

# Reacciones expansivas internas: estudio de los áridos y hormigón de presas

Tesis doctoral realizada por:  
Andressa Gobbi

Dirigida por:  
Sergio Henrique Pialarissi Cavalaro  
Marcelo Henrique Farias de Medeiros  
Antonio Aguado de Cea

Programa de doctorado:  
Ingeniería de la Construcción

Barcelona, enero 2019



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA  
BARCELONATECH

Departamento de Ingeniería Civil y Ambiental

# TESIS DOCTORAL



---

## Agradecimientos

Me gustaría agradecer a mis directores de tesis, Sergio Pialarissi, Marcelo Medeiros y Antonio Aguado por lo que me habéis enseñado durante la realización de este trabajo.

Meus mais sinceros agradecimentos aos meus pais, Elisabete e Valdemar, e minha irmã Valéria, vocês são a minha base para ser alguém melhor a cada dia. Falando em família, Gi, Luh, Luzi e Tami, vcs me mostraram que irmãs não precisam ter o mesmo sangue, obrigada por estarem presentes apesar da distancia.

Vivir no se trata del punto de partida ni del punto final, es disfrutar el camino y con esto me gustaría agradecer a los que estuvieron presentes en el trayecto del doctorado. Deseo expresar un reconocimiento muy personal a los que han sido mi familia en Barcelona: Débora, Duda, Edilene, Edu, Helen, Janill, Luis, Mylene, Renan y Talita.

De eso se trata la amistad, de coincidir con gente que te haga ver cosas que tu no ves. Que te enseñen a mirar con otros ojos. Gracias Celia, por todo lo que me has enseñado, no sólo los conocimientos químicos. Gracias Tai, por las conversas sinceras y los descansos al sol.

Estos cuatro años compartí el ambiente de trabajo con grandes personas. La experiencia hubiera sido muy distinta sin vosotros. Por ello les agradezco a Belén, Carlos, Cezar, Fran, Francesco, Lara, Lidiane, Razmik, Ricardo, Rubén y demás colegas.

También me gustaría agradecer el apoyo que he recibido empezando por los profesores, la administración y el personal del laboratorio de la UPC, en especial a Eva, Patri y Nacho.

O desenvolvimento de esta tese de doutorado não seria possível sem o apoio econômico do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (processo 205215/20149). Por outra parte, quiero agradecer a la compañía Endesa S. A. por facilitar el estudio de las presas.





## Resumen

Gran parte de las patologías encontradas en las presas de hormigón están relacionadas con la presencia de áridos inadecuados que reaccionan con la pasta de cemento, dando lugar a expansiones que causan daños y comprometen la durabilidad de la estructura. Si bien la reacción más frecuente y estudiada en la literatura es la álcali-árido (RAA), existen otras que también pueden causar consecuencias similares. Este es el caso, por ejemplo, de la reacción sulfática interna (RSI) ocasionada por el uso de áridos contaminados con sulfuros de hierro. En presencia de oxígeno y agua, estos compuestos se oxidan, liberando sulfatos que reaccionan con la portlandita y los aluminatos presentes en el hormigón para producir yeso secundario y etringita secundaria, dando lugar a un fenómeno expansivo.

A pesar del creciente número de estudios sobre la RSI y sus consecuencias, todavía se requieren más trabajos que permitan entender cómo se desarrolla la RSI, sus diferencias con respecto a la RAA desde el punto de vista de diagnóstico y si la RSI puede producirse en combinación con la RAA. Otro punto todavía pendiente de desarrollar son los métodos experimentales específicos para evaluar el riesgo de la RSI. La estrategia adoptada por la mayoría de las normativas es limitar el contenido máximo de sulfuro de hierro y/o sulfatos totales presentes en el árido utilizado para fabricar el hormigón. Sin embargo, parte de los sulfuros de hierro presentes no reaccionan al estar protegidos por la roca encajante por lo que se requieren métodos capaces de cuantificar lo que efectivamente se oxida y queda libre para reaccionar con las fases encontradas en el hormigón.

La presente tesis doctoral tiene como objetivo responder a esas cuestiones, aportando información sobre la evaluación acelerada de la liberación de sulfatos a partir de la oxidación de los sulfuros de hierro. Asimismo, se ahonda en el estudio de la RSI en 2 presas reales, aportando

---

evidencias del desarrollo de la reacción en paralelo a la RAA. El trabajo se ha abordado en diferentes vertientes complementarias que incluyen el estudio de diferentes procedimientos acelerados para evaluar la reactividad potencial de los áridos en términos de liberación máxima de sulfatos y el estudio del hormigón de las presas con fenómenos expansivos.

A nivel árido se realiza el estudio del efecto de las variables de contorno relacionadas con la oxidación de los sulfuros de hierro presentes en los áridos utilizados en la fabricación del hormigón. En este contexto se busca evaluar la influencia de la temperatura, alcalinidad del medio, tamaño del árido, formas y tiempo de agitación en la oxidación y liberación de los sulfatos.

A nivel hormigón, el estudio trata de las campañas experimentales realizadas en las presas de Graus y Tavascán, cuyas principales manifestaciones patológicas son problemas expansivos de origen interno responsables por movimientos horizontales y verticales significativos. Los ensayos experimentales permiten confirmar las causas principales de los comportamientos anómalos debidos a las reacciones internas y los comportamientos expansivos asociados. Se presenta la metodología y los resultados obtenidos en una serie de estudios realizados en las presas y en laboratorio con testigos de hormigón y muestras de árido extraídos de la cantera.

De forma complementaria, se propone un protocolo de actuación basado en el conocimiento obtenido a partir del estudio de las presas de Graus y Tavascán. Ese protocolo es una herramienta útil y sirve de guía a la definición del planteamiento metodológico para el diagnóstico de presas de hormigón con indicios de expansiones de origen interna.

## Summary

A significant part of the pathologies found in concrete dams is related with the presence of unsound aggregates that react with the cement paste. Such reactions may lead to expansions, causing damage and compromising the durability of the structure. Despite of the most frequent and studied in the literature is the alkali aggregate reaction (AAR), others reactions may cause similar consequences. This is the case of the internal sulfate attack (ISA) from the use of aggregates contaminated with iron sulfides. In presence of oxygen and water these compounds oxidase releasing sulfates which react with the portlandite and aluminates of the concrete. As a result, the secondary gypsum and secondary ettringite generated lead to expansive phenomena.

In spite of the increased number of studies considering ISA and its consequences, deeper insight regarding uncertainties such as how the ISA develops, its differences with respect to AAR from the diagnostic point of view, and if the ISA may occur combined with the AAR is required. In this line, specific experimental methods to predict the risk of ISA is also needed. The strategy adopted by most of the standards and guidelines limit the maximum content of iron sulfides and/or total sulfates present in the aggregate used to produce the concrete. Taking account that part of the iron sulfides does not react due to the protection of the interlocking rock, methods capable to quantify the effective amount that oxidize and is free to react with the phases present in the concrete are required.

The objective of this doctoral thesis is to answer these questions providing information regarding the accelerated evaluation of the sulfates releasing from the oxidation of the iron sulfides. Likewise, deeper study of the ISA in two real dams provides evidences of its development in parallel with the AAR. The work addresses complementary aspects which include the study of different accelerated procedures to evaluate the potential reactivity of the aggregates in terms of maximum release of sulfates and the study of the concrete from dams presenting expansive phenomenon.

Given the need of deep insight regarding the ISA of concrete, this doctoral thesis addresses the following key issues: the study of distinct accelerated procedures to assess the potential reactivity of aggregates regarding the maximum release of sulfates and the analysis of the concrete from two dams subjected to expansive phenomena.

The study of the aggregates assess the effects of the main variables related to the oxidation of the iron sulfides present in the aggregates used to concrete dam production. In this sense, the influence of variables such as: the temperature, the alkalinity of the medium, the aggregate size, the shapes and the time of agitation of the oxidation and sulfates releasing is assessed.

In the case of the concrete, the study deals with the experimental programme performed in two dams: Graus and Tavascán. In both structures, the main pathological manifestations are the expansive problems of internal origin responsible for significant horizontal and vertical movements. The experimental tests allow to confirm the main causes of the anomalous behaviour due to the internal reactions and the expansive behaviour associated. The methodology and the obtained results of several tests performed in the dams and at laboratory with specimens of concrete and samples of aggregates from the quarries are presented.

Complementary, a protocol of operations based on the obtained knowledge with the study of the dams of Graus and Tavascán is proposed. The protocol is a useful tool and guideline to the definition of a methodological approach towards the diagnostic of concrete dams presenting indications of expansions of internal origin.

---

# Índice

<b>Capítulo 1 – Introducción</b> .....	<b>1</b>
1.1.PRESENTACIÓN.....	1
1.2.OBJETIVOS .....	3
1.3.ORGANIZACIÓN DEL CONTENIDO .....	4
<b>Capítulo 2 – Estado del conocimiento</b> .....	<b>7</b>
2.1.INTRODUCCIÓN.....	7
2.2.REACCIONES EXPANSIVAS .....	8
2.2.1. Reacción álcali-árido.....	8
2.2.2. Reacción sulfática interna (RSI) .....	12
2.3.EFECTOS DE LA EXPANSIÓN EN EL HORMIGÓN.....	17
2.4.NORMAS .....	19
2.5.CASOS DE OBRAS AFECTADAS POR RSI .....	20
2.6.TRABAJOS MÁS RECIENTES SOBRE LA RSI .....	21
<b>Capítulo 3 – Ensayo acelerado</b> .....	<b>23</b>
3.1.INTRODUCCIÓN.....	23
3.2.CAMPAÑA EXPERIMENTAL.....	24
3.2.1. Caracterización de los materiales .....	25
3.2.2. Variables de contorno.....	30
3.3.RESULTADOS Y ANÁLISIS DE LOS MISMOS.....	34
3.4.CONCLUSIONES .....	43

<b>Capítulo 4 – Evaluación conjunta de la RAA y RSI: Caso de las presas de Graus y Tavascán</b>	<b>45</b>
4.1.INTRODUCCIÓN.....	45
4.2.METODOLOGIA.....	46
4.3.CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LAS PRESAS .....	47
4.4.ESTUDIO DE LOS MOVIMIENTOS.....	49
4.5.ESTUDIO DEL HORMIGÓN .....	52
4.6.ESTUDIO DEL CEMENTO.....	54
4.7.ESTUDIO DE LOS ÁRIDOS .....	55
4.8.CONCLUSIONES .....	60
<b>Capítulo 5 – Estudio de caso: Presa de Graus</b> .....	<b>63</b>
5.1.INTRODUCCIÓN.....	63
5.1.METODOLOGIA.....	63
5.2.RESULTADOS DE LOS TRABAJOS DE CAMPO.....	65
5.3.1. Inspecciones visuales .....	65
5.3.2. Extracción de testigos.....	67
5.3.RESULTADOS DE LOS ESTUDIOS DE LABORATORIO.....	68
5.4.1. Inspección visual de los testigos .....	69
5.4.2. Caracterización de los materiales .....	73
5.4.3. Diagnóstico del origen de los fenómenos expansivos.....	74
5.4.4. Análisis químico y microestructural .....	77
5.4.CONCLUSIONES .....	83
<b>Capítulo 6 – Estudio de caso: Presa de Tavascán</b> .....	<b>85</b>
6.1.INTRODUCCIÓN.....	85
6.2.METODOLOGIA.....	86
6.3.RESULTADOS DE LOS TRABAJOS DE CAMPO.....	86
6.3.1. Inspecciones visuales .....	86
6.3.2. Extracción de testigos.....	88
6.4.RESULTADOS DE LOS ESTUDIOS DE LABORATORIO.....	90
6.4.1. Inspección visual de los testigos .....	90
6.4.2. Diagnóstico de los fenómenos expansivos.....	91
6.4.3. Análisis químico y microestructural .....	95
6.4.3.1. Tinción selectiva .....	95
6.4.3.2. Difracción de rayos X .....	97
6.4.3.3. Análisis microestructural por MEB .....	99
6.5.CONCLUSIONES .....	105
<b>Capítulo 7 – Protocolo de actuación para RSI en presas de hormigón</b> .....	<b>109</b>
7.1.INTRODUCCIÓN.....	109
7.2.MÉTODO.....	110
7.2.1. Análisis de la documentación y de datos de auscultación .....	111
7.2.2. Visita técnica .....	112
7.2.3. Hipótesis de trabajo (L) .....	115
7.3.CAMPAÑA EXPERIMENTAL.....	117
7.3.1. Ensayos en los áridos.....	117

---

7.3.2. Ensayos en testigos de hormigón .....	118
7.4.DIAGNÓSTICO .....	<b>119</b>
<b>Capítulo 8 - Conclusiones y futuras líneas de investigación .....</b>	<b>121</b>
8.1.CONCLUSIONES GENERALES .....	<b>121</b>
8.2.CONCLUSIONES ESPECÍFICAS.....	<b>122</b>
8.3.FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN .....	<b>125</b>
<b>Bibliografía .....</b>	<b>127</b>
<b>Apéndice A .....</b>	<b>137</b>

## Índice de Figuras

### Capítulo 1

Figura 1.1 - Principal fuente de energía de los países (Agencia internacional de energía, 2014). ..	2
Figura 1.2 - Publicaciones de reacciones expansivas entre 1995 - 2018. ....	2
Figura 1.3 - Esquema de la tesis.....	5

### Capítulo 2

Figura 2.1 - Etapas de la reacción álcali-carbonato (Couto, 2008). ....	9
Figura 2.2 - Mecanismo de expansión de la teoría de la doble capa eléctrica (Couto, 2008).....	11
Figura 2.3 - Mecanismo de degradación del hormigón que contiene sulfuro reactivo: a) Hormigón con sulfuro; b) Oxidación del sulfuro; c) Propagación de las microfisuras; d) Reacción del sulfato con compuestos del cemento; e) Propagación de fisuras debido a la formación de los compuestos; f) Formación de compuestos sobre las nuevas fisuras formadas (Pereira, 2015). ....	15
Figura 2.4 - Productos de reacción observados: a) Paramento aguas abajo de la presa de Rumedo y b) Muro de aliviadero de la presa de Torán (Araújo, 2008).....	17
Figura 2.5 - a) Fisura en hastial aguas abajo en la presa de Isola y b) Esquema de la fisuración en la galería (Araújo, 2008).....	18
Figura 2.6 - Fisuras en la cimentación de conjuntos habitacionales (Rodrigues <i>et al.</i> , 2012).....	21

### Capítulo 3

Figura 3.1 - Esquema de la campaña experimental.....	25
Figura 3.2 - Difracción de rayos X del árido sin contaminación.....	26
Figura 3.3 - Analisis geoquimico del árido por el diagrama TAS. ....	27
Figura 3.4 - Difracción de rayos X del gabro.....	27



Figura 3.5 - Imágenes obtenidas por microscopía óptica: a) Región oxidada y b) Posible cristal de pirita, Microscopía electrónica de barrido con EDX: c) y d) Identificación de pirita.....	28
Figura 3.6 - Distribución granulométrica de la arena de gabro.....	29
Figura 3.7 - a) Microscopía óptica de la pizarra con posible presencia de pirrotina y b) Difracción de rayos X de la pizarra. ....	30
Figura 3.8 - Girabotellas.....	32
Figura 3.9 - a) Esquema de la influencia de las disoluciones aplicadas y b) Sistema de agitación con la bomba de aire.....	33
Figura 3.10 - Influencia de la temperatura: a) Comportamiento del pH, b) Conductividad eléctrica y c) Evolución del contenido de sulfatos.....	34
Figura 3.11 - Influencia del tiempo de agitación: a) Comportamiento del pH, b) Conductividad eléctrica y c) Evolución del contenido de sulfatos.....	35
Figura 3.12 - Influencia de las disoluciones aplicadas: a) Comportamiento del pH, b) Conductividad eléctrica y c) Evolución del contenido de sulfatos.....	36
Figura 3.13 - Influencia del tipo de contaminación: a) Comportamiento del pH, b) Conductividad eléctrica y c) Evolución del contenido de sulfatos.....	38
Figura 3.14 - Correlación lineal entre la conductividad eléctrica y la liberación de sulfato para el gabro y la pizarra en peróxido de hidrógeno.....	39
Figura 3.15 - Influencia de la forma de agitación.....	39
Figura 3.16 - Microscopía óptica: del gabro en agitador mecánico (a) y sin agitación (b y c); de la pizarra sin agitación (d) y bomba de aire (e y f).....	41
Figura 3.17 - Influencia del tamaño del árido.....	42

#### Capítulo 4

Figura 4.1 - Etapas de trabajo desarrolladas en las presas.....	46
Figura 4.2 - Ubicación y vista de las presas.....	47
Figura 4.3 - Presa de Graus: a) Esquema de los bloques de la presa con la disposición de las bases, b) Diferencia de altura entre los bloques y c) Esquema del perfil transversal de la presa.....	48
Figura 4.4 - Presa de Tavascán: a) Esquema de los bloques de la presa con la disposición de las bases, b) Diferencia de altura entre los bloques y c) Esquema del perfil transversal de la presa.....	49
Figura 4.5 - Desplazamientos verticales medidos en coronación a lo largo del tiempo debido a acción de la RSI (a) y (b), RAA (c) y (d).....	50
Figura 4.6 - Desplazamientos medidos en la coronación de la presa de Graus: a) Horizontales y b) Verticales.....	51
Figura 4.7 - Desplazamientos medidos en la coronación de la presa de Tavascán: a) Horizontales y b) Verticales.....	52
Figura 4.8 - Presa de Graus: a) Ubicación de los testigos y b) Esquema del perfil transversal de la presa con la localización de la extracción.....	53
Figura 4.9 - Presa de Tavascán: a) Ubicación del testigo y b) Esquema del perfil transversal de la presa con la localización de la perforación horizontal.....	53
Figura 4.10 - Características geológicas de la zona de las presas.....	55
Figura 4.11 - Ubicación de los testigos: a) Presa de Graus y b) Presa de Tavascán.....	56
Figura 4.12 - a) Comportamiento del pH, b) Conductividad eléctrica y c) Evolución de la liberación de sulfatos.....	58
Figura 4.13 - Ensayo acelerado en el árido de Tavascán: a) T1, b) T2, y Graus: c) T1 y d) T2.....	59
Figura 4.14 - DRX de los áridos del testigo T1 de Tavascán: a) Antes del ensayo, b) Después del ensayo y c) sólidos disueltos tras los ensayos.....	60

## Capítulo 5

Figura 5.1 - Etapas de trabajo desarrolladas en la presa de Graus. ....	64
Figura 5.2 - Movimiento de la alineación en coronación hacia aguas arriba: a) Vista superior de la coronación y b) Vista de la barandilla. ....	65
Figura 5.3 - Fisura en paramento aguas abajo cerca del estribo derecho. ....	66
Figura 5.4 - Fisuras con apertura de más de 1,5 mm. ....	66
Figura 5.5 - a) Fisuras en la pasarela, b) Despegue de material en el paramento y fisuras en el tajamar y c) Coloración ocre y material blanco en la galería. ....	67
Figura 5.6 - Presa de Graus: a) Ubicación en planta de los testigos, b) Esquema de la sección transversal de la presa con la localización de la perforación de los testigos y c) Sección longitudinal de la presa con la ubicación de los testigos extraídos. ....	68
Figura 5.7 - a) Productos blancos en el testigo del bloque 4, en muestra con profundidad de 2,10 m y b) Halos blancos alrededor de los áridos en muestra con profundidad de 2,70 m. ....	69
Figura 5.8 - a) Mala distribución de la pasta en el testigo del bloque 4, en muestra con profundidad de 1,80 m y b) Halos blancos alrededor de los áridos en muestra con profundidad de 2,30 m. ...	70
Figura 5.9 - a) Fisuras generalizada en el testigo del bloque 4, en muestra con profundidad de 0,30 m y b) Precipitados blancos en muestra con profundidad de 0,80 m. ....	70
Figura 5.10 - a) Precipitado blanco superficial en el testigo del bloque 4, en muestra con profundidad de 0,80 m y b) Vetas de pirrotina con aspecto oxidado en muestra con profundidad de 1,80 m. ....	71
Figura 5.11 - Depósito blanco en el testigo del bloque 5, muestra con profundidad de: a) 1,30 m y b) 1,50 m. ....	71
Figura 5.12 - a) Halos alrededor de los áridos y coqueas en muestras con profundidad de 1,30 m y b) Halos en torno de los áridos en muestras con profundidad 2,00 m. ....	72
Figura 5.13 - Aureolas alrededor de los áridos del testigo B5R en muestras con profundidad de: a) 1,35 m y b) 2,20 m. ....	72
Figura 5.14 - Fisura en árido en muestras superficial del testigo B5L. ....	73
Figura 5.15 - Patrones de corte de los testigos: a) B4A, B4L, B5D y B5L y b) B4D, B4R, B5A y B5R. ....	74
Figura 5.16 - Tinción de sulfato en los testigos de galería B5A y B4D: a), b) y c) Presencia de áridos con fisura en el testigo B5A con profundidades entre 0,30 – 1,60 m; d) y e) Presencia de áridos de pizarra con signos de corrosión en el testigo B4D con profundidades entre 4,00 – 5,00 m y f) Poro que contenía productos de deposición. ....	78
Figura 5.17 - Coloración amarillo-marrón en los áridos fisurados del testigo B4L de paramento aguas abajo, con profundidades de: a) 0,28 m, b) 0,36 m y c) 0,70 m de profundidad. ....	78
Figura 5.18 - a) Coloración amarilla alrededor de los áridos en muestra con 0,60 m, b) Coloración marrón en fisura de muestra con 1,20 m de profundidad y c) Coloración alrededor de los áridos en muestra con 2,05 m de profundidad. ....	79
Figura 5.19 - Formación agrietada de productos de la reacción álcali-árido en la muestra B4L: a) Zona con gel álcali-sílice y b) Ampliación. ....	80
Figura 5.20 - Análisis de la muestra B4D a través MEB: a) Zona con gel álcali-sílice y b) Ampliación y análisis mediante EDX. ....	81
Figura 5.21 - Poro con formación de etringita en la muestra B5D: a) Zona del poro, b) Ampliación y c) Formación de etringita con posible recubrimiento de gel de la RAA. ....	81
Figura 5.22 - Productos de la reacción álcali-árido en la muestra B5D: a) Acumulación sucesiva de capas, b) Ampliación y c) Ampliación y análisis mediante EDX. ....	82
Figura 5.23 - Análisis de la muestra de árido del testigo B5D: a) Zona de borde y b) Ampliación y análisis mediante EDX. ....	83

---

 Capítulo 6

Figura 6.1 - a) Vista general y b) Detalle de la roca.....	87
Figura 6.2 - Evidencias de desplazamientos relativos entre bloques: a) Elevación de la barandilla, b) Elevación de uno de los bloques y c) Desplazamiento horizontal entre bloques.....	87
Figura 6.3 - a) Detalle de la coloración ocre y material blanco en la galería y b) Vista del paramento aguas arriba.....	88
Figura 6.4 - Detalle de los bulones en los muretes del paramento aguas abajo. ....	88
Figura 6.5 - Localización de los testigos extraídos de la presa de Tavascán: a) Ubicación en planta de los testigos, b) Esquema de la sección transversal de la presa con la localización de la perforación de los testigos y c) Sección longitudinal de la presa con la ubicación de los testigos extraídos.....	89
Figura 6.6 - Tramo del testigo T2 en muestra con profundidad de 1,20 m. ....	90
Figura 6.7 - Tramos o segmentos del testigo T4 con profundidad de: a) 0,55 m y b) 1,75 m.....	91
Figura 6.8 - Tramos del testigo T10 a profundidad de aproximadamente a) 0,25 m y b) 0,70 m. ....	91
Figura 6.9 - Tinción asociada a la RSI: a) Presencia de coloración morada en muestra del primer tramo del testigo T4 de pared de galería y b) Presencia de color amarillo – marrón en áridos con fisura y alrededor de los árido en muestra a 0,95 m de profundidades del testigo T2 del paramento aguas abajo. ....	95
Figura 6.10 - Tinción asociada a la RAA: a) Diferencia de coloración amarilla a lo largo de la muestra del testigo T2 con profundidad de 0,95 m, b) Diferencia de coloración morada a lo largo de la misma muestra y c) Presencia de color marrón en áridos con fisura y en muestra a 1,10 m de profundidades del testigo T10. ....	96
Figura 6.11 - Muestra de pasta del tramo T4-1 analizada por DRX.....	97
Figura 6.12 - Muestra de pasta del tramo T2-2” analizada por DRX. ....	98
Figura 6.13 - Muestra T103 con la aplicación de las tinciones de RAA y el árido analizado por DRX. ....	99
Figura 6.14 - Testigo T2-1 con zonas marcadas para análisis mediante MEB. ....	100
Figura 6.15 - MEB del árido A y análisis mediante EDX.....	100
Figura 6.16 - MEB del árido B y análisis mediante EDX.....	101
Figura 6.17 - Testigo T2-1 análisis por medio de “mapping” del árido B.....	102
Figura 6.18 - Muestra de pasta del testigo T2-3 con la aplicación de las tinciones selectivas, analizada por MEB y EDX. ....	103
Figura 6.19 - Testigo T2-4: a) Con la zona marcada para análisis mediante MEB y b) Microanálisis realizado en el árido. ....	103
Figura 6.20 - Testigo T2-4 análisis por medio de “mapping” del árido.....	104
Figura 6.21 - Muestra de pasta del testigo T4-1 con la aplicación de las tinciones selectivas, analizada por MEB y EDX. ....	105

## Capítulo 7

Figura 7.1 - Diagrama de flujo de las etapas de trabajo para presas de hormigón con sospecha de RSI. ....	110
Figura 7.2 - Diagrama de flujo para el estudio de la documentación. ....	111
Figura 7.3 - Diagrama de flujo de la visita técnica.....	112
Figura 7.4 - Metodología general de caracterización de los testigos.....	115
Figura 7.5 - Esquema de nomenclatura para un testigo tipo. ....	116
Figura 7.6 - Esquema de corte para los testigos sometidos a las tinciones selectivas.....	118

---

## Índice de Tablas

### Capítulo 1

Tabla 1.1 - Objetivos específicos.....	4
--	---

### Capítulo 3

Tabla 3.1 - Fluorescencia de rayos X del gabro.....	26
Tabla 3.2 - Fluorescencia de rayos X de la pizarra.....	29
Tabla 3.3 - Variables del estudio.....	31
Tabla 3.4 - Liberación de sulfatos para cada forma de agitación con respecto al total teórico presente en cada roca.....	40

### Capítulo 4

Tabla 4.1 - Ensayos realizados y propiedades analizadas.....	47
Tabla 4.2 - Características de las presas y embalses según el inventario de presas españolas....	48
Tabla 4.3 - Resultados de porosidad accesible al agua.....	54
Tabla 4.4 - Análisis químico del cemento.....	54
Tabla 4.5 - Nomenclatura adoptada para ensayo acelerado de los áridos obtenidos del hormigón de las presas de Graus y Tavascán.....	57
Tabla 4.6 - Análisis químico de los áridos de Graus y Tavascán.....	57
Tabla 4.7 - Análisis químico de los áridos de Graus y Tavascán después del ataque de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	59

### Capítulo 5

---

Tabla 5.1 - Ensayos realizados y propiedades analizadas. ....	64
Tabla 5.2 - Testigos extraídos.....	68
Tabla 5.3 - pH del agua del embalse y de la infiltración en la galería.....	73
Tabla 5.4 - Determinación de la permeabilidad al oxígeno en los testigos.....	75
Tabla 5.5 - Resultados de densidad aparente y porosidad accesible al agua.....	76
Tabla 5.6 - Velocidad de la inspección ultrasónica de los testigos de la presa de Graus. ....	76
Tabla 5.7 - Clasificación de la calidad del hormigón según Leslie y Cheesman. ....	77

## Capítulo 6

Tabla 6.1 - Ensayos realizados, propiedades analizadas y material aplicado. ....	86
Tabla 6.2 - Testigos extraídos.....	89
Tabla 6.3 - Resultados de densidad aparente y porosidad accesible al agua.....	92
Tabla 6.4 - Velocidad de transmisión de ultrasonidos. ....	93
Tabla 6.5 - Módulo de elasticidad y resistencia a compresión.....	94

## Capítulo 7

Tabla 7.1 - Ensayos propuestos y material aplicado.....	117
---	-----



---

## Capítulo 1 – Introducción

### 1.1. PRESENTACIÓN

Según datos de la Agencia Internacional de Energía para el año de 2016, la energía consumida a nivel mundial procede en un 38,3 % de la quema del carbón, en un 23,1 % de la quema la quema de gas natural, un 16,6 % de fuentes hidráulicas, un 10,4 % de la energía nuclear y un 5,6 % de fuente solar, eólica, mareomotriz y geotérmica. El sistema de generación de energía de varios países está fundamentalmente basado en la producción de energía hidroeléctrica. Como ejemplo de países que tienen las matrices energéticas basadas en la energía hidroeléctrica se puede citar Brasil, Canadá, Perú, Colombia, Angola, Etiopía, Suiza, Austria y Noruega. En la Figura 1.1 se presenta las principales fuentes de energía de los países para el año de 2014, según la Agencia Internacional de Energía. Como se puede observar, el continente americano es el que más utiliza la energía hidroeléctrica, con destaque a los países de la América del Sur.

Las presas son infraestructuras hidráulicas de gran relevancia socioeconómica y fundamental a la producción de energía hidroeléctrica, contribuyendo además al abastecimiento de agua, a la irrigación, al control de inundaciones y a actividades recreativas. En ese contexto, el área de seguridad de presas y su durabilidad tiene importancia estratégica. El incremento de la vida útil de las presas de hormigón conlleva beneficios ambientales, sociales y económicos. Además de preservar los recursos naturales también se reducen los gastos en reconstrucción o reparación para mantener condiciones de servicio adecuadas. La conservación de las presas también tiene relevancia desde el punto de vista de la seguridad de poblaciones situadas aguas abajo. Un eventual fallo estructural puede conducir a la liberación de un gran volumen de agua del embalse con potenciales consecuencias catastróficas para esas poblaciones.

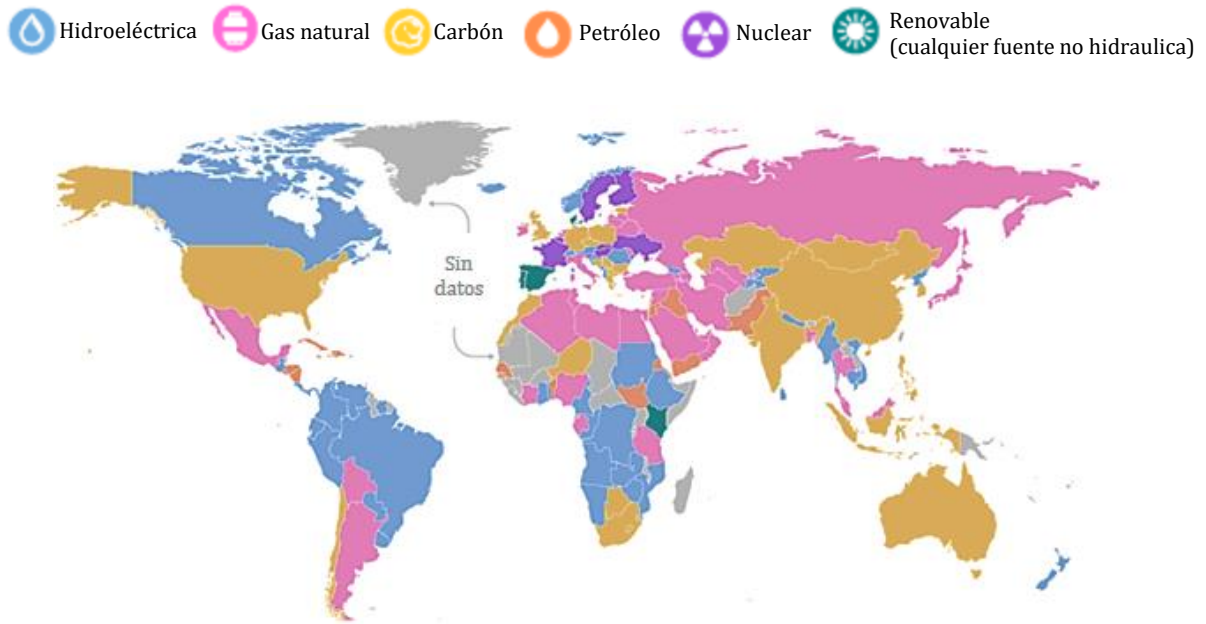


Figura 1.1 - Principal fuente de energía de los países (Agencia internacional de energía, 2014).

Una de las principales causas de problemas de durabilidad en las presas de hormigón son las reacciones expansivas que producen fisuración y comprometen el comportamiento mecánico del material. Entre los principales fenómenos expansivos se destacan la reacción álcali-árido (RAA), la reacción sulfática interna (RSI) y el ataque sulfático externo (ASE). Estando este trabajo enfocado en la cuestión de las reacciones expansivas en el hormigón de presas y sus consecuencias para la vida útil de estas estructuras, se realizó un levantamiento bibliográfico y sistemático. Su resultado se presenta en la Figura 1.2 que muestra la evolución del número acumulado de artículos publicados a lo largo de los años con respecto a cada una de esas reacciones. Los datos han sido obtenidos en la página ScienceDirect usando palabras de búsqueda “álcali-árido”, “ataque sulfático externo” y “ataque sulfático interno”, del 1995 hasta 2018. La mayoría de las publicaciones están relacionadas con el fenómeno expansivo ocasionado por la reacción álcali-árido, evidenciando que éste es un proceso de degradación mucho más investigado y entendido que la RSI, que es el foco principal de esta tesis de doctorado.

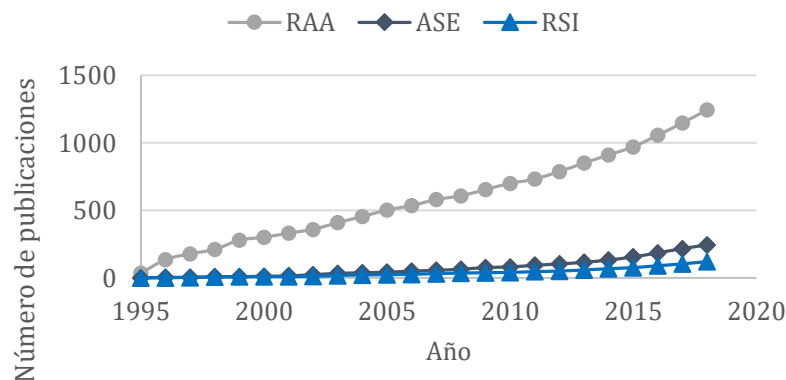


Figura 1.2 - Publicaciones de reacciones expansivas entre 1995 – 2018.



A pesar del creciente número de estudios sobre la RSI, todavía se requieren más trabajos que permitan entender cómo se desarrolla la reacción, sus diferencias con respecto a la RAA desde el punto de vista de diagnóstico y si la RSI puede producirse en combinación con la RAA. Entender el comportamiento de las propiedades de los compuestos cementicios, cuando éstos están en proceso de deterioro, permite no sólo el entendimiento del proceso en sí, sino también el análisis de medidas que de alguna forma ayuden en la mitigación del mecanismo.

La inexistencia de un diagnóstico preciso de las causas de los fenómenos expansivos puede conducir a tratamientos/reparaciones poco efectivas, menos seguridad para la sociedad y mayores costes de mantenimiento en el futuro. Por la pequeña cantidad de estudios e informaciones técnicas en esa área, hay una gran dificultad en diagnosticar una estructura en cuanto al ataque sulfático interno. Como las manifestaciones patológicas de este ataque pueden ser observadas en otros procesos de deterioro, como la reacción álcali-árido es fundamental la utilización de procedimientos que identifique el árido contaminado, su potencial reactivo y los productos generados por las reacciones del mismo con los constituyentes de los compuestos cementos.

La mayoría de las normativas existente a nivel nacional e internacional limitan el contenido máximo de sulfuro de hierro y/o sulfatos totales presentes en el árido utilizado para fabricar el hormigón. Sin embargo, parte de los sulfuros de hierro presentes no reaccionan al estar protegidos por la roca encajante. Un punto todavía pendiente de desarrollar son los métodos experimentales específicos para evaluar el riesgo de la RSI, los factores que influyen su cinética y cuantificar lo que efectivamente se oxida y contribuye para los fenómenos expansivos.

El desarrollo de metodologías de análisis del ataque por sulfatos necesita abordar lo máximo de condiciones de contorno posibles, buscando representar las condiciones reales. Además del estudio de laboratorio, en condiciones controladas, se hace necesario el monitoreo del ataque en estructuras expuestas a las condiciones naturales. El análisis conjunto de los resultados de laboratorio y de campo permitirá correlaciones más fiables de los ensayos de laboratorio y el comportamiento del hormigón. Para evitar esa problemática es necesario llevar a cabo más trabajos científicos que profundicen el conocimiento sobre el desarrollo de la RSI en el árido y en el hormigón de las presas.

## 1.2. OBJETIVOS

Teniendo en cuenta lo descrito con anterioridad, se definen 4 objetivos generales que corresponden a los principales temas tratados en esta tesis doctoral.

- Estudiar la oxidación de los sulfuros de hierro presentes en los áridos utilizados en el hormigón de presas reales con base en parámetros físicos y químicos de la evolución de la oxidación y de los fenómenos expansivos.
- Recomendar procedimientos experimentales que maximicen la oxidación de los sulfuros de hierro y la liberación de sulfatos en el medio, permitiendo la evaluación de forma acelerada de los sulfuros de hierro efectivamente reactivos.

- Estudiar la evolución y el impacto de la RSI en el hormigón, desde el punto de vista físico, mecánico y químico, así como su interacción con el mecanismo de degradación de la RAA en obras reales.
- Proponer un protocolo de actuación que sirva de guía para el diagnóstico de presas con sospecha de fenómenos expansivos.

Para lograr estos objetivos principales, se establecen varios objetivos específicos. En la Tabla 1.1 se presentan los principales objetivos específicos para cada objetivo general definido.

*Tabla 1.1 - Objetivos específicos.*

Objetivo general	Objetivos específicos
Oxidación de los sulfuros de hierro en laboratorio	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Evaluar los efectos de la temperatura en la oxidación de los sulfuros de hierro</li> <li>• Identificar la influencia del tiempo de agitación en la oxidación de los sulfuros de hierro</li> <li>• Comparar el efecto de diferentes tipos de agitación en la oxidación de los sulfuros de hierro</li> <li>• Evaluar la oxidación de los sulfuros de hierro en diferentes disoluciones</li> </ul>
Ensayo acelerado	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Identificar procedimientos experimentales que maximicen la oxidación y la liberación de sulfatos en un ensayo acelerado</li> <li>• Evaluar la metodología del ensayo acelerado en dos rocas distintas contaminadas con sulfuros de hierro</li> <li>• Identificar la influencia de la granulometría en el acceso a los sulfuros de hierro presentes en los áridos</li> </ul>
Reacciones expansivas en obras reales	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Comparar los efectos de los fenómenos expansivos en dos presas de hormigón</li> <li>• Analizar la evolución de los fenómenos expansivos en obras reales</li> <li>• Evaluar física, mecánica y químicamente hormigones con reacciones expansivas</li> <li>• Estudiar la posible aparición de la RSI y de la RAA en la misma presa</li> </ul>
Protocolo de estudio de los fenómenos expansivos	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Proponer una metodología de actuación que permita estudiar las presas afectadas por reacciones expansivas de origen interna</li> <li>• Proporcionar herramientas para la elaboración del diagnóstico de una estructura con fenómenos expansivos</li> </ul>

### 1.3. ORGANIZACIÓN DEL CONTENIDO

Para lograr los objetivos generales y específicos propuestos, la tesis se divide en cinco partes, como se muestra en la Figura 1.3. La Parte I describe las motivaciones de la tesis y está compuesta por los Capítulos 1 y 2. El Capítulo 1 es la introducción, donde se presentan los objetivos, el alcance y el esquema general de la metodología de investigación adoptada. El Capítulo

2 se centra en la revisión de la literatura, donde se presentan conceptos básicos y los mecanismos de desarrollo las reacciones expansivas internas al hormigón.

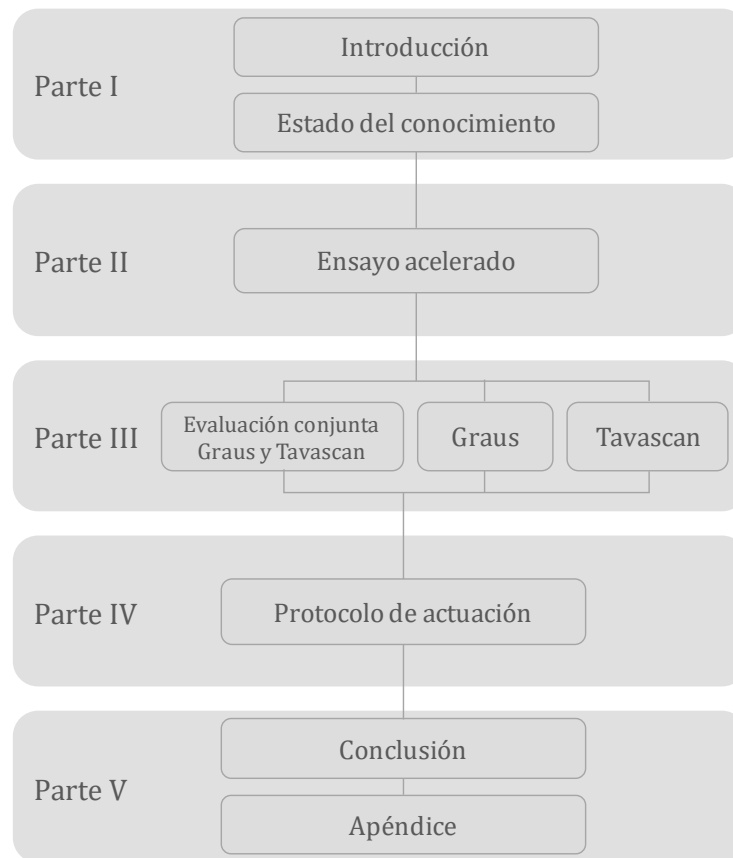


Figura 1.3 - Esquema de la tesis.

La Parte II se centra en el estudio acelerado de la oxidación de los sulfuros de hierro. En el Capítulo 3 se caracterizan los materiales y se analizan los resultados obtenidos en la campaña experimental realizada en rocas contaminadas con pirita y pirrotina. Esta campaña ha sido propuesta con el objetivo de estudiar el efecto de distintas variables y procedimiento experimentales en la oxidación de los sulfuros de hierro presentes en los áridos, además de servir de base para proponer procedimientos acelerados que maximicen la oxidación y la liberación de los sulfatos. Se ha trabajado con un árido sin contaminación, así como dos áridos con distintos tipos de contaminantes, un gabro y una pizarra. Las variables del estudio en esta etapa han sido la temperatura de estufa, el tiempo de agitación, las disoluciones aplicadas, la forma de agitación y el tamaño del árido por un período determinado.

En la Parte III, se presentan y se analizan los resultados de los programas experimentales realizados en las presas de Graus y Tavascán, lo que se aborda en los Capítulos 4, 5 y 6. En el Capítulo 4, se analizan los movimientos remanentes detectados por los aparatos de auscultación de las presas, las principales características de la cantera, del hormigón y de los áridos buscando identificar las causas de las diferencias de comportamiento de las dos presas.

Los Capítulos 5 y 6 contemplan estudios específicos llevados a cabo respectivamente en Graus y Tavascán, con el fin en ahondar en la comprensión del fenómeno expansivo y evaluar un

posible efecto combinado de la RAA y la RSI. Para ello, se realizan inspecciones visuales de las presas y de sus entornos, además de las campañas experimentales con una serie de ensayos de laboratorio sobre testigos de hormigón extraídos de la presa y en muestras de la roca empleada como árido en el hormigón.

La Parte IV (Capítulo 7) presenta una propuesta de metodología global para la identificación de fenómenos expansivos en presas de hormigón, con énfasis en el diagnóstico de la RSI, combinando de forma optimizada y complementaria técnicas visuales y experimentales. Posteriormente, en la Parte V (Capítulo 8) se exponen las conclusiones derivadas de los distintos trabajos realizados y se proponen líneas futuras de investigación. Finalmente, en el Apéndice A se presenta la compilación de datos de la campaña experimental realizada en la Parte II.

---

## Capítulo 2 – Estado del conocimiento

### 2.1. INTRODUCCIÓN

La durabilidad de las estructuras de hormigón tiene relación directa con la calidad del árido utilizado, pues algunos de éstos pueden desencadenar reacciones expansivas que deterioran el material. El entendimiento de los procesos de deterioro es etapa esencial en la evaluación de la vida útil de las estructuras, entre las cuales se destacan las presas de hormigón. En la construcción de las presas, los áridos generalmente proceden de las zonas próximas a la obra. Si no se realiza una caracterización y clasificación rigurosa de los materiales de la zona, ello puede implicar el uso de áridos inadecuados que con el paso del tiempo conducen al desarrollo de fenómenos expansivos (Ayora *et al.*, 1998).

Esto se debe al contacto constante con el agua del embalse (que aporta la humedad necesaria para el desarrollo de las reacciones) y las variaciones de temperatura en las grandes superficies expuestas. Las consecuencias de problemas de durabilidad causados por una eventual expansión son especialmente severas en las presas debido a la elevada cantidad de hormigón utilizada en su construcción y la alta cuantía de áridos (entre un 70 % y un 80 % del volumen total de hormigón).

Las características de las presas las hacen particularmente susceptibles a los problemas de reacciones expansivas internas como la reacción álcali-árido (RAA) o la reacción sulfática interna (RSI). La primera es la reacción más común y ampliamente estudiada en la literatura (Diamond, 1975; Saouma *et al.*, 2015). La segunda es fruto de áridos contaminados con sulfuros de hierro (Araujo, 2008) que se oxidan y generan productos expansivos. Aunque la problemática

de la RSI se conoce desde hace décadas, el tema no se ha estudiado de forma tan exhaustiva como la RAA (Shayan, 1988; Chinchón *et al.*, 1995). El proceso y las consecuencias de la RSI también son menos conocido entre los técnicos.

El objeto de este capítulo es presentar una revisión de la literatura, aportando una visión global del estado del conocimiento sobre la problemática de las reacciones expansivas de origen interna. La revisión se centra en el caso de los hormigones de presas, poniendo un énfasis al proceso de deterioro causado por la RSI debido a la oxidación de los sulfuros de hierro presentes en el árido. En primer lugar, se da una visión general de la problemática de las dos reacciones expansivas. Posteriormente se presentan los mecanismos relacionados con los procesos de deterioro, los factores que influyen en su desarrollo, se describe la normativa actual y los casos de obras afectadas por los fenómenos expansivos.

## 2.2. REACCIONES EXPANSIVAS

La RAA ocurre debido a reacciones entre los álcalis del cemento y algunos componentes de los áridos, pudiendo ser de dos tipos: el álcali-carbonato y el álcali-sílice, siendo la segunda la más común. En ella intervienen áridos que contienen sílice amorfa ( $\text{SiO}_2$ ) y criptocristalina principalmente, como las rocas vítreas volcánicas, rocas que contienen ópalo y otras rocas con alto contenido de sílice. El producto de estas reacciones es un gel, que expande al absorber agua, causando tensiones internas y fisuras.

La RSI está relacionado con la reacción de los iones sulfato provenientes de una fuente interna con los productos de hidratación del cemento. Las diversas reacciones forman como productos más comunes el yeso secundario y la etringita. Cada uno de estos productos genera una expansión, que causan tensiones internas y fisuración, ocasionando la desintegración del hormigón en casos extremos (Skalny *et al.*, 2002; Mehta y Monteiro, 2006).

### 2.2.1. Reacción álcali-árido

En el caso de la RAA, la alta alcalinidad del material es uno de los factores necesarios para el desencadenamiento de las reacciones expansivas. Por lo tanto, la presencia de álcalis como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  y  $\text{Ca}^{++}$  en hormigones y morteros genera condiciones favorables a la aparición de la RAA (Hasparyk, 2005). Estos álcalis se provienen del cemento, del ambiente y de los álcalis aportados por las adiciones (Mizumoto, 2009). Los álcalis también pueden proceder de fuentes externas, como de los productos químicos para limpieza e industriales, además de aquellos presentes en los áridos, como por ejemplo en los feldespatos alcalinos, los potásicos ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ) y los sódicos ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ) (Hasparyk, 2005; Mizumoto, 2009).

Tal y como se mencionó con anterioridad, existen dos tipos de RAA: la álcali-sílica o álcali-silicato (RAS) y las reacciones álcali-carbonato (RAC). Como los nombres sugieren, estos tipos de reacción difieren por la naturaleza de los áridos involucrados, por los mecanismos del ataque químico de los áridos y por los productos formados (Thomas *et al.*, 2013).

### Reacción álcali-carbonato

La reacción álcali-carbonato surge por la interacción de los álcalis del cemento con los áridos derivados de rocas carbonatadas, originando fases cristalinas como el carbonato de calcio y el carbonato alcalino, así como la brucita (Beyene *et al.*, 2013; Grattan y Chanb, 2013). El ataque de los álcalis sobre los áridos carbonaticos se denomina dedolomitización y se desarrolla según la reacción química descrita por la Ecuación 2.1 (Couto, 2008; Beyene *et al.*, 2013; Grattan y Chanb, 2013), formando brucita que se precipita y da lugar a la expansión.

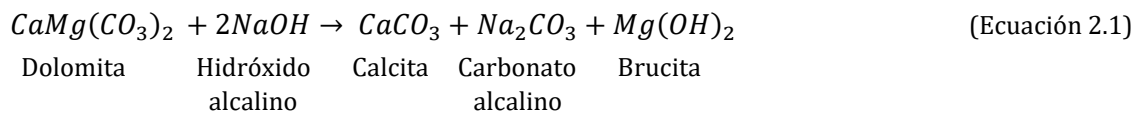


Figura 2.1 - Etapas de la reacción álcali-carbonato (Couto, 2008).

El carbonato alcalino fruto de la reacción inicial puede reaccionar con las fases hidratadas del cemento, liberando álcalis en la matriz, lo que da continuidad al proceso de deterioro de los áridos carbonaticos. La reacción entre el hidróxido de calcio hidratado (portlandita) y el carbonato alcalino da lugar a la calcita, que actúa como fuente adicional para la producción de hidróxidos alcalinos, realimentando la RAC (Hasparyk, 2005; Gomides, 2009; Torres, 2014; Katayama *et al.*, 2016). La reacción 2.1 ocurre hasta que la dolomita del árido se consume o hasta que los álcalis presentes en la matriz se restrinjan por otros procesos químicos.

### Reacción álcali-sílice y silicato

Según Hobbs (1988), la reacción álcali-sílice se produce entre la sílice reactiva de los áridos ( $SiO_2$ ) y los iones hidroxilo ( $OH^-$ ), iones  $Na^+$  y  $K^+$ , en presencia del hidróxido de calcio ( $Ca(OH)_2$ ) procedentes de la hidratación del cemento. Ésta es la RAA más conocida y frecuentemente relatada en la literatura (Chatterji, 1979; Glasser y Kataoka, 1981; Hasparyk, 2005; Rajabipour, 2015; Kim, *et al.*, 2015).

La RAS aún puede ocurrir incluso cuando se utilizan cementos con baja concentración de álcalis, como relatan algunos autores (Bérubé *et al.*, 2002; Bérubé, 2003; Duchesne *et al.*, 2013). En estos casos, los álcalis liberados en los poros del hormigón proceden de áridos graníticos, favoreciendo la RAS y la degradación del material.

Según Lopes (2004), los álcalis del cemento están presentes en los poros del material, lo que aumenta la proporción de hidróxidos en los poros y eleva pH a valores cerca de 13. Un fenómeno similar también se aprecia cuando el árido cede álcalis a la matriz cementicia. Shafaatian (2012) relató que áridos de vidrio han liberado cantidades significativas de sodio en los poros del hormigón, manteniendo el pH del sistema elevado por largos períodos de tiempo.

La reacción de los álcalis con las fases amorfas de los áridos produce un gel higroscópico y viscoso que, en contacto con el agua, aumenta de volumen y genera una presión que puede ser suficiente para causar fisuras en las partículas del árido afectado y en la pasta de cemento (Rajabipour, 2015). La solubilidad del gel en agua facilita su movilidad en las regiones fisuradas dentro del propio árido o del mortero. Una continua disponibilidad de agua en el material provoca la ampliación y extensión de las microfisuras, que finalmente llegan a la superficie exterior. El patrón de la fisuración en la superficie del hormigón es irregular y se conoce como fisuración de tipo mapeada o enramada (Mehta y Monteiro, 2006).

Aunque la formación del gel tiende a ocurrir cerca de las fuentes de sílice, el lugar exacto donde esta formación ocurre depende de la presencia y localización del calcio (Dron y Brivot, 1993; Rajabipour, 2015). La reacción álcali-silicato se asemeja a la reacción álcali-sílice, pero se desarrolla más lentamente debido a la mayor diseminación de los minerales reactivos en el retículo cristalino. Los silicatos con baja cristalinidad en general promueven la reacción álcali-sílice y los de mejor cristalización desencadenan la reacción de álcali-silicato (Couto, 2008; Tiecher, 2010).

### Mecanismos

En la actualidad, existen dos teorías más aceptadas para explicar el mecanismo de la expansión de las estructuras de hormigón fruto de la RAA: la teoría de la adsorción y de la doble capa eléctrica. La primera considera que las expansiones están vinculadas al aumento volumétrico del gel cuando saturado y a intercambios iónicos entre álcalis e iones calcio (Diamond, 1975; Hobbs, 1988). La existencia de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  libre es de suma importancia para la ocurrencia de la RAA en hormigones y morteros (Chatterji, 1979; Hou, 2004; Kim *et al.*, 2014, Kim *et al.*, 2015a, Kim *et al.*, 2015b). El  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  mantiene el pH alcalino y hace que se liberen iones  $\text{Ca}^{++}$  que pueden ser sustituidos por  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$  (Wang y Gillott, 1991; Hou, 2004; Kim *et al.*, 2014; Kim *et al.*, 2015a; Kim *et al.*, 2015b; Rajabipour, 2015).

El gel inicialmente formado en la reacción es rico en  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$  y pobre en  $\text{Ca}^{++}$ , es relativamente fluido y tiene la capacidad de dispersarse a través los poros de la pasta de cemento. Sin embargo, conforme los álcalis del gel son intercambiados por los iones  $\text{Ca}^{++}$ , se genera un gel más viscoso y con menor movilidad. La expansión de este gel conduce a mayores tensiones, dando lugar a fisuras (Hou, 2004; Kim *et al.*, 2014; Kim *et al.*, 2015a; Kim *et al.*, 2015b; Rajabipour, 2015).

La segunda teoría asume la formación de una doble capa eléctrica de acuerdo con la teoría de Gouy-Chapman. El contacto de una fase sólida con una fase líquida electrifica la superficie de éstas llevando a la modificación de sus propiedades (Prezzi *et al.*, 1997; Hasparyk, 1999). Prezzi *et al.* (1997) han atribuido la expansión del gel al aumento volumétrico causado por fuerzas repulsivas de una doble capa eléctrica, formada por iones oxígeno y alcalinos, dado que éstos no



tienen capacidad de formar uniones fuertes. Couto (2008) presenta la teoría simplificada desarrollada por Prezzi *et al.* (1997) en la que la expansión del gel ocurre de acuerdo con las etapas indicadas a continuación e ilustradas en la Figura 2.2.

- Etapa 1: ausencia de contacto de la sílice reactiva presente en el árido con la solución alcalina presente en los poros del hormigón (iones  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  y  $\text{Ca}^{++}$ ).
- Etapa 2: tras el contacto, la superficie de la sílice está cargada negativamente, siendo la alcalinidad de los poros responsable por la despolimerización de la sílice y la formación de una doble capa difusa en sus proximidades. La sílice se disuelve, siempre que haya continuidad de la solución en los poros para que los iones queden difusos en áreas afectadas;
- Etapa 3: como resultado de este proceso, las concentraciones de los iones y el volumen de la doble capa en áreas afectadas aumentan con el tiempo. Las partículas se aproximan una de las otras hasta que las fuerzas de Van der Waals superan las fuerzas de repulsión formando el gel, que es expansivo y deletéreo en contacto con el agua. Si algún flujo de agua ocurre desde las regiones no afectadas hacia las afectadas, la probabilidad de daño es grande (Couto, 2008).

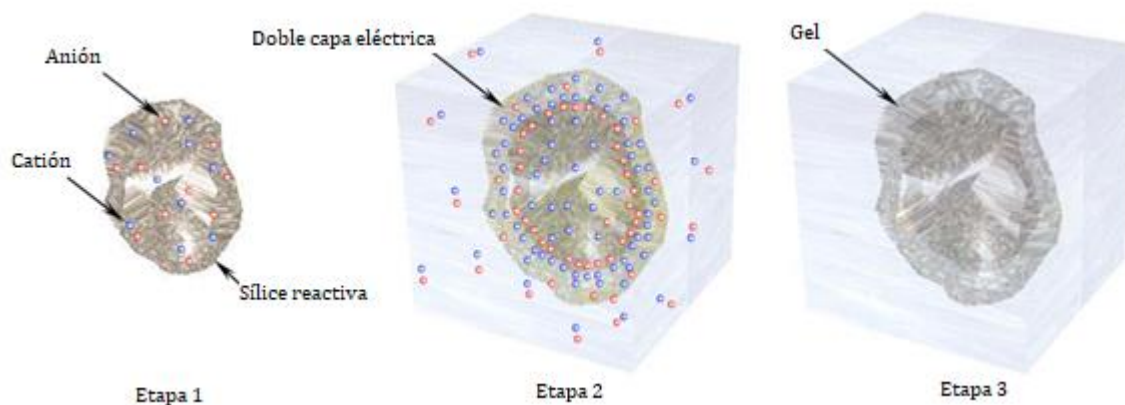
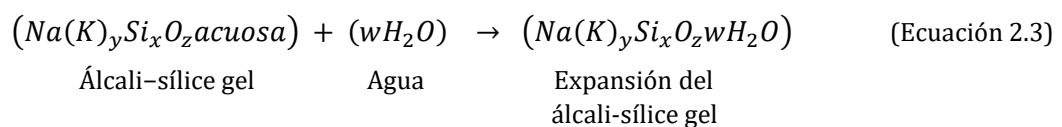
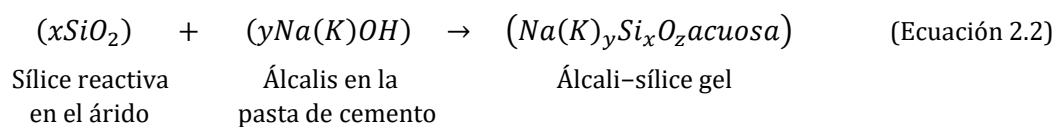


Figura 2.2 - Mecanismo de expansión de la teoría de la doble capa eléctrica (Couto, 2008).

De modo simplificado, el mecanismo de expansión de la RAS se describe como una reacción en dos etapas entre los álcalis (sodio y potasio) del cemento y la sílice reactiva de los áridos, de acuerdo con las Ecuaciones 2.2 y 2.3 (Campos, 2012).



### Factores que influyen la RAA

La reacción álcali-árido se ve afectada por diversos factores, entre los que se encuentran la disponibilidad de los reactantes (tanto del árido como de concentraciones de los hidróxidos alcalinos en la solución de los poros del hormigón para reaccionar con los áridos), la humedad (esencial para el desarrollo de la mayoría de las reacciones químicas) y temperatura (afecta las reacciones químicas en general, así como el estado de compresiones y confinamiento en que se encuentra el hormigón).

Estudios experimentales de Poole (1992) han puesto de manifiesto que la RAA solo ocurre de forma significativa en hormigones con contenidos de agua superiores al 85 %. El contenido de agua también afecta el transporte de compuestos en el hormigón. Cuanto menor es el contenido de agua, más favorable es el transporte de gases (Papadakis *et al.*, 1991; Bentur *et al.*, 1997; Takewaka *et al.*, 2003). Por otro lado, cuanto mayor la humedad, más propicio es el transporte de iones (Kumar, 2010; Takewaka *et al.*, 2003). Una vez que las reacciones para formar el gel y su expansión dependen de la presencia de agua, una baja humedad tiende a limitar el avance de los fenómenos expansivos, incluso cuando se emplean cementos con alto contenido de álcalis y áridos reactivos (Poole, 1992; Steffens, 2003; Hasparyk, 2005; Poyet, 2006; Pan *et al.*, 2012).

En un bloque de presa, generalmente se considera que el hormigón está prácticamente saturado debido al contacto continuo con el agua del embalse (Bazant y Wittman, 1982). Según los mismos autores, al acercarse al paramento aguas abajo, se tiende al equilibrio con la humedad ambiente. Ello conduce a la formación de una zona de aproximadamente 1 m de espesor en la que los poros se encuentran parcialmente saturados.

Otra condición típica en las presas son los ciclos de mojado y secado que pueden promover la acumulación de álcalis en determinadas regiones del hormigón, intensificando la reacción en estas áreas. Cuando el nivel de humedad está por debajo de lo necesario para el desarrollo de la reacción, la expansión del gel ya formado se ve interrumpida, siendo retomada con el aumento de la humedad en condiciones adecuadas para la reacción (Hasparyk, 2005; Mizumoto, 2009).

