

**UNMDP - Facultad de Ingeniería- Departamento de Ingeniería en  
Materiales**

**Título: Implementación de metodologías para la evaluación de la  
integridad de cañerías de hormigón armado utilizadas para distribución de  
agua potable.**

**- Autor: María Paula Bereilh**

**- DNI - Nro de Legajo Alumno: 40188523 - 11607**

**- Mail: paubereilh@gmail.com**

**- Director: Beatriz Valcarce  
Co-director: Pablo Stefani**

**- Proyecto final para optar al grado de Ingeniero en Materiales**

**Mar del Plata, julio de 2024.**



RINFI es desarrollado por la Biblioteca de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Mar del Plata.

Tiene como objetivo recopilar, organizar, gestionar, difundir y preservar documentos digitales en Ingeniería, Ciencia y Tecnología de Materiales y Ciencias Afines.

A través del Acceso Abierto, se pretende aumentar la visibilidad y el impacto de los resultados de la investigación, asumiendo las políticas y cumpliendo con los protocolos y estándares internacionales para la interoperabilidad entre repositorios



Esta obra está bajo una [Licencia Creative Commons Atribución- NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/).

**UNMDP - Facultad de Ingeniería- Departamento de Ingeniería en  
Materiales**

**Título: Implementación de metodologías para la evaluación de la  
integridad de cañerías de hormigón armado utilizadas para distribución de  
agua potable.**

**- Autor: María Paula Bereilh**

**- DNI - Nro de Legajo Alumno: 40188523 - 11607**

**- Mail: paubereilh@gmail.com**

**- Director: Beatriz Valcarce  
Co-director: Pablo Stefani**

**- Proyecto final para optar al grado de Ingeniero en Materiales**

**Mar del Plata, julio de 2024.**

Implementación de metodologías para la  
evaluación de la integridad de cañerías de  
hormigón armado utilizadas para  
distribución de agua potable  
**PROYECTO FINAL – INGENIERÍA EN MATERIALES**

Autor: María Paula Bereilh  
Director: Dra. Beatriz Valcarce  
Co-director: Dr. Pablo Stefani

*No te rindas que la vida es eso,  
continuar el viaje,  
perseguir tus sueños,  
destrabar el tiempo,  
correr los escombros y destapar el cielo.*

*Mario Benedetti*

# Agradecimientos

Quiero agradecer a mi mamá que fue desde el comienzo quien confió incansablemente en mí, me acompañó siempre y me empuja día a día a perseguir mis sueños.

A Victoria que además de ser mi hermana fue mi gran compañera de estudio durante todos estos años y celebra mis logros como si fuesen suyos. Sin ellas nada de esto hubiese sido posible.

A mi hermano Juan Ignacio que siempre me acompañó y me apoyó en el camino recorrido.

A mis directores, Dra. Beatriz Valcarce y Dr. Pablo Stefani por la paciencia y el acompañamiento durante la realización de este trabajo.

Al Ing. Juan Carlos Szpyrnal, Ing. Roberto Rochet y Arq. Alejandro Pozzobon de OSSE, y a Sebastián Monello de COARCO S.A por el apoyo y la constante predisposición para ayudar y llevar adelante los ensayos de campo.

A mis amigos y grandes colegas que día a día me permiten crecer personal y profesionalmente, y hacen el camino profesional más ameno y gratificante.

A la Facultad de Ingeniería que fue mi segunda casa todos estos años y me permitió formarme y crecer.

Gracias a cada uno de los que formaron parte de esta gran etapa que hoy cierro, para comenzar otra llena de desafíos y aprendizajes.

*¡Infinitas gracias!*

*¡Lo mejor está por venir!*

## Índice

Resumen .....	5
Capítulo 1: Introducción .....	6
1.1.    Introducción al problema.....	6
1.2.    Objetivos del proyecto.....	6
1.2.1.    General .....	6
1.2.2.    Específicos .....	6
1.3.    Modificación del plan de trabajo original .....	7
Capítulo 2: Revisión de antecedentes.....	8
2.1.    Generalidades del hormigón .....	8
2.2.    Hormigón y acero de refuerzo.....	8
2.3.    Electroquímica de la corrosión del acero .....	13
2.4.    Agentes agresivos para el hormigón armado.....	15
2.4.1.    Ataque por sulfatos .....	15
2.4.1.1.    Ataque externo de sulfatos.....	15
2.4.1.2.    Ataque interno de sulfatos .....	17
2.4.2.    Ataque por cloruros.....	18
2.4.3.    Ataque por sulfuros .....	18
2.4.4.    Ataque por carbonatación .....	19
2.5.    Patologías observables.....	19
2.6.    Información recolectada del tramo acueducto norte analizado .....	20
Capítulo 3: Diseño experimental .....	21
3.1.    Materiales utilizados .....	21
3.2.    Preparación de probetas de laboratorio .....	21
3.3.    Determinación de cloruros totales.....	22
3.4.    Determinación de sulfuros totales .....	28
3.5.    Determinación de sulfatos totales .....	31
3.6.    Determinación de porosidad .....	35
3.7.    Ensayos de campo .....	36
3.7.1.    Inspección visual de la cañería .....	36
3.7.2.    Medición de potencial de corrosión .....	36
3.7.3.    Extracción de testigos.....	38
3.7.4.    Determinación del grado de carbonatación.....	39
3.7.5.    Determinación del contenido de cloruros totales.....	39
3.7.6.    Determinación del contenido en sulfuros totales.....	39
3.7.7.    Determinación del contenido en sulfatos totales .....	39

3.7.8.	Determinación de la porosidad.....	39
Capítulo 4:	Análisis de resultados.....	40
4.1.	Puesta a punto de técnicas en probetas de laboratorio.....	40
4.1.1.	Determinación de cloruros totales .....	40
4.1.2.	Determinación de sulfuros totales .....	40
4.1.3.	Determinación de sulfatos totales.....	42
4.1.4.	Determinación de porosidad.....	43
4.2.	Evaluación de testigos extraídos del acueducto norte.....	43
4.2.1.	Inspección visual de la cañería .....	43
4.2.2.	Medición del potencial de corrosión .....	46
4.2.3.	Determinación del grado de carbonatación .....	48
4.2.4.	Determinación de cloruros totales .....	50
4.2.5.	Determinación de sulfuros totales .....	52
4.2.6.	Determinación de sulfatos totales.....	53
4.2.7.	Determinación de porosidad.....	53
Capítulo 5:	Aspectos económicos.....	55
Capítulo 6:	Discusión de resultados.....	56
Capítulo 7:	Conclusiones .....	59
Capítulo 8:	Referencias .....	60



# Resumen

La corrosión es el principal mecanismo de deterioro que presentan los metales por acción del medio ambiente. La corrosión de barras de refuerzos de acero en el hormigón armado es un problema que afecta la estabilidad estructural de construcciones y compromete la seguridad quienes las emplean. Las patologías asociadas a corrosión de las armaduras incluyen manchas de óxido, grietas y/o delaminaciones en revestimientos, e incluso desprendimientos de material. Las inspecciones reflejan que, en la mayoría de los casos, los problemas de corrosión se originan por una combinación de defectos constructivos y de diseño, empleo de materiales inapropiados y, falta de mantenimiento y monitoreo.

En ambientes con agentes agresivos como cloruros, sulfatos y sulfuros, la exposición de las estructuras a éstos o el empleo de áridos contaminados con sales suele ser la principal causa del daño. Cuando se alcanzan niveles críticos de contaminación por estos agentes en la superficie de las armaduras se inicia el deterioro de los refuerzos. Si se efectúa un control de las materias primas y adecuadas inspecciones durante la vida en servicio de las estructuras, se puede lograr una vida útil prolongada. A partir de esto surge la necesidad de diseñar un programa de mantenimiento dedicado, aún en los casos donde el problema ya exista, es posible realizar un diagnóstico exhaustivo mediante inspecciones realizadas por personal calificado y entrenado que permita recomendar procedimientos de reparación para extender la vida útil de las estructuras en óptimas condiciones de servicio y manteniendo los estándares de seguridad.

En este trabajo se estudiaron las técnicas aplicables para determinar las concentraciones de contaminantes que permitan estimar el daño en la estructura analizada y las posibles patologías asociadas a estos contaminantes.

# Capítulo 1: Introducción

## 1.1. Introducción al problema

Evaluar la integridad de las cañerías es de sumo interés tanto para los fabricantes de caños de hormigón, como para las empresas públicas responsables de su uso y mantenimiento. El objetivo de este proyecto será identificar el grado de deterioro de redes de agua potable, para diseñar protocolos de mantenimiento y/o reparación, previos a una pérdida de integridad total de la estructura. La primera tarea en este sentido será establecer metodologías adecuadas para la evaluación de integridad, considerando la logística necesaria para llevar a cabo la inspección, que es el objetivo principal de este proyecto final. Un aspecto clave es que se cuente con información sobre las condiciones de construcción de los caños lo cual pueda ser vinculado a su comportamiento en servicio.

## 1.2. Objetivos del proyecto

### 1.2.1. General

Implementar metodologías para la evaluación del estado de avance en el deterioro de caños de hormigón armado utilizados para el transporte de agua potable.

### 1.2.2. Específicos

- Actualizar la bibliografía sobre normativa, artículos e informes técnicos vinculados a la integridad de cañerías para transporte de agua potable.
- Establecer los protocolos de los ensayos destructivos y no destructivos tendientes a evaluar la integridad de la estructura.
- Aplicar la metodología establecida en pruebas de campo sobre caños de la red recientemente extraídos del acueducto norte de la ciudad de Mar del Plata.

### 1.3. Modificación del plan de trabajo original

El plan de trabajo inicial consistía en evaluar los caños que Coarco S.A fabricaba y proveía a AYSA (Agua y Saneamientos Argentinos) para uso en transporte de efluentes cloacales. Dado el contexto mundial atravesado por la pandemia durante el año 2020 y 2021, el plan original no pudo llevarse a cabo.

Es por este motivo que Pablo Stefani, codirector de este proyecto final, logra establecer vinculación con OSSE Mar del Plata para evaluar el tramo de cañería del acueducto norte que recientemente había sido sacado de servicio.

# Capítulo 2: Revisión de antecedentes

## 2.1. Generalidades del hormigón

Debido a sus innumerables ventajas, el hormigón es considerado como el material predilecto para prestaciones estructurales. En primer lugar, permite conseguir piezas de cualquier forma, por más compleja que sea. En segundo lugar, posee apreciable resistencia a la compresión, pero no así a la tracción. Esta última característica puede ser mejorada al colocar una barra de refuerzo de acero en su interior. Este material mixto se conoce como hormigón armado. En tercer lugar, es monolítico, es decir, se puede formar la estructura en una sola pieza [1]. Además, tiene un costo relativamente bajo respecto de otros materiales de construcción, ya que el precio energético de elaboración es moderado, las materias primas son económicas y su costo de mantenimiento es bajo. En el año 2023 la producción mundial de cemento fue de 4100 millones de toneladas y se estima que 26000 millones de toneladas de concreto se fabricaron en el mismo período [2].

## 2.2. Hormigón y acero de refuerzo

El hormigón es un material compuesto constituido por una matriz cementicia y agregados inmersos en ella, generalmente arena y piedra partida o canto rodado. La matriz cementicia se corresponde tradicionalmente a la mezcla de cemento Pórtland y agua, más la incorporación de algún tipo de aditivo para mejorar características particulares como la fluidez y tiempo de fraguado, entre otras [3].

El cemento utilizado en la mayoría de los casos es del tipo “Portland”, ya que su precio es relativamente bajo y cuenta con propiedades adecuadas para las prestaciones a las que estará expuesto. Está formado por “clínker”, que es una mezcla de minerales muy abundantes en la naturaleza, como la caliza y la arcilla, a lo que se le adiciona sulfato de calcio, conocido como yeso, que es el regulador de fraguado [4,5].

La mezcla formada por cemento, agua, agregados y aditivos, pasa de una etapa de consistencia plástica necesaria para que fluya dentro de las estructuras, a un estado endurecido donde la matriz está compuesta por los productos de

hidratación del cemento, con presencia de pequeñas burbujas de aire que pueden ser naturales o intencionalmente incorporadas, y una red de poros y capilares originados durante el proceso de compactación, exudación y equilibrio de humedades con el medio ambiente [4].

En la **Tabla 1** se resumen los productos de hidratación mencionados. La hidratación de los silicatos cálcicos del cemento forma compuestos que consumen agua y liberan  $\text{Ca(OH)}_2$ , mientras que los aluminatos consumen el hidróxido. La generación de  $\text{Ca(OH)}_2$  y la presencia de compuestos alcalinos, como KOH y NaOH, son los responsables de la alta alcalinidad del medio.

**Tabla 1.** Productos de hidratación del cemento

Reacción		Productos de hidratación
Silicato dicálcico + agua $2 (2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) + 4 \text{H}_2\text{O}$	↔	Silicato de calcio hidratado + hidróxido de calcio $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{Ca(OH)}_2$
Silicato tricálcico + agua $2 (3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) + 6 \text{H}_2\text{O}$	↔	Silicato de calcio hidratado + hidróxido de calcio $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 3 \text{Ca(OH)}_2$
Ferroaluminato tetracálcico + agua + hidróxido de calcio $4\text{Ca} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + 10\text{H}_2\text{O} + 2\text{Ca(OH)}_2$	↔	Ferroaluminato tetracálcico hidratado $6\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca(OH)}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Aluminato tricálcico + agua + yeso $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 10\text{H}_2\text{O} + \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	↔	Monosulfoaluminato cálcico $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Aluminato tricálcico + agua + hidróxido de calcio $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 12\text{H}_2\text{O} + \text{Ca(OH)}_2$	↔	Aluminato tricálcico hidratado $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca(OH)}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Es importante destacar que cuando se mezcla aluminato tricálcico con agua se producen instantáneamente una mezcla de cristales hexagonales de aluminatos de calcio hidratados que son metaestables. Con el tiempo, estos compuestos se transforman en una fase cúbica menos soluble y más estable. Esta cristalización produce el fraguado instantáneo y por esta razón se usa yeso como modificador del fraguado del cemento [6].

