

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Ingeniería Química



TESIS DOCTORAL

**Comportamiento de las geomembranas sintéticas poliméricas
utilizadas en la impermeabilización del embalse de Buen Paso**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Beatriz Mateo Sanz

Directores

Arturo Romero Salvador
Manuel Blanco Fernández

Madrid, 2018

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Departamento de Ingeniería Química



TESIS DOCTORAL

**COMPORTAMIENTO DE LAS GEOMEMBRANAS SINTÉTICAS
POLIMÉRICAS UTILIZADAS EN LA IMPERMEABILIZACIÓN
DEL EMBALSE DE BUEN PASO**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Beatriz Mateo Sanz

DIRECTORES

Dr. D. Arturo Romero Salvador
Dr. D. Manuel Blanco Fernández

Madrid, 2017

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Departamento de Ingeniería Química



CENTRO DE ESTUDIOS Y EXPERIMENTACIÓN DE OBRAS PÚBLICAS

LABORATORIO CENTRAL DE ESTRUCTURAS Y MATERIALES



TESIS DOCTORAL

**COMPORTAMIENTO DE LAS GEOMEMBRANAS SINTÉTICAS
POLIMÉRICAS UTILIZADAS EN LA IMPERMEABILIZACIÓN
DEL EMBALSE DE BUEN PASO**

Beatriz Mateo Sanz

DIRECTORES

**Dr. D. Arturo Romero Salvador
Dr. D. Manuel Blanco Fernández**

Madrid, 2017

El Dr. Arturo Romero Salvador, Catedrático del Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid y el Dr. Manuel Blanco Fernández, Jefe del Área de Materiales del Laboratorio Central de Estructuras y Materiales del Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas (CEDEX), dependiente del Ministerio de Fomento y del Ministerio de Agricultura y Pesca, Alimentación y Medio Ambiente

Informan:

Que el trabajo titulado “*Comportamiento de las geomembranas sintéticas poliméricas utilizadas en la impermeabilización del embalse de Buen Paso*” ha sido realizado bajo su dirección en el Área de Materiales del Laboratorio Central de Estructuras y Materiales del CEDEX, dentro de los Proyectos que abarca este organismo, y constituye la memoria que presenta D^a. Beatriz Mateo Sanz para optar al grado de Doctor.

Los directores,

Dr. Arturo Romero Salvador

Dr. Manuel Blanco Fernández

Quiero expresar mi agradecimiento al Dr. D. Arturo Romero Salvador y al Dr. D. Manuel Blanco Fernández por haberme brindado la oportunidad de realizar esta tesis bajo su dirección. Ha sido un privilegio contar con su confianza y su dedicación.

Quiero dar las gracias a D. José Manuel Gállego Estévez, Director del Laboratorio Central de Estructuras y Materiales del Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas (CEDEX), donde se ha realizado este trabajo, y a su antecesor, D. Rafael Astudillo Pastor. Asimismo, me gustaría agradecer a D. Escolástico Aguiar y D^a Tatiana Vara, de BALTEN (Balsas de Tenerife) por su inestimable colaboración y apoyo, así como por su amabilidad durante las visitas a las balsas.

Muchas gracias a las doctoras Gloria Rico, Lina Pargada, M^a Ulagares de la Orden y M^a Mar Martín-Fontecha, de la Universidad Complutense de Madrid, por su cordialidad y su valiosa aportación a este trabajo. También quiero agradecer la colaboración del Dr. Francisco Javier Sánchez, de la Universidad Politécnica de Valencia.

Muchas gracias a la Dra. Francisca Castillo, la Dra. Asunción Morales y el Dr. Víctor Lanza por su colaboración, a todos mis compañeros del Área de Materiales por su participación en la realización de los ensayos, a Javier Burgos y a mis compañeros de otros departamentos del Laboratorio Central de Estructuras y Materiales del CEDEX que han colaborado en este trabajo.

De un modo especial quisiera expresar mi gratitud a D. Ángel Leiro, que ha sido clave en mi vida profesional. Muchas gracias por tu constante apoyo y por compartir conmigo tu experiencia y tus conocimientos.

Asimismo, quiero dar las gracias a mis compañeros Helena García, Francisco García y Juan Carlos Vega por su colaboración, su continuo apoyo profesional y personal y por los buenos momentos que compartimos. Juan Carlos, muchísimas gracias por tu gran ayuda, así como por tus valiosas aportaciones y soluciones para la realización de los trabajos experimentales.

Quiero dar las gracias de una forma muy especial a Rosario Solera, mi compañera de doctorado, que ha compartido conmigo todo este proceso. Charo, muchas gracias por tu apoyo, tus consejos y por animarme continuamente. ¡Lo hemos conseguido!

Por último, quiero dar las gracias a mi familia por apoyarme, cuidarme y quererme. Beatriz, Laura, Alicia y Alfonso, muchas gracias por estar siempre a mi lado.

A Beatriz, Laura, Alicia y Alfonso

A mis padres

RESUMEN / SUMMARY	1
<hr/>	
1. INTRODUCCIÓN	7
<hr/>	
1.1. GEOMEMBRANAS POLIMÉRICAS	9
1.2. MATERIALES EMPLEADOS EN LAS GEOMEMBRANAS POLIMÉRICAS	10
1.3. TIPOS DE GEOMEMBRANAS	12
1.4. GEOMEMBRANAS SINTÉTICAS UTILIZADAS EN ESPAÑA	13
1.5. REQUERIMIENTOS	14
1.6. GEOMEMBRANAS EMPLEADAS EN EL EMBALSE DE BUEN PASO.....	15
1.7. SEGUIMIENTO DE LAS GEOMEMBRANAS EN OBRA	16
1.8. BIBLIOGRAFÍA	18
2. OBJETIVO Y FASES DEL TRABAJO	21
<hr/>	
2.1. OBJETIVO	23
2.2. FASES DEL TRABAJO.....	23
3. EL EMBALSE DE BUEN PASO CARACTERÍSTICAS Y SEGUIMIENTO	25
<hr/>	
3.1. LOCALIZACIÓN DEL EMBALSE DE BUEN PASO	27
3.1.1. Clima	28
3.1.2. Geología	30
3.2. COMPOSICIÓN DEL AGUA EMBALSADA	31
3.3. CARACTERÍSTICAS DEL EMBALSE.....	32
3.4. ALTERNATIVAS DE REIMPERMEABILIZACIÓN	34
3.4.1. Reimpermeabilización del embalse de Buen Paso	36
3.5. SEGUIMIENTO DEL ESTADO DE LAS GEOMEMBRANAS	37
3.5.1. Controles periódicos.....	39
3.5.2. Toma de muestras.....	40
3.5.2.1. Toma de muestras de la geomembrana de PVC-P.....	41
3.5.2.2. Utilización de probetarios.....	42
3.5.2.3. Toma de muestras de la geomembrana de PEAD.....	43
3.5.3. Importancia del seguimiento del embalse de Buen Paso.....	43
3.6. BIBLIOGRAFÍA	44

4. MATERIALES ESTUDIADOS	47
<hr/>	
4.1. GEOMEMBRANA DE POLI(CLORURO DE VINILO) PLASTIFICADO.....	49
4.1.1. Composición	50
4.1.1.1. Resina de PVC.....	50
4.1.1.2. Plastificantes.....	52
4.1.1.3. Estabilizantes.....	56
4.1.1.4. Otros aditivos.....	57
4.1.2. Fabricación de las geomembranas de PVC-P.....	57
4.1.3. Degradación de las geomembranas de PVC-P	58
4.1.3.1. Migración de plastificantes.....	58
4.1.3.2. Factores que controlan la migración de plastificantes	61
4.1.3.3. Deshidrocloración.....	63
4.2. GEOMEMBRANA DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD.....	64
4.2.1. Composición	65
4.2.1.1. Resina de polietileno	65
4.2.1.2. Negro de carbono.....	67
4.2.1.3. Antioxidantes.....	68
4.2.2. Fabricación de las geomembranas de PEAD.....	69
4.2.3. Degradación de las geomembranas de PEAD.....	70
4.2.3.1. Oxidación	70
4.2.3.2. Resistencia al agrietamiento por esfuerzos medioambientales (stress cracking).....	76
4.2.3.3. Degradación por la radiación UV (fotodegradación).....	78
4.2.3.4. Otros tipos de degradación	79
4.3. BIBLIOGRAFÍA	79
5. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	85
<hr/>	
5.1. ENSAYOS GENERALES DE CARACTERIZACIÓN.....	88
5.1.1. Espesor.....	88
5.1.2. Resistencia a la tracción y alargamiento	89
5.1.3. Resistencia al impacto dinámico (resistencia a la percusión).....	92
5.1.4. Resistencia al impacto estático.....	93
5.1.5. Resistencia de la soldadura.....	94
5.1.6. Doblado a bajas temperaturas.....	95
5.1.7. Microscopía.....	95

5.1.7.1. Microscopía óptica de reflexión	96
5.1.7.2. Microscopía electrónica de barrido	96
5.2. ENSAYOS ESPECÍFICOS DE LA GEOMEMBRANA DE PVC-P.....	97
5.2.1. Contenido en plastificantes	97
5.2.1.1. Cálculo de la pérdida de plastificante.....	97
5.2.2. Identificación de los plastificantes	98
5.2.2.1. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....	98
5.2.2.2. Cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS).....	98
5.3. ENSAYOS ESPECÍFICOS DE LA GEOMEMBRANA DE PEAD.....	99
5.3.1. Dureza shore.....	99
5.3.2. Resistencia al desgarro	99
5.3.3. Resistencia al agrietamiento por esfuerzos medioambientales	100
5.3.4. Tiempo de inducción a la oxidación (TIO)	101
5.3.5. Negro de carbono	102
5.3.5.1. Contenido	102
5.3.5.2. Dispersión.....	103
5.3.6. Densidad.....	104
5.3.7. Grado de cristalinidad	105
5.3.8. Aditivos	107
5.3.8.1. Contenido de cenizas	107
5.3.8.2. Identificación de los compuestos presentes en las cenizas	107
5.3.8.3. Análisis de los aditivos extraíbles mediante espectrofotometría ultravioleta-visible y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier	107
5.3.9. Grado de oxidación superficial de la geomembrana de PEAD	108
5.4. INTERACCIÓN ENTRE AMBAS GEOMEMBRANAS.....	109
5.4.1. Migración de plastificantes de la geomembrana de PVC-P a la de PEAD	109
5.5. BIBLIOGRAFÍA	110
6. COMPORTAMIENTO DE LA GEOMEMBRANA DE PVC-P	113
<hr/>	
6.1. CARACTERÍSTICAS INICIALES DE LA GEOMEMBRANA DE PVC-P.....	115
6.2. TOMA DE MUESTRAS	116
6.3. EVOLUCIÓN DE LAS CARACTERÍSTICAS DE LA GEOMEMBRANA DE PVC-P	117
6.3.1. Espesor	117
6.3.2. Resistencia a la tracción y alargamiento	118
6.3.2.1. Resistencia a la tracción	118
6.3.2.2. Alargamiento	119

6.3.3. Resistencia al impacto dinámico	120
6.3.4. Resistencia al impacto estático.....	120
6.3.5. Resistencia de la soldadura.....	121
6.3.5.1. Resistencia de la soldadura por tracción.....	121
6.3.5.1. Resistencia de la soldadura por pelado	122
6.3.6. Doblado a bajas temperaturas.....	122
6.3.7. Microscopía.....	122
6.3.7.1. Microscopía óptica	122
6.3.7.2. Microscopía electrónica de barrido	124
6.3.8. Contenido en plastificantes	127
6.3.8.1. Cálculo de la pérdida de plastificante	128
6.3.9. Identificación de los plastificantes	130
6.3.9.1. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier	130
6.3.9.2. Cromatografía de gases-espectrometría de masas	131
6.4. PATOLOGÍAS DETECTADAS EN EL EMBALSE.....	132
6.5. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS	135
6.5.1. Resumen de los resultados obtenidos en el seguimiento periódico del embalse.....	135
6.5.2. Conclusión de los resultados. Decisión de llevar a cabo la reimpermeabilización del embalse.....	140
6.6. CAUSAS DE LA DEGRADACIÓN DE LA GEOMEMBRANA DE PVC-P	140
6.6.1. Pérdida de plastificante	140
6.6.1.1. Influencia de la pérdida de plastificante en las características de la geomembrana	142
6.6.2. Deshidrocloración del PVC.....	145
6.7. BIBLIOGRAFÍA	146
7. COMPORTAMIENTO DE LA GEOMEMBRANA DE PEAD	149
7.1. CARACTERÍSTICAS INICIALES DE LA GEOMEMBRANA DE PEAD	151
7.2. TOMA DE MUESTRAS	153
7.3. EVOLUCIÓN DE LAS CARACTERÍSTICAS FÍSICO-MECÁNICAS	155
7.3.1. Espesor	155
7.3.2. Características de tracción.....	156
7.3.3. Dureza Shore-D.....	161
7.3.4. Resistencia al impacto dinámico	162
7.3.5. Resistencia al impacto estático.....	162
7.3.6. Resistencia al desgarro	165
7.3.7. Resistencia de la soldadura.....	167

7.3.7.1. Resistencia de la soldadura por tracción.....	167
7.3.7.2. Resistencia de la soldadura por pelado.....	170
7.3.8. Doblado a bajas temperaturas.....	171
7.4. EVOLUCIÓN DEL ESTADO SUPERFICIAL.....	171
7.4.1. Estudio mediante microscopía.....	171
7.4.1.1. Microscopía óptica de reflexión (MOR).....	172
7.4.1.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	175
7.4.2. Análisis de los depósitos presentes en las muestras.....	182
7.5. COMPONENTES.....	184
7.5.1. Negro de carbono.....	184
7.5.1.1. Contenido.....	184
7.5.1.2. Dispersión.....	185
7.5.2. Antioxidantes.....	186
7.5.2.1. Tiempo de inducción a la oxidación (TIO).....	186
7.5.2.2. Extracción y análisis de los antioxidantes mediante espectroscopía UV-Visible y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier.....	187
7.5.3. Determinación de cenizas.....	190
7.5.3.1. Análisis de las cenizas mediante difracción de rayos X (DRX).....	191
7.6. AGRIETAMIENTO POR ESFUERZOS MEDIOAMBIENTALES.....	192
7.6.1. Grietas detectadas en el embalse.....	192
7.6.2. Resistencia al agrietamiento por esfuerzos medioambientales (SCR).....	194
7.6.3. Cristalinidad y densidad.....	195
7.7. OXIDACIÓN SUPERFICIAL.....	197
7.8. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS.....	203
7.8.1. Características físico-mecánicas.....	204
7.8.2. Estado superficial de la geomembrana.....	205
7.8.3. Componentes.....	206
7.8.4. Agrietamiento por esfuerzos medioambientales.....	207
7.8.5. Oxidación superficial.....	208
7.8.6. Resumen de los resultados del seguimiento periódico.....	209
7.9. BIBLIOGRAFÍA.....	211
8. ESTUDIO DE LA INTERACCIÓN ENTRE LAS GEOMEMBRANAS DE PVC-P Y PEAD	213
8.1. ESTADO DE LA GEOMEMBRANA DE PVC-P.....	216
8.1.1. Toma de muestras de la geomembrana de PVC-P.....	216

ÍNDICE

8.1.2. Estudio del estado de la geomembrana de PVC-P mediante microscopía electrónica de barrido (MEB).....	220
8.1.3. Contenido y pérdida de plastificante	223
8.2. ENSAYO DE MIGRACIÓN DE PLASTIFICANTE A LA GEOMEMBRANA DE PEAD... 224	
8.3. INFLUENCIA DE LA GEOMEMBRANA DE PVC-P EN LA DEGRADACIÓN DE LA GEOMEMBRANA DE PEAD	229
8.4. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS	232
8.5. BIBLIOGRAFÍA	234
9. ESTIMACIÓN DE LA VIDA ÚTIL DE LA GEOMEMBRANA DE PEAD	237
<hr/>	
9.1. MODELO DE DEGRADACIÓN DE LA GEOMEMBRANA DE PEAD	239
9.1.1. Primera etapa: agotamiento de los antioxidantes	240
9.1.2. Segunda etapa: periodo de inducción a la degradación.....	243
9.1.3. Tercera etapa: degradación del polímero	243
9.2. BIBLIOGRAFÍA	246
10. CONCLUSIONES	247
<hr/>	
ÍNDICES DE FIGURAS Y TABLAS	253
<hr/>	
ÍNDICE DE FIGURAS	255
ÍNDICE DE TABLAS	265

RESUMEN / SUMMARY

RESUMEN

El embalse de Buen Paso, situado en la isla de Tenerife, fue impermeabilizado con una geomembrana de poli(cloruro de vinilo) plastificado (PVC-P) reforzada con hilos de poliéster. Después de 66 meses, debido al mal estado en que se encontraba, se decidió proceder a la reimpermeabilización del embalse con una geomembrana de polietileno de alta densidad (PEAD), que se colocó directamente sobre la geomembrana de PVC-P, sin ningún tipo de material geosintético de separación. La disposición de las dos geomembranas, en contacto directo, hace del embalse de Buen Paso un caso sin precedentes en la bibliografía.

El objetivo de este trabajo ha sido estudiar:

- Las causas del mal comportamiento de la geomembrana de PVC-P.
- El comportamiento de la geomembrana de PEAD, la evolución de sus características y las patologías detectadas.
- La posible interacción entre ambas geomembranas así como los efectos de dicha interacción en la durabilidad de la geomembrana de PEAD.

Las geomembranas, al estar expuestas a la intemperie, van modificando sus características como consecuencia del envejecimiento de los materiales, principalmente por la acción de la radiación ultravioleta, la temperatura y las tensiones a las que se ven sometidas a lo largo del tiempo. Para estudiar su comportamiento y las causas de degradación se ha realizado el seguimiento de las características de las geomembranas mediante la realización de ensayos en muestras extraídas de distintas zonas del embalse.

- ***Comportamiento de la geomembrana de PVC-P***

Para estudiar el comportamiento de la geomembrana de PVC-P, se ha realizado la recopilación y el análisis de los resultados del seguimiento llevado a cabo al embalse durante los 66 meses de su vida útil. La geomembrana cumplía inicialmente con la mayoría de los requerimientos exigidos para su utilización en impermeabilización de embalses. Mediante los ensayos realizados en el seguimiento periódico durante su vida útil se observó una continua y rápida pérdida de plastificantes que supuso una disminución de sus características físicas y mecánicas. Las causas de la gran pérdida de plastificante radican en la naturaleza del plastificante utilizado en la geomembrana de PVC-P, el ftalato de bis(2-etilhexilo), con gran tendencia a la migración debido a su peso molecular, inferior al valor de 400 g/mol, recomendado para asegurar la durabilidad de las geomembranas, y su estructura ramificada.

Simultáneamente, la geomembrana experimentó la degradación por deshidrocloración debido a reacciones de foto-oxidación y termo-oxidación, que dieron lugar a cambios de

coloración de la resina, posterior aparición de grietas y desprotección del refuerzo de hilos de poliéster. La geomembrana, por tanto, no estaba suficientemente protegida con los estabilizantes térmicos y absorbentes de radiación UV adecuados para resistir los efectos de la radiación solar y la temperatura.

La acción conjunta de ambos procesos, fue la causa de la degradación de la geomembrana de PVC-P, y tuvo como consecuencia la reimpermeabilización del embalse con la geomembrana de PEAD.

- ***Comportamiento de la geomembrana de PEAD***

La geomembrana de reimpermeabilización de PEAD se ha estudiado durante un periodo de 246 meses desde su instalación en el embalse. Se ha realizado un seguimiento de las siguientes características:

- Características físico-mecánicas
- Estado superficial
- Tiempo de inducción a la oxidación (TIO)
- Oxidación superficial
- Resistencia al agrietamiento por esfuerzos medioambientales
- Densidad y cristalinidad
- Aditivos: antioxidantes, estabilizantes UV y cargas

La determinación de estas características, además de los equipos generales de ensayos físicos y mecánicos, ha requerido el empleo de técnicas analíticas avanzadas como microscopía óptica de reflexión, microscopía electrónica de barrido, espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, espectrofotometría ultravioleta-visible y difracción de rayos X.

Transcurridos 246 meses, la geomembrana sigue cumpliendo los requisitos para su utilización en impermeabilización con respecto a todas las características estudiadas excepto el TIO y la resistencia al agrietamiento por esfuerzos medioambientales.

Lo valores del TIO son inferiores al valor mínimo exigido en todas las zonas del embalse aunque existe una gran diferencia entre los valores extremadamente bajos obtenidos en coronación, y los del fondo, próximos al valor mínimo exigido de 100 minutos. Los resultados de la resistencia al agrietamiento por esfuerzos medioambientales en cambio son muy bajos en todas las zonas del embalse.

Mediante microscopía se observa que las muestras procedentes de coronación se encuentran más deterioradas que las del fondo o la zona intermitente del embalse, principalmente las del talud norte debido a que es la zona más expuesta a la radiación ultravioleta. Las muestras del fondo y la zona intermitente presentan sobre la superficie de la geomembrana una serie de depósitos y un biofilm que actúan como protección ante la oxidación y las radiaciones ultravioleta.

A partir de los 216 meses empezaron a aparecer grietas en la zona de coronación del embalse, donde se produce el cambio de dirección de la geomembrana y está sometida a la mayor tensión, principalmente en el talud norte. Las muestras de esta zona son las que presentan una mayor oxidación superficial, tanto por la cara externa como por la interna.

- ***Interacción entre la geomembrana de PVC-P y la geomembrana de PEAD***

Cuando aparecieron las grietas en coronación del embalse, la temperatura entre las geomembranas de PEAD y PVC-P era muy elevada, lo que se consideró como primer indicio de la posibilidad de interacción entre las dos geomembranas. Después de la aparición de las grietas se han extraído muestras de la geomembrana de PVC-P, y se ha comprobado que ha progresado su deterioro y ha seguido perdiendo plastificante, principalmente en la zona de coronación del talud norte. Se ha confirmado la migración de plastificante a la geomembrana de PEAD, por lo que al ser el plastificante un éster, podría reaccionar con los productos resultantes de la oxidación que está teniendo lugar en la superficie de la geomembrana de PEAD, acelerando su degradación y por tanto la pérdida de antioxidantes.

El empleo de un geotextil entre las geomembranas de PEAD y PVC-P habría impedido la interacción entre ellas y por tanto la migración de plastificantes a la geomembrana de PVC-P a la de PEAD.

En el caso del embalse de Buen Paso, se han combinado varios factores que han influido en la degradación de la geomembrana de PEAD. Además de las tensiones a las que se ve sometida y la acción de la temperatura y la radiación ultravioleta, hay que añadir la migración de plastificante desde la geomembrana de PVC-P, que ha acelerado el proceso de degradación. Como consecuencia, la geomembrana de PEAD ha experimentado una degradación oxidativa que ha acelerado la aparición de agrietamientos por esfuerzos.

SUMMARY

The Buen Paso reservoir, located in the island of Tenerife, was waterproofed with a geomembrane of plasticized polyvinyl chloride, PVC-P with a polyester fabric. After 66 months, due to its poor condition, it was decided to re-waterproof the reservoir with a high density polyethylene (HDPE) geomembrane, which was placed directly over the PVC-P geomembrane, without any kind of geosynthetic material between them. The placement of the two geomembranes, in direct contact, makes the Buen Paso reservoir an unprecedented case in the literature.

The objective of this work was to study:

- The causes of the poor performance of the geomembrane of PVC-P.
- The performance of the HDPE geomembrane, the evolution of its characteristics, and detected pathologies.
- The possible interaction between the two geomembranes as well as the effects of this interaction on the durability of the HDPE geomembrane.

Geomembranes, because of they are exposed outdoors, are changing their characteristics as a consequence of the aging of the materials, mainly by the action of the ultraviolet radiation, the temperature and the stresses to which they are subjected over time. In order to study their performance and the causes of degradation, geomembranes characteristics have been monitored by conducting tests on samples extracted from different areas of the reservoir.

• *Performance of the PVC-P geomembrane*

To study the performance of the PVC-P geomembrane, the compilation and analysis of the results of the monitoring carried out to the reservoir during the 66 months of its service life, has been made. The geomembrane initially met the most of the requirements demanded for its use in waterproofing of reservoirs. Through the tests carried out during the periodic monitoring, a continuous and rapid loss of plasticizers was observed, which implied a decrease in its physical and mechanical characteristics. The causes of the great loss of plasticizer lie in the nature of the plasticizer used in the PVC-P geomembrane, bis(2-ethylhexyl) phthalate, with a high tendency to migration due to its molecular weight, lower than the value of 400 g/mole, recommended to ensure the durability of geomembranes, and its branched structure.

Simultaneously, the geomembrane suffered degradation by dehydrochlorination due to photo-oxidation and thermo-oxidation reactions, which resulted in changes in resin coloration, subsequent cracking and vulnerability of the reinforcement of polyester fabrics. The geomembrane, therefore, was not sufficiently protected with the thermal stabilizers and absorbents of UV radiation, suitable to resist the effects of the solar radiation and the temperature.

The joint action of both processes was the cause of the degradation of the PVC-P geomembrane, and resulted in the re-waterproofing of the reservoir with the HDPE geomembrane.

- ***Performance of the HDPE geomembrane***

The re-waterproofing geomembrane of HDPE has been studied during a period of 246 months since its installation in the reservoir. The following characteristics have been monitored:

- Physical and mechanical characteristics
- Surface condition
- Oxidation induction time (OIT)
- Surface oxidation
- Environmental stress cracking resistance (RSC)
- Density and crystallinity
- Additives: antioxidants, UV stabilizers and fillers

The determination of these characteristics, besides the general equipment of physical and mechanical tests, has required the use of advanced analytical techniques such as optical reflection microscopy, scanning electron microscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, ultraviolet-visible spectrophotometry, and X-ray diffraction.

After 246 months, the geomembrane continues meeting the requirements for its use in waterproofing regarding all the characteristics studied except the TIO and the environmental stress cracking resistance.

The TIO values are lower than the minimum value required, in all areas of the reservoir although there is a large difference between the extremely low values obtained at the crest and those at the bottom, close to the required minimum value of 100 minutes. The results of environmental stress cracking resistance are very low in all areas of the reservoir.

Microscopy shows that the samples from the crest are more deteriorated than the ones from the bottom or the intermittent zone of the reservoir, mainly the samples from the north slope of the reservoir because it is the area most exposed to ultraviolet radiation. The samples from the bottom and the intermittent zone present on the surface of the geomembrane a series of deposits and a biofilm that act as a protection against the oxidation and ultraviolet radiations.

After 216 months, cracks began to appear in the crest of the reservoir, where the change of the direction of the geomembrane takes place and it is subjected to the highest stress, mainly in the north slope of the reservoir. Samples from this zone present the greatest surface oxidation, both on the external and internal face.

- ***Interaction between the PVC-P geomembrane and the HDPE geomembrane***

When cracks appeared in the crest of the reservoir, the temperature between the HDPE and PVC-P geomembranes was very high, which was considered as the first indication of the possibility of interaction between the two geomembranes. After the appearance of cracks, samples of the PVC-P geomembrane were extracted and it has been proven that its deterioration has progressed and it has lost more plasticizer, mainly in the crest area of the northern slope. It has been confirmed the migration of plasticizer to the HDPE geomembrane, therefore, being the plasticizer an ester, it could react with the products resulting from the oxidation that is taking place on the surface of the HDPE geomembrane, accelerating its degradation and so, the loss of antioxidants.

The use of a geotextile between the HDPE and PVC-P geomembranes would have prevented the interaction between them and therefore the migration of plasticizers from the PVC-P geomembrane to the HDPE one.

In the case of the Buen Paso reservoir, the combination of several factors has influenced the degradation of the HDPE geomembrane. In addition to the stresses to which it is subjected and the action of the temperature and ultraviolet radiation, it is necessary to add the migration of plasticizer from the PVC-P geomembrane, which has accelerated the degradation process. As a consequence, the HDPE geomembrane has undergone oxidative degradation which has accelerated the occurrence of stress cracking.

1. INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

1.1. GEOMEMBRANAS POLIMÉRICAS

Las láminas poliméricas empezaron a utilizarse en la primera mitad del siglo XX, de forma aislada, tanto en Edificación como en Ingeniería Civil.

Antes de utilizarse en embalses se empleó en la impermeabilización de presas. En el año 1959 se impermeabilizó con una lámina de poliisobutilo (PIB) la presa de Contrada-Sabetta en Italia (ICOLD 1991, Cazzuffi et al. 2013) y en 1968 se impermeabilizó en España la presa de Odiel Perejil, con una geomembrana de polietileno clorado (CPE), que hoy en día se encuentra en perfecto estado de conservación (Blanco & Zaragoza 2003, ICOLD 2010).

En lo que se refiere a embalses, la International Commission on Large Dams (ICOLD) sitúa la primera utilización de este tipo de geomembranas en el embalse de Kualapuu, situado en Molokai, Hawai, en 1969 (Blanco 2012). Se utilizó una lámina de caucho butilo (IIR).

La geomembrana de caucho butilo fue también el primer material utilizado en España para la impermeabilización de este tipo de obras hidráulicas. A principio de los años 70 se impermeabilizó con este material la presa de Azud de Matavacas (Sanlúcar de Guadiana, Huelva), que actualmente, excepto las uniones entre paños, permanece en buen estado. (Blanco et al. 2010, de Cea et al. 2002, 2003).

El problema que surgió con este material fue su gran vulnerabilidad a la acción del ozono. La macromolécula que constituye el caucho butilo se obtiene a partir de monómeros diénicos conjugados que en el proceso de polimerización se convierten en macromoléculas con dobles enlaces no conjugados en la cadena principal, por lo que contiene gran cantidad de dobles enlaces “ σ ” y “ π ”, que la hacen vulnerable a reactivos electrófilos, como es el caso del ozono, que es capaz de romper los enlaces “ π ” causando el deterioro de la geomembrana. (Navarro et al. 1989).

Debido a este problema, surgieron otras alternativas, como la utilización de poli(cloruro de vinilo) plastificado (PVC-P), que fue introduciéndose lentamente, en principio reforzado con hilos sintéticos y posteriormente en forma de lámina homogénea. Estas geomembranas no sufrían el ataque por el ozono debido a que el polímero solo contiene en su estructura enlaces “ σ ”, que no son vulnerables a reactivos electrófilos como el ozono. Sin embargo se presentaron otros problemas, como la pérdida de plastificantes en algunas ocasiones o, en el campo de la Edificación, la incompatibilidad con las geomembranas bituminosas, produciéndose la interacción entre los componentes de ambos materiales, que conducía al fracaso.

Más tarde empezaron a utilizarse geomembranas de polietileno de alta densidad (PEAD), cuya aplicación comienza en la Comunidad Autónoma de Castilla-León (balsas de Villalar

de los Comuneros, Barco de Ávila, Páramo Bajo y Payuelos) y en Canarias (Balsas de San Isidro, Valle de San Lorenzo y Cuatro Caminos) (Blanco & Aguiar 1998).

Las geomembranas de PEAD destacan por su gran resistencia química, por lo que no sólo se emplearon en obra hidráulica, sino también en el campo de los vertederos (Touze-Foltz 2009, 2012).

Además de los materiales citados, de naturaleza termoplástica, se empiezan a introducir materiales termoestables, como el etileno-propileno-monómero diénico (EPDM), que tampoco es atacado por el ozono por contener una mínima cantidad de dobles enlaces en la cadena secundaria (Blanco et al. 2011).

La geomembrana más reciente en el campo de las obras hidráulicas es la denominada de poliolefinas, fundamentalmente termoplásticas (TPO), que se aplica tanto en embalses como en presas (Alonso et al. 2010a, 2010b).

Además de las geomembranas mencionadas se han utilizado otras en menores proporciones y gracias a las nuevas tecnologías se han introducido en el campo de las obras hidráulicas materiales que anteriormente sólo se utilizaban en edificación, como EPDM con velo o tejido de poliéster o PVC con fibra de vidrio (Blanco et al. 2016).

En la actualidad, las geomembranas sintéticas más empleadas son las de PVC, PEAD y EPDM.

1.2. MATERIALES EMPLEADOS EN LAS GEOMEMBRANAS POLIMÉRICAS

El término “geomembrana” fue acuñado por J.P. Giroud en el Coloquio Internacional sobre el Empleo de Textiles en Aplicaciones Geotécnicas, que se celebró en París en el año 1977. (Abad et al. 2010). De esta forma se daba fin a una serie de acepciones más o menos imprecisas como láminas de impermeabilización o membranas flexibles (Zanzinger 2007).

Una geomembrana es un material geosintético de baja permeabilidad, utilizado en aplicaciones geotécnicas y de ingeniería civil con el fin de reducir o prevenir el paso de fluidos a través de la estructura.

Los materiales que constituyen las geomembranas sintéticas poliméricas, también denominadas barreras geosintéticas poliméricas (GBR-P), se clasifican en tres grupos, según la norma EN ISO 10318 (AENOR 2006): termoplásticos, termoestables y cauchos termoplásticos.

Los termoplastos o materiales termoplásticos son aquellos polímeros que por acción del calor reblandecen (“plastifican”) de forma reversible, solidificándose de nuevo al enfriar. Funden sin descomposición y están constituidos por macromoléculas lineales o muy poco ramificadas.