Asimismo, temperaturas elevadas aceleran las reacciones químicas de formación del gel (Maraghechi, 2014) y reducen su viscosidad, facilitando su transporte hacia zonas no saturadas (Hasparyk, 2005). Estados de compresión o confinamiento del hormigón pueden reducir la expansión, sea por la transferencia de ésta hacia las direcciones no confinadas (anisotropía) o por la microfisuración interna que “absorbe” los productos de reacción (Larive, 1997; Ferraris *et al.*, 1997; Multon y Toutlemonde, 2006).

### **2.2.2. Reacción sulfática interna (RSI)**

Los sulfatos que desencadenan la RSI suelen provenir del cemento, del agua de amasado o de áridos contaminados con sulfuros. La utilización de áridos con contenidos de sulfuro de hierro por encima de lo establecido en las normativas se ve favorecida muchas veces en el caso de presas, por la inviabilidad económica de otra fuente de áridos, dado que normalmente se utilizan yacimientos cercanos a la obra (Lug y Probert, 1996). Los compuestos más comunes presentes en

los áridos que contribuyen a la RSI incluyen sulfuros de hierro, siendo los más frecuentes la pirita ( $\text{FeS}_2$ ), la pirrotina ( $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ ), la marcasita (dimorfo de la pirita) y la calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ).

Los sulfuros de hierro se oxidan en presencia de oxígeno y agua, produciendo hidróxido de hierro ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) y ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) (Shayan, 1988; De Ceukelaire, 1991; Casanova *et al.*, 1996). Dado que el volumen del hidróxido de hierro es mayor que el del sulfuro de hierro original, se produce un incremento de volumen primario en el hormigón. Por otro lado, el ácido sulfúrico genera un ataque ácido sobre la pasta de cemento Portland, dando lugar a un incremento de volumen secundario con la formación de etringita secundaria (Chinchón, *et al.* 1995; Dunn, 1997; Santhanam *et al.*, 2003; Collepari, 2003; Tagnit-Hamou *et al.*, 2005).

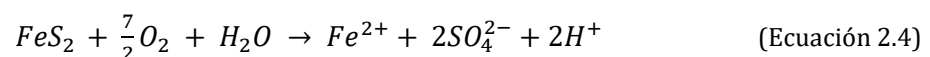
### Sulfuro de hierro

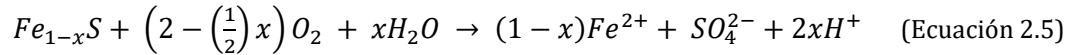
Los tipos de sulfuro de hierro más comunes en la naturaleza son la pirita y la pirrotina (Janzen *et al.*, 2000; Belzile *et al.*, 2004). A continuación, se presentan las principales características de esos sulfuros de hierro según Hasparyk *et al.* (2002) y Gomides (2009).

- *Pirita*: la pirita es un mineral del grupo de los sulfuros encontrada en rocas ígneas, sedimentarias y metamórficas con una proporción en masa de 53,4 % de azufre (S) y 46,4 % de hierro (Fe). Este mineral generalmente presenta una estructura isométrica con forma cúbica y exhibe un color amarillo dorado (aspecto de latón pulido). Es insoluble en ácido clorhídrico y soluble en ácido nítrico concentrado.
- *Pirrotina*: la pirrotina es un mineral encontrado en varios tipos de rocas ígneas y metamórficas con un contenido variable de hierro en su composición química, lo que se considera mediante la siguiente representación  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ . La variable X, que determina el número de átomos de hierro del compuesto, puede variar entre 0 y 0,125. También se encuentra a menudo junto a la pirita, marcasita y magnetita. Tiene estructura monoclinica, con un color oscuro (tendencia al negro). Es soluble en ácido clorhídrico, liberando olor sulfhídrico. Se oxida fácilmente en contacto con el aire atmosférico, pulverizándose y volviéndose disponible para la reacción con los aluminatos del cemento. Es el tipo de sulfuro considerado más deletéreo para el hormigón.

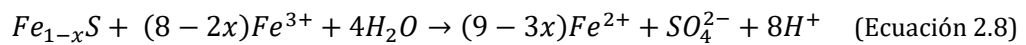
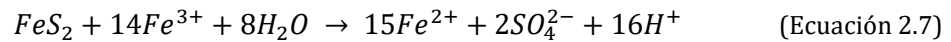
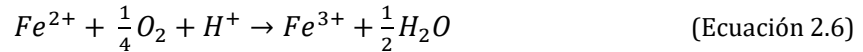
### Mecanismos

La expansión causada por los sulfuros de hierro presentes en los áridos se desarrolla en dos etapas en las que se generan productos con volumen superior al de los reactantes (Gomides, 2009; Chinchón-Payá, 2013). La primera etapa se refiere al proceso de oxidación de los sulfuros (Ecuaciones 2.4 y 2.5), donde se genera hidróxidos de hierro como la goethita y otros compuestos expansivos. Las Ecuaciones 2.4 y 2.5 muestran la oxidación mediante oxígeno de la pirita y de la pirrotina, respectivamente. Por lo tanto, en presencia de oxígeno y suficiente humedad se generan sulfatos e hidróxidos de hierro, además de una disminución de la alcalinidad del sistema (Steger, 1982; Shayan, 1988; Thomas *et al.*, 1989).



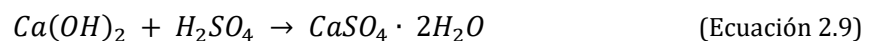


Según Chinchón-Payá (2013), en el proceso oxidativo interviene primeramente el  $O_2$  disuelto, pero, tanto en el caso de la pirita como de la pirrotina, los iones  $Fe^{3+}$  oxidados a partir del  $Fe^{2+}$  (ver Ecuación 2.6) también aportan fuerza oxidativa. En el proceso de oxidación de la pirita y de la pirrotina por  $Fe^{3+}$  (Ecuaciones 2.7 y 2.8) este ion se reduce a  $Fe^{2+}$  con lo que se genera una reacción cíclica donde el  $Fe^{3+}$  actúa como oxidante (Thomas *et al.*, 2001; Thomas *et al.*, 1998; Thomas *et al.*, 2000; Belzile, 2004).



La segunda etapa se refiere a las reacciones inherentes al ataque interno por sulfatos propiamente dicho. Los iones sulfato ( $SO_4^{2-}$ ) liberados durante la oxidación reaccionan con la pasta de cemento, dando origen a productos expansivos (Casanova *et al.*, 1996; Chinchón *et al.*, 1995). Los principales productos formados debido a las reacciones deletéreas son: etringita ( $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ ), yeso secundario ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ) y taumasita ( $CaSiO_3 \cdot CaCO_3 \cdot CaSO_4 \cdot 15H_2O$ ) (Coutinho, 2001; Centurione *et al.*, 2003; Gomides, 2009; Pereira *et al.*, 2014).

En un primer momento, el ácido sulfúrico reacciona con la portlandita fruto de la hidratación del cemento Portland, formando yeso secundario de acuerdo con la Ecuación 2.9 (Chinchón-Payá, 2013; Hasparyk *et al.*, 2002). Esta reacción conlleva a un aumento de volumen y consume calcio disponible en la pasta de cemento (Skalny *et al.*, 2002). Según Lima (2009) y Campos (2012), ello promueve la reducción del pH del sistema cementante, potenciando otros mecanismos deletéreos, como la corrosión de armaduras.



El yeso secundario reacciona con los aluminatos del cemento Portland (anhidro o hidratado) y produce etringita secundaria ( $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ ) con carácter fuertemente expansivo (Chinchón-Payá, 2013). Coutinho (2001) afirma que la formación de la etringita tardía también es habitual en hormigones de cemento Portland que hayan pasado por tratamiento térmico de curado y que tengan en su composición fuente interna de sulfuros.

Pereira (2015) resume el mecanismo de degradación debido al ataque interno por sulfato en estructuras de hormigón conforme la representación esquemática presentada en la Figura 2.3. El sulfuro presente en el hormigón (Figura 2.3a) tiende a oxidarse liberando iones hierro II y hierro III, además de sulfato (Figura 2.3b). Este proceso es acompañado por un pequeño aumento de volumen (Figura 2.3c) debido a la formación de óxidos e hidróxidos de hierro. El sulfato presente en la solución de los poros del hormigón reacciona con los compuestos del cemento hidratado y produce yeso secundario y etringita secundaria (Figura 2.3d). La formación de estos compuestos conlleva a un considerable aumento de volumen y provocan fisuración en el

hormigón (Figura 2.3e). Los compuestos expansivos tienden a depositarse en los espacios creados por estas nuevas fisuras (Figura 2.3f).

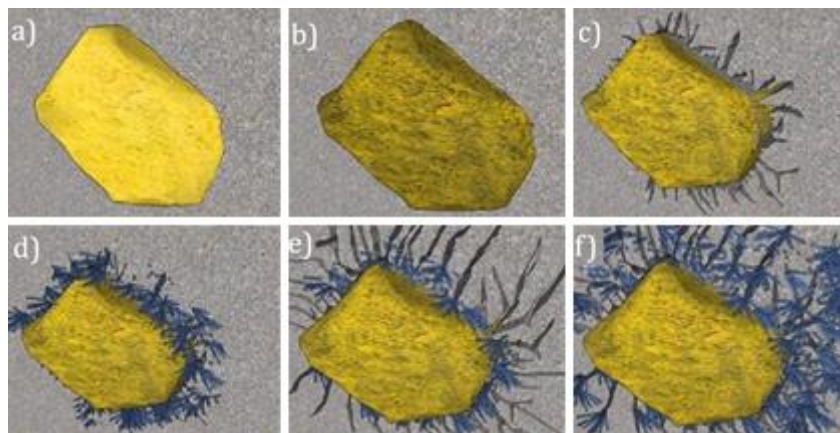


Figura 2.3 - Mecanismo de degradación del hormigón que contiene sulfuro reactivo: a) Hormigón con sulfuro; b) Oxidación del sulfuro; c) Propagación de las microfisuras; d) Reacción del sulfato con compuestos del cemento; e) Propagación de fisuras debido a la formación de los compuestos; f) Formación de compuestos sobre las nuevas fisuras formadas (Pereira, 2015).

En condiciones de elevada humedad y bajas temperaturas, la reacción sulfática puede dar lugar a la formación de taumasita (Hobbs y Taylor, 2000; Crammond, 2003; Santhanam *et al.*, 2003; Veiga, 2011). Si bien estos autores indican que la temperatura necesaria está entre 5 °C y 10 °C, Diamond (1997) ha demostrado que la taumasita también se puede formar en ambientes con temperaturas superiores a los 15 °C. Según Irassar *et al.* (2010) la taumasita es un compuesto con cristales generalmente en forma de aguja fruto de la reacción de los sulfatos con el silicato de calcio hidratado (C-S-H). El ataque del C-S-H conduce a una pérdida de resistencia y desagregación de la pasta de cemento (Coutinho, 2001).

### Factores que influyen la RSI

Los principales factores que afectan la cinética y el potencial expansivo de la RSI son: concentración de oxígeno, humedad del medio, temperatura, disponibilidad de los reactantes, tipo de roca encajante y pH del sistema.

*Oxígeno y humedad:* la presencia de oxígeno es esencial para el desarrollo de las reacciones primarias de oxidación de los sulfuros de hierro. (Knipe *et al.*, 1995; Araújo, 2008; Gomides, 2009; Lima, 2009; Duarte, 2011; Oliveira, 2011). El efecto del oxígeno en la velocidad de oxidación está determinado por su concentración y por la forma en la que el mismo se encuentra en el medio (como soluto en el líquido de los poros o como gas atmosférico). Cuando el oxígeno está disuelto (en solución) la oxidación es más enérgica (Caldeira, 2005). Aunque no sea un agente oxidante, el agua es imprescindible para el desarrollo de las reacciones de oxidación y la formación de yeso secundario, etringita secundaria o taumasita. De hecho, Gomides *et al.* (2007) han constatado que la presencia de humedad es vital para acelerar el proceso de oxidación de los sulfuros.

*Temperatura:* de una manera general, el aumento de temperatura acelera los procesos reactivos, incrementando la cinética de oxidación de los sulfuros de hierro (Araujo, 2008). Esta afirmación está de acuerdo con lo presentado por Steger (1982), cuyos estudios han detectado un aumento de la velocidad de oxidación de las pirrotinas con el incremento de la temperatura ambiente. Según Janzen *et al.* (2000) las tasas de oxidación por hierro férrico aumentan de 1,3 a 2,2 veces al incrementar las temperaturas de 25 a 35 y 45 °C, respectivamente. Asimismo, las tasas de oxidación por oxígeno aumentan de 1,7 a 2,2 veces para cada incremento de 10 °C en la temperatura.

*Tipo de roca encajante y disponibilidad de los reactantes:* Chinchón-Payá *et al.* (2011) analizaron el efecto de la roca encajante en la cinética de oxidación en áridos silíceos y calizos con sulfuros de hierro. Según los autores, el árido silíceo se ha comportado como un componente inerte, presentando valores de pH de la solución prácticamente idénticos a los de la disolución preparada con sulfuro de hierro sin ninguna adición. Esto sugiere que los áridos silíceos no modifican las condiciones ácidas de las disoluciones de los sulfuros y, por consiguiente, prácticamente no influyen en la velocidad de reacción. En cambio, la disolución con la presencia de rocas carbonáticas y sulfuros de hierro han producido un aumento del pH inicial de la disolución debido a la rápida capacidad de disolución de los carbonatos cálcicos de los áridos. Ello indica que los áridos calizos modifican el proceso de oxidación de los sulfuros de hierro, dando lugar a menores velocidades de reacción (Chinchón-Payá *et al.*, 2011).

Ese comportamiento puede justificarse a partir de estudios realizados por Booth *et al.* (1997) con la pirita. De acuerdo con los autores, el ácido sulfúrico formado como producto de la oxidación reacciona con la calcita formando yeso. El yeso generado tiene un efecto de pasivación superficial de la pirita, lo que causa un descenso de su reactividad. Según Casanova *et al.* (1996) y Gomides (2009), la superficie específica de los sulfuros de hierro es el principal factor para el aumento de la velocidad de la oxidación de los minerales. Cuanto mayor la proporción del sulfuro de hierro, mayor es la velocidad de oxidación. Los estudios experimentales de Nicholson (1994) demuestran que el índice de oxidación de la pirita es proporcional a la superficie específica disponible.

*pH:* el proceso de oxidación de los sulfuros de hierro se puede desencadenar debido a la presencia de oxígeno, del ion férrico  $Fe^{3+}$ , o por la acción de bacterias (Janzen *et al.*, 2000), siendo la alcalinidad del medio la que determina cual será el oxidante principal. En ambientes en los que el pH es inferior a 4, el ion férrico es el principal responsable del inicio de las reacciones. De igual manera, la bacteria *Thiobacillus ferrooxidans* es más activa en sistemas con pH bajos, entre 1,0 y 2,5. En sistemas más alcalinos, como es el caso del hormigón que en condiciones normales posee un pH comprendido entre 12,5 y 13,5, el principal agente desencadenante de las reacciones de oxidación es el oxígeno (Belzile *et al.*, 2004).

La naturaleza de los productos formados en la RSI depende directamente del pH del sistema, gobernado por la concentración de iones deletéreos ( $SO_4^{2-}$  y  $H^+$ ) liberados a lo largo del proceso de oxidación (Ayora *et al.*, 1998). De acuerdo con los autores, la formación de cristales de etringita se ve favorecida en un ambiente cuyo pH varía entre 10,5 y 11,5. El pH también afecta la

formación de taumasita. Según Crammond (2003), sistemas con pH por encima de 10,5 favorecen la reacción.

Según Pereira (2015), se puede crear una zona con pH ácido en una zona alrededor del árido en el interior del hormigón. En estas regiones el ion hierro suele ser el responsable por el desarrollo de las reacciones de oxidación. La presencia de algunas especies de bacterias, más específicamente las de la clase *Ferrobacillus* y *Thiobacillus*, pueden actuar de forma catalizadora sobre la reacción de oxidación de los sulfatos (Pye *et al.*, 1990; Czerewko *et al.*, 2003; Lima, 2009; Gomides, 2009; Duarte, 2011), conduciendo a un aumento de hasta 106 veces en la velocidad de oxidación del  $\text{Fe}^{2+}$  (Taylor *et al.*, 1984).

### 2.3. EFECTOS DE LA EXPANSIÓN EN EL HORMIGÓN

Los principales síntomas de la RAA son la presencia de manchas blancas, exudación de gel, formación de fisuras en forma de mapa en la superficie del hormigón, así como desplazamientos de la presa. En casos avanzados de la reacción, el hormigón tiende a perder resistencia mecánica por el deterioro causado por el material expansivo (Mehta y Monteiro, 2008). Los principales indicios de la RSI son las manchas superficiales de color marrón oscuro (debido a la oxidación de los sulfuros), fisuración en mapa u orientada en determinadas zonas, degradación de las propiedades mecánicas en estados avanzados del fenómeno expansivo, el cierre progresivo de las juntas de construcción, problemas con el funcionamiento de equipos, bien como desplazamientos en el cuerpo de la presa.

La identificación y el análisis de esos comportamientos es etapa fundamental del diagnóstico de los fenómenos expansivos. A continuación, se presentan los efectos de la expansión en el hormigón con énfasis en la RSI, tema principal de esta tesis.

En el caso de RSI es común la presencia de un precipitado de color marrón oscuro debido a los hidróxidos de hierro formados en la reacción primaria (Figura 2.4). El agua que filtra a través de la presa transporta esos hidróxidos que se depositan en las canaletas de las galerías o bien en la forma de manchas superficiales en el hormigón.

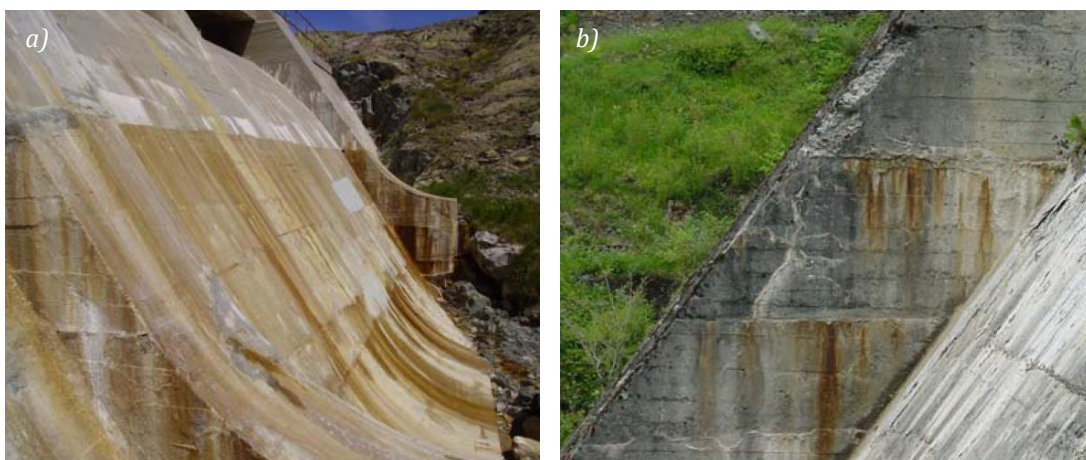


Figura 2.4- Productos de reacción observados: a) Paramento aguas abajo de la presa de Rumedo y b) Muro de aliviadero de la presa de Torán (Araújo, 2008).



La fisuración característica observada a nivel macro en estructuras afectadas por RSI y RAA es del tipo enramada o mapeada, la cual no presenta orientación preferente. El origen principal es una expansión generalizada, con una intensidad que varía de acuerdo con la región de la presa analizada.

También se pueden producir fisuras orientadas, con una dirección preferente de propagación paralela (compresión) o perpendicular (tracción) a la dirección del esfuerzo. También se identifican fisuras con una tendencia a asumir una inclinación de  $45^\circ$ , las cuales se deben a esfuerzos cortantes o de torsión. Otro caso de fisuración orientada debido a las reacciones expansivas está relacionado con el estado de tensiones internas generado en las zonas de galerías. En varias presas se han detectado fisuras orientadas en los hastiales de galerías (Figura 2.5), por ejemplo, en las presas de Isola en Suiza (Malla y Wieland, 1999; Araújo, 2008), Rio Descuberto en Brasil (Andriolo, 2007), Rumedo y aliviadero de Portodemouros, ambas en España (Araújo, 2008).

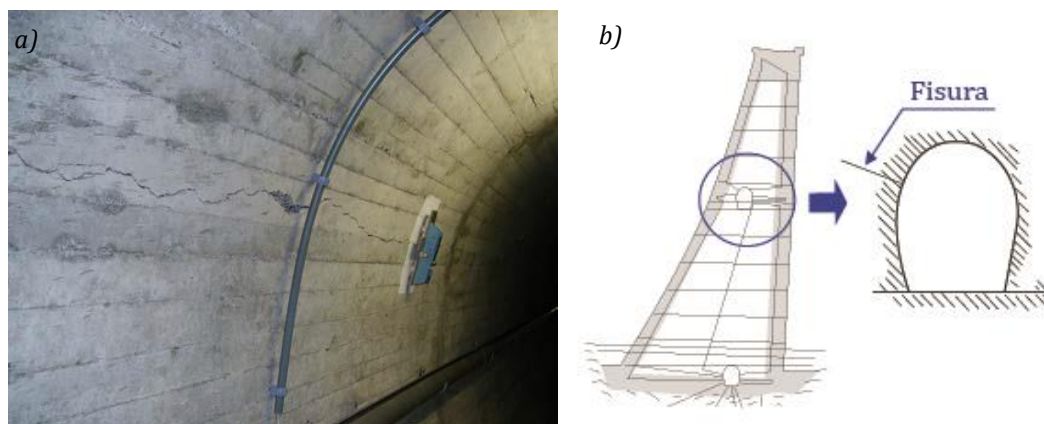


Figura 2.5 - a) Fisura en hastial aguas abajo en la presa de Isola y b) Esquema de la fisuración en la galería (Araújo, 2008).

En general, los procesos expansivos, independientemente del tipo de reacción química involucrada, generan estados crecientes de microfisuración que afecta las propiedades mecánicas del hormigón. Ensayos realizados por Jones y Clark (1998) en probetas afectadas por RAS han indicado una reducción de la resistencia a compresión y del módulo de Young con la evolución de la expansión.

En lo referente a RSI, el efecto de la expansión debido a la formación tardía de etringita (DEF) ha sido estudiado por distintos autores. Zhang *et al.*, (2002a; 2002b) han estudiado la variación del módulo de Young en barras de mortero con DEF, constatando reducciones de hasta el 60 % para expansiones del orden de 1,5 %. Dicho efecto también ha sido observado por Brunetaud *et al.* (2008), cuyos resultados en probetas de hormigón han registrado reducciones del módulo dinámico y de la resistencia a compresión del orden del 50 % para expansiones de cerca del 1 %.

Por otro lado, Capraro *et al.* (2017) estudiando pastas y morteros con diversos contenidos de pirlita mostraron que hasta 168 días de exposición en dos condiciones (inmersión en agua aireada con bomba de aire y ciclos de mojado y secado) la resistencia a la compresión y la tracción aumentaron a lo largo del tiempo. La explicación para este resultado fue corroborada con



imágenes de MEB, que indicaron que el experimento se encuentra en una primera etapa de la RSI que se refiere a la formación de compuestos expansivos y su acomodación en los poros existente, densificando la masa y aumentando la resistencia mecánica. La segunda etapa es la saturación de los espacios en la red de poros del hormigón y el surgimiento de tensiones internas con fisuración del compuesto de cemento portland.

Las juntas de dilatación admiten los cambios volumétricos producidos por la variación climática, además de los movimientos relativos entre los bloques de la presa. Con el avance de los fenómenos expansivos, se genera un incremento de volumen en el hormigón, que generalmente causa el cierre progresivo de las juntas. El incremento de volumen del hormigón también puede influir en determinados equipamientos instalados, ocasionando problemas en elementos móviles, como la dificultad de apertura y cierre de las compuertas. Además, la alteración volumétrica del hormigón puede provocar pérdida de alineación de ejes, exceso de vibración y ruido.

Una consecuencia directa del fenómeno expansivo en presas de hormigón son los movimientos no recuperables registrados por los sistemas de auscultación generalmente en la coronación o galerías. Estos movimientos son la consecuencia de la forma con que se producen las expansiones en el cuerpo de la presa, cuya distribución suele variar a lo largo de la sección transversal y en altura. En función de las características de los sistemas de auscultación, usualmente se distinguen dos movimientos: los de nivelación y los de alineación.

Los movimientos de alineación son los desplazamientos en el plano horizontal. Tal y como es usual en presas con RSI, se verifica un aumento en los movimientos horizontales con el paso del tiempo conforme la modelización presentada Campos (2012) y Campos *et al.* (2018). Los movimientos de nivelación son los desplazamientos no recuperables verticales.

## 2.4. NORMAS

El uso de áridos contaminados por sulfuros en algunos casos se hace necesario, sea por la escasez de material considerado más adecuado o por una cuestión de coste. Existen ensayos normalizados para detectar la reactividad y el potencial expansivo en relación a la RAA de los áridos en el hormigón. En el caso de la RSI, las normativas suelen limitar los valores máximos de concentración de los sulfuros de hierro en el conjunto de los áridos.

La instrucción Española de Hormigón Estructural que regula la presencia de contaminantes en los áridos para la producción de hormigón, no hace distinción entre el tipo de sulfuro de hierro (EHE-08, 2008). De hecho, la instrucción no define un límite específico para el contenido de pirita, restringiendo únicamente el máximo contenido de sulfuro de hierro oxidable en forma de pirrotina, expresado en S, el cual no debe superar 0,1 % del peso total del árido.

En la norma brasileña, NBR 7211 (2009), los áridos que contengan sulfuro se pueden utilizar si el contenido total expresado en sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) no supere el 0,1 % en masa. Aun cuando se supere ese límite, los áridos todavía se pueden utilizar si el contenido en  $\text{SO}_4^{2-}$ , aportado al hormigón por todos sus componentes (agua, áridos, cemento, adiciones y aditivos químicos) no exceda el 0,2 % de la masa total de la mezcla.

Una consideración interesante sobre la NBR 7211 (2009) es que el límite tiene en cuenta todos los constituyentes de la mezcla. De esta forma, también se deben considerar los contaminantes presentes en cemento, dado que se añade yeso durante su producción con el fin de regular el tiempo de fraguado, permitiendo que el cemento permanezca trabajable por un determinado tiempo.

## 2.5. CASOS DE OBRAS AFECTADAS POR RSI

Uno de los trabajos experimentales precursores del estudio de áridos contaminados por sulfatos ha sido realizado en Suecia en la década de 1950 por el "Swedish Committee on Aggregates" (Hagerman, 1960). En ese estudio se verificó que en apenas ocho meses los hormigones conteniendo piritita presentaron síntomas clásicos del deterioro por sulfatos y después de 5 años estaban totalmente degradados.

En la década de 1970, principalmente en las ciudades inglesas de Cornwall y Devon, algunas residencias y edificaciones comerciales construidas entre 1900 y 1950, presentaron fisuras típicas del RSI y muchas han sido demolidas antes de los 50 años de servicio (Lugg y Probert, 1996). Durante la década de los 1980 esos problemas ganaron destaque en los medios de comunicación, llevando a la devaluación de los inmuebles construidos durante el período. Debido al efecto negativo sobre el mercado inmobiliario en la década de 1980, el Royal Institute of Chartered Surveyors (RICS) creó en 1985 una comisión para investigar el tema (Lugg y Probert, 1996).

En España también se han encontrado casos de utilización de áridos contaminados por sulfuros. Por ejemplo, los áridos extraídos de la cantera Mont Palau próxima a Barcelona han sido usados en la producción de hormigón para diversas estructuras pese a su alto contenido de pirrotina. La contaminación ha generado fisuras en todas las estructuras que contenían ese árido (Chinchón *et al.*, 1990; Chinchón *et al.*, 1995; Gomides *et al.*, 2005).

La RSI observada en la presa del Río Descoberto, próxima a la ciudad de Brasilia, es uno de los casos más antiguos registrados en Brasil de uso de áridos contaminados con piritita para la fabricación de hormigón (Kffuri, 2003; Corrêa *et al.*, 2003; Gomides, 2009). La Usina Hidroeléctrica de Irapé situada en el valle del Jequitinhonha (Minas Gerais) con una presa de 208 m de altura (la más alta de Brasil) y con estructuras de hormigón en contacto con un macizo sulfurado ha presentado problemas expansivos fruto de la RSI. Antes de la construcción de la presa se realizaron estudios de caracterización de la roca en el área de la cimentación. Los análisis indicaron la presencia de piritita en porcentajes entre 4 y 10 % del volumen, pirrotina y eventualmente calcopiritita. La utilización de los áridos procedentes de la cantera local ha sido condicionada a un límite máximo del 0,5 % de azufre ( $S_{total}$ ) de la masa total del material (Lima, 2009; Duarte 2011).

Rodrigues *et al.* (2012) y Duchesne y Fournier (2013) han abordado el caso de conjuntos habitacionales en Québec (Canadá) con serios problemas de deterioro de la cimentación causados por la RSI (Figura 2.6). El ataque ha sido rápido, tardando entre 3 a 5 años después de la construcción de las estructuras de hormigón en producirse. Según los autores, más de 400

propiedades presentaron manifestaciones patológicas atribuidas a la presencia de contenidos de pirita y pirrotina en los áridos utilizados en la fabricación del hormigón.



Figura 2.6 - Fisuras en la cimentación de conjuntos habitacionales (Rodrigues et al., 2012).

Gomides (2009) describe los casos de la presa de Corin, ubicada en Australia y de un puente en Gloucestershire (condado de Inglaterra). En la primera hubo la acidificación del agua del embalse a un pH de 5, este cambio de pH ha sido atribuido a presencia de 1 % pirita. En la segunda, hubo el deterioro de la fundación del puente construido en 1968. La oxidación de la pirita en concentraciones del 5 % en el suelo de la región produjo el aumento de la concentración de iones sulfato en el medio, lo que llevó a la formación de taumasita en el hormigón. Estos y otros relatos existentes en la literatura técnica internacional refuerzan la necesidad de más estudios sobre la RSI.

## 2.6. TRABAJOS MÁS RECIENTES SOBRE LA RSI

Según Casanova *et al.* (1996), los pocos estudios que involucran la investigación de áridos contaminados con sulfuros de hierro se han desarrollado principalmente en Europa, y en particular en España. Sin embargo, el entendimiento del fenómeno de alteración de los sulfuros y sus efectos en el hormigón no son tan conocidos. Gomides *et al.* (2007) han investigado la expansión en hormigones que contienen áridos con sulfuros. Se analizaron mezclas con áridos contaminados con sulfuros de hierro y 3 tipos de cemento (CP II F-32, CP III-40 RS y CP IV-32). En el estudio se aplicó una metodología para acelerar el proceso de oxidación de los sulfuros, dejando las probetas en cámara húmeda con humedad relativa superior al 90 %, presencia de oxígeno y temperatura de  $23 \pm 2$  °C durante 870 días.

También se estudió la influencia de la granulometría de los áridos contaminados en la cinética de la expansión. Gomides (2009) concluyó que los sulfuros presentes en las arenas se oxidan más rápidamente que los encontrados en los áridos gruesos. El autor atribuyó el resultado a la mayor superficie específica de los sulfuros en la arena, que favorece el contacto entre los reactantes y, por esto, acelera la reacción de oxidación. Oliveira (2011) también estudió la influencia de la granulometría en la reacción de oxidación de los sulfuros de hierro. El autor

---

propuso ecuaciones que permiten estimar la cinética de oxidación de un árido aislado y de la curva granulométrica completa.

Goto *et al.* (2016) publicaron resultados sobre la influencia del tamaño de partículas, del pH del medio y del contenido de pirita en ensayos involucrando inmersión de una masa estándar en solución acuosa con un sistema de inyección de aire. Los resultados indicaron que el efecto del tamaño de partículas es considerable para medios con pH elevado (entre 10 y 12,5), pero en el medio acuoso con pH entre 7,5 y 9,5 este efecto no se confirmó.

El trabajo realizado por Campos (2012) aporta un modelo de difusión-reacción para el ataque sulfático interno (ASI), que permite simular la difusión de oxígeno hacia el interior del hormigón y su consumo en la oxidación de los sulfuros de hierro presentes en los áridos. Con esto, se obtiene los incrementos de volumen a lo largo del tiempo a raíz de la RSI.

Estudios realizados por Chinchón-Payá *et al.* (2011, 2012) para evaluar el desarrollo de la oxidación de sulfuros de hierro en el medio acuoso identificó diferencias significativas entre el potencial expansivo de la pirita y de la pirrotina. Los autores concluyeron que en todas las condiciones ensayadas la pirrotina tuvo una oxidación considerablemente más significativa que la apreciada en la pirita.

Pereira *et al.* (2014) han realizado una revisión de la literatura, compilando la información existente en el medio técnico sobre la RSI en estructuras de hormigón contaminadas con pirita. En este sentido, Pereira *et al.* (2015) han evaluado el efecto del contenido de sustitución de arena por pirita en los resultados de ensayo acelerado de ataque por sulfatos conforme la NBR 13583 (2014) (expansiones de morteros sumergidos en solución de sulfato de sodio).

Posiblemente el número de casos de estructuras afectadas por RSI es significativamente superior al relatado en la literatura. La limitada identificación de la RSI puede atribuirse al desconocimiento técnico sobre el tema, siendo el problema muchas veces atribuido a otras causas, como la RAA.

---

## Capítulo 3 – Ensayo acelerado

### 3.1. INTRODUCCIÓN

Con cada vez más frecuencia y especialmente en construcciones de gran relevancia socioeconómica, se establecen requerimientos de vida útil mínima que se sitúan entre 100 y 200 años. En el caso de obras en hormigón, esto ha planteado un nuevo reto en cuanto al diseño de los elementos y la definición de composiciones que presenten la durabilidad requerida. Los áridos son los componentes principales del hormigón en cuanto a peso y volumen. Por muchos años, éstos han sido considerados materiales inertes añadidos a la dosificación para disminuir la retracción, el calor de hidratación y el coste del hormigón. En la actualidad, es de conocimiento general que los áridos no son inertes y tienen un papel determinante en la durabilidad del hormigón (Mehta y Monteiro, 2008). De hecho, la selección de áridos con características idóneas ha pasado a ser una etapa esencial para asegurar la vida útil de proyecto.

Para reducir costes de transporte y producción del gran volumen de material usado en la construcción de presas hormigón, los áridos suelen proceder de zonas cercanas a la presa. Este factor, asociado a una caracterización inadecuada, ha conducido al empleo de árido que puede dar lugar a fenómenos expansivos con el paso del tiempo (Ayora *et al.*, 1998). Por ejemplo, las rocas empleadas en la producción de los áridos pueden contener fases químicas y mineralógicas que promueven reacciones deletéreas al hormigón, como son los sulfuros de hierro: pirrotina ( $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ ), troilita (FeS), pirita ( $\text{FeS}_2$ ) y marcasita (polimorfo de la pirita).

Cuando estos sulfuros se encuentran en los áridos, el ataque suele ocurrir en dos etapas en el interior del hormigón. Una reacción primaria con la oxidación de los sulfuros y una reacción

secundaria cuando los iones liberados reaccionan con la pasta de cemento para formar fases expansivas: el yeso, monosulfoaluminato y, finalmente, etringita (Chinchón-Payá, 2013). Este fenómeno provoca un aumento de las presiones internas en la estructura y, como consecuencia, puede conducir a un agrietamiento del material.

El tipo de roca tiene un papel importante en la degradación de los áridos, acelerando o retardando la oxidación. Es decir, una roca poco porosa y compacta limitará la entrada de agua que oxidará los sulfuros de hierro, mientras un árido poroso actuará de forma contraria. Según Casanova *et al.* (1996; 1997), otros factores influyen en las reacciones expansivas como la superficie del sulfuro y el tamaño del árido contaminado. De acuerdo con Chinchón-Payá (2013), los áridos voluminosos con grandes cantidades de sulfuros de hierro, que están confinados y no expuestos en la superficie, pueden no oxidar y no contribuir a la degradación del hormigón.

Por lo tanto, no solo es importante conocer la cantidad total de contaminante presente, como también la parte efectivamente oxidable. Sin embargo, la mayoría de normativas y recomendaciones incluyen limitaciones en cuanto a la cantidad total de sulfuro de hierro presente, sin cuantificar el efectivamente reactivo. Este planteamiento conservador y a favor de la seguridad, podría conducir al rechazo de áridos que no darían lugar a fenómenos expansivos debido a que parte de los sulfuros presentes no podría oxidarse. El objetivo de este capítulo es evaluar métodos alternativos que permitan cuantificar de forma directa o indirecta los sulfuros de hierro efectivamente oxidables.

### 3.2. CAMPAÑA EXPERIMENTAL

Tal y como muestra el diagrama en la Figura 3.1, se desarrolló una campaña experimental dividida en dos fases. En la primera se han caracterizado los materiales utilizados principalmente en cuanto a su composición química. Para ello, se ha trabajado con un árido sin contaminación, así como dos áridos con distintos tipos de contaminantes.

En la fase siguiente se ahondó en el estudio de la cinética de oxidación y su alcance en los materiales considerando diferentes condiciones de contorno potencialmente favorables al desarrollo de la oxidación. Las variables del estudio en esta etapa han sido la temperatura de estufa, el tiempo de agitación, las disoluciones aplicadas, la forma de agitación y el tamaño del árido por un período determinado. Diariamente se han ejecutado lecturas de pH y conductividad eléctrica, además de las mediciones de la liberación de sulfato por cromatografía iónica en fechas predeterminadas para control del ensayo.

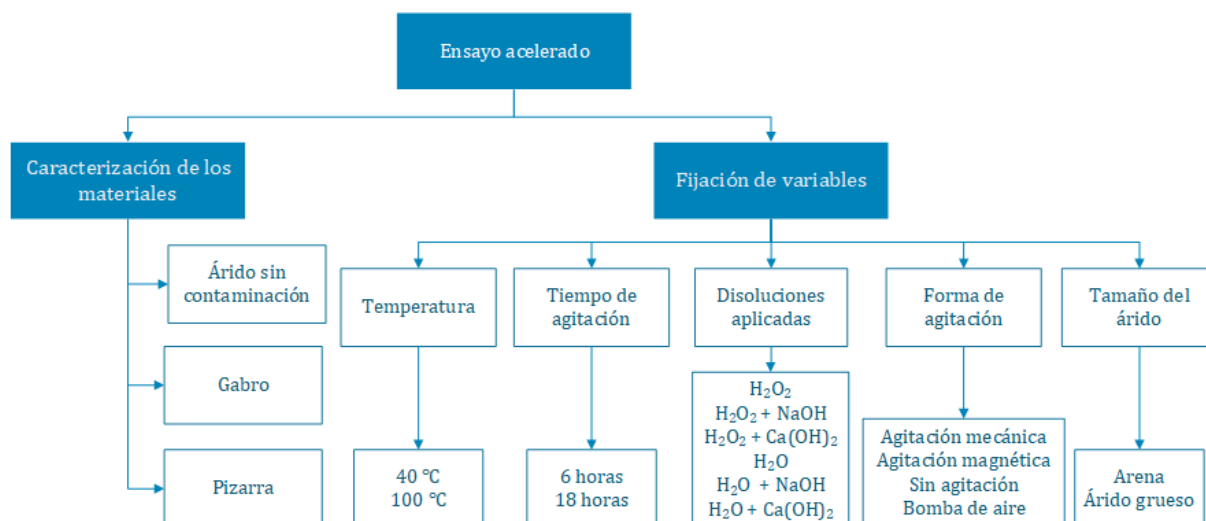


Figura 3.1 - Esquema de la campaña experimental.

La técnica empleada está basada en el trabajo realizado por Oliveira (2011), en el cual se ha evaluado la evolución de la oxidación de áridos contaminados por sulfuros, en función de la granulometría del material. Un estudio similar y también inspirado en el trabajo anterior ha ensayado diferentes granulometrías inmersas en agua destilada y en agua con hidróxido de calcio para simular el medio de la solución de poros del hormigón (Goto *et al.*, 2016).

Rodrigues *et al.* (2015) han estudiado métodos acelerados en mortero con áridos contaminados con pirita y pirrotina, además de otros áridos con sulfuros minerales, basándose en mediciones de expansión y MEB. Capraro *et al.* (2017) han probado el efecto de la pirita en pastas y morteros comparando los contenidos de contaminación y los tipos de exposición a la humedad, también basándose en la expansión y MEB. Chinchón-Payá (2013) ha evaluado la influencia del tipo de contaminante y Pereira (2015) ha evaluado el ataque sulfático interno en probetas de mortero. Oliveira *et al.* (2014) han encontrado que proporciones de 2,44 para la relación Fe/O y 2,63 para S/O como límites críticos para producir la activación y aceleración de la oxidación de la pirrotina. Esto debería implicar en un aumento de las reacciones expansivas y, en consecuencia, el riesgo de daño estructural.

### 3.2.1. Caracterización de los materiales

En la primera fase de la campaña experimental han sido utilizados tres tipos de rocas: un árido sin contaminación, un grabo contaminado con pirita y una pizarra contaminada con pirrotina. A continuación, se presentan los resultados de la caracterización de dichos materiales.

#### **Árido sin contaminación**

El árido sin contaminación utilizado como blanco ha sido analizado mediante difracción de rayos X (DRX) aportando los resultados indicados en la Figura 3.2. El análisis confirma la composición mayoritaria de cuarzo, sin ningún indicio de sulfuros de hierro. La inspección visual

y por microscopía de estos áridos corroboró la ausencia de fases que puedan clasificarse como sulfuro de hierro.

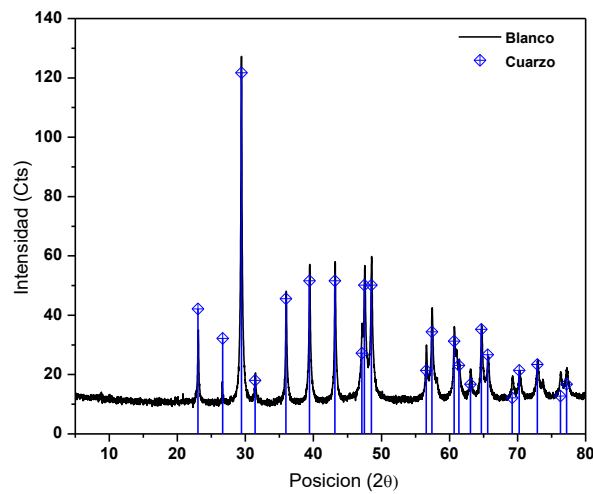


Figura 3.2 - Difracción de rayos X del árido sin contaminación.

### Gabro

La Tabla 3.1 presenta el resultado de la caracterización química del gabro mediante la técnica de fluorescencia de rayos X (FRX), expresados en % de sus óxidos estables. Con el análisis químico de los áridos se ha constatado que el material es mayoritariamente constituido por  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Tabla 3.1 - Fluorescencia de rayos X del gabro.

Óxidos	Concentración (%)
$\text{SiO}_2$	49,56
$\text{Al}_2\text{O}_3$	11,76
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	17,59
MgO	4,05
CaO	8,15
$\text{Na}_2\text{O}$	2,47
$\text{K}_2\text{O}$	1,44
$\text{TiO}_2$	3,44
$\text{P}_2\text{O}_5$	0,49
$\text{SO}_3$	0,26

Aunque el objetivo del trabajo no es el análisis geoquímico detallado de esta roca, se realizó una clasificación preliminar y orientativa de la misma. Las rocas plutónicas son clasificadas químicamente basadas en el contenido total de álcalis y de sílice. Para ello se utilizó el diagrama de Cox *et al.* (1979) adaptado por Wilson (1989) para rocas plutónicas (Figura 3.3). La línea indicada con la flecha que cruza el diagrama subdivide las rocas alcalinas (zona superior a la línea) de las subalcalinas (zona inferior a la línea). De acuerdo con esta clasificación en el diagrama TAS (total alkali versus sílica) el material señalado corresponde a un gabro subalcalino.



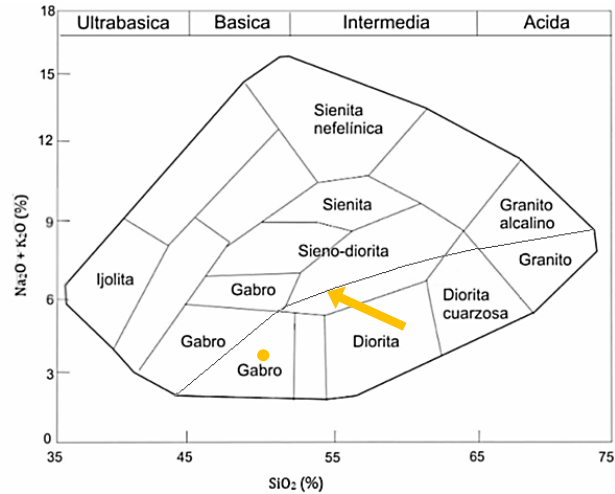


Figura 3.3 - Analisis geoquimico del árido por el diagrama TAS.

El material ha sido caracterizado en los ensayos de DRX, microscopía óptica y electrónica de barrido, además de la determinación de la distribución granulométrica. Los ensayos para la determinación de la composición granulométrica se realizaron según la normativa UNE – EN 933 – 1. La Figura 3.4 muestra el resultado de la DRX que revela la presencia de fases características del gabro, como el cuarzo, andesina, ilmenita y magnetita. Es importante remarcar que no se identificó en el DRX pirita o pirrotina.

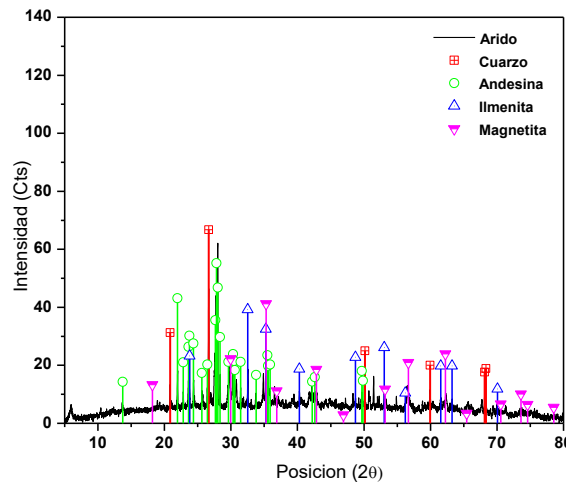


Figura 3.4 - Difracción de rayos X del gabro.

Las Figuras 3.5a y b muestran imágenes obtenidas en microscopía óptica de los áridos en las que se identifica una región con aspecto oxidado y posibles cristales de pirita. Las Figuras 3.5c y d muestran imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) con EDX. Las zonas analizadas por EDX se señalan con un número en la parte correspondiente. Los resultados obtenidos en los espectros EDX se representan como las intensidades relativas de cada elemento, situadas en la parte superior de cada imagen. Los picos considerados para medir la intensidad de Fe, Ca, K, S, Si, Al, Mg y Na corresponden a las energías de 6,40, 3,73, 3,35, 2,33, 1,78, 1,52, 1,27 y 1.1 keV, respectivamente. Tal y como se puede apreciar, existen zonas con alta concentración de azufre y hierro consistente con la presencia de sulfuros de hierro.

El hecho de que no se haya identificado dicha fase en los resultados de DRX puede deberse a su bajo contenido en comparación con otras fases mineralógicas que pueden haber enmascarado su apreciación. Además, la heterogeneidad de la roca que compone el árido hace que el contenido de sulfuro de hierro, más específicamente de pirita, pueda variar dependiendo del punto de retirada del material.

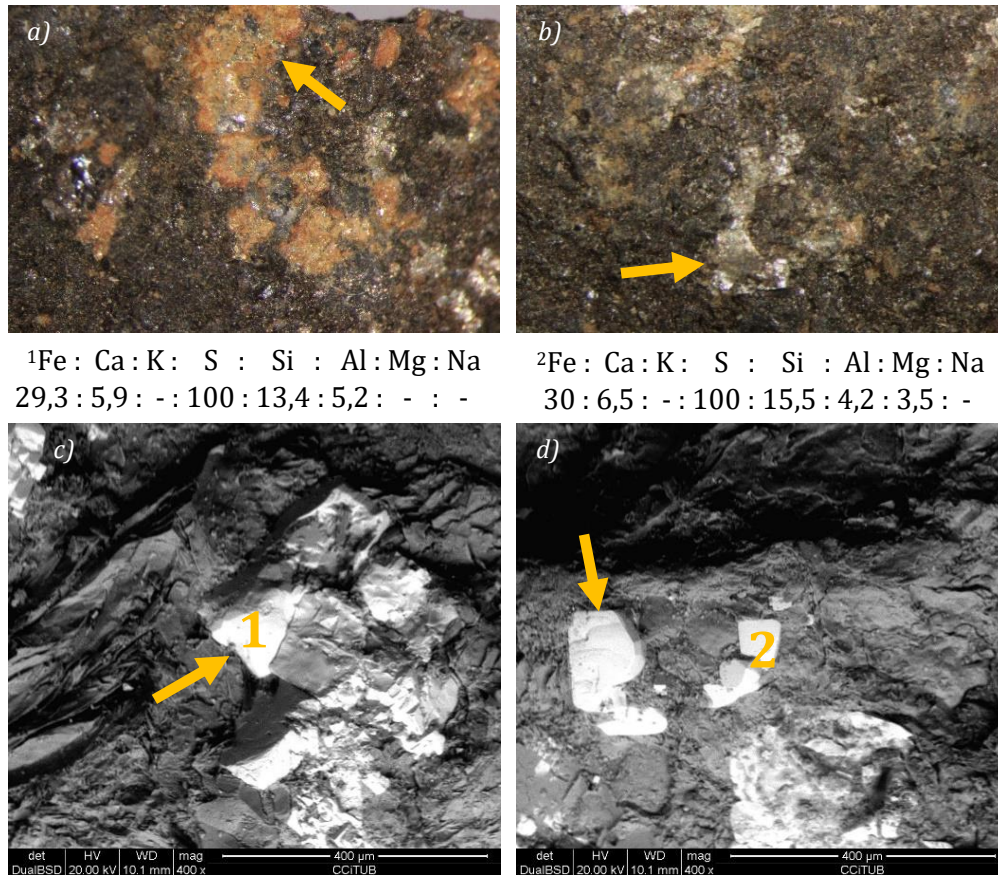


Figura 3.5 - Imágenes obtenidas por microscopía óptica: a) Región oxidada y b) Posible cristal de pirita, Microscopía electrónica de barrido con EDX: c) y d) Identificación de pirita.

En la segunda fase de la campaña experimental se ha utilizado el gabro tanto como árido grueso como arena. La arena ha sido producida mediante un molino de martillos. El material resultante ha sido tamizado con un tamiz de abertura 5 mm para limitar el tamaño máximo de la partícula. A continuación, el material ha pasado por un proceso de homogeneización, con el fin de asegurar que la muestra resultante tenga características similares en todos los puntos. La Figura 3.6 presenta distribución granulométrica resultante de la arena.

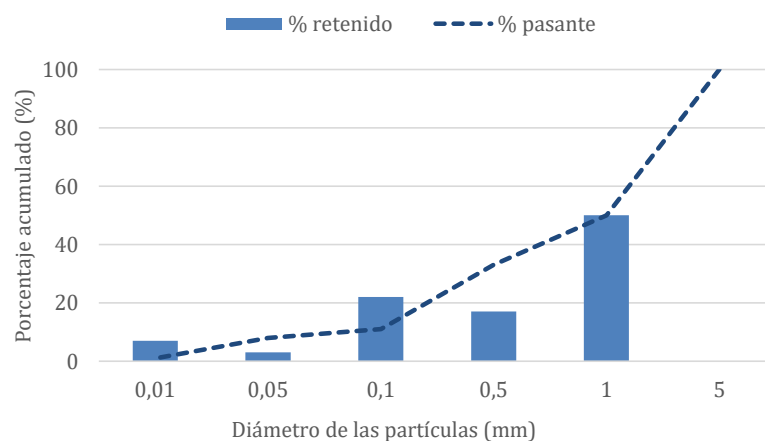


Figura 3.6 - Distribución granulométrica de la arena de gabro.

### Pizarra

Los análisis de la composición de elementos mayoritarios de la pizarra se llevaron a cabo mediante FRX. La Tabla 3.2 muestra el resultado expresado en % de sus óxidos estables. Los óxidos estables encontrados son compatibles con las concentraciones de elementos normalmente presentes en pizarras. En cuanto a las proporciones mineralógicas, los valores de composición elemental son similares a los presentados en el trabajo de Cárdenes *et al.* (2014) que indica contenidos de SiO<sub>2</sub> entre 51,5 y 69,0 %, seguidos por Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (14,0 – 27,0 %), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (4,6 - 10,6 %), MgO (1,4 - 5,2 %) y K<sub>2</sub>O (2,1 - 4,4 %), además de otros elementos principales en pequeñas cantidades. Cabe destacar el contenido considerablemente más elevado en equivalente de SO<sub>3</sub> en el caso de las pizarras (4,34 %) en comparación con el gabro (0,26 %). Ello podría indicar una mayor concentración de sulfuros de hierro en la primera, lo que afectará los resultados de los ensayos acelerados.

Tabla 3.2 - Fluorescencia de rayos X de la pizarra.

Óxidos	Concentración (%)
SiO <sub>2</sub>	52,91
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,68
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,78
MgO	2,52
CaO	0,55
Na <sub>2</sub> O	2,19
K <sub>2</sub> O	3,24
TiO <sub>2</sub>	0,58
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,10
SO <sub>3</sub>	4,34

En el análisis de microscopía óptica para caracterización de los áridos (Figura 3.7a) se ha apreciado una posible región con aspecto que podría indicar sulfuro de hierro (pirrotina). Los estudios químicos se complementaron mediante DRX cuyo resultado se presenta en la Figura 3.7b. El difractograma indica la presencia de cuarzo, moscovita, albita y clinocloro, además de pirrotina.

Frente a confirmación del sulfuro de hierro mediante DRX, no se ha realizado el análisis de la pizarra mediante microscopía electrónica de barrido.

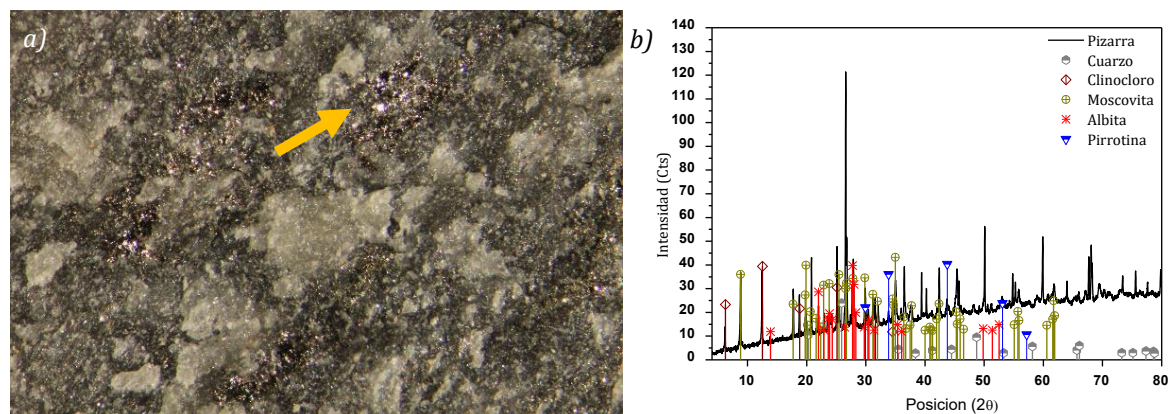


Figura 3.7 - a) Microscopía óptica de la pizarra con posible presencia de pirrotina y b) Difracción de rayos X de la pizarra.

### 3.2.2. Variables de contorno

El objetivo de la segunda fase de la campaña experimental ha sido identificar las diferencias en la reactividad del contaminante, ya que, al estar incluido naturalmente en el árido, el contacto y la disponibilidad de estos depende de la heterogeneidad de la roca. Con base en los factores que contribuyen al ataque sulfático interno de acuerdo con la literatura, se eligieron situaciones de contorno con suficiente humedad y oxígeno para la oxidación del material contaminante.

Con el fin de evaluar la evolución de los factores relacionados con la cinética de la oxidación de la piritita y pirrotina, se realizaron variaciones en los procedimientos descritos por Oliveira (2011), Chinchón-Payá (2013) y Pereira (2015) buscando maximizar la oxidación de los contaminantes naturales de cada árido. Con base en campañas experimentales preliminares, se fijó como condición de exposición más desfavorable la situación de mojado y secado en la que los materiales se alternaron diariamente entre la disolución (mojado) y la estufa (secado). Esta condición de exposición representa situaciones en las que la estructura de hormigón está sometida a variación del nivel de agua, algo común en las presas.

Para analizar la condición ideal para fomentar el ataque sulfático interno se emplearon diferentes condiciones de exposición, realizando el duplicado de todas las muestras en cada ensayo. El Apéndice A incluye los resultados de todas las variaciones en la configuración del ensayo acelerado. La Tabla 3.3 muestra de forma resumida las variables del estudio.

Los parámetros de control caracterizados en los ensayos han sido: aspecto visual, pH, conductividad eléctrica ( $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) y contenido de sulfatos de las muestras ( $\text{g}\cdot\text{Kg}^{-1}$ ). La evaluación de todos los parámetros de control se realizó a diario, a excepción del contenido de sulfatos que se determinó a edades predeterminadas.

Las lecturas de pH se realizaron con el medidor pH-meter Basic 20 y las lecturas de

conductividad eléctrica se llevaron a cabo en el conductímetro GLP 31, ambos fabricados por la empresa Crison. La determinación del contenido de sulfatos se realizó mediante cromatografía líquida de alta eficiencia (high performance liquid chromatography, HPLC), que es un método de separación de compuestos químicos en disolución. Para el análisis, se utilizó el dispositivo Compact IC 761 Metrohm, un aparato de medición controlado por ordenador para análisis de iones cromatográficos, de los cuales los sulfatos son integrantes.

Tabla 3.3 - Variables del estudio.

Variable	Elemento
Temperatura	40 °C
	100 °C
Tiempo de agitación	6 horas
	18 horas
Disolución aplicada	Agua destilada
	Agua destilada + Ca(OH) <sub>2</sub>
	Agua destilada + NaOH
	Peróxido de hidrógeno
	Peróxido de hidrógeno + Ca(OH) <sub>2</sub>
Forma de agitación	Peróxido de hidrógeno + NaOH
	Agitador mecánico
	Agitador magnético
	Sin agitar
Tamaño del árido	Bomba de aire
	Arena
	Árido grueso

La campaña experimental se llevó a cabo de forma escalonada, buscando inicialmente definir la temperatura, el tiempo de agitación, las disoluciones aplicadas y el tipo de contaminación. Los resultados obtenidos han permitido fijar los valores más favorables a la reacción, los cuales han sido usadas para estudiar la influencia de la forma de agitación y del tamaño de los áridos.

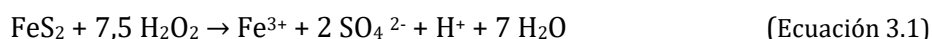
### ***Influencia de la temperatura de secado***

La evaluación de la influencia de la temperatura de secado se realizó usando el gabro con tamaño de 31 mm, contaminado naturalmente con pirita. Cada recipiente recibió una muestra de árido y 400 ml de peróxido de hidrógeno, iniciándose la agitación mecánica en un girabotellas (Figura 3.8) a una velocidad de 2 revoluciones por minuto con el fin de favorecer la aeración y el contacto entre muestra y líquido. Tras el mojado, los áridos han sido colocados durante 6 horas en estufa a temperatura de 40 °C o 100 °C. Cada ciclo completo de mojado y secado duró 24 horas, los cuales han sido repetidos de forma continuada durante 20 días.

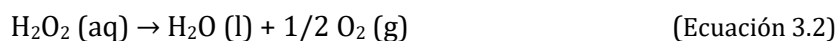


Figura 3.8 - Girabotellas.

El peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) es un líquido que se descompone fácilmente debido a su inestabilidad. Su uso como reactivo para la oxidación de pirita ( $\text{FeS}_2$ ) es de particular interés, pues es un poderoso agente oxidante. McKibben y Barnes (1986) estudiaron la oxidación de la pirita con peróxido de hidrógeno, que se caracteriza por la reacción general indicada en la Ecuación 3.1.



La superficie de la pirita y el hierro férrico liberado actúan como catalizadores para la descomposición del  $\text{H}_2\text{O}_2$  produciendo agua y oxígeno (productos estables de la descomposición de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Ello conduce a una pérdida considerable de reactivo, de acuerdo con la Ecuación 3.2. La velocidad de descomposición depende principalmente de la temperatura y de la concentración del peróxido, de la exposición solar, de la presencia de luz, del valor del pH del medio, del calentamiento de la disolución, de la presencia de impurezas y/o estabilizantes.



### ***Influencia del tiempo de agitación***

Una vez definida la temperatura de secado que maximiza la oxidación, se estudió la influencia del tiempo de agitación mecánica (6 y 18 horas). El procedimiento de ensayo fue el mismo descrito para la temperatura, con muestras de gabro (31 mm de tamaño) para 400 ml de disolución sometidas a ciclos diarios de mojado en agitador mecánico y secado en estufa a 40 °C durante 20 días.

### ***Influencia de las disoluciones usadas en el mojado***

Se han probado 6 alternativas de disolución usando diferentes combinaciones de agua destilada, peróxido de hidrógeno, hidróxido de calcio e hidróxido de sodio conforme indica la Figura 3.9a. El estudio se llevó a cabo en 40 g de la arena obtenida a partir del machaqueo y tamizado del gabro. Asimismo, se realizó un cambio en el método usado agitar la disolución durante la etapa de mojado. La liberación de gases observada en algunas de las disoluciones producía incrementos de presión en el recipiente cerrado del girabotella, conduciendo a un riesgo a la seguridad del operador. Por esta razón, en lugar del girabotella, se ha usado un recipiente con el líquido y el árido en el que una bomba introduce aire, buscando la saturación de oxígeno



disuelto en el sistema (Figura 3.9b). Los demás parámetros definidos en los estudios previos han sido mantenidos (secado en estufa a 40 °C y contacto con el líquido durante 6 horas).