En presencia de yeso, el aluminato tricálcico reacciona con los iones sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) provenientes de la disolución del yeso para formar trisulfoaluminato de calcio hidratado o ettringita, que precipita en forma de pequeñas agujas prismáticas hexagonales. En este caso la ettringita cubre la superficie de los granos del aluminato tricálcico disminuyendo su solubilidad, aunque no impide la continuidad de la hidratación. La ettringita es un producto

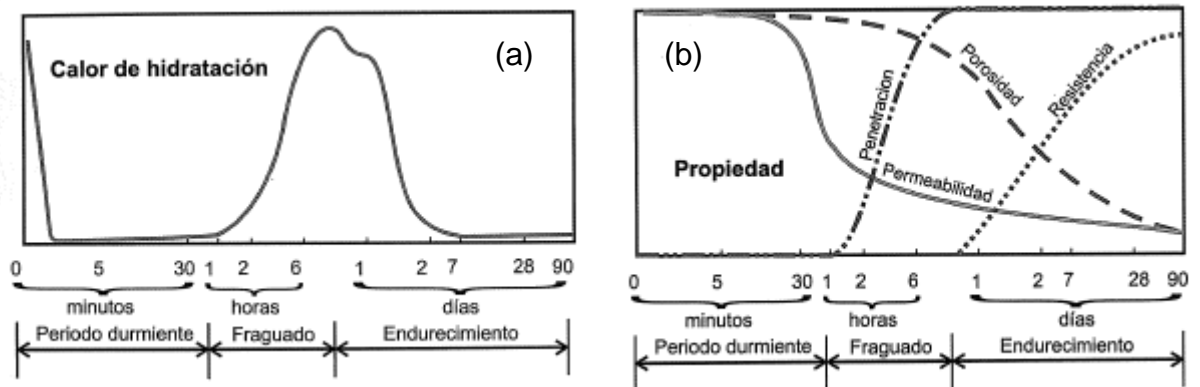
estable sólo cuando existe disponibilidad suficiente de iones sulfatos. Cuando el yeso se consume antes de la completa hidratación del aluminato tricálcico, la ettringita se descompone, parte de los sulfatos pasan a solución y se transforma en monosulfoaluminato de calcio hidratado que se presenta en forma de placas hexagonales delgadas [4,7,8].

Cuando el cemento es mezclado con el agua se produce una solución sobresaturada de iones calcio y pH muy elevado como resultado de la hidrólisis de los silicatos. La concentración de iones sulfato, calcio y álcalis (iones sodio y potasio) es elevada desde los primeros minutos de la hidratación, a partir de la cual se produce la precipitación del hidróxido de calcio, la ettringita y el silicato de calcio hidratado. La formación de la capa de silicato de calcio hidratado y ettringita sobre los granos de cemento, retarda la hidratación futura y justifica la existencia del período durmiente. Este período se caracteriza por tener relativa inactividad, con una duración de una o dos horas durante las que la pasta de cemento permanece plástica y trabajable [4,7,8].

El final del período durmiente y el inicio del fraguado se atribuyen a la ruptura de la capa de silicato de calcio hidratado que permite que continúe el proceso de hidratación. Como el volumen de los productos de hidratación es mayor que el volumen del cemento anhidro, los compuestos formados con el avance de la hidratación llenan progresivamente los espacios entre los granos de cemento y crean puntos de contacto que causan la rigidización de la pasta (inicio del fraguado) [4].

Con el aumento del tiempo de hidratación, la concentración de hidratos y el aumento de puntos de contacto restringen totalmente la movilidad de la pasta y se alcanza el fraguado final del cemento y empieza el período de endurecimiento donde la pasta comienza a ganar resistencia. El período de fraguado se caracteriza por una aceleración de la velocidad de hidratación, en tanto que el período de endurecimiento es un estado durante el cual las reacciones se desaceleran. Con el avance de la reacción, la porosidad disminuye considerablemente, debido al aumento de volumen sólido de los productos de hidratación, que provocan un aumento de resistencia mecánica y una disminución de la permeabilidad [4]. En la **Figura 1** se puede observar la

evolución del calor de hidratación del cemento Portland (a) y la evolución de las propiedades de la pasta hidratada [4].



**Figura 1. (a) Evolución del calor de hidratación del cemento Portland. (b) Evolución de las propiedades de la pasta hidratada. [4]**

Las características y propiedades del hormigón dependen fundamentalmente de la de sus componentes y muy especialmente de las proporciones relativas de los mismos, siendo la relación agua/cemento el principal parámetro de caracterización. En estado fresco el hormigón debe poder colocarse y compactarse sin que se produzca segregación que reduzca la homogeneidad del material y en estado endurecido la propiedad fundamental es la resistencia a la compresión, que también afecta a la permeabilidad, el desgaste y la resistencia a la desintegración provocada por distintas formas de ataque químico [3].

Generalmente, la cantidad de agua requerida para hidratar completamente una pasta es 23 a 25 % m/m del contenido de cemento, es decir 23 a 25 gramos o kilos de agua cada 100 gramos o kilos de cemento. Sin embargo, se suele agregar en exceso para obtener un concreto fresco con trabajabilidad. El agua que no reacciona tiene características alcalinas debido a que en ella se disuelven los iones producto de las reacciones del cemento como  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{OH}^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  [4,5].

La proporción de agua empleada va a determinar el grado de porosidad y permeabilidad del hormigón una vez endurecido. Las propiedades mecánicas mejoran con la disminución de la porosidad del material. A menor cantidad de agua más compacta será la mezcla, por lo que tendrá menor cantidad de poros

interconectados. Estos son permeables, es decir, permiten el paso de sustancias líquidas o gaseosas [9].

La porosidad tiene gran importancia en la corrosión del acero de refuerzo en estructuras de hormigón. Cuando se prepara correctamente, el metal se encuentra pasivo por el alto pH del medio, entre 12,5 y 13,5. Sin embargo, si hay presencia de oxígeno o iones agresivos se suele acelerar el proceso de degradación. Si el hormigón posee una porosidad adecuada, la difusión de estos elementos se verá retrasada. Por lo tanto, una menor relación agua/cemento genera una menor proporción de poros, lo que hace más lenta la velocidad de difusión de estas especies. Se evidencia el importante rol que tiene una buena dosificación de la mezcla en la corrosión de la barra de acero.

La cantidad de agua utilizada para los procesos de hidratación del cemento no es la única variable que genera poros en el concreto. El curado se realiza con humedad ambiente del 100% para que la hidratación y el posterior endurecimiento ocurran satisfactoriamente. El objetivo de este proceso es que los productos de hidratación completen los espacios de la pasta fresca que antes se encontraban ocupados por agua. La pasta de cemento, una vez fraguada, mantiene su volumen constante. Está compuesta por productos como el silicato de calcio, denominados gel rígido que son masas densas con una porosidad característica, que son llamados poros de gel. Los poros capilares son espacios originalmente ocupados por el agua en el concreto fresco, que no han sido ocupados por el gel en el proceso de hidratación. Cuanto mayor sea el volumen del gel habrá menor porosidad por lo que aumentará la resistencia. Además, durante la compactación puede quedar aire atrapado generando poros de mayor tamaño, lo que aumenta la difusión de especies agresivas [4]. Por esto es importante para la durabilidad del hormigón el control de los poros de compactación, el aire ocluido y los poros capilares.

La protección que el hormigón confiere a las barras de acero es de doble naturaleza. Por un lado, es una barrera física que las separa del medio ambiente y por otro lado el líquido encerrado en la red de poros y capilares permite formar una película pasiva sobre su superficie, es decir una capa de óxidos muy adherentes y compacta [3].

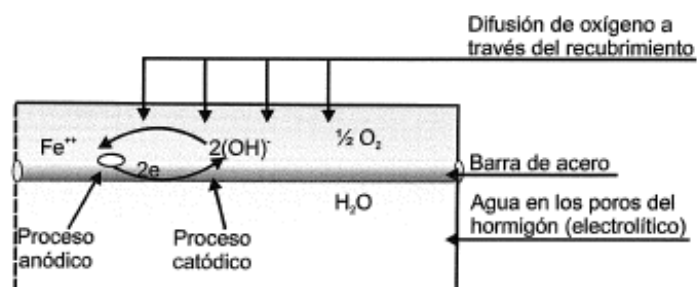


La pasividad es un mecanismo preventivo contra la corrosión, donde se forma una película continua en la superficie del metal que evita un mayor deterioro, ya que aísla al metal del medio agresivo. La resistencia del acero depende de la integridad de la película pasiva, que se forma naturalmente cuando la barra está dentro de un hormigón no contaminado y de buena calidad, debido al pH fuertemente alcalino. La integridad de esta película puede verse comprometida si los agentes agresivos ingresan por difusión en el hormigón, a través de sus poros, y alcanzan la superficie del metal. Por lo tanto, la estabilidad de la capa pasiva es un factor importante dado que determina la velocidad a la que el material va a sufrir los efectos de la corrosión [10].

### 2.3. Electroquímica de la corrosión del acero

El proceso de corrosión involucra semi-reacciones de oxidación, que son aquellas que producen electrones, y de reducción, donde estos se consumen.

La oxidación es una semi-reacción mediante la cual los metales se transforman en iones que se transfieren a la solución acuosa y los electrones producidos se mantienen en el metal. Es un proceso anódico que ocurre en zonas localizadas, llamadas anódicas, a un potencial de equilibrio. En el caso del hormigón armado la reacción anódica es la oxidación del metal. Por el contrario, la reducción se produce cuando una especie disminuye su número de oxidación al producir un consumo de electrones. En este caso se trata de la reducción de oxígeno en las zonas catódicas, a otro potencial de equilibrio. La barra de refuerzo de acero al carbono tiene zonas anódicas y catódicas, y el concreto es el electrolito. En la **Figura 2** se puede observar el proceso mencionado.

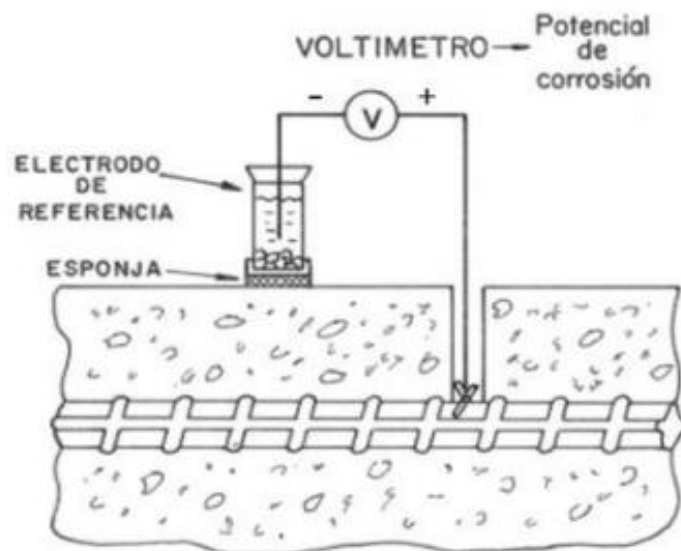


**Figura 2.** Reacciones que ocurren entre la armadura de acero y el medio.

Como no puede haber acumulación de carga, las reacciones deben ocurrir a la misma velocidad y el acero adquiere un potencial intermedio que se conoce como potencial de corrosión,  $E_{corr}$ , al cual la corriente neta resultante es cero.

En el caso de las estructuras de hormigón el potencial de corrosión se puede medir "in-situ". Generalmente se utiliza un electrodo de referencia estándar de cobre-sulfato de cobre (Cu/CuSO<sub>4</sub>) saturado (CSE). Este se conecta a un multímetro de alta impedancia de entrada, que se utiliza para que por el circuito no circule corriente, y se conecta a la barra metálica. Se realiza la extracción de material de recubrimiento para permitir la conexión. El electrodo de referencia se pone en contacto con el hormigón mediante una esponja, que debe estar humedecida con agua de canilla [11,12].

En la **Figura 3** se puede observar un esquema del circuito adoptado.



**Figura 3.** Representación de la medición del potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ) [11].

Los valores obtenidos se interpretan mediante la norma ASTM C-876 [13]. En la **Tabla 2** se presenta el criterio de valoración de los potenciales del acero en estructuras de hormigón armado convencional vs. el electrodo Cu/CuSO<sub>4</sub>, según la norma mencionada. A partir de ella se pueden interpretar los resultados de la medición y conocer el estado en que se encuentra la estructura analizada. Los potenciales de corrosión indican si el proceso de corrosión ha dado inicio, pero no da información sobre la extensión del proceso corrosivo.

**Tabla 2.** Criterio de evaluación de potenciales de corrosión según ASTM C-876

<b><i>E<sub>corr</sub></i> (V vs. CSE)</b>	<b>Probabilidad de corrosión</b>
< -0.35	> 95% (estado activo)
-0.2 a -0.35	Aprox. 50% (estado indefinido)
> -0.2	< 5% (estado pasivo)

## 2.4. Agentes agresivos para el hormigón armado

### 2.4.1. Ataque por sulfatos

El ataque por sulfatos puede ser externo e interno. El ataque externo de sulfatos se da cuando los iones sulfatos ingresan desde el medio ambiente, como suelo o aguas circundantes. El ataque interno ocurre en las estructuras de hormigón que están expuestas a un ambiente libre de iones sulfatos, por una tardía liberación de sulfatos desde los agregados generalmente contaminados con yeso, del clinker o del cemento con elevado contenido de sulfatos, o en el caso de hormigones tratados térmicamente. El ataque por sulfatos se detecta en hormigones expuestos a aguas y suelos con contenidos de sulfato superiores al 0.1% [14].

#### 2.4.1.1. Ataque externo de sulfatos

En el ataque por sulfatos se presentan distintos mecanismos de degradación que actúan simultáneamente, los cuales causan expansión, fisuración, y/o ablandamiento del mortero o del hormigón provocando la caída de la resistencia mecánica y la pérdida de masa. Se pueden identificar distintos mecanismos de degradación en ambientes con sulfatos como la formación de ettringita, la formación de yeso, la formación de thaumasita, la formación de brucita, yeso y descomposición del silicato de calcio hidratado, y la cristalización de sales. A continuación, se detallan los mecanismos mencionados:

- **Formación de ettringita:** la formación de ettringita es el resultado de la reacción entre los iones sulfatos y los hidratos de los aluminatos de calcio de la pasta de cemento. La ettringita cristaliza asociada con 32 moléculas de agua que causan un elevado incremento de volumen o expansión, y cuando esto ocurre en la pasta endurecida produce fisuración progresiva, el incremento de la porosidad y la pérdida de resistencia mecánica de la pasta [11,15].