Los materiales termoestables, duroplastos o termoendurecibles son aquellos polímeros que por la acción del calor o determinadas sustancias o catalizadores apropiados, endurecen de forma irreversible. Descomponen al fundir. Están formados por macromoléculas muy ramificadas o reticuladas. En este grupo se incluyen la mayoría de los elastómeros, que son sustancias macromoleculares de elasticidad similar al caucho, constituidas por macromoléculas lineales unidas transversalmente por puentes de enlace (“vulcanización”) (Blanco 2015).

Los cauchos termoplásticos son elastómeros que tienen un comportamiento termoplástico en lugar de termoestable.

Los materiales básicos que engloban esta clasificación figuran en la tabla 1.1. La clase I corresponde a los termoplásticos, la II a los cauchos termoplásticos y la III a los termoestables.

Tabla 1.1. Materiales utilizados en la elaboración de geomembranas sintéticas para impermeabilización. Clase I: termoplásticos, clase II: cauchos termoplásticos, clase III: termoestables

Nomenclatura	Material básico	Clase
ECB EVA/C EEA PE PEC PP PIB PVC-P TPO	Copolímeros de acrilatos/etileno y betún Copolímeros de acetato de vinilo y etileno Copolímeros de acetato de etilo y etileno Polietileno Polietileno clorado Polipropileno Poliisobutileno Poli(cloruro de vinilo) plastificado Termoplástico poliolefino	I
E/P CSM	Copolímeros de etileno/propileno Polietileno clorosulfonado	II
CR EPDM IIR NBR BR POE	Caucho de cloropeno Caucho terpolímero de etileno/propileno/monómero diénico Caucho butilo Caucho de acrilonitrilo/butadieno Caucho de butadieno Poliolefina elastomérica	III

Para la elaboración de las geomembranas, estos materiales se utilizan junto con aditivos, que se emplean para cambiar sus propiedades. Los aditivos más importantes desde el punto de vista de las geomembranas son:

- **Cargas.** Son aditivos sólidos que se incorporan al polímero para modificar sus propiedades físicas, especialmente las mecánicas. Su acción depende de su tamaño de partícula, su forma, su naturaleza química y las impurezas que las acompañan.

- **Plastificantes.** Son sustancias normalmente líquidas que se añaden a un material plástico para aumentar su flexibilidad. Se emplean normalmente ésteres de elevado peso molecular.
- **Aditivos anti envejecimiento,** se utilizan para evitar o retrasar el envejecimiento de los materiales, que da lugar a un cambio de sus propiedades en el tiempo. Los más importantes son:
 - *Antioxidantes,* para evitar en lo posible la degradación de la cadena del polímero, que se rompe por la acción del calor y de las radiaciones solares.
 - *Antiozonizantes,* que previenen la degradación de ciertos cauchos, fundamentalmente cuando están sometidos a tensión.
 - *Estabilizadores contra la deshidrocloración,* que retardan la pérdida de ácido clorhídrico en materiales clorados.
 - *Absorbentes de luz UV,* que evitan la reacción en cadena de degradación de la macromolécula provocada por las radiaciones solares. De todos ellos el más utilizado es el negro de humo, que debe estar repartido de forma homogénea a lo largo de la geomembrana para que actúe de forma uniforme.
- **Agentes ignífugos o piroretardadores,** son aquellas sustancias que en pequeñas cantidades disminuyen o retrasan su carácter inflamable. Las geomembranas que se utilizan en la impermeabilización de embalses en las que puede haber riesgo de incendio deben ser autoextinguibles.
- **Otros aditivos** son los fungicidas, para evitar el ataque por hongos a la geomembrana y los pigmentos, que confieren color y opacidad a la lámina.

1.3. TIPOS DE GEOMEMBRANAS

Las geomembranas utilizadas en impermeabilización se suelen presentar de cuatro formas distintas (Blanco 2004):

- **Homogéneas,** constituidas exclusivamente por el material polimérico y los aditivos correspondientes.
- **Multicapa,** formadas por una serie de capas del mismo material o distintos materiales. La presencia de varias capas permite mejorar las propiedades mecánicas, antirretracción o la protección a la radiación ultravioleta. Por ejemplo, en las geomembranas de PVC-P es corriente observar dos colores distintos. La cara externa, generalmente de color gris, suele estar preparada con una mayor cantidad

de aditivos para la protección ultravioleta, mientras que la cara interna, normalmente de color negro, suele llevar un mayor contenido de biocidas y fungicidas para evitar el ataque por los microorganismos procedentes del terreno con el que va estar en contacto.

- **Con refuerzo o armadas**, en las que el material macromolecular lleva inserciones de fibras, velos o tejidos. Los materiales de refuerzo comúnmente utilizados son la fibra de vidrio y los hilos sintéticos, fundamentalmente hilos de poliéster. Dependiendo del tipo de refuerzo se puede mejorar una propiedad determinada. En algunos casos el principal objetivo es la mejora de las propiedades mecánicas y en otros, de la estabilidad dimensional.
- **Revestidas** externamente con velos, tejidos u otros refuerzos, para evitar la aparición de tensiones en el proceso de fabricación y/o para reforzar la resistencia mecánica.

1.4. GEOMEMBRANAS SINTÉTICAS UTILIZADAS EN ESPAÑA

España por su ubicación geográfica y su climatología es uno de los países donde más se han utilizado las geomembranas sintéticas. Como consecuencia de ello es, quizás, el país donde existe una mayor experiencia en este campo de investigación. Las geomembranas más utilizadas en España son de la siguiente naturaleza:

- Poli(cloruro de vinilo) plastificado homogéneo, PVC-P (h)
- Poli(cloruro de vinilo) plastificado con inserción de fibra de vidrio, PVC-P (fv)
- Poli(cloruro de vinilo) plastificado reforzado con hilos sintéticos, PVC-P (hs)
- Polietileno de alta densidad, PEAD
- Polietileno de media densidad, PEMD
- Polietileno de baja densidad, PEBD
- Polietileno de muy baja densidad, PEMBD
- Copolímero de etileno-acetato de vinilo, EVA/C
- Polietileno clorosulfonado, CSM
- Polipropileno, PP
- Caucho terpolímero de etileno-propileno monómero diénico, EPDM
- Caucho butilo, IIR
- Poliolefina elastomérica, POE
- Poliolefina termoplástica, TPO

El Manual para el diseño, construcción, explotación y mantenimiento de balsas (Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino, 2010) realiza una valoración de las características más representativas de las distintas geomembranas, que se presenta en la tabla 1.2.

1. Introducción

Tabla 1.2. Valoración de las características para los distintos materiales utilizados en geomembranas poliméricas. E: excelente, B: bueno, A: aceptable, R: regular

Propiedad	Material													
	EVA/C	PEAD	PELBD	PEMBD	PEC	PIB	PVC-P	TPO	PP	CSM	CR	IIR	EPDM	POE
Refuerzo				SI		SI	SI	SI	SI	SI			SI	SI
Características de tracción	B	E	E	E	A	B	A	A	B	B	A	A	A	B
Resistencia al desgarro	E	E	E	E	A	B	B	B	E	E	R	R	R	E
Punzonamiento														
Dinámico	A	E	B	B	B	B	B	B	B	B	R	R	R	B
Estático	E	R	A	E	B	B	B	E	B	R	E	E	E	E
Resistencia radiaciones UVB	B	E	B	A	B	B	A	B	B	B	E	E	E	E
Resistencia al ozono	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	R	R	B	E
Resistencia de la soldadura														
Soldabilidad	B	B	B	E	E	B	E	E	A	A	R	R	R	E
Pelado	B	E	E	E	B	B	B	B	B	B	R	R	R	B
Facilidad de instalación	B	E	E	E	E	B	E	E	B	B	B	B	B	E
Reparabilidad	A	E	E	E	E	A	E	E	A	R	R	R	R	E

1.5. REQUERIMIENTOS

Para que las geomembranas poliméricas puedan utilizarse en impermeabilización, es necesario que cumplan una serie de características que dependerán de su propia naturaleza y deberán estar en concordancia con las exigencias de la obra en la que vayan a estar instaladas.

La norma UNE-EN 13361 (AENOR 2013) especifica las características que se deben determinar con el fin de evaluar la idoneidad de las geomembranas para su utilización en embalses y presas. En la norma se cita la metodología a seguir para realizar dicha evaluación. En España también se utiliza la norma UNE 104317 (AENOR 2012) para la determinación de la resistencia al punzonamiento (Blanco et al. 1996).

Los requisitos exigidos a las geomembranas en la citada norma se refieren a las siguientes características:

- Dimensionales
 - Espesor
 - Ancho
 - Rectitud y planeidad
 - Aspecto

- Mecánicas
 - Resistencia a la tracción
 - Alargamiento en rotura o en el punto de carga máxima (en geomembranas reforzadas)
 - Resistencia al desgarro
 - Resistencia al impacto dinámico
 - Resistencia al punzonamiento
 - Adherencia entre capas
 - Resistencia a la perforación por raíces
 - Resistencia de la soldadura (por tracción y por pelado)

- Térmicas
 - Doblado a bajas temperaturas
 - Estabilidad al calor (estabilidad dimensional)

- Durabilidad
 - Envejecimiento térmico
 - Envejecimiento artificial acelerado
 - Resistencia al ozono
 - Tiempo de oxidación (para el PE)
 - Agrietamiento por esfuerzos medioambientales (para el PE)

- Otras propiedades
 - Resistencia a agentes químicos
 - Resistencia al betún
 - Resistencia a los microorganismos
 - Comportamiento al agua

Además el Manual para el diseño, construcción, explotación y mantenimiento de balsas (Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino, 2010), cita una serie de recomendaciones y unas especificaciones mínimas, para geomembranas homogéneas y reforzadas con tejido de hilo sintético.

1.6. GEOMEMBRANAS EMPLEADAS EN EL EMBALSE DE BUEN PASO

El embalse de Buen Paso fue construido en 1989 impermeabilizándose con una geomembrana de PVC-P reforzada con hilos de poliéster.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos durante el seguimiento que se llevó a cabo al embalse, 66 meses después se dedujo que había que proceder a su reimpermeabilización debido al estado de degradación de la geomembrana de PVC-P.

La reimpermeabilización se llevó a cabo en 1995 con una geomembrana de PEAD.

Los requerimientos mínimos exigidos a estas dos geomembranas por el Manual para el diseño, construcción, explotación y mantenimiento de balsas (Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino, 2010) se presentan en las tablas 1.3 y 1.4.

Tabla 1.3. Requerimientos mínimos a exigir a las geomembranas de PVC-P reforzadas utilizadas en la impermeabilización de balsas

Característica	PVC-P
Resistencia a la tracción, N/50mm, mínimo	1100
Alargamiento en el punto de carga máxima, %, mínimo	15
Doblado a bajas temperaturas (-20°C)	Sin grietas
Resistencia al desgarro, N	130
Resistencia al impacto dinámico	
- Altura del percutor, mm, mínimo	500
Resistencia al punzonamiento	
- Recorrido del percutor, mm, mínimo	12

Tabla 1.4. Requerimientos mínimos a exigir a las geomembranas de PEAD utilizadas en la impermeabilización de balsas

Característica	PEAD
Resistencia a la tracción, MPa, mínimo	25
Esfuerzo en el punto de fluencia, MPa, mínimo	17
Alargamiento en rotura, %, mínimo	700
Alargamiento en el punto de fluencia, %, máximo	17
Doblado a bajas temperaturas (-75°C)	Sin grietas
Resistencia al desgarro, N/mm	140
Resistencia al impacto dinámico	
- Altura del percutor, mm, mínimo	500
Resistencia al punzonamiento	
- Recorrido del percutor, mm, mínimo	8
Contenido de negro de humo, %	2,0 – 3,0

1.7. SEGUIMIENTO DE LAS GEOMEMBRANAS EN OBRA

Una vez que las geomembranas están instaladas, la normativa indica que es necesario realizar un seguimiento para conocer su estado a lo largo del tiempo, con el fin de determinar cuándo es necesario realizar una reimpermeabilización o algún tipo de protección puntual, para evitar accidentes y garantizar la seguridad del embalse.

Las dos geomembranas utilizadas en el embalse de Buen Paso, como todo material orgánico tienden a degradarse con el tiempo al estar expuestas a las condiciones ambientales.

La degradación de las geomembranas depende de factores intrínsecos, que vienen determinados por las propiedades de la geomembrana, y extrínsecos, que dependen de las condiciones ambientales a las que está sometida. (Cazzuffi 2014).

Con respecto a los factores intrínsecos se encuentran, la formulación de la geomembrana, la calidad y cantidad de los aditivos y el espesor de la geomembrana.

Los factores externos pueden dividirse en dos grupos: las cargas que producen cambios en las tensiones a las que se ve sometida la geomembrana, y las condiciones ambientales, como la temperatura, las radiaciones UV, los ciclos humedad-secado, y la acción de agentes químicos y biológicos.

Debido a la gran cantidad de variables que influyen en el proceso de degradación de las geomembranas, para poder estudiar su comportamiento a lo largo del tiempo es absolutamente necesario realizar un control periódico de sus características.

El seguimiento periódico permite no sólo predecir la evolución de determinadas características, sino también descubrir nuevas patologías o causas de degradación inicialmente imprevistas.

La labor realizada por el CEDEX en lo referente al seguimiento de geomembranas poliméricas utilizadas en la impermeabilización de embalses, constituye un trabajo único dentro de este campo a nivel nacional e internacional.

Los estudios de investigación desarrollados por el CEDEX han puesto de manifiesto la importancia del seguimiento de cada embalse en particular, pues como se ha visto, existen muchos factores tanto intrínsecos como extrínsecos que afectan al comportamiento del material en cada caso concreto y que van a ser determinantes en su vida útil. Dos geomembranas iguales pueden tener un comportamiento muy distinto dependiendo de las condiciones de instalación.

En el caso del embalse de Buen Paso, la geomembrana de PVC-P, tuvo un comportamiento peor del esperado para este material. Los resultados obtenidos y las patologías detectadas durante el seguimiento realizado al embalse, sirvieron de base para decidir llevar a cabo su reimpermeabilización.

Dentro de las opciones posibles, se decidió reimpermeabilizar el embalse con una geomembrana de PEAD, que se colocó directamente sobre la geomembrana de PVC-P, sin ningún tipo de material geosintético de separación.

La disposición de las geomembranas de PVC-P y PEAD, en contacto directo, hacen del embalse de Buen Paso un caso sin precedentes en la bibliografía. Sus características permiten estudiar el comportamiento concreto de cada geomembrana, y lo que resulta más novedoso, las posibles interacciones entre los dos materiales.

1.8. BIBLIOGRAFÍA

- Abad, P, Blanco, M. & Leiro, A. (2010). Characteristics of geosynthetics used in waterponds in Spain. *9th International Conference on Geosynthetics*. Guarujá (Brasil).
- AENOR (2006). EN ISO 10318. Geosintéticos. Términos y definiciones.
- AENOR (2012). UNE 104317. Materiales sintéticos. Determinación del recorrido del punzón antes de la perforación en geomembranas sintéticas impermeabilizantes instaladas en balsas.
- AENOR (2013). UNE-EN 13361. Barreras geosintéticas. Requisitos para su utilización en la construcción de embalses y presas.
- Alonso, J., Armas, R., Añez, R & Gonzalo, A. (2010a). Acondicionamiento de la presa de Puente Porto (Zamora). *Dam maintenamce and Rehabilitation II*. Romeo et al. (eds.) Taylor & Francis Group, 967-973. London.
- Alonso, J., Armas, R., Añez, R & Herrero, P. (2010b). *Proc. 3^{er} Congreso Nacional de Impermeabilización: Edificación, Obra Civil y Balsas y 3^{er} Simposio Nacional sobre proyecto, construcción e impermeabilización de balsas*, 617-630. Barcelona, octubre.
- Blanco, M. (2004). Geomembranas. *I Simposio Nacional sobre Proyecto, Construcción e Impermeabilización de Balsas*, Sevilla.
- Blanco, M. (2012). Spanish experience in the use of synthetic geomembranes for hydraulic works. *Keynote Lecture. Blanco et al. (Eds.), Eurogeo5*, Valencia, septiembre.
- Blanco, M. (2015). Las geomembranas sintéticas poliméricas en la impermeabilización de obras hidráulicas. *Conferencia Magistral. Geosintec 2*, Madrid, octubre.
- Blanco, M. & Aguiar, E. (1998). Geomembranas sintéticas a base de polietileno de alta densidad utilizadas en la impermeabilización de embalses. Seguimiento de obras en las Islas Canarias. *Ingeniería Civil*, **109**, 49-59.
- Blanco, M. & Zaragoza, G. (2003). El Odiel-Perejil como un caso pionero en la utilización de una geomembrana sintética en la impermeabilización de presas. *Ingeniería Civil*, **132**, 33-40.
- Blanco, M., Aguiar, E., García, F., Vara, T., Soriano, J. & Castillo, F. (2011). État de la barrière géosynthétique polymérique en EPDM de la retenue d'El Golfo dans l'île d'El Hierro (Îles Canarias). *Proc. 8^{émes} Rencontres Géosynthétiques*, pp. 283-293, Tours (Francia), marzo.

- Blanco, M., Castillo, F., García, F. & Soriano, J. (2010). Las geomembranas sintéticas en la rehabilitación y mantenimiento de paramentos de presas II. Romeo et al. (Eds.). *Dam, Maintenance and Rehabilitation*. Taylor & Francis Group, 335-341, London.
- Blanco, M., Cuevas, A., Castillo, F. & Aguiar, E. (1996). Puesta a punto de una nueva metodología experimental para la determinación de la resistencia a la perforación de geomembranas sintéticas. *Ingeniería Civil*, **103**, 65-69.
- Blanco, M., Mateo, B., Redón, M., Torregrosa, J. B., Sánchez, F. J., Aguiar, E., Vara, T., Touze-Foltz, N. & Farcas, F. (2016). Performance of geomembranes seldom used in hydraulic works, installed in the experimental field of El Saltadero. *Eurogeo6*, pp. 417-426. Ljubljana, september.
- Cazzuffi, D. (2014). Long-time behaviour of exposed geomembranes used for the upstream face rehabilitation of dams in Northern Italy. *10th International Conference on Geosynthetics*, Berlin, September.
- Cazzuffi, D., Giroud, J.P., Scuero, A. & Vaschetti, G. (2013). Geomembranes in dams: worldwide applications and long-time behavior. *Proc. Congreso Geosintec Iberia 1*, 6-15, Sevilla, noviembre.
- de Cea, J.C., Asanza, E. & Blanco, M. (2002). Algunas ideas relativas a la protección e impermeabilización de paramentos de presas de hormigón, *Llanos and col. (Eds.). Dam Maintenance and Rehabilitation*, Editorial Balkema, 777-782, Rotterdam.
- de Cea, J.C., Asanza, E. & Blanco, M. (2003). Face protection: geomembranes lining vs. Paint coating. *Proc. 21th Congreso Internacional de Grandes Presas*, Montreal.
- ICOLD (1991). International Commission on Large Dams. Watertight Geomembranes for Dams. State of the Art. *Bulletin ICOLD N° 78*, Paris.
- ICOLD (2010). International Commission on Large Dams. Geomembrane Sealing Systems for Dams. Design principles and review of experience. *Bulletin ICOLD N°135*, Paris.
- Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino (2010). Manual para el diseño, construcción, explotación y mantenimiento de balsas. *Comité Nacional Español de Grandes Presas*, Madrid.
- Navarro, A., Blanco, M. & Rico, G. (1989). *Materiales Ópticos Orgánicos*. Ed. AAEEO, Madrid.
- Touze-Foltz, N. (2009). Outstanding issues regarding the use of geosynthetics in landfills. *Proc. III Seminário Português sobre geossintéticos*, Coimbra.
- Touze-Foltz, N. (2012). Performance of geosynthetics for environmental protection in landfills. *Keynote Lecture. Blanco et al. (Eds.), Eurogeo5*, Valencia, septiembre.

Zanzinger, H. (2007). The use of geosynthetics as barrier materials in civil engineering. Sarsby, R.W. (Ed.), *Geosynthetics in civil engineering*, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, England.

2. OBJETIVO Y FASES DEL TRABAJO

2. OBJETIVO Y FASES DEL TRABAJO

2.1. OBJETIVO

La finalidad de este trabajo es estudiar la evolución a lo largo del tiempo de las características de las geomembranas sintéticas poliméricas utilizadas en la impermeabilización y reimpermeabilización del embalse de Buen Paso, situado en la isla de Tenerife.

Las geomembranas, al estar expuestas a la intemperie, van modificando sus características como consecuencia del envejecimiento de los materiales, principalmente por la acción de la radiación ultravioleta, la temperatura y las tensiones a las que se ven sometidas a lo largo del tiempo.

En el embalse de Buen Paso se han empleado dos tipos de geomembranas:

- Geomembrana de impermeabilización de poli(cloruro de vinilo) plastificado (PVC-P). Fue el material que inicialmente se empleó para la impermeabilización del embalse.
- Geomembrana de reimpermeabilización de polietileno de alta densidad (PEAD). Es el material que se encuentra actualmente instalado en el embalse, en contacto directo con la antigua geomembrana de PVC-P, pues no se colocó ningún material de separación entre ambas geomembranas.

El objetivo de este trabajo es estudiar:

- Las causas del mal comportamiento de la geomembrana de PVC-P, que dieron lugar a la decisión de reimpermeabilizar el embalse con la geomembrana de PEAD.
- El comportamiento de la geomembrana de PEAD, la evolución de sus características y las patologías detectadas.
- La posible interacción entre ambas geomembranas así como los efectos de dicha interacción en la durabilidad de la geomembrana de PEAD.

2.2. FASES DEL TRABAJO

El trabajo se ha estructurado en las siguientes fases:

- Recopilación bibliográfica científica sobre el empleo de las geomembranas de PVC-P y PEAD en impermeabilización de embalses.

2. Objetivo y fases del trabajo

- Recopilación y análisis de los resultados del seguimiento realizado por el CEDEX a la geomembrana de PVC-P del embalse de Buen Paso, con el fin de estudiar las causas del fallo de la geomembrana.
- Recopilación y análisis de los resultados del seguimiento realizado por el CEDEX a la geomembrana de PEAD desde su instalación hasta el comienzo de la realización de este trabajo. Estos resultados se refieren principalmente a características físico-mecánicas y al estudio del estado superficial por microscopía.
- Recopilación de muestras antiguas, adecuadamente almacenadas en el CEDEX, de la geomembrana de PEAD, correspondientes a inspecciones realizadas al embalse antes de comenzar el presente trabajo, con el fin de llevar a cabo nuevos ensayos complementarios a los realizados en el seguimiento del embalse.
- Estudio de la evolución de las características de la geomembrana de reimpermeabilización de PEAD:
 - Características físico-mecánicas
 - Estado superficial y análisis de depósitos
 - Tiempo de inducción a la oxidación
 - Oxidación superficial
 - Resistencia al agrietamiento por esfuerzos medioambientales
 - Densidad y cristalinidad
 - Aditivos: antioxidantes, estabilizantes UV y cargas

La determinación de estas características, además de los equipos generales de ensayos físicos y mecánicos, requiere el empleo de técnicas analíticas avanzadas como microscopía óptica de reflexión, microscopía electrónica de barrido, espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, espectrofotometría ultravioleta-visible y difracción de rayos X.

- Extracción de muestras de la geomembrana de PVC-P durante las últimas inspecciones realizadas al embalse, con el fin de estudiar la evolución de su deterioro y contenido en plastificante después de la reimpermeabilización con la geomembrana de PEAD.
- Estudio de la interacción entre las geomembranas de PVC-P y PEAD mediante la realización del ensayo de migración de plastificante utilizando las muestras de PVC- P extraídas.
- Análisis de todos los resultados con objeto de determinar el comportamiento de las geomembranas de PVC-P y PEAD, las causas de las patologías detectadas en ellas y la influencia de la interacción entre ambas en la durabilidad de la geomembrana de PEAD.

3. EL EMBALSE DE BUEN PASO CARACTERÍSTICAS Y SEGUIMIENTO

3. EL EMBALSE DE BUEN PASO. CARACTERÍSTICAS Y SEGUIMIENTO

3.1. LOCALIZACIÓN DEL EMBALSE DE BUEN PASO

El embalse de Buen Paso está situado en Icod de los Vinos, en el norte de la isla de Tenerife. Es el cuarto y último escalón de los embalses de la Comarca de Icod: Llanos de Mesa, La Florida, La Tabona y Buen Paso (Balten, 2009). La figura 3.1 muestra la situación de los cuatro embalses en la isla de Tenerife.

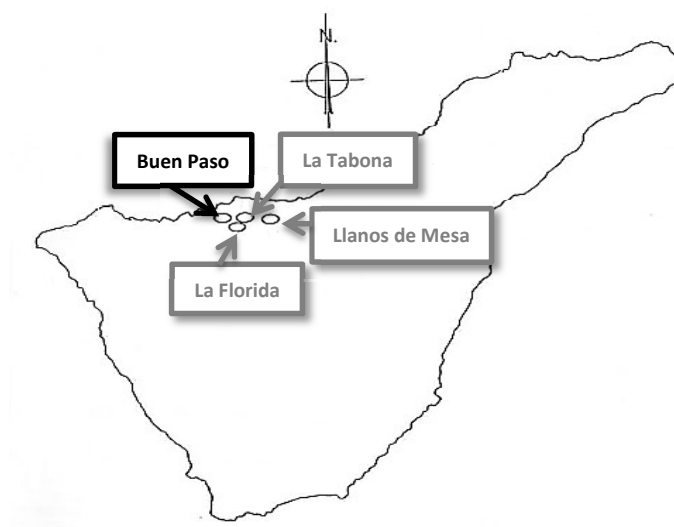


Figura 3.1. Embalses de la Comarca del Icod, en el norte de Tenerife

El primer escalón es el embalse de Llanos de Mesa, situado en San Juan de la Rambla, en la cabecera de la zona de La Vera, de amplia tradición en el cultivo de la papa. Se alimenta fundamentalmente de aguas procedentes de las galerías del Barranco de Vergara, excedentes de la agricultura, y, a modo de sumidero, de un caudal continuo de la misma procedencia (Blanco et al. 2012a). Este embalse puede trasvasar aguas a los embalses de La Florida, La Tabona y Buen Paso.

El segundo escalón, bajo Llanos de Mesa, es el embalse de La Florida, que se encuentra en Icod de los Vinos (Blanco & Leiro 2012). Su situación le permite ejercer múltiples alternativas en las trayectorias de los caudales de las galerías de la zona y los centros de destino.

El tercer escalón, bajo La Florida, es el embalse de la Tabona, situado en el término municipal de La Guancha (Aguiar & Blanco 1995). Sus fuentes de suministro son las galerías de Santa Teresa y San Antonio del Pinalete, que quedan por debajo del embalse de La Florida, que también vierte hacia la Tabona en caso de llenado. Ocupa una de las múltiples hoyas que el vulcanismo reciente ha esparcido en esta comarca.

El cuarto y último escalón de los embalses de la Comarca de Icod, es el embalse de Buen Paso. Puede considerarse un apéndice de La Tabona, al estar conectadas sus redes de distribución. Construido también en una hoya que obligó a adoptar una forma triangular que le hace singular en el conjunto de embalses (figura 3.2).



Figura 3.2. Embalse de Buen Paso (Fotografía Balten)

3.1.1. Clima

Icod de los Vinos posee las características climáticas propias de las vertientes de barlovento de las Islas Canarias más montañosas orientadas al soplo de los vientos alisios. Presenta tres zonas diferenciadas: La zona de costa, con temperaturas más o menos regulares, que oscilan entre los 18°C y 23°C y escasas precipitaciones; la zona de medianías con precipitaciones superiores, mayor humedad y temperaturas más bajas, entre 15°C y 17°C de media anual; y una zona alta, en donde las temperaturas son frías y las precipitaciones se presentan en forma de nieve durante el invierno. Los meses más secos son junio, julio y agosto, dando como resultado una relativa sequía estival, atenuada por los vientos alisios. Los meses del otoño y el invierno son los más lluviosos. Al estar Icod de los Vinos en la vertiente de barlovento, las precipitaciones en la costa nunca son inferiores a los 200 mm anuales. En zonas más alejadas del mar las precipitaciones experimentan un progresivo aumento, alcanzando en algunas zonas entre los 600 y los 700 mm (www.gevic.net).

La figura 3.3 presenta los datos de temperaturas y precipitaciones correspondientes al periodo 2005-2015, obtenidos en la estación meteorológica de Llani, que se encuentra próxima al embalse de Buen Paso y pertenece a la red de estaciones meteorológicas de Agrocabildo (www.agrocabildo.org).

La temperatura media anual registrada durante el periodo de 2005-2015, en la estación de Llani, que se encuentra a una cota de 475 m, es de 17 °C, con una máxima de 21,1°C y mínima de 13,5°C. La precipitación media registrada en dicho periodo es de 530,6 mm al año. Se observa que las precipitaciones se producen en otoño e invierno y los meses más calurosos son los de verano.

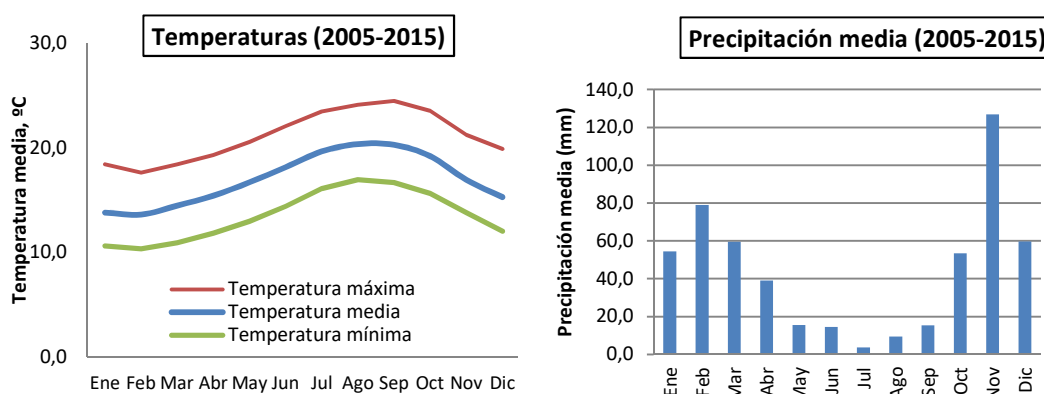


Figura 3.3. Valores mensuales medios de temperatura y precipitación del periodo 2005-2015 de la estación meteorológica de Llani (Agrocabildo)

La estación meteorológica también registra los datos de radiación total media, siendo julio y agosto los meses con valores superiores durante el periodo 2005-2015. La radiación media anual en dicho periodo es de 3717,5 Wh/m²-día.

Uno de los componentes más potentes de la luz solar es la radiación ultravioleta. El índice UV Solar Mundial es un estimado del promedio de la radiación ultravioleta (UV) solar máxima en la superficie de la Tierra, aunque la intensidad de la radiación UV que llega a ras de suelo es variable en el transcurso del día.

El índice UV máximo en la isla de Tenerife está comprendido entre 6,5 y 8,5, considerándose alto en una escala desde 0,5 (bajo) hasta 14,5 (extremo). (UNEP DTIE, 2007). En el caso del embalse de Buen Paso, la zona con más exposición solar es el talud norte por estar orientado hacia el ecuador.

La figura 3.4 presenta los datos de radiación de la estación meteorológica de Llani, así como el gráfico con el índice UV mundial.

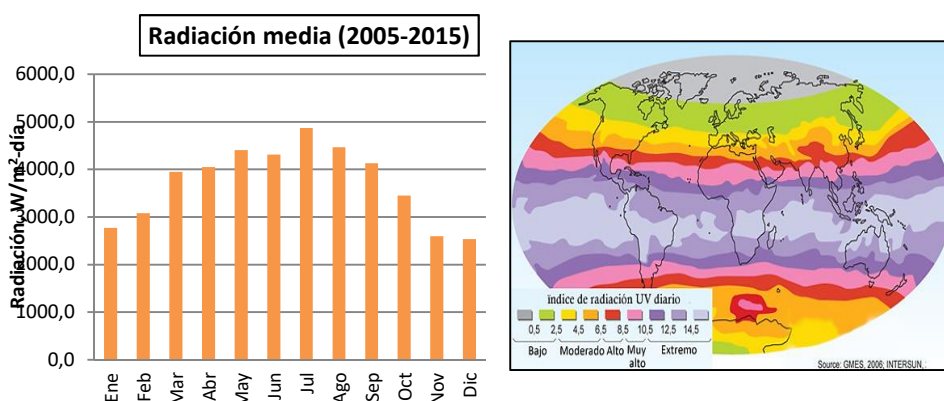


Figura 3.4. Valores mensuales medios de radiación del periodo 2005-2015 de la estación meteorológica de Llani (Agrocabildo) y mapa de índice UV mundial (UNEP DTIE)

3.1.2. Geología

El Valle de Icod se encuentra en el norte de la Isla de Tenerife. Se cree que fue formado, en primera instancia, por un deslizamiento gravitacional por materiales del antiguo estratovolcán que se había generado en la cumbre de la Isla. La masa desplazada fue desalojada hasta el mar, creando la depresión o Valle de La Guancha-Icod. Posteriormente, se fue modelando el aspecto actual del Valle de Icod, quedando reducido su espacio por rellenos lávicos procedentes de las erupciones del Teide-Pico Viejo y de algunos volcanes cercanos.

El talud de suave pendiente que constituye las tierras icodenses tiene su génesis en la superposición de sucesivas coladas de lavas, de composición fundamentalmente traquítica y emitidas por el complejo Teide-Pico Viejo.

