adsorbidas por el metal.

La experiencia más extensa con este método de protección se ha tenido en Norteamérica con el fin de compensar la acción de las sales de deshielo. En estas circunstancias el más difundido ha sido el nitrato cálcico, que actúa como un inhibidor con carácter anódico.

Informe nº 17.291

Los datos, resultados y conclusiones que se incluyen en este informe, obrando de los análisis, pruebas o ensayos realizados, son únicamente aplicables a las muestras ensayadas.

Consejo Superior de Investigaciones Científicas
 INSTITUTO DE CIENCIAS DE LA CONSTRUCCION EDUARDO TORROJA

4

En todos estos casos el inhibidor estaba presente desde el momento de amasado del hormigón.

Otra forma muy reciente de aplicación de los inhibidores es por impregnación del hormigón endurecido. En estos casos el efecto inhibitorio se basa fundamentalmente en la idea de que el producto difundido y trate de detener una corrosión ya iniciada o retarde el inicio de la corrosión. En el caso de que este sea el efecto requerido, hay que tener en cuenta no solo la acción inhibitoria, sino también la posible densificación del propio hormigón que puede producirse en el proceso de penetración del nuevo producto si este llega a precipitar en los poros.

Más recientes son las investigaciones con inhibidores cuya capacidad de proteger se basa en la formación de una película adsorbida por la armadura. Este tipo de productos suelen estar basados en compuestos de base orgánica.

IV. MÉTODO EXPERIMENTAL

Los ensayos se han realizado sobre probetas de mortero. Una probeta se mantuvo como referencia y la otra fue tratada por el peticionario una vez desecada la corrosión.

Materiales utilizados

Acero

Se han empleado armaduras corrugadas de 6 mm de diámetro y 8 mm de longitud. En dichas armaduras se dejó una longitud de ensayo de 30 mm, que corresponde a un área de ataque de 5.65 cm².

Las armaduras se limpiaron de los posibles restos de óxido o calamina previamente al inicio de los ensayos, y se procedió a su pesada en balanza con una precisión de ± 0.1 mg.

La superficie de armadura a ensayar se delimitó con cinta aislante, de esta forma se cubrieron el extremo inferior y a un cm del superior. La colocación de esta cinta permite además evitar o reducir efectos no deseados, como el ataque preferencial en la interfase acero/armadura/medio agresivo y zona de corte.

Probetas de Mortero

Se prepararon probetas de 2x5,5x1cm. En la fabricación de dichas probetas se empleó un cemento portland 145, una relación agua/cemento = 0,5 y cemento/armo = 1/3. Cada probeta llevaba embobadas dos armaduras y una barra de grafito.

Informe nº 17.291

Los datos, resultados y conclusiones que se incluyen en este informe, obrando de los análisis, pruebas o ensayos realizados, son únicamente aplicables a las muestras ensayadas.

Consejo Superior de Investigaciones Científicas
INSTITUTO DE CIENCIAS DE LA CONSTRUCCION EDUARDO TORROJA
 Informe nº 17.291 Contrato AD59/97

Consejo Superior de Investigaciones Científicas
 INSTITUTO DE CIENCIAS DE LA CONSTRUCCION EDUARDO TORROJA

Las probetas se curaron y desmoldaron en cámara a 20°C y 100%HR durante 30 días. Luego se dejaron en el ambiente del laboratorio durante 30 días más.

Carbonatación acelerada y tratamiento

Una vez curadas y bien secas las probetas se introdujeron en una cámara de carbonatación (90% HR y 100% CO₂) durante unos 30 días aproximadamente hasta su completa carbonatación.

Una vez carbonatadas, una de las probetas se conservó en seco en el ambiente seco del laboratorio y la otra fue enviada al laboratorio para su tratamiento por impregnación.

El aspecto de las probetas se muestra en la Fotografía nº 1 donde se aprecia que la probeta enviada con el producto de COINTECS es la que posee un tono más oscuro.

Fragmento de hormigón

Simultáneamente al tratamiento de las probetas, se fue enviando a COINTECS un fragmento de hormigón de vigas fabricado con cemento aluminoso y que previamente impregnamos con corrosión activa por estar completamente carbonatado.

El aspecto de este fragmento de hormigón antes de ser tratado con el producto de COINTECS se muestra en la Fotografía nº 2.

También se midieron los parámetros de carbonatación en este fragmento con armadura entubada.

