Saber, Universidad de Oriente, Venezuela.Vol. 26 Nº 3: 289-296. (2014)
ISSN: 2343-6468 Digital / ISSN: 1315-0162 Impreso / Depósito Legal pp 198702SU187

EVALUACIÓN DE UN RECUBRIMIENTO FORMULADO CON BASE EN PINTURA INDUSTRIAL Y EXTRACTO DE *Aloe saponaria* EXPUESTO A LA ATMÓSFERA MARINA

EVALUATION OF A COATING MADE FROM INDUSTRIAL PAINT BASE AND EXTRACT OF *Aloe saponaria* EXPOSED TO MARINE ATMOSPHERE

Asyuri del Valle Roquez Ramos[1], Solange Ysbeth Paredes Dugarte[2]

Universidad de Oriente, Núcleo de Sucre, [1]Escuela de Ciencias, Departamento de Química, [2]Instituto de Investigaciones en Biomedicina y Ciencias Aplicadas "Dra. Susan Tai", Departamento de Ciencia de los Materiales, Laboratorio de Caracterización de Materiales, Cumaná, Venezuela
E-mail: asyuri_r86@hotmail.com / sparedes@sucre.udo.edu.ve

RESUMEN

Se evaluó una base de pintura industrial mezclada con extracto de plantas del género *Aloe* como posible recubrimiento inhibidor de la corrosión. Se utilizó una solución buffer fosfato salino (BFS) para obtener el extracto acuoso de *Aloe saponaria y* se prepararon mezclas con base en pintura industrial y el extracto acuoso a diferentes proporciones (80:20, 70:30, 60:40, 50:50). Se recubrieron láminas de aleación de aluminio AA3003 y se expusieron a la atmósfera marina utilizando la Estación de Corrosión Atmosférica Sucre I, ubicada en la zona de Turpialito, al sur del Golfo de Cariaco, estado Sucre. Para caracterizar la base de pintura industrial, el extracto y las mezclas (base: extracto) se utilizó *espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR),* mientras que la evaluación de los recubrimientos se llevó a cabo una vez al mes por inspección visual, registro fotográfico y microscopia óptica. Los resultados de FT-IR identificaron grupos funcionales de ésteres e hidrocarburos en todas las mezclas, los cuales también están presentes tanto en la pintura como en el extracto. Los recubrimientos formulados con base en pintura y extracto de *Aloe saponaria* exhibieron mejor comportamiento frente a la atmósfera marina en comparación al recubrimiento con pintura sola, presentando este último degradación por ampollamiento. Este comportamiento sugiere que el extracto acuoso pudiera estar actuando como estabilizador en los recubrimientos (base pintura: extracto) frente al medio agresivo, ya que no presentaron ampollamiento y mantuvieron su consistencia durante el tiempo de experimentación.

Palabras clave: Aplicación ecológica**,** materia vegetal, inhibidor de corrosión, aleación de aluminio 3003.

ABSTRACT

A base of industrial paint mixed with extract of plants of the genus *Aloe* was evaluated as a possible corrosion inhibiting coating. A phosphate buffered saline solution (BFS) was used to prepare the aqueous extract of *Aloe saponaria* and mixtures were prepared based industrial paint and the aqueous extract at different ratios (80:20, 70:30, 60:40, 50:50). Plates of AA3003 aluminum alloy were coated and exposed to the marine atmosphere using the Sucre Atmospheric Corrosion Station I, located in the zone of Turpialito in the south of Gulf of Cariaco, Sucre State. To characterize the industrial paint base, extract and mixtures (base:extract), the Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) was used, while the evaluation of the coatings was carried out once a month by visual inspection, photographic record and optical microscopy. The results of FT-IR identified functional groups of esters and hydrocarbons in all mixtures (base:extract), which are also present both in painting and in extract. Coatings formulated with the base paint and *Aloe saponaria* extract exhibited better performance against the marine atmosphere compared to coating with paint alone, the latter having blistering degradation. This behavior suggests that the aqueous extract may be acting as a stabilizer in coatings (base paint:extract) against aggressive media and showed no blistering and maintained their consistency during the duration of the experiment..

Key words: Ecological application, vegetable matter, corrosion inhibitor, aluminium alloy 3003.

INTRODUCCIÓN

La protección contra la corrosión es una de las exigencias para las estructuras expuestas en ambiente marino costa fuera o costa dentro, a pesar que la mayoría de ellas han sido diseñadas para resistir el ambiente dominante. Los recubrimientos orgánicos y, en particular, las pinturas, constituyen el método más ampliamente utilizado en la protección contra la corrosión metálica (Larrañaga y Orinazabal 2001). Por lo tanto, conocer las características técnicas de estos recubrimientos, sus clases y la correcta preparación de la superficie, evita costosas reparaciones por fenómenos corrosivos. Actualmente, la tendencia de los recubrimientos orgánicos es reemplazar los pigmentos y aditivos anticorrosivos de alta toxicidad y alto costo por sustancias biodegradables de fácil adquisición, que sean menos perjudiciales, menos costosos y que logren el efecto inhibidor de la corrosión.