- Formación de yeso: es el resultado de una reacción de intercambio químico donde los iones sulfatos provenientes del ambiente reemplazan a los hidróxidos del hidróxido de calcio durante la hidratación de los silicatos de calcio. Ocurre principalmente en soluciones concentradas ( $>1000$  mg/l de  $\text{SO}_4^{2-}$ ) y se lo conoce como el ataque ácido de los sulfatos [16]. El yeso se forma a partir de los cristales de hidróxido de calcio que precipitan alrededor de los agregados durante la hidratación del cemento y en los poros donde existe espacio disponible para el crecimiento de los mismos [17]. La formación de yeso produce ablandamiento de la capa exterior del mortero u hormigón mientras que el interior de la matriz permanece cohesivo [11,16,19].

- Formación de thaumasita: en esta reacción el silicato de calcio hidratado y el hidróxido de calcio de la pasta de cemento son transformados a yeso y thaumasita debido a la acción conjunta de los iones sulfatos y carbonatos. Los iones sulfatos reaccionan con el hidróxido de calcio de la pasta para formar yeso y la thaumasita es el resultado de la reacción entre la sílice provista por la descomposición del silicato de calcio hidratado con los iones carbonatos (internos o externos) y los iones sulfatos de la solución. En este mecanismo de ataque es necesario que exista una causa previa que produzca la descomposición del silicato de calcio hidratado en la pasta de cemento, que pueden deberse al ataque ácido o al ataque de magnesio [11,20,21].

- Ataque de sulfato de magnesio: puede ser dividido en tres partes según la concentración del medio. Para una baja concentración (menor de 0.48%  $\text{MgSO}_4$ ), el ataque es dominado por la formación de ettringita. Cuando la concentración de  $\text{MgSO}_4$  está entre 0.48 y 0.75%, el ataque es controlado por la formación de ettringita y yeso como se describió anteriormente. Finalmente, el ataque severo sobre el silicato de calcio hidratado de la pasta de cemento ocurre para concentraciones de  $\text{MgSO}_4$  mayores que 0.75%. En este último caso, el  $\text{MgSO}_4$  reacciona con el silicato de calcio hidratado para formar

yeso, brucita (un hidróxido relativamente insoluble) y un gel de sílice que no tiene propiedades cementantes [16].

- **Cristalización de sales:** este mecanismo de ataque involucra las siguientes etapas: la solución de sulfatos asciende a la porción seca del hormigón por absorción capilar, donde el agua se evapora muy fácilmente. Luego, cuando la concentración de solutos excede la concentración de saturación, tiene lugar la cristalización de sal en los poros produciendo tensiones internas suficientemente grandes como para fisurar el hormigón. Los ciclos repetidos de cristalización causan un descascaramiento progresivo de la superficie del hormigón. Este mecanismo es puramente físico, ya que los compuestos de la pasta de cemento no se encuentran involucrados y por lo tanto no se detecta ettringita o yeso en la zona deteriorada [11,22,23].

#### 2.4.1.2. Ataque interno de sulfatos

El ataque interno de sulfatos se debe a la formación de ettringita diferida (FED) luego de que el hormigón ha endurecido sin aporte de  $\text{SO}_4^{2-}$  del medio ambiente, siempre que exista un aporte externo de agua [11]. Los casos identificados como FED se deben principalmente a tres fuentes internas que liberan lentamente sulfatos: 1) los agregados naturales contaminados con yeso, agregados livianos artificiales y los cementos de contracción compensada; 2) el clínker que contiene una elevada proporción de sulfato debido al uso de combustibles alternativos ricos en sulfuros y 3) los hormigones de elementos premoldeados curados a vapor a una elevada temperatura [11,24].

La ettringita no es estable a temperaturas superiores a  $65^\circ\text{C}$ . Por lo tanto, la ettringita que se forma durante las primeras etapas de la hidratación del cemento se descompone durante los procesos de curado a elevada temperatura, y los iones  $\text{SO}_4^{2-}$  son absorbidos por el silicato de calcio hidratado. Luego, durante la vida en servicio de la estructura, estos iones son liberados y la ettringita cristaliza nuevamente [11,24].

Los factores que gobiernan la expansión en este proceso son de distinta naturaleza: la composición del cemento determina la cantidad de ettringita diferida que se puede formar, la microestructura de la pasta que determina la

tensión que puede resultar de la formación de la ettringita diferida, y la microestructura del mortero y hormigón que determina cómo responde el material frente a tensiones de tracción generadas internamente [11].

#### 2.4.2. Ataque por cloruros

Los iones cloruro al alcanzar la superficie del metal, pueden ocasionar la ruptura localizada de la película pasiva. Los cloruros se encuentran presentes en el hormigón debido al aporte que pueden realizar los materiales componentes (fundamentalmente aditivos, agua de mezclado y agregados) y/o al aporte externo a través de la red de poros. En este caso, el agua de Mar del Plata contiene  $100 \text{ mg L}^{-1}$  de cloruros [25]. La presencia de cloruro en una concentración superior a cierto umbral conduce a un ataque localizado del acero de refuerzo, donde se ocasiona la desestabilización de la película pasiva. Los iones cloruro se consideran la causa principal de la corrosión del refuerzo y la tasa de corrosión está fuertemente influenciada por factores ambientales y propiedades del hormigón, como la permeabilidad, el tipo de cemento, espesor del recubrimiento del refuerzo, etc. El contenido de cloruros que se considera riesgoso en estructuras de hormigón armado debe ser superior al 0.2-3.0% en peso de cemento o 0.8-12.2  $\text{kg/m}^3$  de concreto asumiendo un contenido en cemento de 400 kg por metro cúbico de hormigón [26,27].

En relación con el límite de cloruros es necesario recordar que parte de los cloruros presentes en el momento del amasado se combinan con las fases alumino-ferríticas para dar principalmente cloro-aluminatos, que quedan formando parte de las fases sólidas del cemento hidratado. Sólo resultan peligrosos los cloruros que quedan disueltos en la fase acuosa de los poros. De todas formas, las normativas se refieren siempre al límite de cloruros totales, porque los cloruros combinados pueden volver a la disolución por efecto de procesos como la carbonatación [12].

#### 2.4.3. Ataque por sulfuros

El ataque por sulfuro ocurre generalmente en conductos de desagüe cloacal. Cuando por acción de bacterias se desprende sulfuro de hidrógeno y metano, reaccionan en la superficie del hormigón que se encuentra por sobre el

nivel de agua con el dióxido de carbono y el vapor de agua formando carbonatos y sulfatos de calcio. Esta deposición causa la disminución del pH superficial por debajo de 9 [28]. El ataque por sulfuros tiene un efecto similar al del ataque por carbonatación, generando despasivación de la capa pasiva y la activación del acero de refuerzo.

#### 2.4.4. Ataque por carbonatación

El dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) del aire, que ingresa a la masa de hormigón a través de los poros interconectados con el exterior, en presencia de agua, transforma al hidróxido de calcio en carbonato de calcio. Para que se produzca la reacción, es necesaria la presencia de agua, siendo la situación preferencial una humedad relativa comprendida entre 50% y 60%. Cuando el hormigón tiene sus poros capilares saturados, el  $\text{CO}_2$  no puede ingresar y consecuentemente no se genera la carbonatación [11].

Generalmente induce una corrosión generalizada que se desarrolla cuando el dióxido de carbono atmosférico reacciona con las fases alcalinas presentes en el cemento hidratado, generando una caída del pH de la solución del poro hasta valores menores a 9. Este descenso de pH, acompañado de una disminución del potencial, produce la despasivación del acero en contacto con las zonas carbonatadas. La carbonatación es un proceso controlado por difusión.

### 2.5. Patologías observables

#### 2.5.1. Agrietamiento, manchas de óxido y sectores con delaminación o desprendimientos del recubrimiento de hormigón.

Los productos de corrosión de la armadura son mezclas de oxohidróxidos ferroso y férrico, que ocupan un volumen considerablemente superior al del acero original. Esto causa tensiones de tracción en el interior del hormigón que originan grietas paralelas a la dirección de los refuerzos de acero y delaminación del recubrimiento de hormigón. Inicialmente este tipo de patología no se observa a simple vista por lo que las zonas afectadas se detectan golpeando la superficie del hormigón para identificar las áreas con sonido "hueco". En los sectores de la estructura donde el hormigón se encuentra saturado con agua o muy húmedo, la corrosión en las armaduras se manifiesta a través de manchas de óxido en la

superficie del hormigón, sin que aparezcan signos de delaminación o agrietamientos [29].

Las principales causas de estas patologías son el ataque por cloruros, sulfatos, sulfuros y carbonatación desarrolladas anteriormente. Otra de las causas de estas patologías es una barrera física deficiente, es decir, un espesor de recubrimiento no efectivo.

La eficacia del recubrimiento como barrera depende de su espesor y el diseño de la mezcla. El reglamento de estructuras de hormigón, CIRSOC, establece que el recubrimiento debe tener 5 cm para hormigones expuestos a ambientes marinos o a ataques severos, y para hormigones expuestos a condiciones normales, debe tener 3 cm como mínimo [14]. En cuanto al diseño de la mezcla, bajas relaciones agua/cemento y altos contenidos de cemento garantizan un hormigón de buena calidad. Ambos factores contribuyen a que el tiempo necesario para que las especies contaminantes alcancen los refuerzos de acero sea mayor, y la durabilidad del hormigón aumente.

## 2.6. Información recolectada del tramo acueducto norte analizado

El conducto del Sistema Acueducto Norte fue construido 1967/68, colado con hormigón in situ por lo que, al colocar el molde, la superficie inferior de la cañería adoptó la forma del terreno y denota mayor rugosidad. Durante toda la vida en servicio del acueducto, este estuvo en contacto con suelo virgen por debajo del mismo y material de relleno sobre la parte superior.

El 26 de septiembre del año 2020 se realizó el empalme con el nuevo Acueducto Oeste, donde se extrajo aproximadamente un tramo de 9 metros para realizar el empalme con la nueva cañería, reemplazándolo por una pieza especial en acero en forma de Y con sus accesorios. Para dicho reemplazo, debió realizarse una cámara que permitiera facilitar las tareas.

El punto de empalme se ubica en la Autovía 2 en el km 391.7 en la zona de camino entre las dos manos (banquina central).



## Capítulo 3: Diseño experimental

### 3.1. Materiales utilizados

Para llevar adelante las técnicas de laboratorio para determinar agentes contaminantes y poner a punto dichas técnicas, se emplearon reactivos de calidad pro-análisis. Para la preparación de las probetas de laboratorio, se utilizó cemento CPN 40 de Loma Negra [30] que cumple con IRAM 50.000, agua destilada, y arena de río fina (densidad  $2.6 \text{ g/cm}^3$  y absorción de 0.8%) de los acopios de Coarco S.A.

### 3.2. Preparación de probetas de laboratorio

Para la puesta a punto de las técnicas presentadas en los puntos 3.3, 3.4, 3.5 y 3.6 se diseñan morteros blancos con cantidades conocidas de cada contaminante a analizar. Para ello, se prepararon 6 morteros con las siguientes composiciones:

- Blanco 1, 2, 3, 4: mezcla con relación agua/cemento=0.6 y arena/cemento=3. De manera que cada 60 mL de agua destilada incorporar 100 g de cemento Portland y 300 g de arena de río. (M-B)
- Sulfuros: cada 100 g de mortero fresco agregar a la mezcla 0.53 g de sulfuro de sodio para obtener una mezcla 1% m/m de sulfuro (1 g de sulfuro en 100 g de cemento). (M-S)
- Sulfatos: cada 100 g de mortero fresco agregar a la mezcla 0.32 g de sulfato de sodio para obtener una mezcla 1% m/m de sulfato (1 g de sulfato en 100 g de cemento). (M-SO<sub>4</sub>)
- Cloruros: cada 100 g de mortero fresco agregar a la mezcla 0.36 g de cloruro de sodio para obtener una mezcla con 1% m/m de cloruro (1 g de cloruro en 100 g de cemento). (M-Cl)

Una vez preparadas las mezclas, colar en moldes de PVC, previamente engrasados con silicona. Dejar fraguar los morteros 48 h., desmoldar y dejar curar por 7 días parcialmente sumergidos en agua de red y en un recipiente cerrado para lograr un 100% de humedad relativa. En la **Figura 4** se pueden observar las probetas durante el fraguado.



**Figura 4.** Probetas realizadas en el laboratorio.

### 3.3. Determinación de cloruros totales

Para la determinación de la concentración de cloruros se toma como referencia la norma ASTM C 114 “Standard Test Methods for Chemical Analysis of Hydraulic Cement” [31]. La determinación se realiza a través del método potenciométrico. A continuación, se detalla el procedimiento llevado a cabo:

➤ Preparación de soluciones

○ *Solución estándar de cloruro de sodio ( $0.05 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$ ):* secar el NaCl a  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  hasta peso constante. Pesar exactamente 1.4611 g de reactivo seco y disolver en agua bidestilada. Diluir hasta 500 mL en matraz aforado. Esta solución es patrón primario, es decir un compuesto altamente purificado que sirve como referencia en las valoraciones y otros métodos analíticos. Algunos de los requerimientos importantes que debe cumplir un estándar o patrón primario son: alta pureza (mayor al 99,9%), estabilidad atmosférica, ausencia de agua de hidratación de tal manera que la composición del sólido no cambie con variaciones en la humedad, bajo costo, buena solubilidad en el medio de valoración, y peso equivalente elevado para disminuir el error.

○ *Solución de nitrato de plata ( $0.05 \text{ mol L}^{-1} \text{ AgNO}_3$ ):* disolver 2.12 g de  $\text{AgNO}_3$  en 250 mL de agua bidestilada en matraz aforado. Esta solución se foto descompone por lo que no es estable (el  $\text{AgNO}_3$  no es un patrón primario) y debe ser titulada para conocer la concentración exacta de la solución. Para ello titular por el método potenciométrico contra 5 mL de solución estándar de NaCl  $0.05 \text{ mol L}^{-1}$ .

1.