Ensayo de corrosión

Después de la prueba curada con la instancia inhibitoria, ambas probetas se introdujeron en baños individuales de polifenileno con agua hasta 2/3 de la altura de las mismas con el fin de mantenerlas perfectamente en contacto con agua líquida.

Los resultados que luego se aportan corresponden, por un lado a las probetas se curadas con el agua, y por otro a su posterior evolución.

Técnicas electroquímicas

Los ensayos de corrosión se hicieron a través del empleo de técnicas electroquímicas, que se complementaron con mediciones ópticas de los productos formados. Se hicieron medidas del potencial de corrosión, E_{corr} y de la velocidad de corrosión, i_{corr} .

Informe nº 17.291

Los datos, resultados y conclusiones que se exponen en este informe, obtenidos de los análisis, pruebas e ensayos realizados, son únicamente válidos para el material especificado.

Consejo Superior de Investigaciones Científicas
 INSTITUTO DE CIENCIAS DE LA CONSTRUCCION EDUARDO TORROJA

1) Medidas del potencial de corrosión, E_{corr}

La medida del potencial de corrosión es un parámetro termodinámico que aporta información sobre la probabilidad de que la armadura situada en el sistema objeto de estudio esté en una situación de corrosión o pasividad, dependiendo de procesos activos o no de corrosión.

El potencial de corrosión de la armadura, E_{corr} , se mide a través de un electrodo de referencia. En este trabajo se ha empleado el electrodo de calomelano saturado, SCE, que se coloca en contacto con la superficie del acero, o sumergido en la disolución. El signo de medida es el voltímetro.

Los criterios de interpretación utilizados para las medidas de potencial en relación al riesgo de corrosión son los:

E_{corr} (mV/SCE)	Riesgo de corrosión
>250	2%
>210 - 250	50%
<210	92% ¹

Se trata de una medida no destructiva que permite el seguimiento del proceso de corrosión a lo largo del tiempo sobre una misma estructura.

Se empleó esta técnica tanto en los ensayos en disolución como en morteros.

2) Resistencia óhmica, R_p

Entre otros aporta información sobre el grado de bonificación de las zonas del hormigón y sobre una relación directa con la velocidad de corrosión a mayor resistencia menor corrosión y viceversa.

Los resultados que se obtienen en estos probetas deben ser multiplicados por cuatro (x4) para obtener los valores de resistencia (R_p) en ohmios.

Los criterios de interpretación que se pueden aplicar son que para $R_p > 100 \Omega/cm^2$ con la corrosión puede ser muy elevada y para $R_p > 10^3 \Omega/cm^2$ con la corrosión se puede considerar despreciable.

3) Resistencia de Polarización, R_p

La estimación de la velocidad de corrosión de un sistema metal/medio determinado permite conocer la cantidad de nódulo formado por unidad de superficie de armadura durante un período de tiempo determinado. Este parámetro permite predecir la evolución del dato.

Informe nº 17.291

Los datos, resultados y conclusiones que se exponen en este informe, obtenidos de los análisis, pruebas e ensayos realizados, son únicamente válidos para el material especificado.

Consejo Superior de Investigaciones Científicas
 INSTITUTO DE CIENCIAS DE LA CONSTRUCCION EDUARDO TORROJA
 Informe nº 17.291 Contrato AD59/97

Consejo Superior de Investigaciones Científicas
 INSTITUTO DE CIENCIAS DE LA CONSTRUCCION EDUARDO TORROJA

Los probetas se curan y conservan en cámara a 20°C y 100%HR durante 10 días. Luego se exponen en el ambiente de laboratorio durante 28 días más.

Carbonatación acelerada y tratamiento

Una vez curadas y bien secas las probetas se introducen en una cámara de carbonatación (60% HR y 100% CO₂) durante entre 30 días aproximadamente hasta su completa carbonatación.

Una vez carbonatadas, una de las probetas se conservó otra vez en el ambiente seco del laboratorio y la otra fue enviada al peticionario para su tratamiento por impregnación.

El aspecto de las probetas se muestra en la fotografía nº 1 donde se aprecia que la probeta curada con el producto de COINTECS es la que posee un tono más oscuro.

Fragmento de hormigón

Simultáneamente al tratamiento de las probetas, se fue enviando a COINTECS un fragmento de hormigón de vigueta 50x60x60 con cemento aluminoso y que previamente muestra una reacción activa por ensayo según lo especificado.

El aspecto de este fragmento de hormigón antes de ser tratado con el producto de COINTECS se muestra en la fotografía nº 2.