Estudios recientes en la búsqueda de pigmentos que cumplan con estos requerimientos han mostrado un creciente interés en el empleo de extractos de plantas como posibles inhibidores de la corrosión; esto es debido a que las plantas contienen una variada fuente de compuestos químicos que pudiesen servir como aditivos orgánicos haciéndolos atractivos a la industria, ya que se presentan como un producto sintetizado naturalmente, ambientalmente aceptable y cuyo proceso sería menos

Recibido: julio 2013. Aprobado: marzo 2014.
Versión final: julio 2014.

tóxico que el industrial (Sanjay *et al*. 2009). Existe una amplia literatura relacionada con la eficiencia de extractos naturales de materias de origen natural como inhibidores biodegradables de la corrosión metálica, como el *Aloe vera*, hojas de eucalipto, nuez moscada, flor de Jamaica, zumo de granada, raíz de *ginseng*, entre otras (Karthikaiselvi *et al*. 2009, Obot y Obi-Egbedi 2009, Olusegun y Otaigbe 2009, Olusegun y James 2010). También se puede citar el estudio realizado por (Prato *et al*. 1993) donde se atribuye la presencia de grupos polares del tipo -C=0, y aquellos que poseen átomos del tipo oxígeno (O) y nitrógeno (N) en la molécula de resina de *Aloe vera* como posibles responsables de bloquear las reacciones de corrosión al aislar el metal del medio corrosivo. Por su lado, Bustamante (2008) incorpora diferentes porcentajes p/v de resina de *Aloe vera* en polvo tanto en sistemas alquídicos como epóxicos para observar su comportamiento como aditivo y pigmento, reportando que los recubrimientos epóxicos, con el mayor porcentaje de resina en polvo y de humedad, fueron más resistentes en presencia de sustancias alcalinas y salinas que los recubrimientos alquídicos.

En este contexto, esta investigación planteó evaluar el recubrimiento constituido con base en pintura industrial (libre de TiO_2) y extracto de plantas del género *Aloe* aplicado en probetas de aluminio expuestas al medio ambiente marino como aporte al estudio de recubrimientos ecológicos. Las aleaciones de aluminio poseen propiedades físicas, químicas y mecánicas que los convierten en materiales extremadamente útiles, en especial para aplicaciones de ingeniería. Sin embargo, no están exentas de inconvenientes, ya que diversas aleaciones base aluminio exhiben afectación de su resistencia a la corrosión y a la fatiga, en especial, en ambientes salinos.

MATERIALES Y MÉTODOS

Materia prima

Como materia prima se utilizaron plantas de *Aloe saponaria* procedentes del sector La Llanada Vieja (10º25'16" N y 64º11'3" O) de la ciudad de Cumaná, estado Sucre, Venezuela. Las plantas se recolectaron en horas tempranas de la mañana, se enjuagaron suavemente y se les retiró la piel para obtener la pulpa, la cual se maceró con una solución buffer fosfato salino (BFS) durante 24 horas en refrigeración. Seguidamente se filtró y se recolectó el extracto acuoso de *Aloe saponaria* (D'Armas *et al*. 2004).

Base de pintura

La base de pintura utilizada para este trabajo fue tomada del proceso industrial en la etapa previa a la incorporación del TiO_2, el cual se utiliza en la producción de pinturas por sus propiedades de dispersión, estabilidad química y bajo nivel de toxicidad. Sin embargo, estudios recientes sugieren que la exposición a este producto puede causar lesiones cerebrales y ser un peligro para la salud (Márquez *et al*. 2012). De acuerdo con la ficha técnica suministrada por la empresa, la base de pintura contiene acetato de vinilo, emulsión de etileno y agua.

Preparación del recubrimiento

Se prepararon cuatro mezclas con base en pintura acuosa:extracto acuoso con las siguientes proporciones: 80:20, 70:30, 60:40 y 50:50. El extracto se mezcló homogéneamente con la base de pintura industrial, es decir, no se formaron aglomerados en ninguna de las relaciones utilizadas.

Material metálico

El material metálico utilizado como sustrato fue la aleación comercial de aluminio 3003 (AA3003), suministrada en forma de lámina con espesor de 0,79 mm por la Empresa Venezolana Aluminio del Caroní S. A. (ALCASA).