El estudio geológico realizado al terreno cuando se construyó el embalse de Buen Paso (Cabildo Insular de Tenerife, 1985) refleja que el vaso del embalse aprovecha una hoya natural formada por la confluencia de tres coladas traquíticas de gran potencia. Estas hoyas, muy comunes y típicas de esta parte de la isla, sirvieron también de asentamiento a otros embalses del Plan de Balsas del Norte de Tenerife, como La Tabona y La Florida. Su génesis está asociada al flujo de coladas traquíticas provenientes de edificios volcánicos adventicias al complejo Teide-Pico Viejo, que en su recorrido va dejando grandes costillares, a menudo con varias decenas de metros de potencia. Los “despegues” y “contactos” en el recorrido sinuoso de estas coladas, dan lugar a la formación de estas hoyas.

Es frecuente que estas cuencas naturales dispongan de suelos que albergan cultivos. En el caso del embalse de Buen Paso, la hoya se encontraba casi enteramente ocupada por frutales.

Desde el punto de vista geológico, el emplazamiento no presentaba grandes complicaciones. Sobre un sustrato de coladas basálticas de la Serie Basáltica III se observaban tres coladas traquíticas de gran potencia. El interior de la hoya se encontraba relleno de materiales escoriáceos y suelos de arrastre, que conformaban el fondo casi plano del emplazamiento.

La serie volcanoestratigráfica era la siguiente:

- Terrazas de cultivo
 - Suelos de relleno
 - Escorias traquíticas
 - Lavas traquíticas
 - Coladas de la Serie Basáltica III
- } Coladas traquíticas

3.2. COMPOSICIÓN DEL AGUA EMBALSADA

El embalse de Buen Paso tiene una capacidad de 150.788 m³. Contiene aguas blancas captadas para ser posteriormente distribuidas a los regantes. Como se ha mencionado, forma parte de los embalses de la Comarca del Icod, que se encuentran interconectados mediante redes que permiten realizar trasvases entre ellos. La tabla 3.1 presenta la composición química del agua del embalse en el periodo comprendido entre 2013 y 2016 (www.balten.es).

Tabla 3.1. Composición química del agua del embalse de Buen Paso (2013-2106). (www.balten.es)

Fecha muestreo	Abr-13	Oct-13	May-14	Oct-14	May-15	Oct-15	Abr-16	Oct-16
ANÁLISIS PRELIMINAR								
pH	9	9	9,4	8,9	8,8	8,9	8,9	9,1
Conductividad, $\mu\text{S/cm}$, 20°C	1084	1353	1063	1166	1242	1350	1332	1497
Sílice, mg/l	37	45	43	16	39	41	36	47
Alcalinidad, TAC, °F	57,6	73,4	54,6	66,6	66,7	73,7	73,8	78,8
Dureza total, °F	14,7	19,1	13,9	12,7	19,8	21,7	20,2	18,7
CATIONES, mg/l								
Calcio	10,8	12,6	9,3	7,6	14,8	15,5	13,7	9,3
Magnesio	30,2	40,8	28,2	26,3	39,2	43,4	40,7	39,7
Potasio	42,8	58,1	40	52	51,8	56,2	57,5	57,3
Sodio	226	278	206	259	249	274	283	299
Amonio	0,2	<0,1	0,4	0,2	0,1	0,4	0,1	<0,1
Hierro	0,03	0,01	0,04	0,07	0,06	0,02	0,01	0,05
SUMA CATIONES	310	390	284	345	355	390	395	405
ANIONES, mg/l								
Carbonatos	50	60	111	47	47	62	66	94
Bicarbonatos	601	774	440	717	719	773	766	770
Sulfatos	65	73	54	42	65	66	72	77
Cloruros	19	23	22	28	34	34	32	33
Nitratos	2,2	4	<0,1	<0,1	0,7	0,1	0,5	0,3
Nitritos	<0,1	<0,1	<0,1	0,4	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Fosfatos	0,6	0,6	<0,3	<0,3	<0,3	0,4	0,7	0,3
Fluoruros	3,9	5,1	3,5	3,5	5,3	5,4	5,3	5,2
SUMA ANIONES	742	940	630,5	837,9	870,4	941	942,8	979,7

La figura 3.5 presenta la concentración de los principales cationes y aniones presentes en el agua durante el periodo 2013-2016. Se observa que el sodio y el bicarbonato son los iones predominantes, pues las aguas procedentes de galerías se caracterizan fundamentalmente por ser bicarbonatadas sódicas, debido a la actividad volcánica del subsuelo (Balten, 2009).

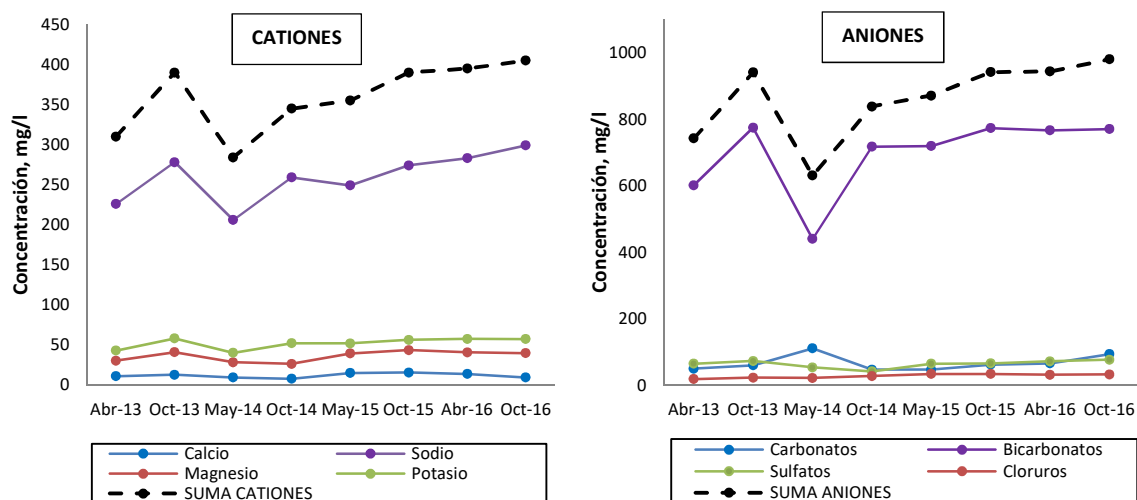


Figura 3.5. Principales iones presentes en el agua del embalse de Buen Paso (2013-2016)

Desde el punto de vista del comportamiento de las geomembranas, el agua embalsada no contiene ningún elemento que pueda suponer un riesgo para la durabilidad de las mismas.

3.3. CARACTERÍSTICAS DEL EMBALSE

El embalse de Buen Paso fue construido en 1989, dentro del “Plan de Balsas del Norte de Tenerife (1980-1990)”, promovido por el Cabildo Insular de Tenerife. La tabla 3.2 presenta las características del embalse.

El embalse se impermeabilizó con una geomembrana de PVC-P reforzada con un tejido de hilos de poliéster, de 1,5 mm de espesor, colocándose un geotextil entre la geomembrana y el terreno.

En aplicaciones hidráulicas, como los embalses, no se recomienda colocar la geomembrana directamente sobre el terreno. Se aconseja utilizar un sistema de protección bajo la lámina, para lo cual generalmente se emplean geotextiles porque combinan diferentes funciones. (Zanzinger, 2007).

Tabla 3.2. Características del embalse de Buen Paso

Características del Embalse de Buen Paso	
Ubicación	Icod de los Vinos
Tipología	Materiales sueltos
Impermeabilización	Con geomembrana
Capacidad, m ³	150.788
Altura máxima, m	17,30
Berma intermedia, m	11,30
Pendiente (H:V)	2:1
Cota de coronación, m	299,0
Perímetro de coronación, m	488,32
Superficie del fondo, m ²	4.635
Superficie de los taludes, m ²	114.276
Caudales de desagüe, m ³ /s	
- Desagüe de fondo	0,245
- Tomas	0,036
- Aliviadero	0,080

El geotextil colocado bajo la geomembrana ejerce básicamente las funciones de protección frente al riesgo de perforación durante la instalación y a lo largo de su vida útil, y de filtración. Simultáneamente puede realizar otras funciones (Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino, 2010):

- Absorber pequeñas tracciones producidas por grietas o cavidades del terreno.
- Colaborar en el drenaje de aguas infiltradas o de posibles gases bajo el sistema de impermeabilización.
- Evitar el desgaste por rozamiento de la geomembrana.
- Proteger el terreno en taludes frente a la pérdida de suelo debido a movimientos de la geomembrana.
- Separar el terreno de la geomembrana permitiendo una correcta y limpia soldadura de la misma.

La figura 3.6 muestra imágenes correspondientes a la construcción e instalación del geotextil y de la geomembrana de PVC-P.

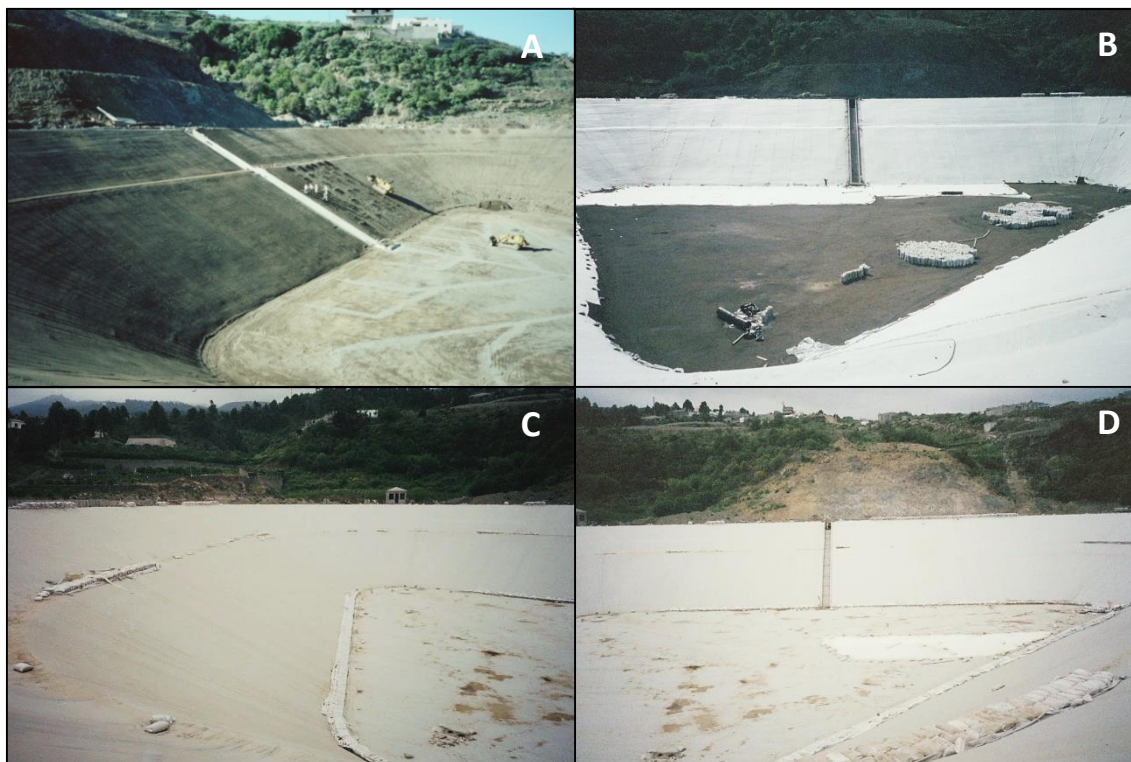


Figura 3.6. Imágenes de la construcción del embalse (A), de la instalación del geotextil (B), y de la instalación de la geomembrana de PVC-P (C y D), en el año 1989 (Imágenes de Balten)

Los resultados de las pruebas realizadas sobre la geomembrana de PVC-P originalmente cumplía la mayoría de los requerimientos exigidos en aquella época para este tipo de materiales. Una vez instalada se llevó a cabo un seguimiento periódico de cuyos resultados se dedujo, a los 66 meses de su colocación, que había que proceder a una reimpermeabilización del embalse por el estado de deterioro en que se encontraba.

Los resultados de los ensayos realizados a la geomembrana durante el seguimiento, así como el estudio de las causas de las patologías detectadas que dieron lugar a la decisión de reimpermeabilizar el embalse, son tratados en el capítulo 6.

La reimpermeabilización se realizó en el año 1995 con una geomembrana de PEAD.

3.4. ALTERNATIVAS DE REIMPERMEABILIZACIÓN

En el caso de tener que realizar una reimpermeabilización, la primera pregunta que surge es si es más conveniente dejar la lámina antigua o eliminarla.

Mantener la geomembrana antigua puede suponer un elemento extra de protección frente a acciones mecánicas del soporte, pero es necesario tomar algunas medidas de precaución (Aguilar, 2015; Vara, 2004):

- Es necesario colocar una capa de drenaje intermedia, ya que pueden formarse bolsas de agua o aire entre las dos geomembranas que pueden plantear problemas. Deben realizarse los cortes necesarios en la lámina inferior para llevar al agua al drenaje de la balsa. En la línea superior de contacto de ambas láminas suelen colocarse tubos respiradores con válvula para eliminar bolsas de aire.
- Es importante evaluar las distintas dilataciones y, sobre todo, retracciones que van a sufrir ambos materiales para disponer de los “fuelles” necesarios.
- Se ha de garantizar por el fabricante que no existan interacciones de tipo químico entre ambos materiales. La interposición de un geotextil puede ser una solución muy adecuada y necesaria, aunque según Ferrán et al. (2013) tampoco garantiza el aislamiento entre ambas geomembranas y el intercambio químico.

El problema de interacción entre geomembranas de PVC-P se detectó en el embalse de San Antonio (Blanco et al., 2006). En este embalse se colocó una geomembrana nueva de PVC-P a modo de babero de protección sobre la geomembrana de impermeabilización del mismo material, en las proximidades del botaolas, produciéndose la migración de plastificantes desde la lámina nueva a la antigua, dando lugar a un envejecimiento prematuro de la primera.

La instalación de baberos es una práctica común para facilitar las labores de reimpermeabilización. Consiste en colocar una lámina de la misma naturaleza sobre la geomembrana impermeabilizante, a modo de protección, en el área de botaolas a lo largo del perímetro de coronación. Esta operación se realiza para evitar el envejecimiento de la geomembrana debido a la acción de las radiaciones solares, que suele ser superior en esta zona de los embalses, con el fin de que se mantengan sus condiciones de soldabilidad iniciales intactas (Vara, 2004).

A la hora de plantearse la reimpermeabilización, también se puede optar por una reposición parcial de la geomembrana, ya que dependiendo de la zona del embalse, el estado de la lámina puede ser muy distinto. Normalmente el grado de envejecimiento es mayor en las zonas de mayor exposición a la luz solar y el viento. La reposición debe realizarse entre dos líneas horizontales en las que pueda realizarse un anclaje de garantía. Los anclajes mecánicos se pueden sustituir fácilmente. Cuando el anclaje se ha realizado mediante una zanja que aloja a la geomembrana, la colocación de baberos, como se ha explicado en el párrafo anterior, hace posible la soldadura entre la lámina nueva y la vieja.

De esta forma puede programarse, por tanto, una renovación progresiva de la pantalla que atienda a las zonas con mayor degradación y que se ajuste a las disponibilidades económicas del explotador. También se puede realizar la protección de determinadas zonas

con un mayor grado de envejecimiento, manteniendo la geomembrana original y cubriéndola con otra a la que no se le requieren grandes características y, por tanto, de bajo precio, cuya misión será prolongar la vida de la primera hasta el momento en que se plantee la renovación total de la pantalla. (Aguiar, 2015).

La decisión de conservar o retirar la geomembrana antigua depende también de otros factores, como por ejemplo del estado de los taludes (Méndez et al., 2008; Ferrán et al. 2013). Si existen cárcavas generalizadas será imprescindible retirarla para acondicionarlos. Si solo se ha producido pérdida de material en zonas puntuales, se puede sustituir solo en esos puntos.

En la solera de los embalses no suele haber cárcavas, no obstante, al realizar las labores de eliminación de lodos, si son abundantes, la maquinaria utilizada puede romper la lámina y también habría que sustituirla.

En el caso de que se decida retirar la geomembrana antigua, el problema surge en el transporte y ubicación en un vertedero, de la gran cantidad de residuo generado. Desde este punto de vista, la conservación de la lámina original reduce el coste económico y medioambiental de la reimpermeabilización. La eliminación de la geomembrana antigua es la decisión más prudente según Ferrán et al (2013).

Cuando se realiza una reimpermeabilización es recomendable aprovechar para realizar una revisión del conjunto de elementos que contribuyen a la seguridad de la obra como las conducciones que atraviesan el dique y los drenes (Ferrán et al., 2013). También se debe revisar el estado de la tubería de salida y en el caso de que el embalse no cuente con un sistema de detección de fugas, puede ser el momento para introducir este elemento de seguridad (Méndez et al., 2008).

3.4.1. Reimpermeabilización del embalse de Buen Paso

En el caso del embalse de Buen Paso, a la hora de elaborar el proyecto para la reimpermeabilización, se analizaron los pros y los contras de la eliminación de la lámina anterior o el mantenimiento de la misma, colocando la nueva encima. Teniendo en cuenta la situación del embalse, la eliminación del material vinílico era difícil y encarecía notablemente la obra, por lo que se optó por dejar la lámina vieja, y colocar sobre ella la nueva geomembrana.

Se desechó la colocación de otra geomembrana de PVC-P, por la tendencia de los plastificantes de la lámina superior a migrar a la inferior, como ocurrió en el embalse de San Antonio, muy próximo geográficamente al de Buen Paso. Por ello se optó por utilizar una geomembrana de PEAD.

La reimpermeabilización se realizó en 1995 con una geomembrana de PEAD de 2 mm de espesor que se ancló en coronación bajo una zanja perimetral y en la berma y en el fondo mediante lastres de hormigón tipo bordillo de acera. Entre las dos geomembranas no se

colocó ningún tipo de material geosintético a modo de separador pues en ese momento se consideró que no existiría interacción entre ambos materiales.

La figura 3.7 muestra imágenes correspondientes a la reimpermeabilización del embalse de Buen Paso con la geomembrana de PEAD colocada sobre la lámina de PVC-P, realizada en 1995.

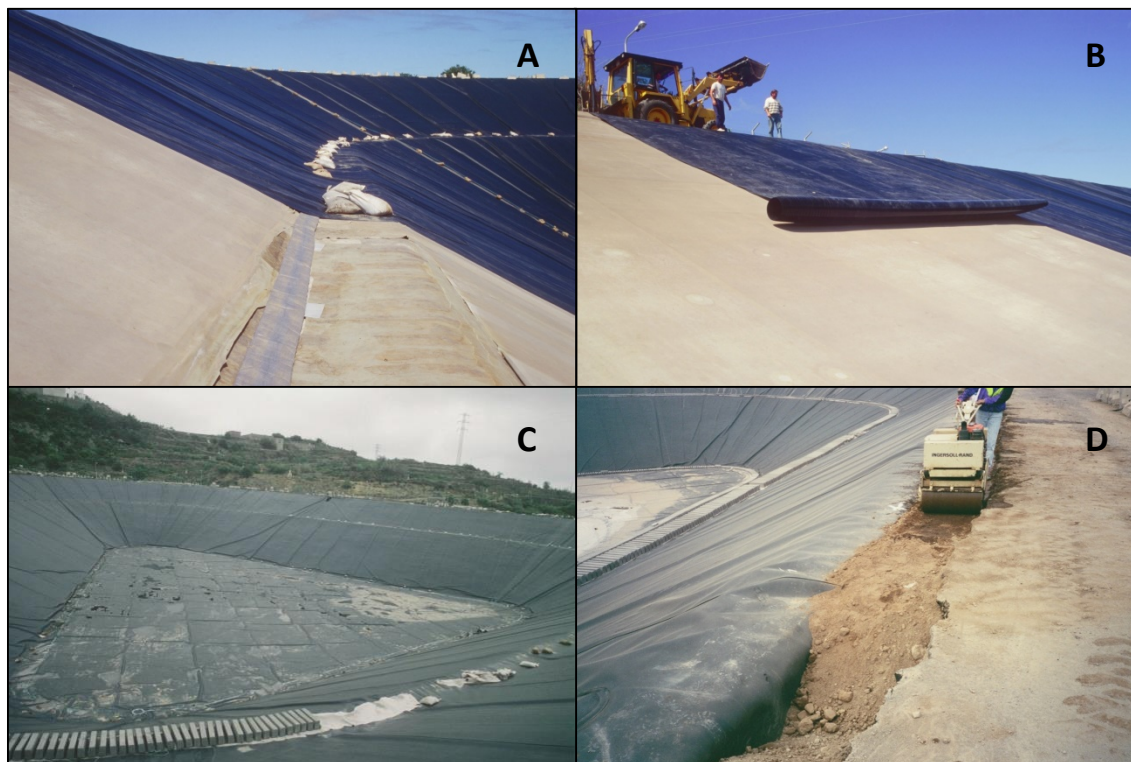


Figura 3.7. Imágenes de la reimpermeabilización del embalse de Buen Paso con geomembrana de PEAD, colocada sobre la geomembrana de PVC-P, en 1995. Instalación de la geomembrana de PEAD (A y B), colocación de lastres de hormigón sobre la berma (C), Zanja perimetral en coronación (D) (Imágenes de Balten)

3.5. SEGUIMIENTO DEL ESTADO DE LAS GEOMEMBRANAS

La entrada en vigor del Real Decreto 9/2008 de 11 de enero por el que se modifica el Reglamento del Dominio Público Hidráulico, obliga por primera vez a los titulares de las balsas a cumplir ciertos requisitos sobre seguridad que hasta ese momento sólo eran exigibles a las grandes presas. Por primera vez, las balsas que superen los 5 m de altura o que cuenten con una capacidad de embalse superior a los 100.000 m³ deberán someterse a los procedimientos de clasificación y registro contemplados en el Real Decreto.

3. El embalse de Buen Paso. Características y seguimiento

En cualquier caso, el titular de la balsa es el responsable de su seguridad, y por tanto de las labores de inspección, auscultación y seguimiento de la balsa. Estas actividades servirán para prevenir un eventual accidente o rotura de la balsa, pues permitirán conocer el comportamiento actual y predecir el comportamiento futuro, anticipándose al fallo de la estructura.

El Manual para el diseño, construcción, explotación y mantenimiento de balsas (Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino, 2010), establece que en balsas con geomembranas (GBR-P), conviene revisar el estado de las uniones, confirmar la inexistencia de desgarros, si existen o no acumulaciones de agua o bolsas de gas y el estado de conservación general de la geomembrana. Además es recomendable llevar un seguimiento de la geomembrana sintética para conocer su estado y determinar cuándo es necesario proceder a una reimpermeabilización o bien realizar algún tipo de protección puntual.

El Laboratorio Central de Estructuras y Materiales del CEDEX viene realizando desde 1989 hasta la actualidad, el seguimiento de las geomembranas poliméricas utilizadas en la impermeabilización de los embalses gestionados por Balten en la isla de Tenerife, así como de los gestionados por el Consejo Insular de Aguas de La Palma.

El seguimiento periódico resulta una herramienta decisiva a la hora de programar la renovación de las geomembranas, como ha sido el caso de las obras de reimpermeabilización realizadas en los embalses de San Antonio (1992 y 2002) La Tabona (1993 y 2005), Cruz Santa (1994, 2005 y 2012), Valle Molina (1995-97), Montaña de Taco (200-2001, 2003) y también en el embalse de Buen Paso en 1995 (Aguiar, 2015; Vara, 2004).

La tabla 3.3 resume las características de las reimpermeabilizaciones realizadas en la isla de Tenerife mencionadas anteriormente (Blanco, M. & Aguiar, E. 2000).

El embalse de Buen Paso destaca por ser es el único en el que la reimpermeabilización se ha realizado con geomembrana de PEAD.

En España hay varias referencias sobre embalses que inicialmente se impermeabilizaron con geomembrana de PVC-P y posteriormente con geomembrana de PEAD. Las balsas de riego de la provincia de Alicante de La Cava, Capellans, Horna y Batistes (Méndez et al., 2008) fueron reimpermeabilizadas con geomembrana de PEAD de 1,5 mm de espesor, manteniendo las láminas de PVC existentes en casi todos los taludes excepto algunas zonas puntuales. Entre ambas geomembranas se colocó un geotextil de 285 g/cm².

Tabla 3.3. Reimpermeabilizaciones realizadas en los embalses de Tenerife

Embalse		Geomembrana				Puesta en obra
		Material	Refuerzo	Espesor, mm	Cantidad, m ²	
San Antonio	Impermeabilización	PVC-P	Poliéster	1,50	24044	1989
	1ª Reimpermeabilización	PVC-P	Poliéster	1,50	12.279	1992-1993
	2ª Reimpermeabilización	PVC-P	Poliéster	1,50	12.279	2002
La Tabona	Impermeabilización	PVC-P	Poliéster	1,50	21.993	1987
	Reimpermeabilización	PVC-P	Poliéster	1,50	21.933	1993
Montaña de Taco	Impermeabilización	PVC-P	Poliéster	0,90	37.650	1985
	Protección	PVC-P	--	1,00	8.128	1994
	Reimpermeabilización	PVC-P	Poliéster	1,50	39.409	2000-2003
La Cruz Santa	Impermeabilización	PVC-P	Poliéster	1,50	61.390	1987-88
	Reimpermeabilización	PVC-P	Poliéster	1,50	61.390	1994
Valle Molina	Impermeabilización	PVC-P	--	1,50	71.820	1985
	Reimpermeabilización	PVC-P	Fibra de vidrio	1,50	42.696	1995-96-97
Buen Paso	Impermeabilización	PVC-P	Poliéster	1,50	19.631	1989
	Reimpermeabilización	PEAD	--	2,00	19.631	1995

Otro ejemplo es el embalse de Sa Rota, situado en la isla de Ibiza (García, 2004). El embalse se reimpermeabilizó con geomembrana de PEAD de 1,5 mm de espesor, dejando en los taludes la impermeabilización antigua, consistente en una geomembrana de PVC de 1,5 mm, como protección complementaria a la del geotextil de polipropileno de 400 g/m² que se instaló entre ambas geomembranas.

Estos ejemplos se diferencian del embalse de Buen Paso en que se colocó un geotextil entre la geomembrana de PEAD y la de PVC-P. En el caso del embalse de Buen Paso, gracias al seguimiento periódico se ha podido estudiar el comportamiento de la geomembrana de PVC-P y las causas de su degradación, que dieron lugar a la decisión de llevar a cabo la reimpermeabilización, el comportamiento de la geomembrana de reimpermeabilización de PEAD, y la interacción entre ambas geomembranas, al no existir ningún tipo de material de separación entre ellas.

3.5.1. Controles periódicos

Los ensayos a realizar durante el seguimiento para conocer en profundidad el estado de la geomembrana dependen del tipo de material utilizado. En el caso de las geomembranas de

PVC-P y PEAD, deberá realizarse un control periódico de las siguientes características (Blanco, 2015):

- ***Características comunes:***

- Espesor
- Características de tracción
- Doblado a bajas temperaturas
- Resistencia mecánica a la percusión (impacto dinámico)
- Resistencia a la perforación (impacto estático)
- Resistencia de la soldadura por tracción
- Resistencia de la soldadura por pelado
- Estado superficial mediante microscopía óptica y electrónica de barrido (MEB)

- ***Características específicas de la geomembrana de PVC-P:***

- Contenido en plastificantes

- ***Características específicas de la geomembrana de PEAD:***

- Dureza Shore
- Resistencia al agrietamiento por esfuerzos medioambientales (“stress cracking”)
- Tiempo de inducción a la oxidación

3.5.2. Toma de muestras

Para la realización del control periódico de las geomembranas se debe llevar a cabo la correspondiente toma de muestras (Blanco et al, 2012b).

La extracción de las muestras constituye un ensayo destructivo por lo que debe hacerse con cuidado y restituyendo con un parche la zona afectada. La cantidad mínima de material para realizar los correspondientes ensayos es de 40 x 30 cm, además de la suficiente superficie de la zona de unión entre paños para comprobar las soldaduras. En cualquier caso debe ser la cantidad mínima posible para que suponga el menor deterioro al sistema impermeabilizante, pero la necesaria para poner de manifiesto el estado de la geomembrana (Blanco, 2015).

Es fundamental elegir la zona adecuada de toma de muestras. Teniendo en cuenta que los materiales poliméricos son deteriorados por la acción de la temperatura y las radiaciones UV procedentes del sol, la toma de muestras debe realizarse principalmente en el talud norte, que se encuentra orientado hacia el ecuador, y es la zona que recibe una mayor cantidad de radiación solar (Aguilar et al. 2002, 2003). Además se puede hacer una extracción en el talud sur para establecer una comparación del estado de la geomembrana.

También es importante extraer muestras de la zona intermitente, que en ocasiones está a la intemperie y en ocasiones cubierta por agua, y del fondo del embalse, en contacto continuo con agua, ya que dependiendo de las condiciones, puede darse el caso de que el material se degrade más por la acción del agua que por la acción de las radiaciones UV.

La mayor degradación en estas zonas puede ocurrir como consecuencia de las características del agua almacenada o debido a formulaciones defectuosas del material (como por ejemplo la baja resistencia a microorganismos) (Vara, 2004). Otro ejemplo de la importancia de la toma de muestras en estas zonas es el embalse de La Florida (Tenerife), impermeabilizado con geomembrana de PVC-P, que experimenta una mayor pérdida de plastificante en las zonas cubiertas por agua que las que se encuentran a la intemperie (Crespo, 2011; Blanco y Leiro, 2013).

En cualquier caso, si se observa algún tipo de patología en el embalse, hay que tomar una muestra en esa zona. Es también muy importante llevar a cabo el estudio de las soldaduras, tanto de las realizadas en fábrica como de las realizadas en la obra, ya que se ven influenciadas por muchos factores como los cambios de temperatura, el polvo, la presión de la unión, etc. (Blanco et al. 2012b) y pueden dar lugar a fallos de la geomembrana en sus proximidades.

3.5.2.1. Toma de muestras de la geomembrana de PVC-P

Para el seguimiento de la geomembrana de PVC-P las muestras se extrajeron directamente de la lámina que formaba parte del sistema de impermeabilización. En este caso se llevaron a cabo inspecciones al embalse cada seis meses, realizando extracciones de muestras principalmente en las zonas de coronación e intermitente del talud norte.

La figura 3.8 presenta la zona de toma de muestras de la geomembrana de PVC-P de la zona de coronación del talud norte del embalse de Buen Paso.



Figura 3.8. Zona de extracción de muestras de la geomembrana de PVC-P en coronación del embalse de Buen Paso

3.5.2.2. Utilización de probetarios

La extracción directa de las muestras puede evitarse, al menos durante los primeros años, mediante la colocación de probetarios del mismo material soldados a la lámina principal. Además el proceso de extracción de muestras resulta más económico puesto que no es necesaria la reposición de la pieza. Los probetarios, cuyas características se presentan en la figura 3.9, deberán llevar la soldadura correspondiente hecha en el momento de la instalación (Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino, 2010).

El número de probetarios y el lugar de instalación dependen de la capacidad del embalse. Si es posible, es conveniente colocar un probetario en cada punto cardinal del embalse y en zonas de coronación, intermitente y fondo.

Hay que tener en cuenta que los resultados en las muestras extraídas de los probetarios son bastante aproximados, pero no exactamente iguales a los obtenidos en la geomembrana que forma parte del sistema impermeabilizante. Esto se debe a que las tensiones y procesos de expansión-retracción, especialmente notables en los termoplásticos, son muy diferentes entre los que puede soportar la geomembrana y un simple probetario (Blanco et al. 2012b).

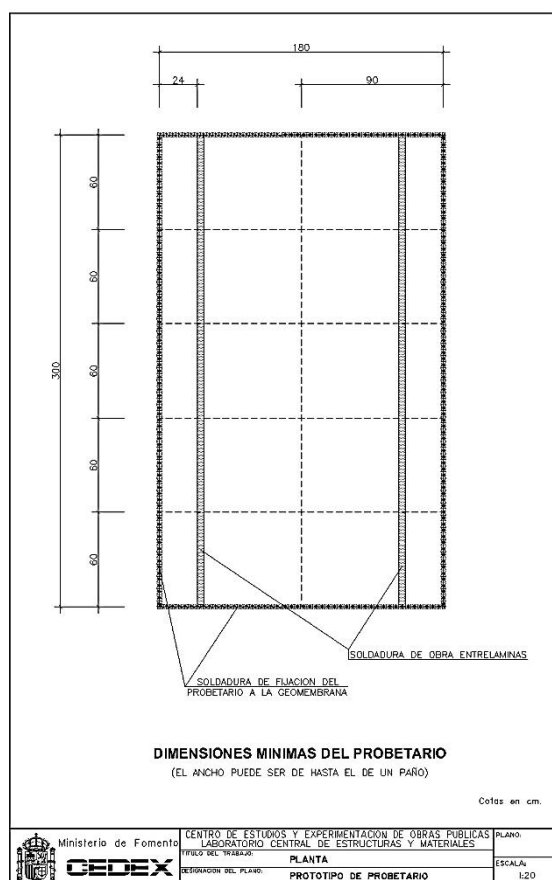


Figura 3.9. Esquema de probetario

3.5.2.3. Toma de muestras de la geomembrana de PEAD

Durante la instalación de la geomembrana de PEAD se colocaron probetarios a distintas orientaciones y profundidades. La figura 3.10 muestra un probetario de geomembrana de PEAD instalado en la coronación del embalse. En la fotografía se observa que en este caso también se ha realizado la extracción de una muestra de la geomembrana situada debajo del probetario, que ha tenido que ser reemplazada.