También se midieron los parámetros de corrosión en este fragmento con armadura enterrada.

Ensayo de corrosión

Después de la prueba tratada con la sustancia inhibidora, varias probetas se introdujeron en botes individuales de polietileno con agua hasta 2/3 de la altura de los sistemas con el fin de mantenerlos permanentemente en contacto con agua líquida.

Los resultados que luego se aportan corresponden, por un lado a las probetas en contacto con el agua, y por otro a las probetas evaluadas.

Técnicas electroquímicas

Los ensayos de corrosión se hicieron a través del empleo de técnicas electroquímicas, que se complementaron con microscopía óptica de las probetas formadas. Se hicieron medidas del potencial de corrosión, E_{oc} , y de la velocidad de corrosión, i_{corr} .

Informe nº 17.291

Los datos, resultados y conclusiones que se incluyen en este informe, obtenidos de los análisis, pruebas o ensayos realizados, son únicamente válidos a los materiales ensayados.

Consejo Superior de Investigaciones Científicas
 INSTITUTO DE CIENCIAS DE LA CONSTRUCCION EDUARDO TORROJA

1) Medidas del potencial de corrosión, E_{oc}

La medida del potencial de corrosión es un parámetro termodinámico que aporta información sobre la probabilidad de que la armadura situada en el sistema objeto de estudio esté en una situación de corrosión o pasividad, desarrollando un proceso activo o no de corrosión.

El potencial de corrosión de la armadura, E_{oc} , se mide a través de un electrodo de referencia. En este trabajo se ha empleado el electrodo de calomelanos saturado, SCE, que se coloca en contacto con la superficie del sustrato, a sujeción en la dirección. El equipo de medida es un voltímetro.

Los criterios de interpretación utilizados para las medidas de potencial en relación al riesgo de corrosión son los:

E_{oc} (mV/SCE)	Riesgo de corrosión
>250	3%
>250 a <310	50%
<310	99%

Se trata de una medida no destructiva que permite el seguimiento del proceso de corrosión a lo largo del tiempo sobre una misma armadura.

Se empleó una técnica sencilla en los ensayos en disolución como en muestra.

2) Resistencia óhmica, R_a

Entre otros datos acerca de información, el grado de homogeneidad de los poros del hormigón y sobre una relación directa con la velocidad de corrosión, a mayor resistencia menor corrosión y viceversa.

Los resultados que se obtienen en estas probetas deben ser multiplicados por cuatro (x4) para obtener los valores de resistencia (Ω) en ohmios.

Los criterios de interpretación que se pueden aplicar son que para $R_a < 100 \Omega$ cm la corrosión puede ser muy elevada y para $R_a > 10^3 \Omega$ cm la corrosión se puede considerar despreciable.

3) Resistencia de Polarización, R_p

La estimación de la velocidad de corrosión de un sistema metal-sustrato determinado permite conocer la cantidad de óxido formado por unidad de superficie de armadura durante un período de tiempo determinado. Este parámetro permite predecir la evolución del dato.

Informe nº 17.291

Los datos, resultados y conclusiones que se incluyen en este informe, obtenidos de los análisis, pruebas o ensayos realizados, son únicamente válidos a los materiales ensayados.

Consejo Superior de Investigaciones Científicas
 INSTITUTO DE CIENCIAS DE LA CONSTRUCCION EDUARDO TORROJA

La Resistencia de Polarización es una técnica que consiste en la simple medida de la resistencia de la intensidad en las inmediaciones del potencial de corrosión. Su expresión matemática es:

$$R_p = \left(\frac{\Delta E}{\Delta I} \right) \rightarrow 0$$

La intensidad de corrosión (o velocidad de corrosión) se calcula a partir de dicho R_p a través de la fórmula:

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p}$$

Es un constante que varía entre 13 mV y 52 mV. En los ensayos que aquí se han realizado se ha empleado el valor 30 mV.

Se considera que valores de R_p inferiores a $1 \cdot 10^2 \Omega \cdot \text{cm}^2$ indica una corrosión con poco significado que la vida útil de la estructura no queda afectada.

V. RESULTADOS

Pruebas mortero

En cuanto a los cambios introducidos por la impregnación, la probeta tratada apareció un cierto olor, poco agradable, a amoníaco orgánico.

Otro cambio detectado es en el color, que se torna algo más oscuro y, como se muestra en la fotografía nº 3, la superficie de la probeta presenta una cierta evolución plomosa.