Preparación de las probetas

Se cortaron probetas de la lámina de aluminio con las siguientes dimensiones: 10 cm × 15 cm de acuerdo con la norma ASTM G1. Para permitir buena adherencia del recubrimiento, las superficies de las probetas se desbastaron con papel abrasivo de carburo de silicio número 400. La limpieza se realizó con agua, solución jabonosa, acetona para remoción de aceites y grasas y abundante agua destilada. Seguidamente, se recubrieron dos probetas de aluminio AA 3003 por cada mezcla de pintura industrial extracto acuoso. Se aplicaron cuatro capas, dejando un tiempo de secado de cuatro horas entre cada capa. Todas las probetas se sometieron al mismo procedimiento de limpieza, pulido y aplicación del recubrimiento para comparación de las superficies.

Lugar de exposición

El bastidor con las probetas recubiertas se colocó frente al mar (Fig. 1) en el sector Turpialito del Golfo de Cariaco, Cumaná, Venezuela (10º26'70" N y 64º01'87"

O), lugar donde se encuentra ubicada la Estación de Corrosión Atmosférica Sucre I. El bastidor tiene aproximadamente una inclinación de 30º con respecto a la horizontal y aproximadamente 76 cm de altura con respecto al suelo según norma ASTM G50-76. El período experimental se extendió desde abril hasta septiembre de 2012, retirándose al término de cada mes, dos probetas por cada mezcla de pintura industrial:extracto acuoso.

Figura 1. Bastidor instalado en la zona atmosférica con las probetas en experimentación.

Captación de iones cloruro

Para captación de cloruros en la atmósfera marina se utilizó la técnica de vela húmeda (Roquez 2013) y la valoración química de los cloruros presentes en las muestras recogidas por el método volumétrico de Mohr, con el cual se obtuvo la velocidad de deposición de iones cloruros en mg/m^2 día (Skoog *et al*. 2001). La determinación analítica del ion cloruro suministra un índice del grado de contenido salino de la atmósfera salina. En la Figura 2 se muestra el dispositivo de vela húmeda utilizado.

Figura 2. Dispositivo para la captación de cloruros en la atmósfera marina.

Técnicas de caracterización

El extracto acuoso de *Aloe saponaria*, la pintura y las mezclas con base en pintura extracto se caracterizaron por espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR) usando un equipo marca Thermo Scientific modelo Nicolet iS10. Se hizo un álbum de fotografías, una vez al mes, durante los seis meses de experimentación del aspecto de la superficie de las probetas expuestas al ambiente. La evaluación superficial de los recubrimientos se llevó a cabo mediante microscopia óptica, usando un microscopio Olympus GX-51.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla 1 se presentan los valores de velocidad de deposición de los iones cloruros obtenidos para los seis meses de experimentación. De acuerdo con el valor promedio de deposición obtenido de 122,59 mg/m^2.día, la atmósfera de la Estación de Corrosión Atmosférica Sucre I, se clasifica como medianamente agresiva, según la norma ISO 9223; esta categoría varía entre 60 a 300 mg/m^2.día (ISO 9223 1991).

Tabla 1. Deposición media de iones cloruro (Cl^-) determinada en la zona de Turpialito.

Periodo (año 2012)	Cloruros (mg/m^2.día)
Abril	177,97
Mayo	154,54
Junio	139,04
Julio	102,71
Agosto	79,16
Septiembre	82,17
$\overline{X}$	122,59

Espectroscopia de infrarrojo

En la Figura 3, se presentan los espectros FT-IR obtenidos para el extracto acuoso de *Aloe saponaria* y la base de pintura industrial. Como se ilustra en la figura el extracto acuoso de *Aloe saponaria* presenta bandas características para los grupos funcionales de ésteres e hidrocarburos, mientras que la pintura presenta bandas de absorción asignables a los grupos funcionales de ésteres, hidrocarburos y aldehídos. La ausencia de las bandas de ~700 cm^{-1} y ~ 500 cm^{-1} confirma que la pintura no contiene TiO_2. Los grupos funcionales de ésteres e hidrocarburos comprueban la composición de

la base de pintura que viene registrada en la ficha técnica suministrada por el proveedor, en la que se reporta acetato de vinilo ($C_4H_6O_2$), emulsión del hidrocarburo etileno (C_2H_4) y agua (H_2O).