Figura 3.10. Probetario de geomembrana de PEAD instalado en la zona de coronación del embalse. Se observa que también se ha realizado la extracción de una muestra de la geomembrana situada debajo del probetario, que ha tenido que ser reemplazada

Desde que el embalse de Buen Paso se reimpermeabilizó con la geomembrana de PEAD, se ha venido realizando el seguimiento del estado de la lámina hasta la actualidad. Inicialmente la toma de muestras se realizaba cada 6 meses, aunque posteriormente las inspecciones se espaciaron a 12 meses.

Durante los 246 meses de seguimiento del embalse se han extraído muestras de los taludes norte y sur, principalmente de coronación. También se han tomado muestras de la zona intermitente del talud norte y del fondo de ambos taludes.

3.5.3. Importancia del seguimiento del embalse de Buen Paso

En el caso del embalse de Buen Paso, gracias al seguimiento periódico se ha podido estudiar el comportamiento de las geomembranas de PVC-P y PEAD y las consecuencias de la degradación que experimentan por procesos de termo-oxidación y foto-oxidación. En el interior del embalse se produce el primer proceso y la combinación de ambos en la zona del embalse que está en contacto con las radiaciones solares.

En el caso de la geomembrana de PVC-P el control periódico ha sido fundamental para decidir en qué momento fue necesario realizar la reimpermeabilización del embalse.

También ha permitido comprobar la interacción que tiene lugar entre ambas geomembranas, al no existir ningún tipo de material de separación entre ellas.

3.6. BIBLIOGRAFÍA

20 años Balten (2009). Ed. OAL Balten. Santa Cruz de Tenerife.

Aguiar, E. (2015). Reposición de pantallas de impermeabilización de balsas con materiales geosintéticos. *Geosintec2*, Madrid.

Aguiar, E. & Blanco, M. (1995). Experience in connection with the performance of plasticized polyvinyl chloride sheeting in Tenerife basin sealing. *Proc. Research and Develop. Field Dams*, 361-375.

Aguiar, E.; Blanco, M.; Romero, A.; Sacristán, A.; Soriano, J. & Vara, T. (2002). Efectos de la orientación en la degradación del poli(cloruro de vinilo) plastificado utilizado como geomembrana sintética en la impermeabilización del embalse de La Cruz Santa. *Aislamiento e impermeabilización*, **24**, 14-21.

Aguiar, E.; Blanco, M.; Soriano, J. & Vara, T. (2003). Influencia de la orientación en la degradación del poli(cloruro de vinilo) plastificado utilizado como geomembrana sintética en la impermeabilización del embalse de La Tabona. *Ingeniería Civil*, **130**, 95-103.

Blanco, M. (2015). Las geomembranas sintéticas poliméricas en la impermeabilización de obras hidráulicas. *Conferencia magistral. Geosintec 2*, Madrid.

Blanco, M & Aguiar, E. (2000). Aspectos más relevantes del comportamiento en obra de los materiales sintéticos utilizados como geomembranas impermeabilizantes en embalses ubicados en la Comunidad Autónoma de Canarias. *Ingeniería Civil*, 117.

Blanco, M. & Leiro, A. (2012). Evolución de la geomembrana de PVC-P instalada en la impermeabilización del embalse de La Florida. *Geoamericas 2012*, Lima (Perú),

Blanco, M. & Leiro, A. (2013). Experiencia española en el uso de geomembranas sintéticas en obras hidráulicas. *Ingeniería Civil*, **171**, 57-74).

Blanco, M.; Castillo, F. & Aguiar, E. (2006). Comportamiento de los plastificantes utilizados como aditivos del poli(cloruro de vinilo) plastificado usado como geomembrana en obras hidráulicas. *Revista de plásticos modernos*, **603**, 246-250.

Blanco, M.; Castillo, F.; García, F.; Mateo, B.; Solera, R.; García, C.; de Cea, J.C. & García-Wolfrum, S. (2012b). Monitoring of synthetic geomembranes used for waterproofing in hydraulic works in Blanco et al. (Eds.), *Eurogeo5*, Ed. R. B. Servicios Editoriales, S.

- L., Vol.2; 64-69 (electronic proceedings), Vol. 1, 274-279 (printed proceedings), Valencia.
- Blanco, M., Castillo, F., Soriano, J., Noval, A.M., Touze-Foltz, N., Pargada, L., Rico, G. & Aguiar, E. (2012a). Comparative study of three different kinds of geomembranes (PVC-P, HDPE, EPDM) used in the waterproofing of reservoirs, *in Blanco et al. (Eds.) Eurogeo5, Ed. R. B. Servicios Editoriales, S. L., Vol. 2: 46-54* (electronic proceedings), Vol. 1: 256-264 (printed volumes). Valencia.
- Cabildo Insular de Tenerife (1985). Plan de Balsas de Tenerife. Estudios geológicos y geotécnicos. *Bases de diseño. XV. Informe sobre Buen Paso.*
- Crespo, M. (2011). Comportamiento de barreras geosintéticas poliméricas (GBR-P) a base de poli(cloruro de vinilo) plastificado de distinta formulación instaladas en embalses. *Tesis doctoral. Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid.*
- Ferrán, J.J.; Ferrer, C.; Pérez, M.; Redón, M.; Sánchez, F.J.; Torregrosa, J.B. & Zapata, F.A. (2013). La rehabilitación en balsas de geomembranas. *Geosintec Iberia 1*, 185-189, Sevilla.
- García, M. (2004). Reimpermeabilización del embalse de Sa Rota. *Jornadas sobre impermeabilización con materiales sintéticos.* La Palma.
- Méndez, C.; González, J.M.; Zapata, F. & Gómez-Nieves, A. (2008). Reimpermeabilización de balsas de riego en la provincia de Alicante. Cinco casos particulares. *2º Congreso Nacional de Impermeabilización: Edificación y Obra Pública. 2º Congreso Internacional sobre proyecto, construcción e impermeabilización de balsas, 737-748.* Palma de Mallorca.
- Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino. (2010). Manual para el diseño, construcción, explotación y mantenimiento de balsas. *Publicado por CNEGP*, Madrid.
- UNEP DTIE Ozon Action & UNEP/GRID Arendal (2007). Vital ozone graphics.
- Vara, T. (2004). El mantenimiento, reimpermeabilizaciones y protección en las balsas. *Jornadas sobre impermeabilización con materiales sintéticos.* La Palma
- Zanzinger, H. (2007). The use of geosynthetics as barrier materials in civil engineering. *Geosynthetics in civil engineering. Edited by Sarsby. The textile Institute. Woodhead Publishing Limited, Cambridge, England.*
- [www. balten.es](http://www.balten.es)
- [www. agrocabildo.org](http://www.agrocabildo.org)
- [www. gevic.net](http://www.gevic.net)

4. MATERIALES ESTUDIADOS

4. MATERIALES ESTUDIADOS

4.1. GEOMEMBRANA DE POLI(CLORURO DE VINILO) PLASTIFICADO

Las principales características de la geomembrana de poli(cloruro de vinilo) plastificado o PVC-P, citadas en el Manual para el diseño, construcción, explotación y mantenimiento de balsas (Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino, 2010) se presentan en la tabla 4.1.

Tabla 4.1. Características principales de la geomembrana de PVC-P

Propiedad	Clasificación
Características de tracción	Aceptable
Resistencia al desgarro	Aceptable
Resistencia al punzonamiento dinámico	Buena
Resistencia al punzonamiento estático	Buena
Resistencia radiaciones UV	Aceptable
Resistencia al ozono	Excelente
Soldabilidad	Excelente
Resistencia al pelado	Buena
Facilidad de instalación	Excelente
Reparabilidad	Excelente

Destaca por su facilidad de instalación y reparación. Presenta también una excelente soldabilidad, que permite la realización de distintos tipos de soldadura, como la unión con disolvente o la soldadura por calor.

Se utiliza como lámina homogénea y lámina reforzada, ya sea con hilos de poliéster o fibra de vidrio.

El refuerzo más utilizado es el tejido de hilos de poliéster. Según Cazzuffi (2014), este tipo de refuerzo aumenta la resistencia al punzonamiento y la estabilidad dimensional y reduce el tiempo de instalación.

El refuerzo con hilos de poliéster mejora las características mecánicas del material. Las geomembranas con este refuerzo alcanzan una resistencia a la tracción entre 1000 y 1300 N/50 mm, y pueden llegar a 2000 N/50 mm incluso con valores de pérdidas de plastificante muy elevados (Blanco et al. 2013, 2016a).

Otro refuerzo menos utilizado es la fibra de vidrio, que aporta una gran estabilidad dimensional al material. Hasta hace pocos años solo se empleaba este tipo de geomembrana con inserción de fibra de vidrio cuando se trataba de impermeabilizar en Edificación, pero nunca en embalses. Las nuevas tecnologías de fabricación de las geomembranas han

permitido confeccionar unas láminas que inicialmente se probaron en el campo experimental de El Saltadero (ICOLD 2010). Como se comprobó que a lo largo de los años su comportamiento era adecuado, se impermeabilizó con dicho material el embalse de Valle Molina (Tegueste, Tenerife) y el de La Tabona (La Guancha, Tenerife). Comenzando de esta manera la utilización de este nuevo material en el campo de la obra hidráulica (Blanco et al 2016b).

4.1.1. Composición

Las geomembranas de PVC-P están formadas por resina de PVC, plastificantes y otros aditivos. Una composición básica de una geomembrana de PVC-P fue postulada por la Universidad de Drexel, en Filadelfia, en el año 2008 (Hsuan et al. 2008). Dicha formulación era:

- Resina de PVC: 50-70%
- Plastificantes: 25-35%
- Cargas: 0-10%
- Negro de carbono: 1-2%
- Aditivos: 2-5%

Actualmente, estas formulaciones han ido variando para mejorar la vida útil de la geomembrana polimérica y la composición más utilizada suele ser la siguiente (Blanco 2016):

- Resina de PVC: 50-70%
- Plastificantes: 25-35%
- Otros aditivos: 2,5
 - Absorbentes de luz UV
 - Negro de carbono
 - Dióxido de titanio
 - Cargas
 - Carbonato cálcico
 - Estabilizadores
 - Estearato cálcico

4.1.1.1. Resina de PVC

El PVC es uno de los materiales plásticos más antiguos y más utilizados en la actualidad debido a su bajo coste, durabilidad y versatilidad con respecto a su fabricación y a la modificación de propiedades (Krauskopf, 1993).

El PVC se prepara a partir de la polimerización del monómero de cloruro de vinilo (figura 4.1.).

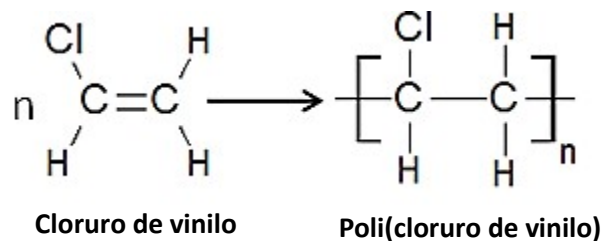


Figura 4.1. Esquema de la polimerización del monómero de cloruro de vinilo

El cloruro de vinilo posee un doble enlace que se rompe durante la polimerización permitiendo la unión de moléculas similares y dando lugar a una larga cadena de PVC. La presencia de átomos de cloro produce una mayor atracción entre las cadenas y como consecuencia, confiere al material valores elevados de dureza y rigidez (Brydson, 1995).

En las resinas comerciales el grado de polimerización, “n”, oscila entre 700 y 1500, lo que supone un peso molecular medio entre 40.000 y 100.000 aproximadamente. La polimerización del monómero de cloruro de vinilo se realiza vía radicales libres, por lo que el peso molecular depende fundamentalmente de la temperatura de polimerización.

Existen tres métodos principales de producción de PVC comercial a nivel industrial: suspensión, en bloque o masas y emulsión. Las propiedades y morfología de la resina dependen del método de polimerización.

El método predominante para producir geomembranas de PVC es el de suspensión (Giroud & Tisinger, 1993). Las partículas de las resinas polimerizadas por suspensión se caracterizan por ser muy esféricas. Su estructura es compleja y está formada por una serie de subestructuras (figura 4.2) (García, S., 2006).

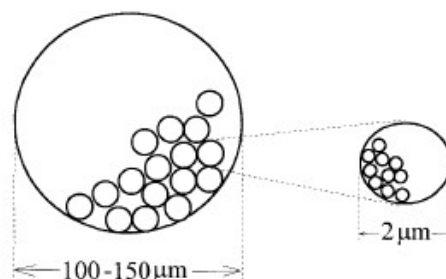


Figura 4.2. Estructura de las partículas de PVC polimerizadas por un proceso de suspensión (García, S., 2006)

El PVC preparado normalmente en los procesos comerciales es esencialmente amorfo, conteniendo un bajo nivel de cristalinidad (Brydson, 1995) que puede aumentar con el número de diadas sindiotácticas presentes en la cadena polimérica.

La temperatura de transición vítrea (T_g) de las resinas de PVC oscila entre 80° y 100°. A esta temperatura se producen una serie de cambios en las propiedades del polímero. Por debajo se comporta como un sólido vítreo y por encima como una goma o líquido viscoso (Kirk-Othmer, 1982).

El PVC sin aditivos es un material rígido e incoloro, de limitada estabilidad al calor y con tendencia a adherirse a las superficies metálicas al ser calentado. Para producir materiales plásticos de utilidad práctica es necesario mezclar el polímero con otros ingredientes, como estabilizantes, plastificantes, lubricantes, cargas y pigmentos, entre otros.

Para poder utilizar el material en determinados campos de la tecnología, como es la fabricación de geomembranas de impermeabilización, es necesario transformar el PVC rígido en flexible. Debido a la naturaleza polar del polímero, el PVC se puede mezclar con otros compuestos polares, como los plastificantes (Hsuan et al. 2008), que son los aditivos generalmente empleados para dotar al material de flexibilidad, trabajabilidad y elasticidad. Estos aditivos, que se encuentran en las geomembranas de PVC en una proporción entre el 25 y el 35%, tienen una gran influencia en sus propiedades tanto a corto como a largo plazo.

4.1.1.2. Plastificantes

La plastificación del PVC suele realizarse mediante el empleo de plastificantes que transforman el material rígido en flexible. Generalmente se hace uso de ésteres de elevado peso molecular, no obstante, la plastificación puede realizarse por otros métodos como es la adición de copolímeros de etileno-acetato de vinilo (Blanco et al. 2000).

Son esencialmente disolventes no volátiles que deben tener un parámetro de solubilidad muy parecido al del polímero. Las principales condiciones que deben reunir son (Wypich 2012):

- Compatibilidad con el PVC
- Resistencia a la evaporación y a la migración
- Estabilidad ante la luz y la temperatura
- Flexibilidad a baja temperatura
- Baja inflamabilidad

Estos aditivos reducen la temperatura vítrea del polímero, aumentando su flexibilidad (Hammond et al. 1993; Kay et al. 2004). Este cambio supone un aumento del alargamiento en rotura a temperatura ambiente del material pero por el contrario, una reducción de la resistencia a la tracción y el módulo elástico (Stark et al. 2004).

Las interacciones entre el plastificante y la geomembrana de PVC-P están gobernadas por las propiedades de los plastificantes que incluyen: la estructura química, el peso molecular y los grupos funcionales.

Los plastificantes con cadenas cortas son más fáciles de procesar y generalmente dan lugar a productos con una mayor flexibilidad, sin embargo son más volátiles que los que tienen cadenas más largas.

Se pueden clasificar según varios criterios: eficacia, flexibilidad a distintas temperaturas, permanencia, dosificación, composición y aplicación. Una de las clasificaciones existentes de los plastificantes, dependiendo de su naturaleza química, se presenta en la tabla 4.2 (modificado de García, 2006).

Los plastificantes poliméricos otorgan mejores propiedades en términos de volatilidad, migración y resistencia al envejecimiento, pero son más caros que los monoméricos (ftalatos, diésteres alifáticos, trimelitados y fosfatos) y necesitan más tiempo y energía para ser absorbidos en la resina de PVC.

Por este motivo, en el caso de las geomembranas de PVC-P, los plastificantes poliméricos se utilizan en aplicaciones especiales en las que se requieren geomembranas resistentes al contacto directo con hidrocarburos, como aceites y grasas. En la mayoría de los casos, como en el empleo de geomembranas de PVC-P en la impermeabilización de embalses, esto no ocurre y se utilizan los plastificantes monoméricos (Stark et al., 2005).

Los plastificantes monoméricos presentan un peso molecular comprendido entre 300 y 600 g/mol, viscosidades entre 50 y 450 cP y presión de vapor no inferior a 400 Pa a 200°C (Krauskopf, 1993), así como diferentes grados de linealidad.

Tabla 4.2. Clasificación de los plastificantes (modificado de García, 2006)

Grupo de plastificante	Subgrupos	Ejemplos
Ftalatos	De cadena corta De uso general Lineales De cadena larga Heterogéneos	DBP, DIBP DOP, DINP, DNP Santicizer 711, Alfol 610 DTDP (ftalato de ditridecilo) DOTP (tereftalato de dioctilo)
Fosfatos	Triarilos Triarquilos Mezcla alquilarílica Halogenados alquílicos	TXP (fosfato de trixililo) Santicizer 414, Santicizer 148 TCEP (fosfato de tris(2-cloroetilo))
Trimelitados		Reomol ATM
Diésteres alifáticos	Adipatos Azelatos Sebacatos Maleatos	DOA (adipato de dioctilo) DOZ (azelato de dioctilo) DOS (sebacato de dioctilo) DOM (maleato de dioctilo)
Poliméricos		Adipatos de polipropileno
Otros	Epoxi Parafinas cloradas Monoésteres Esteres glicólicos Citratos	Aceite de soja epoxidada Cerector Oleato de butilo Dietilenglicol TXIB (texanol isobutirato)

- ***Ftalatos***

Los plastificantes monoméricos más utilizados son los ftalatos, que son los ésteres o diésteres del ácido ftálico (ácido 1,2 - bencenodicarboxílico). La estructura general de los ftalatos se presenta en la figura 4.3, siendo R y R' = C_nH_{2n+1} y n= 4-15.

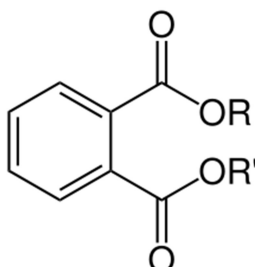


Figura 4.3. Estructura general de los ftalatos

La síntesis de los ftalatos consiste en la esterificación del ácido ftálico con el correspondiente alcohol de cadena saturada en presencia de un ácido como catalizador. Se trata de un grupo muy amplio de compuestos ya que hay una gran variedad de alcoholes que pueden reaccionar con el ácido ftálico, para dar diferentes ftalatos en los que solo variará la cadena carbonada (R, R'). Sin embargo solamente alrededor de 60 tienen aplicaciones industriales (Ponce, 2012).

Los ftalatos presentan un rango muy amplio de propiedades físico-químicas en función de su peso molecular así como de la longitud y ramificaciones de su cadena. En la tabla 4.3 se presentan los ftalatos más utilizados (García, 2006).

Son químicamente atraídos al polímero de PVC mediante núcleos de benceno polarizables, mientras que la porción lineal de las moléculas (por ejemplo, ésteres de alquilo disustituidos) afecta a la volatilidad y el procesado. (Hsuan et al. 2008).

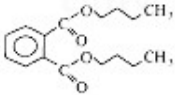
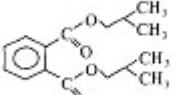
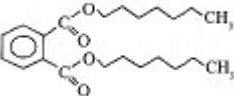
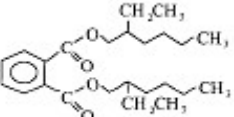
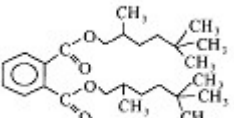
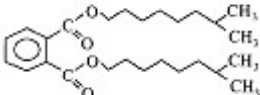
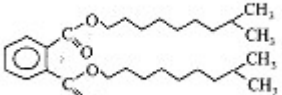
- ***Plastificación***

La plastificación puede realizarse mediante dos métodos: plastificación interna o plastificación externa (Nass & Heideberg, 1986; Wilson, 1995).

Mediante la plastificación interna, las moléculas de plastificante se unen al polímero de la resina por medio de enlaces primarios y se incorporan como parte de la cadena del polímero. En este caso, la retención de plastificante no suele suponer una preocupación debido a los fuertes enlaces por los que está unido.

En la plastificación externa, las pequeñas moléculas de plastificante se absorben y adsorben en los poros del polímero de PVC. Este suele ser el método utilizado en la fabricación de geomembranas de PVC-P.

Tabla 4.3. Ftalatos más utilizados como plastificantes del PVC (García, 2006)

Nombre	Abreviatura	Estructura
Ftalato de dibutilo	DBP	
Ftalato de diisobutilo	DIBP	
Ftalato de diheptilo	DHP	
Ftalato de bis(2-etilhexilo)	DOP	
Ftalato de di-3,5,5-trimetilhexilo	DNP	
Ftalato de diisononilo	DINP	
Ftalato de diisodecilo	DIDP	

En general todas las teorías de plastificación están de acuerdo en que el plastificante penetra en el interior de la masa del polímero y separa las cadenas, reduciendo así las fuerzas de atracción entre ellas.

La teoría fundamental y más ampliamente aceptada sobre la plastificación es la del volumen libre de Sears y Darby (Beltrán & Marcilla, 2012) que supone que entre las moléculas de un polímero solo existe volumen libre. A mayor volumen libre mayor facilidad de movimiento de las moléculas y por tanto mayor flexibilidad y menor Tg. La adición de pequeñas moléculas de plastificante, con cadenas flexibles, implica un aumento del volumen libre, como se esquematiza en la figura 4.4.



Figura 4.4. Esquematación del aumento de volumen libre entre las moléculas de polímero mediante la adición de plastificantes (Beltrán & Marcilla, 2012)

4.1.1.3. Estabilizantes

Los estabilizantes se utilizan para retrasar o reducir la reacción de degradación que se produce por el calentamiento del PVC por encima de 70°C. Como consecuencia de la degradación tiene lugar la deshidrocloración de las cadenas poliméricas y la formación de ácido clorhídrico, que actúa como catalizador de la reacción. Los estabilizantes también deben neutralizar el ácido clorhídrico generado.

En el procesado del PVC se utilizan temperaturas entre 120-200°C, superiores a la temperatura de deshidrocloración, por lo que se necesitan los estabilizantes para permitir un moldeado adecuado del material.

En general deben poseer una o más de las siguientes características (Sánchez & Chirinos, 2014):

- Habilidad para reemplazar o desplazar grupos lábiles, tales como átomos de cloro terciarios y alílicos.
- Capacidad de hacer inactivas sustancias pro-degradación, como cloruros de metales pesados.
- Habilidad para modificar reacciones en la cadena polimérica, interrumpiendo la formación de polienos conjugados e inhibiendo la eliminación de HCl.

Idealmente un estabilizante térmico debería ser incoloro, químicamente compatible con el polímero, ambientalmente compatible, no migrar de la matriz polimérica ni afectar las características físicas y reológicas del polímero (Sánchez & Chirinos, 2014).

Generalmente los estabilizantes se clasifican dependiendo de su modo de acción:

- Estabilizantes primarios, que reaccionan con los átomos de cloro alílicos, intermediarios en la degradación de la cadena, previniendo la deshidrocloración adicional. Para que el proceso sea efectivo el estabilizante debe asociarse con los átomos de cloro del polímero mediante la formación de un complejo, lo que indica que debe tener un carácter de ácido de Lewis (Fisch & Bacaloglu, 1999).

- Estabilizantes secundarios, que actúan atrapando el ácido clorhídrico generado. El ácido clorhídrico es un catalizador de la reacción de propagación de la cadena y del paso de iniciación. Este proceso no detiene completamente la degradación pero reduce considerablemente su velocidad y evita el rápido proceso que eventualmente causa el ennegrecimiento del PVC.

Para que la acción de los estabilizantes sea efectiva se requiere un balance apropiado de estabilizantes primarios y secundarios, pues los primeros reaccionan con el ácido clorhídrico que se libera inicialmente y se agotan rápidamente. Los estabilizantes secundarios protegen tanto al PVC como a los estabilizantes secundarios.

Entre los estabilizantes se encuentran las sales metálicas de los ácidos grasos y aminas impedidas estéricamente.

4.1.1.4. Otros aditivos

Además deben acompañar a la resina otras sustancias como cargas, pigmentos, absorbentes de luz UV, agentes ignífugos, biocidas, y lubricantes.

De todos ellos los más importantes desde el punto de vista de las geomembranas impermeabilizantes son:

- Las cargas, que suelen utilizarse para reducir su coste o para mejorar algunas propiedades en casos específicos. Las cargas pueden ser no reforzantes como el carbonato cálcico, talco, carbonato magnésico, baritas, sílices y silicatos, o bien reforzantes como las fibras.
- Los pigmentos son los responsables de la coloración de la geomembrana que suele ser, en casi todos los casos negra o gris. Los responsables del color de la misma son el negro de carbono y el dióxido de titanio.
- Los absorbentes de luz UV tienen como misión evitar la degradación de la geomembrana que va a tener lugar por reacciones homolíticas. Estos aditivos captan a los radicales libres y retrasan el proceso de envejecimiento. Se emplean a este fin el negro de carbono y el dióxido de titanio, antes citados como pigmentos, así como diversos compuestos polifenólicos y poliamínicos.

4.1.2. Fabricación de las geomembranas de PVC-P

Las geomembranas de PVC-P se fabrican mediante el método de calandrado (Koerner, 1994), que se utiliza para la elaboración de láminas o películas en grandes volúmenes. En este método la resina polimérica y el conjunto de aditivos (negro de carbono, plastificantes, cargas, estabilizantes, etc) son pesados y mezclados en un mezclador tipo Banbury. Durante el mezclado se produce el calentamiento de la mezcla, lo que inicia la reacción entre los componentes. El material sale de la mezcladora y mediante una cinta transportadora llega a

un molino de rodillos donde se continúa mezclando y se transforma en una masa continua que pasa a través de una serie de calandras, hasta formar la lámina final. Debido a la versatilidad de las calandras se pueden obtener diferentes tipos de láminas.

Este tipo de fabricación se utiliza para la obtención de geomembranas de múltiples capas. En geomembranas reforzadas, entre capas se coloca un entramado abierto de hilos. La abertura del entramado debe ser lo suficientemente grande para permitir que las capas estén en contacto y tengan una adhesión adecuada para evitar la deslaminación.

4.1.3. Degradación de las geomembranas de PVC-P

Las geomembranas de PVC-P son susceptibles de degradación principalmente mediante dos procesos:

- Migración de plastificantes
- Deshidrocloración

Estos dos procesos pueden ocurrir de forma independiente o simultáneamente durante la vida útil de la geomembrana.

Según Vandersype (2005), en geomembranas expuestas, los dos mecanismos de degradación del PVC-P actúan simultáneamente y se aceleran recíprocamente. Las modificaciones de la superficie de la geomembrana debidas a la acción de la radiación UV aceleran la pérdida de plastificantes. Por otra parte, la propagación de fisuras causadas por la acción de las radiaciones UV se acelera cuando la geomembrana está sometida a tensiones por acción del viento y la retracción. La disminución de plastificante acentúa más este fenómeno.

4.1.3.1. Migración de plastificantes

Uno de los problemas que puede surgir en las geomembranas de PVC-P es la pérdida de plastificantes. Si una geomembrana no cuenta con los plastificantes adecuados, estos pueden migrar al aire, a un líquido o a un sólido que se encuentre en contacto con la geomembrana, dando como resultado, por una parte, la pérdida de propiedades de la geomembrana, y por otra, la contaminación y modificación del material al que migran los plastificantes.

La retención de los plastificantes está controlada por muchos factores externos e internos. Los externos, como la temperatura, los agentes químicos, los microorganismos y las características del material en contacto con el plastificante, es decir, el aire, un líquido o un sólido, dependen de las condiciones de instalación de la geomembrana. Los factores internos dependen del plastificante y son principalmente su peso molecular y su linealidad.

Morrison y Comer (1995) mostraron que la velocidad de pérdida de plastificantes disminuye al aumentar el espesor de la geomembrana debido a que resulta más difícil para el plastificante migrar desde el centro de la geomembrana hasta la superficie, desde donde se puede perder.

Según Hsuan et al. (2008), a medida que el plastificante sale del polímero, la flexibilidad de la geomembrana de PVC-P empieza a disminuir, mientras que aumenta su densidad. La geomembrana deja de comportarse de forma flexible pero muestra un comportamiento blando, similar a los materiales semicristalinos (Miller et al, 1991). Además la pérdida de plastificante también conduce a una reducción del volumen de la geomembrana, induciendo tensiones por contracción que pueden conducir al agrietamiento de las geomembranas de PVC-P.

La acción de las radiaciones UV tiene una gran influencia en la velocidad de pérdida de plastificantes. Su acción puede ser doble (Vandersype, 2005): por un parte, la degradación superficial de la geomembrana aumenta su superficie y crea microcavidades, lo que favorece la evaporación y la extracción de plastificante por la acción del agua. Por otra parte, puede tener lugar la fotooxidación de los grupos esterificados de los ftalatos que constituyen los plastificantes, aumentando su volatilidad y la facilidad de extracción.

- ***Migración al aire***

La volatilización de los plastificantes puede tener lugar en las geomembranas debido a que normalmente se fabrican mediante plastificación externa, es decir, los plastificantes no se encuentran enlazados a la cadena polimérica de la resina.

La volatilización de los plastificantes tiene lugar en dos procesos (Sears and Darby, 1982; Wilson, 1995):

- Difusión del plastificante desde el interior de la geomembrana a su superficie.
- Evaporación desde la superficie de la geomembrana.

La figura 4.5 representa un esquema de los procesos de volatilización del plastificante (modificado de Arnepalli & Rejoice 2012)

La cantidad de plastificante que se evapora depende de la velocidad de difusión y la presión de vapor del plastificante. Cuando se produce la evaporación del plastificante, en la superficie de la geomembrana se genera una presión de vapor del líquido en el entorno inmediato de la lámina. La evaporación será más rápida cuanto más elevada sea la temperatura a la que se produce y cuanto más se renueve el aire en la superficie de la geomembrana.

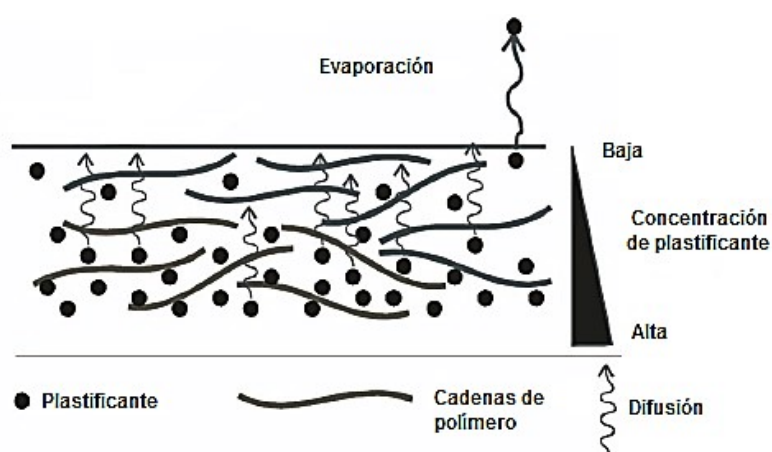


Figura 4.5. Esquema de los procesos de difusión y evaporación del plastificante (modificado de Arnepalli & Rejoice 2012)

Aparece entonces un gradiente de concentración en el seno de la lámina, lo que provoca el desplazamiento del plastificante desde el núcleo del material hasta la superficie de la misma, en la que escasea ese componente. Como estos dos mecanismos se producen en serie (las moléculas se desplazan y luego se evaporan), el que tiene la cinética más lenta impone su velocidad al otro (Vandersype, 2005).

La velocidad de difusión está relacionada con la estructura molecular del plastificante y la permeabilidad de la geomembrana (Stark et al., 2005). A su vez, la estructura molecular del plastificante viene caracterizada por su peso molecular y su linealidad. A medida que el plastificante se volatiliza, las cadenas de PVC tienden a juntarse debido a las fuerzas de Van der Waals, aumentando la tortuosidad en la geomembrana de PVC. El aumento de tortuosidad hace que disminuya progresivamente la velocidad de difusión del plastificante que continúa formando parte de la geomembrana.

La velocidad del segundo proceso de la volatilización, la evaporación, es función de la presión de vapor en la superficie de la geomembrana de PVC-P.

La pérdida de plastificantes por volatilización es muy importante en el caso de que la geomembrana se encuentra a la intemperie, como ocurre en el caso del embalse de Buen Paso.

Algunos autores (Stepek & Daoust, 1983; Giroud, 1984; Wilson, 1995) sugieren que el aumento del peso molecular del plastificante y/o la disminución de su grado de ramificación pueden reducir la pérdida por volatilización del PVC. Esto se debe a que cuanto más grandes son las moléculas del plastificante, mayor es la dificultad para la difusión desde el interior de la lámina a la superficie, especialmente a medida que aumenta la tortuosidad.