Los resultados de la evolución del R_{oc} , R_a e i_{corr} en las probetas de mortero, se muestran en la Fig. 1 y 2. (Se omiten dos amplias).

Puede comprobarse que en los primeros días, después de introducirlos en agua las probetas, las curvas presentan unos valores de R_a muy elevados y unos valores de i_{corr} menores de $0,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, mientras que los límites inferiores presentan un comportamiento completamente opuesto, con valores de R_a inferiores superiores a $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

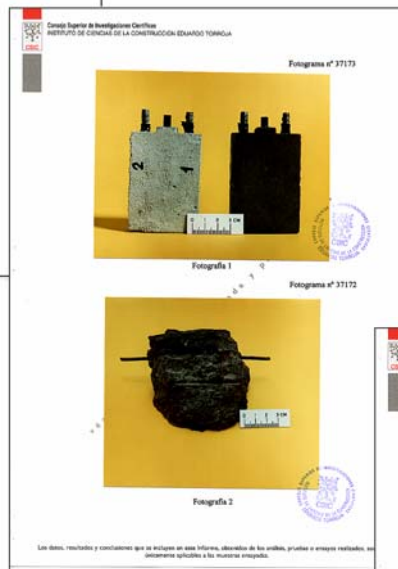
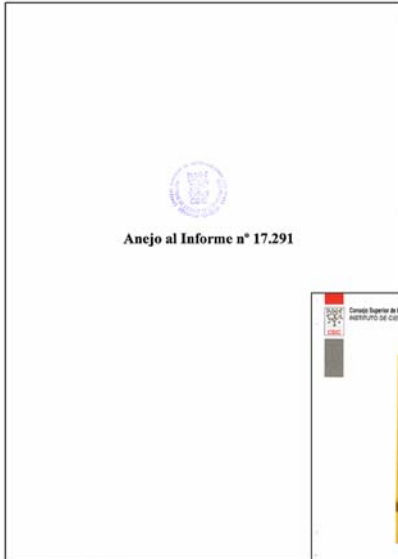
Los valores de R_{oc} son también mucho más positivos (redox) en estas primeras semanas que los de las armaduras enterradas en las probetas de referencia.

A partir de unos 30 días la R_a disminuye significativamente en las probetas tratadas y de forma paralela la i_{corr} aumenta para situarse durante todo el resto del tiempo de ensayo en valores alrededor de $0,5-0,7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

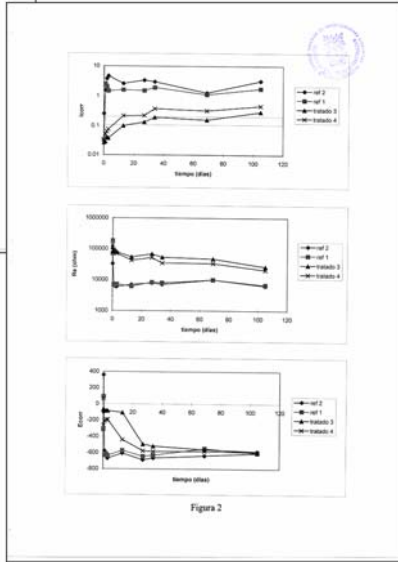
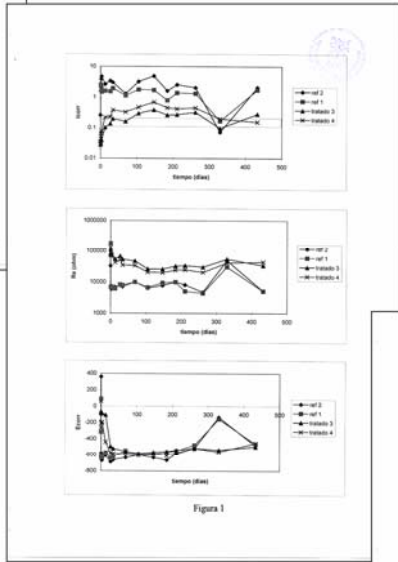
Informe nº 17.291


Los datos, resultados y conclusiones que se incluyen en este informe, obtenidos de los análisis, pruebas o ensayos realizados, son únicamente válidos a los materiales ensayados.