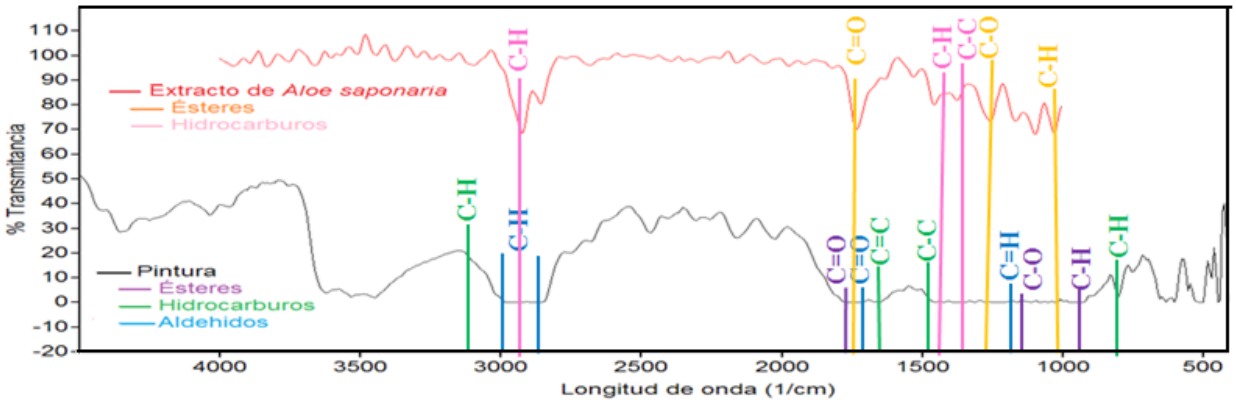

Figura 3. Espectros infrarrojo del extracto de *Aloe saponaria* y la base de pintura industrial.

En la Figura 4 se presenta el conjunto de espectros FT-IR de las mezclas (base de pintura: extracto acuoso). Se registran grupos funcionales de hidrocarburos en todas las mezclas a excepción de la mezcla 70:30 que presenta adicionalmente el grupo funcional de ésteres. Los espectros de infrarrojo no presentan alteraciones significativas en las principales bandas de absorción, además que son prácticamente de la misma magnitud. Por otra parte, tanto el extracto como la base son soluciones complejas y ricas en familia de grupos funcionales, los cuales podrían identificarse aislando cada uno de los compuestos presentes en esas soluciones. En las tablas 2, 3 y 4 se presentan los resultados de los grupos funcionales obtenidos para las condiciones descritas.

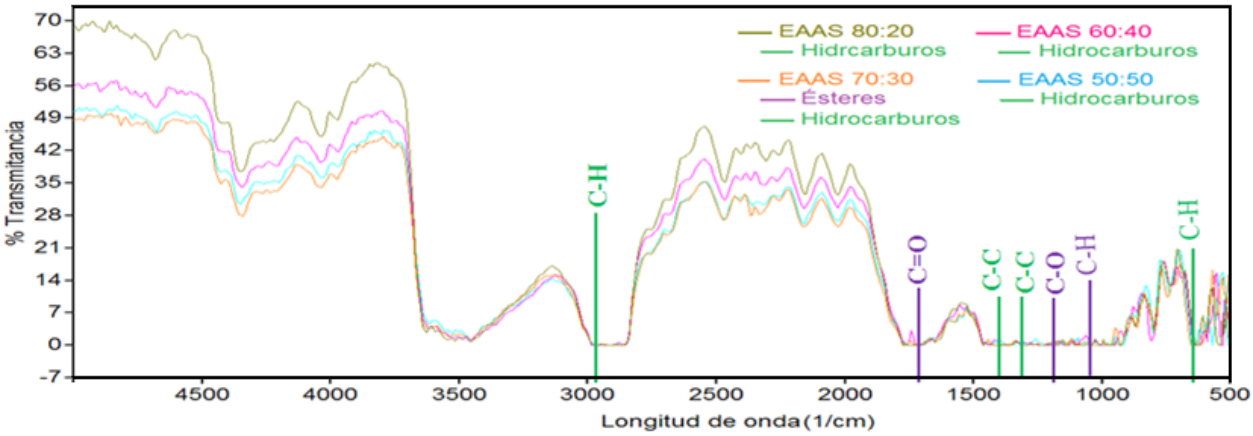

Figura 4. Espectros infrarrojo de las mezclas base de pintura y extracto acuoso de *Aloe saponaria*.

Tabla 2. Grupos funcionales obtenidos por FT-IR en la base de pintura.

Ésteres		Hidrocarburos		Aldehídos	
1.744 cm^{-1}	C=O	3.148 cm^{-1}	C-H	2.892 cm^{-1} y 2.977 cm^{-1}	C-H
1.218 cm^{-1}	C-O	1.650 cm^{-1}	C=C	1.700 cm^{-1}	C=O
948 cm^{-1}	C-H	1.496 cm^{-1}	C-C	1.220 cm^{-1}	C-H
		802 cm^{-1}	C-H		

Tabla 3. Grupos funcionales obtenidos por FT-IR en el extracto acuoso de *Aloe saponaria*.