La cinética de las reacciones químicas puede verse modificada por sustancias que alteran las condiciones del sistema sin participar directamente en la reacción. Buscando simular la condición alcalina del poro del hormigón, se han utilizado en las disoluciones hidróxidos de metales alcalinos y alcalinos térreos, pues las bases se disocian en agua, liberando iones hidróxido y así elevan el pH del medio. Entre los metales alcalinos que producen bases solubles y los metales alcalinos - térreos que producen bases poco solubles, se ha elegido, considerando la disponibilidad y la no radiactividad, un elemento de cada grupo: NaOH y  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , respectivamente. Cabe señalar que ambos también están presentes en el hormigón.

El NaOH ha sido elegido por actuar como catalizador, aumentando la velocidad de descomposición del  $\text{H}_2\text{O}_2$ , independiente de la cantidad de reactivo que se añada. Por esa razón no se ha llegado a la saturación, adoptándose una concentración de NaOH igual a  $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ . En cambio, la adición del  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  se ha realizado hasta la saturación del medio. Los ensayos en cada condición se llevaron a cabo en ciclos de 24 horas repetidos durante 20 días.

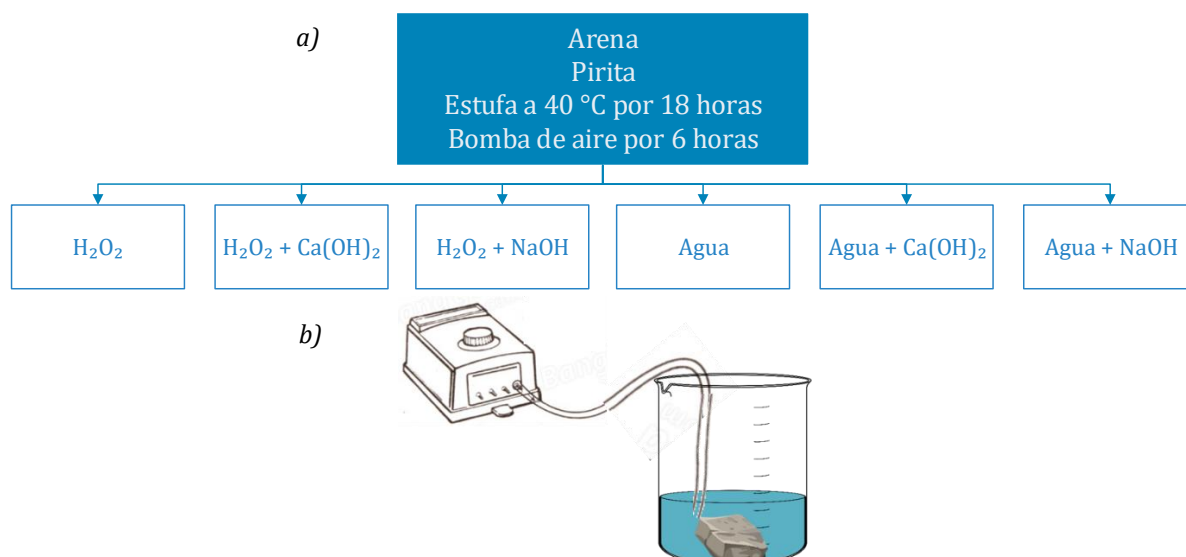


Figura 3.9 - a) Esquema de la influencia de las disoluciones aplicadas y b) Sistema de agitación con la bomba de aire.

### **Influencia del método de agitación y del tamaño del árido**

En esta etapa se evaluó la influencia del tipo de agitación (agitador mecánico, agitador magnético, con agitación de 300 rpm, sin agitación y con bomba de aire) usando el gabro y la pizarra, ambos con tamaño de 31 mm. Además, se estudió la influencia del tamaño del árido, empleando la arena obtenida a partir del machaqueo y tamizado del gabro. Dicha arena ha sido sometida a los diferentes tipos de agitación mencionados con anterioridad. Todos los ensayos se realizaron hasta la estabilización de la liberación de sulfato mediante ciclos de 24 horas durante aproximadamente 105 días. Cabe destacar que la disolución ha sido renovada a cada 20 ciclos.

### 3.3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE LOS MISMOS

#### *Influencia de la temperatura de secado*

La Figura 3.10 muestra la evolución del pH, conductividad eléctrica y del contenido de sulfatos liberados por el gabro 31 mm. En la Figura 3.10a se observa que en la condición de secado a 40 °C el pH se mantiene prácticamente constante. En cambio, en la condición de secado a 100 °C el pH se incrementa con los ciclos. El aumento es significativo en los 7 días iniciales, seguido de una menor variación a medida que el pH se estabiliza con la descomposición del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Figura 3.10a).

En la Figura 3.14b, se observa un incremento aproximadamente constante de la conductividad en la muestra seca a 40 °C, lo que podría deberse a una mayor formación de iones resultantes del proceso de oxidación de la pirita. Por otra parte, las muestras secas a 100 °C presentan una reducción de la conductividad eléctrica que puede deberse a la descomposición del peróxido de hidrógeno y a la formación de agua, con la liberación del oxígeno presente en la disolución.

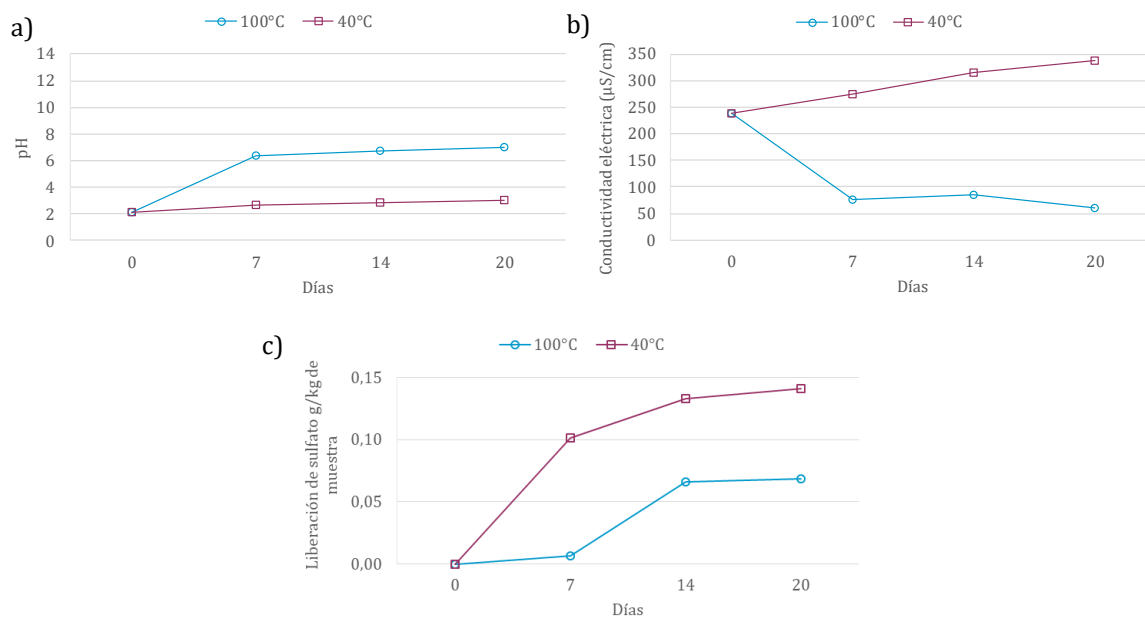


Figura 3.10 - Influencia de la temperatura: a) Comportamiento del pH, b) Conductividad eléctrica y c) Evolución del contenido de sulfatos.

La Figura 3.10c muestra un incremento en la liberación de sulfatos en la disolución fruto de las reacciones de oxidación. Dicho incremento es más evidente en la muestra sometida al secado a 40 °C. Según Chandra y Gerson (2010), la oxidación acuosa de la pirita resulta, generalmente, en la producción de sulfato como producto principal. Además, algunas de las condiciones oxidantes que influyen en las tasas de reacción expresadas por estos autores, son el pH de la disolución, el tipo de oxidante y concentración, la temperatura y presión de la disolución. Los resultados obtenidos en este ensayo indican que cuanto mayor el contenido de sulfato, menor el pH del medio acuoso del experimento, corroborando con lo presentado en la Ecuación 3.1.



Otra posible explicación sería que el uso de la temperatura 100 °C produce una evaporación más rápida del agua, limitando la disponibilidad de agua necesaria para la reacción. En cambio, la temperatura de 40 °C conlleva una evaporación más lenta del agua, extendiendo el período en el que tanto agua como oxígeno están presentes, lo que contribuye a la oxidación de los sulfuros de hierro. Por consiguiente, se adopta la opción de estufa a 40 °C, por no colaborar en la descomposición del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, mantener el medio ácido y extender el contacto con agua y oxígeno favoreciendo la oxidación y el incremento del contenido de sulfatos en el medio.

### Influencia del tiempo de agitación

La Figura 3.11 muestra la evolución del pH, conductividad eléctrica y contenido de sulfatos liberados en muestras con tiempos de agitación de 6 y 18 horas. En la Figura 3.11a se observa un ligero incremento del pH con los ciclos. Dicho incremento es prácticamente el mismo para los dos tiempos de agitación. De forma análoga, en la Figura 3.11b un incremento similar en la conductividad eléctrica para los dos tiempos de agitación.

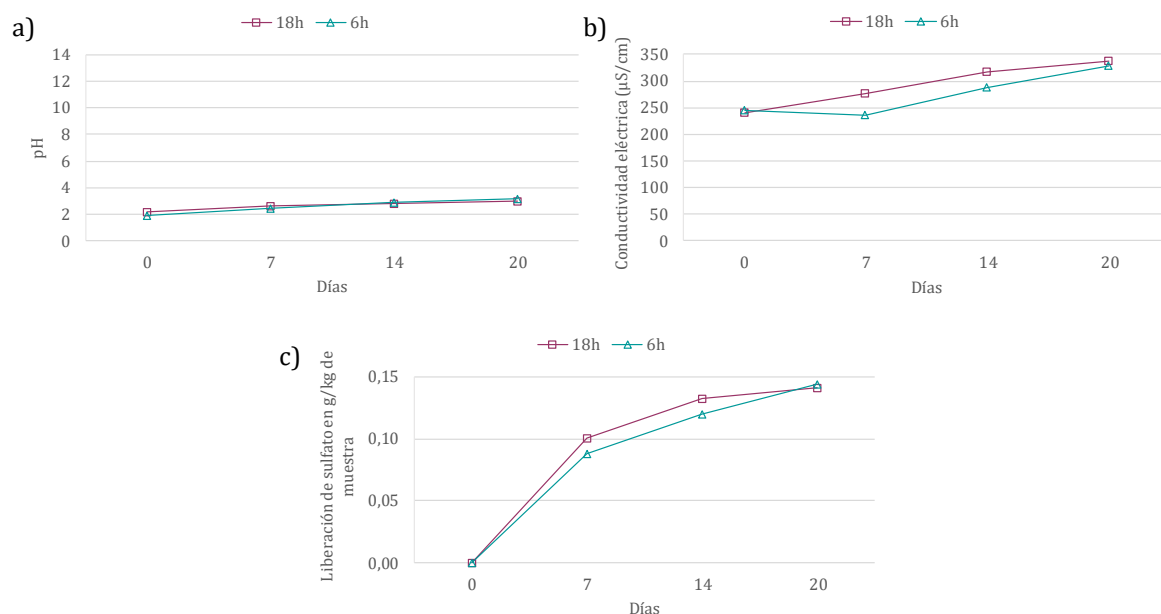


Figura 3.11 - Influencia del tiempo de agitación: a) Comportamiento del pH, b) Conductividad eléctrica y c) Evolución del contenido de sulfatos.

Ello indica que el mayor tiempo de agitación no ha conducido a un incremento significativo en la formación de iones resultantes del proceso de oxidación de la pirita que daría lugar a un mayor incremento de la conductividad. Esa hipótesis se confirma en el análisis de la evolución de la liberación de sulfatos en el medio que, si bien se incrementa con los ciclos, presenta valores similares tanto para 6 como para 18 horas de agitación (Figura 3.11c). De hecho, el incremento final obtenido en las muestras agitadas por 18 horas ha sido inferior al 2 % del presentado por las muestras sometidas a 6 horas de agitación mecánica. A la luz de estos resultados, se decide fijar en 6 horas el período de mojado con agitación.

### Influencia de las disoluciones usadas en el mojado:

En la Figura 3.12a se presenta la evolución del pH para diferentes disoluciones. Los mayores valores de pH se producen para las muestras en disolución NaOH en agua y NaOH en  $H_2O_2$ , mientras que los menores valores se encuentran para la muestra en  $H_2O_2$ . Esta última es también la que presenta un mayor incremento de pH con los ciclos a raíz de la disociación del  $H_2O_2$ , lo que conduce a un pH final similar al de las muestras con agua pura o las disoluciones con  $Ca(OH)_2$ .

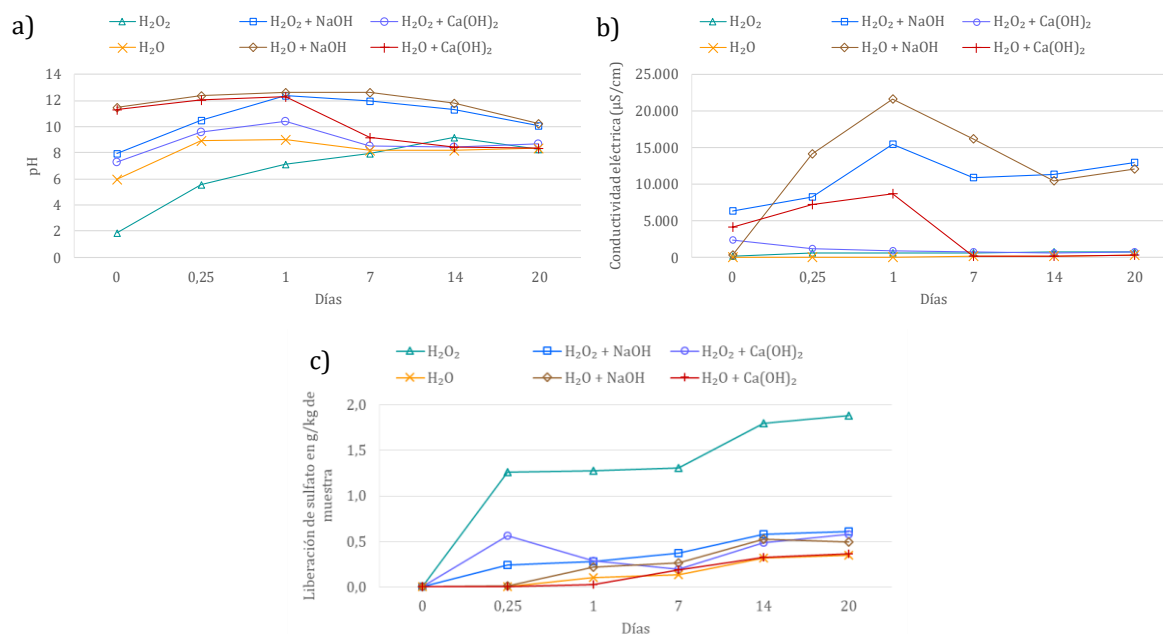


Figura 3.12 - Influencia de las disoluciones aplicadas: a) Comportamiento del pH, b) Conductividad eléctrica y c) Evolución del contenido de sulfatos.

La muestra de agua destilada exhibe una variación menos intensa que el  $H_2O_2$  durante el ensayo, con una tendencia de incremento inicial (hasta 1 día) y después un comportamiento estable. En las series con  $Ca(OH)_2$  se alcanza el máximo pH a las 24 horas de ensayo y a continuación se aprecia la reducción del pH. Esta reducción se debe probablemente al efecto de "fijación" que la pirita ejerce sobre el hidróxido aliada a la producción de iones  $H^+$  resultantes del proceso de oxidación. Hutcheon (1998) observó resultados similares atribuidos a la reacción de la pirita y sus productos de oxidación con  $Ca(OH)_2$ , lo que conduce a una reducción del pH. Las disoluciones con NaOH presentan un comportamiento similar, si bien la reducción del pH es menos notable a raíz de la menor reactividad del catión en cuestión con los productos de oxidación de la pirita. Las disoluciones de  $Ca(OH)_2$  en  $H_2O$  presentan un pH inicial más elevado que las muestras expuestas a disoluciones  $Ca(OH)_2$  en  $H_2O_2$  debido al carácter más ácido del  $H_2O_2$ . Con el paso de los ciclos, ese último se descompone, lo que conduce a un pH final similar para las muestras en  $H_2O$  y  $H_2O_2$ . Este comportamiento también se aprecia para el caso de las disoluciones con NaOH.

La misma tendencia observada para el pH se observa en el análisis de la conductividad eléctrica (Figura 3.12b), que presenta valores considerablemente más elevados para las muestras con NaOH, posiblemente por la solubilidad más alta de esta base. Las muestras expuestas a la

disolución en  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  presentó valores inferiores de conductividad eléctrica que, con el paso de los ciclos se reducen, acercándose a la conductividad de las disoluciones que no llevan álcalis ( $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Estas últimas han presentado la más baja conductividad durante el ensayo con variaciones prácticamente despreciables. Los valores más elevados de conductividad para las disoluciones con  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y  $\text{NaOH}$  se deben a la disponibilidad de cationes alcalinos e iones  $\text{OH}^-$ .

La Figura 3.12c presenta la evolución de la liberación de sulfatos en la disolución. La muestra en  $\text{H}_2\text{O}_2$  y sin ningún hidróxido alcalino presentó la mayor liberación, la cual ha sido del orden de 4 veces más alta que las demás disoluciones ensayadas con hidróxidos alcalinos o solo con agua. Ese resultado podría deberse a una inhibición de la oxidación de la pirita en presencia de los hidróxidos alcalinos. Otra posible cause, sería la reacción de los hidróxidos alcalinos con las fases fruto de la oxidación de la pirita generando compuestos con baja solubilidad que precipitarían, reduciendo así el contenido de sulfatos en disolución. Asimismo, se observa que todas las disoluciones con  $\text{H}_2\text{O}_2$  presentan valores de liberación de sulfatos superior a las disoluciones análogas con  $\text{H}_2\text{O}$ . Ello se debe a la contribución del  $\text{H}_2\text{O}_2$  a la oxidación de los sulfuros de hierro.

### ***Influencia del método de agitación***

Antes de evaluar el método de agitación, se examinaron los tipos de contaminante considerando el esquema sin agitación y ataque con disolución de peróxido de hidrógeno. Los áridos utilizados han sido el gabro con pirita, la pizarra con contaminación de pirrotina y un árido sin contaminante. La temperatura de la estufa se mantuvo en  $40\text{ }^\circ\text{C}$  por 18 horas y el tiempo de contacto con la disolución fue de 6 horas por un período de 20 días.

La Figura 3.13a presenta la evolución del pH para muestras de gabro con pirita, pizarra con pirrotina y árido sin contaminante. El pH se mantiene prácticamente constante para las muestras de pizarra, mientras las series de gabro y sin contaminación presentan un aumento de los valores de pH, siendo el gabro 7,5 % más ácido que el árido sin contaminación. Debido al comportamiento del árido sin contaminación se puede afirmar que el pH no es apenas controlado por los sulfuros de hierro, siendo también influenciado por otros componentes de las rocas utilizadas.

La Figura 3.13b presenta la conductividad eléctrica medida para los diferentes áridos. Los valores medidos son similares para las muestras del gabro y sin contaminación, los cuales presentan pequeña variación a lo largo de los ciclos. En cambio, la pizarra presenta un incremento significativo de la conductividad con ciclos, pese a presentar los menores incrementos en el pH. La pequeña variación del pH y el elevado incremento conductividad eléctrica en las muestras de pizarra podría deberse a los parámetros contemplados en cada uno de estos ensayos. El pH sólo tiene en cuenta la concentración de iones  $\text{H}^+$  ( $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$ ), mientras que la conductividad eléctrica resulta de la contribución de todos los iones presentes en la disolución acuosa, incluyendo también los iones generados en la oxidación del sulfuro de hierro:  $\text{Fe}_2^+$ ,  $\text{Fe}_3^+$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ . Considerando que los valores obtenidos para pH son, en realidad, órdenes de magnitudes de base 10, es razonable pensar que es más fácil generar una variación con magnitud apreciable en la conductividad eléctrica que en el pH.

La Figura 3.13c presenta el sulfato medido en la disolución durante los 20 ciclos. Los valores más elevados se observan en las muestras de pizarra con pirrotina. Es importante destacar que en la caracterización previa de los áridos (apartado 3.2.1) se identificó una concentración considerablemente más alta de compuestos con azufre en las pizarras que en el gabro. Ello indica una concentración más elevada de sulfuros de hierro en el primero, lo que justificaría la diferencia en cuanto a los sulfatos liberados en la disolución en la Figura 3.13c. Asimismo, estudios realizados por Chinchón-Payá *et al.* (2012) usando áridos con contenidos similares de pirita y pirrotina revelaron que la pirrotina aporta una cantidad superior de sulfatos al medio, independiente de la roca en cuestión.

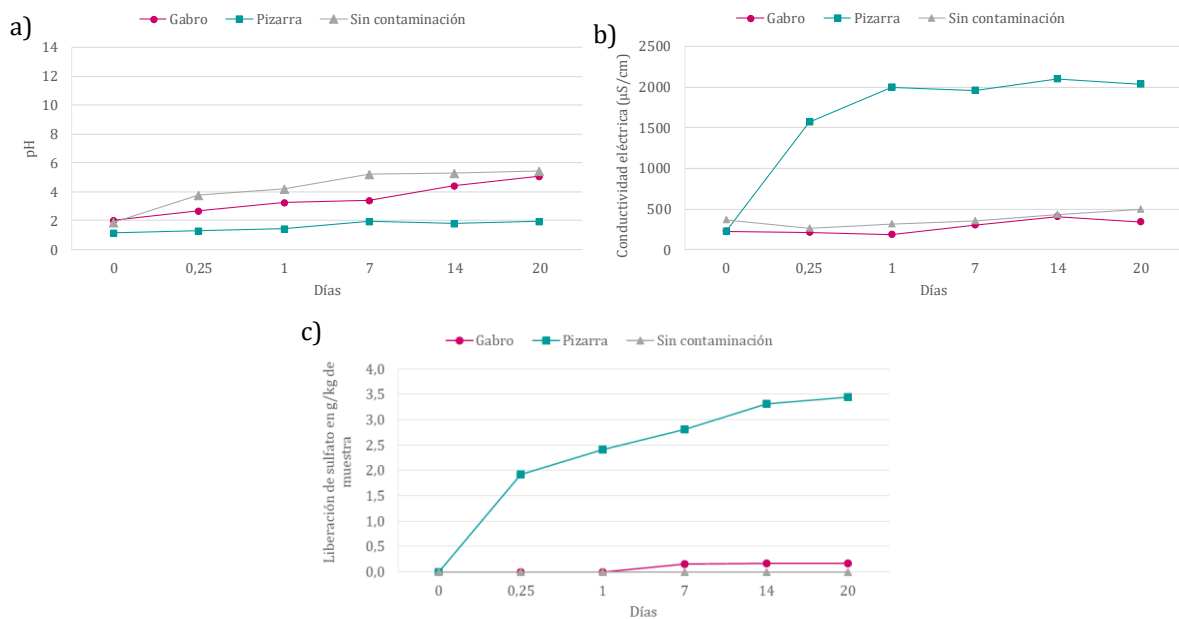


Figura 3.13 - Influencia del tipo de contaminación: a) Comportamiento del pH, b) Conductividad eléctrica y c) Evolución del contenido de sulfatos.

Los resultados obtenidos confirman que las diferencias en el proceso de oxidación de los sulfuros de hierro conduciendo a distintos valores de pH, conductividad eléctrica y contenido de sulfatos. También se puede observar que el incremento en el contenido de sulfatos medido en la disolución coincide con una reducción del pH. Cuanto mayor el contenido de sulfuro de hierro, mayor la cantidad de iones  $\text{H}^+$  generados por el proceso de oxidación, y así, menor el valor de pH. El hecho de que el pH haya presentado poca variación a lo largo del tiempo para la pizarra puede indicar que la oxidación ocurrió muy rápidamente al principio del ensayo. Esto es consistente con la formación de una gran cantidad de espuma observada al inicio del ensayo, la cual indica una intensa reacción de descomposición y liberación de calor (reacción fuertemente exotérmica).

Dado que el comportamiento de la conductividad eléctrica y del contenido de sulfato es similar tanto en el grupo de la pizarra, como del gabro, se realizaron análisis de correlación entre esas variables para las dos series. Las muestras presentaron alta correlación entre la conductividad eléctrica y la liberación de sulfato, con valor de  $R^2$  de 0,9645. La Figura 3.14 muestra la correlación obtenida para los dos sulfuros de hierro.

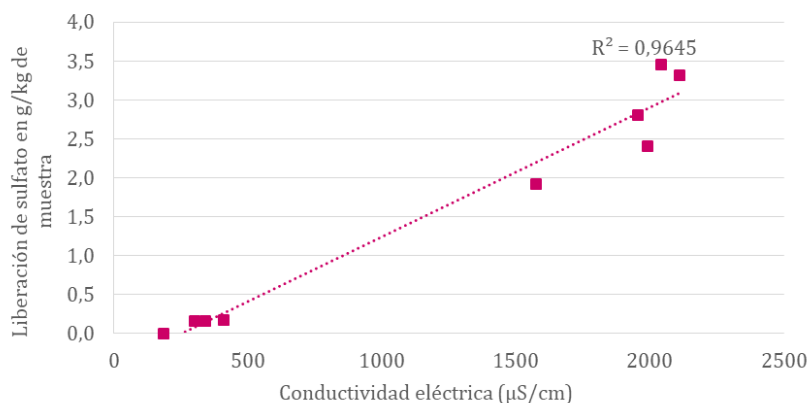


Figura 3.14 - Correlación lineal entre la conductividad eléctrica y la liberación de sulfato para el gabro y la pizarra en peróxido de hidrógeno.

La Figura 3.15 presenta el contenido de sulfato liberado hasta 105 días de ensayo en las disoluciones de peróxido de hidrógeno para el gabro y la pizarra con diferentes formas de agitación. Una vez más se aprecia un incremento más significativo en la liberación de los sulfatos en las pizarras con pirrotina que en los gabros con pirita, independiente del método de agitación empleado. Ello es fruto de la mayor concentración de sulfuros de hierro en la pizarra, tal y como se ha descrito con anterioridad. Por esta razón, la comparación entre métodos de agitación se realiza para cada tipo de árido contaminado de forma separada. Cabe destacar que los saltos observados al final de cada ciclo de 20 días se deben a renovación de la disolución, donde se aprecia el efecto oxidante del peróxido de hidrógeno.

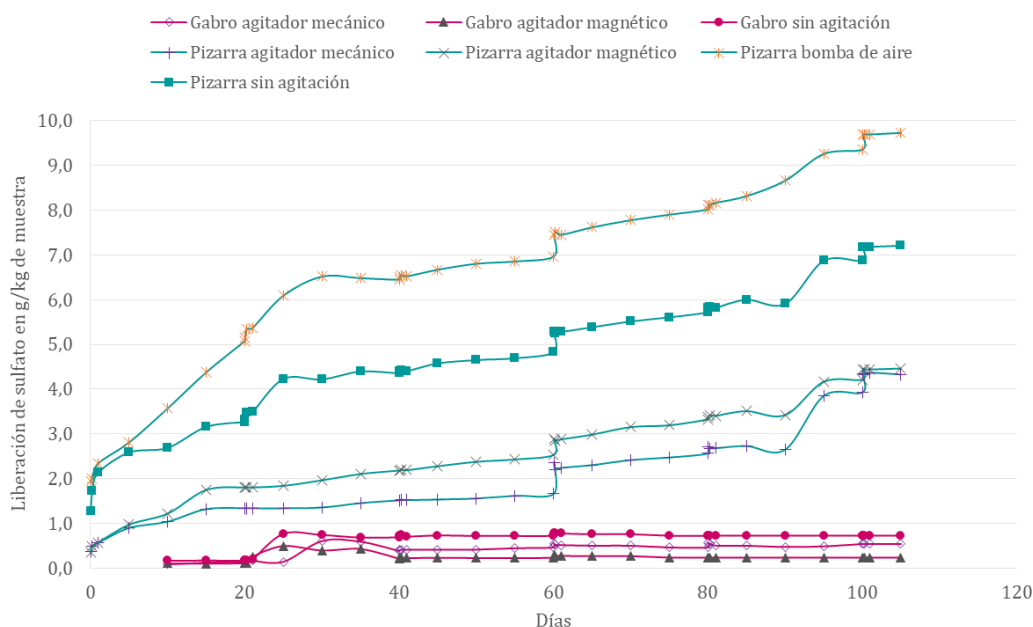


Figura 3.15 - Influencia de la forma de agitación.

En el caso del gabro, la mayor liberación de sulfatos se apreció para la situación sin agitación con valores 34 % superior a la agitación mecánica y 208 % superior al método con

agitador magnético. La pizarra presenta un comportamiento similar en cuanto a las diferencias entre la liberación de sulfato en el método sin agitación, en agitación mecánica y magnética, si bien las diferencias son más marcadas a raíz de la mayor concentración de sulfatos en el árido.

En el caso de la pizarra, además de los métodos anteriores también se evaluó el uso de la bomba de aire sin agitación. Tal y como se puede apreciar en la Figura 3.15, este último condujo a la mayor liberación de sulfatos, superando en un 40 % lo medido en la situación sin agitación y en 125 % la condición con agitador mecánico. Esto confirma que la mayor aeración de la disolución contribuye a una mayor oxidación, como también ha demostrado Caldeira (2005). Con base en esos resultados y en aras de acelerar la oxidación, se recomienda el uso del método con bomba de aire. De no ser posible, se debería optar por la situación sin agitación.

Suponiendo que la roca es homogénea, se puede calcular el contenido de sulfatos teórico total que cada roca podría liberar si todo el sulfuro de hierro presente en las mismas se oxidara y todos los sulfatos se mantuvieran en la disolución. El cálculo se realiza de acuerdo con la Ecuación 3.3, usando la masa atómica del azufre (32,065 u), la masa molar del sulfato (96,06 u), el contenido de azufre obtenido mediante FRX (%S) y el peso de la muestra analizada en FRX ( $P_{muestra}$ ).

$$SO_4^{2-} \text{ teórico} = \left( \frac{\%S \cdot P_{muestra}}{32,065} \right) \cdot 96,06 \div \left( \frac{P_{muestra}}{1000} \right) \quad (\text{Ecuación 3.3})$$

Aplicando la Ecuación 3.3 para los valores de azufre presentados para cada roca, se obtiene el sulfato teórico para el gabro igual a 3,51 g/kg y para la pizarra de 52,10 g/kg. Ambos valores son considerablemente más elevados que los máximos medidos para cada tipo de roca durante los 105 días de ensayo (véase Figura 3.15). Dado que no se han formado precipitados en los recipientes, se considera que los sulfatos producidos por la oxidación deberían estar disponibles en la disolución. Teniendo eso en cuenta, se puede calcular la proporción de los sulfuros de hierro teóricos totales que efectivamente reacciona para cada condición de agitación y tipo de árido usando los resultados de la Figura 3.15.

Con el método sin agitar para el gabro se ha liberado tan solo un 20,7 % del  $SO_4^{2-}$  teórico y con la bomba de aire para la pizarra, tan solo un 18,7 % del  $SO_4^{2-}$  teórico. La Tabla 3.4 recoge el porcentaje en relación al sulfato teórico obtenido por las demás formas de agitación. Puesto que las curvas de la Figura 3.15 tienden a estabilizarse, parte de los sulfuros de hierro presentes en el árido no se oxidará, quedando sin reaccionar internamente al árido posiblemente por la falta de acceso al agua y oxígeno.

Tabla 3.4 - Liberación de sulfatos para cada forma de agitación con respecto al total teórico presente en cada roca.

Forma de agitación	Gabro (%)	Pizarra (%)
Agitador mecánico	15,5	8,3
Agitador magnético	6,7	8,6
Sin agitación	20,7	13,8
Bomba de aire	-	18,7



Después del ensayo, las muestras han sido analizadas por microscopía óptica con el fin de buscar cambios en la superficie y/o en el interior del árido. Se han elegido las dos opciones de agitación para cada material que propician la mayor liberación de sulfatos. Para el gabro se ha examinado las muestras de agitación mecánica (Figura 3.16a) y sin agitación (Figura 3.16b y c), y para la pizarra, las muestras sin agitación (Figura 3.16d) y aireada con bomba de aire (Figura 3.16e y f) como puede ser observado en la Figura 3.16. En las cuatro muestras se ha observado un cambio de color en una capa superficial del árido, evidenciando una oxidación de los sulfuros de hierro concentrada en la superficie. En cambio, no se encuentran indicio de oxidación en la zona interior del árido. Ello sugiere que, debido a la baja porosidad del árido, tan solo la zona con acceso más directo al agua y al oxígeno se habría oxidado. Por consiguiente, quedaría sin reaccionar parte del sulfuro del hierro localizado en el interior del árido, justificando los bajos porcentajes de oxidación con respecto al potencial teórico total (véase Tabla 3.4)

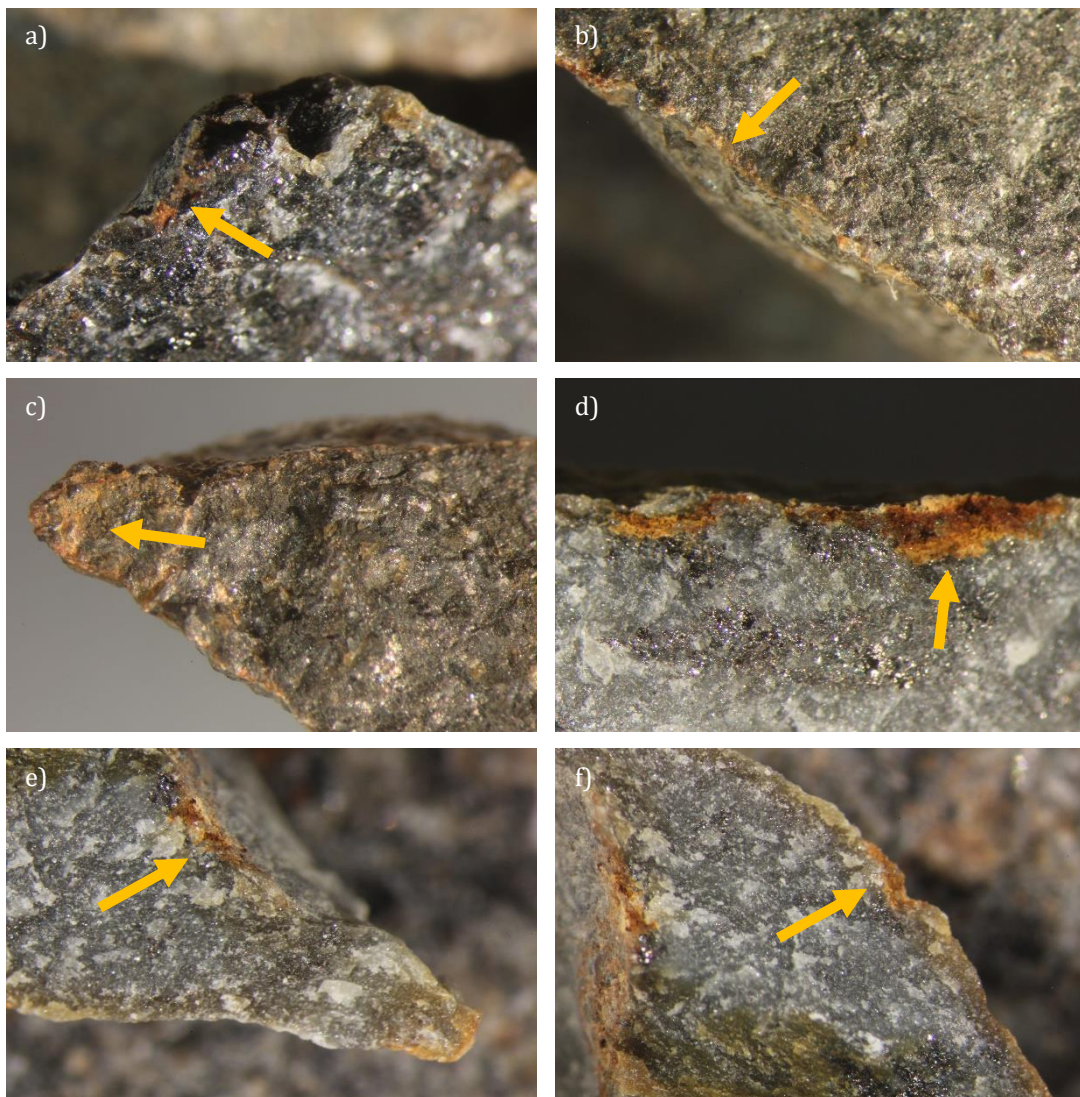


Figura 3.16 - Microscopía óptica: del gabro en agitador mecánico (a) y sin agitación (b y c); de la pizarra sin agitación (d) y bomba de aire (e y f).

### Influencia del tamaño del árido

La Figura 3.16 presenta la evolución de la liberación de sulfato para el gabro y para la arena producida a partir del gabro considerando diferentes opciones de método de agitación. Tal y como se puede observar, pese a tener aproximadamente la misma composición, la arena presenta una liberación de sulfatos del orden de 2 a 4 veces más elevada que el gabro con dimensión de 31 mm. Este resultado está en línea con el obtenido por Oliveira (2011) que comprobó un incremento en la reacción de oxidación de los sulfuros de hierro al emplear áridos de menor dimensión. La principal hipótesis que justifica esos resultados se basa en el incremento en la accesibilidad a los sulfuros de hierro al reducirse la dimensión de las partículas. La reducción de tamaño inducida por el machaqueo incrementa la superficie específica del árido y expone depósitos de sulfuro de hierro, favoreciendo su oxidación durante el ensayo.

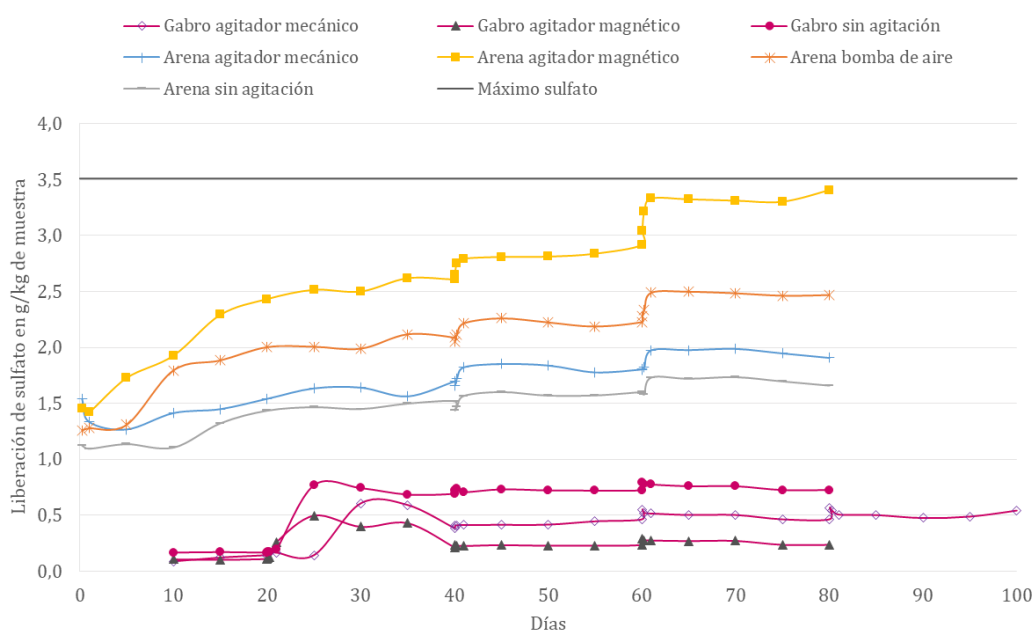


Figura 3.17 - Influencia del tamaño del árido.

En la Figura 3.17 también se presenta la máxima liberación de sulfatos en el árido considerando que todo el sulfuro de hierro presente hubiera reaccionado (3,51 g/kg). Cabe destacar que, al tratarse de la misma roca, este valor debería ser aproximadamente el mismo tanto para la arena como para el gabro. Tal y como se puede apreciar, los sulfatos liberados por la arena se acercan a dicho límite, indicando que la mayor parte del sulfuro de hierro ha reaccionado durante el ensayo.

Cabe destacar que la mayor liberación de sulfatos en el caso de la arena se observó para el método con el agitador magnético, seguido del método sin agitación. Ese resultado contrasta con el obtenido para los áridos gruesos, pudiendo deberse a la heterogeneidad de la muestra caracterizada.



### 3.4. CONCLUSIONES

Este estudio ha permitido evaluar la influencia de diferentes parámetros de ensayo en el proceso de oxidación y liberación de sulfatos de áridos contaminados con sulfuros de hierro. Con base en los resultados y análisis descritos en el presente capítulo, se derivan las conclusiones indicadas a continuación.

- La temperatura de secado en estufa afecta la liberación de sulfatos. Para acelerar el proceso de oxidación se recomienda el secado a 40 °C en lugar de a 100 °C. Ello permite un contacto más prolongado de la muestra con el agua y el oxígeno durante la etapa de secado fruto de la evaporación más lenta del agua, favoreciendo la oxidación.
- La variación de los tiempos de mojado y secado empleados en ese estudio parece no afectar la liberación de sulfatos. De hecho, se han obtenidos resultados similares en cuanto a pH, conductividad eléctrica y liberación de sulfatos para tiempos de secado de 6 y 18 horas (equivalentes a tiempos de mojado de 18 y 6 horas, respectivamente).
- Los mayores contenidos de sulfatos disueltos se encuentran para la disolución con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Este último se disocia en agua y oxígeno, favoreciendo la oxidación de los sulfuros de hierro. Se recomienda el uso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para acelerar la reacción.
- Por otra parte, el uso de NaOH y Ca(OH)<sub>2</sub> para simular el pH alcalino del poro del hormigón durante la etapa de mojado ha conducido a una presencia del orden de 4 veces más baja de sulfatos en la disolución. Ello podría deberse a una inhibición de la reacción de oxidación por esos hidróxidos o a una reacción entre los hidróxidos y los productos de la oxidación, produciendo fases sulfato que no quedan disueltas en el líquido.
- La reducción de la granulometría produce un incremento en la cantidad de sulfato liberado, indicando una más grande y rápida oxidación de los sulfuros de hierro. Esto se debe a la mayor superficie específica del árido fino y al más fácil acceso del agua a los sulfuros de hierro. Tras la realización del ensayo se ha llegado a oxidar entre el 30 % y el 100 % de los sulfuros presentes en el árido.
- En cambio, los áridos gruesos presentan una oxidación preferencialmente de los sulfuros de hierro ubicados en la zona superficial. La baja porosidad de la roca limita el acceso del agua y oxígeno que no llega a oxidar todo el sulfuro de hierro situado en el interior del árido. Ello se traduce en menos oxidación y menor liberación de sulfatos. El máximo porcentaje oxidado en el caso de las pizarras con pirrotina y de los gabros con piritita estudiados en la presente campaña experimental ha sido aproximadamente igual a 20% del total de sulfuros de hierro presentes.

El hecho de que no todo el sulfuro de hierro del árido se oxide plantea interrogantes en cuanto a la idoneidad de los métodos de selección basados en la determinación de la cantidad total de sulfuros de hierro o sulfatos equivalentes presente. Si bien ese planteamiento tiende a estar a favor de la seguridad, el mismo podría conducir al rechazo de áridos que, a pesar de contener sulfuros de hierro totales por encima del límite establecido, no darían lugar a expansión al tener la mayor parte de estos no accesibles al agua y al oxígeno. Especialmente en el caso de áridos producidos a partir de rocas pocos porosas, se podrían realizar ensayos adicionales usando el procedimiento descrito en ese capítulo para determinar los sulfuros de hierro efectivamente reactivos en condición acelerada.



## **Capítulo 4 – Evaluación conjunta de la RAA y RSI: Caso de las presas de Graus y Tavascán**

### **4.1. INTRODUCCIÓN**

Dando continuidad al estudio de las reacciones internas, se evalúan los casos de 2 presas: Graus y Tavascán. Ambas han sido objeto de inspecciones y campañas experimentales en las últimas décadas a raíz de los significantes movimientos y fisuración apreciados. El diagnóstico inicial indicó una reacción sulfática interna (RSI) causada por los áridos como origen de los movimientos. Simulaciones numéricas llevadas a cabo recientemente por Campos (2012) en la presa de Graus indicaron que la RSI de forma aislada no era suficiente para justificar los movimientos observados, sugiriendo la existencia de un segundo tipo de reacción expansiva, posiblemente álcali-árido (RAA). Sin embargo, esa hipótesis aún queda por confirmarse desde el punto de vista experimental.

La presa de Tavascán ha sido construida con áridos extraídos de la misma zona que los de la presa de Graus, por lo que se esperaría un comportamiento similar. No obstante, y pese a tener casi la misma altura, la presa de Tavascán presenta movimientos y síntomas distintos. Esto plantea una serie de interrogantes alrededor de las causas de dichas diferencias y si Tavascán también estaría afectada por ambas reacciones.

La resolución de esas cuestiones y la confirmación del diagnóstico de la presa de Graus tendría un gran valor científico y técnico. Por un lado, se trataría de uno de los pocos casos

descritos en la literatura evidenciando el efecto combinado de las dos reacciones. Por otro lado, contribuiría a la comprensión sobre el desarrollo de la RSI en estructuras reales. El objetivo del presente capítulo y de los dos siguientes es ahondar en esa dirección. Este capítulo presenta una evaluación comparativa de las dos presas usando información histórica y una campaña experimental preliminar llevada a cabo en aras de explicar las diferencias en su comportamiento.

## 4.2. METODOLOGIA

La Figura 4.1 presenta el diagrama de flujo con la metodología definida para el estudio comparativo de las presas de Graus y Tavascán. La metodología combina trabajos de laboratorio y el análisis de los datos del sistema de auscultación para justificar los distintos comportamientos presentados por las presas. En primer lugar, se analizan los movimientos horizontales y verticales de los bloques. Luego, se estudia el hormigón usando testigos obtenidos en una primera campaña de extracción. Se determina la porosidad accesible al agua para identificar diferencias entre los hormigones que podrían explicar la diferencia de comportamiento.

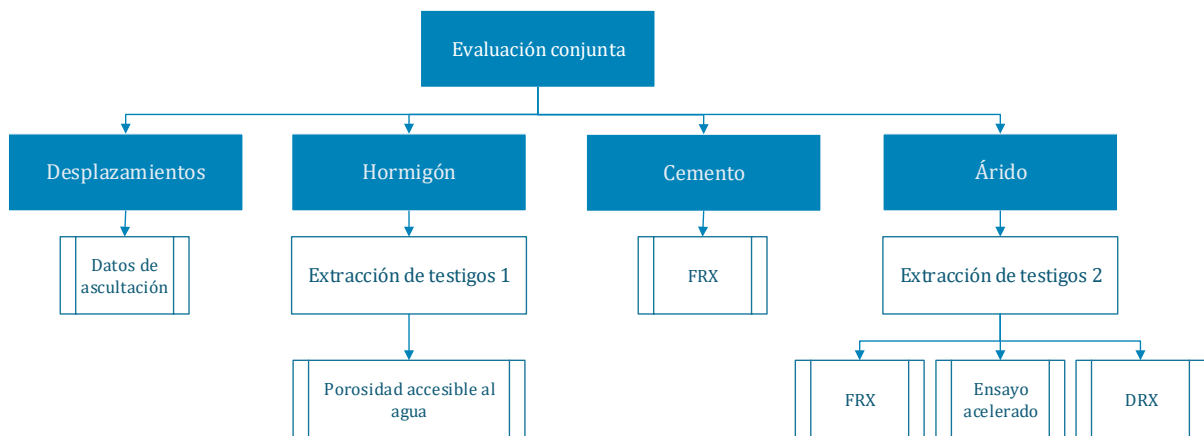


Figura 4.1 - Etapas de trabajo desarrolladas en las presas.

Posteriormente, se ha obtenido información sobre el cemento y se han ensayado los áridos retirados de los testigos derivados de una segunda extracción, con el fin de evaluar los elementos potencialmente expansivos presentes y ahondar en las diferencias entre los áridos encontrados en las presas. Los ensayos realizados en los áridos incluyen fluorescencia de rayos X (FRX), difracción de rayos X (DRX) y el método del ensayo acelerado presentado en el Capítulo 3 para medir el potencial reactivo.

En la Tabla 4.1 se muestran los ensayos en las presas de Graus y Tavascán, la propiedad o característica que se ha buscado evaluar y el material en que se ha aplicado cada una de las técnicas.

Tabla 4.1 - Ensayos realizados y propiedades analizadas.

	<b>Ensayo</b>	<b>Propiedad o característica</b>	<b>Material</b>
Físico	Porosidad accesible al agua	Caracterización básica del material	Hormigón
Características químicas	Ensayo acelerado	Potencial reactivo	Árido
	Fluorescencia de rayos X	Composición química para identificación del material	Árido y cemento
	Difracción de rayos X	Composición de las fases presentes en el árido	Árido

### 4.3. CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LAS PRESAS

La presa de Graus ha sido construida entre los años 1968 (el día 30 de enero se ha empezado la perforación del túnel de desvío) y 1971 (entre los días 23 y 28 de noviembre se ha realizado el primer llenado del embalse). La presa de Tavascán ha sido construida entre los años 1961 (el día 26 de marzo se inician los trabajos de replanteo para la excavación de los cimientos) y 1966 (el primer llenado del embalse alcanzó la cota máxima el 15 de febrero). Ambas se encuentran en la provincia de Lérida, en España. Graus se sitúa en el río Tavascán y Tavascán se encuentra a lo largo del río Noguera de Cardós. En Figura 4.2 se muestra la ubicación y una imagen de cada presa. La Tabla 4.2 presenta sus características, según el Inventario de presas españolas del Ministerio de Medio Ambiente.



Figura 4.2 - Ubicación y vista de las presas.

Tabla 4.2 - Características de las presas y embalses según el inventario de presas españolas.

Datos	Graus	Tavascán
Propietario actual	Endesa Generación	Endesa Generación
Proyectista	J. Serrano	J. Serrano
Altura (m)	28,90	29,50
Longitud de coronación (m):	102,44	57,00
Volumen de presa ( $10^3 \text{ m}^3$ ):	15,00	12,60
Volumen del embalse ( $\text{hm}^3$ ):	0,33	0,64
Superficie del embalse (ha):	5,10	7,90
Aliviadero: Capacidad ( $\text{m}^3/\text{s}$ )	205,00	216,70

Graus es una presa de gravedad que está dividida en 7 bloques con diferentes alturas, tal como se puede ver en la Figura 4.3. A lo largo de dichos bloques, en la cresta y en la galería de visita, están localizadas las bases del sistema de auscultación de los movimientos horizontales y verticales. Las bases fijas de referencia, indicadas por los números de 1 y 7 en la Figura 4.3 se encuentran en los estribos. Los péndulos para las mediciones de los movimientos longitudinales y transversales están situados en los bloques 2 y 4. Inicialmente no se disponía de instrumentación en la presa, habiendo transcurrido 114 meses entre el primer llenado del embalse y la instalación del sistema de auscultación. Por lo que el origen de los registros de los movimientos no coincide con la puesta en servicio.

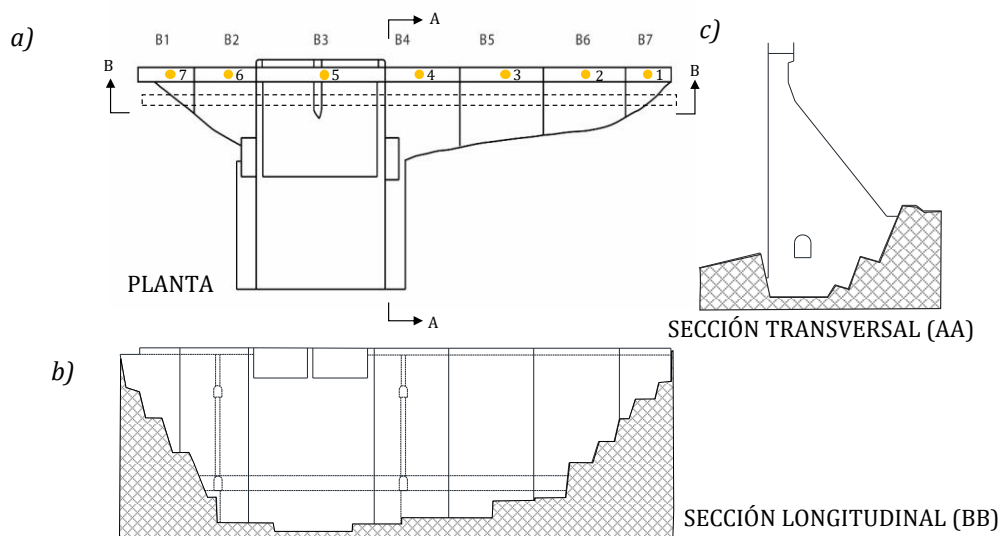


Figura 4.3 - Presa de Graus: a) Esquema de los bloques de la presa con la disposición de las bases, b) Diferencia de altura entre los bloques y c) Esquema del perfil transversal de la presa.

Tavascán es una presa de gravedad de planta recta, con aliviadero y compuertas por coronación y está dividida en 4 bloques de diferentes alturas, tal como se puede ver en la Figura 4.4. Desde el final de su construcción, la presa dispone de instrumentación para la medición de las colimaciones y nivelaciones en 5 bases dispuestas en coronación, según se indica en la Figura 4.4a.

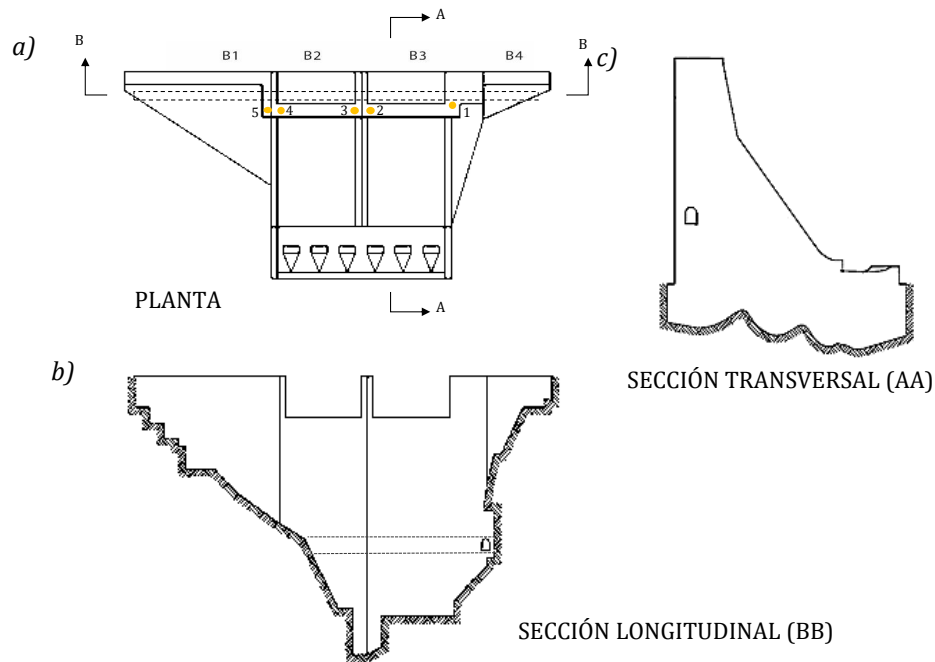


Figura 4.4 - Presa de Tavascán: a) Esquema de los bloques de la presa con la disposición de las bases, b) Diferencia de altura entre los bloques y c) Esquema del perfil transversal de la presa.

#### 4.4. ESTUDIO DE LOS MOVIMIENTOS

La Figura 4.5 muestra las curvas que ilustran la evolución de los desplazamientos horizontales y verticales esperados en la coronación de la presa a raíz de la RSI (Figura 4.5a y b) y RAA (Figura 4.5c y d). Estos modelos están basados en los trabajos realizados por Campos (2012) en relación a la RSI y por Ulm *et al.* (2000) con respecto a la RAA. Los desplazamientos horizontales y verticales presentan tendencias y cinéticas distintas.

La RSI suele ser más rápida que la RAA y depende de la presencia de oxígeno y agua por lo que la reacción se concentra sobre todo en la zona del paramento aguas abajo y la zona no sumergida del paramento aguas arriba. El oxígeno necesario a la oxidación penetra desde el exterior, afectando un espesor de no más de 2 metros. Ello conduce a una concentración de las expansiones en una zona reducida de la sección transversal de la presa, dando lugar a movimientos horizontales significativos hacia agua arriba acompañados de movimientos verticales hacia arriba más discretos. Por otra parte, la RAA depende principalmente de la presencia de agua, produciéndose de forma generalizada en el cuerdo de la presa. Ello conduce a movimientos horizontales discretos, acompañados de movimientos verticales significativos hacia arriba.

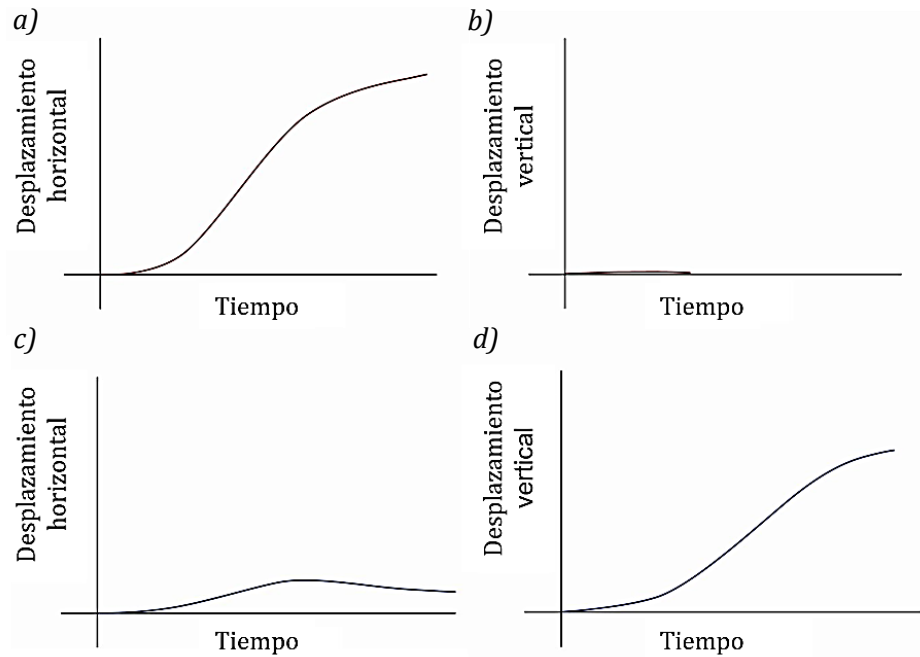


Figura 4.5 - Desplazamientos verticales medidos en coronación a lo largo del tiempo debido a acción de la RSI (a) y (b), RAA (c) y (d).

La Figura 4.6 muestra la evolución de los movimientos horizontales (Figura 4.6a) y verticales (Figura 4.6b) registrados en los 7 bloques que componen la presa de Graus durante el periodo comprendido entre 1981 y 2016. Valores horizontales positivos indican movimientos hacia aguas arriba y valores verticales positivos indican movimientos hacia arriba (contrario a la dirección de la gravedad).

En la Figura 4.6a se observan altos valores de desplazamientos horizontales que se incrementan a partir de 1983, alcanzando 245 mm en el paramento aguas arriba de los bloques 4 y 5 (los de mayor desplazamiento). Los movimientos verticales empiezan a incrementarse de forma significativa algo más tarde (1987) alcanzando valores de 112 mm. Éstos son 120 % más pequeños que el desplazamiento horizontal en los mismos bloques. Claramente predominan los desplazamientos horizontales, lo que sería consistente con una RSI, tal como representa la Figura 4.5.

Al analizar la forma de las curvas se observa una ligera tendencia de estabilización de los movimientos horizontales en todas las bases a partir del año 2011. Esta misma tendencia de estabilización no se observa para los movimientos en la dirección vertical que, en el mismo período, siguen incrementándose sin señal claro de estabilización. El hecho de que los movimientos verticales no se hayan estabilizado y que su incremento haya empezado de forma más tardía sugiere la existencia de una segunda reacción que afecta la presa de forma más generalizada dada la tendencia de estabilización de los movimientos horizontales. Estos síntomas son consistentes con la RAA, tal y como se representa en la Figura 4.5.