Consejo Superior de Investigaciones Científicas
INSTITUTO DE CIENCIAS DE LA CONSTRUCCION EDUARDO TORROJA
Informe nº 17.291 Contrato AD59/97



Consejo Superior de Investigaciones Científicas
 INSTITUTO DE CIENCIAS DE LA CONSTRUCCION EDUARDO TORROJA
 Informe nº 17.291 Contrato AD59/97



 Consejo Superior de Investigaciones Científicas
INSTITUTO DE CIENCIAS DE LA CONSTRUCCION EDUARDO TORROJA



El Ecorr evoluciona alcanzando al cabo de estas primeras 4 semanas, valores similares a los de las armaduras en la probetas de referencia.

En cambio, las armaduras en la probeta de referencia mantienen unos valores de Icorr elevados, que sólo descienden bruscamente cuando se someten a un periodo de secado (alrededor de los 300 días de ensayo). En cuanto la probeta se humedece de nuevo los valores de Icorr vuelven a ser muy elevados en la probeta de referencia.

El periodo de secado aludido es detectado también en los valores de Re que suben bruscamente y de Ecorr que pasan otra vez a ser nobles (más positivos).

Al finalizar los ensayos se procedió a romper las probetas. El aspecto de las armaduras extraídas se aprecia en la fotografía nº 4. Los aceros 1 y 2 corresponden a la probeta de referencia. Se puede comprobar que todas aparentan corrosión, ya que estaban corroidas en el momento en que se sometieron al proceso de impregnación. No se apreó ningún otro detalle de relevancia.

Fragmento de hormigón

Los resultados correspondientes al fragmento de hormigón con armadura son completamente similares a los de la probeta tratada. Es decir, los valores de Icorr son muy pequeños durante unas cuatro semanas para luego elevarse a valores del mismo orden que la probeta. Por ello no se aportan aquí los valores numéricos.


INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS

A la vista de estos comportamientos, se puede deducir que el producto de naturaleza orgánica utilizado para impregnar las probetas, tiene una clara actividad inhibidora de la corrosión.

El mecanismo por el que actúa parece ser de tipo hidrofóbico a la luz de los resultados. Es decir, la sustancia parece desplazar la humedad de los poros del hormigón lo que se refleja en la elevada Resistencia eléctrica que se detecta en las probetas tratadas, lo que hace disminuir drásticamente la velocidad de corrosión, ya que en ausencia de humedad la corrosión no progresa.

Al poner en contacto el hormigón con agua líquida, ésta parece ir disolviendo la sustancia orgánica y volviendo a penetrar por la red de poros, lo que se ve reflejado en la disminución de la Re al cabo de unas 4 semanas de humectación, con un aumento de la Icorr.

Es importante también mencionar, que durante el periodo de secado la probeta no sufre los cambios bruscos en los parámetros de corrosión que se observan en la probeta de referencia, lo que se interpreta como que el producto de impregnación tiene un carácter hidrófilo, ya que no permite el secado del hormigón, lo que es beneficioso.



CONCLUSIONES

Las conclusiones que se pueden extraer del presente trabajo son:


- 1º) Que en el caso de hormigón o mortero carbonatado cuyas armaduras se estén corroyendo, el tratamiento de impregnación realizado por el peticionario puede disminuir muy notablemente la corrosión.
- 2º) Esta inhibición parece ser estable y mantenerse un tiempo, que en los presentes ensayos ha sido de año y medio.
- 3º) Dado que las condiciones a las que se han sometido las probetas son las más agresivas (parcialmente sumergidas en agua) en el caso de elementos carbonatados, es previsible que en situaciones de menor humedad la inhibición de la corrosión sea más favorable llegándose a situar en valores de los considerados de pasividad.

Recomendaciones relativas al producto de impregnación


- 1º) Se debe intentar suprimir o atenuar el fuerte olor que expede.
- 2º) Se debe intentar atenuar su carácter hidrofílico, para evitar que una vez impregnado el hormigón, éste vuelva a humectarse, aunque, es posible que los grupos hidrófilos sean precisamente los facilitadores de su rápida penetración, en profundidad, en el hormigón. En todo caso, el producto podría mejorarse si se consiguiera evitar su evaporación o lixiviación, a la vez de disminuir aún más su carácter hidrófilo.

Este informe consta de 10 hojas y un anejo con 4 fotografías y 2 figuras, todo ello numerado y sellado.

Madrid, 20 de enero de 1998


Fdo. Mª Carmen Andrade
Dr. Química Industrial

VºBº EL VICEDIRECTOR


Fdo. Antonio Ruiz Duerto
Dr. Arquitecto

Informe nº 17.291

Los datos, resultados y conclusiones que se incluyen en este Informe, obtienen validez únicamente aplicables a las muestras analizadas.