Ésteres		Hidrocarburos	
1.735cm^{-1}	C=O	2.923 cm^{-1}	C-H
1.257 cm^{-1}	C-O	1.458 cm^{-1}	C-C
1.033 cm^{-1}	C-H	1.377 cm^{-1}	C-H

Tabla 4. Grupos funcionales obtenidos por FT-IR en las mezclas base: extracto acuoso de *Aloe saponaria* (EAAS).

EAAS 80:20		EAAS 70:30				EAAS 60:40		EAAS 50:50	
Hidrocarburos		Hidrocarburos		Ésteres		Hidrocarburos		Hidrocarburos	
2.885 cm^{-1}	C-H	2.977 cm^{-1}	C-H	1.735 cm^{-1}	C=O	2.900 cm^{-1}	C-H	2.962 cm^{-1}	C-H
1.465 cm^{-1} y 1.388 cm^{-1}	C-C	1.458 cm^{-1} y 1.365 cm^{-1}	C-C	1.226 cm^{-1}	C-O	1.492 cm^{-1} y 1.365 cm^{-1}	C-C	1.373 cm^{-1} y 1.218 cm^{-1}	C-C
632 cm^{-1}	C-H	647 cm^{-1}	C-H	1.056 cm^{-1}	C-H	640 cm^{-1}	C-H	647 cm^{-1}	C-H

Registro fotográfico

En la Figura 5 se presenta el registro fotográfico del conjunto de probetas recubiertas con las mezclas con base en pintura y extracto (80:20, 70:30, 60:40 y 50:50). Se incluyen las probetas testigos (sin recubrir-SR) y las probetas recubiertas con sólo la base de pintura (P) a modo de comparación. De acuerdo con la inspección visual mensual y del cuadro de fotografías el comportamiento de los recubrimientos (base:extracto) en todas las relaciones fue superior al presentado por la pintura sola, al exhibir este último deterioro por ampollamiento en tan sólo un mes de exposición al ambiente marino. Es decir, la estabilidad de la pintura sola fue afectada significativamente por la acción de la luz solar, en particular por la radiación ultravioleta y los factores atmosféricos del lugar en comparación con los recubrimientos formulados con base en pintura y extracto de *Aloe saponaria.* Estos resultados sugieren que las concentraciones de los compuestos orgánicos presentes en el extracto acuoso de *Aloe saponaria*, obtenidos con el método BFS, proporcionan cierta estabilidad química a los recubrimientos (base de pintura:extractos) independientemente de las relaciones utilizadas. Característica atribuida a pigmentos añadidos en el proceso industrial como el dióxido de titanio. Además de no presentar ampollamiento, los recubrimientos mantuvieron su consistencia, uniformidad, firmeza y adherencia durante los seis meses de experimentación. En la Figura 6 se presentan fotografías de probetas recubiertas (base:extracto ®70:30) expuestas al medio ambiente por 1, 3 y 6 meses. En esas imágenes se observa con más claridad la superficie de los recubrimientos, los cuales están libres de ampollas y grietas. La buena adherencia evita que los cloruros penetren y dañen el sustrato metálico. En cuanto a las probetas de láminas de aleación de aluminio 3003 expuestas sin protección a la localidad marina agresiva, éstas presentaron ataque corrosivo por picadura desde el primer mes de experimentación como se discutirá más adelante. También se observó en todas las probetas en estudio cierto grado de suciedad, debido a restos de polvo y partículas de los suelos arcillosos característicos del sector.

Microscopia óptica

La evaluación realizada por microscopia óptica evidenció el deterioro ocurrido en la superficie de las probetas de aluminio sin recubrir, debido al proceso de corrosión por picadura. Se observó una elevada densidad de pequeñas picaduras que se formaron y cubrieron toda el área de la superficie de las probetas. En ciertas zonas de la superficie donde el ataque fue más severo se observaron picaduras de mayor diámetro y profundidad de formas irregulares, así como picaduras más extensas, debido a la unión entre picaduras cercanas como se observa en la Figura 7a, en la que se presentan micrografías ópticas a magnificaciones de 100X, 200X y 500X. El grado de corrosividad que presentó este conjunto de probetas sin protección está asociado con la deposición de cloruros del lugar de experimentación y del potencial de crecimiento de las picaduras. En esta Figura 7 también se presentan micrografías típicas del recubrimiento con sólo la pintura y con las diferentes proporciones del extracto, en ellas se detalla la morfología de las ampollas formadas en la pintura (Fig. 7b), la uniformidad de los recubrimientos (base:extracto) (Fig. 7c) y la presencia de partículas de polvo y contaminantes que lograron penetrar y formar parte de la superficie de los recubrimientos, debido a

la velocidad del viento del lugar. En la secuencia de imágenes que se presenta en la Figura 8 se particulariza un aglomerado de las ampollas que se forman en la superficie de las probetas recubiertas con sólo la pintura independientemente de las relaciones utilizadas base de pintura:extracto.