- ***Migración a un líquido***

La migración del plastificante a un líquido puede tener lugar mediante dos mecanismos distintos (Stark et al. 2015):

- Si el tamaño molecular del líquido de extracción es lo suficientemente pequeño como para penetrar en la estructura del polímero de PVC, el líquido se difunde en el PVC-P plastificado, disuelve el plastificante y migra por difusión hacia la superficie del PVC junto con el plastificante disuelto (Nass & Heiberger, 1986). En este caso, los factores que controlan el proceso de la migración son la compatibilidad entre el plastificante y el líquido y la compatibilidad entre la resina de PVC-P y el disolvente.
- Si el tamaño molecular del líquido de extracción es demasiado grande como para poder penetrar en la estructura del polímero de PVC, el mencionado líquido no podrá disolver al plastificante. En este caso la migración sólo podrá ocurrir por la difusión de las moléculas de plastificante a la superficie del PVC-P y posterior disolución en el líquido. El coeficiente de difusión del plastificante es el factor que controla la retención de plastificante y la pérdida de plastificante es función del peso molecular del plastificante ya que el aumento del peso molecular disminuye la difusión potencial, como se ha visto anteriormente. La pérdida de plastificante también depende del contenido de plastificante del PVC-P (Messadi et al., 1981).

La migración de plastificantes al agua suele tener lugar en los embalses, en las zonas en las que la geomembrana se encuentra cubierta por el agua de forma continua o intermitente.

- ***Migración a un sólido***

La migración de plastificantes del PVC-P a otros materiales poliméricos no ha sido tan extensivamente estudiada como la migración al aire o a un líquido. Los plastificantes pueden migrar desde el PVC-P a cualquier material absorbente si la resistencia de la interfase entre los dos materiales no es muy alta y si el plastificante es compatible con el material receptor (Nass & Heiberger, 1986, Papakonstantinou and Papaspyrides, 1994; Wilson, 1995, Blanco et al. 2006).

Wilson (1995) concluye que la estructura del plastificante juega un papel principal en la migración desde el PVC-P a otros materiales poliméricos y que el aumento del peso molecular del plastificante reduce la migración potencial.

4.1.3.2. Factores que controlan la migración de plastificantes

Los factores externos o ambientales que influyen en la retención de plastificantes son la temperatura, los productos químicos, los microorganismos y las características del material en contacto con el PVC-P, como el aire, un líquido o un sólido (Nass & Heiberger, 1986; Giroud and Tisinger, 1993; Wilson, 1995).

4. Materiales estudiados

Los factores internos que controlan la migración de plastificantes están relacionados con las propiedades moleculares del plastificante. Asumiendo la compatibilidad entre los plastificantes y la resina de PVC, hay tres propiedades moleculares relevantes del plastificante que controlan su retención (Wilson, 1995):

- El peso molecular
- La linealidad
- La polaridad

Debido a que todos los plastificantes utilizados normalmente en las geomembranas de PVC son polares, el peso molecular y la linealidad son los factores que van a influir en la retención de los plastificantes.

- ***Peso molecular***

La movilidad del plastificante es uno de los factores fundamentales en la migración del plastificante y normalmente se relaciona con el peso molecular. Cuanto menor es el peso molecular del plastificante, mayor es su difusión y volatilidad (Stark et al. 2005). El aumento del peso molecular del plastificante supone una mayor retención porque aumenta el tamaño de las moléculas y esto dificulta la difusión del plastificante desde la estructura molecular del PVC a la superficie de la geomembrana.

Cuanto mayor es el peso molecular de los plastificantes, más tiempo y energía se necesitan para la absorción del plastificante en la resina de PVC. Sin embargo, las ventajas de utilizar un plastificante con un alto peso molecular incluyen una disminución de la presión de vapor, que baja el potencial de migración al aire, a un líquido y a un sólido.

En la tabla 4.4, se presentan los valores del peso molecular y la presión de vapor de varios ftalatos (Navarro & Reinecke 2012). Se observa la disminución de la presión de vapor del plastificante a medida que aumenta su peso molecular.

Tabla 4.4. Peso molecular y presión de vapor de varios ftalatos (Navarro & Reinecke 2012)

Plastificante	Peso molecular (g/mol)	Presión de vapor (Pa a 200°C)
Ftalato de bencilbutilo (BBzP)	312	253
Ftalato de diisoheptilo (DIHP)	362	280
Ftalato de bis(2-etilhexilo) (DEHP)	391	173
Ftalato de diisononilo (DINP)	418	57
Ftalato de diisodecilo (DIDP)	447	47
Ftalato de dodecilundecilo(UDP)	502	20
Ftalato de ditridecilo (DTDP)	530	11

Para maximizar la retención del plastificante y asegurar la funcionalidad de la geomembrana por muchos años se recomienda que el plastificante tenga un peso molecular mínimo de 400. Este valor está recomendado en el Manual para el diseño, construcción, explotación y mantenimiento de balsas (Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino, 2010).

En el caso de que la geomembrana contenga más de un plastificante el peso molecular medio se puede calcular utilizando la ecuación de Wilson (1995). Para ello los plastificantes deben ser compatibles entre sí y con la resina de PVC. Además el peso molecular de los plastificantes debe estar comprendido entre 300 y 500 g/mol.

$$P_M = \frac{[(M_1 \times C_1) + (M_2 \times C_2) + \dots + (M_n \times C_n)]}{C_T} \quad (4.1)$$

Siendo:

M_1, M_2, \dots, M_n Los pesos moleculares de cada uno de los plastificantes (g/mol).

C_1, C_2, \dots, C_n El contenido de cada uno de los plastificantes (%).

C_T El contenido total de plastificantes (%).

- **Linealidad**

La linealidad o grado de ramificación del plastificante está relacionada con su estructura molecular. Para cuantificar el grado de linealidad se suele utilizar el índice de ramificación, que es el porcentaje del número total de átomos contenidos en las cadenas laterales (Wilson 1995). Cuanto mayor es el índice de ramificación, menor es la linealidad de la estructura del plastificante.

Los plastificantes lineales son menos volátiles, y por tanto más adecuados para utilizar cuando la geomembrana va a estar expuesta a la intemperie. Además tienen mayor durabilidad frente a la radiación UV, debido a su estabilidad fotoquímica.

El aumento del índice de ramificación del plastificante supone un aumento de la presión de vapor, lo que aumenta la pérdida por volatilización al aire. Por el contrario, la ventaja de estos plastificantes es que se retarda la migración a un líquido o a un sólido.

4.1.3.3. Deshidrocloración

La deshidrocloración es un proceso de degradación del PVC causado por la acción del calor y la radiación UV. Tiene lugar por sucesiva eliminación de ácido clorhídrico (HCl), que actúa como catalizador del proceso, generando extensos polienos que causan la decoloración, el deterioro de las propiedades mecánicas y la disminución de la resistencia química del PVC (Sánchez & Chirinos 2014).

El proceso de degradación de la macromolécula de PVC ocurre mediante la eliminación de un cloro lábil, el cual se combina con un átomo de hidrógeno adyacente para liberar una

molécula de HCl. Esta etapa genera un doble enlace C=C convirtiendo el cloro adyacente a este en un cloruro alílico secundario (figura 4.6.)

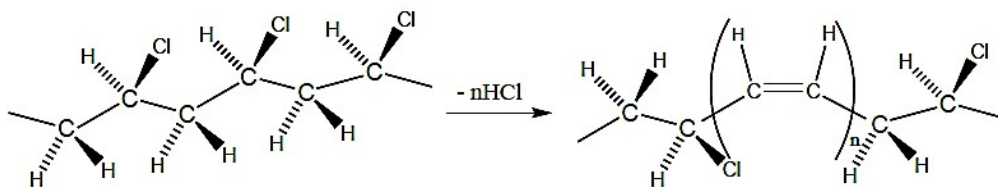


Figura 4.6. Deshidrocloración del PVC (Sánchez y Chirinos)

Los polienos son altamente reactivos con respecto a la absorción de luz en las regiones UV y visible, dando lugar a la decoloración y degradación por oxidación. Además reaccionan con el oxígeno dando lugar a la escisión de cadenas y al entrecruzamiento del polímero.

4.2. GEOMEMBRANA DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD

Las principales características de la geomembrana de polietileno de alta densidad (PEAD), citadas en el Manual para el diseño, construcción, explotación y mantenimiento de balsas (Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino, 2010) se presentan en la tabla 4.5.

Tabla 4.5. Características principales de la geomembrana de PEAD

Propiedad	Clasificación
Características de tracción	Excelente
Resistencia al desgarro	Excelente
Resistencia al punzonamiento dinámico	Excelente
Resistencia al punzonamiento estático	Regular
Resistencia radiaciones UV	Excelente
Resistencia al ozono	Excelente
Soldabilidad	Buena
Resistencia al pelado	Excelente
Facilidad de instalación	Excelente
Reparabilidad	Excelente

Destaca por sus excelentes características mecánicas, superando en resistencia a la tracción y alargamiento a la mayoría de los materiales empleados en la impermeabilización de embalses. Presenta un punto de fluencia bien definido, y sus características mecánicas deben referirse tanto a este punto como al de rotura (Blanco, 2015).

Asimismo es excelente su resistencia al impacto dinámico y al pelado, presentando también muy buena resistencia a las bajas temperaturas.

Es un material fácil de instalar y reparar, aunque debido a su naturaleza termoplástica hace recomendable su colocación en horas de no excesivo calor (Blanco, 2015).

4.2.1. Composición

Las geomembranas de PEAD están formadas por resina de polietileno (PE), negro de carbono y aditivos. En la Universidad de Drexel, en 2008, se postuló la siguiente formulación básica para la geomembrana de PEAD (Hsuan et al. 2008):

- Resina de Polietileno: 96-98%
- Negro de carbono: 2-3%
- Aditivos: 0,25-1%

Actualmente, la formulación no diferirá mucho de lo indicado a continuación (Blanco 2016):

- Polietileno de alta densidad y α -octeno: 95-98%
- Negro de carbono: 2-3%
- Antioxidantes: 0,25-1%

4.2.1.1. Resina de polietileno

El polietileno es la poliolefina más sencilla. Las poliolefinas presentan en sus cadenas exclusivamente enlaces “tipo sigma”, es decir uniones muy fuertes entre los átomos que las constituyen, por lo que tienen una gran resistencia química y solamente pueden reaccionar homolíticamente, vía radicales libres. (Blanco, 2015).

El polietileno se obtiene de la polimerización del etileno (figura 4. 7).

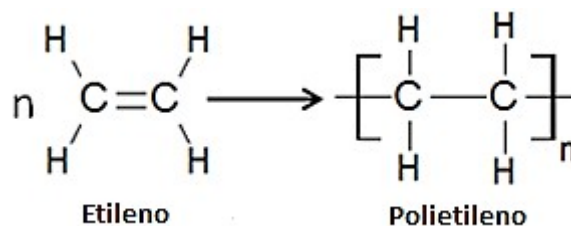


Figura 4.7. Esquema de la polimerización del monómero de etileno

La macromolécula del polietileno es lineal, lo que dificulta su oxidación. No obstante, en ocasiones puede contener carbonos terciarios debido a reacciones secundarias que pueden tener lugar en los procesos de polimerización o porque el material lleve incorporado otro monómero, como n-olefinas, n-buteno, n-hexeno y n-octeno, es decir, se trate de un copolímero. Por este motivo se incorpora una pequeña cantidad de antioxidantes, entre otros

4. Materiales estudiados

aditivos, para evitar la degradación del material durante su fabricación y una vez instalada la geomembrana en la obra (Blanco et al. 2008).

En la fabricación de geosintéticos se utilizan principalmente copolímeros lineales formados por polimerización catalítica con baja temperatura y presión (Rodríguez, 1996). Los comonómeros pasan a ser las cadenas laterales adjuntas a la cadena de etileno. Los tipos de comonómeros son α -olefinas incluyendo penteno, hexeno y octeno.

El tipo, cantidad y distribución de los comonómeros tienen una gran influencia en las propiedades químicas y mecánicas de la resina. Por ejemplo, la densidad del polietileno disminuye a medida que la concentración de comonómeros aumenta, debido a que la introducción de estas cadenas laterales disminuye la cristalinidad del polietileno (Pons, 2012).

El polietileno de alta densidad es un material semicristalino. Su estructura está formada por zonas cristalinas y zonas amorfas. La relación entre la proporción de cada fase es lo que se denomina el grado de cristalinidad. La cristalinidad está directamente relacionada con la densidad.

Dependiendo de la densidad de la resina, el polietileno se puede clasificar en los siguientes tipos (tabla 4.6):

Tabla 4.6. Clasificación del polietileno dependiendo de su densidad

Tipo de polietileno	Densidad de la resina (g/cm^3)
Polietileno de alta densidad (PEAD)	> 0,941
Polietileno de media densidad (PEMD)	0,926-0,940
Polietileno lineal de media densidad (PELMD) (copolímero)	
Polietileno de baja densidad (PEBD)	0,919-0,925
Polietileno lineal de baja densidad (PELBD) (copolímero)	
Polietileno de muy baja densidad (PEMBD)	< 0,925

El polietileno de muy baja densidad (PEMBD) en realidad puede considerarse como una especialización del polietileno lineal de baja densidad (PELBD) en el que se incrementan las cadenas cortas y el número de ramificaciones, por lo que es un material no cristalino. Se emplea en obras donde el estado de los soportes no es el idóneo para la impermeabilización. Es uno de los materiales con mejor comportamiento desde el punto de vista del punzonamiento estático y se le puede incorporar refuerzo (Noval, 2015).

Las tres clases comúnmente utilizadas en la fabricación de geosintéticos son el polietileno de alta densidad (PEAD), el polietileno de media densidad (PEMD) y el polietileno lineal de baja densidad (PELBD).

Las propiedades físicas y mecánicas del polietileno son muy sensibles a la densidad, como se ilustra en la figura 4.8 (Hsuan et al. 2008). El PEAD destaca por su gran dureza, resistencia química y resistencia a la tracción, mientras que dentro de los distintos tipos de polietileno, es el que presenta menor flexibilidad, resistencia al agrietamiento por esfuerzos medioambientales (“stress cracking”) y permeabilidad.

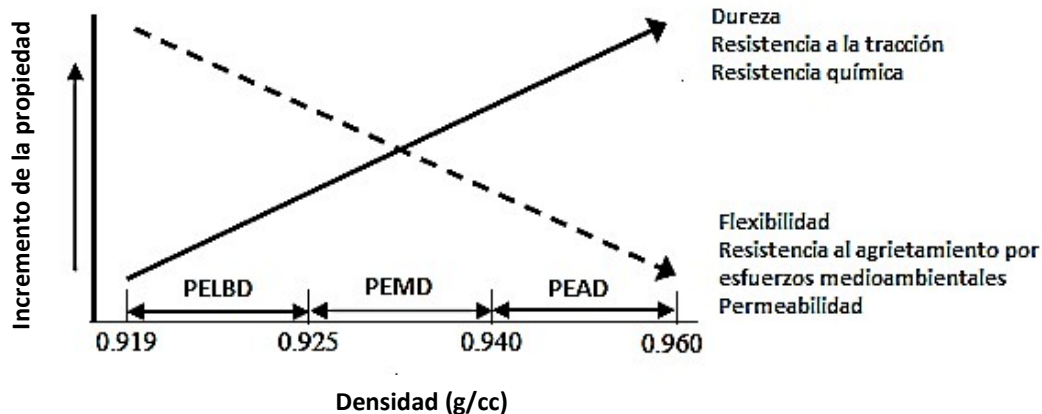


Figura 4.8. Relación entre la densidad del polietileno y las propiedades del material (Hsuan et al. 2008)

La mayoría de las geomembranas de PEAD realmente están elaboradas con resina de PEMD o copolímeros, en los que la adición de negro de carbono hace que la densidad aumente y sea superior a 0,940 g/mol (Hsuan & Koerner, 1998; Barroso & Ibáñez 2002, Rowe & Sangam 2002, Blanco et al. 2008)

4.2.1.2. Negro de carbono

El negro de carbono es el aditivo más utilizado como estabilizador UV de los polímeros. Absorbe las radiaciones UV y disipa la energía absorbida en forma de calor. Se obtiene por combustión incompleta de gases y aceites de hidrocarburos (Haddad & Gunning, 1994).

Las geomembranas de PEAD llevan incorporado entre un 2% y un 3% de negro de carbono. Una cantidad inferior sería insuficiente para evitar la degradación causada por las radiaciones solares y proporciones mayores conllevarían una pérdida de propiedades mecánicas, puesto que supondría la sustitución de sustancias nobles, como la resina, por productos como las cargas, sin que suponga un incremento sustancial de la resistencia a la radiación UV.

La efectividad del negro de carbono depende principalmente de tres características (Hsuan et al. 2008):

4. Materiales estudiados

- Tamaño de partícula. El tamaño de partícula del negro de carbono utilizado en las poliolefinas suele oscilar entre 25 nm y 75 nm. Para una cantidad constante de negro de carbono, la absorción de la radiación UV disminuye con el aumento del tamaño de partícula debido a la disminución del área superficial.
- Dispersión. Para que el negro de carbono actúe eficazmente como estabilizador de las radiaciones UV en el polímero, debe tener una buena dispersión. La dispersión del negro de carbono viene controlada por la fuerza de corte y el tiempo de permanencia del proceso de extrusión y la compatibilidad de la resina portadora con el polímero en el que se está incorporando (el negro de carbono es añadido al polímero en forma de lote que contiene hasta un 25% de negro de carbono con resina portadora). La resina portadora debe ser un polímero del mismo tipo que el polímero de destino pero con menor viscosidad para adquirir una buena dispersión.
- Productos químicos residuales. Durante la fabricación del negro de carbono tiene lugar la oxidación en su superficie, formándose diferentes compuestos, algunos de los cuales pueden actuar como captadores de radicales y antioxidantes moderados (Hawkins, 1984).

4.2.1.3. Antioxidantes

Los antioxidantes se incorporan en la formulación de la geomembrana de PEAD con el fin de evitar la posible oxidación del polietileno tanto durante el proceso de fabricación de la geomembrana como durante su vida útil una vez puesta en servicio.

Existen muchos tipos de antioxidantes. La mayoría se pueden agrupar en cuatro tipos, dependiendo de su composición química: fenoles y aminas impedidas estéricamente, fosfitos orgánicos y compuestos de azufre. A su vez, se clasifican en primarios o secundarios dependiendo de las reacciones químicas en las que participan durante el proceso de oxidación. Los tipos de antioxidantes se presentan en la tabla 4.7 (Hsuan & Koerner, 1998).

Tabla 4.7. Tipos de antioxidantes (Hsuan & Koerner, 1998)

Composición química	Ejemplos de productos comerciales disponibles
(a) Antioxidantes primarios	
Fenoles impedidos Aminas impedidas (HALS)	Irganox® 1076, Irganox® 1010 Santnox® R Santowhite Cristales® Varios tipos de Tinuvin®, Chimassorb®
(b) Antioxidantes secundarios	
Fosfitos orgánicos Compuestos de azufre (Thiosynergists) Aminas impedidas (HALS)	Irgafos® 168 Alkanox® P-24 Lowinox Tiodipropionato de dilaurilo (DLTDP) Lowinox Tiodipropionato de diestearilo (DSTDTP) Varios tipos de Tinuvin®, Chimassorb®
HALS = Hinderred amines light stabilize (aminas impedidas estabilizadoras de luz)	

Los antioxidantes primarios estabilizan el polímero mediante la retención o desactivación de los radicales que se generan como consecuencia de su oxidación. Algunos antioxidantes primarios actúan mediante la donación de electrones para reaccionar con los radicales libres $\text{ROO}\bullet$, $\text{RO}\bullet$ y $\bullet\text{OH}$, convirtiéndolos en ROOH , ROH y H_2O respectivamente. Otros antioxidantes primarios son aceptores de electrones que convierten radicales libres alquilo $\text{R}\bullet$ para formar un polímero estable. Los antioxidantes secundarios están diseñados para descomponer los peróxidos (ROOH) evitando su desintegración en radicales libres, convirtiéndolos en alcoholes estables ROH (Gressie & Scott, 1988).

Otro factor que hay que tener en cuenta a la hora de seleccionar los antioxidantes es su rango de temperatura efectiva. El paquete de antioxidantes incorporado a la geomembrana debe proteger al producto tanto a las altas temperaturas que se alcanzan durante el proceso de fabricación, como a temperatura ambiente durante su vida útil. La figura 4.9 muestra el rango efectivo de temperatura de los cuatro grupos de antioxidantes (Fay & King 1994).

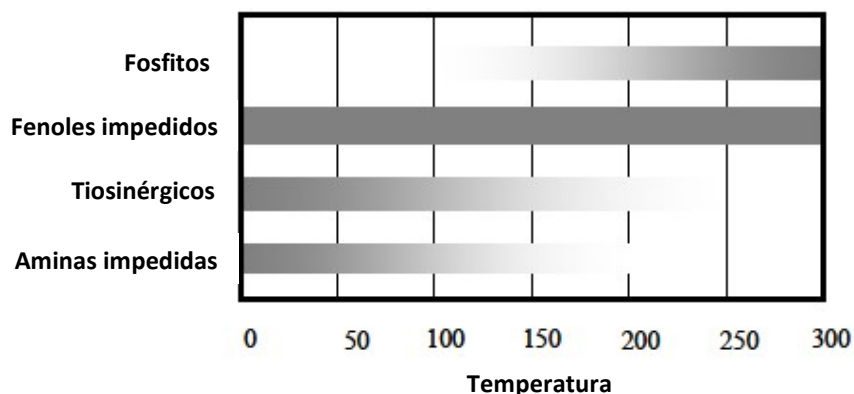


Figura 4.9. Rango efectivo de temperatura de los cuatro grupos de antioxidantes (Fay & King 1994)

El rango de temperatura efectiva de los fosfitos se sitúa por encima de 150°C por lo que se utilizan como estabilizadores del procesado. Por otra parte, los tiosinérgicos y las aminas impedidas, actúan a temperaturas más bajas y generalmente se utilizan como antioxidantes durante la vida útil de la geomembrana. Los fenoles impedidos estéricamente tienen un amplio rango de temperatura efectiva, abarcando desde la temperatura ambiente hasta la temperatura de procesado.

4.2.2. Fabricación de las geomembranas de PEAD

Todas las geomembranas de PEAD se fabrican por el método de extrusión (Koerner 1994). En este método la resina de polímero, el negro de carbono (generalmente en forma de “pellets” premezclado con su resina transportadora) y el paquete de aditivos (antioxidantes y lubricantes) son cargados en la tolva de alimentación de un extrusor (figura 4.10). El extrusor contiene un tornillo sin fin por el que la formulación pasa sucesivamente a través

de sus distintas secciones: alimentación, compresión y dosificación, de donde finalmente sale fundido, mezclado y filtrado al dado o troquel. El troquel puede ser de diferentes tipos, lo que determinará la anchura de la lámina final.

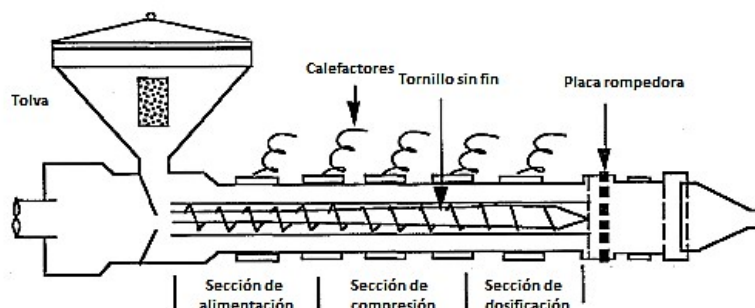


Figura 4.10. Esquema de una extrusora para el procesamiento de geomembranas de PEAD (modificado de Koerner 1994)

4.2.3. Degradación de las geomembranas de PEAD

4.2.3.1. Oxidación

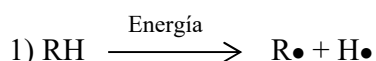
La oxidación es la forma de degradación más dañina de las geomembranas de PEAD. Las cadenas del polímero experimentan una serie de reacciones con el oxígeno que dan lugar a cambios en su estructura molecular y su morfología (Hawkins, 1972). Como consecuencia, algunas de las propiedades del material pueden sufrir cambios por encima de los límites aceptables.

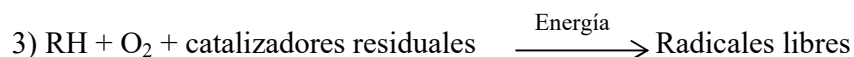
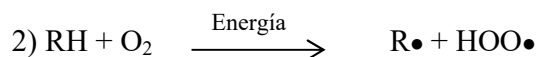
Aunque las reacciones de oxidación tienen lugar lentamente a lo largo de la vida útil de la geomembrana, se intensifican cuando la lámina se encuentra expuesta, ya que el proceso es activado y acelerado por la acción de la energía térmica y/o radiante (Rowe & Sangam 2002).

La oxidación de la geomembrana de PEAD depende por una parte de su formulación, es decir, que contenga los antioxidantes y estabilizantes adecuados, y por otra parte del proceso de fabricación, y del ambiente durante su instalación y su vida útil (Hsuan et al. 2008).

Las reacciones de oxidación de las poliolefinas incluyen las etapas de iniciación, propagación, ramificación en cadena y terminación (Hsuan et al. 2008)

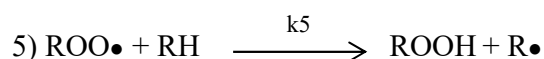
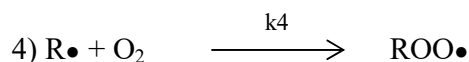
- Las reacciones de iniciación, son activadas por la temperatura o la radiación solar. Pueden ser catalizadas por iones metálicos de transición, residuos de la catálisis del proceso de polimerización, o por contaminantes. Otra posibilidad es la desintegración térmica de iniciadores presentes, como los peróxidos. Las reacciones son:





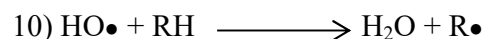
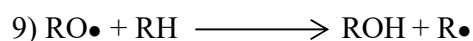
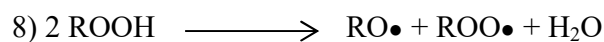
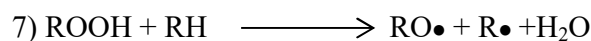
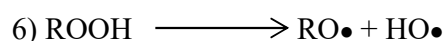
RH corresponde a la cadena de polietileno y R• al radical libre reactivo.

- El ciclo de oxidación corresponde a las ecuaciones



ROO• corresponde al radical hidropéroxido y ROOH al hidropéroxido. La constante k4 es muy grande, del orden de 10⁹ l/mol/segundo, y consecuentemente, en presencia de oxígeno la reacción 4 tiene lugar muy rápidamente. Por el contrario la reacción 5 es mucho más lenta debido a que debe tener lugar la separación de enlaces químicos. La constante k5 es del orden de 10 a 60 l/mol/segundo.

- Reacciones de ramificación de cadena, también denominadas reacciones de auto-propagación:



Esta etapa de la oxidación comienza cuando se alcanza la concentración crítica de ROOH y ROO•. El tiempo necesario para alcanzar la concentración crítica se define como el periodo de inducción a la oxidación, y se ilustra en la figura 4.11.

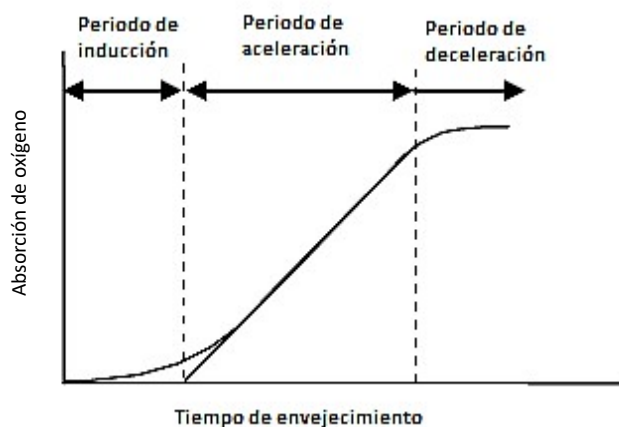
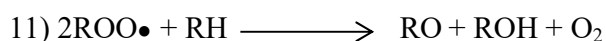


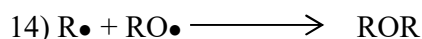
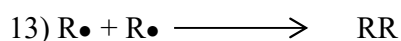
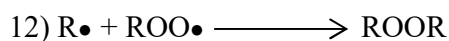
Figura 4.11. Etapas de la oxidación de las poliolefinas (Hsuan et al. 2008)

Para que se produzcan las reacciones de descomposición de los hidroperóxidos, ROOH, (ecuaciones 6 a 8) es necesaria una energía de activación relativamente alta, y, en el caso de no estar presentes catalizadores especiales, una temperatura comprendida entre 100 y 120°C, que es la temperatura que se alcanza durante el proceso de la fabricación del material (Gumugus, 1989).

- Reacciones de terminación entre radicales libres. Estas reacciones tienen lugar en condiciones de suficiente abastecimiento de oxígeno y se obtienen por recombinación de los radicales peróxido, ricos en oxígeno:



Si hay falta de oxígeno ($[\text{R}\bullet] \gg [\text{ROO}\bullet]$) La terminación tiene lugar por reacciones de combinación con otros radicales que contienen menos oxígeno (ecuaciones 12 a 14). La reacción solo ocurre si ambos radicales no son terciarios (Zweifel, 1998; Zingg, 1998):



- ***Factores que afectan en la oxidación***

En las reacciones de oxidación, las características físicas y químicas del PEAD pueden tener una gran influencia, principalmente la presencia de átomos de hidrógeno terciarios y la cristalinidad y el espesor de la geomembrana.

- La energía necesaria para que tengan lugar las ecuaciones de iniciación de la oxidación (1 a 3) depende de la estructura química del polímero. Los hidrógenos terciarios requieren una energía de disociación menor que los átomos de hidrógeno primarios y secundarios para formar radicales libres. Por lo tanto, cuanto mayor sea el número de átomo de hidrógeno terciarios presentes en el PEAD, mayor será el número de radicales libres generados.
- El PEAD es un material semicristalino. El oxígeno se difunde más fácilmente en la fase amorfa que en la cristalina, debido a su mayor solubilidad, por lo que la oxidación aumenta a medida que disminuye la cristalinidad y por tanto la densidad del polietileno (Ryan & Calvert, 1982).
- Kelen (1983) indicó que la velocidad de oxidación disminuye a medida que aumenta el espesor de la lámina. Esto se debe a que la oxidación depende del número de moléculas de oxígeno disponibles, que por difusión pueden atacar al polímero, por lo que al aumentar el espesor de la geomembrana disminuye el potencial del oxígeno para atacar al polímero. Además disminuye la migración de antioxidantes al exterior.

En cuanto a las condiciones ambientales, la degradación por oxidación de las geomembranas se ve afectada por la temperatura y la radiación solar, la presión parcial del oxígeno y la presencia de compuestos químicos en el medio circundante.

- La oxidación necesita energía para su activación y la rotura de enlaces químicos. La temperatura y la radiación solar juegan un papel muy importante en las geomembranas expuestas a la intemperie durante su vida útil, ya que influyen en los procesos de difusión y transporte de oxígeno, así como de otros componentes involucrados en las reacciones de oxidación. También dependen de la temperatura la solubilidad y la permeabilidad del oxígeno. (Zwifel, 1998).
- La concentración de oxígeno disponible en el ambiente circundante a la geomembrana es esencial para que tenga lugar la degradación por oxidación. Dependiendo de la concentración de oxígeno pueden tener lugar distintas reacciones. A temperatura ambiente la reacción de oxidación es muy lenta.
- La oxidación de las poliolefinas puede ser acelerada por la presencia de iones metálicos de transición como cobalto, manganeso, cobre y hierro. (Chan and Allara, 1974; Osawa, 1973).

- ***Acción de los antioxidantes***

Las reacciones en cadena que tienen lugar durante la oxidación (reacciones de la 1 a la 10), pueden representarse como dos procesos cíclicos interconectados, como puede verse en la figura 4.12 (Grassie & Scott, 1985). El ciclo A corresponde a las reacciones de formación de los radicales libres $R\bullet$ y $ROO\bullet$ y el ciclo B a la homólisis de los hidroperóxidos (ROOH), que alimentan la reacción en cadena con nuevos radicales. Si cualquiera de las interacciones entre los ciclos se rompe, la oxidación puede ser retardada o incluso detenida si se interrumpen todas las interacciones entre ellos. Este es el objetivo de los antioxidantes que se añaden a la formulación de la geomembrana de PEAD.

Los antioxidantes primarios actúan atrapando los radicales libres generados en presencia de oxígeno, interrumpiendo las reacciones en los puntos (a), (b) y (e). Los antioxidantes secundarios actúan transformando los hidroperóxidos en alcoholes inactivos, interrumpiendo las reacciones en los puntos (c) y (d).

La efectividad de los antioxidantes depende de varios factores como la cantidad total, el tipo y la combinación utilizada, así como la temperatura de la geomembrana (Chirinos-Padrón & Allen 1992; Fay & King, 1994).