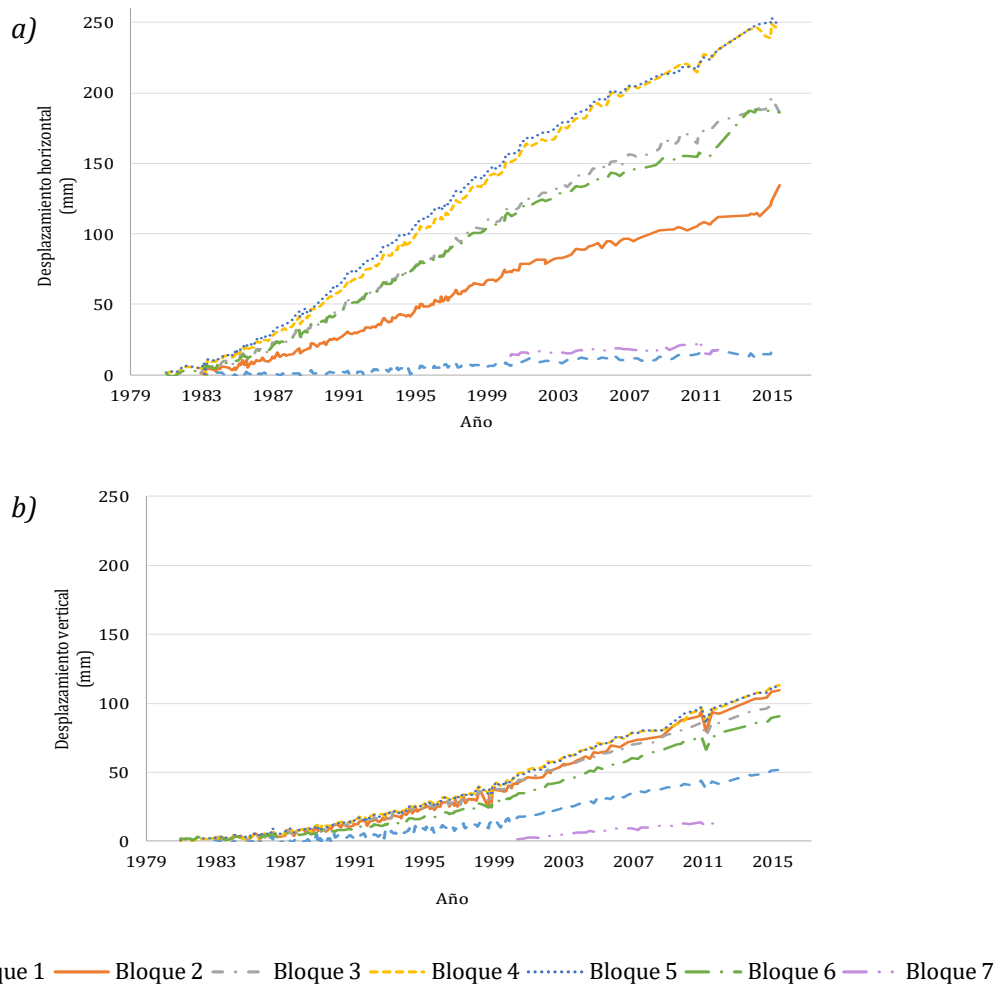


Figura 4.6 - Desplazamientos medidos en la coronación de la presa de Graus: a) Horizontales y b) Verticales.

En la Figura 4.7 se presentan los desplazamientos horizontales (colimaciones) y verticales (nivelaciones) de la presa de Tavascán, medidos en las diferentes bases ubicadas en la coronación de los bloques a lo largo del tiempo. En ellas se puede apreciar unos movimientos remanentes tanto en horizontal (de hasta 30 mm en las bases 3 y 4 hacia aguas arriba, en el bloque 2) como en vertical (de hasta 80 mm en la base 5, en el bloque 1). Los movimientos horizontales se incrementan de forma significativa a partir del año 1975 y presentan una evidente estabilización a partir del año 1997. Por otra parte, los movimientos verticales se incrementan de forma significativa a partir de 1975 y no muestran ninguna señal de estabilización. Cabe destacar que, en este caso, los movimientos horizontales máximos son un 160 % más grande que los verticales máximos.

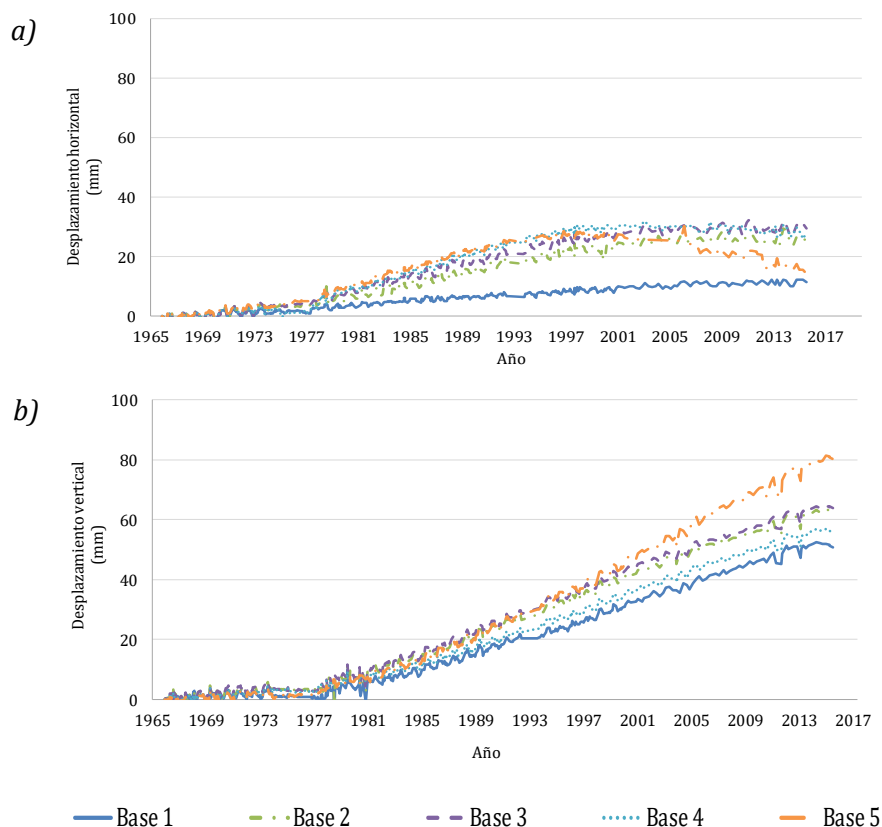


Figura 4.7 - Desplazamientos medidos en la coronación de la presa de Tavascán: a) Horizontales y b) Verticales.

De forma análoga al constatado en Graus, el hecho de que los movimientos horizontales se hayan estabilizado y los verticales no, sugiere la existencia de 2 fenómenos expansivos distintos en Tavascán. Los desplazamientos horizontales hacia aguas arriba son consistentes con una RSI, mientras que los verticales podrían explicarse por una RAA. A pesar de contener áridos con características geológicas similares extraídos de la misma cantera, el comportamiento apreciado en las dos presas en cuanto a la magnitud de los desplazamientos verticales y horizontales son distintos. En Graus predominan los movimientos horizontales sobre los verticales, sugiriendo una mayor influencia de la RSI que la RAA. En cambio, Tavascán muestra una tendencia opuesta, con magnitud de movimientos verticales que superan los horizontales (mucho más discretos), sugiriendo que la influencia de la RAA es más notable que la de la RSI.

#### 4.5. ESTUDIO DEL HORMIGÓN

La porosidad de la matriz de hormigón juega un papel fundamental en la expansión fruto de reacciones expansivas. Ikumi (2017) y Ikumi *et al.* (2019) han demostrado que los poros actúan como espacio preferente para la deposición de los productos expansivos, amortiguando su efecto y la expansión apreciada. Teniendo esto en cuenta se procedió a caracterizar la porosidad de los hormigones de las dos presas con el fin de identificar si diferencias en la misma podrían justificar las tendencias de movimiento identificadas. Para ello, se han caracterizado testigos extraídos de

las presas de Graus y Tavascán. Aunque aquí solo se presentan los resultados de porosidad, se ha llevado a cabo una amplia campaña de caracterización para ahondar en las causas del comportamiento observado en las presas. Los resultados completos se incluyen en los Capítulos 5 y 6.

En el caso de Graus, se han utilizado los 2 testigos extraídos del bloque 5, el cual presenta los desplazamientos horizontales y verticales más elevados. Ambos han sido extraídos del paramento aguas abajo, del lado izquierdo (B5L) y derecho (B5R) del bloque, con un diámetro nominal de 8,50 cm y longitudes de 1,93 y 2,20 m, respectivamente. La Figura 4.8 presenta la localización de las extracciones realizadas.

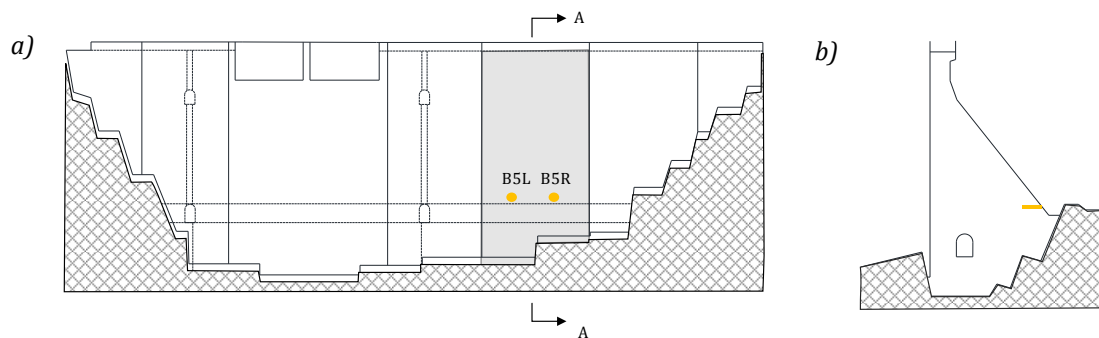


Figura 4.8 - Presa de Graus: a) Ubicación de los testigos y b) Esquema del perfil transversal de la presa con la localización de la extracción.

En la presa de Tavascán, la extracción ha sido realizada en el bloque 2 que presentaba los desplazamientos horizontales más intensos (bases 3 y 4), desde la galería en dirección al paramento se ha extraído el testigo T3. La Figura 4.9 muestra la localización del testigo que tiene un diámetro nominal de 10,00 cm y longitud superior a 2,00 m.

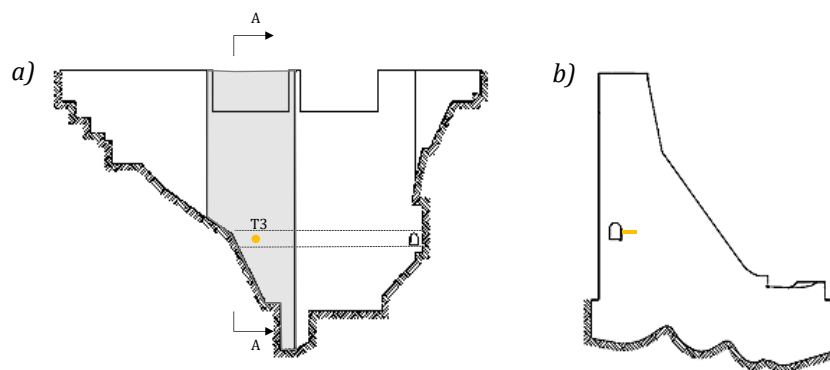


Figura 4.9 - Presa de Tavascán: a) Ubicación del testigo y b) Esquema del perfil transversal de la presa con la localización de la perforación horizontal.

El ensayo de porosidad accesible al agua se ha realizado de acuerdo con la norma española UNE 83980. En la Tabla 4.3 se presentan los resultados obtenidos a diferentes profundidades, los valores promedios (%) y los coeficientes de variación (%). En general, los resultados de porosidad de las dos presas son elevados, situándose entre 8,18 % y 15,44 %. En las dos presas se aprecian porosidades más elevadas conforme se incrementa la profundidad. Los valores medios obtenidos son similares para las dos presas.

Tabla 4.3 - Resultados de porosidad accesible al agua.

Presa	Bloque	Profundidad	Porosidad (%)	Media (%)	CV (%)
Graus	B5L	0,26	12,34	12,52	4,6
		1,22	12,06		
		1,80	13,16		
Graus	B5R	0,17	13,38	14,55	7,3
		1,21	14,83		
		1,96	15,44		
Tavascán	B2 - T3	0,50	8,18	11,83	30,1
		1,00	12,00		
		1,30	15,30		

#### 4.6. ESTUDIO DEL CEMENTO

En el estudio de la documentación histórica de las presas se han encontrado datos la composición del cemento empleado en Graus, que debería ser similar al usado en Tavascán. En la Tabla 4.4 se presenta dicha composición en óxidos equivalentes estimados mediante fluorescencia de rayos X (FRX).

Tabla 4.4 - Análisis químico del cemento.

Óxidos	Concentración (%)
SiO <sub>2</sub>	21,30
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,42
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,91
MgO	0,78
CaO	63,06
Na <sub>2</sub> O	0,56
K <sub>2</sub> O	0,70
SO <sub>3</sub>	2,37
P.F.	1,60

Para caracterizar la influencia de los iones alcalinos (sodio y potasio) en el riesgo de la RAA, se calcula la contribución de ellos expresada en términos de Na<sub>2</sub>O equivalente según la Ecuación 4.1. En la actualidad, la instrucción española de hormigón estructural (EHE - 08) limita el contenido máximo de álcalis equivalentes del cemento en 0,60% con el fin de mitigar el riesgo de una potencial RAA. El cemento en cuestión tiene un Na<sub>2</sub>O equivalente igual a 1,02 %, siendo por lo tanto 70 % superior a al límite establecido en la EHE-08. No obstante, el elevado contenido de álcalis del cemento podría favorecer la RAA.

$$\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} (\%) = \text{Na}_2\text{O} (\%) + 0,658 \cdot \text{K}_2\text{O} (\%) \quad \text{Ecuación 4.1}$$

La documentación histórica de las presas indica el uso de los mismos cementos en otras obras ubicadas en la región, las cuales no han presentado manifestaciones patológicas. Por lo tanto, pese al contenido de álcalis equivalentes superior a los límites actuales, el cemento no parece ser el factor principal de los fenómenos expansivos observados. Asimismo, dado que posiblemente se ha usado el mismo cemento en ambas presas, ello no explicaría las diferencias de comportamiento apreciadas entre ellas.

Además del cemento, otras posibles fuentes de álcalis son, en particular, el agua de amasado, adiciones e incluso los propios áridos que contienen minerales ricos en álcalis y pueden contribuir a un aumento de la alcalinidad del hormigón (Bérubé *et al.*, 2002). La mayoría de los iones alcalinos están químicamente unidos de forma estable en los minerales del árido, por lo tanto, no están disponibles. Sin embargo, dado que el árido supone una elevada fracción del hormigón (aproximadamente 75 % en masa), incluso una pequeña proporción de iones alcalinos disponibles podrían contribuir a una mayor expansión debida a RAA (Ramos, 2013; RILEM AAR-7.3, 2013). El siguiente apartado ahonda en la caracterización de los áridos usados en las presas.

#### 4.7. ESTUDIO DE LOS ÁRIDOS

Los áridos, según la documentación suministrada, parecen que procedían de distintos tajos, si bien, ubicados en zonas próximas y de características similares. La documentación geológica de la zona revela una predominancia de pizarras y filitas ordovícicas dentro del conjunto de materiales paleozoicos metamorizados de edad cambro-ordovícica (Figura 4.10).

Los áridos que se utilizaron en la construcción de la presa debieron corresponder lógicamente a la zona de pizarras y filitas ordovícicas ya que utilizar áridos de otras litofacies hubiese supuesto importantes costes de transporte dadas las distancias existentes y las dificultades de acceso. En la documentación suministrada no se dispone de caracterizaciones mineralógicas de los áridos ni resultados de ensayos sobre la potencial reactividad de los mismos.

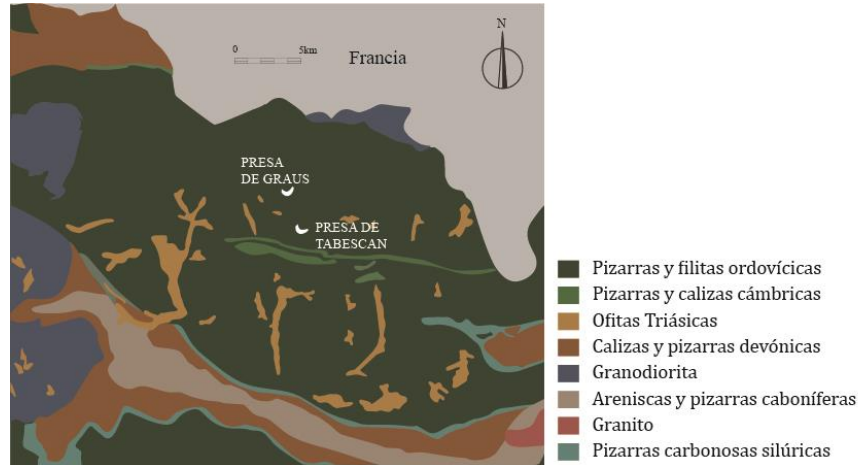


Figura 4.10 - Características geológicas de la zona de las presas.

Considerando que los áridos provienen de la misma cantera, las diferencias entre Graus y Tavascán podrían deberse a una heterogeneidad del árido o al empleo de áridos que ya se encontraban parcialmente oxidados en el momento de producir el hormigón de una de ellas. Ello podría explicar el cambio del potencial expansivo del hormigón, justificando las diferencias en cuanto a las tendencias de desplazamientos horizontales y verticales de las dos presas. Para verificar dicha hipótesis, se ha realizado el análisis de la composición de elementos mayoritarios de los áridos de las presas mediante FRX.

Los áridos han sido separados del hormigón de testigos obtenidos en una segunda campaña de extracción a una profundidad superior a 1,50 m en ambas presas. Ese procedimiento busca obtener una muestra de áridos ubicados en una región de la presa que, por la baja concentración de oxígeno, no hayan sido todavía afectados por la RSI. Estudios realizados por Campos (2012) teniendo en cuenta valores típicos de coeficiente de difusión de oxígeno y la edad de la presa de Graus sugieren que el oxígeno logra penetrar en una capa con espesor de aproximadamente 1,5 m desde el paramento, por lo que la RSI debería producirse tan solo en esa capa quedando poco alterados los áridos ubicados a mayor profundidad. Cabe matizar que se han comparado los áridos obtenidos de testigo extraídos de paramento y de galería, con el fin de evaluar la heterogeneidad del material en función de la posición en la presa.

Los testigos para la obtención de los áridos han sido extraídos del bloque 5 en la presa de Graus, por ser el que presenta los mayores desplazamientos horizontales y verticales. En la presa de Tavascán, las extracciones han sido realizadas en dos bloques distintos: el bloque 1 (base 5) responsable por el desplazamiento vertical más significativo y en el bloque 2 (bases 3 y 4) responsable por el desplazamiento horizontal más elevado. La Figura 4.11 presenta la ubicación de los testigos extraídos de cada presa y la Tabla 4.5 presenta la nomenclatura adoptada para las muestras ensayadas. Además de las muestras extraídas de las presas, también se ha extraído una muestra directamente de la cantera usada para producir los áridos de las presas de Graus y Tavascán. Nótese que esa muestra es la pizarra con pirrotina caracterizada en los estudios descritos en el Capítulo 3.

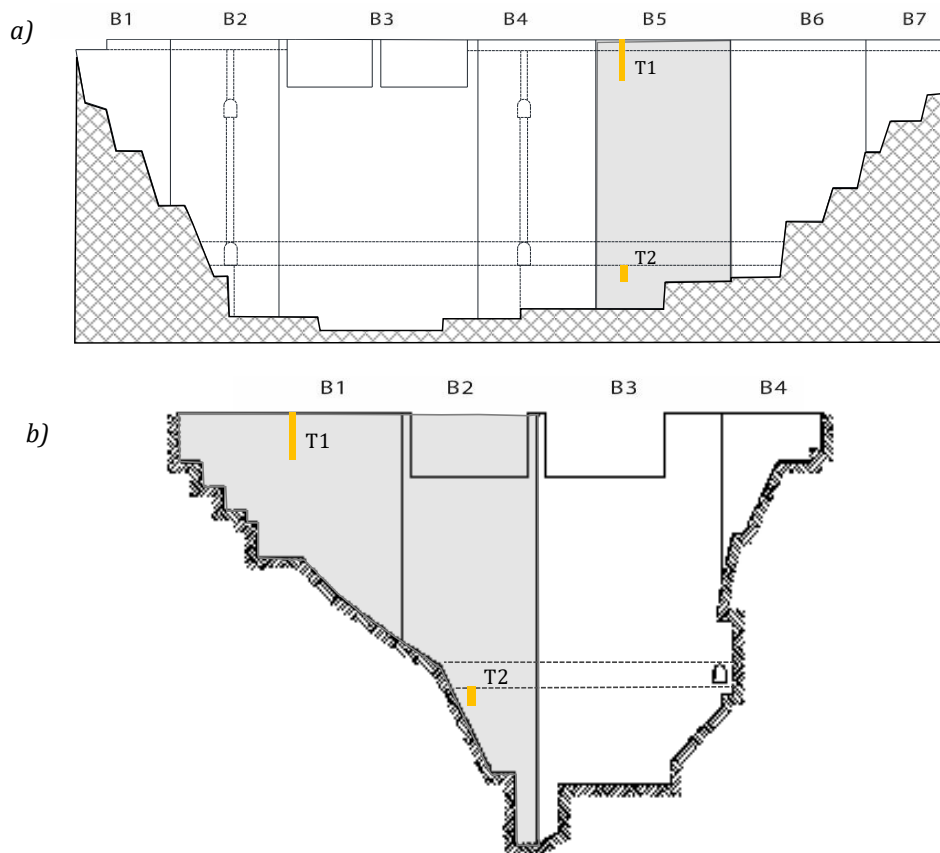


Figura 4.11 - Ubicación de los testigos: a) Presa de Graus y b) Presa de Tavascán.

Tabla 4.5 - Nomenclatura adoptada para ensayo acelerado de los áridos obtenidos del hormigón de las presas de Graus y Tavascán.

Presa	Testigo	Ubicación	Nomenclatura
Graus	T1	Paramento	T1G
	T2	Galería	T2G
Tavascán	T1	Paramento	T1T
	T2	Galería	T2T

En la Tabla 4.6 se resumen los resultados expresados en % de sus óxidos estables de cada muestra medidos en FRX. Los óxidos estables encontrados en la muestra son similares a los comúnmente encontrados en pizarras. Se observa que, además de la esperada existencia de los compuestos de la roca madre (principalmente silicatos y aluminatos), existe también una cantidad importante de compuestos con azufre y hierro.

Tabla 4.6 - Análisis químico de los áridos de Graus y Tavascán.

Óxidos	Cantera	T1	T2	T1	T2
		Graus	Graus	Tavascán	Tavascán
SiO <sub>2</sub>	52,91	59,98	61,76	54,88	57,40
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,68	17,83	17,55	16,47	19,00
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,78	8,46	7,85	7,04	9,08
MgO	2,52	3,20	3,13	3,11	4,19
CaO	0,55	1,57	1,64	5,43	2,06
Na <sub>2</sub> O	2,19	2,00	2,45	1,89	2,15
K <sub>2</sub> O	3,24	3,35	2,57	2,83	3,18
TiO <sub>2</sub>	0,58	0,86	0,80	0,76	0,94
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,10	0,21	0,23	0,20	0,18
SO <sub>3</sub>	4,34	2,18	1,43	6,82	1,26

Cabe destacar que la EHE (2008) establece que los compuestos totales de azufre de los áridos finos y gruesos no pueden exceder del 1 % en masa del peso total de las muestras. En caso de que se detecte la presencia de sulfuros de hierro oxidables en forma de pirrotina, el contenido de azufre aportado por estos, expresado en S, debe ser inferior al 0,1 %. Los contenidos de azufre para todos los testigos son superiores a lo establecido por la EHE, por lo que no se consideraría apta a la fabricación del hormigón en la actualidad. La tabla también pone de manifiesto la importante heterogeneidad de la roca, con contenidos de SO<sub>3</sub> que varían desde el 1,43 % hasta el 6,82 %.

La alta variabilidad de los contenidos de SO<sub>3</sub> compromete la comparación entre presas y cantera o entre paramento y galería. De manera general, los áridos obtenidos en la presa tienen un contenido de SO<sub>3</sub> inferior al de la cantera. Ello podría indicar que la RSI ya ha tenido lugar en la presa, liberando sulfatos de los áridos hacia la matriz del hormigón y reduciendo el SO<sub>3</sub> estimado en los áridos extraídos de las presas.

A continuación, se usó el método de ensayo acelerado descrito en el Capítulo 3 para evaluar la reactividad real de los áridos sacados de los testigos. En ese estudio y para reducir diferencias, se ha reducido la granulometría de todas las muestras a un tamaño de partícula entre 1 y 2 mm. Asimismo, el material se ha conservado en contacto con una disolución de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> hasta la estabilización de la liberación de sulfatos (sin alternar entre secado y mojado).

En la Figura 4.12 se presentan los resultados en cuanto a pH, conductividad eléctrica y la evolución del contenido de sulfatos liberados por un período de 15 días. Los materiales han sido mantenidos en solución sin agitación y diariamente se midió el pH y la conductividad eléctrica, además de las mediciones de la liberación de sulfato con 30 min, 1 hora, 1, 2, 3, 4, 5, 7, 9, 11, 13 y 15 días.

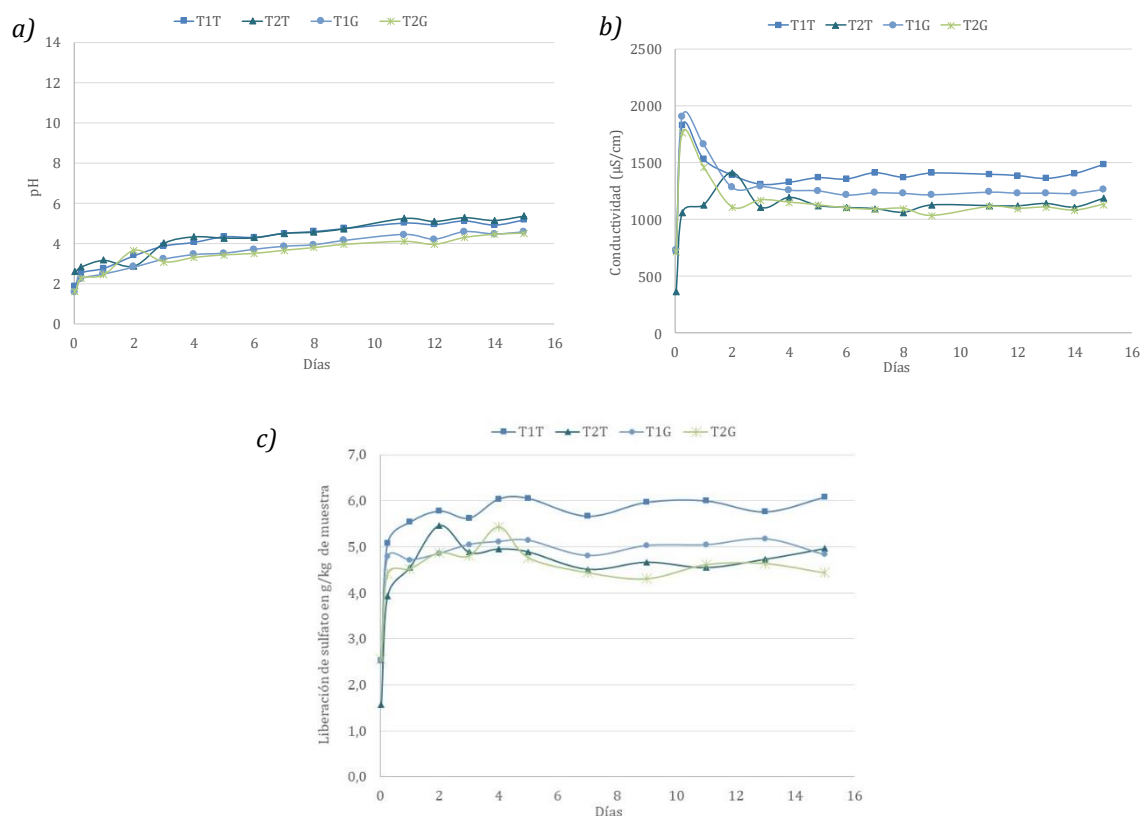


Figura 4.12 - a) Comportamiento del pH, b) Conductividad eléctrica y c) Evolución de la liberación de sulfatos.

En la Figuras 4.12a y 4.12b se aprecian que las muestras presentan valores de pH y conductividad eléctrica similares durante la mayor parte del ensayo. Lo mismo se observa para la liberación de sulfatos, que presenta un crecimiento considerable a las pocas horas del inicio del ensayo y luego se estabilizó. Durante el ataque con  $H_2O_2$  se ha liberado en media 5,08 g de sulfato por quilo de muestra, lo que supone un 14,5 % del total presente.

A continuación, se realizó el análisis de FRX de la composición química de las muestras de ambas presas para evaluar los óxidos presentes después del ataque con  $H_2O_2$ . La Tabla 4.7 presenta los resultados expresados en % de sus óxidos estables.



Tabla 4.7 - Análisis químico de los áridos de Graus y Tavascán después del ataque de  $H_2O_2$ .

Óxidos	T1	T2	T1	T2
	Graus	Graus	Tavascán	Tavascán
SiO <sub>2</sub>	60,33	60,12	60,82	58,94
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,68	18,00	18,05	19,08
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,21	8,53	7,08	8,21
MgO	3,58	3,42	3,48	4,29
CaO	1,51	1,76	2,13	1,60
Na <sub>2</sub> O	3,03	2,71	2,18	2,86
K <sub>2</sub> O	3,12	3,13	2,67	3,04
TiO <sub>2</sub>	0,84	0,93	0,98	0,85
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,26	0,26	0,22	0,22
SO <sub>3</sub>	1,03	0,72	1,19	0,49

La comparación de los contenidos de óxidos antes y después del ataque para la misma muestra indica variaciones significativas para la mayoría de los óxidos estables. Una importante alteración se aprecia para el contenido de SO<sub>3</sub> que presenta una clara reducción tras el ensayo, indicando la posible oxidación de los sulfuros de hierro y la liberación de sulfatos en el medio. Además, se puede observar un color anaranjado en la disolución de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> que varía según el testigo de origen del árido. El cambio de coloración en la disolución también ha sido encontrado en el ensayo con agua realizado por Chinchón-Payá (2013), lo que se ha atribuido a la presencia de hidróxido de hierro.

De hecho, se puede establecer una relación entre la intensidad del tono anaranjado del líquido con el contenido de SO<sub>3</sub>. Como indica la Figura 4.13, las muestras con mayor contenido inicial de SO<sub>3</sub> (T1 de Tavascán y Graus, con 6,82 y 2,18, respectivamente) presentan tonos más anaranjados en las disoluciones. Por otra parte, las dos muestras con menor contenido inicial de SO<sub>3</sub> (T2 de Tavascán y Graus) presentan tonos más oscuros.

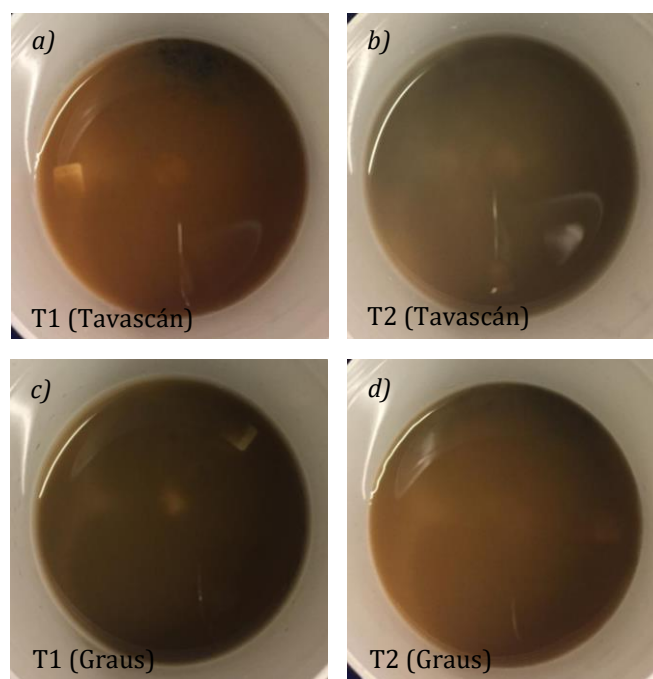


Figura 4.13 - Ensayo acelerado en el árido de Tavascán: a) T1, b) T2, y Graus: c) T1 y d) T2.

La Figura 4.14 presenta los resultados de la DRX de los áridos del testigo T1 (Tavascán) antes y después del ensayo con  $H_2O_2$ , así como de los sólidos disueltos en el líquido tras el ensayo. En las muestras de árido, las mismas fases cristalinas aparecen en todos los resultados y no se identifica presencia de pirrotina. Tal y como se ha comentado en el Capítulo 3, ello podría ser fruto de la mayor intensidad apreciada para los componentes mayoritarios que podría contribuir para enmascarar el pico de pirrotina. En los sólidos disueltos se ha encontrado fases típicas de la roca utilizada (cuarzo y moscovita) además de bassanita, que es un mineral compuesto por sulfato de calcio hemihidratado ( $CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$ ).

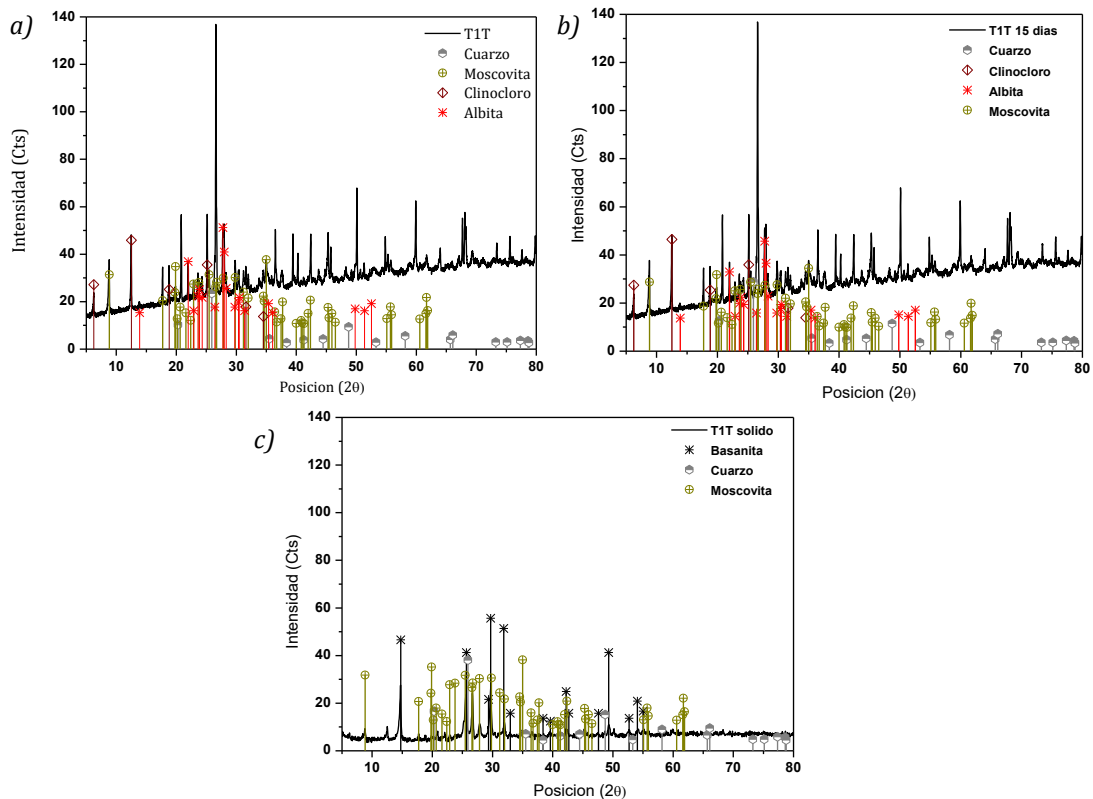


Figura 4.14 - DRX de los áridos del testigo T1 de Tavascán: a) Antes del ensayo, b) Después del ensayo y c) sólidos disueltos tras los ensayos.

#### 4.8. CONCLUSIONES

Los estudios llevados a cabo en este capítulo han mostrado que las presas de Graus y Tavascán tienen unos movimientos verticales y horizontales no recuperables continuados en el tiempo. Sin embargo, las tendencias en cuanto a magnitud alcanzada y relación entre desplazamientos verticales y horizontales son significativamente distintas en las dos presas. En Graus se observan desplazamientos horizontales significativos hacia aguas arriba, mientras que en Tavascán estos desplazamientos son considerablemente más pequeños. Este movimiento es consistente con lo esperado en una RSI que, de confirmarse, se manifestaría de forma más intensa en Graus que en Tavascán. Las dos presas tienen unos desplazamientos verticales con magnitud

similar, siendo consistente con la RAA. De confirmarse dicha reacción, se esperaría un grado de afectación similar en ambas presas fruto de la RAA.

El cemento usado en las presas no cumple con los límites máximos de álcalis equivalentes establecidos en la EHE-08 para mitigar el riesgo de una RAA, superando en 70 % dicho límite. Si bien ello puede contribuir a la RAA, el hecho de que el mismo cemento se haya usado en otras obras en la región sin relatos de reacción expansiva sugiere que la principal causa de las expansiones está fundamentalmente asociada a los áridos empleados en Graus y Tavascán.

La FRX realizada antes del ensayo acelerado con los áridos sacados de las presas y de la cantera revela un contenido de  $SO_3$  que supera los límites establecidos en la EHE-08. Se aprecia una variabilidad significativa en el contenido de  $SO_3$ , lo que podría explicar parte de las diferencias de comportamiento apreciados entre Graus y Tavascán. La FRX de los mismos áridos tras el ensayo acelerado indica que el contenido de  $SO_3$  presente ha presentado una reducción significativa en todos los casos, lo que podría deberse a la oxidación de los sulfuros de hierro presentes en los áridos durante el ensayo acelerado con  $H_2O_2$ .

En el estudio comparativo y la campaña experimental preliminar presentada en ese capítulo no permiten identificar diferencias significativas en cuanto a porosidad y composición que justifiquen las diferencias de comportamiento apreciada entre Graus y Tavascán. En los Capítulos 5 y 6 se ahonda en la caracterización de ambas presas con el fin de confirmar la presencia de las dos reacciones expansivas (RSI y RAA) e identificar posibles causas de las diferencias de comportamiento entre las dos presas.



## Capítulo 5 – Estudio de caso: Presa de Graus

### 5.1. INTRODUCCIÓN

Tal y como se ha visto en el Capítulo 4, la presa de Graus presenta unos movimientos verticales y horizontales no recuperables. Estudios realizados por otros autores y el análisis de los movimientos refuerzan la hipótesis de que la presa está afectada por el efecto combinado de una reacción sulfática interna (RSI) y una reacción álcali-árido (RAA). No obstante, la confirmación de esta hipótesis todavía carece de evidencias a nivel experimental.

El objetivo de este capítulo es presentar la campaña experimental específica realizada en la presa de Graus para evaluar las causas de los desplazamientos observados y para aportar indicios que justifiquen la diferencia con respecto a la presa de Tavascán (estudiada en el Capítulo 6).

### 5.1. METODOLOGIA

Para alcanzar el objetivo propuesto, se han llevado a cabo trabajos de campo y estudios de laboratorio, tal y como muestra el esquema en la Figura 5.1. Los trabajos de campo han consistido en inspecciones visuales de la presa y de su entorno con el fin de identificar signos de las reacciones expansivas internas y apoyar la definición de los estudios de laboratorio. Con base en

inspección visual, se realiza la toma de muestras del hormigón de la presa y del agua del embalse y de las galerías.

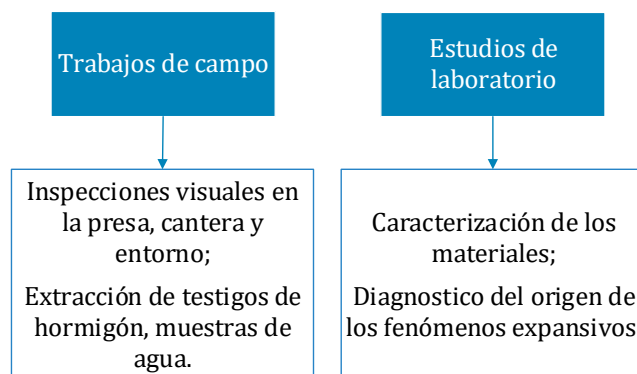


Figura 5.1 - Etapas de trabajo desarrolladas en la presa de Graus.

La combinación de la inspección visual con los ensayos físicos, químicos y microscópicos mencionados aporta información sobre el estado del material bien como de su degradación. En la Tabla 5.1 se muestran los ensayos realizados en la campaña experimental, la propiedad o característica evaluadas y el material en que se ha aplicado cada una de las técnicas. La inspección visual ha sido realizada en todos los testigos para identificar zonas de interés para los demás ensayos. La permeabilidad al oxígeno se estimó según la metodología RILEM- Cembureau descrita en las normativas UNE 83966 y UNE 83981. La prueba proporciona información de la degradación de las muestras por el efecto del proceso de fisuración, así como la estimación del coeficiente de permeabilidad del material.

Tabla 5.1 - Ensayos realizados y propiedades analizadas.

	<b>Ensayo</b>	<b>Propiedad o característica</b>	<b>Material</b>
	Inspección visual de los testigos	Descripción de las condiciones físicas de los testigos	Hormigón
Físicos	Permeabilidad al oxígeno	Comportamiento del material frente al paso de oxígeno	Hormigón
	Densidad aparente y porosidad	Caracterización del material	Hormigón
	Determinación da velocidade de propagação de ondas ultrassônicas	Comprobación de la presencia de daño en los testigos	Hormigón
Análisis químico y microestructural	Determinación del pH	Caracterización de las aguas de embalse e infiltración	Agua
	Tinciones selectivas	Revelar la presencia de las diferentes reacciones	Hormigón
	Microscopía electrónica de barrido con EDX	Composición química y textura de productos de alteración y de reacción	Hormigón

Los ensayos de densidad aparente y porosidad accesible al agua se realizaron de acuerdo con la norma española UNE 83980. Asimismo, se midió la velocidad de propagación de la onda ultrasónica. Todos estos ensayos aportan información indirecta sobre la microestructura del material y la presencia de daños. Luego se aplicaron en las muestras de hormigón tinciones

selectivas que, por cambio de color debido al contacto con ciertos elementos o compuestos, permiten identificar zonas con potencial deposición de productos asociados a las reacciones expansivas, conforme presentado por Chinchón-Payá (2013).

Para evaluar la presencia de sulfatos que podrían estar asociados a una RSI, se aplicó una disolución de nitrato de bario y permanganato de potasio y una segunda disolución de ácido oxálico. Para evaluar la presencia de iones asociados a la RAA, se empleó una disolución de cobaltonitrito sódico y una segunda disolución de rodamina B. Se trata de un método cualitativo que revela la presencia de elementos relacionados con las diferentes reacciones. La caracterización microestructural de las zonas de interés identificadas en cada muestra tras la aplicación de las tinciones se llevó a cabo mediante microscopía electrónica de barrido con EDX. También se ha caracterizado el pH del agua del embalse y del agua colectada en las galerías para determinar la variación tras filtrar a través del cuerpo de la presa.

## 5.2. RESULTADOS DE LOS TRABAJOS DE CAMPO

### 5.3.1. Inspecciones visuales

En la visita técnica de la presa y de las estructuras auxiliares se observaron diversos síntomas de reacciones expansivas: grietas, cambio de color, deposición de productos de reacción y movimientos remanentes. Evidencias de desplazamientos relativos no recuperables entre bloques son evidentes particularmente en los elementos fijos situados en coronación, como son las barandillas de seguridad. En la Figura 5.2a se muestra que la alineación en coronación presenta movimientos significativos hacia aguas arriba. En la Figura 5.2b se puede apreciar visualmente a través de la barandilla el movimiento hacia aguas arriba de los bloques centrales de la presa.



Figura 5.2 - Movimiento de la alineación en coronación hacia aguas arriba: a) Vista superior de la coronación y b) Vista de la barandilla.

Cerca de ambos estribos se han observado fisuras con un ángulo de aproximadamente  $30^\circ$  con la horizontal (Figura 5.3), fruto de una posible interacción estribo-estructura. El encaje de la presa con el terreno produce un efecto de confinamiento del movimiento de la estructura, conduciendo a tensiones internas que causan las fisuras. También se identifican fisuras a lo largo

del murete de coronación de la presa. Éstas son más significativas en la región central de la presa, siendo menos intenso en los bloques extremos. Algunas grietas (horizontales y verticales) ubicadas en los pozos de acceso a los péndulos presentan aberturas superiores a 1,5 mm, como se muestra en la Figura 5.4.

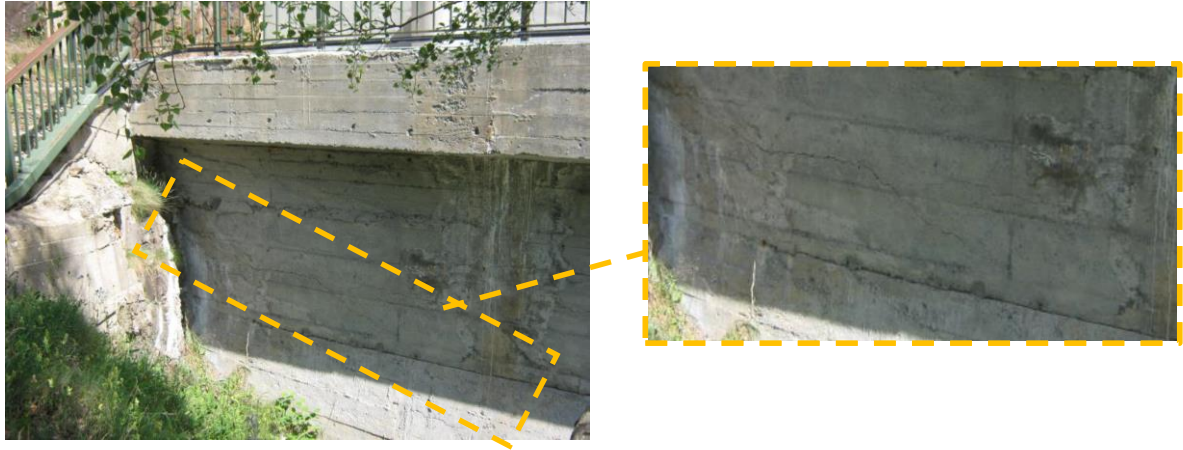


Figura 5.3 - Fisura en paramento aguas abajo cerca del estribo derecho.



Figura 5.4 - Fisuras con apertura de más de 1,5 mm.

En las dos últimas décadas, se han realizado actuaciones para rellenar fisuras y aplicar revestimientos con el fin de proteger y mejorar la percepción estética de la presa. Aunque ello dificulta la identificación de daños en algunas zonas, ya se puede observar la propagación de fisuras a través de la capa de reparación aplicada en el paramento aguas arriba, los tajamares y pasarela de coronación (Figura 5.5a). Los daños son más significativos en regiones con cargas externas como, por ejemplo, los tajamares. En ellos se observa el desprendimiento de parte de la pintura impermeabilizante del paramento y algunas fisuras (Figura 5.5b). Durante la inspección de la galería se detectó la presencia de coloraciones ocre, evidencia de la oxidación de compuestos de hierro, además de precipitación de material de color blanco en la zona lateral de pared de la galería (Figura 5.5c).





Figura 5.5 - a) Fisuras en la pasarela, b) Despegue de material en el paramento y fisuras en el tajamar y c) Coloración ocre y material blanco en la galería.

### 5.3.2. Extracción de testigos

Generalmente, con la detección de síntomas en la estructura de la presa, se hacen necesarios ensayos y estudios para diagnosticar el fenómeno. La toma de muestras de testigos de hormigón es de suma importancia para verificar el alcance de las reacciones expansivas. La extracción de testigos se ha planificado de manera a comprobar el avance de la problemática. En total se han extraído 8 testigos ubicados en los bloques 4 y 5, donde se registran los mayores valores de desplazamiento. En la Figura 5.6 se muestra la localización de las extracciones realizadas.

Cada testigo tiene un diámetro nominal de 8,5 cm y longitudes variables. Tal y como muestran las Figuras 5.6a y 5.6b, se han extraído 4 testigos de paramento y 4 testigos de galería. Se espera que los primeros estén más afectados por la RSI debido a la mayor disponibilidad de oxígeno, mientras que los segundos deberían estar más afectados por la RAA a raíz del elevado grado de saturación. En la Tabla 5.2 se presenta un resumen de las características de los diferentes testigos extraídos de la presa de Graus.

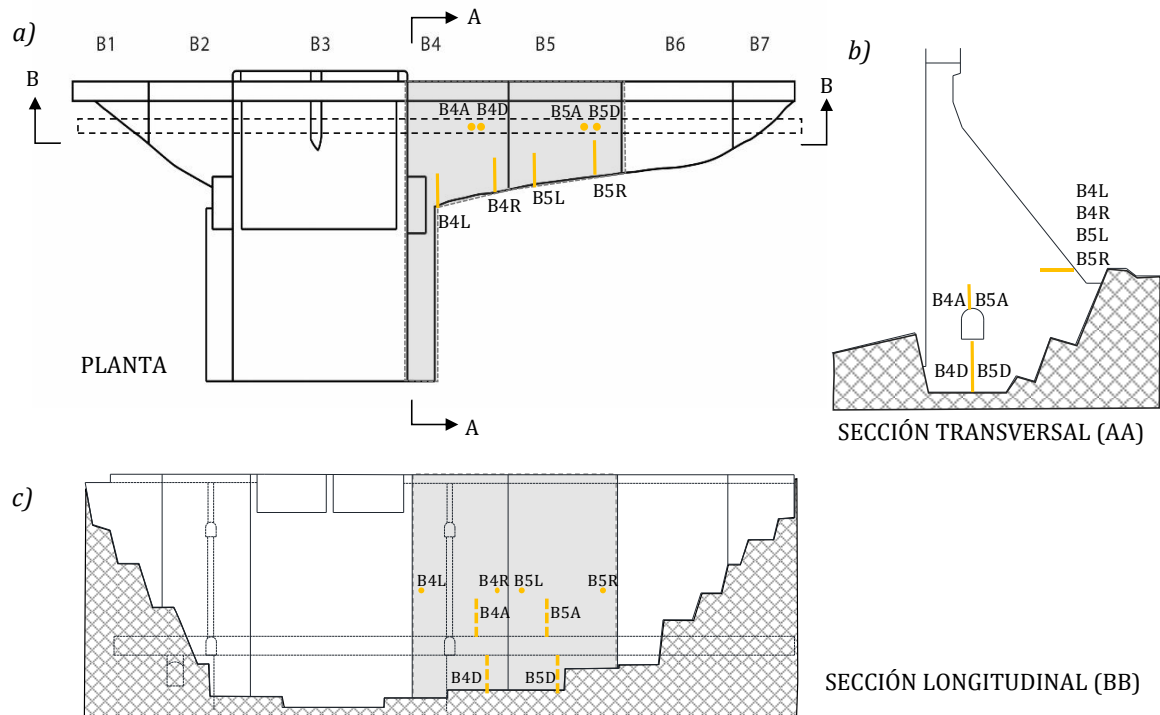


Figura 5.6 - Presa de Graus: a) Ubicación en planta de los testigos, b) Esquema de la sección transversal de la presa con la localización de la perforación de los testigos y c) Sección longitudinal de la presa con la ubicación de los testigos extraídos.

Tabla 5.2 - Testigos extraídos.

Bloque	Referencia	Ubicación	Longitud (m)
4	B4A	Galería	2,90
	B4D		5,00
	B4R	Paramento aguas abajo	2,35
	B4L		2,95
5	B5A	Galería	2,40
	B5D		4,50
	B5R	Paramento aguas abajo	2,20
	B5L		1,93

### 5.3. RESULTADOS DE LOS ESTUDIOS DE LABORATORIO

La campaña experimental abarca tanto el estudio de la roca de la cantera empleada como árido, las aguas del embalse e infiltración, así como los testigos de hormigón extraídos de la propia presa. El análisis ha consistido en la caracterización física y mecánica del material, sus propiedades químicas y microscópicas. Además de detectar los compuestos potencialmente expansivos que puedan explicar el comportamiento real observado en la presa estudiada.

### 5.4.1. Inspección visual de los testigos

Los testigos fueron introducidos en tubos de PVC llenos de agua y sellados en sus extremos para evitar cualquier fenómeno de degradación de los mismos durante el transporte.

#### Testigo B4A

El testigo B4A (bloque 4, galería con dirección ascendente) ha presentado, en general, una apariencia uniforme, con una buena distribución de los áridos. A partir de los 0,50 m desde la superficie se aprecia una mayor incidencia de coqueras. A partir de 1,25 m se apreciaban fisuras transversales al eje del testigo, en las zonas de contacto árido-pasta, llegando incluso a atravesar la matriz a partir de los áridos. A mayor profundidad se puede apreciar halos con precipitados blancos alrededor de los áridos (Figura 5.7), así como la presencia de productos blancos depositados sobre la superficie de las fisuras de los áridos.

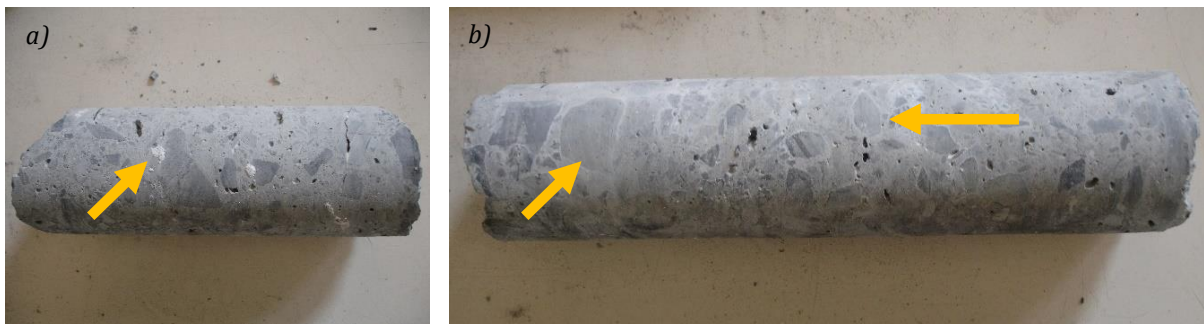


Figura 5.7 - a) Productos blancos en el testigo del bloque 4, en muestra con profundidad de 2,10 m y b) Halos blancos alrededor de los áridos en muestra con profundidad de 2,70 m.

#### Testigo B4D

En el testigo B4D (bloque 4, galería con dirección descendente) se puede apreciar una apariencia uniforme, así como en el testigo B4A, además de algunos áridos dispersos con fisura en las zonas próximas a la superficie. En la parte intermedia del testigo se observan zonas con una alta presencia de coqueras y una distribución no homogénea de pasta (Figura 5.8a). A partir de los 2,00 m de profundidad es más evidente la presencia de depósitos blancos en la superficie del testigo, en el contacto pasta-árido y en la superficie de la fisura (Figura 5.8b).

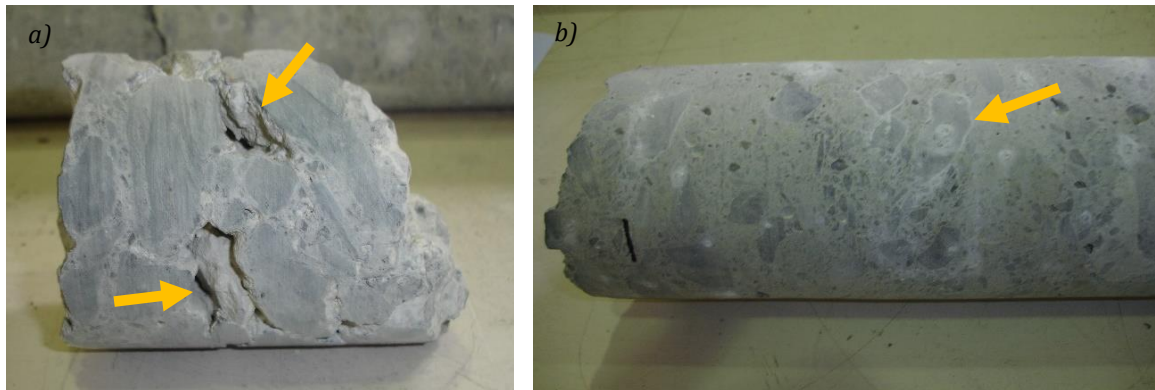


Figura 5.8 - a) Mala distribución de la pasta en el testigo del bloque 4, en muestra con profundidad de 1,80 m y b) Halos blancos alrededor de los áridos en muestra con profundidad de 2,30 m.

#### Testigo B4R

El testigo B4R (situado a la derecha del bloque 4) ha presentado una distribución homogénea de los áridos y de mortero. Se observan fisuras en la pasta y en los áridos de forma generalizada en toda la longitud del testigo (Figura 5.9a). Se han encontrado precipitados blancos en partes menos profundas (hasta 0,80 m desde la superficie) además de halos blancos alrededor de los áridos, como muestra la Figura 5.9b.

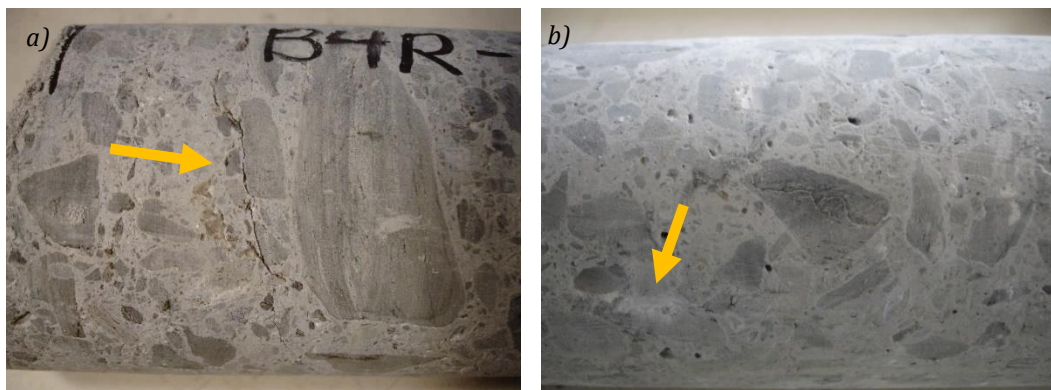


Figura 5.9 - a) Fisuras generalizada en el testigo del bloque 4, en muestra con profundidad de 0,30 m y b) Precipitados blancos en muestra con profundidad de 0,80 m.

#### Testigo B4L

El testigo B4L (situado a la izquierda del bloque 4) ha mostrado una ligera segregación en la región más cercana al paramento y áridos fisurados de forma transversal desde la superficie del testigo. La Figura 5.10 presenta una imagen del tramo más superficial (0,80 m) y otra del tramo central (1,80 m) del testigo. A partir de 0,50 m de profundidad se aprecian precipitados blancos en la superficie de los áridos y en las fisuras, habiéndose encontrado precipitados blancos en el contorno de los áridos (Figura 5.10a). A partir de 1,50 m de profundidad, se aprecia un buen aspecto de la pasta, sin coloraciones diferenciadas. Varios áridos presentan vetas con aspecto



oxidado (Figura 5.10b). Asimismo, se han encontrado poros llenos de precipitados blancos, igual que en algunas fisuras de los áridos.

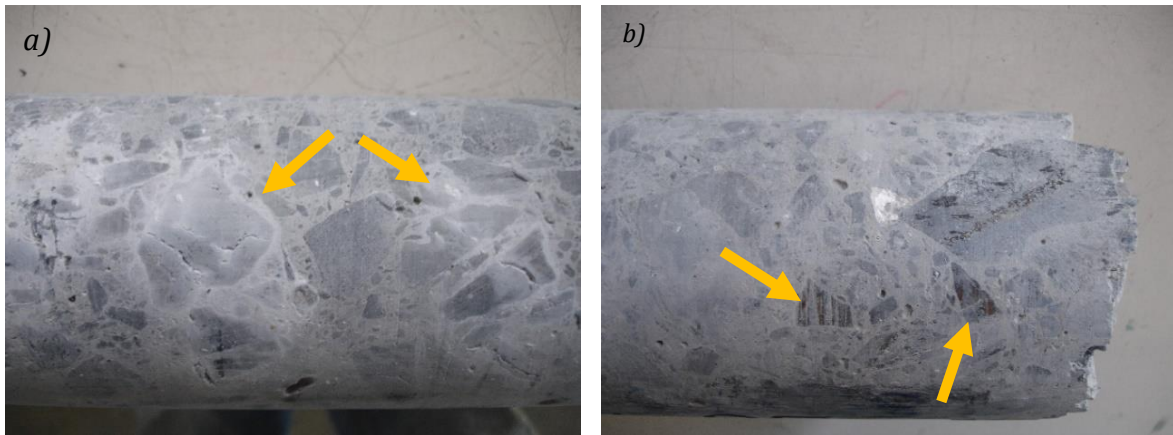


Figura 5.10 - a) Precipitado blanco superficial en el testigo del bloque 4, en muestra con profundidad de 0,80 m y b) Vetas de pirrotina con aspecto oxidado en muestra con profundidad de 1,80 m.

#### Testigo B5A

El testigo B5A (bloque 5, galería con dirección ascendente) presenta una distribución homogénea de los áridos sin señal de fisuras en los áridos o en la pasta. A lo largo de toda la superficie del testigo se aprecia depósitos blancos, así como en las zonas de contacto pasta-árido (Figura 5.11).