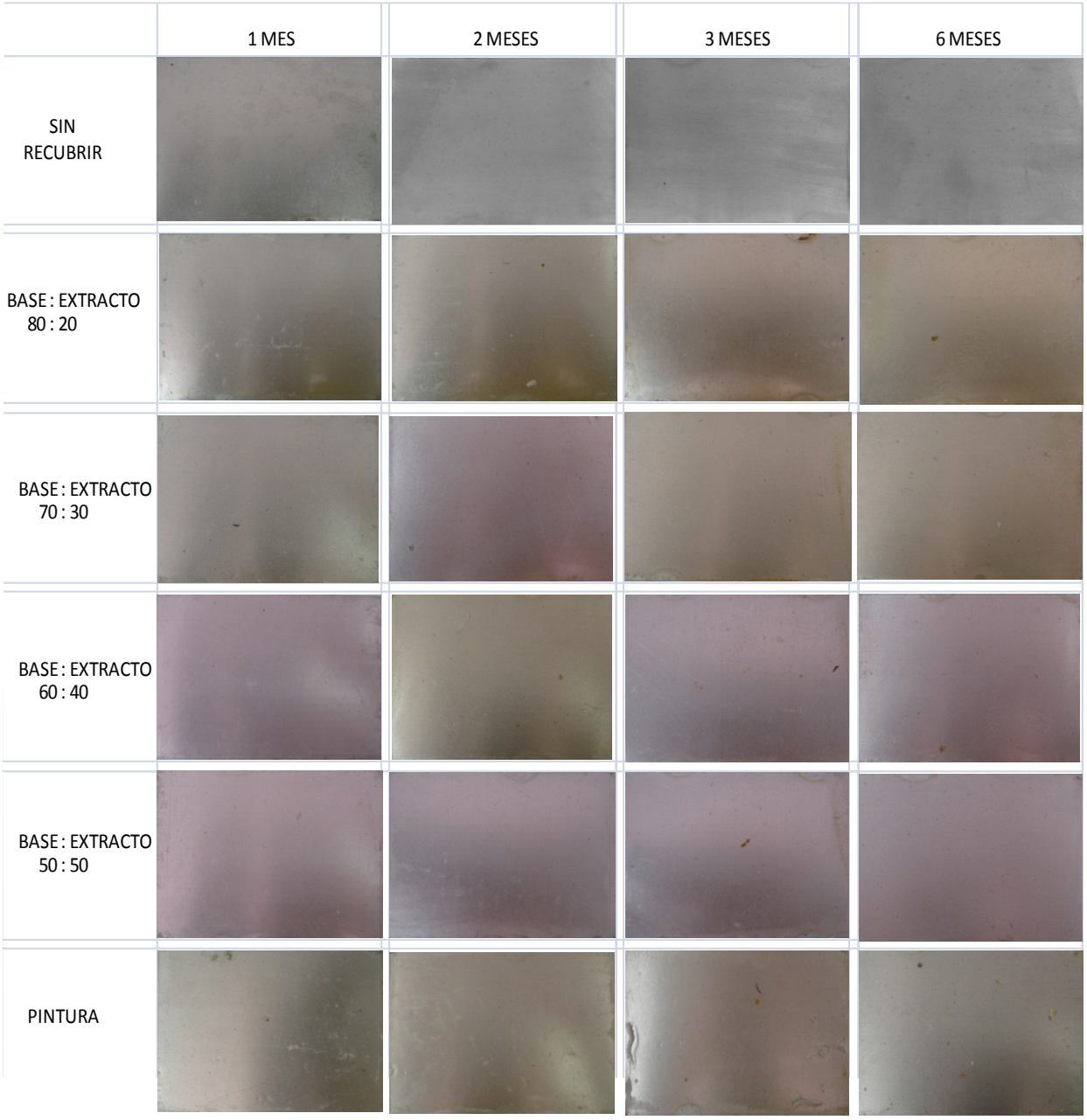

Figura 5. Cuadro de fotografías de las probetas de aluminio sin recubrir y recubiertas con la mezcla de pintura y extracto a diferentes proporciones.