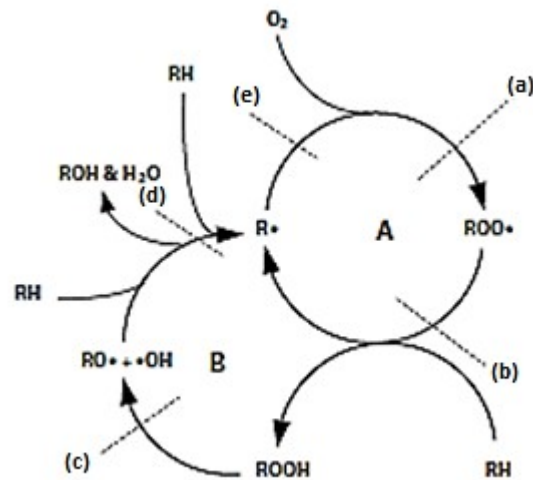


Figura 4.12. Ciclos de oxidación en el polietileno (Grassie & Scott, 1985). (a), (b) y (e): acción de antioxidantes primarios. (c) y (d): acción de antioxidantes secundarios

- *Evaluación de las etapas de la degradación oxidativa*

Durante la degradación oxidativa de la geomembrana de PEAD se pueden diferenciar tres etapas (Hsuan & Koerner, 1995, 1998), que se muestran en la figura 4.13.

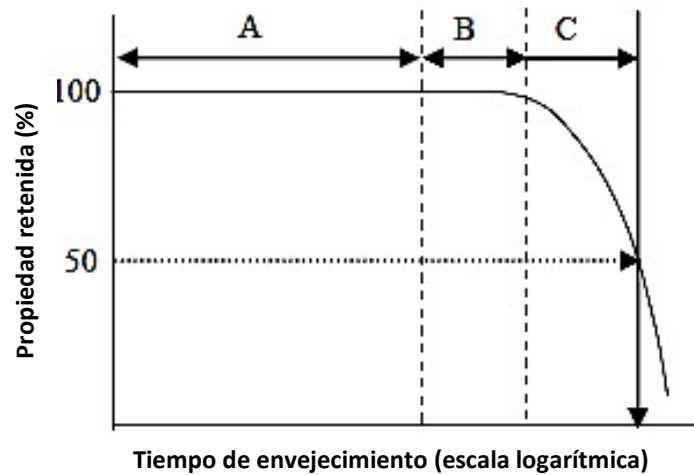


Figura 4.13. Etapas de la degradación oxidativa de la geomembrana de PEAD (Hsuan & Koerner, 1998). A: periodo de agotamiento de los antioxidantes, B: periodo de inducción al inicio de la degradación del polímero, C: tiempo para alcanzar el 50% del valor inicial de una propiedad determinada

- *Etapa A: agotamiento de los antioxidantes.* Todos las geomembranas de PEAD contienen antioxidantes, por lo que la oxidación del polímero no tendrá lugar hasta que se hayan consumido. La etapa A corresponde al periodo en el que los antioxidantes se van agotando como resultado de la reacción con el oxígeno, los radicales libres y los hidroperóxidos. También se agotarán como consecuencia de su pérdida física por difusión, extracción o volatilización (Luston, 1986). La duración de esta etapa dependerá por tanto del tipo y cantidad de antioxidantes presentes, así como de la temperatura y de las condiciones en las que se encuentre la geomembrana.

- *Etapa B: Inducción al inicio de la degradación del polímero.* En esta etapa los antioxidantes están completamente agotados y la concentración de los hidroperóxidos empieza a aumentar. Una vez que los hidroperóxidos alcanzan el nivel crítico, empiezan a tener lugar las reacciones de descomposición de dichos compuestos y las reacciones de oxidación en cadena, que indican el fin del periodo de inducción.

- *Etapa C: Degradación del polímero.* En esta etapa los hidroperóxidos empiezan a descomponerse generándose gran cantidad de radicales libres y dando lugar a un periodo de oxidación acelerada (figura 4.11). En la primera fase de la aceleración se produce el entrecruzamiento de los radicales alquílicos ($R\bullet$) debido a la deficiencia de oxígeno (Hamid et al. 1992). Como consecuencia, se produce un aumento del peso molecular de la geomembrana, mientras que las propiedades mecánicas permanecen relativamente inalteradas. A medida que avanza la oxidación, la reacción del oxígeno con los radicales alquílicos da lugar a la rotura de cadenas generando una disminución del peso molecular debido a que las cadenas se acortan. Una consecuencia directa de la degradación que ocurre en esta etapa es la disminución de la resistencia a la tracción y el alargamiento en rotura, mientras que se produce un aumento de la resistencia en el punto de fluencia. Esto se debe a que a medida que transcurre el proceso de degradación, la geomembrana se vuelve gradualmente más frágil y las propiedades de tracción cambian hasta el punto de que pueden aparecer grietas en las zonas de tensión. Cuando las grietas aparecen en gran cantidad y aumenta el flujo a través de la geomembrana, se puede considerar que ha alcanzado el fin de su vida útil (Rowe & Sangam, 2002).

Inicialmente Hsuan & Koerner, (1995, 1998) consideraron como final de la vida útil el momento en el que alguna de las propiedades de la geomembrana alcanzaba un valor correspondiente al 50% de su valor inicial (figura 4.13). Sin embargo, posteriormente los propios autores (Hsuan et al. 2008), indicaron que puede ocurrir que aunque alguna de las propiedades de la geomembrana se haya reducido en un 50%, la lámina puede continuar intacta y cumpliendo con su función de impermeabilización, por lo que podría ser más realista considerar como final de la vida útil una reducción del 75% al 90% en una determinada propiedad, considerándose la reducción del 50% como “vida media”.

4.2.3.2. Resistencia al agrietamiento por esfuerzos medioambientales (stress cracking)

Según la norma UNE-EN 14576 (AENOR 2006) el agrietamiento producido por esfuerzos se define como “un agrietamiento interno o externo del material resultante de esfuerzos de tracción inferiores a la resistencia mecánica a corto plazo del material. Adicionalmente a la influencia de los esfuerzos, el agrietamiento producido por esfuerzos se acelera por las altas temperaturas y por la presencia de ciertas especies moleculares, tales como los tensoactivos, en el ambiente circundante”.

En las geomembranas que están sometidas a tensiones durante su vida útil, la resistencia al agrietamiento por esfuerzos medioambientales es una propiedad mecánica que debe ser evaluada cuidadosamente, ya que puede limitar su durabilidad.

El fenómeno puede ocurrir en polímeros cristalinos debido a la rotura de las moléculas de la fase amorfa que unen las láminas cristalinas (Lustiger, 1983, Lustiger & Rosenberg 1988). La alta cristalinidad del PEAD, que le confiere su excelente resistencia química y mecánica, es también responsable de su susceptibilidad al agrietamiento por esfuerzos.

La microestructura del PEAD, consiste en una parte cristalina, formada por láminas de moléculas plegadas, y una parte amorfa entre láminas, en la que se encuentran moléculas en forma de bucle, cilios, ramificaciones, terminaciones moleculares y moléculas de unión entre láminas cristalinas, como se esquematiza en la figura 4.14 (Lustiger 1983).

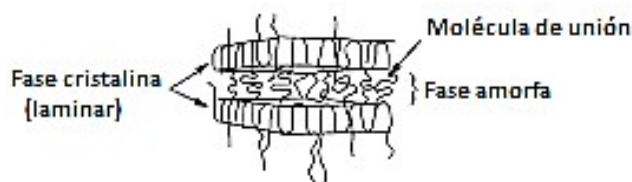


Figura 4.14. Esquema de la microestructura del PEAD (modificado de Lustiger 1983)

La susceptibilidad al agrietamiento por esfuerzos viene controlada por el número de moléculas de unión, que aumenta con el peso molecular, pero disminuye a medida que aumenta la cristalinidad.

Debido a la simplicidad de la estructura molecular, el polietileno puede adquirir una cristalinidad más alta que otros polímeros, por lo que las geomembranas de PEAD son más susceptibles a tener “stress cracking”.

El contenido de comonómeros también afecta al agrietamiento por esfuerzos de la geomembrana de PEAD. La presencia de un alto contenido de comonómeros mejora la resistencia al agrietamiento por esfuerzos, probablemente debido a que las cadenas ramificadas de los comonómeros no pueden plegarse en las láminas cristalinas, por lo que quedan en la fase amorfa contribuyendo a las moléculas de unión (Lustiger & Rosenberg, 1988).

Se pueden distinguir dos mecanismos distintos de agrietamiento por esfuerzos (Lustiger 1983):

- Cuando se aplica un esfuerzo fuerte a la estructura, las cadenas de unión permanecen enlazadas a las láminas adyacentes y se produce la rotura dúctil de las láminas cristalinas en fragmentos, como puede verse en la figura 4.15.
- Cuando se aplica un esfuerzo débil, las cadenas de unión tienen tiempo para desenlazarse lentamente de manera que se produce la separación entre las láminas, generando una rotura frágil (figura 4.16).

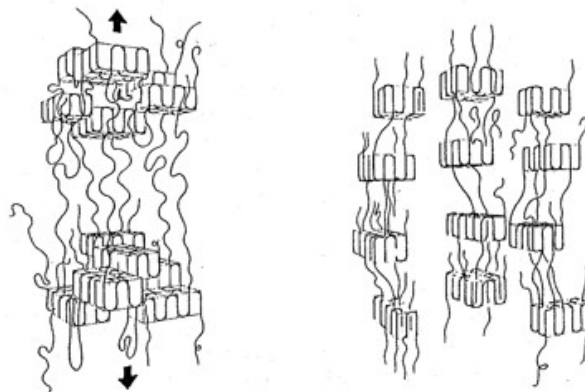


Figura 4.15. Mecanismo de agrietamiento por esfuerzos fuertes (Lustiger 1983)

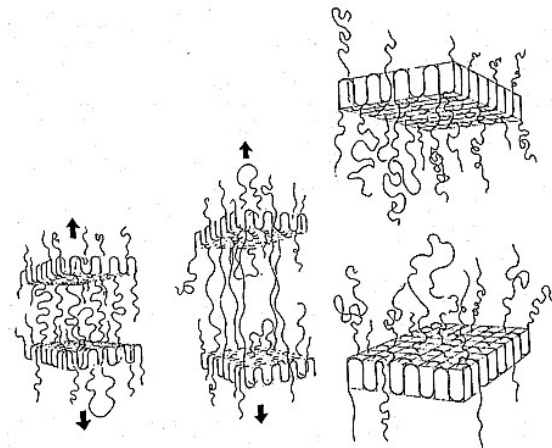


Figura 4.16. Mecanismo de agrietamiento por esfuerzos débiles (Lustiger 1983)

Para que tenga lugar el agrietamiento por esfuerzos en una geomembrana de PEAD es necesario que se cumplan dos requisitos: la geomembrana debe estar sometida a tensión y debe tener un punto en el que se inicie el agrietamiento. El fallo debido al agrietamiento por esfuerzos está asociado a la presencia de defectos o imperfecciones, que pueden ser de varios tipos y formas y generalmente están asociados a las soldaduras, ralladuras en la superficie de la geomembrana, parches, etc. (Rowe & Sangam, 2002).

La presencia de agentes químicos externos, como detergentes o lixiviados, en contacto con la geomembrana puede acelerar el agrietamiento por esfuerzos, y en este caso el proceso se denomina “agrietamiento por esfuerzos medioambientales”.

Las grietas que aparecen como consecuencia del agrietamiento por esfuerzos se desarrollan en tres etapas (Peggs & Carlson, 1989): en primer lugar la grieta se inicia a partir de un defecto de la geomembrana. Si la geomembrana está sometida a tensión la grieta se abre y finalmente se propaga a través de la geomembrana (figura 4.17). En la mayoría de los casos la propagación está acompañada por otros agrietamientos que darán lugar a futuras fisuras.

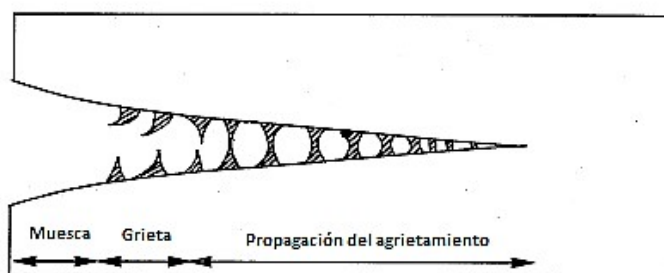


Figura 4.17. Esquema de la formación y propagación de una grieta en la geomembrana de PEAD (modificado de Koerner et al. 1992)

4.2.3.3. Degradación por la radiación UV (fotodegradación)

Las geomembranas expuestas a la intemperie, como es el caso de la geomembrana del embalse de Buen Paso, también experimentan degradación por foto-oxidación debido a la acción de la radiación UV. En el caso del polietileno el rango de longitud de onda que causa la fotodegradación está comprendido entre 330 nm y 360 nm (Hsuan et al. 2008). Para evitar la acción de la radiación UV, las geomembranas expuestas necesitan una adecuada estabilización, que se consigue por la incorporación de negro de carbono, muy efectivo absorbiendo o bloqueando la radiación UV. También pueden utilizarse otros estabilizadores, como las aminas impedidas (HALS).

4.2.3.4. Otros tipos de degradación

Durante la vida útil de la geomembrana de PEAD, pueden tener lugar otros mecanismos de degradación como consecuencia de las condiciones en las que se encuentre, dependiendo de sus aplicaciones. Entre ellas están (Koerner et al. 1990):

- ***Degradación por hinchamiento***

Cuando la geomembrana está en contacto con un líquido puede producirse su aumento de volumen por absorción. Este tipo de degradación es en parte reversible, ya que cuando el material deja de estar en contacto con el líquido, se puede producir la desorción parcial del mismo.

- ***Degradación por extracción***

Cuando la geomembrana está expuesta durante mucho tiempo a agentes químicos o a líquidos, se puede producir la extracción de uno o varios de sus componentes, como por ejemplo, los aditivos. Como consecuencia, se produce un aumento progresivo de la fragilidad de la geomembrana (Doyle & Baker 1989). Este tipo de degradación es importante cuando son extraídos los estabilizantes y antioxidantes, dejando a la geomembrana desprotegida y susceptible de experimentar la degradación oxidativa.

- ***Degradación biológica***

Este tipo de degradación tiene lugar cuando la geomembrana es atacada por microorganismos. Koerner et al. (1990) indicaron que es muy improbable que ocurra debido al elevado peso molecular de las resinas utilizadas en las geomembranas de PEAD. Sin embargo, estudios recientes han mostrado que en determinadas condiciones ciertos microorganismos pueden atacar y degradar al polietileno pre-oxidado, y que el estado de oxidación favorece la degradación biológica (Farcas et al. 2011, Pons 2012).

4.3. BIBLIOGRAFÍA

AENOR (2006). UNE-EN 14576. Geosintéticos, Método de ensayo para la determinación de la Resistencia de barreras geosintéticas poliméricas al agrietamiento por esfuerzos medioambientales.

Arnepalli, D.N. & Rejoice, A.A. (2012). Durability and long-term performance of high density polyethylene geomembranes. *The Masterbuilder*, October, 92-106.

Barroso, S. & Ibáñez, J. (2002). *Introducción al conocimiento de materiales*, Cuadernos de la Universidad Nacional de Educación a Distancia, UNED.

Beltran, M & Marcilla, A. (2012). Tecnología de polímeros. Procesado y propiedades. Universidad de Alicante.

4. Materiales estudiados

- Blanco, M., Aguiar, E., De Cea, J.C., Castillo, F. & Soriano, J. (2008). Estado de las geomembranas sintéticas de polietileno de alta densidad (PEAD) a los siete años de su instalación en balsas. *Ingeniería Civil*, **151**, 1-12.
- Blanco, M. (2015). Las geomembranas sintéticas poliméricas en la impermeabilización de obras hidráulicas. *Conferencia Magistral. Geosintec 2*, Madrid, octubre.
- Blanco, M. (2016). Geomembranas. *Jornada sobre geosintéticos en obras hidráulicas y medio ambiente*. Santa Cruz de La Palma, noviembre.
- Blanco, M.; Aguiar, E.; Zaragoza, G. (2000). Características iniciales de geomembranas sintéticas de diferente naturaleza utilizadas en la impermeabilización de embalses (1). *Ingeniería Civil*, **120**, 77-88.
- Blanco, M., Aguiar, E., Cea, J. C. de, Soriano, J., Castillo, F., García, F. & Crespo, M. A. (2008). Seis años de experiencia en el empleo de geomembranas de etileno-propileno-monómero diénico (EPDM) en la impermeabilización de balsas. *Ingeniería Civil*, **152**, 43-50.
- Blanco, M.; Castillo, F. y Aguiar, E. (2006). Comportamiento de los plastificantes utilizados como aditivos del poli(cloruro de vinilo) plastificado usado como geomembrana en obras hidráulicas. *Revista de Plásticos Modernos*, **92** (603), 246-250.
- Blanco, M., Mateo, B., Redón, M., Torregrosa, J. B., Sánchez, F. J., Aguiar, E., Vara, T., Touze-Foltz, N. & Farcas, F. (2016b) Performance of geomembranes seldom used in hydraulic works, installed in the experimental field of El Saltadero. *Eurogeo6*. 417-426. Ljubljana, september.
- Blanco, M., Noval, A.M., García, C, Aguiar, E., Vara, T., Ferrán, J. J., Ferrer, C. M., Ferrer, A., Pérez, M. & Redón, M. (2013). Descripción del comportamiento de diferentes geomembranas de PVC-P instaladas en balsas hace más de veinte años, *Proc. Congreso Geosintec Iberia 1*, 179-184. Sevilla, noviembre.
- Blanco, M., Solera, R., Giroud, J. P., Pérez Sánchez, M., Redón Santafé, M., Sánchez Romero, F. J., Torregrosa Soler, J. B. y Zapata Raboso, F. A. (2016a) Characteristics of six PVC-P geomembranes installed in reservoirs in Spanish Mediterranean Basin. *Eurogeo6*. 600-608. Ljubljana, september.
- Brydson, J.A. (1975). *Plastics Materials. Sixth Edition. Butterworth-Heinemann*, Oxford.
- Cazzuffi, D. (2014). Long-time behavior of exposed geomembranes used for the upstream face rehabilitation of dams in Northern Italy. *Proceedings of the 10th International Conference on Geosynthetics*, Berlin.
- Chan, M.G. and Allara, D.L. (1974). Infrared reflection study of the mechanism of oxidation at a copper-polyethylene interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, **47** (3), 697-704.

- Chirinos-Padrón, A.J. & Allen, N.S. (1992). Aspects of polymer stabilization. Hamid, A.H., Amin, M.B., Maadhah, A.G. (Eds), *Handbook of Polymer Degradation*. Merceel Dekker, New York, pp-261-303.
- Doyle, R.A. & Baker, K.C. (1989). Weathering tests of geomembranes. Koerner, R.M. (Ed.), *Durability and Aging of Geosynthetics*. Elsevier Applied Science Publishers, Amsterdam, pp.152-158.
- Farcas, F., Bouchez, T., Durrieu, C., Fayolle, B., Lanoë, M., Martins, J., Mazéas, L. Méry, J., Pierson, P., Pons, C., Richaud, E., Saidi, F. & Touze-Foltz, N. (2011). DURAGEOS. Durabilité des géosynthétiques dans les installations de stockage de déchets. *Proc. Rencontres Géosynthétiques*, 295-301.
- Fay, J.J. & King, R.R. (1994). Antioxidants for geosynthetics resins and applications. Hsuan and Koerner (Eds.), *Geosynthetics Resins, Formulations and Manufacturing*, IFAI, 77-96.
- Fisch, M. & Bacaloglu, R. (1999). Mechanism of poly(vinyl chloride) stabilization. *Plastics, Rubber and Composites*, **28**, 119-124.
- García, S. (2006). Migración de Plastificantes de PVC. *Tesis doctoral*. Universidad de Alicante. Departamento de Ingeniería Química. <http://hdl.handle.net/10045/11221>.
- Giroud, J. P. (1984). Aging of PVC geomembranes in uranium mine tailing ponds. *Proc. of International Conference of Geomembranes*. Vol. 2, pp. 311-316, Denver, CO, USA, June.
- Giroud, J. P. & Tisinger, L. G. (1993). The influence of plasticizers on the performance of PVC geomembranes. *Proc. of Geosynthetic Liner Systems: Innovation, Concerns and Design*, IFAI, Roseville, Minn, 169-196.
- Grassie, N. & Scott, G. (1985). *Polymer degradation and stabilisation*, Cambridge University Press, New York, 222 pp.
- Gugumus, F. (1989). *Polymer Degradation Stabilization*, 24, pp.289.
- Haddad, A.N. & Gunning, R.T. (1994). Carbon black and stabilizers for geosynthetics. Hsuan and Koerner (Eds.), *Geosynthetics Resins, Formulations and Manufacturing*, Published by IFAI, 63-76.
- Hamid, S.H., Maadhah, A.G. & Amin, M.B. (1992). Weathering degradation of polyethylene. Hamid, S.H., Maadhah, A.G. & Amin, M.B (Eds.), *Handbook of polymer Degradation*, Merceel Dekker, New York, USA, pp.219.259.
- Hammond, M., Hsuan, G., Mackey, R.E. & Levin, S.B. (1993). The reexamination of a nine-year-old PVC geomembrane used in top cap application. *Proceedings of the 31st Annual SWANA Conference*, San José, California, 365-380.

- Hawkins, W.L. (1972). Environmental deterioration of polymers. Hawkins, W.L. (Ed.), *Polymer Stabilization*. Wiley Interscience, New York.
- Hawkins, W.L. (1984). *Polymer Degradation and Stability*. Springer-Verlag.
- Hsuan, Y.G. & Koerner, R.M. (1995). Long term durability of HDPE geomembrane: Part I – depletion of antioxidant. *GRI Report 16*, 35 p.
- Hsuan, Y.G. & Koerner, R.M. (1998). Antioxidant depletion lifetime in high density polyethylene geomembranes. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, **124**(6), 532.
- Hsuan, Y.G.; Schroeder, H.F.; Rowe, K.; Müller, W.; Greenwood, J.; Cazzuffi, D. & Koerner, R.M. (2008). Long-term performance and life prediction of geosynthetics. *Keynote Paper. 4th European Geosynthetics Conference, EuroGeo4*, Edinburgo, Reino Unido.
- ICOLD (2010) Geomembrane Sealing Systems for Dams. Design principles and review of experience. *Bulletin 135 editado por la International Commission on Large Dams*. París.
- Kay, D., Blond, E. & Mlynarek, J. (2004). Geosynthetics durability: a polymer chemistry issue. *57th Canadian Geotechnical Conference*, October.
- Kelen, T. (1983). *Polymer Degradation*. Van Nostrand Reinhold, New York, 211 p.
- Kirk, R.E. & Othmer, D.F. (1982). *Encyclopedia of Chemical Technology*, **18**, 3 ed., Ed. John Wiley & Sons, Nueva York, Estados Unidos.
- Koerner, R.M. (1994). *Designing with geosynthetics*. Third Edition. Prentice Hall, New Jersey, Estados Unidos.
- Koerner, R.M., Halse, Y.H. & Lord Jr., A.E. (1990). Long-term durability and aging of geomembrane. Bonaparte, R. (Ed.), *Waste Containment System: Construction, Regulation, and Performance*. ASCE Geotechnical Special Publication, No 26, New York, pp. 106-134.
- Koerner, R.M, Hsuan, Y.G. & Lord, A.E. Jr. (1992). Stress cracking behavior of HDPE geomembranes and its prevention. *Geosynthetic Research Institute*, Drexel University, Report CR 815692.
- Krauskopf, L.G. (1993). Plasticizer structure/performance relationships. *Journal of Vinyl Technology*, **15**, issue 3, 140–147, September.
- Lustiger, A. (1983). The molecular mechanism of slow crack growth in polyethylene. *Proceedings of the 8th plastic fuel gas pipe symposium*, American Gas Association, Columbus, OH, pp-54.46.

- Lustiger, A. & Rosenberg, J. (1988). Predicting the service life of polyethylene in engineering applications. Koerner, R.M. (Ed.). *Durability and Aging of Geosynthetics*. Elsevier Applied Science, 195-211.
- Luston, J. (1986). Physical loss of stabilizers from polymers. Scott, G. (Ed.), *Development in Polymer Stabilization-2*. Applied Science Publishers, London, pp.185-240.
- Messadi, D., Vergnaud, J. M. & Hivert, M. (1981). A new approach to the study of plasticizer migration from PVC into methanol. *Journal of Applied Polymer Science*, **26**(2), 667-677.
- Miller, L.V.; Mackey, R.E. & Koerner, R.M. (1991). Evaluation of a 30-mil PVC liner and leachate collection system in a 10 year old municipal solid waste landfill. *Proc. Of the 29th Annual SWANA Conf.* Cincinnati, OH, USA, 15-311.
- Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino (2010). Manual para el diseño, construcción, explotación y mantenimiento de balsas. *Comité Nacional Español de Grandes Presas*.
- Morrison, W.R. & Comer, A. (1995). Use of geomembranes in Bureau of Reclamation canals, reservoirs, and dam rehabilitation. *Materials Engineering and Research Laboratory Group, Civil Engineering Services, Technical Service Center, U.S. Bureau of Reclamation*. Denver, Colo. 190 p.
- Nass, L. I. & Heiberger, C. A. (1986). *Encyclopedia of PVC: Vol. 1. Resin Manufacture and Properties*, Marcel Dekker, pp. 702.
- Navarro, R. & Reinecke, H. (2012). Plastificantes de todo tipo. *Revista de plásticos modernos*, **13**, N° 664, 14-19.
- Noval, A.M. (2015). Estudio comparativo de geomembranas sintéticas a base de PVC-P, PEAD y EPDM en la impermeabilización de embalses. *Tesis doctoral*. Universidad Carlos III, Madrid.
- Osawa, Z. & Ishizuka, T. (1973). Catalytic action of metal salts in autoxidation of polymerization. X. The effect of various metal stearates on the thermal oxidation of 2,6,10,14-Tetramethylpentadecane. *J. of Applied Polymer Sci.* **17**, 2897-2907.
- Papakonstantinou, V. & Papaspyrides, C. D. (1994). Plasticizer migration from plasticized into unplasticized poly (vinyl chloride). *Journal of Vinyl Technology*, **16**(4), 192-196.
- Peggs, I.D. & Carlson, D.S. (1989). Stress cracking of polyethylene geomembrane: field experience. Koerner, R.M. (Ed.), *Durability and Aging of Geosynthetics*, Elsevier Applied Science Publisher Ltd., Amsterdam, pp.195-211.

- Ponce, K.E. (2012). Análisis de screening de ftalatos y sus productos de degradación en aguas. *Trabajo fin de Master*. Universidad de Valencia.
- Pons, C. (2012). Durabilité des géomembranes en polyéthylène haute densité utilisées dans les installations de stockage de déchets non dangereux. *Thèse doctorale*, Université Paris-Est.
- Rodriguez, F. (1996). *Principles of Polymer Systems*, 4th Edition. Taylor and Francis, pp.732.
- Rowe, R.K. & Sangam, H.P. (2002). Durability of HDPE geomembranes. *Geotextiles and Geomembranes*, **20**, 77-95.
- Ryan, T.G. & Calvert, P.D. (1982). Diffusion and annealing in crystallizing polymers. *Polymer*, **23**(6), 877-883.
- Sánchez, N. & Chirinos, J.J. (2014). Estabilizantes térmicos alternativos para el PVC. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, **15**(4), 178-197.
- Sears, J. K. & Darby, J. R. (1982). *The Technology of Plasticizers*. John Wiley & Sons, Nueva York, pp. 1116.
- Stark, T., Choi, H. & Diebel, P. (2004). Plasticizer molecular weight and plasticizer retention in PVC geomembranes. *57th Canadian Geotechnical Conference*. Session 5D, 1-7. Quebec, Canadá.
- Stark, T., Choi, H. & Diebel, P. (2005). Influence of plasticizer molecular weight on plasticizer retention in PVC geomembranes. *Geosynthetics International*, **12**, No. 2, 99-110.
- Stepak, J. & Daoust, H. (1983). Additives for Plastics. *New York: Springer Verlag*, pp.243.
- Vandersype, D. (2005). Experiencia con láminas de PVC-P en cubiertas en sistemas semi-independiente. Datos de auditorías. *Primer Congreso Nacional de impermeabilización*, Madrid.
- Wilson, A. S. (1995). Plasticizers: principles and practice. *The Institute of Materials*.
- Wypich, G. (2012). Handbook of Plasticizers. *Second Edition ChemTech Publishing*, Ontario, Canadá.
- Zingg, J. (1998). Degradation and effects of stabilizers on thermal stability, *Ciba Specialties Chemicals, Basel*, Applications Support Presentation, Berlin.
- Zweifel, H. (1998). *Stabilization of polymeric materials*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, pp.219.

5. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

5. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

El estudio del estado de las geomembranas en el tiempo requiere la realización de una serie de ensayos periódicos de caracterización desde el punto de vista físico, mecánico, químico y microscópico, con el fin de determinar si continúan cumpliendo los requisitos necesarios para el desarrollo de su función de impermeabilización.

A partir de los resultados obtenidos en el control periódico de las geomembranas, se puede estudiar su comportamiento y los factores que influyen en su durabilidad. También pueden determinarse las características más representativas en cada caso y hacer una estimación de su vida útil.

En el caso de la balsa de Buen Paso, el programa de ensayos se ha encaminado al estudio de:

- La evolución del estado de la geomembrana de reimpermeabilización de PEAD.
- La evolución de la geomembrana de PVC-P, utilizada en la primera impermeabilización y que se ha mantenido bajo la geomembrana de PEAD.
- La interacción entre las dos geomembranas.

Parte de los ensayos realizados son comunes a ambas geomembranas, pero otros son específicos, ya que dependen de la naturaleza del polímero. Los ensayos realizados han sido:

- **Ensayos generales de caracterización, comunes a las dos geomembranas:**

- Espesor
- Resistencia a la tracción y alargamiento
- Resistencia al impacto dinámico (resistencia a la percusión)
- Resistencia al impacto estático
- Resistencia de la soldadura
- Doblado a bajas temperaturas
- Estudio mediante microscopía

- **Ensayos específicos de la geomembrana de PVC-P:**

- Determinación del contenido en plastificantes
- Identificación de los plastificantes

- **Ensayos específicos de la geomembrana de PEAD:**

- Dureza Shore
- Resistencia al desgarro

- Resistencia al agrietamiento por esfuerzos medioambientales
 - Tiempo de inducción a la oxidación
 - Contenido y dispersión de negro de carbono
 - Densidad
 - Grado de cristalinidad
 - Análisis de aditivos extraíbles mediante espectrofotometría ultravioleta-visible y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier
 - Grado de oxidación superficial mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier en modo de reflectancia total atenuada (FTIR-ATR)
- **Estudio de la interacción entre las dos geomembranas**
 - Migración de plastificantes de la geomembrana de PVC-P a la geomembrana de PEAD.

5.1. ENSAYOS GENERALES DE CARACTERIZACIÓN

5.1.1. Espesor

El espesor de las geomembranas se determinó de acuerdo a la norma UNE-EN 1849-2 (AENOR, 2010), con un micrómetro óptico de la marca Mitutoyo Elecont modelo EA-3 (figura 5.1). La medida del espesor se llevó a cabo en probetas de 100 x 100 mm, realizándose 10 medidas que fueron tomadas en distintos puntos distribuidos uniformemente en las probetas y separados del borde al menos 5 mm, considerándose como resultado final la media de las 10 medidas realizadas.



Figura 5.1. Equipo para determinar el espesor

5.1.2. Resistencia a la tracción y alargamiento

Este ensayo es probablemente el más utilizado para caracterizar las geomembranas desde el punto de vista mecánico. La resistencia a la tracción y el alargamiento se han determinado de acuerdo a la norma UNE-EN ISO 527-3 (AENOR, 1996).

El método se basa en someter a una probeta de la geomembrana a alargamiento a lo largo de su eje principal, a velocidad constante, hasta rotura o hasta que el esfuerzo (carga) o la deformación (alargamiento) hayan alcanzado un valor determinado previamente. En el ensayo se miden la carga soportada por la probeta y el alargamiento de ésta.

Como consecuencia del ensayo se obtiene la curva esfuerzo/deformación característica de cada tipo de material (figura 5.2).

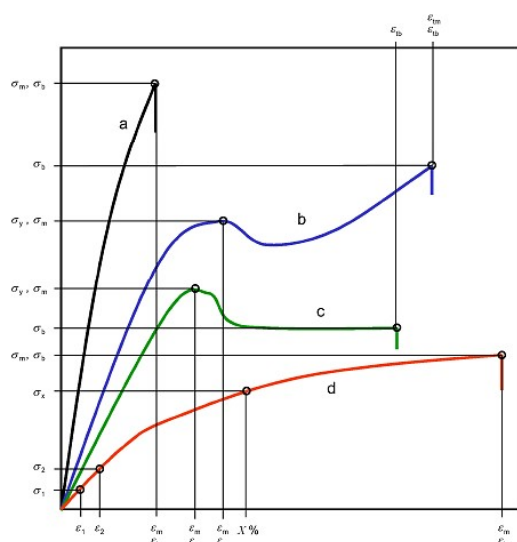


Figura 5.2. Curvas típicas de esfuerzo/deformación. La curva a representa un material frágil, rompe a bajas deformaciones sin presentar punto de fluencia, las curvas b y c representan a materiales dúctiles con punto de fluencia y la curva d representa a un material blando del tipo caucho, que rompe a deformaciones muy elevadas

La curva correspondiente al PEAD es similar a la b de la figura 5.2, por lo tanto muestra un punto de fluencia, es decir, un punto donde se produce un aumento de la deformación sin aumento del esfuerzo. En este material se determinó también el esfuerzo y el alargamiento en este punto.