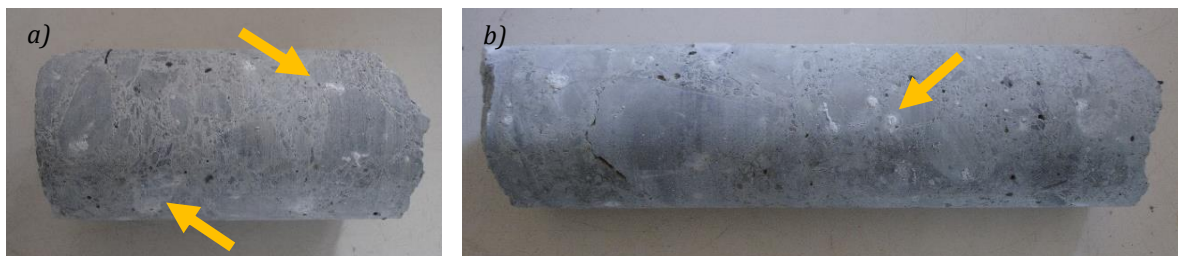


Figura 5.11 - Depósito blanco en el testigo del bloque 5, muestra con profundidad de: a) 1,30 m y b) 1,50 m.

#### Testigo B5D

El testigo B5D (bloque 5 con dirección descendente) ha presentado A lo largo de todo el testigo coqueas y zonas con evidente segregación (Figura 5.12a). Se han apreciado halos alrededor de los áridos, con la presencia de precipitados blancos en el entorno de los mismos (Figura 5.12b). Esto es particularmente evidente a partir de 1,00 m de profundidad desde la superficie.

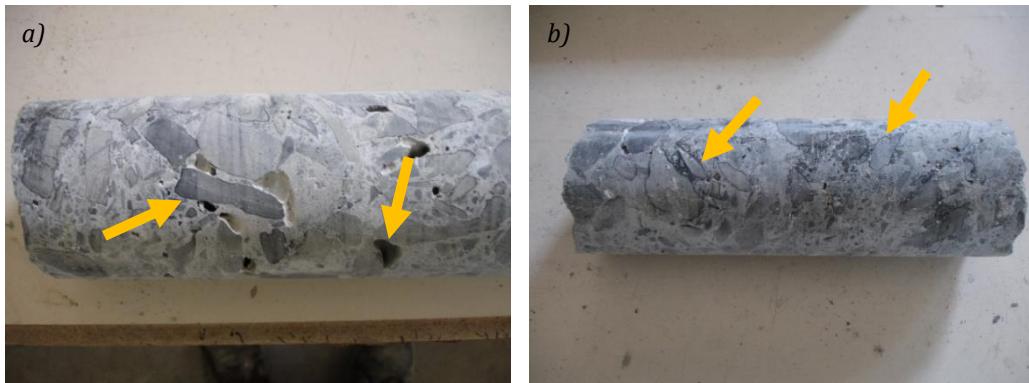


Figura 5.12 - a) Halos alrededor de los áridos y coqueiras en muestras con profundidad de 1,30 m y b) Halos en torno de los áridos en muestras con profundidad 2,00 m.

### Testigo B5R

El testigo B5R (situado a la derecha del bloque 5) ha mostrado una distribución uniforme de los áridos, con la presencia de fisuras y oquedad (hasta 2,20 m de profundidad). La mayor parte de las fisuras estaban localizadas en los áridos, transversalmente al eje del testigo y siguiendo vetas dentro del árido. Se han observado depósitos blancos en toda la superficie, así como halos blancos alrededor de los áridos y en las superficies de fractura (Figura 5.13).

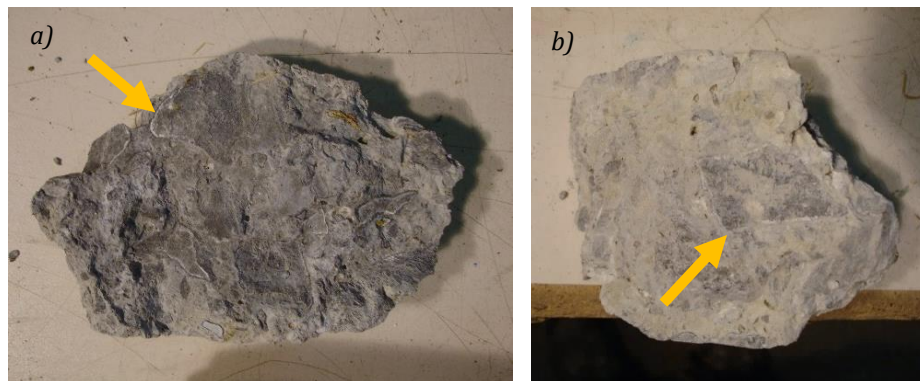


Figura 5.13 - Aureolas alrededor de los áridos del testigo B5R en muestras con profundidad de: a) 1,35 m y b) 2,20 m.

### Testigo B5L

El testigo B5L (situado a la izquierda del bloque 5) tenía una distribución uniforme de los áridos, con algunas fisuras en los mismos (Figura 5.14). Se ha observado un aumento en la incidencia de coqueiras a lo largo de la profundidad del testigo.

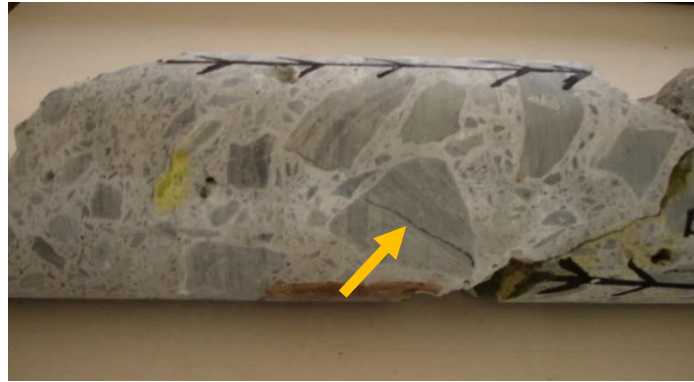


Figura 5.14 - Fisura en árido en muestras superficial del testigo B5L.

La inspección visual de los testigos de la galería y del paramento aguas abajo muestran diferencias significativas en cuanto a la incidencia de síntomas potencialmente relacionados con la RSI y la RAA. Los testigos de galería presentan una mayor incidencia de precipitados blancos y halos alrededor de los áridos, principalmente a mayor profundidad. Esos síntomas son consistentes con la RAA que se manifiesta en la forma de gel de silicato alcalino que se acumulan alrededor de áridos, en los poros y en fisuras. Ello puede deberse a la mayor disponibilidad de agua en los testigos de galería, favoreciendo la RAA y a la formación de gel.

Por otra parte, en los testigos de paramento aguas abajo predomina la aparición de fisuras que atraviesan árido y pasta, habiendo menos incidencia de precipitados blancos que en los testigos de galería. La fisuración observada puede estar asociada a las elevadas tensiones generadas a raíz de la expansión por RSI que se desarrollaría preferentemente en el paramento debido a la mayor disponibilidad de oxígeno. En cambio, la menor disponibilidad de agua que en los testigos de galería, dificultaría la formación de gel fruto de la RAA.

#### 5.4.2. Caracterización de los materiales

##### Agua

Se ha realizado la caracterización del agua del embalse y de infiltración en la galería. Este análisis se ha ejecutado para determinar la variación de pH en la presa. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 5.3.

Tabla 5.3 - pH del agua del embalse y de la infiltración en la galería.

	Muestras	T (°C)	pH
Embalse	1	9,4	7,1
	2	8,8	6,9
	3	9,1	12,6
Infiltración en la galería	4	11,2	10,6
	5	9,9	11,0
	6	9,6	10,0
	7	9,6	7,6

Los valores de pH muestran un cambio entre los valores obtenidos en el agua del embalse (muestras 1 y 2) y los valores obtenidos en las muestras de infiltración de la galería (muestras 3, 4, 5, 6 y 7). Estos cambios de pH son aceptables, teniendo en cuenta que el agua que se filtre en el cuerpo de la presa establece un equilibrio químico con el hormigón. Una de las fases que constituyen la matriz cementicia del hormigón es la portlandita, responsable por el pH cercano a 13, que se encuentra en equilibrio y al solubilizarse en el agua de infiltración provoca un aumento del pH de esta.

### 5.4.3. Diagnóstico del origen de los fenómenos expansivos

Para ejecutar los procedimientos de ensayo indicados en la Tabla 5.1 y evaluar la influencia de la profundidad tanto en paramento como en galería, se han cortado los testigos tal y como indica la Figura 5.15.

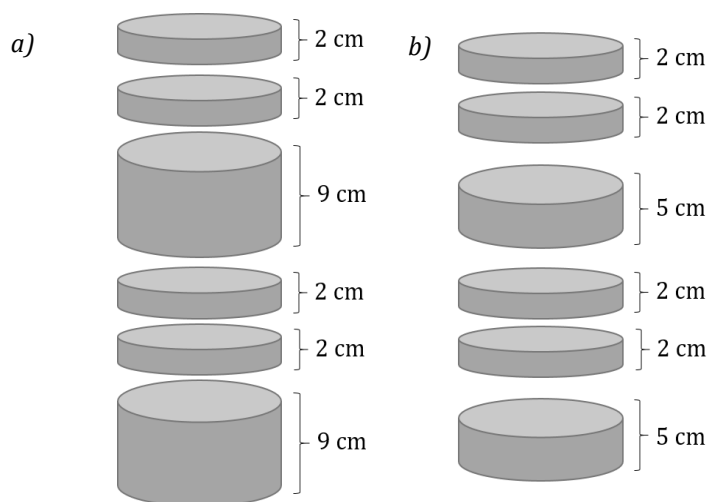


Figura 5.15 - Patrones de corte de los testigos: a) B4A, B4L, B5D y B5L y b) B4D, B4R, B5A y B5R.

En la preparación de las probetas para el ensayo de permeabilidad al oxígeno se ha elegido 12 muestras de 4 testigos (B4D, B4R, B5A y B5R) contemplando tanto los testigos de galería como de paramento. Se obtuvieron 3 muestras con espesor de 5 cm en cada uno, una cerca de la superficie, otra en la mitad del testigo y una más profunda.

Para la densidad aparente y porosidad accesible al agua se han elegido 3 muestras de cada testigo, una de cada extremo y otra del centro. Las secciones ensayadas tenían longitudes de 9 cm (B4A, B4L, B5D y B5L) y este padrón de corte ha sido utilizado para cumplir con la exigencia del volumen mínimo de muestra por la norma UNE 83980. Las mismas muestras han sido caracterizadas mediante la técnica de ultrasonido.

Las tinciones selectivas se han aplicado a lo largo de los testigos en secciones de 2 cm para verificar la presencia de las reacciones expansivas a lo largo de la profundidad. La tinción relacionada con la RSI se aplicó a los testigos B4D, B4L, B5A y B5L, mientras que la tinción relacionada con la RAA se aplicó a testigos B4A, B4D, B4R, B5A, B5D y B5R. Tras la tinción se han elegido zonas caracterizadas posteriormente mediante MEB y DRX en las mismas muestras.



### Permeabilidad al oxígeno

En la Tabla 5.4 se muestran los resultados de la determinación de la permeabilidad al oxígeno. Los resultados obtenidos para los testigos de galería muestran muy poca variación del coeficiente de permeabilidad con la profundidad o con el bloque de extracción. El valor promedio obtenido es de  $0,11 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$ , con una desviación estándar de  $0,07 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$ .

Los testigos del paramento aguas abajo muestran una variación significativa del coeficiente de permeabilidad con la profundidad. Para las muestras B4R y B5R, los valores del coeficiente de permeabilidad en la superficie del testigo son de aproximadamente  $350 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$  y pasan aproximadamente a  $50 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$  en apenas 1,50 m de profundidad. Esta variación se puede asociar a incidencia de la RSI en el testigo del paramento aguas abajo y refleja un mayor grado de fisuración en los áridos y en la pasta, tal como se ha evidenciado mediante inspección visual de los testigos.

Tabla 5.4 - Determinación de la permeabilidad al oxígeno en los testigos.

Ubicación	Testigo	Profundidad (m)	$k \cdot 10^{-18} (\text{m}^2)$
Galería	B4D	0,09	0,20
		2,41	0,04
		4,90	0,10
Paramento	B4R	0,10	336,68
		1,25	28,70
		2,08	35,18
Galería	B5A	0,10	0,05
		1,15	0,08
		2,40	0,21
Paramento	B5R	0,07	411,48
		1,29	69,30
		2,15	119,53

Es significativa la diferencia encontrada en el coeficiente de permeabilidad entre los testigos de paramento y los testigos de galería, esta diferencia puede estar relacionada con la incidencia RSI. Conforme presentado por Gomides (2009), la aparición de microfisuras, debido al proceso expansivo de la RSI, facilita la entrada de la humedad y de oxígeno en el interior del hormigón, resultando en el deterioro del mismo.

### Densidad aparente y porosidad accesible al agua

En la Tabla 5.5 se presentan los resultados de densidad y porosidad en términos de valores promedios y coeficientes de variación. En general, los valores de densidad son similares entre si independiente de la profundidad y de la posición en la presa, variando entre  $2,26 \text{ g/cm}^3$  y  $2,39 \text{ g/cm}^3$ . En cambio, la porosidad de las muestras varía de forma significativa, estando entre 10,11 % y 14,99 %. En los testigos de paramento (B4L y B5L) se observa una ligera tendencia de aumento de la porosidad con la profundidad, si bien las diferencias no son estadísticamente significativas teniendo en cuenta la variabilidad típica del ensayo. Esa tendencia en función de la profundidad no se parecía en el caso de los testigos de galería (B4A y B5D).

Tabla 5.5 - Resultados de densidad aparente y porosidad accesible al agua.

Ubicación	Testigo	Profundidad (m)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Media (g/cm <sup>3</sup> )	CV (%)	Porosidad (%)	Media (%)	CV (%)
Paramento	B4L	0,24	2,39	2,38	0,70	10,22	10,45	4,8
		1,48	2,38			10,11		
		2,60	2,36			11,03		
Galería	B4A	0,24	2,26	2,28	1,59	14,92	14,73	2,6
		1,68	2,32			14,30		
		2,65	2,26			14,99		
Paramento	B5L	0,26	2,31	2,30	0,91	12,34	12,52	4,6
		1,22	2,32			12,06		
		1,80	2,28			13,16		
Galería	B5D	0,27	2,37	2,35	1,41	10,51	11,25	10,7
		2,58	2,31			12,65		
		4,27	2,38			10,60		

### Técnica de ultrasonidos

El ensayo de ultrasonido ha sido realizado con los transductores posicionados en las caras cortadas de los testigos, con una dirección de propagación paralela al eje del mismo y frecuencia de 500 khz. En la Tabla 5.6 se muestran los valores de velocidad obtenidos en los diferentes testigos. Todos los testigos presentan valores similares entre si y no se aprecia una tendencia clara de variación con la profundidad. La única diferencia observada para el testigo de paramento B5L que presenta una velocidad media algo inferior a los demás testigos.

Tabla 5.6 - Velocidad de la inspección ultrasónica de los testigos de la presa de Graus.

Ubicación	Testigo	Profundidad (m)	Vm (m/s)	Media (m/s)	CV (%)
Galería	B4A	0,10	5032	4635	7,43
		1,50	4416		
		2,85	4457		
Paramento	B4L	0,10	4816	4667	2,94
		1,40	4546		
		2,80	4640		
Galería	B5D	0,10	4573	4644	4,45
		2,30	4482		
		4,40	4877		
Paramento	B5L	0,10	4634	4388	4,94
		1,10	4225		
		1,50	4305		

La velocidad de propagación obtenida permite la clasificación del hormigón en cuanto a su calidad. En este sentido, Leslie y Chessman (1949) proponen una serie de rangos de velocidad los cuales están relacionados con la calidad del hormigón, tal como se muestran en la Tabla 5.7. Los valores encontrados en las muestras de la presa de Graus están dentro del rango de valores para un hormigón en condiciones excelente y buena, según la clasificación presentada.

Tabla 5.7 - Clasificación de la calidad del hormigón según Leslie y Cheesman.

Velocidad de la onda longitudinal m/s	Condición del hormigón
Más de 4570	Excelente
De 3050 a 4570	Buena
De 3050 a 3650	Regular a dudosa
De 2130 a 3050	Pobre
Menos de 2130	Muy pobre

#### 5.4.4. Análisis químico y microestructural

Se han realizado tinciones selectivas con la finalidad de ahondar en la identificación de zonas de las muestras con potencial fenómeno expansivo.

La determinación de sulfatos demanda la aplicación de dos disoluciones reactivas: una primera de nitrato de bario y permanganato de potasio, y una segunda de ácido oxálico. La reacción del nitrato de bario con los sulfatos en presencia del permanganato de potasio da lugar a la formación de un precipitado de color rosado. La posterior aplicación de ácido oxálico elimina cualquier residuo de permanganato que no haya sido retenido en el precipitado. Así, las zonas con presencia de sulfatos deberían adquirir una tonalidad morada.

Para eso se debe preparar una disolución de nitrato de bario y permanganato de potasio en proporción 2:1 para un contenido final de sólidos de 6 % (40 g de nitrato de bario, 20 g de permanganato de potasio y 940 g de agua destilada). Se moja superficialmente el testigo en la primera disolución durante 3 minutos y luego se escurre la muestra. A continuación, se aplica en la misma superficie el ácido oxálico, sumergido durante 3 minutos. Por fin, se lava la superficie de la muestra con agua destilada.

Al aplicar las soluciones ha sido posible ver a lo largo de toda la profundidad – incluso en profundidades superiores a 4,00 m (testigo B4D) - varias secciones con zonas moradas. Dicha coloración solía aparecer alrededor de áridos que presentaban fisuras y/o signos de corrosión en su superficie (Figura 5.16a - e). Sin embargo, algunos de los poros que contenían productos de deposición también presentaron color morado tras la aplicación de la tinción (Figura 5.16f).

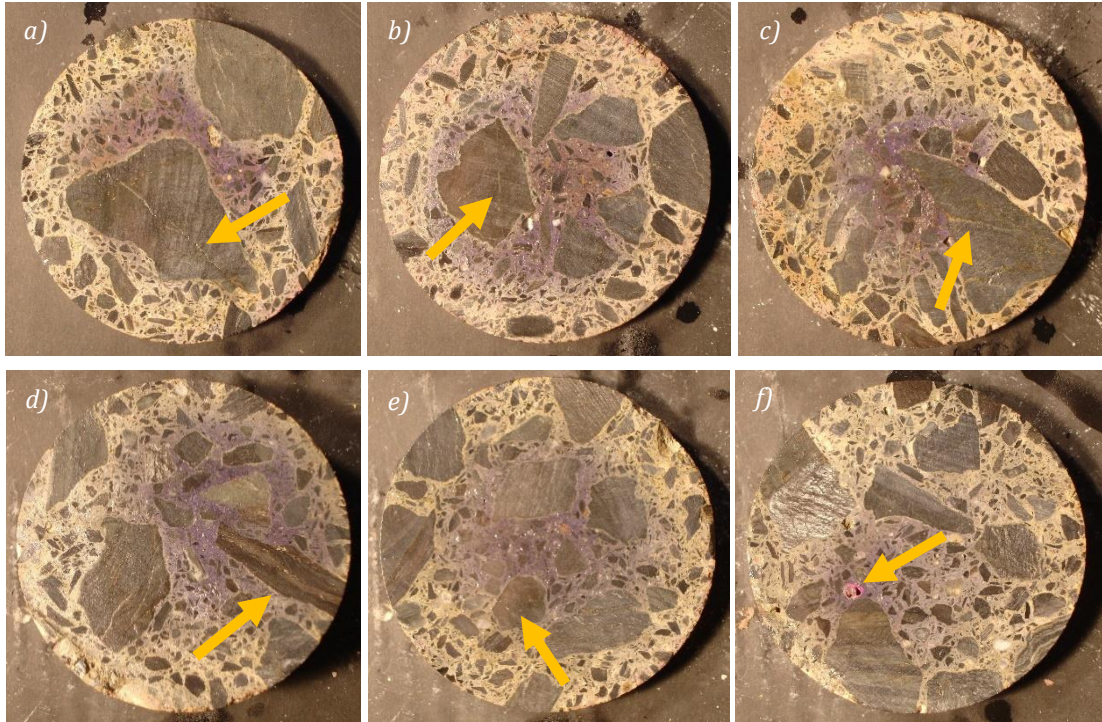


Figura 5.16 - Tinción de sulfato en los testigos de galería B5A y B4D: a), b) y c) Presencia de áridos con fisura en el testigo B5A con profundidades entre 0,30 – 1,60 m; d) y e) Presencia de áridos de pizarra con signos de corrosión en el testigo B4D con profundidades entre 4,00 – 5,00 m y f) Poro que contenía productos de deposición.

El cambio de tonalidad fue particularmente evidente en el testigo B4L, proveniente del paramento de aguas abajo, que presentaba alta incidencia de fisuras en los áridos. Tras aplicar la disolución de nitrato de bario con permanganato de potasio y posterior adición de ácido oxálico, muchas de las superficies de los áridos fisurados, así como sus contornos o cerca de las fisuras han adquirido una tonalidad amarillo-marrón. Este color en las grietas de los áridos fue más evidente en las superficies de los testigos, que también eran las zonas más dañadas (Figura 5.17).

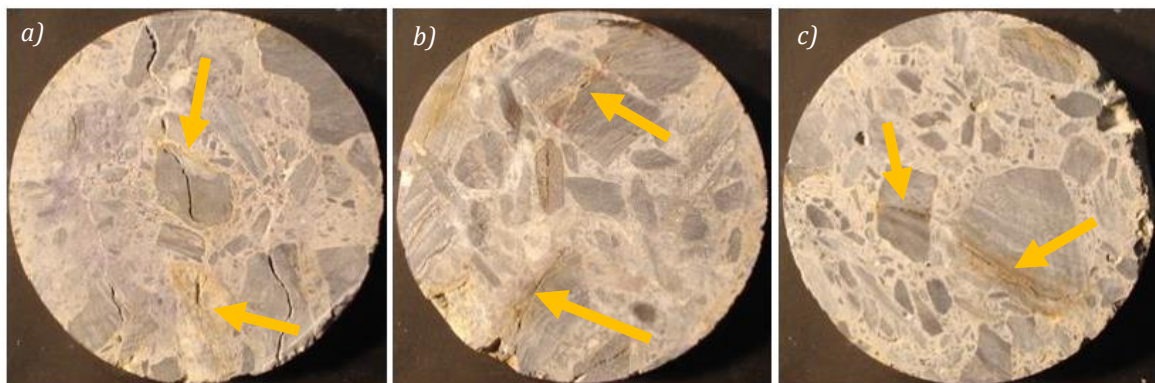


Figura 5.17 - Coloración amarillo-marrón en los áridos fisurados del testigo B4L de paramento aguas abajo, con profundidades de: a) 0,28 m, b) 0,36 m y c) 0,70 m de profundidad.

La mayoría de las muestras analizadas, tanto en el paramento aguas abajo como en la galería, han presentado zonas con sulfatos. En el caso de los testigos de paramento, se observa

claramente una disminución de la presencia de zonas coloreadas por la tinción conforme aumenta la profundidad de la muestra.

Las soluciones de cobaltonitrito sódico y rodamina B revelan la presencia del gel de la reacción álcali-árido, el cual suele contener calcio, potasio y sodio en su composición. La identificación de compuestos procedentes de la RAA requiere de dos disoluciones reactivas: una de cobaltonitrito sódico y una segunda de rodamina B. El cobaltonitrito sódico reacciona con el potasio dando lugar a una coloración amarilla. La rodamina B reacciona con el calcio dando lugar a una coloración rosada, sin embargo, la rodamina no se absorbe en el C-S-H con lo que no produce falsos positivos (Torres, 2014).

En primer lugar, se prepara la disolución saturada de cobaltonitrito sódico ( $50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) y después se sumerge la muestra durante 3 minutos. A continuación, se lava la superficie con agua destilada y se evalúa la superficie. Luego se prepara una disolución saturada de rodamina B ( $50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) y se repite el mismo procedimiento.

La Figura 5.18 presenta el aspecto de una muestra del testigo de galería (B4A) tras la aplicación de la disolución de cobaltonitrito sódico y antes de aplicar la disolución de rodamina B. En ella se aprecia una zona con color amarillo más intenso alrededor de los áridos, indicando una mayor concentración de potasio. El color amarillo también ha sido observado en grietas y poros, así como en la pasta. En algunos de los testigos la coloración se ha convertido en marrón, como en las superficies de las fisuras, por ejemplo, en el testigo B5D del paramento aguas abajo (Figura 5.18b) después de la aplicación del cobaltonitrito sódico. La aplicación de la solución de rodamina B produce halos de coloración más intensa alrededor de los áridos, conforme la Figura 5.18c.

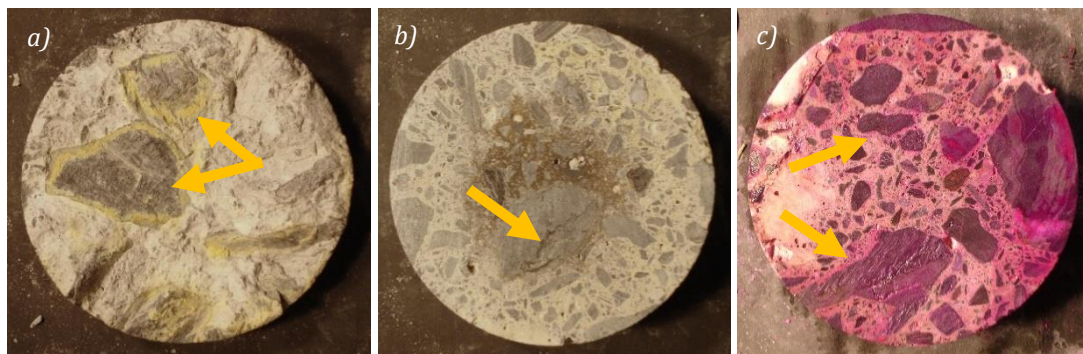


Figura 5.18 - a) Coloración amarilla alrededor de los áridos en muestra con 0,60 m, b) Coloración marrón en fisura de muestra con 1,20 m de profundidad y c) Coloración alrededor de los áridos en muestra con 2,05 m de profundidad.

La disolución de cobaltonitrito sódico ha permitido identificar que los halos observados en las superficies de fractura de los áridos tienen alto contenido de potasio, característica de los productos de la RAA. En los testigos de paramento, la disolución de rodamina B ha permitido detectar halos de coloración más intensa alrededor de los áridos en muestras más profundas, con más de 1,50 m. Estos halos no han sido observados en muestras más superficiales de los testigos de paramento. Los testigos de galería han presentados comportamientos distintos frente a la aplicación de rodamina B. En los testigos de galería descendente del bloque 4 no se ha apreciado



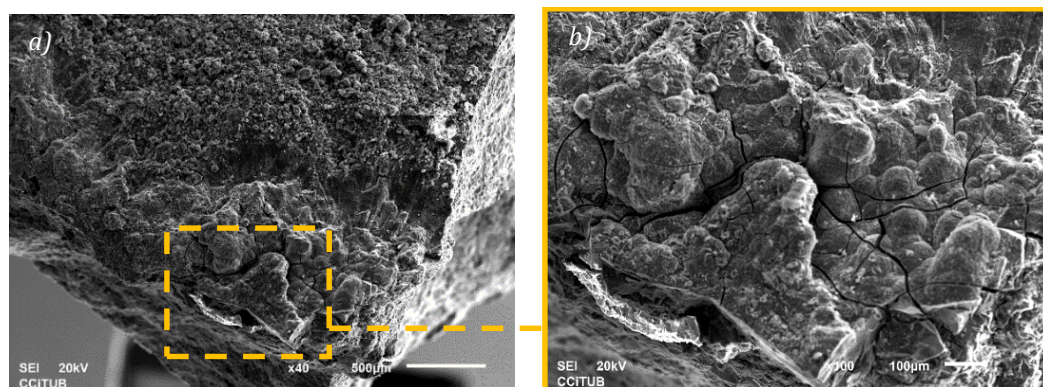
alteración en la coloración cerca de los áridos, mientras que en el testigo ascendente del bloque 5 los halos han sido observados.

#### Análisis microestructural a través de microscopía MEB

Con el fin de ahondar en el análisis microestructural se han caracterizado mediante MEB con EDX tres testigos: 2 de galería (B4D y B5D) y 1 del paramento aguas abajo (B4L). Las regiones analizadas por EDX se indican por un número en la imagen correspondiente. Los resultados obtenidos en los espectros se representan como las intensidades relativas de cada elemento, colocados juntos a cada imagen. Los picos considerados para medir la intensidad de Fe, Ca, K, S, Si, Al, Mg y Na corresponden a las energías de 6,40, 3,73, 3,35, 2,33, 1,78, 1,52, 1,27 y 1,1 keV, respectivamente.

#### *Testigo B4L*

La Figura 5.19 presenta una imagen de una muestra del testigo B4L procedente de una zona de fisura en la pizarra en la parte de la superficie del testigo (profundidad de 0,20 m). En ella se aprecia la presencia de un material con presencia de grietas cuyo aspecto es similar al gel de RAA presentada por Larrañaga (2004).



*Figura 5.19 - Formación agrietada de productos de la reacción álcali-árido en la muestra B4L: a) Zona con gel álcali-sílice y b) Ampliación.*

#### *Testigo B4D*

Para la microscopía electrónica de barrido del testigo B4D (Figura 5.20), se ha seleccionado una pieza intermedia del testigo (con profundidad entre 2,00 - 2,30 m). Después de la aplicación del cobaltonitrito sódico se ha apreciado un color amarillo-marrón en el interior de la muestra indicio de la posible presencia de productos de la RAA.

En el análisis se han encontrado regiones con deposición de material con una morfología que coincide con la presentada por Larrañaga (2004) para el gel de la RAA. La composición por EDX del punto 1 en la Figura 5.20b indica presencia de Si y K. Además, la muestra contiene Ca, Na

y Al, todos estos elementos en línea con lo esperado en un gel de RAA, corroborando lo encontrado por Torres (2014).

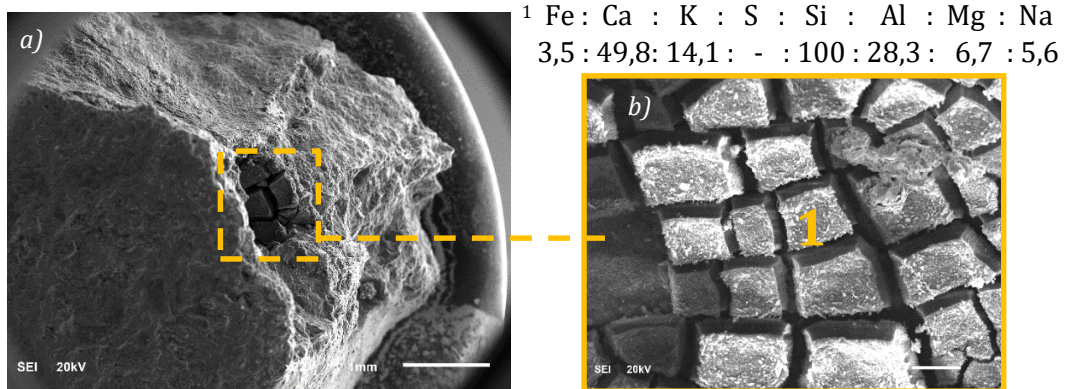


Figura 5.20 - Análisis de la muestra B4D a través MEB: a) Zona con gel álcali-sílice y b) Ampliación y análisis mediante EDX.

Testigo B5D

En la Figura 5.21 se presenta la imagen tomada de un poro de la muestra intermedia del testigo B5D, donde se han encontrado formaciones aciculares típicas del crecimiento de la etringita ( $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ ). El EDX de la formación confirma esa hipótesis, al indicar presencia de los elementos Ca, Al y S en la muestra. Este resultado está de acuerdo con el obtenido por Tagnit-Hamou *et al.* (2005) y Araujo (2008).

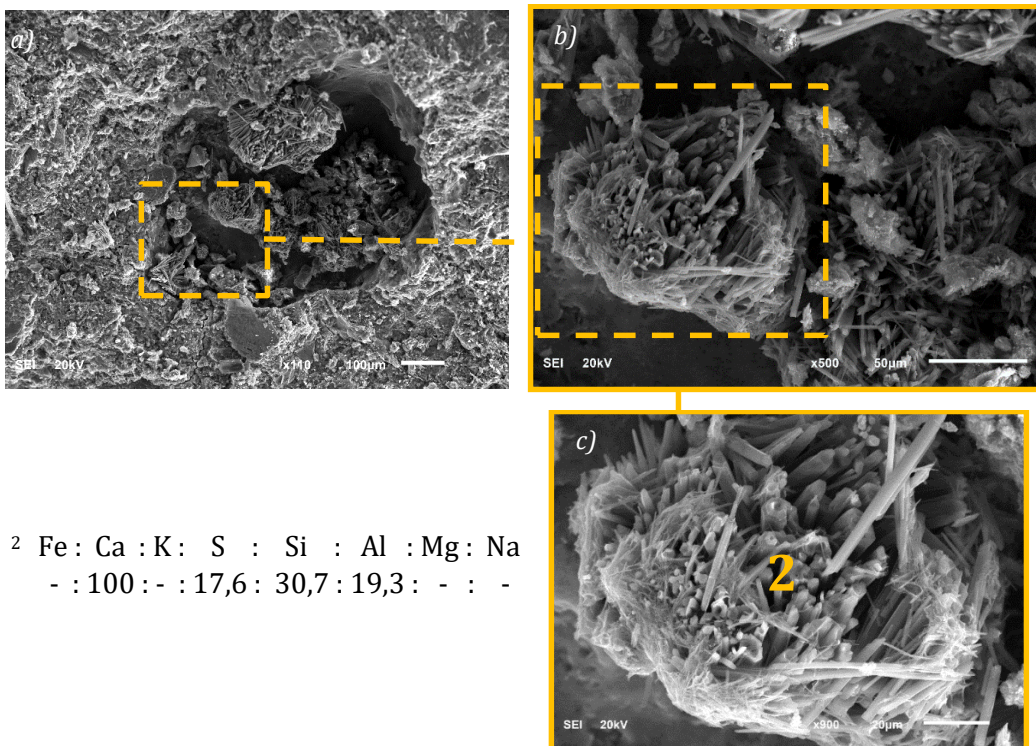


Figura 5.21 - Poro con formación de etringita en la muestra B5D: a) Zona del poro, b) Ampliación y c) Formación de etringita con posible recubrimiento de gel de la RAA.



El estudio en detalle de estas formaciones revela la presencia de una especie de recubrimiento alrededor de las formaciones de etringita (Figura 5.21c). El hecho de que las agujas de etringita estén envueltas por el gel aportaría información sobre la cinética de evolución de la RSI y la RAA. La primera, al ser más rápida, formaría las agujas de etringita que, más tarde, se verían envueltas por el gel generado en la segunda, la cual tiende a presentar una cinética más lenta y un inicio más tardío.

La Figura 5.22 presenta la imagen de un poro en otro punto de la misma muestra, donde se identifica la deposición de capas sucesivas de un material con morfología consistente con la del gel de RAA. El análisis por EDX confirma esa hipótesis, indicando una composición característica de los geles álcali-sílice con la presencia de Si, Ca, Na, Al y K.

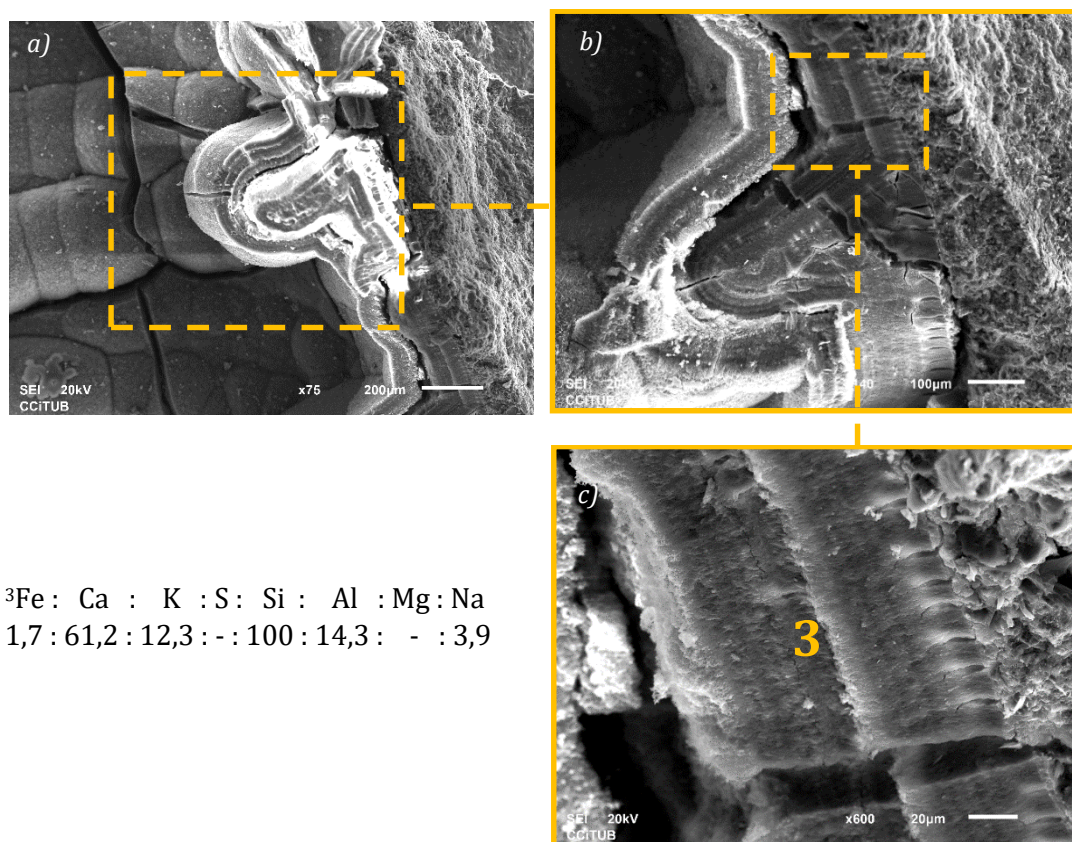


Figura 5.22 - Productos de la reacción álcali-árido en la muestra B5D: a) Acumulación sucesiva de capas, b) Ampliación y c) Ampliación y análisis mediante EDX.

La Figura 5.23 presenta imágenes de un árido del testigo B5D que presentaba una aureola blanca, adquiriendo un color amarillo con la aplicación del cobaltonitrito sódico. El estudio por MEB y EDX ha revelado una región con cantidades significativas de Si, Al y K, característico del gel de RAA conforme presentado anteriormente.



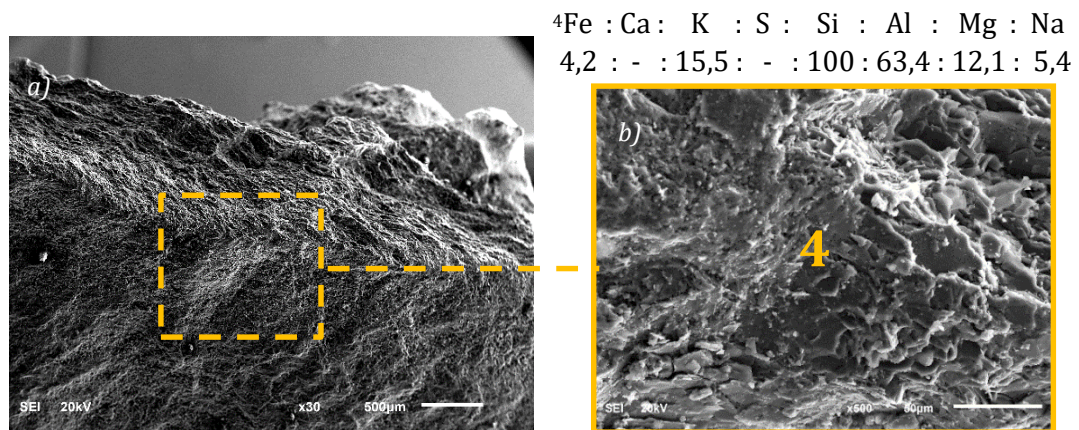


Figura 5.23 - Análisis de la muestra de árido del testigo B5D: a) Zona de borde y b) Ampliación y análisis mediante EDX.

Los estudios de MEB muestran que los productos de la reacción álcali-árido están presentes en las diferentes muestras estudiadas, tanto en los testigos del paramento aguas abajo como en la galería. Los resultados indican la existencia de la RAA distribuida en la mayoría de los testigos, con formaciones extensas y de espesor muy significativo, y el ASI en las regiones del paramento aguas abajo.

#### 5.4. CONCLUSIONES

Los resultados del estudio específico realizado en la presa de Graus confirman que la misma ha sido afectada por la RSI y la RAA. La inspección visual de los testigos de la galería sugiere una mayor incidencia de precipitados y aureolas alrededor de los áridos a lo largo de toda la profundidad de los testigos en comparación con las muestras del paramento aguas abajo. Los ensayos de tinción selectiva indican que esas deposiciones presentan alta concentración de potasio y calcio. La morfología y la composición de esas zonas determinadas mediante MEB con EDX corroboran ese hecho, confirmando que se trata de gel de la RAA. Ello sugiere una mayor deposición de gel en los testigos de galería que en los de paramento. La mayor disponibilidad de agua en la región de galerías parece ser el factor que ha favorecido el desarrollo más pronunciado de la RAA en esos testigos, contrastando con la menor presencia de deposiciones en las zonas de paramento, donde se dispone de menor cantidad de agua.

Por otra parte, el ataque sulfático interno se encuentra en los testigos extraídos de paramento, especialmente en las muestras situadas a una profundidad inferior a 2,00 m desde la superficie. Los áridos y la matriz ubicados en esa zona presentan una mayor incidencia de fisuras. Ello explica el mayor coeficiente de permeabilidad al oxígeno encontrado en los testigos de paramento en comparación con los de galería. La tinción de nitrato de bario sugiere acumulación de sulfato en las zonas de las fisuras, si bien también se encuentran zonas aparentemente no dañadas con indicios de acumulación de sulfatos. La ausencia de señales de RSI en testigos de galería está asociada al alto grado de humedad del hormigón situado cerca de las galerías, lo cual limita la disponibilidad del oxígeno necesario para desencadenar la oxidación de los sulfuros de hierro.

Aparte de confirmar la presencia de ambas reacciones en la presa, el análisis mediante MEB con EDX ha aportado evidencia sobre la evolución conjunta de las mismas en el tiempo. Se han identificado en poros de la muestra formaciones de etringita que se encontraban envuelta por un material con morfología similar al gel de la RAA. Ello sugiere que la etringita se ha formado antes del gel.

Suponiendo que la etringita encontrada tiene su origen en la RSI, los resultados obtenidos podrían indicar que la RSI se inició antes que la RAA. Ello es consistente con la cinética típica de la RSI (generalmente más precoz y rápida) y la RAA (generalmente más tardía y lenta). Esa constatación, además, la evolución de los movimientos verticales y horizontales registrados en la coronación de presa de Graus. Tal y como se describe en el Capítulo 4, los desplazamientos horizontales (asociados principalmente con la RSI) se inician antes y presentan un incremento más acelerado. En cambio, los desplazamientos horizontales (asociados principalmente con la RAA) se inician y se aceleran de forma más tardía.

## Capítulo 6 – Estudio de caso: Presa de Tavascán

### 6.1. INTRODUCCIÓN

Tras evaluar la presa de Graus en el Capítulo 5 y confirmar la presencia tanto de la reacción sulfática interna (RSI) como de la reacción álcali-árido (RAA), se procede a la evaluación de la presa de Tavascán. Pesa a tener una altura similar y haberse empleado un hormigón con una composición análoga y áridos extraídos de la misma cantera, se identifican diferencias significativas en los movimientos de las dos presas. Mientras en Graus predominan los movimientos horizontales sobre los verticales, en Tavascán predominan los desplazamientos horizontales sobre los verticales. Tal y como se ha descrito en el Capítulo 4, no solo existe una diferencia en cuanto a la magnitud de los movimientos, sino también en su estabilización en el tiempo. En Graus se aprecia el inicio de una tendencia de estabilización de los movimientos horizontales a partir de 2011, mientras que en Tavascán la estabilización ya se ha producido y se mantiene desde 1997.

Todo ello, plantea una serie de interrogantes alrededor del caso de la presa de Tavascán. Principalmente, ¿se produce un efecto combinado de la RSI y la RAA en ese caso? y ¿existen evidencias que expliquen la diferencia de desplazamiento de esta presa con respecto a Graus? Los resultados del análisis comparativo de las dos presas incluido en el Capítulo 4 no han aportado respuestas conclusivas a ambas preguntas, siendo necesarios estudios específicos para ahondar

en ello. En ese contexto, el objetivo del presente capítulo es presentar los resultados y análisis de la campaña específica de caracterización llevada a cabo en la presa de Tavascán.

## 6.2. METODOLOGIA

Tal como se realizó en el capítulo anterior para el estudio de la presa de Graus, el estudio se ha dividido en trabajos de campo (visita técnica e inspección visual de la presa y elementos auxiliares), además de los ensayos de laboratorio en los testigos de hormigón extraídos. En la Tabla 6.1 se presentan los ensayos realizados en la campaña experimental, la propiedad o característica que se busca evaluar y el material en que se ha aplicado cada una de las técnicas.

*Tabla 6.1 - Ensayos realizados, propiedades analizadas y material aplicado.*

Ensayo		Propiedad o característica	Material
Inspección visual de los testigos		Descripción de las condiciones físicas de los testigos	Hormigón
Físicos	Densidad aparente y porosidad	Caracterización del material	Hormigón
	Técnica de ultrasonidos	Comprobación de la presencia de daño en los testigos	Hormigón
Mecánico	Módulo de elasticidad	Evaluación de las propiedades mecánicas	Hormigón
	Resistencia a compresión	Evaluación de las propiedades mecánicas	Hormigón
Análisis químico y microestructural	Tinciones selectivas	Revelar la presencia de las diferentes reacciones	Hormigón
	Difracción de rayos X	Mineralogía de la roca y productos de alteración presentes en el hormigón	Árido y hormigón
	Microscopía electrónica de barrido con EDX	Composición química y textura de productos de alteración y de reacción	Hormigón

Las observaciones sobre los ensayos y las propiedades analizadas son las mismas presentadas en el Capítulo 5. En ese caso se ha evaluado el módulo elástico y la resistencia a compresión de los testigos dado que la colmatación de los poros y la microfisuración inducida en la pasta y en los áridos por el proceso de expansión puede afectar las propiedades mecánicas. Al analizar la RAA, Hasparyk (2005) verificó que el módulo de elasticidad ha sido la propiedad mecánica más afectada a lo largo del tiempo.

## 6.3. RESULTADOS DE LOS TRABAJOS DE CAMPO

### 6.3.1. Inspecciones visuales

Durante la visita técnica los síntomas principales observados en la presa han sido fisuración enramada en los tajamares de las compuertas, en el paramento aguas abajo (en zonas

próximas a los estribos) y en el pie de presa (en los dientes). Asociada a esta fisuración aparece un precipitado de color ocre en distintas zonas de la presa y de los alrededores.

La Figura 6.1a muestra una vista general y al fondo estructuras anejas. En la Figura 6.1b se observa un detalle de la roca en la que se aprecian coloraciones indicativas de óxido de compuestos de hierro.

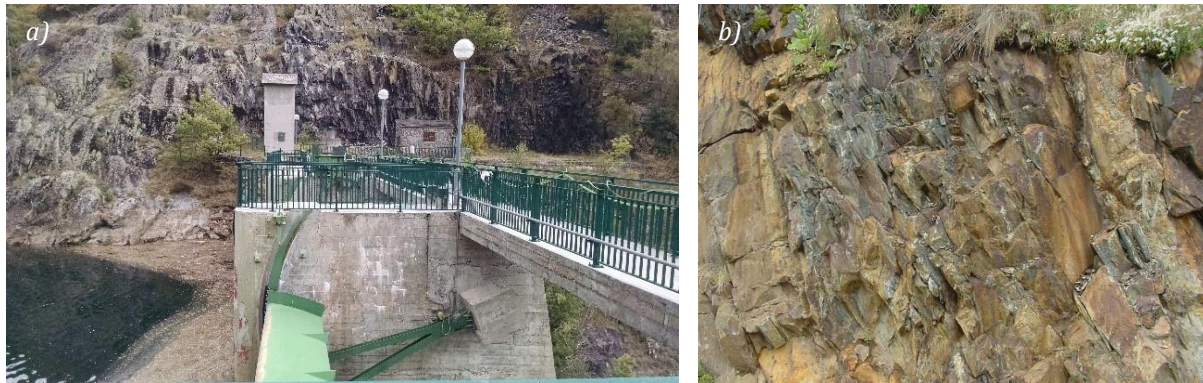


Figura 6.1 - a) Vista general y b) Detalle de la roca.

Durante la visita se observaron evidencias de desplazamientos relativos entre bloques, especialmente en los elementos fijos en coronación como son las barandillas de seguridad. La Figura 6.2 muestra ejemplos de dichas evidencias: elevación de la barandilla de coronación en uno de los bloques (ver Figura 6.2a), elevación de uno de los bloques respecto al adyacente indicado por el desnivel vertical en la junta (ver Figura 6.2b) y desplazamiento horizontal apreciado entre bloques (ver Figura 6.2c).



Figura 6.2 - Evidencias de desplazamientos relativos entre bloques: a) Elevación de la barandilla, b) Elevación de uno de los bloques y c) Desplazamiento horizontal entre bloques.



La Figura 6.3a muestra una imagen tomada del interior de la galería en la que se detectaron zonas con coloraciones ocre, posiblemente relacionadas con la oxidación de compuestos de hierro del hormigón. También se ha encontrado un precipitado de color blanco en la misma zona (ver Figura 6.3a). La Figura 6.3b presenta una vista del paramento aguas arriba en la que se detectan actuaciones de mantenimiento de sellado de fisuras. Sin embargo, se observa que la fisuración ya se ha reflejado nuevamente en la superficie de la capa de reparación, indicando un incremento de las expansiones.

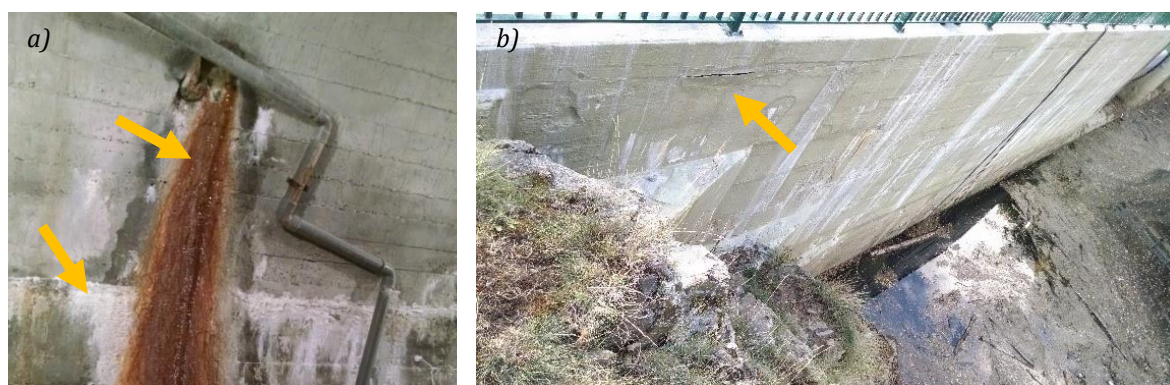


Figura 6.3 - a) Detalle de la coloración ocre y material blanco en la galería y b) Vista del paramento aguas arriba.

Desde coronación son visibles evidencias de manifestaciones patológicas en el paramento aguas abajo. Ejemplo de ello son las fisuras en los muretes y los bulones empleados en los mismos para contener la expansión en dichos elementos (ver Figura 6.4).

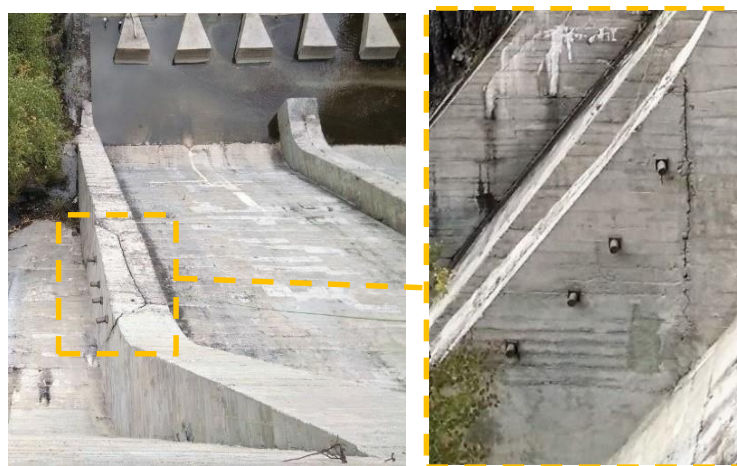


Figura 6.4 - Detalle de los bulones en los muretes del paramento aguas abajo.

### 6.3.2. Extracción de testigos

En total han sido extraídos 8 testigos con 100 mm de diámetro y más de 2 m de longitud. La Tabla 6.2 presenta de forma resumida el número de testigos extraídos y su ubicación. La localización de las extracciones se especifica en la Figura 6.5. La extracción ha sido realizada en tres situaciones distintas: T1 y T2 han sido extraídos desde el paramento, T3 al T6 han sido

extraídos desde la galería en dirección al paramento y T10 y T103 han sido extraídos desde el suelo de la galería. Del bloque 4, debido a su difícil acceso, no se disponen testigos.

Tabla 6.2 - Testigos extraídos.

Testigo	Bloque	Extracción desde:
T1	B1	Paramento
T2	B1	Paramento
T3	B2	Pared galería
T4	B2	Pared galería
T5	B3	Pared galería
T6	B3	Pared galería
T10	B2	Suelo galería (90°)
T103	B3	Suelo galería (90°)

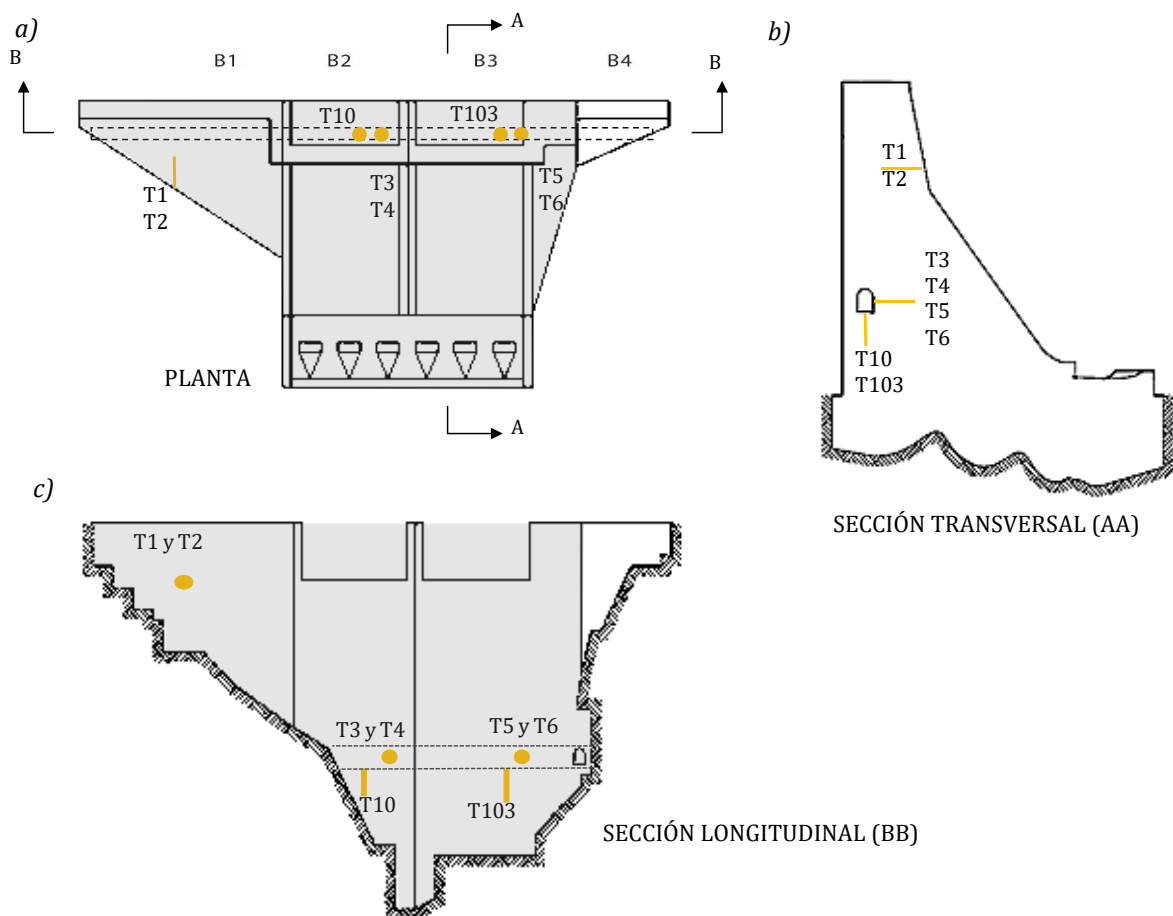


Figura 6.5 - Localización de los testigos extraídos de la presa de Tavascán: a) Ubicación en planta de los testigos, b) Esquema de la sección transversal de la presa con la localización de la perforación de los testigos y c) Sección longitudinal de la presa con la ubicación de los testigos extraídos.

## 6.4. RESULTADOS DE LOS ESTUDIOS DE LABORATORIO

### 6.4.1. Inspección visual de los testigos

Los testigos han sido enviados en cajas plásticas con compartimento para hasta 4 tramos de 65 cm. Para el análisis de los mismos se ha considerado la notación adoptada para cada testigo (ver Tabla 6.2) a la que se añadió un número que indica cada tramo. Por ejemplo, en el caso del testigo T1, "T1-1" correspondería al tramo más cerca del paramento y "T1-2", el siguiente tramo hacia el interior de la presa.

#### Testigo T2

El hormigón del testigo T2 procedente del paramento aguas abajo en el bloque 1 se encuentra en un buen estado de conservación, prácticamente sin coqueras (Figura 6.6). No se ha apreciado fisuración en toda la profundidad del testigo, tanto en los áridos como en la pasta. Ello contrasta con el resultado de la inspección visual de los testigos de paramento de la presa de Graus, los cuales presentaban una elevada incidencia de fisuras.

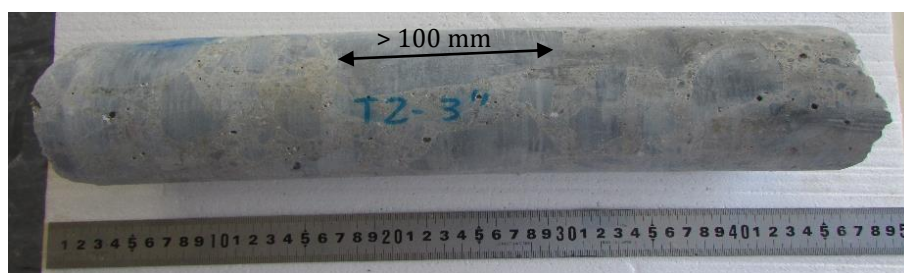


Figura 6.6 - Tramo del testigo T2 en muestra con profundidad de 1,20 m.

En general la granulometría de los áridos encontrada en el testigo es variada, siendo observados desde áridos con tamaño inferior a 5 mm como con dimensión superior a 100 mm. En algunos tramos (por ejemplo, profundidad entre 0,45 y 1,00 m) se observa una granulometría uniforme de los áridos.

#### Testigo T4

En la Figura 6.7 se presentan dos muestras del testigo T4, extraído desde la pared de galería del bloque 2 en dirección al paramento de aguas abajo. Las dos muestras seleccionadas son del primer tramo (hasta 0,55 m) y del último (profundidad total de 1,75 m). Cuanto a los áridos, se puede observar una granulometría uniforme en los dos tercios iniciales del testigo.

En las muestras más superficiales, hasta 1,00 m de profundidad se aparecían depósitos blancos en la superficie de algunos áridos y en los poros como indicado en la Figura 6.7a. En relación a la pasta, las principales observaciones son referentes a la presencia de cavidades y oquedades en el último tercio del testigo, conforme presentado en la Figura 6.7b.



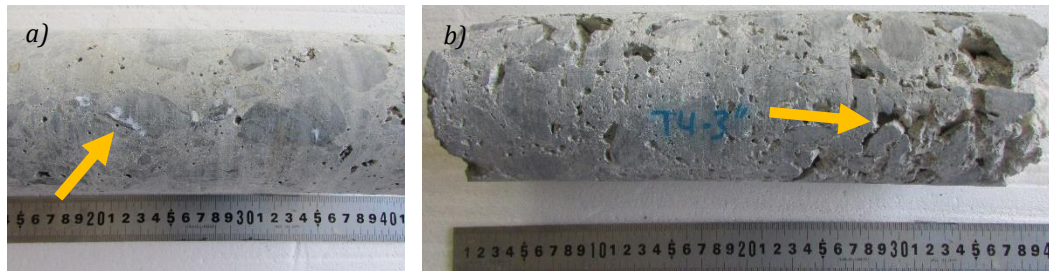


Figura 6.7 - Tramos o segmentos del testigo T4 con profundidad de: a) 0,55 m y b) 1,75 m.