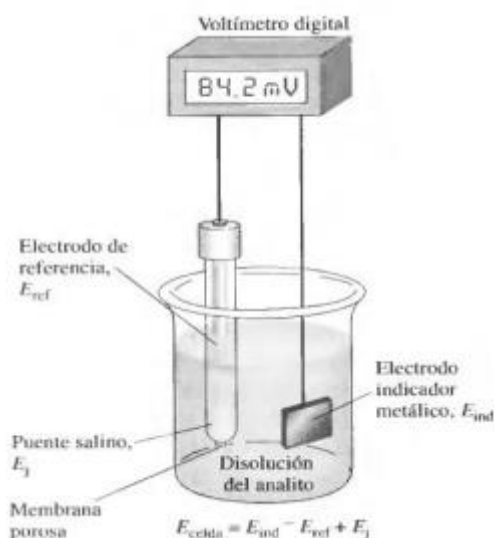
➤ Ataque de la muestra

- Tomar 10 gramos de muestra exactamente pesados en balanza analítica. Se fraccionó la muestra original a través del método de cuarteo para que la muestra a analizar sea representativa.
- Dispersar la muestra en 75 mL de agua bidestilada y agregar 75 mL de ácido nítrico diluido al 50% v/v, rompiendo las aglomeraciones con una varilla de vidrio. Utilizar ácido nítrico ya que es un ácido oxidante que ayuda a la completa disolución de todos los compuestos presente obteniéndose una solución en donde todos los cationes presentes estarán en su máximo estado de oxidación y la sílice ( $\text{SiO}_2$ ) precipita como un sólido blanquecino.
- Medir el pH para verificar que sea igual o menor a 4.
- Calentar rápidamente el vaso de precipitados tapado hasta que hierva. Dejar hervir unos pocos segundos y retirar de la placa calefactora.
- Filtrar la solución que contiene la muestra con un papel de filtro mediante un filtrado por succión con un embudo de Büchner y Kitasato de 500 mL, enjuagar con agua bidestilada varias veces el sedimento en el papel de filtro. Agregar los lavados al filtrado. Esto se hace para evitar la pérdida de cloruros adsorbidos en el precipitado.
- Enfriar el filtrado hasta temperatura ambiente. Ajustar el pH entre 4 y 6 con NaOH sólido. Si el pH no está en este rango se cometen errores en la determinación.

➤ Determinación de cloruros por método potenciométrico

El método potenciométrico o potenciometría es una técnica electroanalítica que permite determinar la concentración de una especie activa en una disolución utilizando un multímetro de alta impedancia (no permite la circulación de corriente) y dos electrodos, de referencia e indicador. El electrodo de referencia presenta potencial conocido y constante, en este caso se emplea un electrodo de calomel saturado ( $E_{ref} = 0.244 \text{ V vs ENH}$ ) [32]. El electrodo

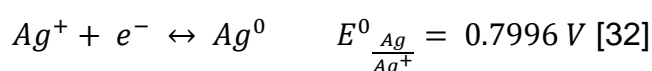
indicador debe ser sensible a la especie activa, en este caso se emplea un alambre de plata (**Figura 5**).



**Figura 5.** Celda para determinación potenciométrica.

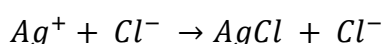
Para conocer la concentración de la especie activa, es necesario aplicar la ecuación de Nernst que nos proporciona la relación entre el potencial del electrodo indicador y la concentración del catión en todos los puntos de la titulación (antes, durante y después del punto equivalencia).

La reacción de reducción de la plata (Ag) con su respectivo potencial de reducción estándar es:



Durante la titulación de los iones cloruro se pueden definir tres etapas [33]:

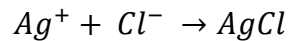
a) Antes del punto de equivalencia: ocurre la reacción entre los iones plata y los cloruros presentes en la solución y se da la precipitación de cloruro de plata, permaneciendo los iones cloruros en exceso en la solución.



En esta región la concentración de ion plata en solución depende de la solubilidad del precipitado.

b) En el punto de equivalencia: se alcanza cuando no hay exceso ni de cloruros ni de iones plata, y la

concentración de cada uno está dada por la raíz cuadrada de la constante de producto de solubilidad  $K_{ps}$ .

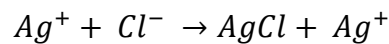


$$K_{ps} = [Ag^+][Cl^-] = x^2$$

$$[Ag^+] = [Cl^-] = \sqrt{K_{ps}}$$

La  $K_{ps}$  del cloruro de plata (AgCl) es igual a  $1.6 \times 10^{-10}$ . [33]

c) Después del punto de equivalencia: no restan iones cloruros en solución por lo tanto habrá iones plata en exceso.



De esta manera se puede calcular el potencial del electrodo indicador en el punto de equivalencia utilizando la ecuación de Nernst [33]:

$$E_{ind} = E_{Ag/Ag^+}^0 - 0.059 * \log \frac{1}{[Ag^+]}$$

$$E_{ind} = 0.7996 V - 0.059 * \log \frac{1}{\sqrt{1.6 \times 10^{-10}}}$$

$$E_{ind} = 0.510 V$$

La solución a titular se coloca en un vaso de precipitado con agitación continua en donde se sumergen los electrodos (indicador y de referencia). El alambre de plata (indicador) se conecta al positivo del multímetro (cable rojo) y el electrodo de referencia de calomel saturado al negativo (cable negro del multímetro). Desde bureta se agrega la solución titulante y se registra la diferencia de potencial ( $\Delta E$ ).

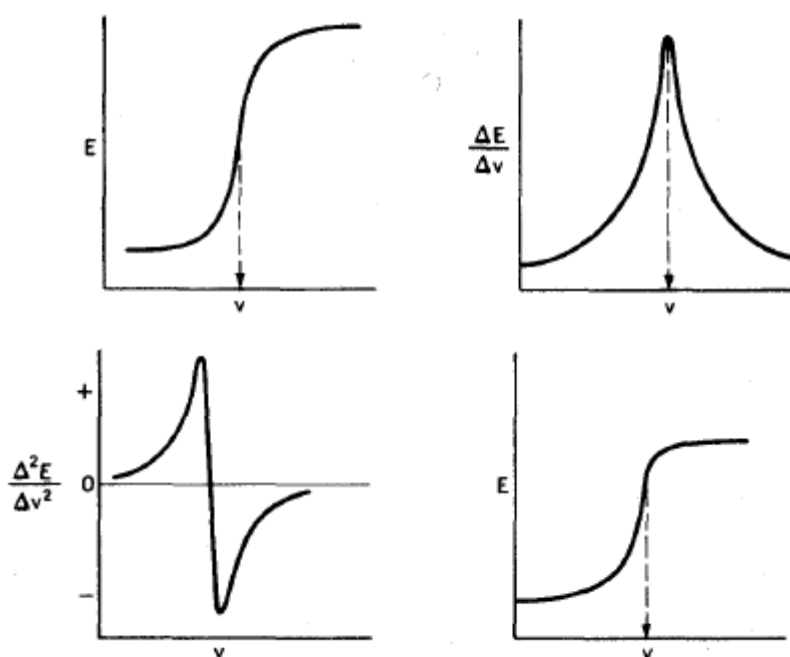
Si empleamos un electrodo de calomel saturado, en el punto de equivalencia el  $\Delta E$  registrado puede calcularse de la siguiente manera:

$$\Delta E = E_{ind} - E_{ref}$$

$$\Delta E = 0.510 V - 0.244 V$$

$$\Delta E = 0.266 V = 266 mV$$

La representación gráfica de los valores obtenidos de potencial – volumen añadido del titulante (E vs V) proporciona una curva que tienen una inflexión en el punto de equivalencia. Si se grafica el cambio de potencial con el cambio de volumen ( $\Delta E/\Delta V$ ) contra el cambio de titulante, la curva resultante tiene un máximo en el punto de equivalencia. El volumen V correspondiente a este punto será el volumen de equivalencia de la valoración ( $V_{eq}$ ), Se puede obtener el valor del volumen de equivalencia de forma más precisa realizando una gráfica del cambio de pendiente de una curva de titulación ( $\Delta^2 E/\Delta^2 V$ ) contra el volumen del titulante. En el punto donde la pendiente ( $\Delta E/\Delta V$ ) tiene un máximo, la derivada de la pendiente es igual a cero. El punto de corte de esta curva con el eje x marca el volumen de equivalencia. Este se localiza por la interpolación entre dos puntos sucesivos donde se produce el cambio de signo de la derivada segunda. La representación de estas curvas se puede observar en la **Figura 6** [33].



**Figura 6.** Representación de potencial vs volumen [33].

También se puede calcular el volumen en el punto de equivalencia de forma analítica con la siguiente ecuación:

$$V_{PtoEq} = V_{AntesPtoEq} + \frac{\Delta V * |\Delta^2 APE|}{|\Delta^2 APE| + |\Delta^2 DPE|}$$

En donde,

- $V_{AntesPtoEq}$ : volumen antes del punto de equivalencia

- $\Delta V$ : incrementos de volumen de la solución titulante
- $\Delta^2 APE$ : derivada segunda antes del punto de equivalencia
- $\Delta^2 DPE$ : derivada segunda después del punto de equivalencia

Para la titulación potenciométrica de la concentración de la solución de  $\text{AgNO}_3$ :

- o Colocar en un vaso de precipitados 5 mL de la solución estándar de  $\text{NaCl}$   $0.05 \text{ mol L}^{-1}$ , y agua bidestilada, y sumergir ambos electrodos. Agitar la solución con un agitador magnético.
- o Desde una bureta agregar el  $\text{AgNO}_3$  con  $\Delta V$  de 0,5 mL y registrar los valores de potencial.
- o Determinar el potencial en el punto de equivalencia por métodos analíticos a través del gráfico de E vs V, de la derivada 1era y la derivada 2da.

Para la titulación potenciométrica de la muestra problema se debe verificar que el pH de la solución sea menor a 6 antes de comenzar, ya que si es mayor precipita óxido de plata y si es menor a 4 se ataca el alambre de plata. En caso de ser necesario se ajusta con  $\text{Na(OH)}$ . Una vez ajustado el pH:

- o Colocar la muestra en un vaso de precipitados con un agitador magnético. Sumergir ambos electrodos.
- o Desde una bureta agregar el  $\text{AgNO}_3$  con  $\Delta V$  de 0,5 mL y registrar los valores de potencial.
- o Realizar el cálculo del contenido de cloruros en la muestra de la siguiente manera:

$$n_{\text{Cl}^-} = C_{\text{Ag}^+} * V_{\text{PtoEq}}$$

$$n_{\text{Cl}^-} = 0.02408 \frac{\text{mol}}{\text{L}} * V_{\text{PtoEq}}$$

Una vez obtenido el número de moles de  $\text{Cl}^-$  en la muestra, realizar el cálculo de la cantidad de moles presentes en 100 gramos de cemento para poder expresar el contenido de  $\text{Cl}^-$  en porcentaje. Para el cálculo considerar que un mol de  $\text{Cl}^-$  pesa 35.45 gramos.

$$n_{\text{Cl}^- \text{ en } 100 \text{ gr de muestra}} = 100 * \frac{n_{\text{Cl}^-}}{\text{peso muestra}}$$

$$\% \text{ Cl}^- = 35.45 \frac{\text{g}}{\text{mol}} * n_{\text{Cl}^- \text{ en } 100 \text{ gr de muestra}}$$

### 3.4. Determinación de sulfuros totales

Para la determinación de la concentración de sulfuros se toma como referencia la norma ASTM C 114 “Standard Test Methods for Chemical Analysis of Hydraulic Cement” [31] debiendo modificar algunos aspectos vinculados a la etapa de titulación final. La determinación se realiza a través titulación por retroceso. En el capítulo resultados se detallará el motivo del cambio. A continuación, se detalla el procedimiento llevado a cabo:

#### ➤ Preparación de soluciones

- *Solución estándar de yodato de potasio (0.025 N):* secar  $\text{KIO}_3$  a  $180^\circ\text{C}$  hasta peso constante. Pesar exactamente 1.0701 g de  $\text{KIO}_3$  (yodato de potasio) y 12 g de KI (yoduro de potasio). Diluir a 1 litro en un matraz aforado.
- *Solución de cloruro estannoso:* a 10 g de cloruro estannoso ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), agregar 7 mL de HCl concentrado y calentar la mezcla suavemente hasta que la sal se disuelva. Luego enfriar la solución y agregar 95 mL de agua destilada. Esta solución debe prepararse cuando va a ser utilizada ya que la sal tiende a hidrolizarse. Esto se realiza para evitar la presencia de  $\text{Fe}^{+3}$  que oxida al sulfuro presente en la muestra, siendo el cloruro estannoso un reductor que convierte  $\text{Fe}^{+3}$  en  $\text{Fe}^{+2}$ .
- *Solución de almidón:* a 100 mL de agua hervida y fría, agregar 1 g de almidón.
- *Solución de tiosulfato de sodio (0.025 N):* disolver 3.1025 g de tiosulfato de sodio pentahidratado exactamente pesado con 0.2 g de NaOH en 500 mL de agua destilada.

#### ➤ Ataque de la muestra

- Colocar 5 g de muestra exactos (en balanza analítica) con 10 mL de agua destilada en un Erlenmeyer y agitar suavemente para mojar y dispersar el cemento completamente. Se fraccionó la muestra original a través del método de cuarteo para que la muestra a analizar sea representativa. Conectar el Erlenmeyer con la ampolla de



decantación y el recolector.

- Agregar 25 mL de solución de  $\text{SnCl}_2$  a través de la ampolla de decantación y agitar el matraz.

- Agregar 150 mL de HCl (1:3) a través de la ampolla de decantación y agitar. Durante la agitación mantener la ampolla cerrada. Inyectar aire por medio de un aireador para expulsar los sulfuros. En este paso se logra desprender el  $\text{SH}_2$  (sulfuro de hidrógeno) (**Figura 7**).