Para la realización de los ensayos se utilizaron dos dinamómetros universales de la marca INSTRON, modelos 1195 de 10.000 Kg y modelo 1145 de 5000Kg (figura 5.3).



Figura 5.3. Dinamómetros universales INSTRON modelo 1195 (izquierda) y modelo 1145 (derecha)

Se han utilizado probetas distintas dependiendo del material. En el caso del PEAD, material homogéneo, las probetas utilizadas son tipo halterio, con las características que se presentan en la tabla 5.1.

Tabla 5.1. Características de las probetas tipo halterio

Parámetro	Valor
Longitud total	≥ 115 mm
Longitud de la parte estrecha	33 mm \pm 2 mm
Anchura en los extremos	25 mm \pm 1 mm
Anchura de la parte estrecha	6 mm \pm 0,4 mm
Radio menor	14 mm \pm 1 mm
Radio mayor	25 mm \pm 2 mm

En el caso del PVC-P, al ser un material reforzado con un tejido de hilos sintéticos, el ensayo se realizó en probetas de tipo rectangular de 150 mm x 50 mm.

El desplazamiento del carro del dinamómetro fue, en ambos casos, de 100 mm/min. Se ensayaron cinco probetas en sentido longitudinal y cinco probetas en sentido transversal, considerándose como valor final la media aritmética de los resultados obtenidos en cada sentido.

- ***Cálculo de la resistencia a la tracción***

La resistencia a la tracción de los materiales homogéneos, y por tanto del PEAD se calcula mediante la ecuación 5.1. En general, si el material está en buen estado suele coincidir con el esfuerzo en el punto de rotura:

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (5.1)$$

Siendo:

- σ el esfuerzo en tracción en la carga máxima (MPa)
- F es la fuerza (carga) medida en la rotura (N)
- A es el área de la sección transversal inicial de la probeta (mm^2)

En el caso del PVC-P, por tratarse de un material reforzado con un tejido de hilos sintéticos, el punto de carga máxima no coincide con el de rotura de la resina sino con el de la rotura del textil de refuerzo. En este material, la tensión pasa por un máximo y descende lentamente hasta la rotura de la probeta. Por tanto, se determinó la resistencia a la tracción en el punto de carga máxima, mediante la ecuación 5.2, teniendo en cuenta que las unidades de las características son diferentes al caso del PEAD:

$$\sigma = \frac{F}{s} \quad (5.2)$$

Siendo:

- σ el esfuerzo en tracción para la carga máxima por el ancho de la probeta (50 mm) (N/50 mm)
- F es la fuerza (carga) máxima (N)
- s es el ancho de la probeta (mm)

- ***Cálculo del alargamiento en la rotura***

El alargamiento en ambos casos se determinó mediante la ecuación 5.3:

$$\varepsilon (\%) = 100x \frac{\Delta L_0}{L_0} \quad (5.3)$$

Siendo:

- ε el valor de la deformación o alargamiento en tracción (%)
- L_0 es la longitud de referencia de la probeta (mm)
- ΔL_0 es el incremento de la longitud de la probeta (mm)

- ***Cálculo de la resistencia y el alargamiento en el punto de fluencia en la geomembrana de PEAD***

En el caso del PEAD también se determinó la resistencia y el alargamiento en el punto de fluencia. El cálculo de la resistencia se determinó mediante la ecuación 5.4:

$$\sigma_y = \frac{F}{A} \quad (5.4)$$

σ_y el valor del esfuerzo en el punto de fluencia (MPa)

F es la fuerza (carga) medida en el punto de fluencia (N)

A es el área de la sección transversal inicial de la probeta (mm^2)

El cálculo del alargamiento en el punto de fluencia se llevó a cabo mediante la ecuación 5.3 pero utilizando el incremento de la longitud de la probeta con respecto al valor obtenido en el punto de fluencia.

5.1.3. Resistencia al impacto dinámico (resistencia a la percusión)

Este ensayo se realiza debido a que los impactos son hechos habituales en la vida de servicio de las geomembranas. Durante la puesta en obra pueden producirse golpes o caídas de objetos así como durante su explotación debido al vandalismo.

El ensayo consistió en lanzar un percutor de acero de 500 g, con extremo en forma de semiesfera de 12,7 mm de diámetro, desde una altura determinada, sobre las probetas, de 100 mm x 100 mm, situadas sobre una plancha de aluminio plana de 3 mm de espesor, que a su vez se colocó sobre el soporte del aparato de ensayo (Figura 5.4). Este soporte consistía en una plancha de acero de 10 mm de espesor como mínimo unida a una gran masa formando un conjunto rígido. El percutor se lanzó por un tubo guía graduado en centímetros colocado verticalmente sobre el centro de la plancha de acero, desde una altura de 500 mm, altura requerida según el Manual de Balsas (Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino, 2010).

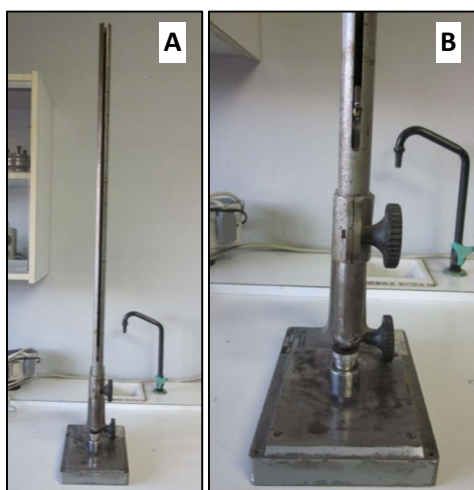


Figura 5.4. A: equipo para la determinación del impacto dinámico. B: detalle de la zona de impacto

Se realizaron cinco impactos en diferentes puntos de cada probeta, considerándose que el ensayo fue superado cuando no se produjo ninguna perforación, hecho que se comprobó mediante una prueba de estanqueidad realizada posteriormente. Esta prueba consistió en colocar la probeta por la cara sometida al impacto bajo una columna de agua destilada teñida, de 1000 mm, durante 24 horas a 23°C y comprobar que un papel de filtro blanco y seco colocado bajo la cara inferior de la probeta no presentaba ninguna coloración.

5.1.4. Resistencia al impacto estático

Este ensayo se llevó a cabo porque las geomembranas pueden experimentar punzonamientos debidos a rocas, raíces, ramas u otros objetos que se encuentren en el soporte, cuando se someten a una carga, como es el caso de la producida por la presión del agua en una balsa.

Se determinó de acuerdo a la norma UNE 104317 (AENOR, 2011b), que define un método que fue desarrollado por el CEDEX, para determinar el recorrido del punzón antes de producirse la perforación en geomembranas sintéticas impermeabilizantes instaladas en balsas. Asimismo permite determinar la carga de perforación y la resistencia al punzonamiento (Blanco et al., 1996).

Para la realización del ensayo se utilizaron 10 probetas extraídas de la geomembrana sintética y cortadas en forma de discos circulares de 50 mm de diámetro, ensayándose 5 probetas por cada cara.

Se empleó un dinamómetro de la marca INSTRON, modelo 1195 (figura 5.3), manteniendo una velocidad de compresión constante de 5 mm/min. Las mordazas utilizadas contaban con un dispositivo de membrana con vástago perforante con radio de 1 mm, compuesto por dos coronas circulares, con un cilindro vaciado interiormente de 30 mm de diámetro, para sujetar entre ellas la probeta. También estaban provistas de un dispositivo de alineación del vástago para que la perforación tuviera lugar en el centro de la superficie libre de la probeta (figura 5.5).



Figura 5.5. Mordazas utilizadas para la determinación de la resistencia al impacto estático

La probeta se colocó bien ajustada entre las coronas circulares. Se aproximó el vástago lentamente hasta introducirlo en la guía de la mordaza inferior y se puso en marcha el dinamómetro a la velocidad del ensayo, anotándose el valor de la carga máxima necesaria para la perforación, así como el recorrido efectuado por el punzón desde el contacto con la probeta hasta el momento de la perforación.

La carga de perforación se expresa en N, la resistencia a la perforación en N/mm de espesor de la geomembrana y el recorrido del punzón en mm.

5.1.5. Resistencia de la soldadura

El ensayo se realiza para determinar la resistencia de las uniones entre láminas utilizadas en impermeabilización. Normalmente las geomembranas se presentan en rollos de una determinada anchura y longitud por lo que es necesario realizar la unión entre las láminas para cubrir toda la superficie de la obra. Esta unión puede realizarse de forma mecánica o química, en fábrica o en la obra, y puede resultar menos resistente que la propia geomembrana.

La resistencia puede determinarse mediante dos tipos de ensayo: por tracción, (ensayo cualitativo), y por pelado (ensayo cuantitativo).

El ensayo de la resistencia de la soldadura por tracción permite una evaluación cualitativa del estado de unión entre paños. Para su determinación se utilizaron al menos seis probetas de 300 mm x 50 mm, en el centro de las cuales estaba situada la soldadura, en dirección perpendicular al lado largo de las probetas (figura 5.6). Se utilizó un dinamómetro marca INSTRON modelo 1195 (figura 5.3), a una velocidad de 100 mm/min, colocándose las probetas de forma que quedara una longitud libre de 50 mm a ambos lados de la unión. Se registró la carga máxima obtenida en la rotura, siendo el resultado el valor medio de las seis probetas, expresado en N/50 mm.

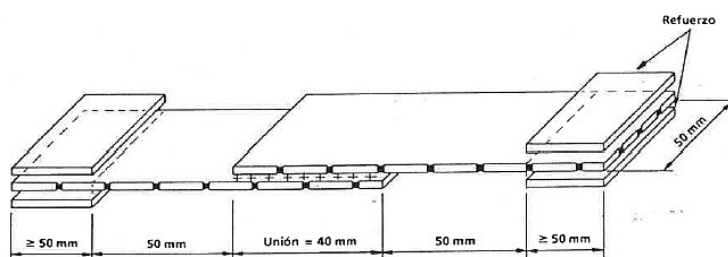


Figura 5.6. Esquema de la probeta utilizada para determinar la resistencia de la soldadura por tracción

Al realizar el ensayo de tracción, en el caso de que se produjera rotura de la probeta, se indicó el lugar donde tuvo lugar, es decir, dentro o fuera de la zona de unión, ya que para que el resultado se considere adecuado, la rotura debe producirse en el borde o en las proximidades de la unión, pero siempre fuera de ella.

La prueba de la resistencia de la soldadura por pelado tiene carácter cuantitativo y permite estudiar la evolución del estado de las uniones entre paños así como la comparación entre los resultados de distintas geomembranas. Se realizó de acuerdo a la norma UNE 104304 (AENOR, 2015). Para su determinación se emplearon al menos 3 probetas rectangulares tomadas de la zona de unión entre láminas, con una anchura de 50 mm y una longitud de solapado de ≥ 25 mm, longitud tal que aseguró un correcto agarre de las mordazas (figura 5.7).

Se utilizó el dinamómetro mencionado en el párrafo anterior, a una velocidad de 100 mm/min. Se registró la carga máxima obtenida para cada probeta siendo el resultado la media aritmética de los resultados, expresado en N/50 mm.

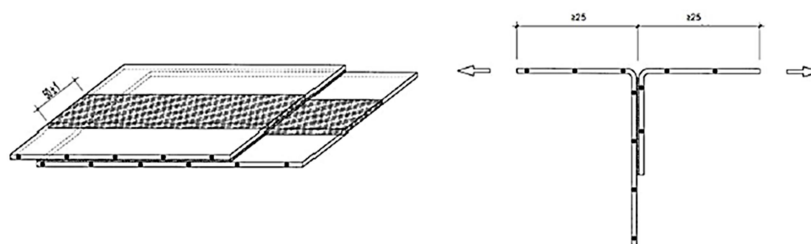


Figura 5.7. Esquema de la probeta utilizada para determinar la resistencia de la soldadura por pelado

5.1.6. Doblado a bajas temperaturas

Este ensayo tiene como objeto determinar el comportamiento de las láminas sintéticas impermeabilizantes al agrietamiento por doblado a bajas temperaturas.

La temperatura de doblado depende de la propia constitución del material que forma la geomembrana. El ensayo no se realiza por el hecho de que la geomembrana tenga que soportar la temperatura del ensayo, sino para determinar su calidad. Cuando tiene lugar el fallo se puede considerar que el material ha comenzado su proceso de degradación.

Se llevó a cabo en probetas de 200 mm x 200 mm, que se colocaron en una cámara frigorífica de la marca Haeraeus Vötsch modelo HC 7020 durante 5 horas a una temperatura de -20°C en el caso del PVC-P y -75°C en el caso del PEAD.

Al cabo de las 5 horas las probetas se flexionaron sobre si mismas un ángulo de 180°C , observándose mediante inspección visual si habían aparecido grietas u otras imperfecciones superficiales en el lugar de la flexión.

5.1.7. Microscopía

La microscopía se ha empleado para estudiar la textura y morfología de las geomembranas, así como para la búsqueda de alteraciones en la superficie de las láminas, no observables a simple vista. De las microfotografías obtenidas a diferentes aumentos, es posible observar

la porosidad de la geomembrana así como la presencia de fisuras o microfisuras o incluso las marcas de otros materiales que hayan estado en contacto con las láminas como pueden ser las marcas debidas al contacto con el soporte.

Se han empleado las técnicas de microscopía óptica de reflexión y microscopía electrónica de barrido.

5.1.7.1. Microscopía óptica de reflexión

El estudio se llevó a cabo con un microscopio Leica, modelo DMRX (figura 5.8 A) equipado con un sistema automático de fotografía.

Se tomaron microfotografías de las geomembranas a distintos aumentos para estudiar la textura y morfología de las muestras.

5.1.7.2. Microscopía electrónica de barrido

El análisis se realizó con un microscopio electrónico de barrido ZEISS, modelo DSM 942, equipado con un espectrómetro de dispersión de rayos X LINK, modelo Pentafelt (Figura 5.8 B), Se tomaron microfotografías a distintos aumentos.

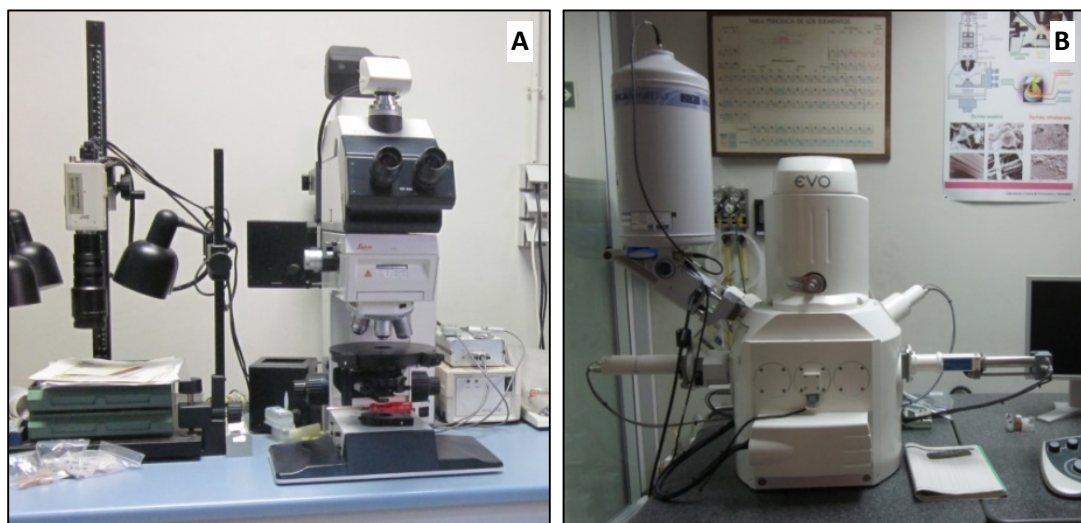


Figura 5.8. A: microscopio óptico de reflexión. B: Microscopio electrónico de barrido

Las muestras, al no ser conductoras, fueron metalizadas con un recubrimiento de 100-200 micras de oro-paladio mediante la técnica de pulverización catódica o “sputtering”. Este proceso se realizó de forma automática mediante una metalizadora Emitech modelo K550.

5.2. ENSAYOS ESPECÍFICOS DE LA GEOMEMBRANA DE PVC-P

5.2.1. Contenido en plastificantes

Se determinó de acuerdo a la norma UNE 104306 (AENOR 2000). Para ello se pesaron $1\text{g} \pm 0,2\text{ mg}$ de geomembrana en pequeños trozos de $1\text{mm} \times 1\text{ mm}$ y se situaron en un cartucho de extracción de celulosa que se colocó en un equipo Soxhlet de extracción automática de la marca Soxtec modelo Avanti 2050 (Foss Tecator), con capacidad para la realización de seis extracciones simultáneas (figura 5.9).

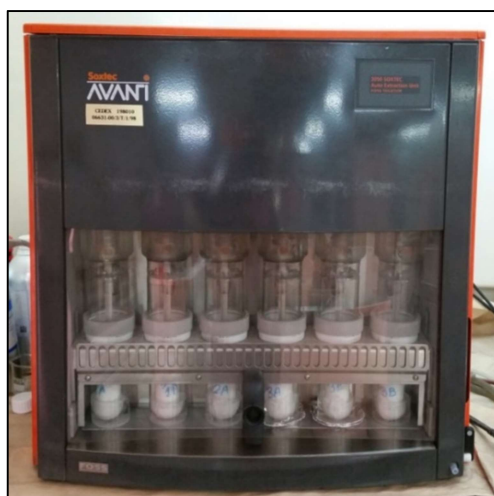


Figura 5.9. Equipo Soxtec utilizado para la realización de extracciones

Los vasos del equipo se tararon y se colocaron en el extractor. Tras el bloqueo del sistema se introdujeron 70 ml de éter etílico anhidro en cada posición de extracción y se puso en marcha el proceso de extracción a 110°C durante 2 horas. Posteriormente se evaporó el éter remanente y los vasos del equipo fueron extraídos y depositados en un desecador durante 24 horas. Una vez finalizada esta operación, se pesaron los vasos determinándose el contenido de plastificantes mediante la ecuación 5.5:

$$\text{Contenido en plastificantes, \%} = \frac{\text{Peso de plastificantes extraídos} \times 100}{\text{Peso de la muestra de PVC-P}} \quad (5.5)$$

5.2.1.1. Cálculo de la pérdida de plastificante

A partir del contenido de plastificante determinado a lo largo del tiempo, se calculó la pérdida de plastificante utilizando la ecuación desarrollada por J.P Giroud (1995), en la que se asume que la única pérdida que se produce en la geomembrana es debida a la migración de los plastificantes, manteniéndose constantes el resto de sus constituyentes. La ecuación 5.6 corresponde a la ecuación de Giroud, expresada en porcentaje:

$$P_L = \frac{10.000 (C_{P_0} - C_P)}{C_{P_0}(100 - C_P)} \quad (5.6)$$

Siendo:

P_L la pérdida de plastificantes en %

C_{P_0} el contenido inicial de plastificantes, en %

C_P el contenido de plastificantes, en %

5.2.2. Identificación de los plastificantes

Para la identificación de los plastificantes se utilizaron las técnicas de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y de cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS).

5.2.2.1. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier se detectaron los grupos funcionales presentes en los plastificantes extraídos. Para ello se realizó el análisis de las bandas de absorción obtenidas, relacionándose con determinadas unidades estructurales de la molécula (Ortega & Blanco, 1982).

El equipo utilizado fue un espectrómetro Nicolet modelo 310 FT-IR, realizando un estudio de las bandas de absorción obtenidas entre el intervalo de frecuencias de 4000 cm^{-1} y 400 cm^{-1} .

5.2.2.2. Cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS)

La cromatografía de gases-espectrometría de masas es una técnica que combina la capacidad de separación que presenta la cromatografía de gases con la sensibilidad y capacidad selectiva del detector de masas. Esta combinación permite analizar y cuantificar compuestos trazas en mezclas complejas con un alto grado de efectividad.

Mediante la cromatografía de gases se realizó la separación de los distintos componentes de las muestras extraídas, determinándose de esta forma el número de plastificantes presentes, así como su porcentaje. La espectrometría de masas sirvió para identificar los plastificantes separados por cromatografía.

Se utilizó un cromatógrafo GC Agilent 6890N con una columna capilar de fenilmetilpolisiloxano DB5-MS (30m x 0,25 mm x 0,25 μm) acoplado a un detector de masas cuadrípulo Agilent 5793 MSD en modo de impacto electrónico.

5.3. ENSAYOS ESPECÍFICOS DE LA GEOMEMBRANA DE PEAD

5.3.1. Dureza Shore

Para la determinación de la dureza se utilizó el método de penetración mediante un durómetro, de acuerdo a la norma UNE-EN ISO 868 (AENOR, 2003).

Esta prueba se llevó a cabo en la geomembrana de PEAD y se utilizó un durómetro tipo D (para materiales más duros), de la marca Zwick (figura 5.10). Se utilizaron probetas de 50 mm x 50 mm. Se realizaron cinco medidas en distintas posiciones de la probeta, a una distancia mínima de 6 mm entre sí y de 12 mm de los bordes, tomándose el valor del indicador del durómetro a los 15 segundos de aplicar el penetrador sobre la probeta.

El resultado de la dureza se determinó como valor medio de las cinco determinaciones.



Figura 5.10. Durómetro tipo D

5.3.2. Resistencia al desgarro

Este ensayo se efectuó en la geomembrana de PEAD, de acuerdo a la norma EN ISO 34-1 (AENOR, 2011a).

La citada prueba es una combinación de la determinación del desgarro inicial y de su propagación. Se utilizan probetas de forma angular (figura 5.11). En el punto del ángulo de la probeta se aplica la fuerza que inicialmente produce el desgarro y posteriormente su propagación. Sin embargo, solo es posible medir la fuerza media requerida para romper la probeta, por lo que no se puede diferenciar la fuerza que produce la iniciación del desgarro y la propagación del mismo.

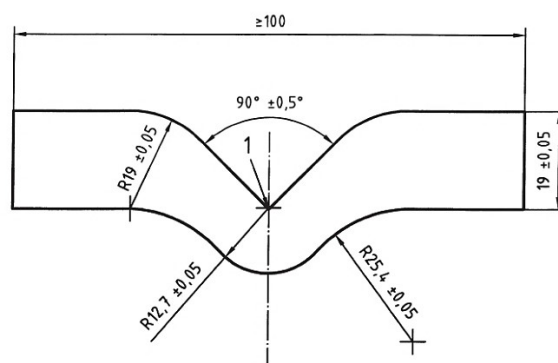


Figura 5.11. Esquema de la probeta para la determinación de la resistencia al desgarro. 1: punto donde es aplicada la fuerza

El ensayo se realizó con el equipo INSTRON modelo 1195 (figura 5.3), utilizando una velocidad de separación de las mordazas de 50 mm/min. Se utilizaron cinco probetas en sentido longitudinal y otras cinco en sentido transversal y se registró la fuerza máxima obtenida al romper las probetas.

La resistencia al desgarro se calculó mediante la ecuación 5.7:

$$\sigma_d = \frac{F}{e} \quad (5.7)$$

Siendo:

σ_d la resistencia al desgarro de la probeta (N/mm)

F la fuerza (carga) medida en la rotura (N)

e el espesor de la probeta (mm)

El resultado se determinó como la media de los valores obtenidos en las cinco probetas en cada dirección ensayada.

5.3.3. Resistencia al agrietamiento por esfuerzos medioambientales

La determinación se realizó de acuerdo a la norma UNE-EN 14576 (AENOR, 2016). Este método es aplicable a materiales que tengan una estructura parcialmente cristalina, como es el caso del PEAD.

El método consiste en determinar el tiempo requerido para que se produzca el deterioro de una probeta de la geomembrana cortada con forma de mancuerna y con una incisión o muesca, cuando se somete a una carga de tracción constante en presencia de un agente de superficie activo a una temperatura elevada. Este ensayo es conocido como de “punto único”.

Se utilizaron cinco probetas con una muesca o incisión del 20% de su espesor nominal. Las probetas se sumergieron en el reactivo, que consistía en una solución al 10% de un agente tensoactivo (nonilfenoxi polietileno-oxietanol, Igepal CO-630) a 50°C y se sometieron a una carga constante de tracción correspondiente al 30% del esfuerzo de fluencia del material a temperatura ambiente.

Se registró el tiempo transcurrido, en horas, hasta rotura de la probeta o hasta obtener un valor superior a 336 h, como se indica en la norma UNE-EN 13361 (AENOR 2013a), dándose como resultado final el valor medio de las cinco probetas ensayadas.

Se empleó un equipo similar al de la figura 5.12.



Figura 5.12. Equipo para la determinación de la resistencia al agrietamiento por esfuerzos medioambientales

5.3.4. Tiempo de inducción a la oxidación (TIO)

Esta prueba determina el tiempo durante el que el material, con el conjunto de aditivos constituido por antioxidantes, estabilizantes y otros productos presentes en la muestra, inhibe la oxidación cuando la probeta es mantenida isotérmicamente, a una temperatura especificada, en una corriente de oxígeno.

El ensayo se determinó de acuerdo a la norma UNE-EN 728 (AENOR, 1997), mediante calorimetría diferencia de barrido (DSC), con un equipo NETZSCH DSC214. Para ello se utilizaron probetas con una masa comprendida entre 5,0 y 6,0 mg, que se colocaron en la cápsula de aluminio del equipo y se calentaron entre 40°C y 200°C, bajo atmósfera de nitrógeno con flujo de 50 ml/min. Después de mantener la muestra 3 minutos a esta temperatura con nitrógeno, para estabilizar la muestra, se cambió este gas por oxígeno con un flujo de 50 ml/min, hasta que se produjo la oxidación de la muestra.

Se registró el termograma correspondiente a la medida de la diferencia del flujo de calor ΔQ con respecto a la muestra de referencia en función del tiempo, anotándose el tiempo t_0 para el que la temperatura alcanzó los 200°C por primera vez, y el tiempo t_1 en el que comenzó el paso del oxígeno. El termograma se registró hasta la aparición de la exoterma de oxidación más allá de su valor máximo.

El tiempo de inducción a la oxidación, t , se calculó como el tiempo que transcurrió desde la alimentación de oxígeno, t_1 , hasta el tiempo t_2 , correspondiente a la intersección de la prolongación de la línea base y de la prolongación de la tangente, trazada sobre la exoterma en el punto donde la curva presenta una pendiente máxima, indicado como B en la figura 5.13, que corresponde a un termograma típico que registra el flujo de calor (ΔQ) en el tiempo (F).

Se emplearon dos probetas, considerándose como resultado la media de los valores del TIO determinado en ambas muestras.

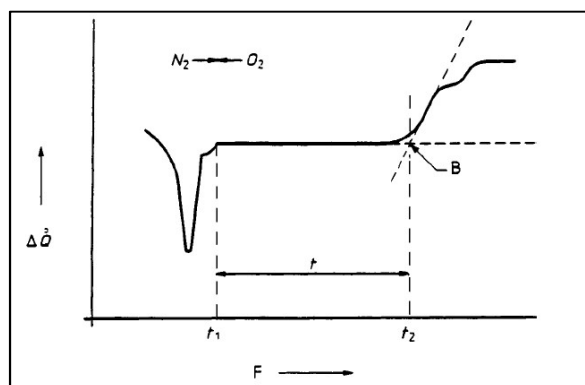


Figura 5.13. Termograma típico de un polietileno, para determinar el TIO; t_1 es el tiempo en el que comienza el paso de oxígeno, t_2 corresponde a la intersección de la prolongación de la línea base y de la prolongación de la tangente, trazada sobre la exoterma en el punto donde la curva presenta una pendiente máxima (B).

5.3.5. Negro de carbono

5.3.5.1. Contenido

El negro de carbono se determinó inicialmente en la geomembrana de PEAD de acuerdo a la norma UNE 53375 (AENOR 1983). Para su determinación se pesó 1,0 g del material en pequeños fragmentos y se colocó en una navecilla a la entrada de un tubo de combustión de un horno eléctrico a una temperatura de $550 \pm 50^\circ\text{C}$. Tras acoplar al horno los tubos de entrada y salida de nitrógeno, se hizo circular este gas, previo borboteo en una salida de pirogalol, a una velocidad de 2,5 m/min durante 5 minutos. A continuación se realizó una pirólisis durante 45 minutos. Se dejó enfriar manteniendo la corriente de nitrógeno durante 10 minutos y más tarde en un desecador, y se pesó de nuevo. Posteriormente se calcinó en

un horno de mufla a $900\pm 50^{\circ}\text{C}$ hasta que desapareció todo el negro de carbono y se volvió a pesar. El contenido de negro de carbono se determinó por diferencia de pesada antes y después de la calcinación y pirolisis.

A los 264 meses se volvió a determinar el negro de carbono, de acuerdo a la norma ASTM D 4218 (ASTM 2015). En una cápsula de aluminio de peso W_1 , se añadió alrededor de 1 g de muestra y se volvió a anotar el peso (W_2). La cápsula con la muestra se colocó en un horno mufla a una temperatura entre 600°C y 610°C durante 3 minutos. Pasado este tiempo, la cápsula se sacó de la mufla, se dejó enfriar en un desecador durante al menos 2 minutos, y se volvió a pesar (W_3). El peso resultante correspondía al negro de carbono y las cenizas minerales. Para eliminar las cenizas, la cápsula se volvió a introducir en el horno mufla durante un periodo de 10 minutos, se pasó a un desecador, se dejó enfriar unos 2 minutos y se volvió a pesar (W_4). El contenido de negro de carbono se determinó mediante la ecuación 5.8:

$$\text{Negro de carbono, \%} = \frac{W_3 - W_4}{W_2 - W_1} \times 100 \quad (5.8)$$

Siendo:

W_1 Peso de la cápsula, g

W_2 Peso de la cápsula más la muestra, g

W_3 Peso de la cápsula más el negro de carbono y las cenizas, g

W_4 Peso de la cápsula más las cenizas, g

5.3.5.2. Dispersión

Las propiedades antienviejecimiento del PEAD mejoran con la incorporación de negro de carbono en una proporción del 2-3%, pero para que sea efectivo, es necesario que tenga una buena dispersión en la geomembrana.

Para determinar la dispersión del negro de carbono se siguió el procedimiento incluido en la norma UNE 53131 (AENOR, 1990). Aunque esta norma no está vigente actualmente, se ha seguido utilizando el mismo método para unificar los resultados obtenidos a lo largo del tiempo.

Se colocaron sobre una placa caliente, a una temperatura comprendida entre 170 y 210°C , dos portaobjetos de microscopio. Se eligieron seis pequeñas muestras de la geomembrana, cortándose de cada una de ellas una probeta de aproximadamente 0,2 mg. Las seis probetas se colocaron encima de uno de los portaobjetos calientes de forma que cada una de ellas estuviera equidistante de sus vecinas y de los extremos adyacentes. A continuación se colocó el segundo portaobjetos sobre el primero y se comprimieron las probetas durante uno a dos minutos a una presión suficiente para que cada probeta tuviera un espesor comprendido entre 20 y $30\ \mu\text{m}$ (figura 5.14).

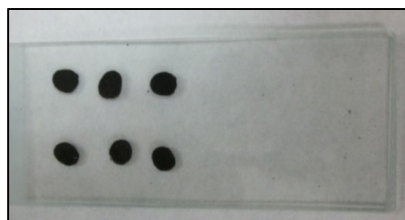


Figura 5.14. Disposición de las probetas en el portaobjetos del microscopio para la determinación de la dispersión del negro de carbono

Se retiraron los portaobjetos de la placa y se dejaron enfriar. Se examinaron las 6 probetas sucesivamente a través del microscopio óptico mencionado en el punto 5.1.7.1. (figura 5.8 A), con luz transmitida y a un aumento de x100. El campo de visión observado se comparó con las microfotografías patrón, incluidas en la norma, numeradas del 1 al 7 (cuanto mayor es el número obtenido, peor es el resultado). La comparación se realizó respecto al número y tamaño de aglomerados u otras partículas extrañas, tomando en consideración todas las partículas negras del campo de visión. A cada probeta se le asignó un valor numérico que correspondía con el de la microfotografía equivalente al peor campo de visión de cada probeta.

También se examinó la uniformidad de aspecto de las seis probetas comprimidas en relación a la presencia de bandas y desigualdades, comparando el campo de visión de cada probeta con la microfotografía patrón A de la norma, anotándose si el aspecto de la probeta era mejor o peor que dicha microfotografía.

El grado de dispersión de la muestra se calculó como la media aritmética de los seis grados obtenidos, redondeándose el resultado al número entero más próximo.

5.3.6. Densidad

La densidad se determinó en la geomembrana de PEAD de acuerdo al método de inmersión de la norma UNE-EN ISO 1183-1 (AENOR, 2013b).

Se utilizó una balanza analítica Sartorius Serie Master^{PRO} modelo LA 230S, equipada con todos los accesorios necesarios para la determinación de la densidad: soporte fijo para mantener el recipiente de inmersión, termómetro y platillo para suspender las muestras en el líquido de inmersión (Figura 5.15). Esta balanza proporciona el valor de la densidad de forma directa una vez introducidos los datos del líquido de inmersión, la temperatura del mismo, el peso de la muestra y los factores de corrección del empuje del líquido y densidad del aire.

Como líquido de inmersión se utilizó etanol 99,5% ($\rho = 0,790-0,793$ g/ml), debido a que la densidad de las probetas era muy próxima a la del agua.