### Testigo T10

El testigo T10 procedente del suelo de la galería en el bloque 2 presenta una granulometría uniforme, con algunas oquedades a lo largo del testigo. En la Figura 6.8 se puede observar muestras superficiales del testigo con profundidad de 0,25 y 0,70 m.

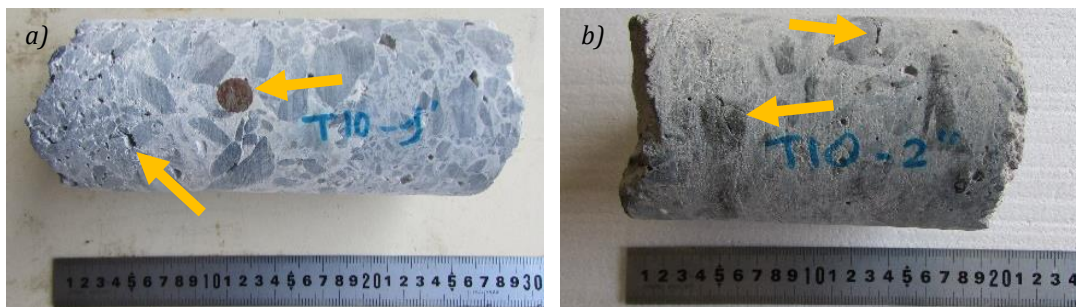


Figura 6.8 - Tramos del testigo T10 a profundidad de aproximadamente a) 0,25 m y b) 0,70 m.

En el tramo inicial (Figura 6.8a) se observa un trozo de una barra de acero y alguna oquedad en la parte más superficial del tramo (lado izquierdo del tramo). Por último, cabe señalar que en algunos puntos se aprecian áridos fisurados (Figura 6.8b), principalmente en profundidades entre 0,50 y 1,10 m.

### **6.4.2. Diagnóstico de los fenómenos expansivos**

Para los ensayos físicos y mecánicos se han seleccionado muestras extraídas de los testigos T1, T3, T5 y T103 respetando las dimensiones mínimas exigidas por las normativas (UNE 83980, UNE 83316 y UNE-EN 12390-3). Para la densidad aparente y porosidad accesible al agua se emplearon las mismas muestras, en un total de 11. Los ensayos mecánicos han sido realizados en 29 probetas (primero módulo elástico y luego la resistencia a compresión), tras caracterizarlos mediante ultrasonidos.

Las tinciones selectivas se han realizado en secciones longitudinales a lo largo de la profundidad en los testigos T2, T4, T6 y T10 para identificar zonas con posible presencia de compuestos relacionados con reacciones expansivas. Para la tinción asociada con la RSI se ha elegido una de las mitades longitudinales en toda la profundidad del testigo y para la tinción

asociada a la RAA se emplea la otra mitad. El análisis químico y microestructural de los testigos se ha realizado en áreas de interés identificadas tras la aplicación de las tinciones selectivas.

#### Densidad aparente y porosidad accesible al agua

En la Tabla 6.3 se presentan los resultados de porosidad y densidad. En general, se observan valores similares de densidad en las diferentes zonas y profundidades, oscilando entre 2,61 g/cm<sup>3</sup> y 2,71 g/cm<sup>3</sup>. Los menores valores de densidad se aprecian para las muestras del testigo T103 extraído del suelo de galería. Estos son claramente inferiores a los demás testigos, pudiendo ser fruto de una mayor presencia de coqueras, tal y como se apreció en la inspección visual. La porosidad se sitúa entre 8,18 % y 15,39 %. Si bien en los testigos de pared de galería (T3 y T5) parece haber un incremento de la porosidad con la profundidad, lo mismo no se aprecia en los demás testigos.

Tabla 6.3 - Resultados de densidad aparente y porosidad accesible al agua.

Testigo	Profundidad (m)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Media (g/cm <sup>3</sup> )	CV (%)	Porosidad (%)	Media (%)	CV (%)
T1 (paramento)	1,70	2,64	2,66	1,2	13,11	12,86	2,8
	1,80	2,69			12,61		
T3 (pared galería)	0,55	2,68	2,69	0,6	8,18	11,83	30,1
	1,05	2,71			12,00		
	1,30	2,68			15,30		
T5 (pared galería)	1,60	2,67	2,69	1,0	9,79	11,43	20,3
	2,15	2,71			13,07		
T103 (suelo galería)	0,50	2,62	2,62	0,5	14,94	13,43	18,6
	0,90	2,61			13,53		
	1,35	2,61			9,88		
	2,10	2,64			15,39		

En estudio de la documentación de la presa de Tavascán se encontraron datos del ensayo de porosidad del hormigón de testigos extraídos en el año 1993, o sea, 27 años después del término de la construcción. La porosidad media obtenida en los ensayos de 1993 es 12,74 %, la cual es similar a los valores medios encontrados en la presente campaña experimental (12,53 %) y en la realizada en Graus (12,24 %). Con el fin de verificar si las diferencias son estadísticamente significantes, se aplicó el Teste t de Student bilateral, con un nivel de significancia del 5 %. El p-valor encontrado en todas las comparaciones es superior a 0,75, indicando que las medias son estadísticamente iguales entre sí. Por otra parte, el mismo análisis realizado para la densidad indica que el valor medio obtenido en Tavascán (2,66 g/cm<sup>3</sup>) es estadísticamente diferente al medido en Graus (2,33 g/cm<sup>3</sup>).

La constatación de que la porosidad es similar pero la densidad no puede ayudar a explicar los distintos comportamientos de las presas. La reducción de densidad sin repercusión en la porosidad accesible al agua sugiere diferencias en la composición del hormigón empleados en las presas, especialmente en cuanto al esqueleto granular. Ello contradice la información histórica disponible sobre las presas.

Técnica de ultrasonidos

En la Tabla 6.4 se presentan los resultados de velocidad ultrasónica obtenidos al aplicar la técnica de ultrasonidos en las 29 probetas sacadas de los diferentes testigos. Las muestras con menor velocidad registradas son las procedentes del suelo de galería (T103), donde el resultado puede verse afectado por las coqueas observadas en la inspección visual y las más bajas densidades. A pesar de ello, la velocidad encontrada en las muestras de la presa de Tavascán están dentro del rango de hormigones considerados excelentes y buenos, según la clasificación propuesta por Leslie y Cheesman (Capítulo 5, Tabla 5.8). Cabe destacar que no ha sido observado tendencia clara de variación de la velocidad en función a la profundidad.

Tabla 6.4 - Velocidad de transmisión de ultrasonidos.

Ubicación	Testigo	Profundidad (m)	Velocidad (m/s)	Media (m/s)	CV (%)
Paramento	T1	0,05	5116	5127,19	4,11
		0,25	5000		
		0,45	4862		
		0,70	5414		
		0,90	4804		
		1,10	5331		
		1,50	5287		
		1,85	5241		
Pared de galería	T3	2,10	5089	4901,05	2,45
		0,10	4942		
		0,30	4972		
		0,65	4986		
		0,85	4914		
Pared de galería	T5	1,10	4692	5167,49	2,19
		0,05	5074		
		0,25	5307		
		0,45	4971		
		0,70	5271		
		0,90	5196		
		1,15	5088		
		1,40	5103		
		1,75	5271		
1,95	5225				
Suelo galería (90°)	T103	0,15	4820	4659,51	3,79
		0,60	4725		
		1,15	4478		
		1,45	4425		
		1,75	4661		
2,05	4848				

De igual modo que en los resultados de porosidad, se han comparado los valores de velocidad de ultrasonidos obtenidos en las presas de Graus y Tavascán a través del teste t de Student bilateral con nivel de significancia del 5 %. El p-valor encontrado es igual a 0, indicando que existen diferencias estadísticamente significativas entre las velocidades de ultrasonido medidas en las dos presas, siendo las de Tavascán (promedio de 5004 m/s) más altas que la de Graus (promedio de 4584 m/s). Ello indica un hormigón de peor calidad en el caso de Graus, bien

sea por una diferencia en cuanto a la composición, bien sea por el mayor nivel de fisuración y presencia de daños observados en la inspección visual debido a las reacciones expansivas. Esta última hipótesis es además consistente con los mayores movimientos apreciados en Graus que indican una expansión más significativa, la cual podría dar lugar a más degradación en el hormigón.

### Ensayos mecánicos

En la Tabla 6.5 se presentan los resultados de los ensayos de resistencia a compresión ( $f_{cm}$ ) y de módulo de elasticidad ( $E_{cm}$ ). En ella se aprecia que las probetas procedentes de testigos tanto de paramento como de la pared de galería en dirección al paramento presentan una resistencia a compresión promedio de 43,1 MPa, un 17,3 % superior a la de las probetas obtenidas del testigo del suelo de la galería. Con respecto al módulo de elasticidad, el testigo del suelo de galería (T103) presenta valores promedio inferiores a de los demás testigos.

Tabla 6.5 - Módulo de elasticidad y resistencia a compresión.

Testigo	Profundidad (m)	$f_{cm}$ (MPa)	Media (MPa)	CV (%)	$E_{cm}$ (MPa)	Media (MPa)	CV (%)
T1 (Paramento B1)	0,05	39,60	36,81	22,6%	33564	33564	13,3%
	0,25	47,71			-		
	0,45	35,64			35444		
	0,70	24,73			-		
	0,90	27,24			29884		
	1,10	33,88			-		
	1,50	41,15			36679		
	1,85	32,49			-		
	2,10	48,81			42019		
T3 (Galería B2)	0,10	35,28	42,19	28,4%	26764	27455	6,1%
	0,30	54,48			-		
	0,65	55,93			29352		
	0,85	34,25			-		
	1,10	30,99			26249		
T5 (Galería B3)	0,05	47,89	50,27	27,1%	-	40903	12,0%
	0,25	72,24			48085		
	0,45	62,43			42137		
	0,70	58,56			-		
	0,90	29,66			38706		
	1,15	48,04			-		
	1,40	49,48			40845		
	1,75	31,80			-		
	1,95	52,32			34743		
T103 (vertical galería)	0,15	53,51	36,73	26,0%	-	25070	2,3%
	0,60	34,14			24526		
	1,15	33,87			-		
	1,45	35,05			25026		
	1,75	39,81			-		
	2,05	23,94	25657				

Los resultados de los ensayos mecánicos corroboran los ensayos de porosidad y velocidad de ultrasonido. Se puede observar en los valores obtenidos que el testigo T103 presenta la resistencia a compresión y módulo de elasticidad más bajos, consistentes con su mayor porosidad y menor velocidad de ultrasonido. El T5 presenta los mayores valores en los ensayos mecánicos, corroborando la tendencia apreciada en los ensayos físicos (la menor porosidad accesible al agua y la más alta velocidad de ultrasonido).

Durante el estudio de la documentación de la presa de Tavascán se encontraron datos del ensayo de resistencia a compresión (media de 37,36 MPa) y módulo de elasticidad (media de 27157 MPa) con fecha del año 1988, es decir, 22 años después del término de la construcción. Si bien esos valores son del orden de los 10 % inferiores a los análogos medidos en la presente campaña experimental indicando un posible incremento de las propiedades mecánicas con el tiempo, las diferencias resultan estadísticamente no significantes. Ello indica que los daños producidos a raíz de los fenómenos expansivos desde 1998 hasta 2017 no han sido suficientes para generar una debilitación en cuanto a los valores medios de propiedades mecánicas.

### 6.4.3. Análisis químico y microestructural

#### 6.4.3.1. *Tinción selectiva*

Tras aplicar la disolución de nitrato de bario con permanganato de potasio y la disolución de ácido oxálico, pocas zonas de los testigos T2 (paramento aguas abajo) y T4 (galería) han presentado coloración morada (Figura 6.9a) asociada a la mayor concentración de sulfatos que podría indicar una RSI. En todos los demás testigos, no se ha identificado el color morado, lo que contrasta con la mayor incidencia de zonas con tonalidad morada en el caso de los testigos de la presa de Graus.

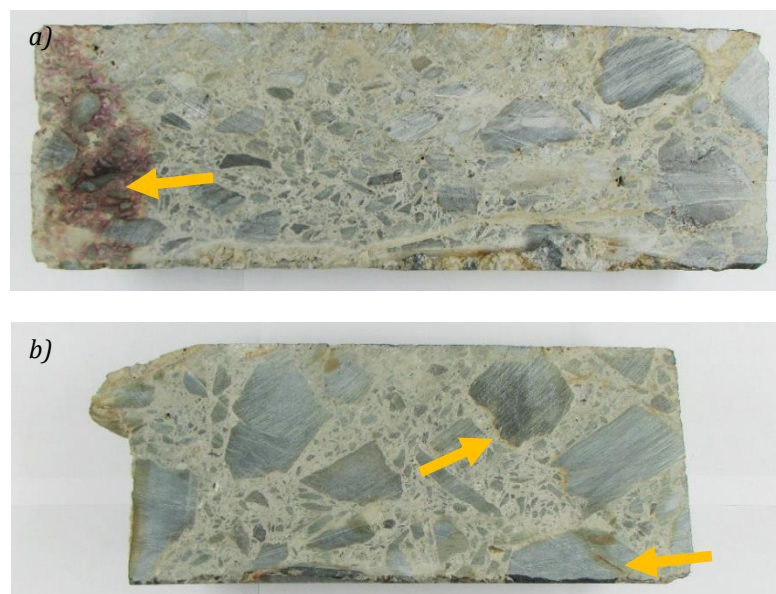


Figura 6.9 - Tinción asociada a la RSI: a) Presencia de coloración morada en muestra del primer tramo del testigo T4 de pared de galería y b) Presencia de color amarillo – marrón en áridos con fisura y alrededor de los áridos en muestra a 0,95 m de profundidades del testigo T2 del paramento aguas abajo.

En cambio, de manera similar al observado en Graus, se ha identificado un color amarillo alrededor de áridos y fisuras (Figura 6.9b) a lo largo de toda la profundidad de los testigos de paramento y galería. Ese color es más intenso en el tramo situado hasta 1,00 m de profundidad de los testigos de paramento, lo que también podría estar asociado a la presencia de formaciones con azufre. Los menores niveles de cambio de color han sido observados para el testigo T103 extraído del suelo de galería.

La aplicación de la disolución de cobaltonitrito sódico y de la disolución de rodamina B ha revelado la presencia de zonas con cambio de color indicando presencia de potasio y calcio en todas las muestras, tanto en el paramento aguas abajo como en galería. Se observa de forma generalizada que el área con predominancia del potasio indicada por la tinción de cobaltonitrito sódico presenta una coloración menos intensa a raíz de la aplicación de la disolución (rodamina B). Como ejemplo se puede ver la Figura 6.10a y b la muestra del testigo T2 con profundidad de 0,95 m desde la superficie del paramento aguas abajo. En ella se aprecia que en la parte central de la muestra (delimitada por la línea amarilla) predomina el color ligeramente morado, mientras que, en las extremidades, prevalece el color amarillo.

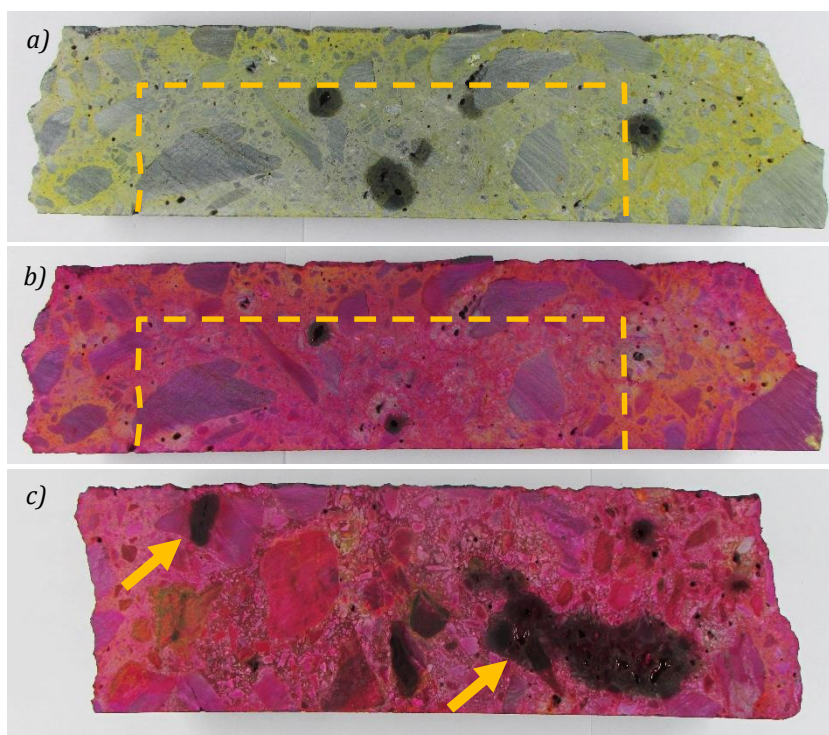


Figura 6.10 - Tinción asociada a la RAA: a) Diferencia de coloración amarilla a lo largo de la muestra del testigo T2 con profundidad de 0,95 m, b) Diferencia de coloración morada a lo largo de la misma muestra y c) Presencia de color marrón en áridos con fisura y en muestra a 1,10 m de profundidades del testigo T10.

En los testigos de pared de galería, T4 y T6 (ambos de pared de galería) se aprecia una un color que indica mayor concentración de potasio en las muestras más superficiales de los testigos. Para el testigo T4, la coloración amarilla ha sido particularmente intensa hasta los 0,90 m de profundidad y para el testigo T6 esta profundidad disminuye a 0,60 m. Sin embargo, el testigo del suelo de la galería ha presentado un comportamiento distinto frente a la aplicación de



cobaltonitrito sódico, siendo la presencia de potasio revelada en los tramos más profundos del hormigón.

En la Figura 6.10c se observa la muestra del suelo de la galería con profundidad de 1,10 m que la coloración se ha convertido en marrón oscuro tras la aplicación de la rodamina B. La misma coloración se puede apreciar en las fisuras de algunos de los áridos. Cabe destacar que la incidencia de halos de coloración más intensa alrededor de los áridos es considerablemente inferior a la observada en la presa de Graus.

#### 6.4.3.2. Difracción de rayos X

A partir de las observaciones visuales tras la aplicación de las tinciones selectivas, se ha realizado un análisis por difracción de rayos X de algunas zonas de la muestra con el fin de identificar su composición y la posible causa del cambio de color.

Se ha elegido una muestra del testigo T4 tras la aplicación de la tinción de sulfatos revelar una coloración morada, como expuesto en la Figura 6.9a en el análisis de la tinción de sulfato. La muestra de pasta ha sido seleccionada por el indicativo de reacción sulfática a pesar de ser esperada la presencia de la RAA en un testigo de galería, conforme presentado en el Capítulo 4. En la Figura 6.11 se presenta el difractograma de la muestra.

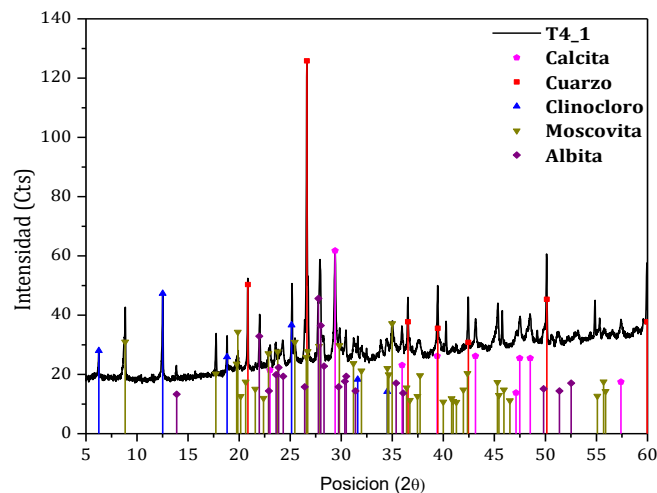


Figura 6.11 - Muestra de pasta del tramo T4-1 analizada por DRX.

EL análisis del difractograma se confirma la presencia de los minerales típicos de las pizarras (cuarzo, moscovita, clinocloro y albita), así como la presencia de calcita, sin indicar la presencia de etringita fruto de una eventual RSI. Considerando que la tinción de sulfatos está asociada con la formación de sulfato férrico, no se diferencia los sulfatos contenidos originalmente en las muestras de los formados por efecto del ataque sulfático interno.

En la Figura 6.12 se presenta el difractograma de la muestra del testigo T2 del paramento de aguas abajo. Se ha seleccionado el área marrón tras las dos tinciones asociadas a la RAA, con coloración similar al indicado en la Figura 6.10c. El análisis por DRX revela la presencia de cuarzo, moscovita, clinocloro y albita (característicos de las pizarras utilizadas como árido), además de

portlandita e yeso. Por ser una muestra de testigo de paramento aguas abajo se esperaba encontrar fases relacionadas con la RSI, como la etringita. La no detección mediante la técnica de DRX puede deberse a su baja concentración (siendo enmascarados por minerales mayoritarios como el cuarzo).

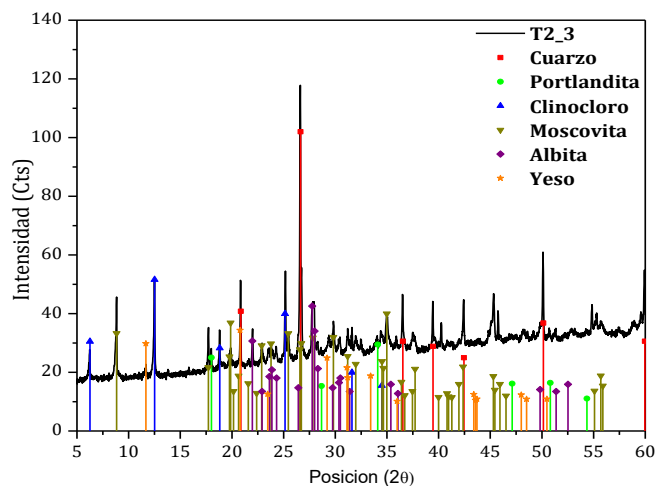


Figura 6.12 - Muestra de pasta del tramo T2-2" analizada por DRX.

Para completar las difracciones se ha ensayado un árido de la muestra del testigo T10 (suelo de galería) con 1,25 m de profundidad. La muestra ha sido elegida por presentar coloración marrón en las fisuras del árido tras la aplicación de la tinción relacionada con la RAA, conforme indica Figura 6.13a.

Se ha detectado la presencia de pirrotina, así como minerales característicos de las pizarras, cuarzo, moscovita, chamosita y albita. En general, los resultados de DRX no han comprobado lo que se había indicado mediante las tinciones selectivas. La no detección de la etringita mediante la DRX no significa la ausencia de la RSI, sino que puede deberse a su baja concentración en comparación con los minerales mayoritarios como el cuarzo que dificultan su detección. Por lo tanto, se ha utilizado la técnica de microscopía electrónica de barrido para verificar los fenómenos expansivos.



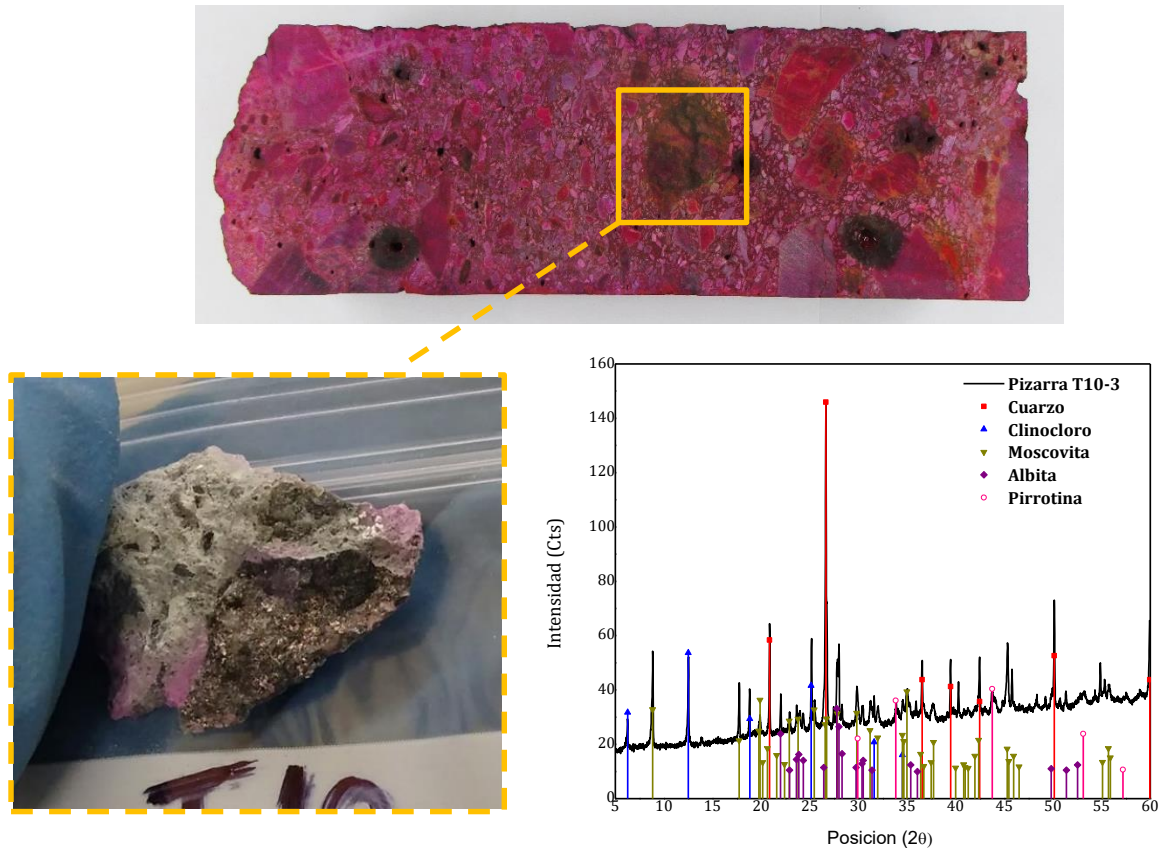


Figura 6.13 - Muestra T103 con la aplicación de las tinciones de RAA y el árido analizado por DRX.

#### 6.4.3.3. Análisis microestructural por MEB

Con el objetivo de ampliar el análisis microestructural se han seleccionado muestras del testigo T2 del bloque 1 y del testigo T4 de la pared de galería en las que se han analizado la pasta y los áridos. Las regiones analizadas por EDX se indican por un número en la imagen correspondiente. Los resultados obtenidos en los espectros EDX se representan como las intensidades relativas de cada elemento. Los picos considerados para medir la intensidad de Fe, Ca, K, S, Si, Al, Mg y Na son correspondientes a las energías de 6,40, 3,73, 3,35, 2,33, 1,78, 1,52, 1,27 y 1,1 keV, respectivamente.

#### Testigo T2

##### Sección T2-1

Se han elegido dos muestras de árido del testigo T2 tras la aplicación de la tinción de sulfatos revelar una coloración marrón en la fisura del árido A y alrededor del árido B. En la Figura 6.14 están indicadas las dos muestras de áridos seleccionados.

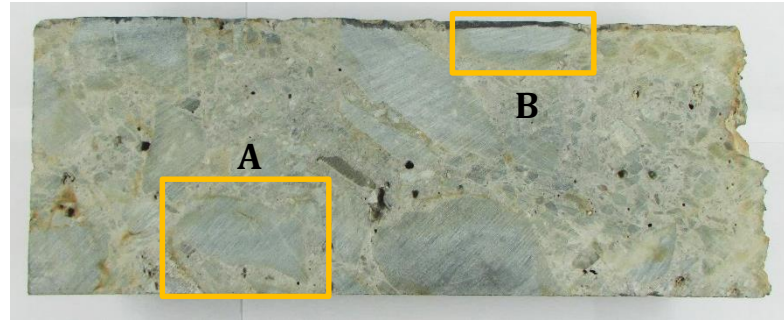
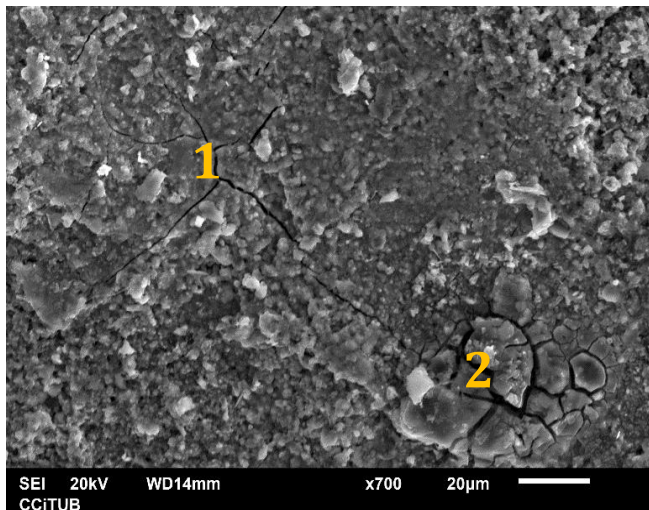


Figura 6.14 - Testigo T2-1 con zonas marcadas para análisis mediante MEB.

En la Figura 6.15 se muestra la micrografía del árido A. En los microanálisis realizados en dos puntos de la misma (1 y 2) se detecta la presencia de Fe y S consistente con los sulfuros de hierro. Sin embargo, no se encuentra ningún material con morfología y composición característica de la etringita. Además, el resultado encontrado mediante MEB está en línea con lo indicado por la tinción de sulfatos que ha presentado un cambio en la coloración en esa zona de la muestra.



<sup>1</sup>Fe : Ca : K : S : Si : Al : Mg : Na  
82,4 : - : 19,6 : 100 : 65 : 34,9 : - : -

<sup>2</sup>Fe : Ca : K : S : Si : Al : Mg : Na  
26,1 : 5,8 : 7,9 : 65,8 : 28,9 : 100 : - : -

Figura 6.15 - MEB del árido A y análisis mediante EDX.

En el análisis del árido B, se ha observado una zona brillante (Figura 6.16). Su composición estimada mediante el microanálisis también es consistente con la de sulfuros de hierro (pirita o pirrotina). Como se puede ver, los márgenes del mineral se encuentran poco definidos debido, probablemente, a que haya reaccionado.

$^3\text{Fe} : \text{Ca} : \text{K} : \text{S} : \text{Si} : \text{Al} : \text{Mg} : \text{Na}$   
67,1 : 19,2 : - : 100 : 21 : - : - : -

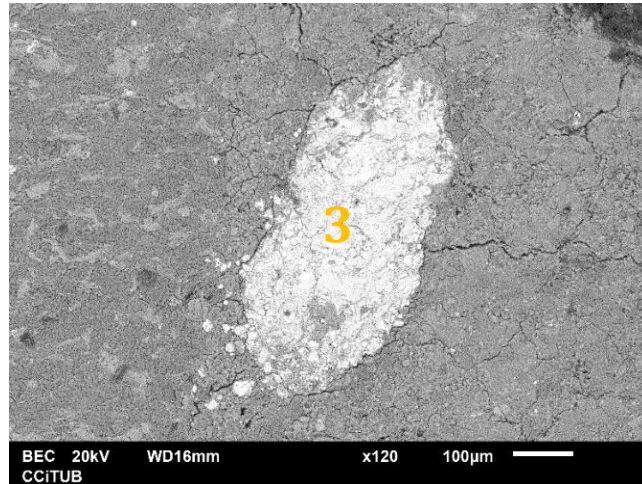


Figura 6.16 - MEB del árido B y análisis mediante EDX.

Adicionalmente se ha realizado un “mapping” de la zona, con el objetivo de analizar la presencia de ciertos elementos químicos (Si, Al, Ca, S y Fe). Como resultado las áreas punteadas en blanco se corresponden con el Si, azul con Al, gris con Ca, verde con S y rojo con Fe (ver Figura 6.17). La mayor concentración de S y Fe se encuentra en la zona brillante que se corresponde con pirita o pirrotina.

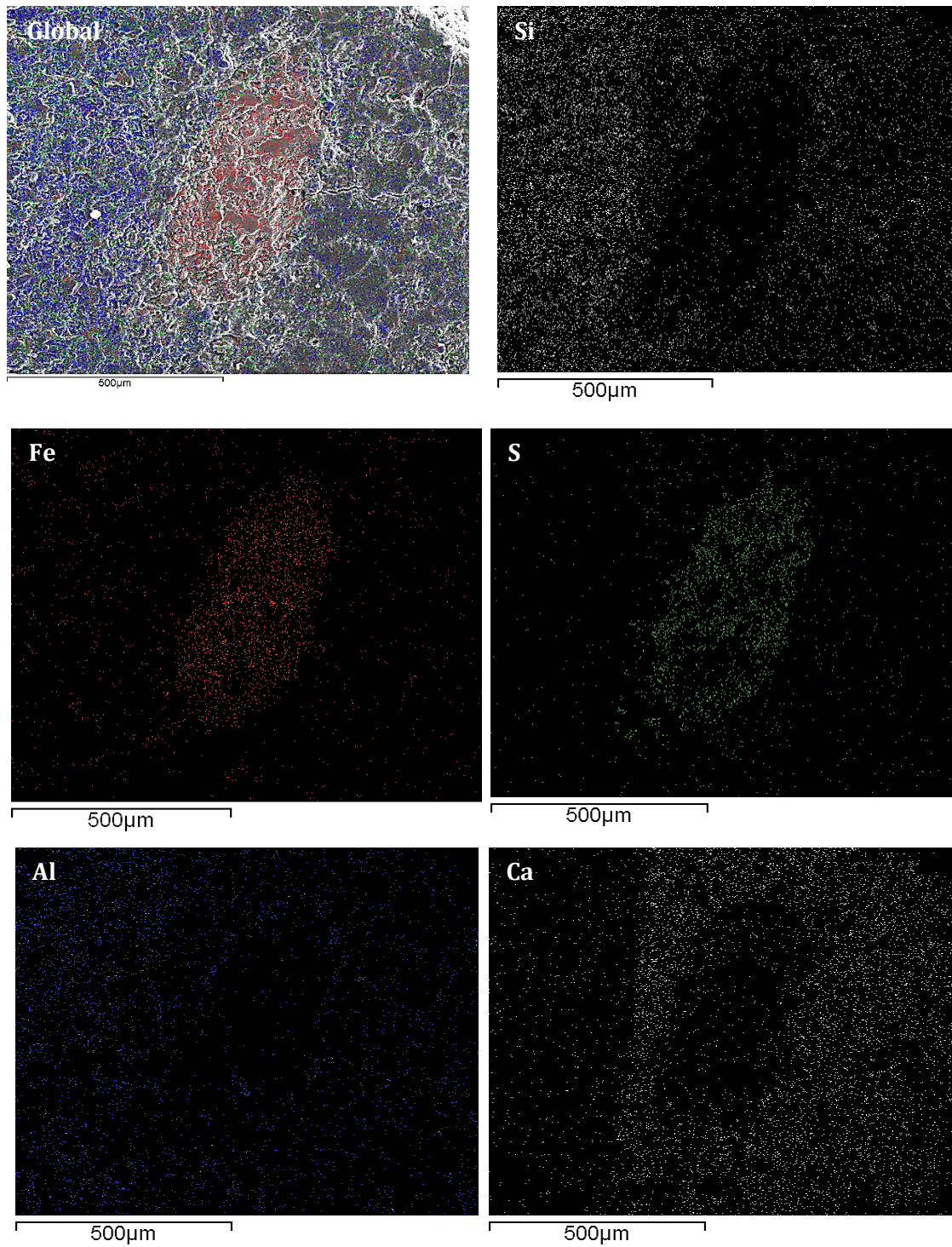


Figura 6.17 - Testigo T2-1 análisis por medio de "mapping" del árido B.

### Sección T2-3

En la Figura 6.18 se presenta la imagen tomada de un poro de la muestra intermedia del testigo T2, donde tras la tinción de RAA se ha encontrado una coloración marrón oscura en la pasta. El análisis por EDX muestra la composición característica de los geles álcali-sílice con la



presencia de Si, Ca, Al y K, con excepción del Na que no ha sido detectado. Ese resultado corrobora el obtenido tras la tinción de cobaltonitrito sódico donde su presencia había sido indicada.

${}^4\text{Fe} : \text{Ca} : \text{K} : \text{S} : \text{Si} : \text{Al} : \text{Mg} : \text{Na}$   
 3,2 : 100 : 4,7 : 5,7 : 69,3 : 16,8 : - : -

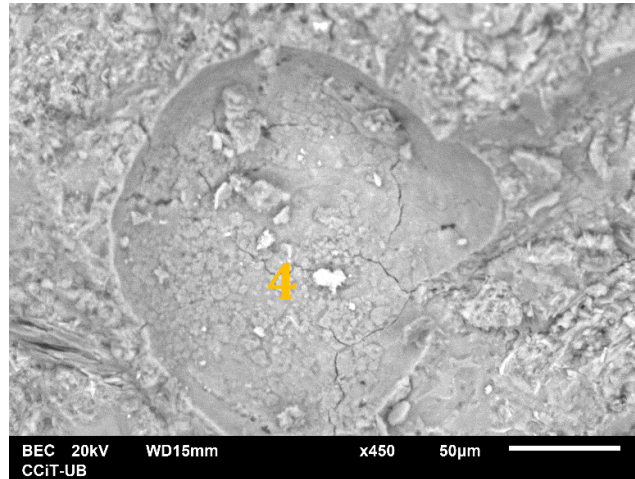


Figura 6.18 - Muestra de pasta del testigo T2-3 con la aplicación de las tinciones selectivas, analizada por MEB y EDX.

#### Sección T2-4

En la Figura 6.19a se presenta un tramo con profundidad de 1,80 m del testigo T2. Para el ensayo microscópico se ha seleccionado un árido con fisura. Al tratarse de un testigo de paramento aguas abajo, se sospechaba que la fisura podría estar relacionada con alguna reacción expansiva (posiblemente RSI). De igual modo que en el árido B del testigo T2, mediante el microanálisis del árido fisurado se han observado zonas brillantes con los bordes poco definidos. (Figura 6.19b).

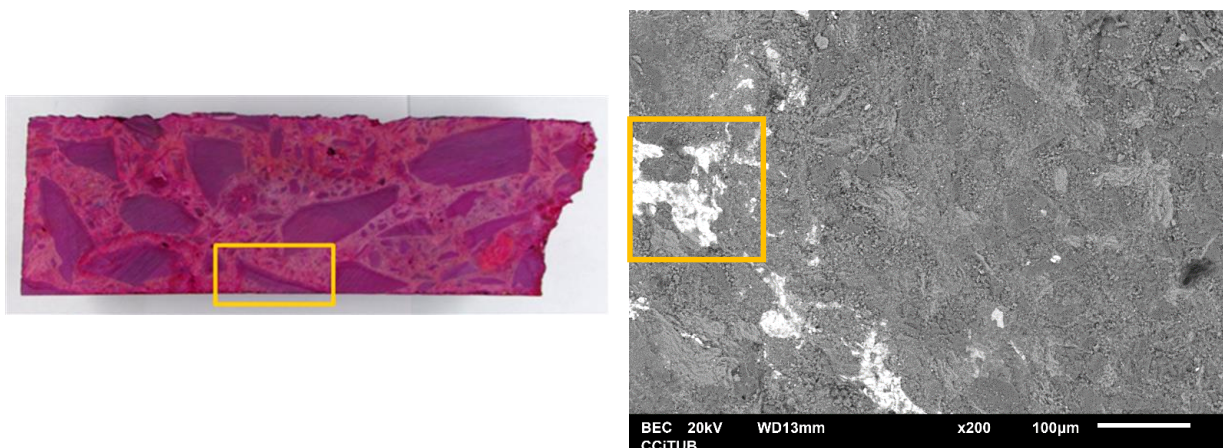


Figura 6.19 - Testigo T2-4: a) Con la zona marcada para análisis mediante MEB y b) Microanálisis realizado en el árido.

Sobre el área recuadrada se ha llevado a cabo un “mapping” con el objetivo de estudiar la distribución elemental de la zona. Como resultado las regiones punteadas en rojo se corresponden con el Si, azul con Fe, verde con S, amarillo con Al y morado con Ca (ver Figura 6.20). La mayor concentración de S y Fe se encuentra en la zona brillante, indicando la potencial presencia de un sulfuro de hierro.

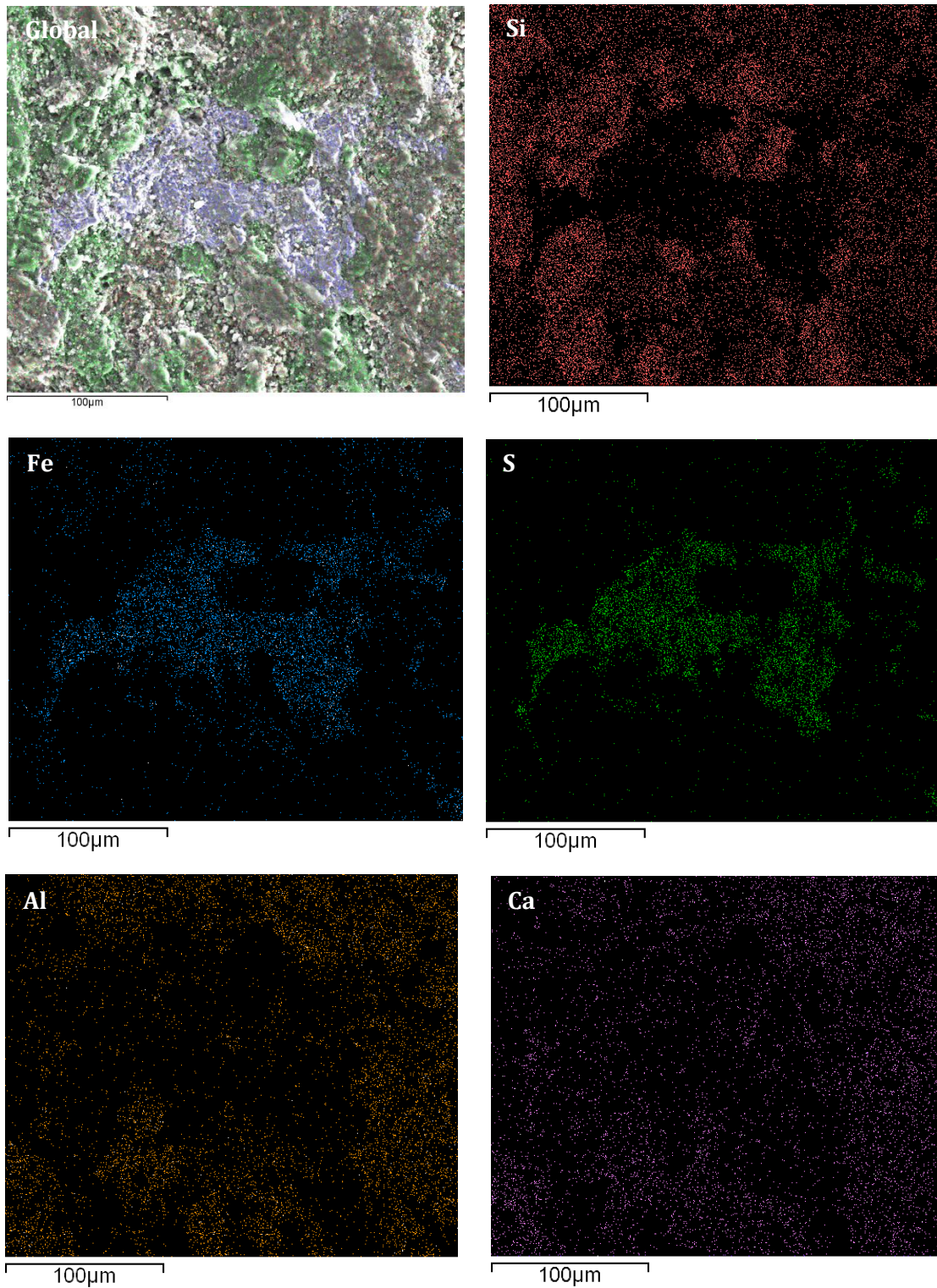


Figura 6.20 - Testigo T2-4 análisis por medio de “mapping” del árido.

Testigo T4

## Sección T4-1

La muestra seleccionada del testigo T4 (pared de galería) se presenta en la Figura 6.9a. Se ha elegido para el análisis microscópico el área teñido en morado, que puede ser indicativo de la RSI. Con la microscopía MEB se detectó la presencia de formaciones aciculares en poros consistentes con la etringita, conforme se puede observar en Figura 6.21. La morfología y la presencia de los elementos Ca, Al y S son consistentes con la composición de la etringita ( $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ) (Tagnit-Hamou *et al.*, 2005 y Araujo, 2008).

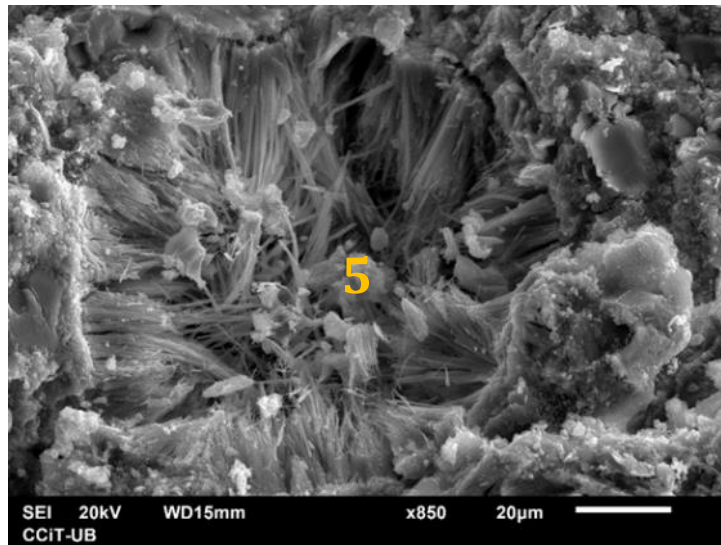
$$\begin{array}{cccccccc} {}^5\text{Fe} : \text{Ca} : \text{K} : \text{S} : \text{Si} : \text{Al} : \text{Mg} : \text{Na} \\ 3 : 100 : - : 22,7 : 45,5 : 21,4 : - : - \end{array}$$


Figura 6.21 - Muestra de pasta del testigo T4-1 con la aplicación de las tinciones selectivas, analizada por MEB y EDX.

El estudio de microscopía electrónica de barrido confirmó la presencia de reacciones de degradación en el hormigón de la presa de Tavascán. Los estudios indican que los productos de reacción están presentes en las diferentes muestras estudiadas, tanto en los testigos del paramento aguas abajo como en la galería. Sin embargo, los productos relacionados con la RSI y la RAA aparecen con menor frecuencia que en las microscopías llevadas a cabo en la presa de Graus.

## 6.5. CONCLUSIONES

A continuación, se presentan las conclusiones de la campaña experimental realizada en la presa de Tavascán.

- La presa presenta síntomas de expansión, en especial se observa fisuración distribuida sin una orientación preferencial (tipo mapeada) ubicada en distintas zonas y elementos auxiliares de la presa.

- La inspección visual de los testigos indica que las muestras de paramento agua abajo presentan un hormigón con menos desperfectos y fisuras que las muestras de pared o suelo de galería. Ello contrasta con la inspección visual de los testigos de Graus que indicó significativamente mayor incidencia de daños en los testigos de paramento en comparación con los de galería. Ello sugiere que la expansión debido a la RSI es más significativa en Graus que en Tavascán.
- La resistencia a compresión de los testigos está alrededor de los 40 MPa, siendo la de los testigos de paramento y de galería en dirección al paramento un 17,3 % superior al testigo extraído del suelo de la galería. Los valores del módulo de elasticidad del testigo del suelo de galería (T103) presenta valores promedio inferiores a de los testigos procedentes de bloque. La diferencia entre los valores obtenidos entre los testigos puede ser justificada pela distribución de los áridos y la presencia de coqueas particularmente en el testigo T103.
- Los resultados de los ensayos mecánicos realizados en 2017 (este estudio) son del orden de 10 % superiores a los obtenidos en la campaña experimental realizada en 1988, si bien las diferencias no son estadísticamente significantes. Ello indica que los fenómenos expansivos no han ocasionado daños capaces de comprometer la resistencia media estimada en la presa.
- La tinción de nitrato de bario ha revelado la presencia de diferentes formaciones de sulfatos, tanto en las muestras de paramento como las de galería. Esto puede estar asociado a que la tinción no discrimina la presencia de sulfatos originalmente presentes en las muestras o neoformados por efecto de la RSI. La proporción de zonas con potencial riesgo de RSI es considerablemente inferior a la observada en Graus, lo que indica que dicha reacción es menos potente en el caso de Tavascán.
- Por otra parte, la tinción asociada a la RAA indica una presencia extendida de la reacción en todas las muestras estudiadas, tanto en los testigos de paramento como en los testigos de galería. Este hecho combinado con los indicios de la menor importancia de la RSI en Tavascán, explican por qué en esta presa predominan los movimientos verticales (asociados principalmente a la RAA) frente a los horizontales (asociados principalmente a la RSI).
- La difracción de rayos X indicó presencia de minerales típicos de las pizarras (moscovita, albita, clinocloro y cuarzo) así como portlandita, yeso y calcita. En un caso concreto se detectaron también trazas de pirrotina. En el análisis por medio de MEB se confirmó la presencia de concentraciones de sulfuros de hierro, además de confirmar la existencia de dos tipos de reacciones expansivas: RSI y RAA. La incidencia de gel derivado de la RAA y especialmente de etringita posiblemente derivada de la RSI es considerablemente inferior en las muestras de Tavascán que en las de Graus, corroborando las conclusiones anteriores.

Las diferencias entre los perfiles de expansión fruto de la RSI de las dos presas podrían deberse a la heterogeneidad de la roca usada o a diferencias en las dosificaciones empleadas en cada presa. Estudios realizados en el Capítulo 4 sugieren que los áridos empleados tienen composición similar entre sí y con muestras extraídas de la cantera. Pesa a tener una altura similar y haberse empleado un hormigón con una composición análoga y áridos extraídos de la misma cantera, las presas presentan longitudes distintas. La exposición solar hace que haya una zona de



poros parcialmente saturados y puede ser responsable por mantener la humedad necesaria para el desarrollo de la RSI. Situación proporcionada a los bloques centrales de la presa de Graus (presa con mayor longitud), donde el efecto sombra del estribo es menor. Por ello, se atribuyen las diferencias de comportamiento de las presas a los otros factores presentados en el Capítulo 2 que influyen en la sulfática interna, como el oxígeno y la humedad.



## Capítulo 7 – Protocolo de actuación para RSI en presas de hormigón

### 7.1. INTRODUCCIÓN

Las inspecciones y campañas experimentales realizadas en las presas de Graus y Tavascán han aportado información relevante sobre su estado y la existencia de fenómenos expansivos. Asimismo, éstas han servido para establecer y validar un procedimiento de trabajo basado en años de experiencia del equipo de trabajo a cargo del seguimiento del estado de presas con problemas expansivos, particularmente reacción sulfática interna (RSI). El análisis crítico de las fortalezas y debilidades del planteamiento empleado ha servido para consolidar un procedimiento de trabajo que puede ser útil para ingenieros y técnicos a cargo de estas estructuras.

El objetivo de este capítulo es presentar un protocolo de actuación para presas de hormigón afectadas por reacción sulfática interna debido a áridos contaminados con sulfuros de hierro. La propuesta metodológica está basada en el trabajo de Pardo-Bosch (2014) e incluye diferentes etapas considerando los indicios observados de un posible desarrollo de reacciones expansivas, pasando de una visión más global a estudios más específicos conforme se presenta aquí. Según Pardo y Aguado (2017) la metodología de gestión de daño remedia la falta de atención que el tema ha recibido en la literatura por parte de la comunidad científico-técnica, centrada principalmente en estudios de laboratorio y modelos numéricos.

En primer lugar, se realizan los estudios previos que van a orientar la etapa *in situ* para posteriormente presentar las acciones a ejecutar en la visita técnica de la cantera, presa y su entorno (ítem 7.2.2). A continuación, se plantea la hipótesis de trabajo, para direccionar la campaña experimental y los estudios de laboratorio (ítem 7.3). Con los resultados obtenidos en las etapas anteriores, se diagnostica el origen de la problemática y se verifica la incidencia de las

expansiones en el comportamiento estructural de la presa. Para facilitar la comprensión de la propuesta metodológica se incluyen diagramas de flujo en el apartado 7.2, con las diferentes acciones de forma progresiva hasta los puntos específicos. Aunque cada una de las etapas y fases por sí solo no son suficientes para determinar los factores que afectan la presa, el análisis en conjunto permite diagnosticar la problemática.

## 7.2. MÉTODO

La Figura 7.1 muestra el diagrama de flujo con las etapas de los trabajos que conviene llevar a cabo. La detección del comportamiento anómalo de la presa da inicio a los estudios preliminares mediante el análisis de la documentación histórica y actual de la presa. Ese análisis sirve de base para entender la situación y fundamenta la propuesta preliminar de una hipótesis. Cabe señalar que, inicialmente, no conviene excluir ninguna potencial línea de investigación hasta que los estudios posteriores demuestren el origen de la problemática.

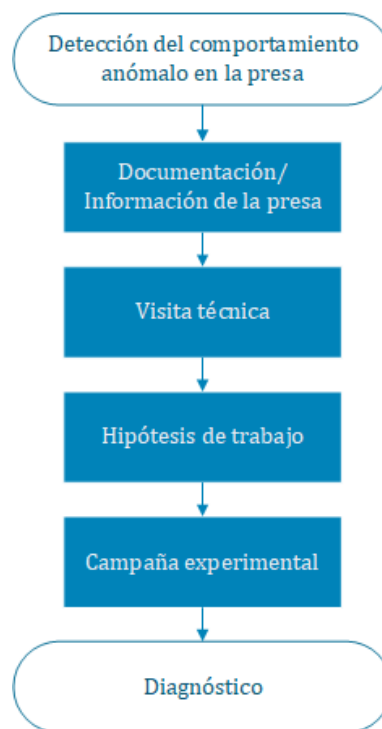


Figura 7.1 - Diagrama de flujo de las etapas de trabajo para presas de hormigón con sospecha de RSI.

A continuación, se realiza la visita técnica basada en las informaciones preliminares aportadas por los estudios anteriores de la documentación de la presa. Esta investigación *in situ* de la estructura y de su entorno proporciona importantes observaciones visuales que refuerzan o conducen a una revisión de la hipótesis preliminar de trabajo.

En la etapa siguiente, la campaña experimental se ejecuta tanto sobre los áridos utilizados en la construcción de la presa, como en los testigos de hormigón extraídos de la misma. Ésta permite la identificación del origen principal de los comportamientos anómalos encontrados, así como posibles causas secundarias que pueden actuar en conjunto en la presa.

### 7.2.1. Análisis de la documentación y de datos de auscultación

En el diagrama de la Figura 7.2 se presenta el flujo de análisis de la documentación existente y cómo ésta puede afectar las siguientes actividades. Se compila información sobre los fenómenos observados, los registros de informes y los diversos documentos que puedan contener las fases constructivas y de explotación. Además, se debe buscar la información obtenida en las visitas y estudios anteriores, planos descriptivos de la presa, datos recogidos por el sistema de auscultación, proyectos y descripción de obras de reparación u otras obras realizadas.

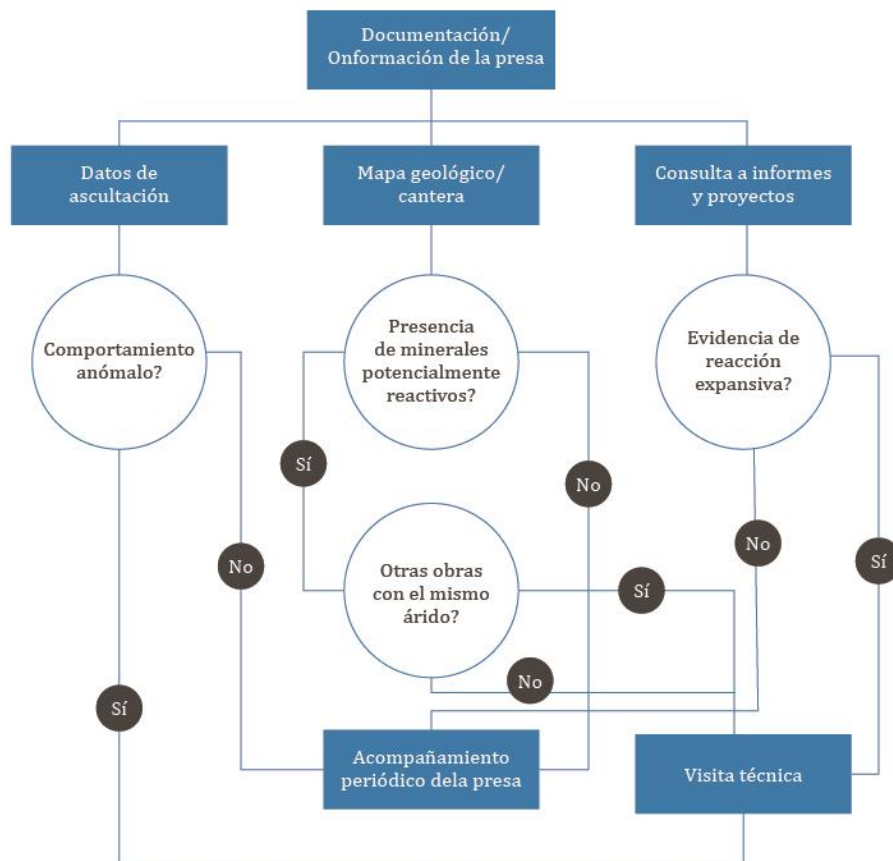


Figura 7.2 - Diagrama de flujo para el estudio de la documentación.

Inicialmente se lleva a cabo el análisis de los datos recogidos por el sistema de auscultación instalado en la presa. Estos se comparan con las tendencias esquemáticas de movimiento indicadas en la Figura 4.5 del Capítulo 4. El sentido del desplazamiento horizontal (hacia aguas arriba o aguas abajo), la relación entre movimientos verticales y horizontales y sus magnitudes son piezas clave para fundamentar la hipótesis preliminar.

Dado que es frecuente la utilización del árido procedente del machaqueo de la roca de la zona, conocer su potencial composición es fundamental para proponer la hipótesis y determinar la presencia de compuestos que puedan reaccionar causando la expansión del hormigón. Para ello, se deben consultar mapas geológicos e informes específicos con caracterizaciones de la geología de la zona o de la cantera desde donde se extrajeron los áridos. Por ejemplo, el estudio de los mapas geológicos ha permitido identificar que las presas de Graus y Tavascán, presentadas en los capítulos anteriores, están en una región donde predominan las pizarras metamórficas y diversos yacimientos de sulfuro de hierro. Se debe considerar que la ausencia de una formación geológica

potencialmente nociva no es una condición para descartar la existencia de reacciones expansivas en el hormigón.

A continuación se recogen datos como la fecha de aparición, aspecto y ubicación de fisuras, manchas superficiales, filtraciones excesivas, comportamiento de las juntas, movimientos no recuperables son de gran importancia. Estos aportan información sobre el comportamiento general de la presa a lo largo del tiempo y orientan la visita técnica a la estructura, así como la inspección en las obras cercanas y cantera.

### 7.2.2. Visita técnica

La etapa anterior aporta informaciones para proceder la visita técnica, que está dividida en 3 fases: inspección visual de la cantera (A), de la presa (C) y otras obras en el entorno con el mismo árido (J). Basado en el trabajo de Pardo Bosch (2014), en la Figura 7.3 se presenta el diagrama de flujo con las distintas etapas de la visita técnica, explicadas con más detalles a continuación.

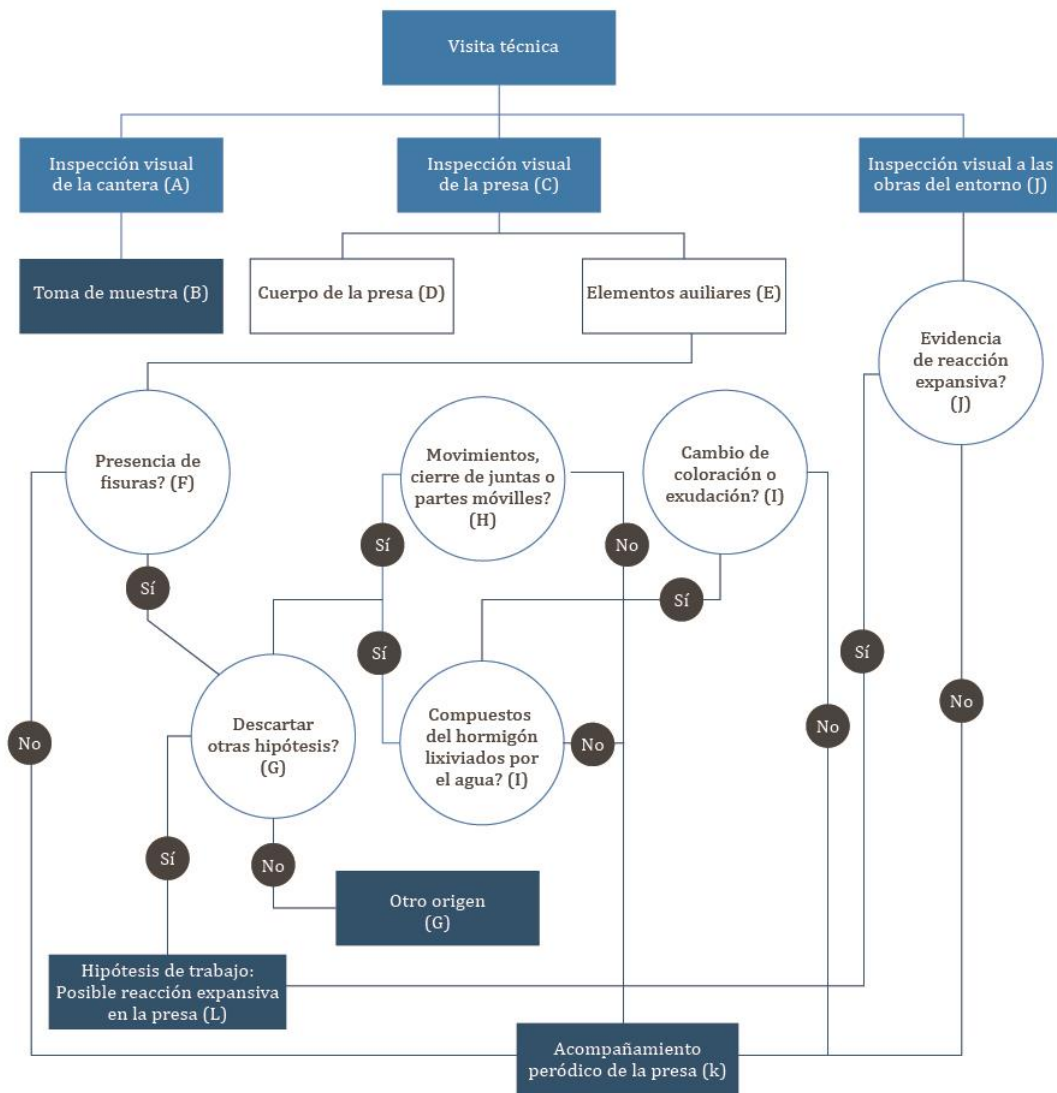


Figura 7.3 - Diagrama de flujo de la visita técnica.