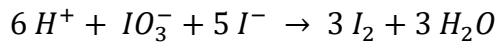
- En un recipiente colocar 50 mL exactamente medidos de solución estándar de yodato de potasio ( $\text{KIO}_3$ ), agregar 40 mL de HCl (1:1) y 2 mL de solución de almidón. Por acción del medio ácido se genera  $\text{I}_2$  que vira al engrudo de almidón hacia el azul. El sulfuro de hidrogeno generado se burbujea en esta solución, y reacciona con el yodo. Una vez que cesa la evolución de sulfuros, si la solución se mantiene azul quiere decir que hay  $\text{I}_2$  en exceso, es decir que todos los sulfuros reaccionaron. Luego, realizar la titulación del yodo que quedó sin reaccionar con tiosulfato de sodio hasta decolorar la solución.



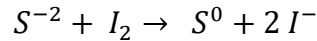
**Figura 7.** Instrumentación utilizada para la determinación de sulfuros.

Las ecuaciones químicas intervinientes en el proceso son las siguientes:

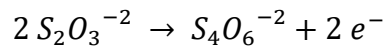
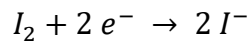
- Se genera  $I_2$  in situ en medio ácido y el  $IO_3^-$  es el reactivo limitante de la reacción.



- Al burbujear el sulfuro de hidrógeno en la solución ácida de yodato más yodo, los sulfuros reaccionan con el yodo ( $I_2$ ) que se encuentra en exceso.



- La solución permanece azul por el engrudo de almidón y la presencia de yodo en exceso. Realizar la titulación del yodo en exceso con una bureta que contenía tiosulfato de sodio 0.025 N ( $Na_2S_2O_3$ ). Cuando se consume todo el yodo, la solución se decolora.



- Para el cálculo del contenido de sulfuros en la muestra realizar los siguientes cálculos:

$$(1) N_{eq S_2O_3^{-2}} = N_{S_2O_3^{-2}} * V_{S_2O_3^{-2}} \\ = 0.025 N * V_{gastado \text{ tiosulfato de sodio}}$$

$$(2) N_{eq S_2O_3^{-2}} = Neq_{I_2} \text{ sin reaccionar}$$

$$(3) Neq_{I_2 \text{ totales}} = N_{KIO_3} * V_{KIO_3} = 0.025 N * 0.050 l = \\ 1.25 \times 10^{-3} eq$$

$$(4) N_{eq S^{-2}} = 1.5 \times 10^{-3} eq - Neq_{I_2} \text{ sin reaccionar}$$

$$(5) N_{eq S^{-2}} = \frac{m_{S^{-2}}}{P_{eq S^{-2}}} \text{ donde } P_{eq S^{-2}} = \frac{32 g/mol}{2}$$

$$(6) \%S^{-2} = \frac{m_{S^{-2}}}{m_{muestra}} * 100$$

En donde,

- $N_{eq S_2O_3^{-2}}$ : equivalente de tiosulfato.
- $N_{S_2O_3^{-2}}$ : concentración normal de la solución de tiosulfato de sodio.
- $V_{S_2O_3^{-2}}$ : volumen de tiosulfato de sodio consumido.

- $N_{eqI_2}$ : equivalente de yodo.
- $N_{eqI_2\text{ totales}}$ : equivalente de yodo totales en la solución.
- $N_{KIO_3}$ : concentración normal de la solución de yodato de potasio.
- $V_{KIO_3}$ : volumen de yodato de potasio.
- $N_{eqS^{-2}}$ : equivalente de sulfuros.
- $m_{S^{-2}}$ : masa de sulfuro.
- $P_{eqS^{-2}}$ : peso equivalente de sulfuro.
- $\%S^{-2}$ : porcentaje de sulfuros.
- $m_{muestra}$ : masa de la muestra.

Además,  $N=N_{eq}/V$ ;  $N_{eq}=m/P_{eq}$ ;  $P_{eq}=M/n$  en donde n es el número de electrones puestos en juego por cada mol de reactivo. El peso equivalente de tiosulfato es igual a la masa molar (M) ya que hay un electrón puesto en juego por cada mol de tiosulfato, y el peso equivalente del yodo es igual a la mitad de la masa molar (M) ya que hay dos electrones puestos en juego por cada mol de yodo.

### 3.5. Determinación de sulfatos totales

Para la determinación de la concentración de sulfatos se toma como referencia la norma ASTM C 114 “Standard Test Methods for Chemical Analysis of Hydraulic Cement” [31]. La determinación se realiza a través del método gravimétrico. A continuación, se detalla el procedimiento llevado a cabo:

- Colocar 10 g de muestra pesados en balanza analítica con agua destilada en un vaso de precipitados. Se fraccionó la muestra original a través del método de cuarteo para que la muestra a analizar sea representativa.
- Agregar 5 mL de HCl concentrado mientras la mezcla es agitada para disolver la muestra.
- Diluir la solución hasta 50 mL y mantener a temperatura por debajo de la ebullición durante 15 minutos.
- Filtrar la solución en un embudo de filtrado con papel de textura media y lavar el residuo minuciosamente.
- Diluir lo filtrado hasta 250 mL y calentar hasta ebullición.

- Agregar lento, gota a gota, 10 ml de BaCl<sub>2</sub> 0.05 mol L<sup>-1</sup>, y continuar hirviendo hasta que se forme el precipitado. Continuar agregando BaCl<sub>2</sub> hasta que no se forme más precipitado.

El agregado gota a gota del agente precipitante y la alta temperatura se emplean para lograr un precipitado que pueda filtrarse sin pérdidas. Cuando la constante del producto de solubilidad ( $K_{ps}$ ) de un compuesto se sobrepasa y comienza la precipitación, se forman pequeñas partículas llamadas núcleos. Sobre estas partículas formadas inicialmente se pueden depositar partículas más pequeñas que causarán el crecimiento de los núcleos hasta que las partículas sean lo suficientemente grandes para que se precipiten en la solución. La distribución del tamaño de las partículas en el precipitando está dada por las velocidades relativas de los dos procesos, la formación de núcleos (nucleación) y el crecimiento de estos núcleos. Si la velocidad de nucleación es pequeña comparada con la velocidad de crecimiento se producen menos partículas que tendrán un tamaño relativamente grande [33].

El agregado con lentitud del agente precipitante tiene efectos sobre la sobresaturación relativa de la solución,

$$\text{Sobresaturación relativa} = \frac{Q - S}{S}$$

donde S es la solubilidad en el equilibrio y Q es la concentración de la especie que se genera instantáneamente cuando se supera el valor de la  $K_{ps}$ . Esta sobresaturación relativa representa de alguna manera la velocidad de nucleación de partículas de precipitado, y el agregado lentamente del agente precipitante genera una disminución en Q, y por lo tanto una disminución de la velocidad de nucleación, produciendo la precipitación de menos partículas más grandes [33].

Además, la temperatura es uno de los factores que aumenta la solubilidad, por lo tanto, mantener la solución a una temperatura elevada permite lograr una disminución en la relación Q-S que representa el grado de sobresaturación en el momento que comienza la precipitación. Nuevamente, se favorece una menor velocidad de nucleación y el crecimiento de partículas grandes de precipitado [33].

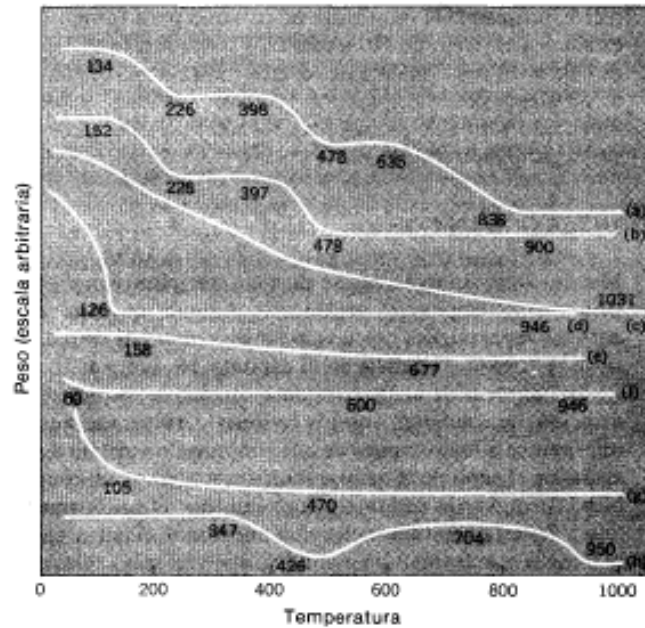
- Continuar calentando la solución por una hora por debajo de la temperatura de ebullición. Mantener el volumen en 250 mL.

Esto se llama digestión, lo que consiste en permitir que el precipitado esté en contacto con la solución de origen durante un tiempo antes de filtrarlo a temperatura elevada, y de esta forma obtener partículas de precipitado más puras y grandes, minimizando las pérdidas de precipitado al filtrar. Las partículas pequeñas de una sustancia cristalina, como lo es en este caso el sulfato de bario, se vuelven más solubles que las grandes y se disuelven rápidamente haciendo que la solución se sobresature. El equilibrio se restablece cuando el material adicional abandona la solución para precipitar. Los iones se depositan sobre las partículas grande provocando un aumento de tamaño. De esta manera, las partículas grandes crecen a expensas de las pequeñas. Esto se realiza a temperatura elevada para aumentar la solubilidad del precipitado y para que ocurra rápido el crecimiento de las partículas grandes [33].

- Filtrar a través de papel de filtro y lavar el precipitado con agua fría bidestilada varias veces, para eliminar los cloruros adsorbidos sobre la muestra.

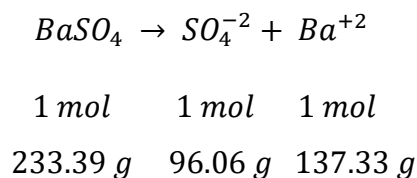
- Colocar el papel de filtro con el precipitado en un crisol de porcelana previamente pesado.

- Colocar el crisol dentro de una mufla a una temperatura entre 800 y 900 °C para calcinar la muestra. Enfriar en un desecador y pesar. Durante la calcinación del precipitado se elimina por completo el agua que está ocluida o absorbida con gran fuerza, y se completa el cambio del precipitado al compuesto deseado. Durante el crecimiento de los cristales descrito anteriormente, el agua puede quedar encerrada y sólo puede ser excluida a temperaturas elevadas debido al posible rompimiento de los cristales ocasionado por la presión de vapor generada. Se debe calcinar la muestra en el rango de temperaturas donde la curva de pirólisis es plana, esto significa que el peso es constante durante un amplio rango de temperaturas. El sulfato de bario presenta una curva de pirólisis plana entre los 600 y 1000 °C (**Figura 8**) [33].



**Figura 8.** Curva de pirólisis sulfato de bario (curva e) [33].

- Para el cálculo del contenido de sulfatos equivalentes realizar la diferencia de pesadas entre el peso de la cápsula vacía y el de la cápsula posterior a la calcinación, y vincular con la masa molar del sulfato de bario ( $BaSO_4$ ) que permanece sin calcinar a esa temperatura.



A partir de esta ecuación se puede establecer la relación entre el sulfato de bario y los sulfatos, que nos permite calcular el porcentaje de sulfatos contenidos ( $SO_4^{-2}/BaSO_4 = 0,4116$ )

$$\%SO_4^{-2} = \frac{0.4116 * \Delta m * 100}{m_{muestra}}$$

En donde,

- $\%SO_4^{-2}$ : porcentaje de sulfatos contenidos.
- $\Delta m$ : diferencia de pesadas entre el peso de la cápsula vacía y el de la cápsula posterior a la calcinación
- $m_{muestra}$ : masa de la muestra

### 3.6. Determinación de porosidad

Para la determinación de la porosidad se toma como referencia la norma ASTM C 642 “Standard Test Method for Density, Absorption, and Voids in Hardened Concrete” [34]. A continuación, se detalla el procedimiento llevado a cabo:

- Paso 1: colocar el mortero en estufa a 100° C durante 48 horas. Dejar enfriar hasta peso constante. Este valor es considerado como A.
- Paso 2: al mortero previamente tratado en el paso 1, hervir en agua de red durante 5 horas. Pasado este tiempo dejar enfriar sumergido en el agua en el que se hirvió, extraer, secar con papel y pesar. Este valor es considerado como C.
- Paso 3: al mortero previamente tratado en el paso 2, pesar suspendido en agua. Para ello armar un soporte con dos apoyos y una varilla para poder colgar una canasta. Colocar un recipiente con agua a  $\frac{3}{4}$  de su volumen en la balanza, en el que se sumergió la canasta y tarar la balanza en cero. Finalmente colocar el mortero en la canasta y el valor marcado en la balanza fue considerado como D.
- Para calcular el porcentaje de porosidad, realizar el siguiente cálculo:

$$\%Porosidad = \left( \frac{C - A}{C - D} \right) * 100$$

Dependiendo de la relación agua-cemento empleada para elaborar el hormigón, su porosidad puede variar apreciablemente. El porcentaje total de poros en el hormigón caracteriza la calidad y está estrechamente relacionado con su durabilidad dado que constituye un indicador de la permeabilidad del hormigón al agua y a los agentes agresivos presentes en el medio ambiente. En la **Tabla 3** se pueden observar los valores de porosidad establecidos por la norma tomada como referencia.

**Tabla 3.** Valores de porosidad según ASTM C-642 [34]

<b>Relación agua-cemento (a/c)</b>	<b>Porosidad ASTM C-642 (%)</b>
0.4	11-13
0.5	13-16
0.6	16-19

### 3.7. Ensayos de campo

Estas determinaciones se realizan en la estructura a inspeccionar.

#### 3.7.1. Inspección visual de la cañería

Realizar una inspección visual y registro fotográfico para determinar posibles patologías asociadas a la corrosión y degradación del hormigón.