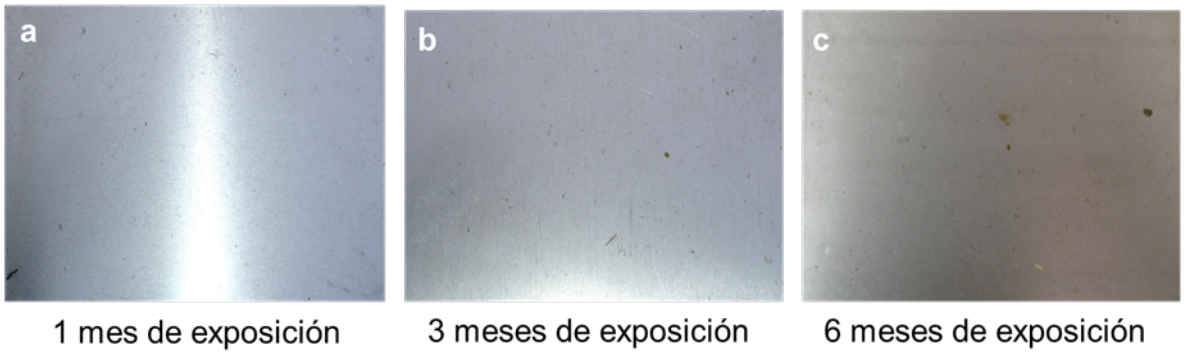

Figura 6. Aspecto de la superficie de las probetas recubiertas (base:extracto de Aloe saponaria ®70:30) luego de exposición a la atmósfera marina por: (a) 1 mes, (b) 3 meses y (c) 6 meses.

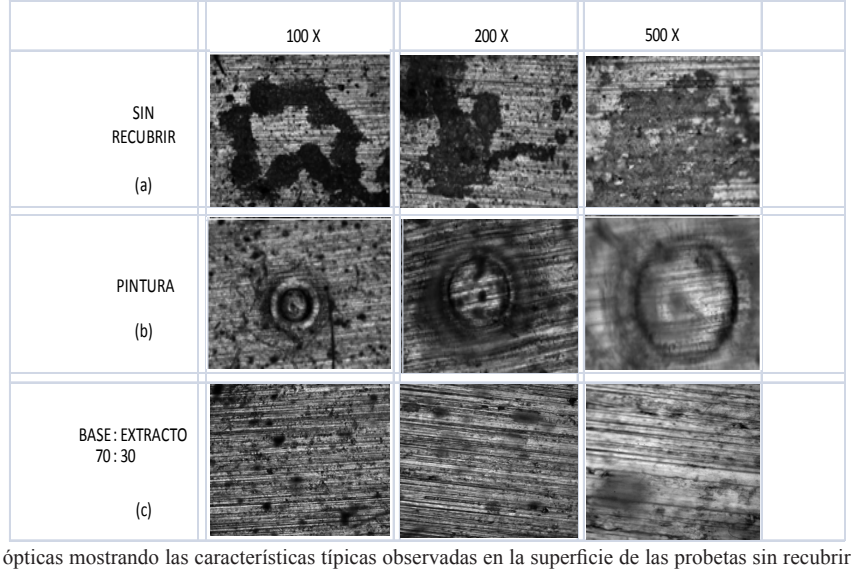

Figura 7. Micrografías ópticas mostrando las características típicas observadas en la superficie de las probetas sin recubrir y en los recubrimientos luego de ser expuestos a la atmósfera marina.

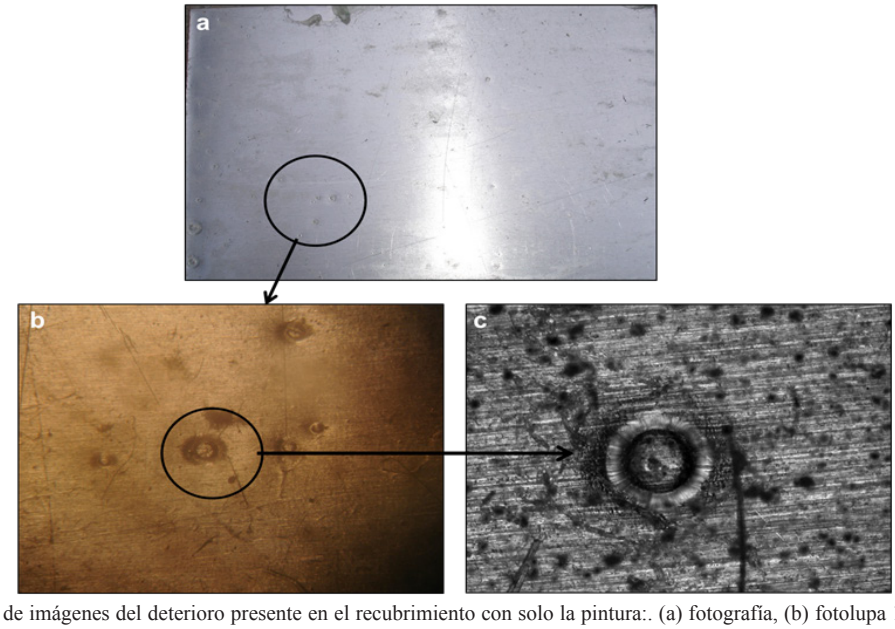

Figura 8. Secuencia de imágenes del deterioro presente en el recubrimiento con solo la pintura:. (a) fotografía, (b) fotolupa 10X y (c) micrografía óptica a 100X.