Los trabajos de campo posibilitan investigar si la estructura tiene señales de desarrollo de las reacciones expansivas internas y fundamentan la hipótesis del origen de dicho comportamiento. Toda manifestación patológica encontrada en una estructura debe ser estudiada con detalle mediante la identificación de sus síntomas más comunes. Conjuntamente con la información visual, debidamente documentada con fotografías y apuntes, se debe efectuar la toma de muestras de material.

#### Inspección visual de la cantera (A)

En esta etapa se debe observar en la cantera la presencia de manchas superficiales o de productos desprendidos de la roca. Señales de alteración pueden indicar que el árido contenga minerales que, en determinadas condiciones de exposición, reaccionen con el hormigón. Según indicado en el diagrama de flujo de la Figura 7.3 se procede la recogida de muestra (B) para el análisis de su composición en laboratorio.

#### Inspección visual de la presa (C)

La inspección visual debe ser realizada tanto en el cuerpo de la presa (D) como en los elementos auxiliares (E), siendo necesario atención a los signos de reacciones expansivas internas más comúnmente encontrados. Éstos son: fisuración, movimientos de bloques y otros elementos, variación de la apertura de juntas y atasco de partes móviles de equipos, además de precipitación de productos de reacción. Los signos mencionados son descritos en la continuación del texto.

#### Presencia de fisuras (F)

En un primer momento se debe documentar el área afectada por las fisuras, su forma y tamaño, si pueden causar problema estructural y descartar otros motivos para su origen (G). Las fisuras con una orientación preferencial y bien marcadas, en general, aparecen en las galerías superiores y paramentos (Figuras 5.3 y 5.5 de la presa de Graus, Capítulo 5), debido al desarrollo de reacciones expansivas que pueden generar tensiones internas. Normalmente las presas no tienen restricciones verticales, pero sí horizontales debido a los estribos, cerca de los que se pueden generar fisuras como consecuencia de la interacción presa-terreno. La elevada superficie de exposición de los elementos auxiliares y sus niveles bajos de confinamiento favorecen las reacciones expansivas y facilita su apreciación. De este modo, en la visita técnica se debe prestar especial atención a estos elementos, generalmente producidos con el mismo hormigón de la presa (especialmente muretes en coronación, dientes de pie de presa, muros del aliviadero, construcciones auxiliares, etc.).

#### Movimientos, cierre de juntas o partes móviles (H)

La detección de los movimientos horizontales y verticales remanentes se realiza de forma más precisa mediante los datos de un sistema de auscultación. No obstante, en presas afectadas por problemas de expansión interna los desplazamientos muchas veces pueden identificarse a simple vista, como en la Figura 6.2 en la presa de Tavascán (Capítulo 6). La expansión del



hormigón en elementos con diferentes condiciones de confinamiento o en bloques con diferente geometría suele producir desplazamientos relativos. Los desplazamientos relativos entre los bloques se generan para liberar energía y así aliviar tensiones fruto de la expansión. En las presas de planta recta que presentan alto grado de desarrollo de las reacciones expansivas, puede que los desplazamientos tengan un efecto del tipo arco. Elementos auxiliares como barandillas o muros en coronación pueden ayudar en la identificación de los movimientos de los bloques (véase el ejemplo de la barandilla de la presa de Graus en la Figura 5.2 del Capítulo 5). Las juntas de dilatación permiten las variaciones volumétricas ocasionadas por los cambios climáticos y los movimientos relativos entre los bloques. Con el desarrollo de las reacciones expansivas, el hormigón tiene un incremento volumétrico que generalmente conduce al cierre de las juntas. Los incrementos volumétricos también pueden influir en determinados equipos instalados, ocasionando atascos de elementos móviles y cambios en la geometría de aperturas. La dificultad de apertura y cierre de las compuertas, el aumento de la vibración y del ruido en los generadores de energía, además del contacto de las partes móviles con el hormigón cercano son ejemplos comúnmente encontrados.

#### *Cambio de color o presencia de precipitado (I)*

En determinados casos, es posible observar en los elementos auxiliares y en el cuerpo de la presa la precipitación de productos de reacción acumulados en la superficie del hormigón. Los productos generados en las reacciones internas pueden estar depositados en los vacíos existentes o ser transportados por el agua, depositándose en las fisuras o manchando la superficie del hormigón. En presas afectadas por RSI es probable encontrar manchas marrones debidas la oxidación de los sulfuros de hierro presentes en el árido utilizado en la fabricación del hormigón como en la Figura 6.3 en la presa de Tavascán (Capítulo 6). Asimismo, el agua de filtración recogida por los drenes en galería puede presentar un color marrón oscuro por la presencia del hidróxido de hierro.

#### *Descartar causas alternativas (G)*

Las presas son susceptibles a los efectos de deterioros originados por problemas externos e internos, que podrían no estar relacionados con reacciones expansivas. Las manifestaciones patológicas encontradas pueden estar vinculadas tanto con fallas en el diseño y en la construcción como en el mantenimiento, ocasionando signos de deterioración en la presa. Las fisuras no ocurren solamente por las reacciones expansivas, sino que pueden originarse a partir de asentamiento diferencial de la cimentación, diseño inadecuado, problemas en la construcción, utilización de materiales no aptos, efectos térmicos y retracción. La fisuración también puede responder a una combinación de causas, dificultando su reconocimiento. Como consecuencias de los varios factores, la presa puede presentar desplazamientos, movimiento de piezas y/o de equipos además de fisuras de carácter estructural. Por lo tanto, durante la inspección de las fisuras, es fundamental identificar posibles causas alternativas.

### Inspección visual a las obras del entorno (J)

En las obras del entorno de la presa construidas con los mismos áridos, los indicios de reacciones expansivas pueden tardar menos en manifestarse debido la mayor superficie específica de las mismas. La falta de signos de reacciones expansivas internas en las obras cercanas no exime la presa, ya que las obras hidráulicas, en contacto constante con el agua, puedan estar más predisuestas a este tipo de fenómeno.

### Acompañamiento periódico de la presa (K)

El acompañamiento periódico de la presa es imprescindible por permitir una rápida actuación al ser detectados posibles signos de desarrollo de las reacciones expansivas u otras manifestaciones patológicas.

## **7.2.3. Hipótesis de trabajo (L)**

Las reacciones expansivas más comunes en las presas de hormigón son la álcali-árido y RSI. El estudio sobre los testigos extraídos de la presa permite identificar cuál de las dos tiene lugar o, incluso, si ambas están presentes. Para ello, la campaña de extracción con testigos debe ser representativa de diferentes partes de la presa (galería y paramento), proporcionando un análisis fiable del problema presentado. Las extracciones de los testigos deben llevarse a cabo tanto de zonas sanas como en las áreas con indicio de reacción.

La metodología general para la caracterización de los testigos incluye la extracción de los testigos, su transporte, su inspección visual, la documentación fotográfica y planificación de los ensayos. En la Figura 7.4 se presenta la metodología general de la caracterización de los testigos y a continuación se describen dichas etapas.

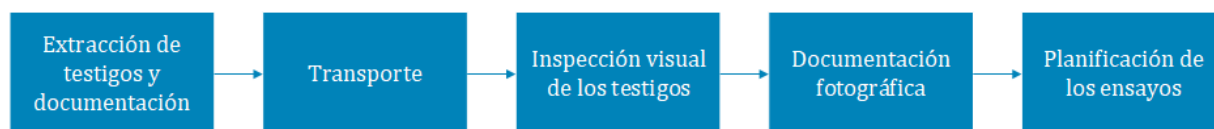


Figura 7.4 - Metodología general de caracterización de los testigos.

### Extracción de testigos

Durante la visita técnica se averiguan las áreas más dañadas por las reacciones expansivas y se deciden la cantidad de muestras (testigos) a extraer en cada bloque. Las cantidades pueden variar, dependiendo del nivel de precisión del estudio deseado y de la facilidad de acceso. Se recomienda la extracción de testigos tanto de la zona de paramento como de la zona de galería, puesto que las condiciones de contorno favorecen más la RAA (principalmente en galería) o la RSI (principalmente en paramento). Para definir el diámetro y la longitud de los testigos, se debe revisar los planos de construcción con el fin de averiguar posibles conflictos con drenes, cableado de instrumentaciones u otro tipo de instalaciones. La siguiente etapa consiste en ubicar y documentar el proceso de extracción.

### Inspección visual de los testigos

A continuación, se mide la dimensión y se identifican las muestras de cada tramo con una nomenclatura única marcada con rotulador permanente. Se recomienda la siguiente nomenclatura tipo: T1-1'. El primer término (T1) hace referencia al número del testigo extraído de la presa, es decir, testigo 1. El siguiente número hace referencia al tramo del testigo sacado tomando como origen la superficie. El símbolo ' hace referencia al número de la sección de pieza del respectivo tramo, siempre en orden ascendente y según la dirección de la perforación, siendo ' para la primera sección, '' para la segunda y así sucesivamente. En la Figura 7.5 se presenta el esquema de nomenclatura propuesto para un testigo.



Figura 7.5 - Esquema de nomenclatura para un testigo tipo.

### Documentación fotográfica e inspección visual

Luego se realiza un informe fotográfico general y un detallado de cada sección, además de la inspección visual. Se debe prestar atención a las condiciones de las muestras, su humedad y presencia de material suelto, precipitados, cambios de coloración, fisuras en la pasta y/o en los áridos, tipo y tamaño de los áridos. Después de haber realizado la documentación fotográfica, se procede la selección de las muestras para cada ensayo.

### Planificación de los ensayos

A continuación, se planifican los ensayos tanto en los áridos como en el hormigón y se definen los patrones de corte. La longitud entre cortes variará en función del tipo de ensayo y del diámetro del testigo. En la Tabla 7.1 se resumen los ensayos propuestos y el material en que se debe aplicar cada una de las técnicas, como se detalla en el ítem 7.3.

Tabla 7.1 - Ensayos propuestos y material aplicado.

Ensayo	Material
Inspección visual	Árido y hormigón
Análisis petrográfico	Árido
Ensayo acelerado	Árido
Fluorescencia de rayos X (FRX)	Árido
Difracción de rayos X (DRX)	Árido y hormigón
Tinciones selectivas	Hormigón
Microscopía óptica	Árido
Microscopía electrónica de barrido (MEB) con EDX	Árido y hormigón

### 7.3. CAMPAÑA EXPERIMENTAL

La campaña experimental se define en función de las etapas anteriores de los estudios previos de la documentación, las visitas técnicas de la cantera, presa y su entorno. En los áridos, sobre todo, se deben identificar los minerales presentes y el potencial reactivo remanente. En el hormigón se debe evaluar la formación de productos expansivos, materiales de oxidación y etringita secundaria. Teniendo en cuenta que son productos de la reacción entre el árido y la pasta de cemento, se considera observar inicialmente la interfase árido/pasta y a continuación, los poros y fisuras.

#### 7.3.1. Ensayos en los áridos

En los áridos se identifican los elementos potencialmente reactivos que pueden causar reacciones internas con generación de productos expansivos. Para la caracterización de los áridos se ejecutan los ensayos de análisis petrográfico, ensayo acelerado, fluorescencia de rayos X, difracción de rayos X, microscopía óptica y electrónica de barrido, tal y como se describe a continuación.

El análisis petrográfico permite determinar la estructura y la composición cuantitativa de los áridos utilizados en la fabricación del hormigón, utilizando la UNE-EN 932-3. Mediante este ensayo se determina las cantidades de minerales reactivos. El método de ensayo acelerado, conforme presentado en el Capítulo 3, considera la oxidación de los áridos contaminados por sulfuros de hierro. Se sumerge el árido en peróxido de hidrógeno sin agitación durante 6 horas y se seca en estufa a 40 °C durante 18 horas. Los ciclos se repiten a cada 24 horas, midiendo a diario el pH de la solución y conductividad eléctrica. La determinación del contenido de sulfatos en la disolución se estima mediante la técnica de cromatografía líquida de alta eficiencia en fechas específicas. El ensayo se realiza tanto en los áridos de la cantera como en los áridos retirados de los testigos de la presa para medir el potencial remanente de reacción.

También se realiza la caracterización de los óxidos fundamentales presentes mediante fluorescencia de rayos X y las fases cristalinas mediante la difracción de rayos X. La microscopía electrónica de barrido (MEB) con EDX complementan el análisis, permitiendo identificar fases presentes, su morfología y los elementos químicos. Se aconseja examinar muestras de áridos con fisuras o cambios de coloración.

### 7.3.2. Ensayos en testigos de hormigón

Aunque se pueden fabricar hormigones en laboratorio emulando la composición y los componentes empleados, la lenta velocidad de la cinética de las reacciones es una desventaja para la obtención de los resultados. Por ello, es preferible trabajar con muestras extraídas de la estructura. Las tinciones selectivas auxilian en la identificación de zona de interés con sospecha de fenómenos expansivos. Se trata de un método cualitativo que revela la presencia de elementos relacionados con las diferentes reacciones. Las tinciones utilizadas siguieron la metodología presentada por Chinchón-Payá (2013), tal y como se explica en el Capítulo 5. Para acelerar la identificación, se recomienda cortar longitudinalmente el testigo en 2 partes iguales, como se presenta en la Figura 7.6.



Figura 7.6 - Esquema de corte para los testigos sometidos a las tinciones selectivas.

La tinción relacionada con la RSI identifica zonas con elevada presencia de sulfatos. En primer lugar, se prepara una disolución de nitrato de bario y permanganato de potasio en proporción 2:1 con un contenido final de sólidos de 6 % (nitrato de bario: 40 g, permanganato de potasio: 20 g, 1 litro de agua destilada). Se sumerge la superficie del testigo en esa disolución durante 3 minutos y luego se seca la muestra. A continuación, se sumerge la superficie en ácido oxálico durante 3 minutos y se lava la muestra con agua destilada.

La reacción del nitrato de bario con los sulfatos en presencia del permanganato de potasio da lugar a la formación de un precipitado de color morado ( $\text{BaSO}_4$ ). El posterior contacto con el ácido oxálico sirve para eliminar restos de permanganato de potasio que no haya sido retenido en el precipitado. Por lo tanto, las zonas con presencia de sulfatos adquieren una tonalidad morada.

La tinción relacionada con la reacción álcali-árido revela zonas con alta concentración de potasio y calcio, los cuales se encuentran en el gel producido por la reacción. Se prepara una disolución saturada de cobaltonitrito sódico ( $50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) en la que se sumerge la superficie de la muestra durante 3 minutos. A continuación, se lava la superficie del material con agua destilada. La disolución de cobaltonitrito sódico es inestable ya que el ion nitrito se descompone y produce vapores nitrosos. Por este motivo, el reactivo se debe preparar y ser utilizado dentro de un período de 3 a 4 días. El cobaltonitrito sódico reacciona con el potasio dando lugar a una coloración amarilla. A continuación, se prepara una disolución saturada de Rodamina B ( $50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) en la que se sumerge la superficie de la muestra durante 3 minutos. Posteriormente, se lava el material con agua destilada. La disolución de rodamina B reacciona con el calcio dando lugar a una coloración rosada.

La distribución e incidencia de las zonas coloreadas por las tinciones aporta información relevante sobre la posible reacción. Por ello, se debe evaluar la frecuencia de aparición con respecto a la posición en la presa (paramento o galería) y con la profundidad medida desde superficie de extracción. El estudio de las zonas de interés se complementa con ensayos adicionales de DRX, FRX y MEB con EDX. El análisis mediante MEB con EDX debe centrarse

preferentemente en los poros y fisuras presentes en el hormigón que pueden presentar deposiciones de gel y etringita secundaria.

#### **7.4. DIAGNÓSTICO**

Conforme el estudio avanza, se debe ir constantemente reevaluando y, si necesario, reformulando la hipótesis de partida. El análisis del conjunto de resultados obtenidos debe conducir a la confirmación de la hipótesis final, la cual justifica los síntomas identificados. Tras realizar el diagnóstico definitivo, es buena práctica proponer recomendaciones y medidas para mitigar los efectos de la reacción o reducir su alcance. Asimismo, se recomienda el seguimiento periódico de la evolución del estado de la presa para identificar de forma precoz eventuales cambios de tendencia de comportamiento.





## **Capítulo 8 – Conclusiones y futuras líneas de investigación**

### **8.1. CONCLUSIONES GENERALES**

Como se ha podido observar, a pesar de la importancia y volumen de las obras destinadas a la generación de energía hidroeléctrica, no hay un consenso cuanto los límites de utilización del árido contaminado y no existen estudios actuales que apoyen estos valores. Los estudios sobre los materiales perjudiciales a la estructura del hormigón, las variables de contorno de las reacciones deletéreas, las medidas preventivas a los ataques, permiten avances no sólo en el medio técnico, sino también en los medios ambiental, social y económico. Además de preservar los recursos naturales y reducir los gastos de reparación, la conservación de las presas tiene gran importancia en la seguridad de las localidades ubicadas aguas abajo. A continuación se presenta la conclusión general de cada uno de ellos en respuesta a los objetivos generales definidos en el Capítulo 1.

En el primer tema se ha demostrado que la oxidación de los sulfuros de hierro ha sido significativamente favorecida con algunas de las variables de contorno propuestas, como la temperatura, tiempos de mojado y secado, formas de agitación y la disolución. De esta forma se considera que el medio a que están expuesta tiene influencia significativa en el proceso. El resultado del segundo objetivo deriva del conocimiento obtenido con el estudio de la oxidación de los sulfuros de hierro, con indicios de la contribución de la roca madre y del tamaño del árido en

el experimento. Se comprueba la influencia de las variables de contorno y la complejidad de la interacción del medio y el material estudiado.

Referente al tercer objetivo general, los ensayos de laboratorio utilizados tanto en testigos de hormigón como en la roca de la cantera han permitido confirmar conjuntamente la presencia de la RAA y RSI, responsables por los comportamientos anómalos de las presas de hormigón. Además, el estudio comparativo de las presas y la campaña experimental preliminar presentada en el Capítulo 4 (Evaluación conjunta de la RAA y RSI) indican que características similares en la composición del hormigón utilizado no permiten justificar diferentes grados de afectación de los fenómenos expansivos en las dos presas estudiadas.

En el cuarto objetivo, se ha propuesto una metodología de actuación para el estudio de presas afectadas por reacciones expansivas de origen interna. Dicha metodología se ha fundamentado en la experiencia de la problemática de casos reales de reacciones expansivas.

## 8.2. CONCLUSIONES ESPECÍFICAS

Se ha propuesto varios objetivos específicos en el Capítulo 1 para cada uno de los objetivos generales estudiados. En respuesta a estos objetivos específicos se muestran varios avances descritos de manera detallada en los demás capítulos que componen la presente tesis doctoral. Con el propósito de ofrecer una visión general del avance alcanzado, las principales conclusiones de cada tema específico a seguir.

### Oxidación de los sulfuros de hierro

- La temperatura de secado en estufa en el proceso de secado de las muestras afecta la liberación de sulfatos. La alta temperatura favorece descomposición del peróxido de hidrógeno utilizado, perjudicando la oxidación de los sulfuros de hierro. Para acelerar el proceso de oxidación se recomienda el secado a 40 °C.
- La variación de los tiempos de mojado y secado empleados en ese estudio parece no afectar la liberación de sulfatos, o sea el tiempo de contacto con el medio acuoso no ha favorecido la liberación de sulfatos. Una vez iniciada la reacción de oxidación, el proceso era mantenido con menor tiempo de contacto con la humedad.
- Las disoluciones testadas tienen influencia en la oxidación de los sulfuros de hierro, siendo facilitado el proceso de liberación de sulfatos en medios ácidos, en presencia de oxígeno. Se recomienda el uso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para acelerar la reacción debido a los mayores contenidos de sulfatos liberados se encuentran para la disolución con peróxido de hidrógeno.
- La presencia de NaOH y Ca(OH)<sub>2</sub> para simular el pH alcalino del poro del hormigón durante la etapa de mojado no han presentado valores significativos de sulfatos en la disolución. Por lo tanto, no se recomienda utilizar NaOH y Ca(OH)<sub>2</sub> para ensayos de oxidación de los sulfuros de hierro.

---

### Ensayo acelerado

- Los resultados indican que las rocas encajantes tienen influencia en la oxidación de los sulfuros de hierro, la baja porosidad de la roca limita el acceso del agua y oxígeno que no llega a oxidar todo el sulfuro de hierro situado en el interior del árido.
- Para los áridos gruesos, el máximo porcentaje oxidado en las pizarras con pirrotina y los gabros con piritita ha sido aproximadamente igual a 20 % del total de sulfuros de hierro presentes.
- Para las arenas se produce un incremento en la cantidad de sulfato liberado, indicando una más grande y rápida oxidación de los sulfuros de hierro en comparación a los áridos gruesos ensayados.
- El tamaño de los áridos es fundamental para el caso de rocas poco porosas como las estudiadas. Los ensayos han presentado valores de oxidación de 100 % de los sulfuros presentes en la arena con el tamaño máximo de partícula de 5 mm. En cambio, los áridos gruesos (áridos con tamaño de 31 mm) presentan una oxidación preferencialmente de los sulfuros de hierro ubicados en la zona superficial.
- Las técnicas utilizadas para caracterizar la reactividad de los áridos indican que la observación de la conductividad eléctrica es apropiada para caracterizar la reactividad del sulfuro de hierro. Las muestras presentaron alta correlación entre la conductividad eléctrica y la liberación de sulfato, con valor de  $R^2$  de 0,9645.

### Reacciones expansivas en obras reales

- Las presas de Graus y Tavascán presentan síntomas de fenómenos expansivos, en especial se observan fisuras distribuidas sin una orientación preferencial (tipo mapeada) ubicada en distintas zonas y elementos auxiliares de las presas.
- Las dos presas presentan movimientos verticales y horizontales no recuperables en el tiempo registrado por los sistemas de auscultación. Con todo, las magnitudes alcanzadas en los desplazamientos observados en Graus son significativamente mayores que los encontrados en Tavascán.
- Los resultados de los estudios específicos realizados en las dos presas confirman que las mismas han sido afectada por la RSI y la RAA. La inspección visual de los testigos indica significativamente mayor incidencia de daños en los testigos de presa de Graus, especialmente en los testigos de paramento en comparación con los de galería.
- El estudio de las dos presas sugiere que otros factores influyen en la evolución de las reacciones expansivas. Los desplazamientos observados presentan comportamientos distintos principalmente para la RSI, comprobando que el uso de áridos de la misma cantera y características similares de hormigón no son suficientes para mantener un patrón de desarrollo de los fenómenos expansivos.

- Las diferencias físicas y mecánicas presentadas por el hormigón de las dos presas no son estadísticamente significativo. Esto indica que, a pesar de las manifestaciones patológicas, los hormigones se encuentran en buenas condiciones, sin comprometer las características iniciales de las presas.
- La tinción de nitrato de bario ha revelado la presencia de diferentes formaciones de sulfatos. En la presa de Tavascán la proporción de zonas con potencial riesgo de RSI es considerablemente inferior en comparación con Graus. Lo que corrobora con los movimientos horizontales observados e indica que la reacción es menos intensa en Tavascán.
- La tinción asociada a la RAA, en Graus, sugiere una mayor presencia de gel en los testigos de galería que en los de paramento. La mayor disponibilidad de agua en la región de galerías parece ser el factor que ha favorecido el desarrollo más pronunciado de la RAA en esos testigos. Por otra parte, en Tavascán, la tinción indica una presencia extendida de la reacción tanto en paramento como en galería. Este hecho combinado con los indicios de la menor importancia de la RSI en Tavascán, explican por qué en esta presa predominan los movimientos verticales (asociados principalmente a la RAA).
- El análisis mediante MEB con EDX ha aportado evidencia sobre la evolución conjunta de la reacción álcali-árido y la sulfática interna en el tiempo en ambas las presas. Las 2 reacciones actúan conjuntamente en las estructuras y hay indicios de la diferencia de velocidad de ellas, siendo observado la superposición de los productos de reacción.

#### Metodología de estudio de los fenómenos expansivos

- Por medio del estudio de las dos presas se ha comprobado la importancia del análisis de la documentación tanto de cantera como los informes y datos de la presa, así como de las visitas técnicas. Estas herramientas ayudan a comprender los comportamientos presentados y permiten formular una hipótesis de trabajo.
- Es importante analizar los mapas geológicos e informes específicos con caracterizaciones de la geología de la región, pues fornecen datos de la potencial composición del material utilizado como árido. Esto es fundamental para determinar la presencia de compuestos que puedan reaccionar causando la expansión del hormigón.
- Los ensayos de laboratorio propuestos tanto en testigos de hormigón como en la roca de la cantera permiten un diagnóstico de las principales causas de los comportamientos anómalos. Los ensayos propuestos para el árido son: inspección visual, análisis petrográfico, ensayo acelerado, fluorescencia de rayos X, difracción de rayos X, microscopía óptica y electrónica de barrido. Para el hormigón se recomienda: inspección visual, difracción de rayos X, tinciones selectivas y microscopía electrónica de barrido.

---

### 8.3. FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN

A pesar de las contribuciones informadas en la sección anterior, se requieren investigaciones adicionales sobre los temas tratados en esta tesis doctoral. Por esa razón, a continuación se proponen varias sugerencias para futuras investigaciones y programas experimentales.

- Profundizar el conocimiento, en el nivel árido, de las cinéticas oxidación y los principales factores que influyen en las mismas (oxígeno, humedad, niveles de confinamiento, etc.). Ello aportaría datos de entrada para la propuesta de una normativa de ensayo acelerado.
- Continuar los estudios de la oxidación de los sulfuros de hierro con otros tipos de rocas, con porosidades significativamente distintas, considerando que hay la influencia de la roca madre en el confinamiento de los contaminantes.
- Ampliar la evaluación de las variables en la oxidación de otros sulfuros como por ejemplo la marcasita.
- Refinar las metodologías del ensayo acelerado en los áridos buscando definir límites de aceptación de los mismos en función de su potencial reactivo.
- Definir criterios para la clasificación de áridos con potencial reactivo a sulfática interna.
- Evaluar los efectos de la temperatura y humedad relativa del ambiente en los áridos contaminados con sulfuros de hierro.
- Desarrollar una propuesta de tratamiento a los áridos para la pasivación de los mismos con potencial reactivo a sulfática interna antes de la fabricación del hormigón o mortero.
- Buscar materiales alternativos para la fabricación de hormigones o morteros que mitiguen el efecto de la oxidación de los sulfuros de hierro.
- Profundizar el estudio del hormigón de las presas de Graus y Tavascán cuanto a los otros factores presentados en el estado del conocimiento que influyen en la sulfática interna, como el oxígeno y la humedad.
- Verificar la influencia de la exposición solar en el paramento de aguas abajo y el desarrollo de la reacción sulfática interna.



---

## Bibliografía

### REFERENCIAS

AENOR UNE 83316. Ensayos de hormigón. Determinación del módulo de elasticidad en compresión. 1996.

AENOR UNE 83966. Durabilidad del hormigón. Método de ensayo. Acondicionamiento de probetas de hormigón para los ensayos de permeabilidad a gases y capilaridad. 2008.

AENOR UNE 83980. Durabilidad del hormigón. Método de ensayo. Determinación de la absorción de agua, la densidad y la porosidad accesible al agua del hormigón. 2014.

AENOR UNE 83981. Durabilidad del hormigón. Método de ensayo. Determinación de la permeabilidad al oxígeno del hormigón endurecido. 2008.

AENOR UNE-EN 933-1. Ensayo para determinar las propiedades geométricas de los áridos. Parte 1: Determinación de la granulometría de las partículas. Método del tamizado. 2012.

AENOR UNE-EN 12390-3. Ensayos de hormigón endurecido. Parte 3: Determinación de la resistencia a compresión de las probetas. 2011.

AGENCIA INTERNACIONAL DE ENERGÍA. Disponible en: <https://www.iea.org/statistics/electricity/>

ANDRIOLLO, R. Expansion effects of pyrite in the rock matriz of the Rio Descuberto Dam. Workshop: Chemical expansion of concrete in dams and hydro-electric projects, 2007.

ARAÚJO, G. S. La reacción sulfática de origen interno en presas de hormigón. Propuesta metodológica de análisis. Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Catalunya. Barcelona, España, 2008.



ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) - NBR 7211: Agregados para concreto - Especificação. Rio de Janeiro, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) - NBR 13583: Cimento Portland - Determinação da variação dimensional de barras de argamassa de cimento Portland expostas à solução de sulfato de Sódio. Rio de Janeiro, 2014.

AYORA, C.; CHICHÓN, J. S.; AGUADO, A.; GUIRADO, F. Weathering of iron sulfides and concrete alteration: thermodynamic model and observation in dams from Central Pyrenees, Spain. *Cement and Concrete Research*, v 28, p. 1223-1235, 1998.

BAZANT, Z. P.; WITTMAN, F. H. Creep and shrinkage in concrete structures. New York: John Wiley and Ltd. 1982.

BELZILE, N.; CHEN, Y. W.; CAI, M. F.; LI, Y. A review on pyrrhotite oxidation. *Journal of Geochemical Exploration*, v. 84, n. 2, p. 65-76, 2004.

BENTUR, A.; DIAMOND, S.; BERKE, N. S. Steel corrosion in concrete. 3. ed. Taylor & Francis. 1997.

BÉRUBÉ, MA.; DUCHESNE, J.; DORION, J. F.; RIVEST, M. Laboratory assessment of alkali contribution by aggregates to concrete and application to concrete structures affected by alkali-silica reactivity. *Cement and Concrete Research*, v. 32, n. 8, p. 1215-1227, 2002.

BÉRUBÉ, MA.; DORION, J. F.; DUCHESNE, J.; FOURNIER, B.; VÉZINA, D. Laboratory and field investigations of the influence of sodium chloride on alkali-silica reactivity. *Cement and Concrete Research*, v. 33, n. 1, p. 77-84, 2003.

BEYENE, M.; SNYDER, A.; LEE, R. J.; BLASZKIEWICZ, M. Alkali Silica Reaction (ASR) as a root cause of distress in a concrete made from Alkali Carbonate Reaction (ACR) potentially susceptible aggregates. *Cement and Concrete Research*, v. 51, p. 85-95, 2013.

BOOTH, J.; HONG, Q.; COMPTON, R. G.; PROUT, K.; PAYNE, R. M. Gypsum overgrowths passivate calcite to acid attack. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 192, n. 1, p. 207-214, 1997.

BRUNETAUD, X.; DIVET, L.; DAMIDOT, D. Impact of unrestrained Delayed Ettringite Formation-induced expansion on concrete mechanical properties. *Cement and Concrete Research*, v. 38, n. 11, p. 1343-1348, 2008.

CALDEIRA, C. L. Investigation of pyrite oxidation in alkaline solutions by thermodynamic modeling and analyses by X-ray diffraction, infrared and Raman spectroscopy. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, Brasil, 2005.

CAMPOS, A. M. Análisis numérico de presas de hormigón bajo acciones expansivas. Tesis doctoral. Universitat Politècnica de Catalunya. Barcelona, España, 2012.

CAMPOS, A.; LÓPEZ, C. M.; BLANCO, A.; AGUADO, A. Effects of an internal sulfate attack and an alkali-aggregate reaction in a concrete dam. *Construction and Building Materials*, v. 166, p. 668-683, 2018.

- CAPRARO, A. P. B.; BRAGA, V.; DE MEDEIROS, M. H. F.; HOPPE FILHO, J.; BRAGANÇA, M. O. G. P.; PORTELLA, K. F.; OLIVEIRA, I. C. Internal attack by sulphates in cement pastes and mortars dosed with different levels of pyrite. *Journal of Building Pathology and Rehabilitation*, v. 2, n. 1, 2017.
- CÁRDENES, V.; RUBIO-ORDÓÑEZ, A.; WICHERT, J.; CNUDDÉ, J. P.; CNUDDÉ, V. Petrography of roofing slates. *Earth-Science Reviews*, v. 138, p. 435-453, 2014.
- CASANOVA, I.; AGULLÓ, L.; AGUADO, A. Aggregate expansivity due to sulfide oxidation – I. Reaction system and rate model. *Cement and Concrete Research*, v. 26, p. 993-998, 1996.
- CASANOVA, I.; AGUADO, A.; AGULLÓ, L. Aggregate expansivity due to sulfide oxidation - II. Physico-chemical modeling of sulfate attack. *Cement and Concrete Research*, v. 27, n. 11, p. 1627–1632, 1997.
- CENTURIONE, S. L.; KIHARA, Y.; BATTAGIN, A. F. Durabilidade de concreto submetido a ataques de íons sulfato. *Anais do 47º Congresso Brasileiro de Cerâmica*. João Pessoa, Brasil, 2003.
- CHANDRA, A. P.; GERSON, A. R. The mechanisms of pyrite oxidation and leaching: A fundamental perspective. *Surface Science Reports*, v. 65, n. 9, p. 293-315, 2010.
- CHATTERJI, S. The role of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  in the breakdown of Portland cement concrete due to alkali-silica reaction. *Cement and Concrete Research*, v. 9, n. 2, p. 185-188, 1979.
- CHINCHÓN, J. S.; LOPEZ-SOLER, A.; QUEROL, X.; VAQUER, R. Determination of pyrrhotite ( $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ ) occurring in aggregates by X ray fluorescence. *Cement and Concrete Research*, v. 20, n. 3, p. 394-397, 1990.
- CHINCHÓN, J. S.; AYORA, C.; AGUADO, A.; GUIRADO, F. Influence of weathering of iron sulfides contained in aggregates on concrete durability. *Cement and Concrete Research*, v. 25, p. 1264-1272, 1995.
- CHINCHÓN-PAYÁ, S.; OLIVEIRA, I.; CHINCHÓN, J. S. The Sulfate Attack in Concrete by Degradation of Iron Sulfides and the Effect of the Host Rock. *Proceedings of the International Conference on Durability of Building Materials and Components*, p. 1-7, 2011.
- CHINCHÓN-PAYÁ, S.; AGUADO, A.; CHINCHÓN, J. S. A comparative investigation of the degradation of pyrite and pyrrhotite under simulated laboratory conditions. *Engineering Geology*, v. 127, p. 75-80, 2012.
- CHINCHÓN-PAYÁ, S. Áridos reactivos en hormigones de presa. Reacción sulfática con formación de thaumasita. Tesis Doctoral. Universidad de Alicante. Alicante, España, 2013.
- COLLEPARDI, M. A. State-of-the-art review on delayed ettringite attack on concrete. *Cement and Concrete Composites*, v. 25, n. 4-5 SPEC, p. 401-407, 2003.
- CORRÊA, N. L. A.; SOARES, A. M.; CORRÊA, S. F.; VIANA, M.; CORRÊA, M. F. Recuperação da Barragem do Rio Descoberto. *Revista PINI WEB*, 2003.
- COUTINHO, J.S. Ataque por Sulfatos. Faculdade de Engenharia do Porto (FEUP). Portugal, 2001.

COUTO, T. A. Reação Álcali-Agregado: Estudo do Fenômeno em Rochas Silicosas. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Goiás. Escola de Engenharia de Goiás. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Goiânia, 2008.

COX, K.; BELL, J.; PANKHURST, R. The interpretation of igneous rocks. George Allen y Unwin, London. 1979.

CRAMMOND, N. J. The thaumasite form of sulfate attack in the UK. Cement and Concrete Composites, v. 25, n. 8, p. 809-818, 2003.

CZEREWKO, M. A.; CRIPPS, J. C.; DUFFELL, C. G.; REID, J. M. The distribution and evaluation of sulfur species in geological materials and manmade fills. Cement and Concrete Composites, v. 25, n. 8, p. 1025-1034, 2003.

DE CEUKELAIRE, L. Concrete surface deterioration due to the expansion by the formation of jarosite. Cement and Concrete Research, v. 21, n. 4, p. 563-574, 1991.

DIAMOND, S. A review of alkali-silica reaction and expansion mechanisms – 1: alkalis in cements and in concrete pore solutions. Cement and Concrete Research, v. 5, p. 329-345, 1975.

DIAMOND, S. Alkali Silica Reactions-Some Paradoxes. Cement and Concrete Composites, v. 19, p. 391-401, 1997.

DRON, R.; BRIVOT, F. Thermodynamic and kinetic approach to the alkali-silica reaction. Part 2: Experiment. Cement and Concrete Research, v. 23, n. 1, p. 93-103, 1993.

DUARTE, M. G. Ensaios laboratoriais para avaliação de drenagem ácida na barragem da UHE Irapé. Dissertação. Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto, Brasil, 2011.

DUCHESNE, J.; FOURNIER, B. Deterioration of Concrete by the Oxidation of Sulphide Minerals in the Aggregate. Journal of Civil Engineering and Architecture, v. 7, n. 69, p. 922-931, 2013.

DUNN, J. G. The oxidation of sulphide minerals. Thermochemica Acta, v. 300, n. 1-2, p. 127-139, 1997.

EHE - 08, Instrucción del Hormigón Estructural. Real Decreto 1247/2008, de 18 de julio, 2008.

FERRARIS, C. F.; GARBOCZI, E. J.; DAVIS, F. L.; CLIFTON, J. R. The effect of stress relaxation, self-desiccation, and water absorption on the alkali-silica reaction in low water/cement ratio mortars. Cement and Concrete Research, v. 27, n. 10, p. 1553-1560, 1997.

GLASSER, L. S. D.; KATAOKA, N. Some observations on the rapid chemical test for potentially reactive aggregate. Cement and Concrete Research, v. 11, n. 2, p. 191-196, 1981.

GOMIDES, M. J.; HASPARYK, N. P.; ANDRADE, M. A. S.; BITTENCOURT, R. M. Investigação de agregados contendo sulfetos para utilização em estruturas de concreto. XXVI Seminários nacional de grandes barragens. Goiânia, Brasil, 2005.

GOMIDES, M. J.; HASPARYK, N. P.; ANDRADE, M. A. S.; BITTENCOURT, R. M. Investigação da expansão em laboratório de concretos contendo agregados com sulfetos. IV Citenel – Congresso de Inovação Tecnológica em Energia Elétrica. Florianópolis, Brasil, 2007.

- GOMIDES, M. D. J. Investigação de agregados contendo sulfetos e seus efeitos sobre a durabilidade do concreto. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, Brasil, 2009.
- GOTO, H.; DA SILVA BRAGA, V.; CAPRARO, A. P. B.; MEDEIROS, M. H. F. de; BRAGANÇA, M. O. G. P.; PORTELLA, K. F.; OLIVEIRA, I. C. Physicochemical evaluation of oxidation of diabase aggregates with sulfide minerals: influence of particle size, pH of the medium and pyrite concentration. *Journal of Building Pathology and Rehabilitation*, v. 1, n. 1, p. 8, 2016.
- GRATTAN-BELLEW, P. E.; CHAN, G. Comparison of the morphology of alkali-silica gel formed in limestones in concrete affected by the so-called alkali-carbonate reaction (ACR) and alkali-silica reaction (ASR). *Cement and Concrete Research*, v. 47, p. 51-54, 2013.
- HAGERMAN, T. Chemical Reactions Involving Aggregate: Discussion. *Chemistry of Cement: Proceedings of the Fourth International Symposium*. Washington, v. II. p 783- 784, 1960.
- HASPARYK, N. P. Investigação dos Mecanismos da Reação Álcali- Agregado – Efeito da Cinza de Casca de Arroz e da Sílica Ativa. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Goiás. Goiás, Brasil, 1999.
- HASPARYK, N. P.; MUNIZ, F. C.; ARMELIN, J. L.; NASCIMENTO, J. F. F.; SANTOS, M. C.; BITTENCOURT, R. M.; ANDRADE, W. P.; CARASEK, H.; CASCUDO, O.; MINICUCCI, L. A. Contribuição ao estudo da influência de sulfetos presentes no agregado nas propriedades e durabilidade do concreto. 44º Congresso Brasileiro do Concreto. Belo Horizonte, Brasil, 2002.
- HASPARYK, N. P. Investigação de concretos afetados pela reação álcali-agregado e caracterização avançada do gel exsudado. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, Brasil, 2005.
- HOBBS, D. W. *Alkali-silica reaction in concrete*. London. England. Thomas Telford ltda. 1988.
- HOBBS, D. W.; TAYLOR, M. G. Nature of the thaumasite sulfate attack mechanism in field concrete. *Cement and Concrete Research*, v. 30, n. 4, p. 529-533, 2000.
- HOU, X.; STRUBLE, L. J.; KIRKPATRICK, R. J. Formation of ASR gel and the roles of C-S-H and portlandite. *Cement and Concrete Research*, v. 34, n. 9, p. 1683-1696, 2004.
- HUTCHEON, I. The potential role of pyrite oxidation in corrosion and reservoir souring. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, v. 37, n. 1, p. 27-31, 1998.
- IKUMI, T. New insights on the fundamentals and modeling of the external sulfate attack in concrete structures. Tesis Doctoral. Universitat Politècnica de Catalunya. Barcelona, España, 2017.
- IKUMI, T.; SEGURA, I.; CAVALARO, S. H. P. Effects of biaxial confinement in mortars exposed to external sulfate attack. *Cement and Concrete Composites*, v. 95, p. 111-127, 2019.
- IRASSAR, E. F.; BONAVETTI, V. L.; MENÉNDEZ, G. Cementos con material calcáreo: Formación de thaumasita por ataque de sulfatos. *Revista de la Construcción*, v. 9, n. 1, p. 63-73, 2010.

- JANZEN, M. P.; NICHOLSON, R. V.; SCHARER, J. M. Pyrrhotite reaction kinetics: Reaction rates for oxidation by oxygen, ferric iron, and for nonoxidative dissolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 64, n. 9, p. 1511-1522, 2000.
- JONES, A. E. K.; CLARK, L. A. The effects of ASR on the proprieties of concrete and implications for assessment. *Engineering Structures*, v. 20, n. 9, p. 785-791, 1998.
- KATAYAMA, T; JENSEN, V; ROGERS, C. A. The enigma of the 'so-called' alkali-carbonate reaction. *Proceedings of the Institution of Civil Engineers-Construction Materials*, v. 169, n. 4, p. 223-232, 2016.
- KFFURI, M. V. A recuperação da barragem do Rio Descoberto. Recuperar. Maio/Junho, 2003. Disponível em: <http://www.rogertec.com.br/artigos/barragemriodescoberto.pdf>.
- KIM, T.; OLEK, J. Chemical sequence and kinetics of alkali-silica reaction part I. Experiments. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 97, n. 7, p. 2195-2203, 2014a.
- KIM, T.; OLEK, J. Chemical sequence and kinetics of alkali-silica reaction part II. A thermodynamic model. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 97, n. 7, p. 2204-2212, 2014b.
- KIM, T.; OLEK, J.; JEONG, H. G. Alkali-silica reaction: Kinetics of chemistry of pore solution and calcium hydroxide content in cementitious system. *Cement and Concrete Research*, v. 71, p. 36-45, 2015.
- KNIPE, S. W.; MYCROFT, J. R.; PRATT, A. R.; NESBITT, H. W.; BANCROFF, G. M. X-ray photoelectron spectroscopic study of water adsorption on iron sulphide minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 59, n. 6, p. 1079-1090, 1995.
- KUMAR, A. Water flow and transport of chloride in unsaturated concrete. Master. University of Saskatchewan. Saskatoon, Canadá, 2010.
- LARIVE, C. Apports combinés de l'expérimentation et de la modélisation à la compréhension de l'alkali-réaction et de ses effets mécaniques. Thèse de Doctorat. École Nationale des Ponts et Chaussées. Paris, France, 1997.
- LARRAÑAGA, M. E. Experimental study on microstructure and structural behaviour of recycled aggregate concrete. Tesis Doctoral. Universitat Politècnica de Catalunya. Barcelona, España, 2004.
- LESLIE, J. R.; CHEESMAN, W. J. An ultrasonic method of studying deterioration and cracking in concrete structures. *Journal of the American Concrete Institute*, v.21, p. 17-36, 1949.
- LIMA, A. L. C. Influência da Presença de sulfetos na implantação da UHE Irapé - Vale do Jequitinhonha. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto, Brasil, 2009.
- LOPES, L. E. Modelagem mecânica e numérica da reação-álcali agregado com aplicação a barragens de concreto. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, Brasil, 2004.
- LUGG, A.; PROBERT, D. 'Mundic'-type problems: A building material catastrophe. *Construction and Building Materials*, v. 10, n. 6, p. 467-474, 1996.

MALLA, S.; WIELAND, M. Analysis of an arch-gravity dam with a horizontal crack. *Computers and Structures*, v. 72, n. 1, p. 267-278, 1999.

MARAGHECHI, H. Development and assessment of alkali activated recycled glass-based concretes for civil infrastructure. Ph.D. Dissertation. The Pennsylvania State University, 2014.

MCKIBBEN, M. A.; BARNES, H. L. Oxidation of pyrite in low temperature acidic solutions: Rate laws and surface textures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 50, n. 7, p. 1509-1520, 1986.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. *Concrete Microstructure, properties, and materials*. 3. ed. New York: McGraw-Hill, 2006.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. *Concreto - estrutura, propriedades e materiais*. São Paulo: Ed. Pini, 2008.

MINISTERIO PARA LA TRANSICIÓN ECOLÓGICA – Inventario de presas y embalses. Disponible en: <https://sig.mapama.gob.es/snczi/visor.html?herramienta=Presas>

MIZUMOTO, C. *Investigação da Reação Álcali-Agregado (RAA) em Testemunhos de Concreto e Agregados Constituintes*. Dissertação. Universidade Estadual Paulista. São Paulo, Brasil, 2009.

MULTON, S.; TOUTLEMONDE, F. Effect of applied stresses on alkali-silica reaction-induced expansions. *Cement and Concrete Research*, v. 36, n. 5, p. 912-920, 2006.

NICHOLSON, R. V. Iron sulfide oxidation mechanisms: laboratory studies: En: *The enviromental geochemistry of sulfide mine wastes*. Min. Assoc. Canada Short Course Handbook, v. 22, p. 163-183, 1994.

OLIVEIRA, I. *Reacción sulfáticas interna en presas de hormigón: cinética Del comportamiento*. Tesis Doctoral. Universitat Politècnica de Catalunya. Barcelona, España, 2011.

OLIVEIRA, I.; CAVALARO, S. H. P.; AGUADO, A. Evolution of pyrrhotite oxidation in aggregates for concrete. *Materiales de Construcción*, v. 64, n. 316, p. e038, 2014.

PAN, J.; FENG, Y. T.; WANG, J. T.; SUN, Q. C.; ZHANG, C. H.; OWEN, D. R.J. Modeling of alkali-silica reaction in concrete: a review. *Frontiers of Structural and Civil Engineering*, v. 6, n. 1, p. 1-18, 2012.

PAPADAKIS, V. G.; VAYENAS, C. G.; FARDIS, M. N. Physical and chemical characteristics affecting the durability of concrete. *ACI Materials Journal*, v. 88, n. 2, p. 186-196, 1991.

PEREIRA, E.; BRAGANÇA, M. O. G. P.; OLIVEIRA, I. C.; GODKE, B.; PORTELLA, K.F. *Ataque interno por sulfatos em estruturas de concreto contaminadas por pirita: Uma revisão da literatura*. 1º Congresso Brasileiro de Patologias das Construções. Foz do Iguaçu, Brsail, 2014.

PEREIRA, E. *Investigação e monitoramento do ataque por sulfatos de origem interna em concretos nas primeiras idades*. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, Brasil, 2015.

PEREIRA, E.; BRAGANÇA, M. O. G. P.; OLIVEIRA, I. C.; PORTELLA, K.F.; OCHILISKI, L. M.; GODKE, B. *Efeito do teor de substituição de areia por pirita nos resultados de ensaio acelerado de ataque por sulfatos conforme ABNT NBR 13583:2014*. Congresso internacional em reabilitação de construções. Lisboa, Portugal, 2015.

- POOLE, A. B. Introduction to alkali-aggregate reaction in concrete. SWAMY, R. N. (Ed.). The alkali-silica reaction in concrete. Glasgow: Blackie and Son, p. 16-44, 1992.
- POYET, S.; SELLIER, A.; CAPRA, B.; T HÈVENIN-FORAY, G.; TORRENTI, J.; TOURNIER-COIGNON, H.; BOURDAROT, E. Influence of Water on Alkali-Silica Reaction: Experimental Study and Numerical Simulations. *Journal of Materials in civil Engineering*, v. 18, n. 4, p. 588-596, 2006.
- PREZZI, M.; MONTEIRO, P. J. M.; SPOSITO, G. The alkali-silica reaction, Part I: use of the double-layer theory to explain the behavior of reaction-product gels. *ACI Materials Journal*. v. 94, n. 1, p. 10-17, 1997.
- PYE, K.; MILLER, J. A. Chemical and biochemical weathering of pyritic mudrocks in a shale embankment. *Quarterly Journal of Engineering Geology*, v. 23, p. 365-381, 1990.
- RAJABIPOUR, F.; GIANNINI, E.; DUNANT, C.; IDEKER, J. H.; THOMAS, M. D. A. Alkali-silica reaction: Current understanding of the reaction mechanisms and the knowledge gaps. *Cement and Concrete Research*, v. 76, p. 130-146, 2015.
- RAMOS, V. I. M. Characterization of the potential reactivity to alkalis of Portuguese aggregates for concrete. PhD thesis. Faculdade de Ciências da Universidade do Porto. Porto, Portugal, 2013.
- RILEM AAR-7.3, International specification to minimize damage from alkali-reactions in concrete — Part 3: Concrete dams and other hydro structures. P.J. Nixon, I. Sims (Eds.), RILEM Recommendations for the Prevention of Damage by Alkali-Aggregate Reactions in New Concrete Structures, State-of-the-Art Report of the RILEM Technical Committee 219-ACS, RILEM State-of-the-Art Reports 17, Springer, Dordrecht, Netherlands, p. 161-174, 2016.
- RODRIGUES, A.; DUCHESNE, J.; FOURNIER, B.; DURAND, B.; RIVARD, P.; SHEHATA, M. Mineralogical and chemical assessment of concrete damaged by the oxidation of sulfide-bearing aggregates: Importance of thaumasite formation on reaction mechanisms. *Cement and Concrete Research*, v. 42, n. 10, p. 1336-1347, 2012.
- RODRIGUES, A.; DUCHESNE, J.; FOURNIER, B. A new accelerated mortar bar test to assess the potential deleterious effect of sulfide-bearing aggregate in concrete. *Cement and Concrete Research*, v. 73, p. 96-110, 2015.
- SANTHANAM, M.; COHEN, M. D.; OLEK, J. Sulfate attack research - Whither now? *Cement and Concrete Research*, v. 31, n. 6, p. 845-851, 2001.
- SANTHANAM, M.; COHEN, M.; OLEK, J. Mechanism of sulfate attack: A fresh look: Part 1: Summary of experimental results. *Cement and concrete research*, v. 33, p. 341-346, 2003.
- SAOUMA, V. E.; MARTIN, R. A.; HARIRI-ARDEBILI, M. A.; KATAYAMA, T. A mathematical model for the kinetics of the alkali-silica chemical reaction. *Cement and Concrete Research*, v. 68, p. 184-195, 2015.
- SHAFATIAN, S. Innovative methods to mitigate alkali-silica reaction in concrete materials containing recycled glass aggregates. Ph.D. Dissertation. The Pennsylvania State University. 2012.
- SHAYAN, A. Deterioration of a concrete surface due to oxidation of pyrite contained in pyritic aggregates. *Cement and Concrete Research*, v. 18, p. 723-730, 1988.

- SKALNY, J.; MARCHAND, J.; ODLER, I. Sulfate Attack on Concrete. 10. ed. London: Spon Press. 2002.
- STEFFENS, A.; LI, K.; COUSSY, O. Aging approach to water effect on alkali-silica reaction degradation of structures. *Journal of engineering mechanics*, v. 129, n. 1, p. 50-59, 2003.
- STEGER, H. F. Oxidation of sulfide minerals VII. Effect, of Temperature and Relative Humidity on the Oxidation of Pyrrhotite. *Chemical Geology*, v. 35, p. 281-295, 1982.
- TAGNIT-HAMOU, A.; SARIC-CORIC, M.; RIVARD, P. Internal deterioration of concrete by the oxidation of pyrrhotitic aggregates. *Cement and Concrete Research*, v. 35, n. 1, p. 99-107, 2005.
- TAKEWAKA, K.; YAMAGUCHI, T.; MAEDA, S. Simulation Model for Deterioration of Concrete Structures due to Chloride Attack. *Journal of Advanced Concrete Technology*, v. 1, n. 2, p. 139-146, 2003.
- TAYLOR, B. E.; WHEELER, M. Stable isotope geochemistry of acid mine drainage: Experimental oxidation of pyrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 48, n. 12, p. 2669-2678, 1984.
- THOMAS, M. D. A.; KETTLE, R. J.; MORTON, J. A. The oxidation of pyrite in cement stabilized colliery shale. *Quarterly Journal of Engineering Geology, London*, v. 22, p. 207-218, 1989.
- THOMAS, J. E.; JONES, C. F.; SKINNER, W. M.; SMART, R. S. C. The role of surface sulfur species in the inhibition of pyrrhotite dissolution in acid conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 62, n. 9, p. 1555-1565, 1998.
- THOMAS, J. E.; SMART, R. S. C.; SKINNER, M. W. Kinetic factors for oxidative and non-oxidative dissolution of iron sulfides. *Minerals Engineering*, v. 13, n. 10-11, p. 1149-1159, 2000.
- THOMAS, J. E.; SKINNER, W. M.; SMART, R. S. C. A mechanism to explain sudden changes in rates and products for pyrrhotite dissolution in acid solution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 65, n. 1, p. 1-12, 2001.
- THOMAS, M. D. A.; FOURNIER, B.; FOLLIARD, K. J. Alkali-Aggregate Reactivity (AAR) Facts Book. Washington: Federal Highway Administration, 2013.
- TIECHER, F. Influência do grau de cristalinidade e deformação do quartzo no desencadeamento da reação álcali-agregado. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, Brasil, 2010.
- TORRES, A. V. Estudio experimental sobre la reacción álcali-sílice en el hormigón producida por áridos de reacción lenta. Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Madrid. Madrid, España, 2014.
- ULM, F.-J.; Coussy, O.; Kefei, L.; Larive, C. Thermo-chemo-mechanics of ASR expansion in concrete structures. *ASCE Journal of Engineering Mechanics*, v. 126, n. 3, p. 233-242, 2000.
- VEIGA, K. K. Desempenho do cimento Portland branco com escória de alto-forno e ativador químico frente ao ataque por sulfato de sódio. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria, Brasil, 2011.
- WANG, H.; GILLOTT, J. E. Mechanism of alkali-silica reaction and the significance of calcium hydroxide. *Cement and Concrete Research*, v. 21, n. 4, p. 647-654, 1991.



---

WILSON, M. Igneous petrogenesis. Unwin HyMan. London. 1989.

ZHANG, Z.; OLEK, J.; DIAMOND, S. Studies on delayed ettringite formation in early-age, heat-cured mortars I. Expansion measurements, changes in dynamic modulus of elasticity, and weight gains. *Cement and Concrete Research*, v. 32, p. 1729-1736, 2002a.

ZHANG, Z.; OLEK, J.; DIAMOND, S. Studies on delayed ettringite formation in heat-cured mortars: II. Characteristics of cement that may be susceptible to DEF. *Cement and Concrete Research*, v. 32, n. 11, p. 1737-1742, 2002b.

## **Apéndice A**

Este apéndice incluye los resultados correspondientes al estudio de la oxidación de los sulfuros de hierro presentados en el Capítulo 3. El pH, la conductividad eléctrica y la liberación de sulfatos de las dos muestras analizadas se presentan para cada condición de ensayo evaluada. Asimismo, se presenta el comportamiento de las disoluciones de referencia sin la presencia de áridos.

**Árido sin contaminación**Tabla A.1 – Árido sin contaminación en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, agitación mecánica por 6 horas y estufa a 40 °C por 18 horas.

Días	pH Ciclo 1	pH Ciclo 2	Conduc. Ciclo 1 ( $\mu$ S/cm)	Conduc. Ciclo 2 ( $\mu$ S/cm)	Sulfato Ciclo 1 (g/Kg)	Sulfato Ciclo 2 (g/Kg)
0	3,03	2,32	150,69	172,45		
1	4,50	3,44	258,58	151,85	0,0000	0,0000
2	5,01	4,82	314,99	291,00		
3	5,15	4,92	339,52	305,83		
4	5,21	5,03	355,02	316,50		
5	5,28	5,13	366,70	327,17	0,0000	0,0000
6	5,38	5,20	383,06	350,42		
7	5,63	5,28	326,26	373,67		
8	5,45	5,26	343,90	379,50		
9	5,43	5,45	359,56	388,50		
10	5,64	5,40	374,76	388,33	0,0000	0,0000
11	5,59	5,40	389,75	388,50		
12	5,81	5,81	421,29	403,33		
13	5,77	5,52	461,81	416,17		
14	5,72	5,54	502,33	429,83		
15	5,58	5,57	519,50	445,50	0,0000	0,0000
16	5,67	5,78	528,83	459,83		
17	5,66	5,82	549,00	471,67		
18	5,82	5,84	617,17	509,66		
19	5,83	5,87	637,17	547,66		
20	6,01	5,94	648,33	561,83	0,0000	0,0000

Tabla A.2 – Árido sin contaminación en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, sin agitación por 6 horas y estufa a 40 °C por 18 horas.

Días	pH	Conductividad ( $\mu$ S/cm)	Sulfato (g/Kg)
0	1,91	360,50	
1	4,20	307,67	0,0000
2	4,72	351,67	
3	4,80	379,17	
4	4,81	396,67	
5	4,86	411,00	0,0000
6	4,96	423,50	
7	5,25	355,00	
8	5,00	369,50	
9	5,01	384,50	
10	5,19	395,50	0,0000
11	5,17	406,50	
12	5,38	429,17	
13	5,32	431,75	
14	5,27	434,33	
15	5,17	442,00	0,0000
16	5,19	448,50	
17	5,32	457,50	
18	5,28	483,00	
19	5,35	487,83	
20	5,46	494,00	0,0000

Tabla A.3 – Árido sin contaminación en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, bomba de aire por 6 horas y estufa a 40 °C por 18 horas.

Días	pH	Conductividad (μS/cm)	Sulfato (g/Kg)
0	2,68	183,78	
1	4,46	294,17	0,0000
2	4,87	335,83	
3	4,97	357,67	
4	4,92	372,33	
5	5,02	385,00	0,0000
6	5,09	399,83	
7	5,34	335,17	
8	5,12	350,17	
9	5,13	364,33	
10	5,35	375,00	0,0000
11	5,18	385,67	
12	5,48	412,67	
13	5,41	415,50	
14	5,34	418,33	
15	4,75	429,00	0,0000
16	5,25	434,67	
17	5,21	442,83	
18	5,35	468,67	
19	5,42	475,33	
20	5,52	481,00	0,0000

**Gabro 31 mm**Tabla A.4 – Gabro 31 mm en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, agitación mecánica por 18 horas y estufa a 100 °C por 6 horas.

Días	pH	Conductivade (μS/cm)	Sulfato (g/Kg)
0	2,13	240,70	0,0000
7	6,35	77,35	0,0063
14	6,75	86,03	0,0661
20	6,99	60,42	0,0683

Tabla A.5 – Gabro 31 mm en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, agitación mecánica por 18 horas y estufa a 40 °C por 6 horas.

Días	pH	Conductivade (μS/cm)	Sulfato (g/Kg)
0	2,16	239,50	0,0000
7	2,64	275,50	0,1010
14	2,81	316,33	0,1326
20	3,01	338,00	0,1411

Tabla A.6 – Gabro 31 mm en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, + NaOH, agitación magnética por 6 horas y estufa a 40 °C por 18 horas.

Días	pH	Conductivade (μS/cm)	Sulfato (g/Kg)
0	13,4	16431,00	
1	13,26	15615,00	*
2	12,56	13631,67	
3	11,85	11910,00	
4	10,96	10808,33	
5	10,73	10850,00	
6	10,44	11099,17	
7	10,25	11358,33	0,0389
8	10,21	11756,67	

9	10,22	12123,33	
10	10,11	12521,67	
11	10,10	12955,00	
12	10,06	13343,33	
13	10,04	13930,83	
14	10,03	14463,33	0,0417
15	9,96	15183,33	
16	10,10	16123,33	
17	9,98	17090,00	
18	9,97	18423,33	
19	10,00	20006,67	
20	10,02	16755,00	0,0459

\* Medición no realizada.