Los tipos de fallas más comunes provocados por corrosión son:

- Fisuras paralelas a la dirección de los refuerzos
- Delaminaciones, cuando el hormigón de recubrimiento está suelto, pero no desprendido y se evidencia con un sonido hueco al golpear con un martillo
- Desprendimientos del hormigón de recubrimiento
- En hormigones muy húmedos, aparición de manchas de óxido
- Sonidos huecos al golpear con un martillo

#### 3.7.2. Medición de potencial de corrosión

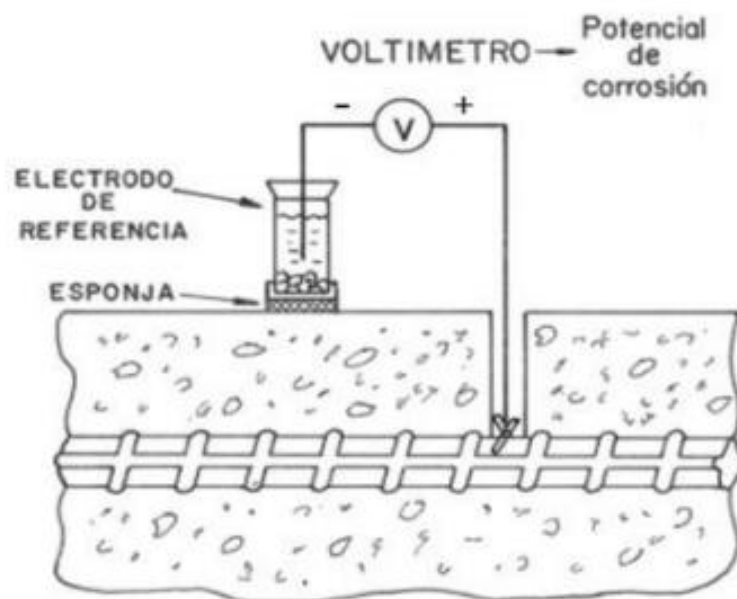
Para la determinación del potencial de corrosión se toma como referencia la norma ASTM C 876 “Standard Test Method for Half-Cell Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete” [35]. A continuación, se detalla el procedimiento llevado a cabo:

- Con un detector de metales se determina la ubicación del refuerzo.
- Una vez ubicado el refuerzo romper el hormigón que lo recubre hasta hacer contacto visual con la barra de acero.



- Cepillar el refuerzo de acero expuesto para eliminar óxidos y disminuir la resistencia eléctrica, ya que los óxidos son semiconductores y no permiten la circulación de la corriente eléctrica.
- Hacer conexión eléctrica con el refuerzo de acero por medio de una pinza conectada al cable cuya terminal se encuentre conectada al positivo del voltímetro.
- El cable cuya terminal se encuentre conectada al negativo del voltímetro conectar al electrodo de referencia Cu/CuSO<sub>4</sub>.
- Humedecer una esponja con agua y usar como superficie de contacto entre los puntos donde se va a llevar a cabo la medición y el electrodo de referencia.
- Registrar los valores de potencial en diferentes puntos de la cañería.

En la **Figura 9** se puede observar una representación del ensayo.



**Figura 9.** Representación de la medición del potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ) [11].

La medición de  $E_{corr}$  permite establecer los sectores donde la estructura que presentan acero en estado activo aun cuando no se observan signos visibles de deterioro. En la **Tabla 4** se pueden observar los criterios de evaluación impuestos por la norma tomada de referencia.

**Tabla 4. Criterios de evaluación ASTM C 876**

<b>Ecorr (V vs. CSE)</b>	<b>Riesgo de corrosión y tipo</b>
> -0.2	Baja, acero pasivo
-0.2 a -0.35	Moderado, requiere otros estudios
< -0.35	Alto, acero en estado activo de corrosión

### 3.7.3. Extracción de testigos

Para la extracción de testigos se toma como referencia la norma ASTM C42/C42M “Standard Test Method for Obtaining and Testing Drilled Cores and Sawed Beams of Concrete” [36]. A continuación, se detalla el procedimiento llevado a cabo, para el cual se contó con asistencia de personal y equipamiento de Coarco S.A:

- Realizar la extracción de dos testigos de hormigón armado.
- La extracción se debe realizar humedeciendo constantemente la superficie de la cañería con una extractora de testigos de hormigón como se puede ver en la **Figura 10**.



**Figura 10. Extractora de testigo utilizada.**

#### 3.7.4. Determinación del grado de carbonatación

Para la determinación grado de carbonatación se toma como referencia la norma RILEM CPC-18 "Measurement of hardened concrete carbonation depth" [37]. A continuación, se detalla el procedimiento llevado a cabo:

- Una vez extraídos los testigos, rociar las muestras con una solución 1% m/v de fenolftaleína en alcohol etílico.
- Observar y registrar si se produce cambio de color. La fenolftaleína permanece incolora cuando el hormigón se encuentra carbonatado ( $\text{pH} < 9$ ) y se torna color púrpura cuando el hormigón no se encuentra carbonatado ( $\text{pH} > 9$ ).

#### 3.7.5. Determinación del contenido de cloruros totales

Una vez extraídos los testigos, seccionarlo a distintas profundidades y determinar la concentración de cloruros a distintas profundidades con el método potenciométrico detallado en el punto 3.3.

#### 3.7.6. Determinación del contenido en sulfuros totales

Una vez extraídos los testigos, seccionarlo a distintas profundidades y determinar la concentración de sulfuros a distintas profundidades con el método detallado en el punto 3.4.

#### 3.7.7. Determinación del contenido en sulfatos totales

Una vez extraídos los testigos, seccionarlo a distintas profundidades y determinar la concentración de sulfatos a distintas profundidades con el método detallado en el punto 3.5.

#### 3.7.8. Determinación de la porosidad

Una vez extraídos los testigos determinar la porosidad con el método detallado en el punto 3.6.

## Capítulo 4: Análisis de resultados

### 4.1. Puesta a punto de técnicas en probetas de laboratorio

#### 4.1.1. Determinación de cloruros totales

Para el mortero M-B1 y el mortero M-CI con cantidades conocidas de contaminante se realizó la determinación de contenido de sustancia contaminante, en este caso cloruro de sodio, para comprobar que la técnica utilizada es confiable. En la **Tabla 5** se presentan los resultados obtenidos. En el caso del blanco, con una gota de reactivo titulante el potencial medido fue mayor a 266 mV, por lo que todo el cloruro contenido en la muestra se transformó en  $\text{AgCl}_{(s)}$  y hay exceso de iones  $\text{Ag}^{+}_{(ac)}$ . Esto indica que el contenido de cloruros fue no detectable por esta técnica.

**Tabla 5.** *Contenido de contaminante en blanco y mortero contaminado.*

Muestra	gramos de NaCl cada 100 g de mortero (%m/m)
M-B1	No detectable
M-CI	0.24
M-CI duplicado	0.25

Como se expresó en el punto 3.1, el mortero M-CI fue contaminado con cloruro de sodio para obtener una concentración de 0.36 g NaCl cada 100g de mortero fresco (1 g de cloruro cada 100 g de cemento). Aunque es una aproximación comparar un mortero fresco con un mortero curado y ya endurecido.

#### 4.1.2. Determinación de sulfuros totales

Para el mortero M-B2 y con el mortero M-S con cantidades conocidas de contaminante se realizó la determinación de contenido de sustancia contaminante, en este caso sulfuro de sodio, para comprobar que la técnica utilizada es confiable.

En primera instancia, se procedió al ataque de la muestra con el equipo descrito en el punto 3.1.2 del Capítulo 3, siguiendo la norma ASTM C114. El

gas desprendido (sulfuro) se burbujeó en solución amoniacal de zinc para formar sulfuro de zinc insoluble. Se dejó enfriar y se agregó solución de almidón (se torna azul en presencia de I<sub>2</sub>) y ácido clorhídrico (1:1). En este momento, se produjo el olor característico del sulfuro de hidrógeno, lo que indicó el desprendimiento del sulfuro como gas de la muestra. Por lo tanto, al agregar la primera gota de yodato de potasio (genera I<sub>2</sub> en medio ácido *in situ* en la muestra), la solución viró de color inmediatamente (de incoloro a azul por presencia de I<sub>2</sub>). Esto indica que el I<sub>2</sub> formado *in situ* no ha reaccionado con los sulfuros resultando despreciable la concentración de sulfuros en la muestra.

Es por este motivo es que se decidió modificar la técnica anteriormente descrita, que es la indicada en ASTM C114, por la técnica descrita en el punto 3.1.2 del Capítulo 3.

Para validar la técnica se preparó una muestra de 10 mL de NaOH 0.1 mol/L<sup>-1</sup> y 0.035 g de sulfuro de sodio. La muestra se atacó, y el sulfuro desprendido, se hizo burbujear en 50 mL de solución de yodato de potasio en medio ácido con la solución de almidón. Si el color de la solución permanece azul se asegura la presencia de yodo en exceso durante el tiempo en que se burbujea el sulfuro (complejo almidón-I<sub>2</sub> es azul). Luego el I<sub>2</sub> en exceso (sin reaccionar) fue titulado con 20 mL de tiosulfato de sodio para lograr el viraje del indicador (desaparece el color azul). Con los datos registrados se puede calcular la masa de Na<sub>2</sub>S y comparar con la realmente agregada:

$$Neq_{I_2 \text{ sin reaccionar}} = N_{\text{tiosulfato}} \cdot V_{\text{tiosulfato}} = 0.025N \cdot 0,02L = 5 \times 10^{-4} \text{eq}$$

$$Neq_{I_2 \text{ totales}} = 1,5 \times 10^{-3} \text{ eq}$$

$$Neq_{\text{sulfuro}} = Neq_{I_2 \text{ que reaccionaron}} = 1,5 \times 10^{-3} \text{ eq} - 5 \times 10^{-4} \text{eq} = 1 \times 10^{-3} \text{eq}$$

$$Neq_{\text{sulfuro}} = m/peq \quad Neq_{\text{sulfuro}} \cdot peq = m_{\text{sulfuro}} = 1 \times 10^{-3} \text{eq} \cdot (32 \text{g mol}^{-1}/2) = 0,016 \text{g}$$

Esto nos permitió determinar que el contenido de sulfuros es de 0.016 g y expresado como Na<sub>2</sub>S es de 0.039 g, lo que indica que el error fue menor al 11%.

También se realizó la determinación para el mortero blanco M-B2 y el mortero M-S con cantidades conocidas de contaminante, en este caso sulfuro de sodio, para comprobar que la técnica utilizada es confiable. En la **Tabla 6** se presentan los resultados obtenidos.

**Tabla 6.** Contenido de contaminante en blanco y mortero contaminado. A la muestra M-S se les descontó el blanco.

Muestra	gramos de Na <sub>2</sub> S cada 100 g de mortero (%m/m)
M-B2	0.005
M-S	0.37
M-S duplicado	0.36

Como se expresó en el punto 3.1, el mortero M-S fue contaminado con 0.53 g de Na<sub>2</sub>S cada 100 gramos de mortero fresco (1 g de sulfuro cada 100 g de cemento). Aunque es una aproximación comparar un mortero fresco con un mortero curado y ya endurecido.

#### 4.1.3. Determinación de sulfatos totales

Para el mortero blanco y con cantidades conocidas de contaminante se realizó la determinación de contenido de sustancia contaminante, en este caso sulfato de sodio, para comprobar que la técnica utilizada es confiable. En la **Tabla 7** se presentan los resultados obtenidos.

**Tabla 7.** Contenido de contaminante en blanco y mortero contaminado. A las muestras M-SO<sub>4</sub> se les descontó el blanco.

Muestra	gramos de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> cada 100 g de mortero (%m/m)
M-B3	0.54
M-SO <sub>4</sub>	0.24
M-SO <sub>4</sub> duplicado	0.23

Como se expresó en el punto 3.1, el mortero M-SO<sub>4</sub> fue contaminado con 0.32 g de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> cada 100 g de mortero fresco (1 g de sulfato cada 100 g de cemento). Aunque es una aproximación comparar un mortero fresco con un mortero curado y ya endurecido.

En un cemento ordinario Portland el contenido de CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O (yeso) se encuentra entre 4 y 5% [40]. Por lo tanto, teniendo en cuenta que usamos 100 g de cemento, 300 g de arena y 60 g de agua, se estima en el mortero blanco un contenido de 0.7 a 0.89% % m/m Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

#### 4.1.4. Determinación de porosidad

Para el mortero blanco se realizó la determinación de porosidad, para comprobar que la técnica utilizada es confiable. En la **Tabla 8** se presentan los resultados obtenidos.

**Tabla 8.** Valores de porosidad por duplicado en mortero blanco.

Muestra	Porosidad (%)
M-B1	19.2
M-B2	19.0

Según la norma ASTM C-642 con una relación agua/cemento de 0.6, que es la que se empleó en M-B, la porosidad debiera encontrarse entre un 16-19%. Los resultados obtenidos son validados por la norma.

#### 4.2. Evaluación de testigos extraídos del acueducto norte

##### 4.2.1. Inspección visual de la cañería

Se realizó registro fotográfico de la cañería con el fin de determinar posibles patologías asociadas a la corrosión y degradación del hormigón.

En las **Figura 11**, **Figura 12** y **Figura 13** se puede observar que la cañería se encuentra en buen estado general, sin evidencias de degradación ni patologías asociadas a la corrosión. No se observan evidencias visuales de ataques químicos externos ni internos en la cañería.



**Figura 11.** Vista general de la cañería analizada.





**Figura 12.** Superficie interna de la cañería analizada.



**Figura 13.** Estado visual de las armaduras

Luego de examinar la superficie de la cañería se descartan las patologías vinculadas a los ataques químicos ya que no se observan fisuras ni manchas de óxido en las superficies. La inspección visual de las armaduras evidencia que éstas no se encuentran corroídas ni presentan corrosión en la superficie en contacto con el hormigón. Las manchas de óxido que se observan en la **Figura 13** se deben a que en esta zona el refuerzo quedo expuesto al ambiente al efectuar la extracción del caño. Sin embargo, como se observa en la **Figura 11**, es en el único sector en donde se observan manchas de óxido.

#### 4.2.2. Medición del potencial de corrosión

Se cepilló la superficie de uno de los refuerzos expuesto para eliminar los óxidos y disminuir la resistencia eléctrica. Luego, sobre el refuerzo expuesto y limpio se realizó un contacto eléctrico, como se muestra en las **Figura 14** y **Figura 15**.