CONCLUSIONES

La Estación de Corrosión Atmosférica Sucre I se clasifica como una atmósfera medianamente agresiva de acuerdo con la norma ISO 9223.

Los recubrimientos formulados con base en pintura y extracto acuoso de *Aloe saponaria* presentaron mejor comportamiento a la atmósfera marina en comparación con el recubrimiento con sólo la pintura en el rango de tiempo estudiado, por cuanto no presentaron formación de ampolladuras, mantuvieron su consistencia, uniformidad y adherencia bajo las condiciones de experimentación efectuadas, sugiriendo que los compuestos orgánicos presentes en el extracto proporcionan cierta estabilidad química a los recubrimientos independientemente de las relaciones utilizadas. Este comportamiento muestra que los extractos de plantas podrían ser utilizados como materia prima de origen vegetal en el ramo de las pinturas ya que no contaminan en su producción ni en su aplicación.

La aleación de aluminio AA3003 expuesta sin protección presentó ataque por picadura desde el primer mes de exposición al ambiente marino de la localidad.

AGRADECIMIENTO

Al Consejo de Investigación por el apoyo económico recibido a través del Proyecto CI-2-020506-1397-08, al Instituto de Investigaciones en Biomedicina y Ciencias Aplicadas "Dra. Susan Tai", al Instituto Oceanográfico de Venezuela de la Universidad de Oriente, a la empresa Venezolana de Pinturas por proporcionar la base de pintura y al Dr. Luis Isernia por la colaboración en los ensayos de infrarrojo.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Bustamante K. 2008. Análisis de la resina de *Aloe vera* en polvo: una alternativa en la inhibición de la corrosión. Saber. 20(1):79-86.

D'Armas H, Bermúdez D, Caserta A. 2004. Bioactividad de algunos octocorales de aguas venezolanas. Saber. 16(1):19-25.

ISO (International Organization for Standardization) 9223. 1991. Corrosion of metals and alloys - Corrosivity of atmospheres – Classification.

Karthikaiselvi R, Subhashini S, Rajalakshmi R, 2009. Biodegradable green inhibitor (*Myristica rangans*) as a corrosion inhibitor of mild steel in 1M HCl. J. Corros. Sci. Eng. 12(36):1-13.

Larrañaga E, Orinazabal F. 2001. Libro blanco para la minimización de residuos y emisiones: pintado industrial. IHOBE, S.A. Gobierno Vasco, Bilbao, España, pp. 39-69.

Márquez S, Delgado N, Chirino Y, Gutiérrez G, López R. 2012. Titanium dioxide nanoparticles inhibit proliferation and induce morphological changes and apoptosis in glial cells. Toxicology. 302(2-3):146-156.

Obot IB, Obi-Egbedi NO. 2009. Ginseng Root: A new Efficient and Effective Eco-Friendly Corrosion Inhibitor for Aluminium Alloy of type AA 1060 in Hydrochloric Acid Solution. Int. J. Electrochem. Sci. 4(9):1277-1288.

Olusegun KA, Otaigbe JOE. 2009. The effects of *Phyllanthus amarus* extract on corrosion and kinetics of corrosion process of aluminum in alkaline solution. Corros. Sci. 51(11): 2790–2793.

Olusegun KA, James AO. 2010. The effects of *Aloe vera* extract on corrosion and kinetics of corrosion process of zinc in HCl solution. Corros. Sci. 52(2):661-664.

Prato M del R, González AT. 1993. La Resina-Aloe y su posible uso como Inhibidor de corrosión del acero. Rev. Téc. Ing. 16(1):59-62.

Roquez A. 2013. Evaluación de una base de pintura industrial formulada con extractos de plantas del género *Aloe* como posible recubrimiento inhibidor de corrosión. Cumaná: Universidad de Oriente, Escuela de Ciencias, Departamento de Química [Disertación Grado Licenciatura en Química], pp. 82.

Sanjay K, Sharma AM, Essam K. 2009. Adsorption studies, modeling and use of green inhibitors in corrosion inhibition: An overview of recent research. J. Corros. Sci. Eng. 11(Paper 14):1-24.

Skoog D, Holler J, Nieman T. 2001. Principios de análisis instrumental. Quinta edición. McGraw-Hill/Interamericana de España, S.A. Madrid, España, pp. 224-237.