Tabla A.7 – Gabro 31 mm en  $H_2O_2$ , + NaOH, sin agitación por 6 horas y estufa a 40 °C por 18 horas.

Días	pH	Conductivade ( $\mu S/cm$ )	Sulfato (g/Kg)
0	10,2	13458	
1	11,86	14698,33	*
2	11,49	14446,67	
3	11,36	14513,33	
4	11,33	14445,00	
5	11,30	14541,67	
6	11,27	14638,33	
7	11,14	15123,33	0,0289
8	11,15	15210,00	
9	11,01	15483,33	
10	11,01	15696,67	
11	10,96	15810,00	
12	10,99	16074,17	
13	11,03	16338,33	0,0056
14	10,89	16588,33	
15	10,85	16960,00	
16	10,81	17458,33	
17	10,77	17355,00	
18	10,75	17896,67	
19	10,68	13031,67	
20	10,70	13485,00	0,0070

\* Medición no realizada.

Tabla A.8 – Gabro 31 mm en  $H_2O_2$ , +  $Ca(OH)_2$ , sin agitación por 6 horas y estufa a 40 °C por 18 horas.

Días	pH	Conductivade ( $\mu S/cm$ )	Sulfato (g/Kg)
0	10,2	4079,33	
1	10,27	3953,33	*
2	11,12	3105,33	
3	12,29	4138,33	
4	12,42	4630,00	
5	12,51	4118,33	
6	12,25	4213,33	
7	12,15	4493,33	0,0060
8	12,38	4825,00	
9	12,21	4896,67	
10	12,19	5063,33	

11	12,31	4770,00	
12	12,35	3996,67	
13	12,39	5323,33	
14	12,26	5381,67	0,0044
15	12,24	5520,00	
16	12,36	5783,33	
17	12,30	5883,33	
18	12,46	5818,33	
19	13,03	6305,00	
20	12,89	6133,33	0,0216

\* Medición no realizada.

Tabla A.9 – Gabro 31 mm en agua, sin agitación por 6 horas y estufa a 40 °C por 18 horas.

Días	pH	Conductivade ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	Sulfato (g/Kg)
0	6,57	2,34	
1	8,07	13,33	0,0358
2	7,84	21,64	
3	7,46	30,06	
4	8,27	36,48	
5	8,14	42,23	
6	8,55	44,18	
7	8,75	44,55	0,00
8	8,84	56,42	
9	8,66	60,60	
10	8,50	69,63	
11	8,75	76,87	
12	8,53	80,98	
13	8,32	85,10	
14	8,52	80,57	0,0274
15	8,01	84,42	
16	8,12	91,22	
17	8,43	99,22	
18	8,37	103,70	
19	8,10	107,47	
20	8,69	116,97	0,0136

Tabla A.10 – Gabro 31 mm en agua + NaOH, sin agitación por 6 horas y estufa a 40 °C por 18 horas.

Días	pH	Conductivade ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	Sulfato (g/Kg)
0	12,87	31950,00	
1	12,83	33400,00	0,00
2	12,83	33700,00	
3	12,74	33333,33	
4	12,79	34300,00	
5	12,78	24483,33	
6	12,89	24600,00	
7	12,68	24833,33	0,00
8	12,77	25250,00	
9	12,76	25300,00	
10	12,82	25816,67	
11	12,83	25600,00	
12	12,84	25383,33	
13	12,84	25216,67	

14	12,85	25516,67	0,00
15	12,74	25700,00	
16	12,82	25833,33	
17	12,71	26216,67	
18	12,72	26700,00	
19	14,16	27616,67	
20	14,22	27566,67	0,0292

Tabla A.11 – pH para el gabro 31 mm en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, agitación mecánica por 6 horas y estufa a 40 °C por 18 horas.

Días	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4	Ciclo 5	Ciclo 6
0	1,90	2,13	1,96	1,71	1,84	1,85
1	2,32	2,25	2,03	1,74	1,79	1,85
2	2,43	2,25	2,14	1,70	1,89	1,91
3	2,50	2,13	2,11	1,68	1,88	1,88
4	2,49	2,15	2,29	1,66	1,89	1,91
5	2,66	2,21	2,29	1,67	1,93	1,93
6	2,77	2,23	2,28	1,72	1,99	1,93
7	2,47	2,27	2,27	1,78	2,25	1,92
8	2,47	2,47	2,36	1,81	1,96	2,00
9	2,57	2,37	2,84	1,84	2,03	2,16
10	2,75	2,26	2,52	1,82	2,18	2,13
11	2,83	2,24	2,46	1,85	2,08	2,13
12	2,69	2,27	2,54	1,88	2,30	2,32
13	2,71	2,29	2,60	1,89	2,24	2,16
14	2,85	2,32	2,67	1,88	2,17	2,12
15	2,73	2,34	2,52	1,77	2,19	2,11
16	2,87	2,32	2,68	1,78	2,29	2,33
17	2,99	2,31	2,70	1,78	2,36	2,33
18	3,05	2,34	2,70	1,82	2,38	2,36
19	3,15	2,51	2,70	1,83	2,46	2,39
20	3,12	2,58	2,70	1,84	2,64	2,39

Tabla A.12 – Conductividad para el gabro 31 mm en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, agitación mecánica por 6 horas y estufa a 40 °C por 18 horas.

Días	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4	Ciclo 5	Ciclo 6
0	243,83	224,83	217,83	372,67	256,50	212,50
1	188,97	220,50	220,17	375,83	256,50	211,17
2	206,33	221,00	215,67	371,17	260,67	217,00
3	218,67	223,00	209,33	366,25	268,67	214,67
4	234,67	221,67	209,83	361,33	268,83	214,83
5	228,83	232,33	210,30	371,67	268,17	215,00
6	234,00	232,50	211,14	368,17	263,00	213,00
7	236,00	236,50	212,00	376,00	209,67	211,00
8	246,33	239,17	209,17	378,33	211,67	208,50
9	247,33	239,33	210,50	380,67	211,17	205,70
10	261,50	239,50	208,67	377,50	206,87	206,00
11	266,83	205,33	210,50	373,00	204,03	206,28
12	276,67	242,50	212,00	368,50	207,77	205,23
13	281,17	245,00	213,67	381,17	204,54	202,17
14	288,17	247,50	215,33	393,33	201,32	196,92
15	296,00	250,83	218,00	389,83	200,47	196,43
16	305,50	253,75	222,00	406,17	197,95	194,90
17	313,50	256,67	224,00	411,50	197,50	193,15

18	319,67	256,17	226,83	413,17	198,80	194,07
19	324,33	258,83	229,00	412,50	197,17	194,98
20	328,33	251,00	227,50	411,83	199,35	194,28

Tabla A.13 – Sulfato para el gabro 31 mm en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, agitación mecánica por 6 horas y estufa a 40 °C por 18 horas.

	Días	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4	Ciclo 5	Ciclo 6
Sulfato (g/Kg)	1	*	0,0217	0,0274	0,0519	0,0419	0,0000
	5	0,0879	0,0000	0,0288	0,0389	0,0381	0,0000
	10	*	0,4638	0,0307	0,0385	0,0110	0,0000
	15	0,1228	0,4477	0,0604	0,0000	0,0243	0,0000
	20	0,1442	0,2415	0,0782	0,0000	0,0787	0,0000

\* Medición no realizada.

Tabla A.14 – pH para el gabro 31 mm en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, agitación magnética por 6 horas y estufa a 40 °C por 18 horas.

	Días	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4	Ciclo 5	Ciclo 6
pH	0	1,55	2,12	2,16	2,04	1,55	2,07
	1	3,23	2,50	2,07	2,04	1,75	2,12
	2	2,44	2,56	2,10	2,12	1,82	2,15
	3	2,52	2,24	2,22	2,04	1,79	2,12
	4	2,70	2,30	2,36	1,97	1,83	2,12
	5	2,87	2,40	2,35	1,97	1,83	2,12
	6	2,95	2,38	2,38	2,04	1,86	2,12
	7	3,03	2,40	2,41	2,10	2,13	2,12
	8	3,25	2,49	2,44	2,10	1,77	2,16
	9	3,34	2,51	2,59	2,10	1,82	2,27
	10	3,61	2,52	2,94	2,09	1,88	2,26
	11	3,81	2,47	2,64	2,13	1,86	2,27
	12	4,08	2,44	2,68	2,17	1,91	2,34
	13	4,33	2,45	2,73	2,16	1,87	2,22
	14	4,59	2,47	2,78	2,03	1,83	2,20
	15	5,10	2,48	2,83	2,01	1,89	2,12
	16	5,51	2,43	2,80	1,97	1,93	2,26
	17	6,01	2,37	2,87	1,99	1,93	2,29
	18	6,28	2,50	2,86	2,01	1,94	2,31
	19	6,65	2,62	2,85	2,02	2,00	2,32
20	6,71	2,69	2,87	2,05	1,99	2,31	

Tabla A.1515 – Conductividad para el gabro 31 mm en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, agitación magnética por 6 horas y estufa a 40 °C por 18 horas.

	Días	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4	Ciclo 5	Ciclo 6
Conductividad (μS/cm)	0	223,33	209,50	216,83	337,00	415,50	217,50
	1	201,73	194,23	210,50	331,33	415,67	217,50
	2	223,33	202,50	218,67	326,67	426,83	226,33
	3	232,00	207,50	207,17	318,92	444,50	226,33
	4	243,17	213,50	201,08	311,17	451,00	227,92
	5	250,33	227,00	195,58	330,33	455,00	229,50
	6	258,58	229,83	194,50	318,00	452,50	228,08
	7	266,83	235,17	193,97	332,83	352,33	226,67
	8	280,50	242,33	193,43	337,58	374,17	227,17



9	325,17	245,25	190,88	342,33	388,17	227,50
10	343,33	248,17	192,10	327,33	387,00	228,17
11	371,00	253,67	190,23	327,58	388,17	228,33
12	392,50	256,17	192,67	327,83	390,00	232,83
13	415,83	260,08	192,50	337,17	391,75	232,17
14	439,17	264,00	192,91	353,50	393,50	227,00
15	477,83	268,50	193,32	346,67	396,17	232,50
16	524,67	272,42	197,88	367,50	406,17	235,83
17	589,00	276,33	201,55	368,00	409,33	236,50
18	619,83	275,83	206,00	381,50	411,33	239,50
19	654,17	279,17	209,00	371,50	415,17	242,50
20	489,17	272,83	210,17	373,67	416,50	244,33

Tabla A.16 – Conductividad para el gabro 31 mm en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, agitación magnética por 6 horas y estufa a 40 °C por 18 horas.

	Días	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4	Ciclo 5	Ciclo 6
Sulfato (g/Kg)	1	*	0,1503	0,0123	0,0385	0,0000	0,0000
	5	0,1058	0,3875	0,0108	0,0339	0,0000	0,0000
	10	*	0,2867	0,0140	0,0351	0,0000	0,0000
	15	0,1015	0,3198	0,0145	0,0000	0,0000	0,0000
	20	0,1095	0,1038	0,0225	0,0000	0,0000	0,0000

\* Medición no realizada.

Tabla A.17 – pH para el gabro 31 mm en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, sin agitación por 6 horas y estufa a 40 °C por 18 horas.

	Días	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4	Ciclo 5	Ciclo 6
pH	0	1,28	2,17	2,13	1,78	1,97	1,94
	1	3,29	2,56	2,10	1,82	1,90	1,95
	2	2,97	2,64	2,16	1,83	1,98	1,97
	3	3,07	2,52	2,35	1,77	1,96	1,92
	4	3,24	2,53	2,33	1,72	1,96	1,96
	5	3,33	2,61	2,44	1,75	2,00	1,99
	6	3,38	2,69	2,45	1,77	2,04	1,99
	7	3,44	2,59	2,46	1,84	2,29	1,99
	8	3,59	2,64	2,47	1,86	1,96	2,07
	9	3,67	2,65	2,52	1,89	2,00	2,18
	10	3,87	2,65	2,99	1,82	2,10	2,18
	11	4,02	2,63	2,63	1,88	1,94	2,18
	12	4,19	2,68	2,71	1,93	2,29	2,31
	13	4,30	2,68	2,72	1,94	2,17	2,13
	14	4,41	2,68	2,73	1,88	2,04	2,09
	15	4,59	2,68	2,74	1,81	2,03	2,07
	16	4,61	2,66	2,78	1,80	2,09	2,23
	17	4,71	2,65	2,84	1,86	2,10	2,25
	18	4,95	2,77	2,83	1,84	2,12	2,26
	19	5,07	2,81	2,82	1,84	2,14	2,26
	20	5,05	2,92	2,87	1,88	2,10	2,26

Tabla A.1818 – Conductividad para el gabro 31 mm en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, sin agitación por 6 horas y estufa a 40 °C por 18 horas.

Conductividad (μS/cm)	Días	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4	Ciclo 5	Ciclo 6
	0	233,83	221,67	218,67	383,67	258,83	214,50

1	186,17	222,00	213,50	383,83	259,33	214,83
2	214,33	224,83	223,33	377,83	259,00	221,50
3	243,67	231,33	212,50	372,75	267,83	220,50
4	269,17	232,50	206,00	367,67	271,50	221,33
5	279,17	242,67	202,17	378,17	275,50	222,17
6	290,75	244,67	201,50	368,33	274,83	219,83
7	302,33	248,17	201,61	376,83	217,00	217,50
8	313,33	250,67	201,72	379,50	224,17	217,17
9	357,67	254,75	196,22	382,17	230,33	216,50
10	370,33	258,83	195,62	370,33	229,67	217,00
11	388,17	258,17	191,78	368,50	229,17	217,00
12	393,50	262,00	192,42	366,67	229,33	219,33
13	400,83	264,00	190,00	375,00	230,00	218,67
14	408,17	266,00	188,11	388,50	230,67	215,17
15	418,17	267,83	186,22	382,83	231,83	217,00
16	431,67	270,67	190,50	399,17	236,50	220,00
17	453,67	273,50	192,00	402,17	237,50	220,17
18	457,17	274,67	192,83	408,50	238,00	221,58
19	461,33	275,00	193,78	398,00	241,33	223,00
20	342,33	269,00	195,80	398,17	240,17	224,17

Tabla A.19 – Sulfato para el gabro 31 mm en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, sin agitación por 6 horas y estufa a 40 °C por 18 horas.

	Días	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4	Ciclo 5	Ciclo 6
Sulfato (g/Kg)	1	*	0,0287	0,0000	0,0490	0,0000	0,0000
	5	0,1662	0,6030	0,0388	0,0336	0,0000	0,0000
	10	*	0,5765	0,0174	0,0336	0,0000	0,0000
	15	0,1707	0,5185	0,0274	0,0000	0,0000	0,0000
	20	0,1663	0,5263	0,0330	0,0000	0,0000	0,0000

\* Medición no realizada.

### Arena

Tabla A.20 – Arena en agua, agitación mecánica por 6 horas y estufa a 40 °C por 18 horas.

Días	pH	Conductividad (µS/cm)	Sulfato (g/Kg)
0	4,84	2,28	
1	9,47	104,20	*
2	7,68	129,22	
3	7,98	147,00	
4	7,97	164,80	
5	7,91	179,57	
6	7,92	185,28	
7	7,94	190,98	0,2271
8	7,92	201,57	
9	7,87	233,50	
10	7,82	241,83	
11	7,88	255,17	
12	7,94	261,67	
13	7,95	265,58	
14	7,96	269,50	0,2229
15	7,90	277,50	
16	7,93	286,83	
17	8,03	305,17	

18	8,07	307,17	
19	8,03	318,33	
20	8,04	237,67	0,2078

\* Medición no realizada.

Tabla A.21 – Arena en  $H_2O_2 + NaOH$ , agitación magnética por 6 horas y estufa a 40 °C por 18 horas.

Días	pH	Conductividad ( $\mu S/cm$ )	Sulfato (g/Kg)
0	11,42	13033,33	
1	12,35	16511,67	0,3135
2	11,87	15198,33	
3	11,55	13943,33	
4	10,92	13903,33	
5	10,68	13855,00	
6	10,44	14618,33	
7	10,27	14825,00	0,4940
8	10,35	14873,33	
9	10,29	12640,00	
10	10,23	10406,67	
11	10,07	10625,00	
12	10,04	10668,33	
13	10,01	10833,33	
14	10,02	10865,00	0,7475
15	9,77	11470,00	
16	9,95	11455,00	
17	9,70	11693,33	
18	9,73	11931,67	
19	9,77	12251,67	
20	9,87	12273,33	0,6953

Tabla A.22 – Arena en agua, agitación magnética por 6 horas y estufa a 40 °C por 18 horas.

Días	pH	Conductividad ( $\mu S/cm$ )	Sulfato (g/Kg)
0	8,91	94,35	
1	8,83	174,43	0,3144
2	9,00	203,37	
3	8,74	225,33	
4	8,62	238,50	
5	8,50	251,67	
6	8,53	275,83	
7	8,57	297,50	0,3173
8	8,39	308,50	
9	8,60	336,83	
10	8,63	344,00	
11	8,65	351,17	
12	8,89	237,17	
13	8,76	241,83	
14	8,68	258,67	0,4837
15	8,33	271,50	
16	8,24	302,67	
17	8,25	313,00	
18	8,26	323,00	
19	8,28	333,00	
20	8,22	355,00	0,4025

Tabla A.23 – Arena en agua + NaOH, agitación magnética por 6 horas y estufa a 40 °C por 18 horas.

Días	pH	Conductividad ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	Sulfato (g/Kg)
0	12,75	25366,67	
1	12,72	24750,00	0,5429
2	12,70	23666,67	
3	12,69	19918,33	
4	12,61	17838,33	
5	12,29	14849,17	
6	11,97	11860,00	
7	11,55	10868,33	0,3762
8	10,97	10570,00	
9	10,57	10806,67	
10	10,58	11031,67	
11	10,57	11144,17	
12	10,56	11256,67	
13	10,53	8566,67	
14	10,34	8713,33	0,4926
15	10,23	8860,00	
16	9,86	9151,67	
17	9,78	9851,67	
18	9,79	10230,00	
19	9,77	10392,50	
20	9,76	10555,00	
20	9,74	10848,33	0,6416

Tabla A.24 – Arena en  $\text{H}_2\text{O}_2$  + NaOH, bomba de aire por 6 horas y estufa a 40 °C por 18 horas.

Días	pH	Conductividad ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	Sulfato (g/Kg)
0	10,52	8226,67	
1	12,34	15383,33	0,2783
2	12,44	15675,00	
3	12,32	13990,00	
4	12,11	12471,67	
5	12,03	11754,17	
6	11,95	11036,67	
7	11,95	10923,33	0,3681
8	11,30	10083,33	
9	10,86	10271,67	
10	10,50	10408,33	
11	10,48	10605,00	
12	10,39	10848,33	
13	11,28	11231,67	
14	11,31	11280,00	0,5818
15	10,80	11443,33	
16	10,29	11606,67	
17	10,25	11878,33	
18	10,26	12146,67	
19	10,00	12915,00	
20	10,04	12945,00	0,6084

Tabla A.25 – Arena en  $\text{H}_2\text{O}_2$  +  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , bomba de aire por 6 horas y estufa a 40 °C por 18 horas.

Días	pH	Conductividad ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	Sulfato (g/Kg)
0	9,57	1292,50	

1	10,40	904,17	0,2858
2	9,69	664,33	
3	9,09	729,83	
4	8,98	768,83	
5	8,64	804,67	
6	8,78	824,33	
7	8,54	856,17	0,1959
8	8,40	872,00	
9	8,53	830,17	
10	8,48	747,00	
11	8,43	663,83	
12	8,27	675,83	
13	8,29	708,67	
14	8,47	716,50	0,4899
15	8,75	695,33	
16	8,44	771,00	
17	8,47	767,33	
18	8,27	792,67	
19	8,48	818,00	
20	8,70	851,83	0,5809

Tabla A.26 – Arena en agua, bomba de aire por 6 horas y estufa a 40 °C por 18 horas.

Días	pH	Conductividad ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	Sulfato (g/Kg)
0	8,99	68,37	
1	9,03	129,68	0,1065
2	8,72	169,17	
3	8,38	194,93	
4	8,34	214,67	
5	8,23	221,83	
6	8,25	234,67	
7	8,20	249,50	0,1360
8	8,23	260,00	
9	8,41	276,33	
10	8,34	261,75	
11	8,27	247,17	
12	8,19	260,17	
13	8,22	265,50	
14	8,19	277,50	0,3143
15	8,38	284,83	
16	8,14	303,33	
17	8,23	311,67	
18	8,39	319,75	
19	8,35	327,83	
20	8,32	345,50	0,3457

Tabla A.27 – Arena en agua + NaOH, bomba de aire por 6 horas y estufa a 40 °C por 18 horas.

Días	pH	Conductividad ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	Sulfato (g/Kg)
0	12,70	14833,33	
1	12,65	21600,00	0,2185
2	12,69	20866,67	
3	12,64	19228,33	
4	12,55	18060,00	
5	12,56	17220,00	

6	12,58	16380,00	
7	12,61	16103,33	0,2671
8	12,42	13256,67	
9	12,19	12485,00	
10	11,63	10708,33	
11	11,33	10218,33	
12	11,05	10295,00	
13	11,85	10526,67	
14	11,82	10513,33	0,5226
15	11,26	10677,50	
16	10,70	10841,67	
17	10,58	11031,67	
18	10,56	11268,33	
19	10,27	11965,00	
20	10,28	12008,33	0,4960

Tabla A.28 – Arena en agua + Ca(OH)<sub>2</sub>, bomba de aire por 6 horas y estufa a 40 °C por 18 horas.

Días	pH	Conductividad (μS/cm)	Sulfato (g/Kg)
0	12,08	4778,33	
1	12,34	8763,33	0,0253
2	12,50	6776,67	
3	12,08	4510,00	
4	11,98	2193,33	
5	11,21	649,33	
6	10,46	226,00	
7	9,21	179,62	0,1897
8	8,40	256,17	
9	8,49	267,67	
10	8,64	237,92	
11	8,79	208,17	
12	8,50	242,17	
13	8,54	243,00	
14	8,44	264,50	0,3290
15	8,49	276,83	
16	8,25	300,33	
17	8,42	314,50	
18	8,21	324,67	
19	8,27	334,83	
20	8,32	355,83	0,3610

Tabla A.29 – Arena en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + NaOH, sin agitación por 6 horas y estufa a 40 °C por 18 horas.

Días	pH	Conductividad (μS/cm)	Sulfato (g/Kg)
0	10,95	11231,67	
1	12,46	16111,67	0,1829
2	12,47	16940,00	
3	12,38	16875,00	
4	12,46	13786,67	
5	12,54	13833,33	
6	12,34	13576,67	
7	12,42	13813,33	0,2213
8	12,40	13778,33	
9	12,40	13725,00	
10	12,41	13785,83	

11	12,42	13846,67	
12	12,46	13861,67	
13	12,47	13816,67	
14	12,37	14486,67	0,2915
15	12,43	14683,33	
16	12,29	14608,33	
17	12,34	14616,67	
18	13,70	15033,33	
19	13,70	15007,00	
20	13,68	14995,00	0,4567

Tabla A.30 – Arena en  $H_2O_2 + Ca(OH)_2$ , sin agitación por 6 horas y estufa a 40 °C por 18 horas.

Días	pH	Conductividad ( $\mu S/cm$ )	Sulfato (g/Kg)
0	9,78	1751,33	
1	9,54	707,83	0,4242
2	10,02	713,00	
3	10,12	708,00	
4	10,07	511,83	
5	10,09	536,00	
6	9,85	517,17	
7	9,85	521,33	0,3925
8	9,75	526,33	
9	9,57	561,33	
10	9,46	569,08	
11	9,36	576,83	
12	9,25	579,17	
13	9,12	578,00	
14	9,11	599,50	0,4206
15	9,08	602,33	
16	8,97	650,33	
17	8,72	672,00	
18	9,32	720,33	
19	9,29	715,67	
20	9,27	712,33	0,5484

Tabla A.31 – Arena en agua, sin agitación por 6 horas y estufa a 40 °C por 18 horas.

Días	pH	Conductividad ( $\mu S/cm$ )	Sulfato (g/Kg)
0	5,61	3,09	
1	8,64	112,48	0,1974
2	8,65	131,57	
3	8,60	149,90	
4	8,69	166,77	
5	8,62	174,68	
6	8,58	133,00	
7	8,64	143,10	0,2046
8	8,66	145,95	
9	8,60	155,38	
10	8,57	162,20	
11	8,69	173,47	
12	8,63	178,38	
13	8,58	183,28	
14	8,57	185,80	0,2312
15	8,37	194,12	

16	8,47	205,83	
17	8,47	211,83	
18	8,04	223,50	
19	8,35	236,00	
20	8,98	239,83	0,3419

Tabla A.32 – Arena en agua + NaOH, sin agitación por 6 horas y estufa a 40 °C por 18 horas.

Días	pH	Conductividad ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	Sulfato (g/Kg)
0	12,72	22280,00	
1	12,64	21825,00	0,2154
2	12,66	22458,33	
3	12,71	28283,33	
4	12,73	28216,67	
5	12,70	20365,00	
6	12,80	20600,00	
7	12,59	20071,67	0,2441
8	12,68	20350,00	
9	12,68	20250,00	
10	12,64	20400,00	
11	12,68	20130,83	
12	12,73	19861,67	
13	12,75	19951,67	
14	12,77	20028,33	0,2605
15	12,66	20300,00	
16	12,71	20466,67	
17	12,61	20566,67	
18	12,63	20900,00	
19	13,99	21783,33	
20	14,03	21683,33	0,3914

Tabla A.33 – Arena en agua +  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , sin agitación por 6 horas y estufa a 40 °C por 18 horas.

Días	pH	Conductividad ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	Sulfato (g/Kg)
0	12,09	4855,00	
1	12,42	8156,67	0,1222
2	12,47	7853,33	
3	12,40	7453,33	
4	12,40	6865,00	
5	12,38	4688,33	
6	12,43	4790,00	
7	12,22	4565,00	0,0898
8	12,28	4305,00	
9	12,24	3920,00	
10	12,17	3733,33	
11	12,19	3500,00	
12	12,21	3266,67	
13	12,24	3255,00	
14	12,21	3003,33	0,0624
15	12,09	2601,67	
16	12,07	2573,33	
17	11,98	2491,67	
18	11,93	2231,33	
19	13,11	1978,00	
20	13,13	1911,50	0,1953



Tabla A.34 – pH de la arena en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, agitación mecánica por 6 horas y estufa a 40 °C por 18 horas.

	Días	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4
	0	6,11	2,78	2,31	2,26
	1	7,04	3,73	2,71	2,60
	2	7,19	4,07	3,07	2,79
	3	7,44	4,41	3,13	2,82
	4	7,69	4,92	3,48	2,84
	5	7,38	5,35	3,60	2,89
	6	7,63	5,51	3,71	3,03
	7	7,82	5,79	3,97	3,19
	8	7,84	6,32	4,26	3,36
	9	7,94	6,29	5,50	3,54
pH	10	7,96	6,27	5,22	3,86
	11	7,98	6,25	5,52	3,97
	12	7,98	6,26	5,73	4,08
	13	7,99	6,32	5,84	4,17
	14	8,07	6,39	6,17	4,35
	15	8,13	6,45	6,06	4,34
	16	7,97	6,44	6,38	4,50
	17	8,14	6,44	6,30	4,56
	18	8,15	6,55	6,30	4,67
	19	8,15	6,61	6,34	4,70
	20	8,17	6,64	6,33	4,82

Tabla A.35 – Conductividad de la arena en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, agitación mecánica por 6 horas y estufa a 40 °C por 18 horas.

	Días	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4
	0	670,50	145,95	167,10	187,97
	1	657,83	258,00	186,32	184,67
	2	673,50	282,17	214,67	190,70
	3	674,17	298,83	241,33	203,33
	4	674,83	301,17	247,00	215,00
	5	664,33	313,83	251,00	230,00
	6	651,00	309,17	256,17	231,00
	7	660,00	302,50	262,67	241,67
	8	660,67	303,83	276,17	243,00
Conductividad (μS/cm)	9	678,83	299,67	275,00	245,33
	10	637,17	295,50	285,33	244,67
	11	595,50	294,33	280,00	242,33
	12	604,50	287,50	277,00	241,67
	13	603,00	287,00	272,00	246,33
	14	616,50	286,50	269,67	257,67
	15	619,33	286,17	267,67	258,33
	16	644,00	290,67	273,33	264,67
	17	638,33	295,17	261,33	267,00
	18	647,00	288,17	262,00	263,33
	19	655,67	295,67	275,00	265,00
	20	667,17	283,17	276,00	264,00

Tabla A.3636 – Sulfato de la arena en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, agitación mecánica por 6 horas y estufa a 40 °C por 18 horas.

Sulfato (g/Kg)	Días	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4
	1	1,2390	0,2207	0,1382	0,1658

5	1,2094	0,2032	0,0938	0,1254
10	1,3300	0,3051	0,0810	0,0857
15	1,4545	0,2157	0,0842	0,0308
20	1,3585	0,2583	0,0992	0,0150

Tabla A.37 – pH de la arena en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, agitación magnética por 6 horas y estufa a 40 °C por 18 horas.

Días	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4
0	6,34	3,11	2,40	2,43
1	7,35	4,19	2,74	2,86
2	7,62	4,47	2,94	3,15
3	7,79	4,61	3,22	3,17
4	7,47	4,86	3,26	3,20
5	7,68	5,07	3,52	3,26
6	8,05	5,17	3,52	3,37
7	8,11	5,24	3,53	3,53
8	8,25	5,37	3,55	3,76
9	8,40	5,52	3,69	3,99
10	8,36	5,68	4,31	4,41
11	8,33	5,45	4,04	4,45
12	8,28	5,41	4,25	4,49
13	8,31	5,48	4,34	4,70
14	8,29	5,54	4,50	4,72
15	8,43	5,60	4,69	4,94
16	8,22	5,57	4,81	5,53
17	8,32	5,54	5,00	5,62
18	8,13	5,68	5,11	5,52
19	8,20	5,93	5,15	5,46
20	8,28	6,04	5,22	5,41

Tabla A.38 – Conductividad de la arena en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, agitación magnética por 6 horas y estufa a 40 °C por 18 horas.

Días	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4
0	706,00	143,33	160,48	191,67
1	761,33	281,33	149,50	173,90
2	815,00	301,50	157,75	179,30
3	829,33	316,17	173,83	195,82
4	834,83	331,00	198,00	212,33
5	810,17	358,67	222,17	219,17
6	835,00	367,67	234,00	233,83
7	849,67	373,50	253,67	253,33
8	852,33	388,17	265,67	269,08
9	888,00	392,42	288,67	284,83
10	831,08	396,67	306,67	325,67
11	774,17	410,67	348,67	331,50
12	784,17	408,17	371,00	337,33
13	805,83	413,83	381,84	359,33
14	820,00	419,50	393,00	389,17
15	852,17	426,33	405,83	438,50
16	895,00	433,92	432,83	438,17
17	939,83	441,50	451,00	676,83
18	954,08	441,17	470,50	756,33
19	968,33	441,17	503,00	839,83
20	1023,33	442,83	516,17	1191,17

Tabla A.39 – Sulfato de la arena en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, agitación magnética por 6 horas y estufa a 40 °C por 18 horas.

	Días	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4
Sulfato (g/Kg)	1	1,4226	0,2092	0,0221	0,0983
	5	1,7275	0,3281	0,0870	0,0887
	10	1,8275	0,3182	0,1648	0,1930
	15	1,9275	0,3603	0,2934	0,4305
	20	2,2919	0,4596	0,4630	0,9387

Tabla A.40 – ph de la arena en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, bomba de aire por 6 horas y estufa a 40 °C por 18 horas.

	Días	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4
pH	0	5,54	3,45	2,50	2,38
	1	7,11	4,41	2,97	2,79
	2	7,84	5,24	3,05	2,94
	3	8,03	5,72	3,24	2,96
	4	8,24	6,10	3,39	2,97
	5	8,27	6,30	3,72	3,02
	6	8,30	6,32	3,86	3,16
	7	7,92	6,58	4,08	3,32
	8	8,15	6,68	4,30	3,46
	9	8,44	6,76	4,68	3,61
	10	8,46	6,85	5,58	3,81
	11	8,58	6,55	5,34	3,90
	12	8,27	6,48	5,77	4,00
	13	9,17	6,51	5,96	4,15
	14	9,15	6,55	6,10	4,27
	15	8,69	6,60	6,25	4,26
	16	8,23	6,55	6,30	4,43
	17	8,28	6,50	6,40	4,60
	18	8,52	6,39	6,24	4,63
	19	8,09	6,65	6,25	4,70
20	8,32	6,67	6,25	4,80	

Tabla A.41 – Conductividad de la arena en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, bomba de aire por 6 horas y estufa a 40 °C por 18 horas.

	Días	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4
Conductividad (μS/cm)	0	581,33	107,22	151,85	183,95
	1	584,83	267,17	156,05	178,83
	2	579,00	284,00	177,38	191,18
	3	578,83	287,67	212,17	208,26
	4	606,00	288,33	238,17	225,33
	5	604,67	287,83	256,17	233,17
	6	603,33	278,67	0,00	243,83
	7	600,50	280,33	0,00	253,33
	8	627,17	283,00	277,33	259,25
	9	632,67	285,58	290,33	265,17
	10	661,83	288,17	283,17	272,17
	11	691,00	296,67	329,83	273,25
	12	707,17	301,67	330,83	274,33
	13	733,50	301,58	0,00	287,50
	14	736,50	301,50	0,00	302,83
	15	753,58	302,00	341,17	310,00
	16	770,67	306,92	345,17	314,67
17	777,67	311,83	352,33	331,83	

18	797,17	328,50	369,67	341,50
19	825,17	334,00	381,67	338,17
20	838,17	332,17	389,00	374,83

Tabla A.42 – Sulfato de la arena en  $H_2O_2$ , bomba de aire por 6 horas y estufa a 40 °C por 18 horas.

	Días	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4
Sulfato (g/Kg)	1	1,2774	0,1050	0,1077	0,1502
	5	1,3089	0,2339	0,0706	0,1282
	10	1,5523	0,2029	0,1113	0,1340
	15	1,7956	0,1686	0,1604	0,1035
	20	1,8845	0,2320	0,2180	0,1093

Tabla A.43 – pH de la arena en  $H_2O_2$ , sin agitación por 6 horas y estufa a 40 °C por 18 horas.

	Días	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4
pH	0	5,55	3,17	2,65	2,49
	1	7,12	3,80	3,00	2,89
	2	7,36	4,60	3,00	3,02
	3	7,36	5,18	3,31	3,05
	4	7,56	5,76	3,57	3,08
	5	7,63	6,05	4,01	3,15
	6	7,87	6,11	4,10	3,31
	7	7,56	6,37	4,32	3,49
	8	7,58	6,82	4,55	3,68
	9	7,73	6,78	4,86	3,86
	10	7,96	6,75	5,59	4,10
	11	7,85	6,50	5,22	4,17
	12	7,74	6,42	5,50	4,23
	13	7,93	6,47	5,62	4,34
	14	7,92	6,53	5,76	4,42
	15	7,93	6,58	5,89	4,42
	16	8,12	6,53	5,95	4,53
	17	7,94	6,48	6,05	4,76
	18	7,94	6,48	5,93	4,72
	19	8,75	6,68	5,91	4,73
20	8,71	6,60	5,93	4,89	

Tabla A.44 – Conductividad de la arena en  $H_2O_2$ , sin agitación por 6 horas y estufa a 40 °C por 18 horas.

	Días	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4
Conductividad ( $\mu$ S/cm)	0	656,00	142,83	148,07	176,00
	1	647,67	242,17	160,73	177,72
	2	667,67	271,33	191,82	195,38
	3	663,17	281,17	225,83	212,44
	4	660,17	284,00	242,50	229,50
	5	494,33	285,17	252,33	236,50
	6	511,50	278,33	257,00	241,00
	7	501,33	277,00	261,58	244,50
	8	503,00	276,33	266,17	241,92
	9	505,33	271,58	275,50	239,33
	10	521,67	266,83	269,67	246,33
	11	523,75	267,83	276,33	246,67
	12	525,83	270,17	268,50	247,00

13	520,33	269,08	266,50	243,50
14	525,33	268,00	264,67	250,50
15	531,17	267,00	262,67	258,00
16	535,17	271,00	265,83	262,83
17	553,17	275,00	266,00	265,50
18	558,50	273,67	261,17	257,83
19	564,17	274,00	262,00	247,00
20	558,00	268,67	263,17	267,17

Tabla A.45 – pH de la arena en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, sin agitación por 6 horas y estufa a 40 °C por 18 horas.

	Días	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4
Sulfato (g/Kg)	1	1,0944	0,1280	0,0991	0,1550
	5	1,1356	0,1767	0,1013	0,1171
	10	1,1202	0,1979	0,1308	0,0794
	15	1,1049	0,1151	0,1194	0,0391
	20	1,3219	0,1482	0,1094	0,0340

### Pizarra 31 mm

Tabla A.46 – pH de la pizarra en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, agitación mecánica por 6 horas y estufa a 40 °C por 18 horas.

	Días	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4	Ciclo 5	Ciclo 6**
pH	0	1,68	1,90	1,99	2,34	2,35	2,07
	1	1,56	1,98	1,97	2,31	2,13	2,33
	2	1,68	2,01	1,99	2,47	2,32	2,09
	3	1,67	1,99	2,16	1,24	2,28	2,10
	4	1,67	2,01	2,17	1,81	2,25	2,10
	5	1,68	2,03	2,19	2,39	2,22	2,10
	6	1,78	1,99	2,18	2,44	2,31	
	7	2,02	1,95	2,25	2,12	2,05	
	8	1,73	2,03	2,27	2,10	2,17	
	9	1,79	2,11	2,26	2,27	2,09	
	10	1,87	2,10	2,26	1,14	2,13	
	11	1,84	2,10	2,30	1,68	2,17	
	12	2,04	2,26	2,27	2,22	2,20	
	13	1,97	2,09	2,29	2,26	2,33	
	14	1,89	2,02	2,31	2,29	2,40	
	15	1,92	1,94	2,31	2,27	2,04	
	16	1,95	2,14	2,32	2,18	2,02	
	17	2,02	2,18	2,28	1,09	2,05	
	18	2,01	2,16	2,31	1,62	2,08	
	19	2,03	2,14	2,27	2,16	2,11	
20	2,01	2,14	2,36	2,20	2,11		

\*\* Ciclo finalizado antes de los 20 días.

Tabla A.47 – Conductividad de la pizarra en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, agitación mecánica por 6 horas y estufa a 40 °C por 18 horas.

	Días	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4	Ciclo 5	Ciclo 6**
Conductividad (μS/cm)	0	344,83	203,00	203,18	297,00	238,50	214,33
	1	457,17	200,62	205,10	256,83	246,33	209,83
	2	536,00	216,00	207,37	236,67	220,17	218,50
	3	613,00	218,50	209,62	118,33	225,33	220,00

4	668,33	221,08	209,82	183,67	230,50	221,50
5	712,33	223,67	210,02	249,00	235,67	223,83
6	762,50	234,67	213,08	264,83	246,17	
7	665,33	245,67	211,65	283,83	241,50	
8	704,50	246,67	218,68	292,83	253,67	
9	747,67	250,33	223,90	310,50	258,17	
10	773,17	252,00	224,03	155,25	260,08	
11	806,00	252,17	226,83	242,63	262,00	
12	865,67	257,50	229,50	330,00	264,67	
13	867,42	260,67	231,00	340,17	262,00	
14	869,17	260,50	232,50	348,83	256,67	
15	897,50	267,00	236,25	359,17	269,00	
16	925,17	271,33	240,00	340,17	276,17	
17	942,33	273,16	242,17	170,08	279,58	
18	971,17	282,66	245,67	263,04	283,00	
19	975,33	292,16	248,67	356,00	285,83	
20	964,50	295,33	250,67	363,83	286,67	

\*\* Ciclo finalizado antes de los 20 días.

Tabla A.48 – Sulfato de la pizarra en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, agitación mecánica por 6 horas y estufa a 40 °C por 18 horas.

	Días	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4	Ciclo 5	Ciclo 6**
Sulfato (g/Kg)	1	0,5654	0,0000	0,0052	0,5823	0,1175	0,4416
	5	0,8985	0,0000	0,0182	0,6441	0,1656	0,4055
	10	1,0403	0,0164	0,0419	0,7556	0,0873	
	15	1,3218	0,1146	0,1014	0,8131	1,2865	
	20	1,3406	0,1768	0,1436	0,9034	1,3618	

\*\* Ciclo finalizado antes de los 20 días.

Tabla A.49 – pH de la pizarra en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, agitación magnética por 6 horas y estufa a 40 °C por 18 horas.

	Días	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4	Ciclo 5	Ciclo 6**
pH	0	1,35	1,95	2,13	2,27	2,23	1,93
	1	1,37	1,96	2,06	2,16	2,04	2,13
	2	1,47	1,91	2,04	2,15	2,19	1,98
	3	1,46	1,85	2,10	2,13	2,15	1,95
	4	1,51	1,86	2,11	2,11	2,12	1,93
	5	1,51	1,87	2,12	2,08	2,08	1,90
	6	1,61	1,82	2,07	2,02	2,09	
	7	1,89	1,77	2,02	1,75	1,84	
	8	1,63	1,82	2,08	1,70	1,97	
	9	1,66	1,90	2,07	1,89	1,89	
	10	1,75	1,91	2,06	1,87	1,94	
	11	1,73	1,91	2,07	1,86	1,99	
	12	1,92	2,04	2,05	1,83	2,03	
	13	1,85	1,84	2,06	1,86	2,10	
	14	1,78	1,81	2,08	1,89	2,14	
	15	1,83	1,76	2,08	2,01	2,01	
	16	1,87	1,91	2,07	1,82	1,80	
	17	1,88	1,93	2,07	1,81	1,83	
	18	1,89	1,94	2,04	1,80	1,86	
	19	1,91	1,95	2,07	1,79	1,88	
20	1,88	1,94	2,33	1,83	1,94		

\*\* Ciclo finalizado antes de los 20 días.

Tabla A.50 – Conductividad de la pizarra en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, agitación magnética por 6 horas y estufa a 40 °C por 18 horas.

	Días	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4	Ciclo 5	Ciclo 6**
	0	604,17	220,17	212,83	244,67	241,00	213,33
	1	835,83	232,00	222,33	239,33	251,00	206,17
	2	989,00	273,83	226,83	292,17	222,50	217,00
	3	1137,33	281,83	252,00	300,58	228,25	219,50
	4	1249,33	294,92	256,67	309,00	234,00	222,00
	5	1345,17	308,00	261,33	318,00	240,33	225,50
	6	1449,00	343,42	293,67	360,67	256,67	
	7	1283,33	378,83	313,67	387,33	253,33	
	8	1373,83	393,33	336,50	410,00	266,00	
Conductividad (μS/cm)	9	1474,33	418,00	361,83	435,83	274,17	
	10	1535,50	427,17	374,83	451,67	278,08	
	11	1603,00	430,00	388,67	467,50	282,00	
	12	1706,50	463,17	405,67	484,50	287,17	
	13	1745,42	480,50	416,50	506,50	289,50	
	14	1784,33	496,50	427,33	529,33	290,33	
	15	1944,33	517,00	441,75	513,33	304,00	
	16	2036,83	539,50	456,17	515,33	313,83	
	17	2076,50	554,00	469,00	527,67	318,67	
	18	2140,33	588,92	448,00	540,00	323,50	
	19	2150,50	623,83	514,33	553,17	329,33	
	20	2145,33	640,33	524,83	560,50	329,00	

\*\* Ciclo finalizado antes de los 20 días.

Tabla A.51 – Sulfato de la pizarra en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, agitación magnética por 6 horas y estufa a 40 °C por 18 horas.

	Días	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4	Ciclo 5	Ciclo 6**
	1	0,5719	0,0000	0,0090	0,3477	0,0784	0,2289
Sulfato (g/Kg)	5	0,9732	0,0362	0,0964	0,4550	0,1816	0,2497
	10	1,2213	0,1600	0,1950	0,6215	0,0948	
	15	1,7500	0,3002	0,2470	0,6614	0,8399	
	20	1,8051	0,3781	0,3491	0,7964	0,8841	

\*\* Ciclo finalizado antes de los 20 días.

Tabla A.52 – pH de la pizarra en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, sin agitación por 6 horas y estufa a 40 °C por 18 horas.

	Días	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4	Ciclo 5	Ciclo 6**
	0	1,26	1,79	2,00	2,19	2,19	1,86
	1	1,42	1,71	1,96	2,11	2,03	2,10
	2	1,52	1,55	1,92	2,14	2,20	1,90
	3	1,51	1,59	1,93	2,13	2,17	1,87
	4	1,51	1,63	1,94	2,13	2,14	1,85
	5	1,56	1,68	1,95	2,12	2,11	1,83
pH	6	1,66	1,71	1,92	2,02	2,14	
	7	1,96	1,74	1,92	1,77	1,86	
	8	1,62	1,83	1,99	1,74	1,98	
	9	1,70	1,94	1,95	1,90	1,90	
	10	1,81	1,96	1,95	1,91	1,93	
	11	1,76	1,96	2,00	1,92	1,96	
	12	1,94	2,11	1,99	1,93	2,00	
	13	1,87	1,91	2,02	1,91	2,06	

14	1,79	1,88	2,06	1,94	2,11
15	1,80	1,84	2,04	2,07	1,84
16	1,87	2,00	2,03	1,86	1,84
17	1,90	2,03	2,03	1,86	1,86
18	1,90	2,02	2,02	1,86	1,87
19	1,89	2,01	2,04	1,85	1,89
20	1,96	2,02	2,21	1,92	1,95

\*\* Ciclo finalizado antes de los 20 días.

Tabla A.53 – Conductividad de la pizarra en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, sin agitación por 6 horas y estufa a 40 °C por 18 horas.

	Días	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4	Ciclo 5	Ciclo 6**
	0	949,83	270,67	216,67	245,33	242,83	214,50
	1	1991,83	410,67	236,33	239,33	255,00	215,00
	2	2085,33	657,67	247,83	284,17	229,67	227,50
	3	2182,00	742,00	309,50	289,58	235,58	229,75
	4	2210,83	817,50	319,50	295,00	241,50	232,00
	5	2255,83	893,00	329,50	300,83	248,33	234,33
	6	2274,33	1000,00	352,17	379,83	265,50	
	7	1954,17	1107,00	363,67	402,00	266,17	
	8	1921,33	1153,50	392,50	421,17	280,83	
Conductividad (µS/cm)	9	2033,00	1188,33	421,17	449,33	290,33	
	10	2038,83	1198,66	436,17	462,17	294,92	
	11	2074,33	1206,16	453,33	475,00	299,50	
	12	2081,67	1235,33	471,67	488,50	304,67	
	13	2094,83	1248,83	485,08	510,67	309,50	
	14	2108,00	1258,00	498,50	536,83	314,50	
	15	2112,67	1262,33	516,92	503,00	326,33	
	16	2161,83	1288,33	535,33	527,50	337,83	
	17	2166,50	1288,17	553,67	539,50	343,42	
	18	2162,00	1302,67	588,83	551,50	349,00	
	19	2195,17	1317,17	603,67	562,67	355,67	
	20	2040,83	1316,00	618,33	572,00	358,17	

\*\* Ciclo finalizado antes de los 20 días.

Tabla A.54 – Sulfato de la pizarra en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, sin agitación por 6 horas y estufa a 40 °C por 18 horas.

	Días	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4	Ciclo 5	Ciclo 6**
Sulfato (g/Kg)	1	2,1324	0,2226	0,0463	0,4533	0,1006	0,3069
	5	2,5869	0,9623	0,2208	0,5603	0,2797	0,3341
	10	2,6905	0,9509	0,2958	0,6892	0,1880	
	15	3,1588	1,1270	0,3357	0,7819	1,1517	
	20	3,2696	1,0869	0,4693	0,8947	1,1537	

\*\* Ciclo finalizado antes de los 20 días.

Tabla A.55 – pH de la pizarra en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, bomba de aire por 6 horas y estufa a 40 °C por 18 horas.

	Días	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4	Ciclo 5	Ciclo 6**
pH	0	1,91	1,81	2,00	2,19	2,17	1,80
	1	2,21	1,75	2,20	2,24	2,04	2,04
	2	2,34	1,62	2,34	2,45	2,18	1,87
	3	2,36	1,59	2,37	2,46	2,15	1,87



4	2,30	1,65	2,37	2,46	2,12	1,87
5	2,38	1,71	2,37	2,46	2,09	1,86
6	2,40	1,74	2,37	2,38	2,05	
7	2,61	1,77	2,39	2,16	1,81	
8	2,26	1,89	2,45	2,14	1,89	
9	2,26	2,00	2,41	2,30	1,84	
10	2,37	2,01	2,42	2,30	1,87	
11	2,26	2,01	2,44	2,31	1,91	
12	2,47	2,16	2,42	2,32	1,94	
13	2,37	1,98	2,44	2,29	1,99	
14	2,28	1,94	2,46	2,31	2,00	
15	2,29	1,91	2,46	2,46	1,77	
16	2,30	2,03	2,45	2,24	1,74	
17	2,34	2,07	2,45	2,27	1,76	
18	2,34	2,07	2,44	2,31	1,79	
19	2,38	2,07	2,43	2,33	1,81	
20	2,31	2,06	2,52	2,30	1,84	

\*\* Ciclo finalizado antes de los 20 días.

Tabla A.56 – Conductividad de la pizarra en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, bomba de aire por 6 horas y estufa a 40 °C por 18 horas.

	Días	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4	Ciclo 5	Ciclo 6**
	0	717,67	259,00	222,05	225,67	242,33	213,00
	1	1658,00	361,67	225,97	218,42	254,33	208,50
	2	1643,17	560,00	228,50	242,55	228,00	219,33
	3	1692,67	615,17	273,68	249,13	233,00	221,67
	4	1697,50	676,92	280,08	255,70	238,00	224,00
	5	1666,50	738,67	286,47	262,63	243,67	227,17
	6	1696,00	872,25	304,23	296,67	260,67	
	7	1406,67	1005,83	315,40	317,00	245,83	
	8	1435,17	1063,50	332,85	337,65	273,50	
Conductividad (μS/cm)	9	1431,33	1116,50	352,33	363,18	282,50	
	10	1407,33	1143,00	362,43	373,59	287,25	
	11	1396,33	1147,67	372,83	384,00	292,00	
	12	1417,17	1179,50	384,15	395,97	297,00	
	13	1402,92	1194,16	391,70	416,67	303,67	
	14	1388,67	1209,59	399,25	435,33	309,17	
	15	1437,33	1221,00	411,42	421,33	322,00	
	16	1457,17	1244,33	423,58	421,95	333,83	
	17	1474,17	1236,17	432,70	432,98	338,67	
	18	1497,50	1252,75	456,00	444,00	343,50	
	19	1481,83	1269,33	464,67	455,60	349,33	
	20	1458,67	1278,33	474,17	466,33	353,33	

\*\* Ciclo finalizado antes de los 20 días.

Tabla A.57 – Sulfato de la pizarra en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, bomba de aire por 6 horas y estufa a 40 °C por 18 horas.

	Días	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4	Ciclo 5	Ciclo 6**
Sulfato (g/Kg)	1	2,3418	0,2874	0,0765	0,4866	0,1492	0,3376
	5	2,8098	1,0121	0,2238	0,6527	0,3005	0,3705
	10	3,5718	1,4375	0,3568	0,8118	0,6451	
	15	4,3784	0,0808	0,4075	0,9355	1,2431	
	20	5,0802	1,3672	0,5181	1,0508	1,3412	

\*\* Ciclo finalizado antes de los 20 días.

**Disoluciones**

Tabla A.58 – pH de las disoluciones sin áridos, variaciones con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Días	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Agitador mecánico por 18h	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Agitador mecánico por 6h	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + NaOH Agitador magnético 6h	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Bomba de aire 6h	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + NaOH Bomba de aire 6h	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + Ca(OH) <sub>2</sub> Bomba de aire 6h	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Sin agitación 24h	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + NaOH Sin agitación 24h	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + Ca(OH) <sub>2</sub> Sin agitación 24h
0	2,16	1,99	7,98	2,97	9,30	7,27	2,00	9,45	7,27
1	2,11	2,28	8,81	3,06	10,47	7,56	2,05	10,30	7,69
2	2,09	2,30	9,64	3,06	10,49	7,84	1,84	11,40	8,84
3	2,14	2,50	9,75	3,01	10,45	7,81	1,85	11,44	9,69
4	2,20	2,64	9,73	2,96	10,41	7,77	2,00	11,49	10,07
5	2,13	2,25	9,71	2,92	10,34	7,79	1,75	11,42	10,14
6	2,08	2,16	9,70	3,06	10,22	7,82	1,86	11,40	10,49
7	2,06	2,22	9,67	3,02	10,08	7,82	2,04	11,31	10,90
8	2,10	2,39	9,71	2,98	10,16	7,77	1,97	11,43	11,71
9	2,07	2,44	9,69	3,06	10,25	7,85	2,03	11,62	12,05
10	2,05	2,23	9,68	3,04	10,33	7,82	1,92	11,82	12,13
11	2,04	2,26	9,66	3,03	10,32	7,82	1,91	11,78	12,23
12	2,08	2,33	9,67	2,92	10,18	7,81	2,02	11,48	12,33
13	2,07	2,15	9,68	2,91	10,16	7,80	2,04	11,42	12,38
14	2,03	2,25	9,70	3,11	9,77	7,80	2,02	11,04	12,45
15	2,05	2,35	9,71	2,96	9,72	7,82	1,96	11,14	12,38
16	2,05	2,32	9,71	2,87	9,72	7,87	1,96	11,10	12,23
17	2,01	2,36	9,69	2,92	9,72	7,83	1,84	11,14	12,39
18	2,03	2,35	9,70	2,94	9,73	7,82	1,62	11,18	12,43
19	2,03	2,31	9,69	2,96	9,73	7,78	1,86	11,05	13,73
20	2,03	2,39	9,67	2,98	9,72	7,73	1,64	11,04	13,75

Tabla A.59 – Conductividad (μS/cm) de las disoluciones sin áridos, variaciones con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Días	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Agitador mecánico por 18h	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Agitador mecánico por 6h	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + NaOH Agitador magnético 6h	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Bomba de aire 6h	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + NaOH Bomba de aire 6h	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + Ca(OH) <sub>2</sub> Bomba de aire 6h	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Sin agitación 24h	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + NaOH Sin agitación 24h	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + Ca(OH) <sub>2</sub> Sin agitación 24h
0	239,50	242,50	6423,33	161,63	8254,00	2430,00	221,83	7982,33	3540,00
1	240,83	209,60	7445,83	138,83	9298,33	1690,17	230,17	9071,67	3498,33
2	241,00	217,08	8468,33	142,08	10458,33	950,33	235,83	10633,33	3386,67
3	239,00	199,28	8496,67	142,32	10578,33	846,17	232,33	10925,00	3460,00
4	241,83	195,30	8601,67	145,43	10698,33	791,83	238,00	11216,67	3286,67
5	236,17	191,38	8721,67	148,55	10830,00	768,83	242,50	11336,67	1668,17
6	242,00	194,85	8841,67	149,92	11111,67	745,83	259,00	11411,67	1363,83
7	246,33	195,83	8816,67	150,95	11283,33	714,17	259,33	11555,00	1043,33
8	255,33	209,08	8903,33	154,08	11565,00	709,83	271,67	11780,00	1821,50
9	261,83	207,82	8930,00	153,07	11646,67	696,83	267,50	11772,50	2783,33
10	267,33	215,63	9051,67	155,42	11728,33	686,67	268,83	11765,00	3498,33

11	271,00	218,40	9405,00	157,77	8975,00	710,83	272,83	8905,00	4055,00
12	276,33	218,13	9400,00	98,75	9073,33	698,00	276,00	8883,33	4611,67
13	276,17	228,22	9420,00	100,72	9096,67	681,50	282,50	8856,67	4870,00
14	281,50	233,33	9446,67	102,88	9231,67	675,00	282,17	8881,67	5238,33
15	284,33	240,17	9775,00	104,50	9825,00	705,67	293,17	9321,67	5661,67
16	290,83	250,00	9831,67	104,28	10043,33	710,67	320,67	9513,33	6006,67
17	296,67	252,33	10100,00	109,00	10201,67	709,50	221,83	9538,33	6318,33
18	301,83	255,67	10300,00	112,53	10360,00	712,50	216,50	9563,33	6618,33
19	307,83	263,17	10443,33	116,05	10563,33	701,83	225,33	9655,00	6940,00
20	312,17	264,83	10586,67	119,82	10627,00	691,17	232,33	9678,00	7051,67

Tabla A.60 – pH de las disoluciones sin áridos, variaciones con agua.

Días	Agua Agitador mecánico 6h	Agua + NaOH Agitador magnético 6h	Agua Bomba 6h	Agua + NaOH Bomba 6h	Agua + Ca(OH) <sub>2</sub> Bomba 6h	Agua Sin agitación 24h	Agua + NaOH Sin agitación 24h	Agua + Ca(OH) <sub>2</sub> Sin agitación 24h
0	4,88	11,64	6,01	11,49	11,30	5,49	12,66	12,14
1	7,47	12,18	6,39	12,08	11,82	6,06	12,80	12,32
2	6,61	12,72	6,64	12,68	12,34	5,98	12,75	12,39
3	6,15	12,74	6,52	12,65	12,33	6,48	12,72	12,37
4	6,18	12,54	6,65	12,39	12,09	6,31	12,76	12,42
5	6,36	12,13	6,78	12,02	11,88	5,87	12,76	12,43
6	6,52	11,72	6,65	11,64	11,67	7,21	12,84	12,51
7	6,68	11,42	6,54	11,68	11,55	8,07	12,65	12,34
8	6,75	10,86	6,51	11,05	10,10	8,09	12,72	12,55
9	6,35	10,62	6,89	10,77	9,31	6,79	12,73	12,57
10	6,35	10,47	6,82	10,53	8,83	8,34	12,72	12,54
11	6,48	10,34	6,76	10,39	8,66	9,23	12,73	12,58
12	6,64	10,27	6,79	10,32	8,56	7,90	12,75	12,62
13	6,60	10,24	6,53	10,27	8,47	6,57	12,77	12,66
14	6,56	10,19	6,89	10,23	8,38	8,56	12,84	12,70
15	6,44	10,16	6,88	10,20	8,45	9,00	12,72	12,60
16	6,57	10,10	6,55	10,14	8,38	6,95	12,60	12,46
17	6,91	10,06	6,59	10,10	8,44	8,20	12,72	12,57
18	6,81	10,04	6,61	10,05	8,42	8,20	12,69	12,56
19	6,97	9,99	6,63	10,00	8,30	8,40	14,06	13,91
20	6,96	9,93	6,67	9,96	8,19	9,10	14,16	13,95

Tabla A.61 – Conductividad ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) de las disoluciones sin áridos, variaciones con agua.

Días	Agua Agitador mecánico 6h	Agua + NaOH Agitador magnético 6h	Agua Bomba 6h	Agua + NaOH Bomba 6h	Agua + Ca(OH) <sub>2</sub> Bomba 6h	Agua Sin agitación 24h	Agua + NaOH Sin agitación 24h	Agua + Ca(OH) <sub>2</sub> Sin agitación 24h
0	2,60	252,83	6,79	319,00	4175,00	2,80	31233,33	5521,67
1	8,54	9514,75	6,95	9637,00	4105,00	3,76	31183,33	5638,33
2	10,39	18776,67	7,09	18955,00	4035,00	5,69	31300,00	6140,00
3	9,63	9302,26	9,61	16931,67	3361,67	7,35	31383,33	6583,33
4	10,01	14988,33	8,48	13846,67	2301,67	5,83	31733,33	6893,33
5	11,34	12258,33	7,36	11766,67	1942,50	11,94	23051,67	5343,33
6	11,03	9528,33	8,31	9686,67	1583,33	8,62	23200,00	5626,67
7	10,73	9071,67	9,05	9675,00	1469,67	5,48	23100,00	5825,00
8	11,84	8755,00	10,57	9146,67	267,97	7,02	23600,00	8041,67
9	12,74	8721,67	11,26	9148,33	102,95	7,78	23633,33	8138,33
10	14,04	8780,00	13,08	9245,00	121,10	9,34	23800,00	8368,33
11	19,61	9048,33	14,89	9585,00	119,38	9,65	23791,67	8362,50
12	19,42	9065,00	8,46	9735,00	126,50	9,99	23783,33	8356,67
13	19,96	9067,50	10,14	9856,67	128,95	10,34	23583,33	8426,67
14	20,49	9100,00	11,33	9978,33	131,40	10,99	24083,33	8576,67
15	20,89	9441,67	10,79	10506,67	149,77	10,20	24416,67	8700,00
16	22,23	9496,67	12,93	10858,33	152,62	11,61	24616,67	8896,67
17	24,22	9631,67	14,55	10995,00	155,75	14,66	24950,00	8883,33
18	24,13	9896,67	15,32	11355,00	161,03	14,20	25033,33	9035,00
19	24,93	9920,00	16,09	11617,50	164,48	14,06	26100,00	9351,67
20	20,47	9943,33	16,31	11880,00	167,93	14,67	26050,00	9390,00