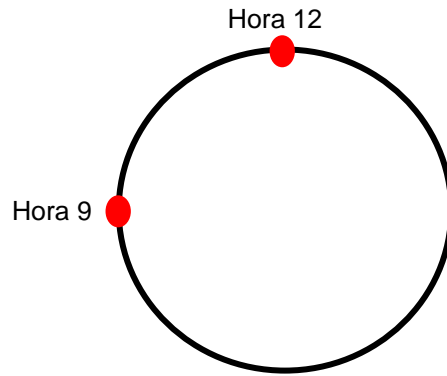


**Figura 14.** Preparación de superficie y conexión eléctrica con refuerzo en hora 12 de la cañería.



**Figura 15.** Preparación de superficie y conexión eléctrica con refuerzo en hora 9 de la cañería.

Una vez detectados los refuerzos de hierro dentro del hormigón con el detector de metales, se tomaron valores de potencial de corrosión en hora 12 y hora 9 de los refuerzos dentro de la cañería analizada (**Figura 16**), y a lo largo de la misma, tomando cuatro valores cada 20 centímetros. Los resultados obtenidos se pueden ver en la **Tabla 9**.



**Figura 16.** Vista frontal de la cañería, referenciando posiciones horarias

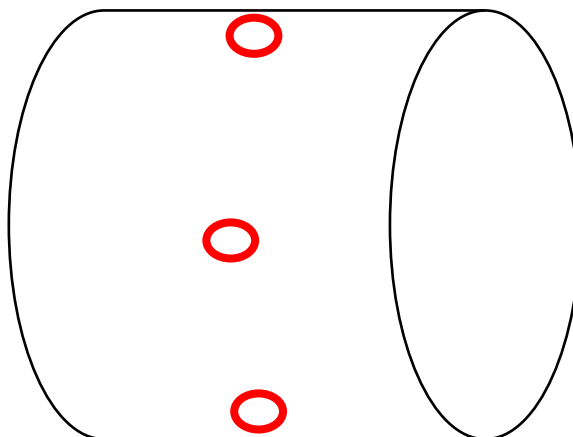
**Tabla 9.** Mediciones del potencial de corrosión en la cañería analizada

Posición	Ecorr (V vs SCE)
Hora 12	0.139
	0.131
	0.135
	0.134
Hora 9	0.125
	0.127
	0.126
	0.121

Comparando las medidas de potencial de corrosión en la cañería analizada con los criterios de evaluación que impone la norma ASTM 876, el acero se encuentra pasivo ya que el riesgo es bajo por encontrarse todas las mediciones por encima de  $-0.2 \text{ V vs SCE}$ .

#### 4.2.3. Determinación del grado de carbonatación

Los testigos fueron extraídos de tres posiciones horarias distintas para validar el grado de carbonatación como se referencia en la **Figura 17**.



**Figura 17.** Posiciones de extracción de testigos.



Los testigos cilíndricos extraídos fueron inmediatamente rociados con solución 1% m/v de fenolftaleína. Cada cilindro presenta dos caras, que corresponden a la superficie tanto interna como externa del acueducto. Estas caras se mantienen incoloras producto de la carbonatación por el CO<sub>2</sub> atmosférico (**Figura 18**). En cambio, las zonas del testigo que no han estado expuestas a la atmósfera presentan color violeta, por lo que no se encuentran carbonatadas (**Figura 19**). También se observó que aparentemente la distribución de tamaños de agregado grueso es adecuada.



**Figura 18.** Superficies interna y externa de los testigos.



**Figura 19.** Superficies expuestas durante la extracción de testigos.

Cabe destacar que la cañería analizada durante su vida en servicio se encontraba en contacto con el suelo, por lo tanto, se puede inferir que la carbonatación detectada en las superficies externa e interna, se deban al tiempo de exposición a la intemperie luego de ser retirada de servicio. No se detectó carbonatación en las muestras, sólo la esperable en superficies por el contacto con el aire.

Una vez determinado el grado de carbonatación de los testigos, se pudo determinar el espesor de recubrimiento de la cañería, siendo este de aproximadamente 3.5 cm. Se puede observar la medición en la **Figura 20**.

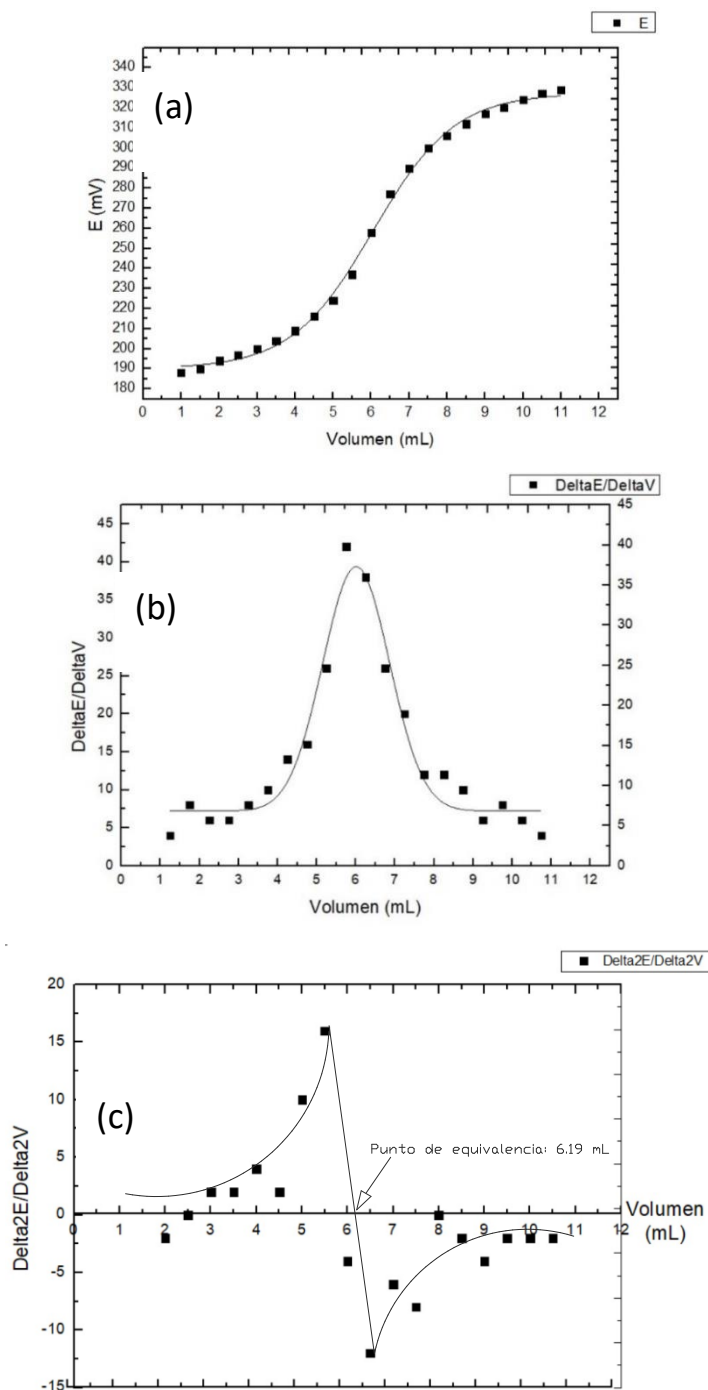


**Figura 20.** *Espesor de recubrimiento.*

#### 4.2.4. Determinación de cloruros totales

Para las muestras extraídas del acueducto norte se realizaron las determinaciones de concentración de cloruros a distintas profundidades y por duplicado. Los cálculos se realizaron de manera analítica y gráfica. La **Figura 21** muestra la representación gráfica del potencial, la derivada primera y la derivada segunda del potencial respecto del volumen de titulante para una de las muestras analizadas. Se puede obtener del gráfico de la **Figura 21 (c)** el valor del volumen en el punto de equivalencia y, para la misma muestra se realizó el cálculo del volumen en el punto de equivalencia de manera analítica con las ecuaciones planteadas en el punto 3.3. Los resultados se comparan en la **Tabla 10**. Adicionalmente en la **Figura 21 (a)** se puede observar que el punto de equivalencia se encuentra en 266 mV que coincide con el determinado de

manera teórica en el Capítulo 3. Esto nos indica que en este punto todo el cloruro presente en la muestra está como precipitado de AgCl y nos permite verificar la correcta implementación de la técnica (ver punto 3.3).



**Figura 21.** Representación de (a) Potencial vs Volumen, (b) Derivada primera del potencial respecto del volumen, y (c) Derivada segunda del potencial respecto del volumen.

**Tabla 10.** Comparación del punto de equivalencia de manera gráfica y analítica

Punto de equivalencia analítico	Punto de equivalencia gráfico
6,2143 mL	6,19 mL

Como se puede observar, los puntos de equivalencia obtenidos por ambos métodos son coherentes entre sí.

Los resultados obtenidos para todas las muestras testigos se presentan en la **Tabla 11**.

**Tabla 11.** Concentración de cloruros según posición de la muestra.

Posición	%m/mCl <sup>-</sup>
Interior	0.028
	0.027
Medio	0.030
	0.031
Exterior	0.032
	0.032

Se puede observar que el contenido de cloruros es homogéneo, por lo que no se realizaron mayor cantidad de ensayos sobre la muestra. La concentración de cloruros detectada se encuentra por debajo del límite para que haya ataque por cloruros [26,27].

Se puede observar que la concentración de cloruros es levemente superior en el exterior y en el medio de la muestra, lo que puede estar asociado a que la cañería transportaba agua potable. El agua de Mar del Plata contiene 100 mg L<sup>-1</sup> de cloruros [25] y esto puede haber generado la lixiviación de los cloruros presentes en el hormigón, ya que son muy solubles en agua.

#### 4.2.5. Determinación de sulfuros totales

Para las muestras extraídas del acueducto norte se realizaron las determinaciones de concentración de sulfuros a distintas profundidades y por duplicado. Los resultados obtenidos se presentan en la **Tabla 12**.

**Tabla 12.** Concentración de sulfuros según posición de la muestra.

Posición	%m/mS <sup>2-</sup>
Interior	0.042
	0.044
Medio	0.040
	0.041
Exterior	0.043
	0.042



Se puede observar que, a distintas profundidades, la concentración de sulfuros es homogénea. En el Capítulo 4 se discutirá sobre los límites permitidos en las normativas vigentes.

#### 4.2.6. Determinación de sulfatos totales

Para las muestras extraídas del acueducto norte se realizaron las determinaciones de concentración de sulfatos a distintas profundidades y por duplicado. Los resultados obtenidos se presentan en la **Tabla 13**.

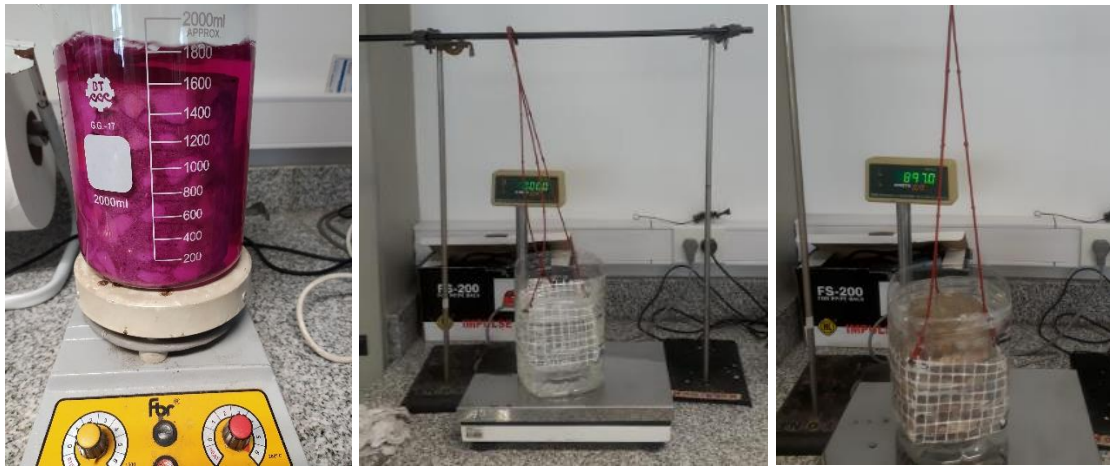
**Tabla 13.** Concentración de sulfatos según posición de la muestra.

Posición	%m/mSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Interior	0.41
	0.38
Medio	0.39
	0.41
Exterior	0.43
	0.40

Se puede observar que, a distintas profundidades, la concentración de sulfatos es homogénea, y se encuentra cercana a los valores determinados en los morteros blancos (0.36% m/m SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>).

#### 4.2.7. Determinación de porosidad

Para una de las muestras extraídas del acueducto norte se realizó la determinación de porosidad con la técnica descrita en el punto 3.1.4. La porosidad determinada fue de 11.5%. Comparando dicho resultado con los valores establecidos de por ASTM C-642, se puede observar que el hormigón mantiene una relación agua/cemento de 0.4 [34], lo que indica una baja permeabilidad al agua y a los agentes agresivos presentes en el medio ambiente. En la **Figura 22** se pueden ver los pasos realizados para la determinación de la porosidad.



**Figura 22.** Pasos para la determinación de la porosidad de la muestra.

## Capítulo 5: Aspectos económicos

Realizar el análisis económico del diagnóstico del estado de estructuras de hormigón armado por las técnicas mencionadas es bastante complejo ya que se deben considerar factores como la envergadura de la estructura, el alcance planteado por el solicitante y la responsabilidad asumida por la empresa ejecutante, entre otros. Sin embargo, se plantean costos de análisis de muestras que pueden ser considerados a la factibilidad de realización de los ensayos y la toma de decisiones en base a ellos.

En la **Tabla 14** se presentan los costos de cada uno de los análisis, que incluyen la toma de muestras, homogeneización, aplicación del método de cuarteo para reducir la muestra y que sea representativa, y la realización de los ensayos con los reactivos que implican junto con la amortización de equipos.

**Tabla 14.** Costos de los análisis por muestra

<b>Análisis por ejecutar</b>	<b>Costo aproximado por muestra (pesos argentinos)</b>
Cloruros totales	\$25.000
Sulfatos totales	\$25.000
Sulfuros totales	\$25.000
Porosidad	\$10.000
Potencial de corrosión	\$10.000
Grado de carbonatación	\$10.000

Cabe destacar que gracias al desarrollo de este proyecto final el INTEMA (Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales) brinda el servicio de análisis químico de agregados gruesos y finos a empresas elaboradoras de hormigón.

## Capítulo 6: Discusión de resultados

Durante el desarrollo del presente trabajo, se verificaron y validaron las técnicas de determinación de especies contaminantes propuestas por la norma ASTM C 114. Esta norma se ha desarrollado para cementos y en este trabajo se ha utilizado para evaluar morteros (mezcla de cemento, arena y agua) y hormigones (mezcla de cemento, arena, agua y piedra). Para ello se contaminaron morteros con cantidades conocidas de contaminantes y se procedió a la determinación de las distintas especies: cloruros, sulfatos y sulfuros.

Las técnicas para la determinación de cloruros y sulfatos son ampliamente utilizadas en la industria para análisis de agua, suelos y alimentos, y están considerablemente verificadas y probadas [33,41]. En cambio, la técnica para determinación de sulfuros fue probada con una solución alcalina que contenía una cantidad conocida de este contaminante y arrojó un error menor al 11%.

Las muestras contaminadas con cloruros y sulfatos presentaron un error relativo de 30.6 y 30.2% respectivamente respecto a las cantidades de contaminantes adicionados a la pasta fresca. Estas diferencias pueden atribuirse a que, en el proceso de curado del mortero en agua potable, parte de los contaminantes agregados hayan lixiviado. Además, comparamos un mortero fresco con uno endurecido en donde ha ocurrido un proceso fraguado. Para mejorar estos resultados los morteros deberían haberse curado en seco sin sumergir en agua. De todas maneras, el empleo de morteros permitió el entrenamiento en el manejo del método analítico, antes de realizar la determinación en la muestra extraída en el acueducto norte.

La técnica para determinar el contenido de sulfuros debió reformularse y así, se logró determinar un contenido de sulfuros conocido en el mortero contaminado y validar que las modificaciones realizadas fueron adecuadas. Las muestras contaminadas con sulfuros presentaron un error relativo de 25% respecto a la cantidad de contaminante adicionado a la pasta fresca. Estas diferencias pueden atribuirse a que en el proceso de curado del mortero en agua potable parte de los contaminantes agregados hayan lixiviado. Además,

comparamos un mortero fresco con uno endurecido en donde ha ocurrido un proceso de fraguado.

Cuando comparamos el contenido de cloruros, en los morteros blancos con las muestras extraídas del acueducto, los morteros presentaron concentraciones no detectables, mientras que, en las muestras extraídas del acueducto norte, los valores son del orden de 0.03% m/m Cl<sup>-</sup>. El contenido de cloruros que se considera riesgoso en estructuras de hormigón armado debe ser superior al 0.2-3.0% en peso de cemento que contiene el hormigón o 0.8-12.2 kg/m<sup>3</sup> de hormigón, asumiendo un contenido en cemento de 400 kg por metro cúbico de hormigón [26,27]. Considerando que un hormigón con porosidad del 12% presenta una densidad de 2300 kg/m<sup>3</sup> podemos calcular un contenido de cloruros de 0.69 kg de cloruros en 1 m<sup>3</sup> de hormigón para la muestra extraída en el acueducto norte, por lo que este valor se encuentra por debajo de lo expresado en la bibliografía.

En cuanto al contenido de sulfuros, los valores medidos en las muestras extraídas del acueducto fueron homogéneos a lo largo de toda la profundidad de la muestra, y en el orden de 0.04% m/m S<sup>2-</sup>. Sin embargo, a nivel mundial no se encuentran definidos de manera clara los límites permitidos de sulfuros en el hormigón. Varios estudios [38,39] cuestionan el marco normativo europeo que determina que el límite máximo permitido de azufre en áridos es de 1.2%, sin discriminar entre sulfuros y sulfatos. Como se vio a lo largo del trabajo, los impactos de estos dos contaminantes en la integridad del hormigón armado son muy distintas. Los sulfatos generan tensiones de tracción en el hormigón que pueden producir fisuras y favorecer el ingreso de agentes agresivos del ambiente. En cambio, los sulfuros, que generalmente aparecen en tuberías de hormigón armado que transportan efluentes cloacales, se generan por la acción de microorganismos. Por este motivo, la corrosión microbiológica es el mecanismo predominante. La presencia de sulfuros genera corrosión de las armaduras porque desestabiliza la película pasiva del acero.

En cuanto al contenido en sulfatos, para el mortero blanco y para las muestras extraídas del acueducto, los valores estuvieron en el mismo orden de magnitud, alrededor de 0.4% m/m SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Hormigones expuestos a suelos y

aguas con contenidos mayores a 0.1% en sulfatos sufren ataques por sulfatos (CIRSOC) [14].

Los valores de porosidad medidos fueron de 11.5% lo que se relaciona a una relación agua/cemento baja ( $a/c=0.4$ ), dando características al hormigón de baja permeabilidad al agua y a los agentes agresivos que puedan estar presentes en el ambiente.

Los resultados de potenciales de corrosión de los refuerzos de acero se encuentran en el orden de 0.12 V, lo que se asocia a la ausencia de patologías asociadas a la corrosión (acero pasivado), contemplando que la cañería al momento de ser extraída llevaba aproximadamente 50 años en servicio.

La totalidad de los resultados obtenidos son coherentes y consistentes con lo observado en la inspección visual de la cañería, que no evidenció daños asociados a la corrosión de las barras de acero de refuerzo ni evidencias de patologías producto de ataques de agentes químicos. Adicionalmente, el hormigón de la estructura no se encontraba carbonatado, excepto las superficies expuestas al ambiente, que es coherente con la exposición una vez retirado de servicio.

## Capítulo 7: Conclusiones

- Se implementaron protocolos para la determinación de contenidos de cloruros y sulfatos según norma ASTM C 114.
- Se implementó un protocolo de determinación de sulfuros según norma ASTM. Este protocolo para la determinación de sulfuros debió ser replanteado a lo largo del trabajo, para lograr cuantificar el contenido de sulfuros.
- Se establecieron protocolos para la determinación de porosidad, profundidad de carbonatación y mapeo de potencial de corrosión bajo normas ASTM.
- Se realizaron pruebas de campo sobre caños de la red recientemente extraídos del acueducto norte de la ciudad de Mar del Plata. Evaluando la totalidad de los ensayos realizados a la cañería perteneciente al acueducto norte de la ciudad de Mar del Plata, que transportaba agua potable en su interior, se puede concluir que se encontraba en perfectas condiciones.
- Con los protocolos establecidos desde INTEMA, se podrá brindar un servicio que ira desde determinar contaminantes en agregados finos y gruesos de hormigón elaborado, hasta el diagnostico de estructuras de hormigón armado con diversas patologías.

### ***Trabajo a futuro***

- ✓ Preparar morteros nuevos curados en seco para evaluar el contenido de cloruros, sulfatos y sulfuros sin un proceso de lixiviación de por medio.
- ✓ Extender las metodologías y técnicas desarrolladas en hormigones armados expuestos a medios diversos ambientes agresivos como el caso de las cañerías utilizadas para transporte de efluentes cloacales o estructuras expuestas al ambiente marino.
- ✓ Evaluar la implementación de un protocolo de reparación que permita reparar in situ las zonas donde se extraen muestras.

## Capítulo 8: Referencias

- [1] Fernández Cánovas, M., *Pasado y Presente del hormigón*, in *Hormigón*. 1989, Servicio De Publicaciones Colegio De Ingeniero De Caminos, Canales y Puertos.: Madrid. pp. 1-16.
- [2] U.S. Geological Survey. *Cement Statistics and Information*. <https://www.usgs.gov/centers/nmic/cement-statistics-and-information>.
- [3] Balzamo, H.e.A., *Introducción*, in *Ese material llamado hormigón 2012: Argentina*. pp. 1-3.
- [4] Balzamo, H.e.A., *Cemento*, in *Ese material llamado hormigón 2012: Argentina*. pp. 19-22, 45-62.
- [5] Al-Jabari, M. (2022). Integral Waterproofing of Concrete Structures: Advanced Protection Technologies of Concrete by Pore Blocking and Lining. Woodhead Publishing. pp. 1-36.
- [6] Giraldo, M. A., & Tobón, J. I. (2006). Evolución mineralógica del cemento portland durante el proceso de hidratación. *Dyna*, 73(148), 69-81.
- [7] Thissen, P., Natzeck, C., Giraudo, N., Weidler, P., & Wöll, C. (2018). Hydration of concrete: the first steps. *Chemistry—A European Journal*, 24(34), 8603-8608.
- [8] John, E., & Lothenbach, B. (2023). Cement hydration mechanisms through time—a review *J Mater Sci* (2023) 58:9805–9833
- [9] Fallas, G. G., Madrigal, C. H., García, M. P., Valenciano, I. R., Vega, L. D. R., & Guzmán, G. S. (2012). Efecto de la variación agua/cemento en el concreto. *Tecnología en marcha*, 25(2), 80-86.
- [10] Gaidis, J.M., *Cement & Concrete Composites*, in *Chemistry of corrosion inhibitors*. 2004. p. 181.
- [11] Balzamo, H.e.A., *Hormigón endurecido*, in *Ese material llamado hormigón*. 2012: Argentina. pp. 338-347, 357-363.



[12] *Manual de inspección de obras dañadas por corrosión de armaduras*; Available from: [https://www.ietcc.csic.es/wp-content/uploads/1989/02/Manual\\_NARANJA\\_Inspeccion\\_de\\_obras.pdf](https://www.ietcc.csic.es/wp-content/uploads/1989/02/Manual_NARANJA_Inspeccion_de_obras.pdf).

[13] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM C-876: Standard Test Method for Corrosion Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete. Philadelphia, 2009.

[14] CIRSOC 201-2005. Reglamento Argentino de Estructuras de Hormigón, 2005. Buenos Aires, Argentina: INTI-CIRSOC.

[15] Al-Jabari, M. (2022). Integral Waterproofing of Concrete Structures: Advanced Protection Technologies of Concrete by Pore Blocking and Lining. Woodhead Publishing. pp. 93-95.

[16] Cohen, M.D. & Mather, B. 1991. Sulfate Attack on Concrete – Research Needs, ACI Materials Journal, 88(1), pp.62-69.

[17] Midless, S. 1989. Interface in Concrete, Materials Science of Concrete I, J. Skalny Ed., American Ceramic Society, Westerville, Estados Unidos, pp.163-180.

[19] Mangat, P.S & Khatib, J.M. 1995. Influence of Fly Ash, Silica Fume and Slag on Sulfate Resistance of Concrete, ACI Materials Journal, 92 (5), pp. 542-551.

[20] Crammond, N.J. & Halliwell, M.A. 1995. The Thumasite Form of Sulfate Attack in Concretes Containing a Source of Carbonate Ions-A Microstructural Overview. En Second International Symposium on Advances in Concrete Technology, ACI SP 154, pp. 357-380.

[21] Bickley, J.A.; Hemmings, R. T; Hooton, R.D & Balinski, J. 1994- Thumasite Related Deterioration of Concrete Structures, En Concrete Technology: Past, Present and Future, ACI SP 144, pp 159-175.

[22] Reading, T.J. 1982. Physical Aspect of Sodium Sulfate Attack on Concrete, Sulfate Resistant of Concrete, en ACI SP 77, pp. 75-82.

[23] Reading, T.J. 1975. Combating Sulfate Attack in Corps of Engineers Concrete Construction, En Durability of Concrete, ACI SP 47, pp. 343-366.

- [24] Collepardi, M. 1999. Concrete Sulfate Attack in Sulfate-free Environment, *En High-Performance Concrete*, ACI SP 186, pp.1-19.
- [25] Yohai L. and col. Volume 257, Issue 23, 2011. pp. 10089-10095
- [26] Hui Yu, Kuang-Tsan K. Chiang, Lietai Yang. *Construction and Building Materials* 26 (2012) 23–729
- [27] Ueli Angst, Bernhard Elsener, Claus K. Larsen, Oystein Vennesland. *Cement and Concrete Research* 39 (2009) 1122–1138
- [28] E. F. Irassar, 2001. “Ataque Químico al Hormigón”, AATH - Durabilidad del Hormigón Estructural.
- [29] Ahmad, S. (2003). Corrosión del refuerzo en estructuras de hormigón, su seguimiento y predicción de la vida útil: una revisión. *Compuestos de cemento y hormigón*, 25 (4-5), pp. 459-471.
- [30] [https://www.lomanegra.com/wp-content/uploads/2023/01/Ficha\\_CPN\\_40-2.pdf](https://www.lomanegra.com/wp-content/uploads/2023/01/Ficha_CPN_40-2.pdf)
- [31] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM C 114: Standard Test Methods for Chemical Analysis of Hydraulic Cement. 2007. pp. 15-21
- [32] Skoog, Douglas A., Donald M. West, F. James Holler & Stanley R. Crouch. *Fundamentos de química analítica*. Novena edición. ISBN: 978-607-519-937-6. pp. 535-539, A-14.
- [33] Day, R. A. (1989). *Química analítica cuantitativa*. pp. 99-101, 107-109, 273-277, 314-315, 395-397, 811.
- [34] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM C 642: Standard Test Method for Density, Absorption, and Voids in Hardened Concrete. 2007.
- [35] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM C 876: Standard Test Method for Half-Cell Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete. 1991.
- [36] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM C 42/C42M: Standard Test Method for Obtaining and Testing Drilled Cores and Sawed Beams of Concrete. 2003.

[37] Rilem, T. C. (1994). CPC 18 Measurement of hardened concrete carbonation depth, 1988. RILEM Recommendations for the Testing and Use of Constructions Materials. pp. 453-455.

[38] Calleja, J. (1982). Comentarios críticos de la Norma UNE 7245 sobre "determinación de los compuestos de azufre contenidos en los áridos". *Materiales de Construcción*, 32(186). pp. 3-10.

[39] Gomá, F. (1974). Método para la determinación analítica de sulfuros y de azufre total contenidos en áridos y hormigones, y consideraciones acerca de la necesidad de separar, del valor de azufre total tolerable en los áridos, el debido a la presencia de sulfuros. *Materiales de construcción*, 24(156). pp. 51-56.

[40] Klein, N. M. L. (2017). Susceptibilidad a la corrosión del acero de armaduras en medios conteniendo iones sulfato (Master's thesis, Comisión Nacional de Energía Atómica. Instituto de Tecnología Sabato). pp. 12

[41] Yohai, L., Valcarce, M. B., & Vázquez, M. (2016). Testing phosphate ions as corrosion inhibitors for construction steel in mortars. *Electrochimica Acta*, 202. ISSN 0013-4686. Ed. Elsevier, Amsterdam, Holanda. pp. 316-324.