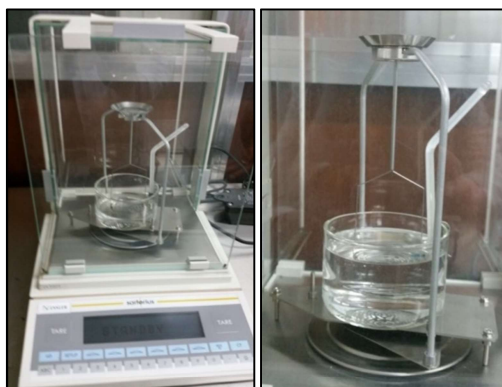


Figura 5.15. Balanza analítica equipada con los accesorios para determinar la densidad de la geomembrana de PEAD y detalle de los accesorios

Las muestras se pesaron inicialmente en el platillo suspendido al aire y posteriormente con el platillo sumergido en el recipiente con etanol, colocado sobre el soporte fijo.

La densidad se calculó según la ecuación 5.9:

$$\rho = \left[W_a \times \frac{(\rho_{fl} - \rho_a)}{0,99983 \times (W_a - W_{fl})} \right] + \rho_a \quad (5.9)$$

Siendo:

ρ	la densidad de la muestra (g/ml)
W_a	el peso de la muestra en el aire (g)
ρ_{fl}	la densidad del etanol a la temperatura de medida (g/ml)
ρ_a	0,0012 g/ml, (densidad del aire a 20°C y 101,325 kPa)
W_{fl}	el peso de la muestra sumergida en etanol (g)
0,99983	el factor de corrección debido a los accesorios de la balanza

5.3.7. Grado de cristalinidad

La estimación del grado de cristalinidad de la geomembrana de PEAD se ha realizado mediante la técnica de difracción de rayos X.

El polietileno es un material semicristalino en el que conviven ordenamientos cristalinos junto con partes amorfas. A partir de los difractogramas obtenidos mediante difracción de rayos X se pueden diferenciar dichas fases, ya que se obtienen picos correspondientes a la parte cristalina u ordenada, superpuestos a bandas de fondo correspondientes a la fase amorfa (figura 5.16).

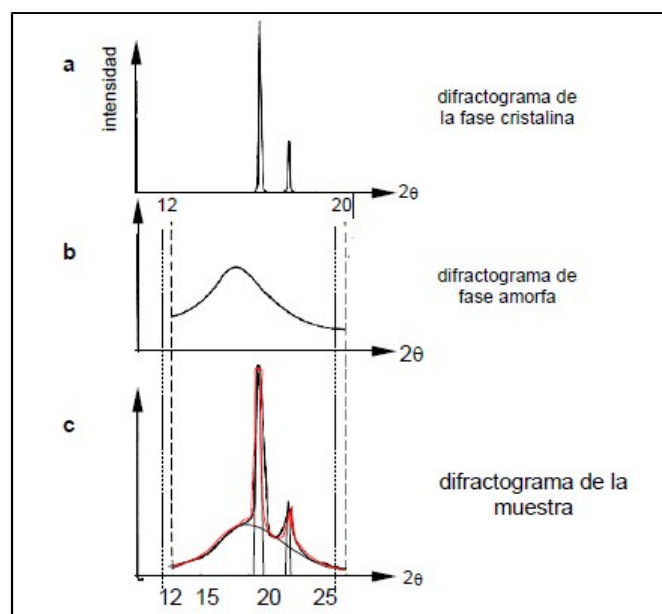


Figura 5.16. Difractograma típico del polietileno. Diferenciación entre la fase amorfa y cristalina

La estimación del grado de cristalinidad, se realizó mediante la comparación de las áreas bajo los picos. Para ello se estimó el área de la zona amorfa considerando una línea que resultó de la unión de los valles de los picos de los difractogramas. Posteriormente se evaluó la zona cristalina con base en el área encerrada por los picos. Finalmente, el índice de cristalinidad se determinó relacionando ambas áreas, como se especifica en la ecuación 5.10:

$$I_c = \frac{A_c}{A_c + A_a} \times 100 \quad (5.10)$$

Siendo:

I_c El índice de cristalinidad

A_c El área correspondiente a la fase cristalina

A_a El área correspondiente a la fase amorfa

El equipo utilizado fue un difractómetro Siemens D5000 con generador de alta tensión K-710D de 3 Kw, monocromador de grafito y software analítico DIFFRAC AT versión EVA V 3.

Las muestras se estudiaron en el intervalo comprendido entre los ángulos $2\theta=3$ y $2\theta=70$, con un tamaño de paso de 0,05 y un tiempo de paso de 3 segundos.

5.3.8. Aditivos

5.3.8.1. Contenido de cenizas

El contenido de cenizas se determinó mediante calcinación en horno mufla. Para ello la muestra, de unos 25 gramos, se calentó en una cápsula de acero inoxidable en mechero en una vitrina de ventilación hasta que se desprendieron todos los productos volátiles y quedó el residuo carbonáceo. Posteriormente se transfirió la cápsula a un horno mufla, manteniendo la temperatura a 600°C durante 45 minutos, comprobando que se obtenían cenizas limpias. Se extrajo de la mufla, se dejó enfriar y se pesó.

El contenido de cenizas se calculó mediante la ecuación 5.11:

$$\text{Contenido de cenizas} = \frac{m_2 - m_1}{m_0} \times 100 \quad (5.11)$$

Siendo

m_0 la masa de la muestra, en gramos

m_1 la masas de la cápsula vacía, en gramos

m_2 la masa de la cápsula más las cenizas, en gramos

5.3.8.2. Identificación de los compuestos presentes en las cenizas

En aquellas muestras de las que se disponía de muestra suficiente, se obtuvieron cenizas en una cantidad adecuada para poder realizar el estudio mediante difracción de rayos X, con el fin de identificar los principales compuestos presentes.

El estudio se realizó con el difractómetro D5000 mencionado en el punto 5.3.7 y en las condiciones mencionadas en ese punto. El análisis cualitativo de las fases minerales presentes se llevó a cabo mediante la comparación del difractograma obtenido en cada muestra con los datos incluidos en los ficheros de datos JCPDS del sistema informático del equipo.

5.3.8.3. Análisis de los aditivos extraíbles mediante espectrofotometría ultravioleta-visible y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

El objeto de este ensayo es la separación de los aditivos extraíbles presentes en la geomembrana de PEAD, entre los que se encuentran principalmente los antioxidantes, con el fin de realizar su identificación.

Las extracciones se realizaron en el equipo de extracción automática Soxtec, mencionado en el punto 5.2.1 (figura 5.9). Se siguió el método descrito en dicho punto, pero utilizando un peso de muestra de geomembrana de PEAD de 2,5 g y diclorometano (CH_2Cl_2) como disolvente. El proceso de extracción se realizó a 110°C durante 4 horas. Los aditivos extraídos se llevaron a un volumen de 50 ml con diclorometano.

La espectrofotometría ultravioleta-visible (UV-VIS) fue utilizada para estudiar la posible presencia de grupos cromóforos en los aditivos extraídos de las muestras. También se estudió la posible presencia de antioxidantes de tipo fenólico y fosfitos. La detección de una banda de absorción en el espectro UV, con un máximo a 275 nm, característica de los enlaces π deslocalizados, indicaría la presencia del grupo fenol, procedente de antioxidantes de tipo fenólico. Asimismo, la detección de un máximo a 265 nm pondría de manifiesto la presencia del grupo fenilfosfito, procedente de antioxidantes de tipo fosfitos (Pons, 2012).

Los espectros se realizaron entre 190 nm y 400 nm, con un ancho de banda de 2 nm y una velocidad de 400 nm/min. El equipo utilizado fue un espectrófotometro de la marca Analytik Jena, modelo Spekol 1500 (figura 5.17).



Figura 5.17. Espectrofotómetro ultravioleta-visible

Mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier se detectaron los grupos funcionales presentes en los aditivos extraídos. Para ello se realizó el análisis de las bandas de absorción obtenidas, relacionándose con determinadas unidades estructurales de la molécula (Ortega & Blanco, 1982).

El equipo empleado y las condiciones del análisis son los indicados en el punto 5.2.2.1.

5.3.9. Grado de oxidación superficial de la geomembrana de PEAD

El grado de oxidación superficial de la geomembrana de PEAD fue estudiado mediante la técnica de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier en modo de reflexión total atenuada (IRTF-RTA).

El estudio se ha basado en el seguimiento de la evolución de las bandas de vibración del grupo carbonilo ($C=O$), grupo cromóforo que se forma como consecuencia de los procesos de degradación de los polímeros. Las bandas características del grupo carbonilo aparecen entre $1650-1800\text{ cm}^{-1}$ (Noval, 2015).

Se realizó un tratamiento de limpieza previo a las muestras analizadas debido a la presencia de suciedad, depósitos o una capa de biofilm en la superficie a analizar.

Se utilizó un espectrómetro Nicolet IS 5 con detector DTGS BrK, de Thermo Scientific. Los espectros se realizaron con una resolución de 4 cm^{-1} y 32 barridos de muestra, y fueron analizados mediante el programa Omnic 8.

5.4. INTERACCIÓN ENTRE AMBAS GEOMEMBRANAS

5.4.1. Migración de plastificantes de la geomembrana de PVC-P a la de PEAD

Se determinó siguiendo la norma UNE-EN ISO 177 (AENOR, 2001), que especifica un método para determinar la tendencia de los plastificantes a migrar desde los materiales plásticos en los cuales han sido incorporados, hacia otros materiales o plásticos colocados en estrecho contacto con ellos.

Este ensayo se realizó para estudiar la migración de plastificantes de la geomembrana de PVC-P a la de PEAD. Para ello una probeta circular de 43 mm de diámetro de la geomembrana de PVC-P y se colocó entre dos probetas circulares de 50 mm de diámetro de la geomembrana de PEAD, de forma que sus ejes coincidieran y el conjunto formado se colocó entre dos placas de vidrio de 75 mm de diámetro, suficiente para cubrir las probetas. Sobre el conjunto de los discos y las placas sometidas a ensayo se colocó una pesa de 5 Kg y todo se introdujo en una estufa a 70°C (figura 5.18). Se utilizaron tres juegos de probetas para cada ensayo.

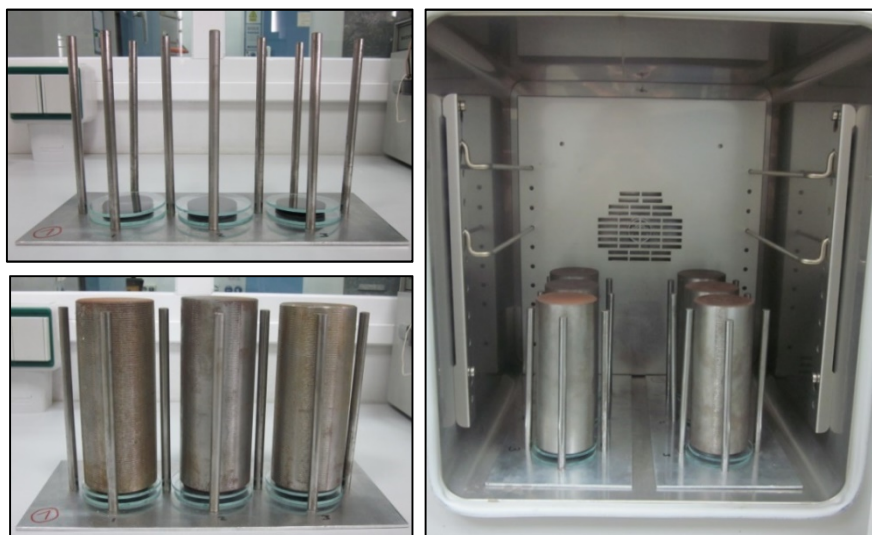


Figura 5.18. Disposición de las muestras en el ensayo de migración de plastificantes

Con el fin de determinar el avance de la migración de plastificante, a distintos intervalos de tiempo el conjunto se sacó de la estufa, se separaron las probetas de PVC-P y PEAD, dejándose enfriar, y se pesaron.

La medida de la migración de plastificante, se determinó de acuerdo a la norma como la pérdida de masa de la probeta de PVC-P, teóricamente igual al aumento de la masa de las

probetas de PEAD, aunque normalmente hay una diferencia debido a la pérdida de sustancias volátiles. Los cambios de masa de las probetas se calcularon como la media aritmética de los valores obtenidos en los tres juegos de probetas utilizados para cada medición.

5.5. BIBLIOGRAFÍA

- AENOR (1983). UNE 53375. Plásticos. Determinación del contenido en negro de carbono en poliolefinas y sus transformados.
- AENOR (1990). UNE 53131. Plásticos. Tubos de polietileno para conducciones de agua a presión. Características y métodos de ensayo.
- AENOR (1996). UNE-EN ISO 527-3. Plásticos. Determinación de las propiedades en tracción. Parte 3: Condiciones de ensayo para películas y hojas.
- AENOR (1997). UNE-EN 728. Sistemas de canalización y conducción en materiales plásticos. Tubos y accesorios de poliolefina. Determinación del tiempo de inducción a la oxidación
- AENOR (2000). UNE 104306. Materiales sintéticos. Determinación del contenido en plastificantes en láminas de poli(cloruro de vinilo) plastificado, PVC-P, utilizadas en impermeabilización.
- AENOR (2001). UNE-EN ISO 177. Plásticos. Determinación de la migración de plastificantes.
- AENOR (2003). UNE-EN ISO 868. Plásticos y ebonita. Determinación de la dureza de indentación por medio de un durómetro (dureza Shore).
- AENOR (2010). UNE-EN 1849-2. Láminas flexibles para impermeabilización. Determinación del espesor y de la masa por unidad de superficie. Parte 2. Láminas plásticas y de caucho para la impermeabilización de cubiertas.
- AENOR (2011a). EN ISO 34-1. Elastómeros. Caucho, vulcanizado o termoplástico. Determinación de la Resistencia al desgarro. Parte 1: probetas tipo pantalón, angular y de media luna.
- AENOR (2011b). UNE 104317. Impermeabilización. Determinación del recorrido del punzón antes de la perforación en geomembranas sintéticas impermeabilizantes instaladas en balsas.
- AENOR (2013a). UNE-EN 13361. Barreras geosintéticas. Requisitos para su utilización en la construcción de embalses y presas.

- AENOR (2013b). UNE-EN ISO 1183-1. Plásticos. Métodos para determinar la densidad de plásticos no celulares. Parte 1: Método de inmersión, método del picnómetro líquido y método de vsaloración.
- AENOR (2015). UNE 104304. Materiales sintéticos. Puesta en obra. Determinación de la Resistencia de la soldadura por pelado entre láminas sintéticas instaladas en impermeabilización.
- AENOR (2016). UNE-EN 14576. Geosintéticos. Método de ensayo para la determinación de la resistencia de barreras geosintéticas poliméricas al agrietamiento por esfuerzos medioambientales.
- ASTM (2015). D4218. Standard test method form determination of carbon black content in polyethylene compounds by the muffle-furnace technique.
- Blanco, M; Cuevas, A.; Castillo, F. & Aguiar, E. (1996). Puesta a punto de una nueva metodología experimental para la determinación de la Resistencia a la perforación de geomembranas sintéticas. *Ingeniería Civil*, **103**, 65-69.
- Giroud, J.P (1995). Evaluation of PVC geomembrane shrinkage due to plasticizer loss. *Geosynthetics International*, **2**, No.6, 1099-1113.
- Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino (2010). Manual para el diseño, construcción, explotación y mantenimiento de balsas.
- Noval, A.M. (2015). Estudio de barreras geosintéticas (GBR-P) a base de EPDM, PVC-P y PEAD utilizadas en impermeabilización de embalses. *Tesis Doctoral*. Universidad Carlos III, Madrid
- Ortega, J.J. & Blanco, M. (1982). Identificación de compuestos orgánicos por espectroscopía infrarroja. *Publicación CEDEX*. Monografía M-4.
- Pons, C. (2012). Durabilite des geomembranes en polyethylene haute densite utilisees dans les installations de stockage de dechets non dangereux. *Tesis doctoral*, Ecole Doctotale: Sciences, Ingenierie et Environnement. Université Paris-Est.

6. COMPORTAMIENTO DE LA GEOMEMBRANA DE PVC-P

6. COMPORTAMIENTO DE LA GEOMEMBRANA DE PVC-P

6.1. CARACTERÍSTICAS INICIALES DE LA GEOMEMBRANA DE PVC-P

Antes de la instalación de la geomembrana de PVC-P en el embalse de Buen Paso, se determinaron sus características iniciales con el fin de comprobar que cumplía los requisitos exigidos para ser utilizada en impermeabilización, así como para establecer los valores iniciales que servirían de punto de partida para estudiar la evolución del estado de la geomembrana en el tiempo. Los ensayos realizados estaban basados en la norma española UNE 53.402 (AENOR 1985), vigente en ese momento. Se realizaron también otros ensayos que se consideraron útiles para el control de la geomembrana, como la determinación del contenido en plastificante. En la tabla 6.1 se encuentran los resultados de las características de la lámina original, así como la metodología empleada en cada caso.

Tabla 6.1. Características iniciales de la geomembrana de impermeabilización de PVC-P

Característica	Valor	Metodología
Espesor, mm	1,20	UNE 53221
Resistencia al impacto Altura del percutor, mm	>500	UNE 53358
Resistencia a la tracción, N/50mm Longitudinal Transversal	1215 1193	UNE 53165
Alargamiento en el punto de carga máxima, % Longitudinal Transversal	14 19	UNE 53165
Resistencia a las raíces (perforación)	Sin perforaciones	UNE 53420
Resistencia al desgarro, N Longitudinal Transversal	455 627	UNE 53326
Migración de plastificantes, %	0,93	UNE 53095
Absorción de agua, % 1 día 6 días	1,90 3,20	UNE 53028
Extracción con agua 1 día 6 días	0,14 0,23	UNE 53028
Plastificante, %	30,8	ASTM D2124
Resinas y cargas, %	69,2	ASTM D2124

Los resultados obtenidos cumplían los requisitos mínimos exigidos en la norma UNE 53402 (AENOR 1985), que actualmente se encuentran en el Manual para el diseño, construcción, explotación y mantenimiento de balsas (Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino, 2010), excepto el alargamiento en el punto de carga máxima en sentido

6. Comportamiento de la geomembrana de PVC-P

longitudinal, que no debe ser inferior a 15%. Se consideró que la geomembrana presentaba unas características adecuadas para ser utilizada en impermeabilización.

Además de estos ensayos, se realizó un estudio de la geomembrana mediante microscopía electrónica de barrido, en el que se observó que la muestra original presentaba una estructura con microporosidad apreciable, detectándose una cierta rugosidad y pequeñas segregaciones de material (figura 6.1).

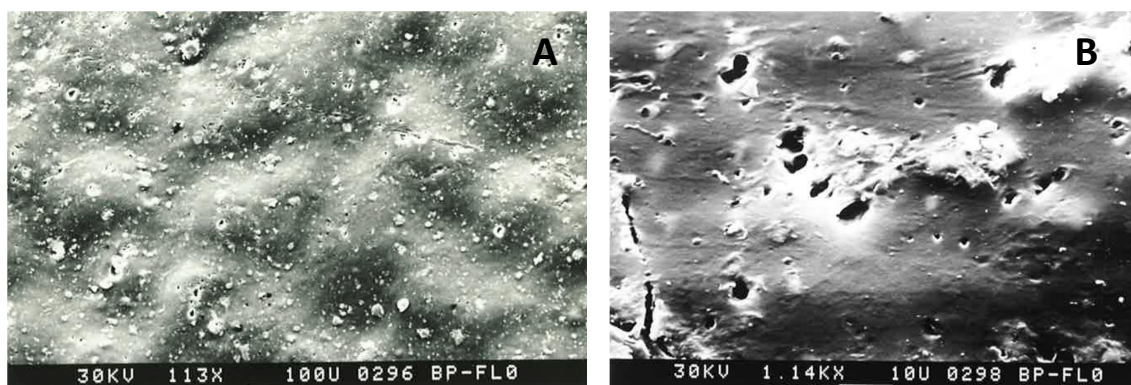


Figura 6.1. Aspecto de la geomembrana original de PVC-P mediante microscopía electrónica de barrido a x113 aumentos (A) y x1140 aumentos (B)

Estos resultados han servido como punto de partida para el estudio del comportamiento de la geomembrana de PVC-P una vez instalada en el embalse de Buen Paso.

Algunos de los ensayos incluidos en las normas en el momento en que se realizó la impermeabilización posteriormente dejaron de ser exigidos, como es el caso de la absorción de agua o la migración de plastificantes. Por el contrario, se fueron incorporando otras características como el doblado a bajas temperaturas o la resistencia a la perforación.

6.2. TOMA DE MUESTRAS

Una vez instalada la geomembrana de PVC-P en el embalse de Buen Paso, se realizó un seguimiento de su comportamiento como lámina impermeabilizante mediante el estudio de la evolución de sus características en el tiempo, tomando como punto de partida los resultados obtenidos en la muestra original.

Se realizaron inspecciones periódicas al embalse en las que se tomaron muestras del talud norte. Al estar el embalse situado en el hemisferio norte, el talud norte se encuentra orientado hacia el sur y por tanto es la zona expuesta a una mayor intensidad de radiación solar.

Para estudiar la influencia de la profundidad del talud, se tomaron muestras de coronación, denominadas como NC (norte coronación), zona continuamente expuesta a la radiación solar, y de la zona intermitente, denominada NI (norte intermitente), que en ocasiones se encuentra cubierta por agua y en ocasiones expuesta a la radiación solar (figura 6.2).

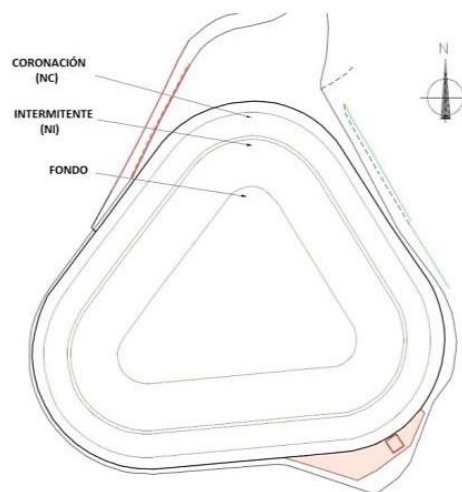


Figura 6.2. Plano del embalse de Buen Paso

En las muestras extraídas se realizaron los ensayos correspondientes para estudiar la evolución de las características de la geomembrana de PVC-P, cuyo comportamiento fue estudiado durante 66 meses desde su instalación. Transcurrido este tiempo y debido a los resultados obtenidos se decidió llevar a cabo la reimpermeabilización del embalse.

6.3. EVOLUCIÓN DE LAS CARACTERÍSTICAS DE LA GEOMEMBRANA DE PVC-P

6.3.1. Espesor

En la figura 6.3 se presentan los resultados del espesor a lo largo del tiempo en las zonas de coronación (NC) e intermitente (NI).

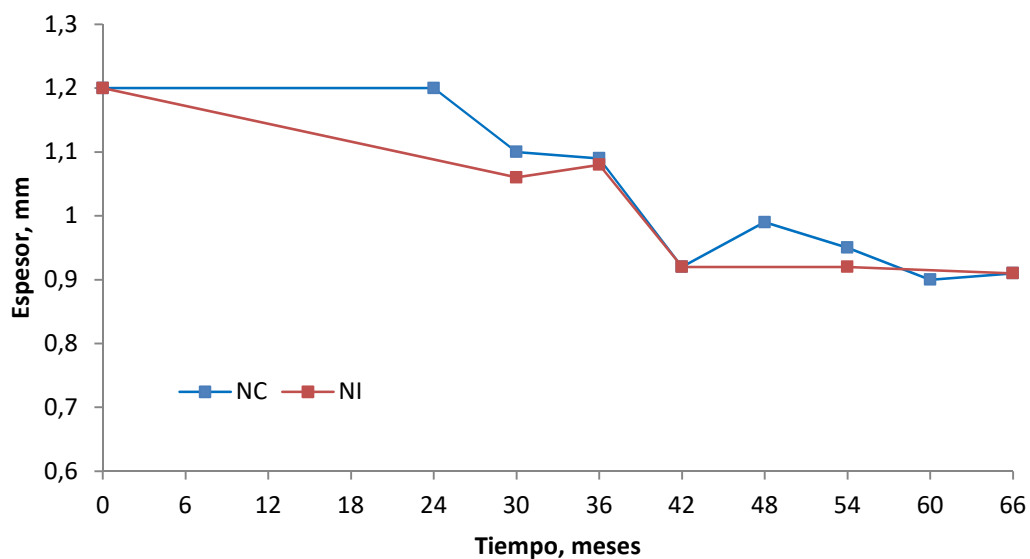


Figura 6.3. Evolución del espesor de la geomembrana en las distintas zonas del embalse

Se observa que el espesor experimenta una disminución en ambas zonas. A los 66 meses, el valor obtenido tanto en coronación como en zona intermitente fue de 0,91 mm, lo que supuso una diferencia con respecto al valor inicial de 0,29 mm, aproximadamente un 24% de pérdida de espesor.

6.3.2. Resistencia a la tracción y alargamiento

6.3.2.1. Resistencia a la tracción

La figura 6.4 presenta los resultados de la resistencia a la tracción en el punto de carga máxima, en sentido longitudinal (L) y transversal (T).

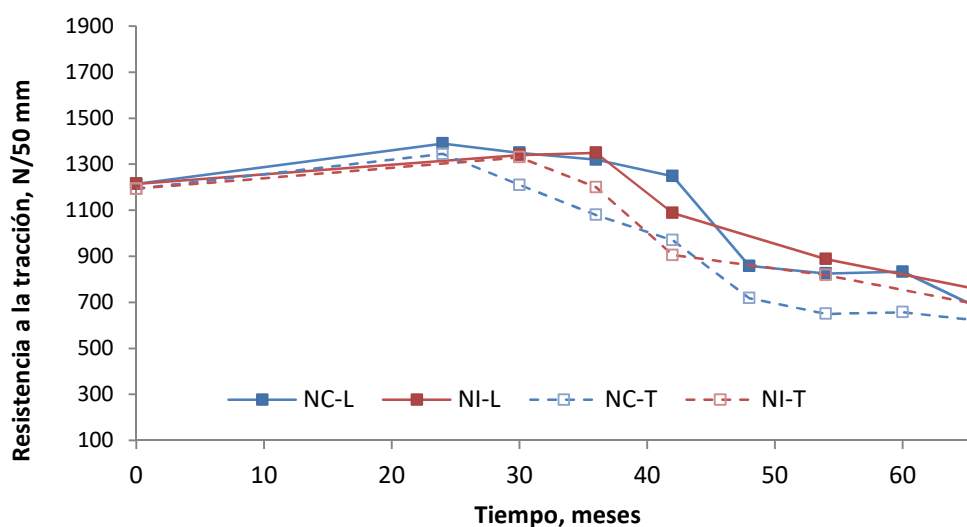


Figura 6.4. Resistencia a la tracción en el punto de carga máxima de las muestras procedentes de coronación y zona intermitente

Durante los primeros meses se produce en ambas zonas del embalse un ligero aumento de la resistencia, siendo similares los valores obtenidos en sentido longitudinal y transversal. Posteriormente la resistencia disminuye progresivamente. En coronación, este cambio se observa a partir de los 24 meses de instalación, en ambos sentidos, y en la zona intermitente a los 30 meses en el sentido transversal y a los 36 meses en el longitudinal.

En ambas zonas la resistencia en sentido longitudinal es siempre superior a la obtenida en sentido transversal.

Los valores de resistencia a la tracción obtenidos a los 66 meses se presentan en la figura 6.5, donde se comparan con los valores iniciales. La resistencia a la tracción experimentó una pérdida en coronación del 44% en sentido longitudinal y del 48% en sentido transversal. La zona intermitente experimentó una pérdida del 38% en sentido longitudinal y del 42% en sentido transversal.

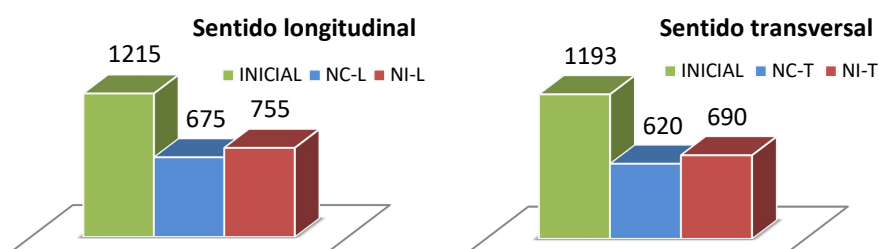


Figura 6.5. Valores de la resistencia a la tracción, en N/50 mm, iniciales y a 66 meses

6.3.2.2. Alargamiento

La figura 6.6 presenta los valores del alargamiento en el punto de carga máxima obtenido en ambas zonas del embalse, en los sentidos longitudinal y transversal.

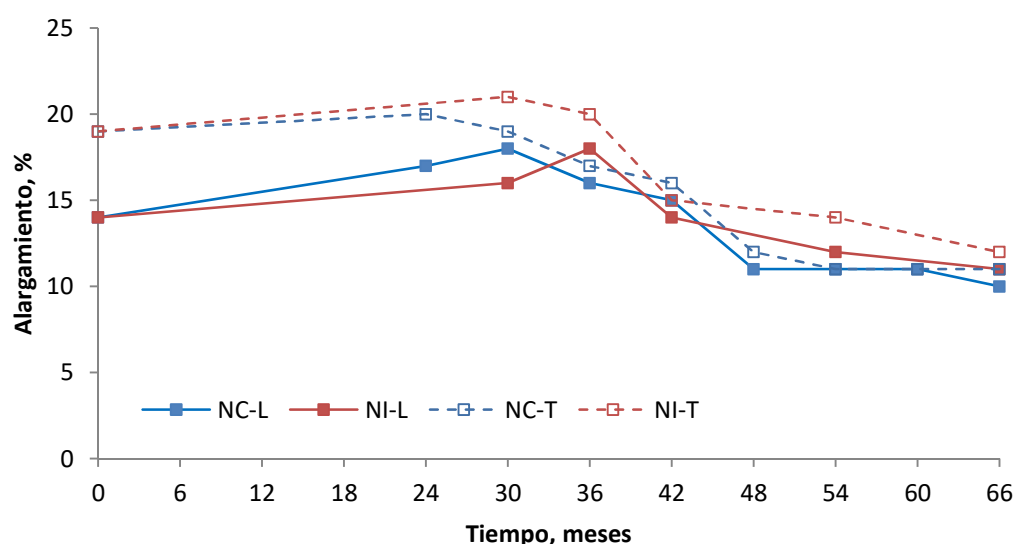


Figura 6.6. Alargamiento en el punto de carga máxima de las muestras procedentes de coronación y zona intermitente

Durante los primeros meses se produce en ambas zonas un aumento del alargamiento. Posteriormente esta característica disminuye progresivamente. En coronación esta disminución se produce a partir de los 24 meses de instalación en sentido transversal y de 30 meses en sentido longitudinal, y en el caso de la zona intermitente, a 30 meses en el sentido transversal y a 36 meses en el longitudinal.

En ambas zonas, el alargamiento en sentido transversal es generalmente superior al obtenido en sentido longitudinal.

Los valores del alargamiento obtenidos a los 66 meses se representan en la figura 6.7, donde se comparan con los valores iniciales. El alargamiento experimentó una disminución en coronación del 29% en sentido longitudinal y del 42% en sentido transversal. La zona intermitente experimentó una pérdida en el alargamiento de 21% en sentido longitudinal y

del 37% en sentido transversal. Las pérdidas de alargamiento fueron superiores en sentido transversal.

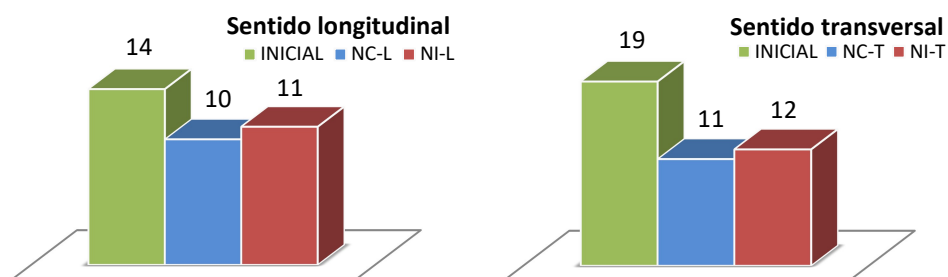


Figura 6.7. Valores del alargamiento, en %, iniciales y a 66 meses, en ambos sentidos

6.3.3. Resistencia al impacto dinámico

Este ensayo no fue superado por las muestras a partir de los 54 meses de instalación en coronación y de 60 meses en zona intermitente, apareciendo grietas en la zona de impacto al lanzar el percutor desde una altura de 500 mm.

Hay que señalar que los resultados obtenidos antes de los 54 meses indican un comportamiento variable, ya que aunque la mayoría de las muestras extraídas en inspecciones anteriores superan el ensayo, se detectaron fallos en muestras procedentes de coronación a 24 meses y de zona intermitente a 30 meses.

6.3.4. Resistencia al impacto estático

Este ensayo se realizó por la cara externa (EXT) e interna (INT) de las muestras, solamente a los 66 meses, por lo que no se ha podido estudiar su evolución en el tiempo. En la figura 6.8 se presentan los resultados de la resistencia al impacto estático, así como del recorrido del punzón a los 66 meses de instalación de la geomembrana en el embalse.

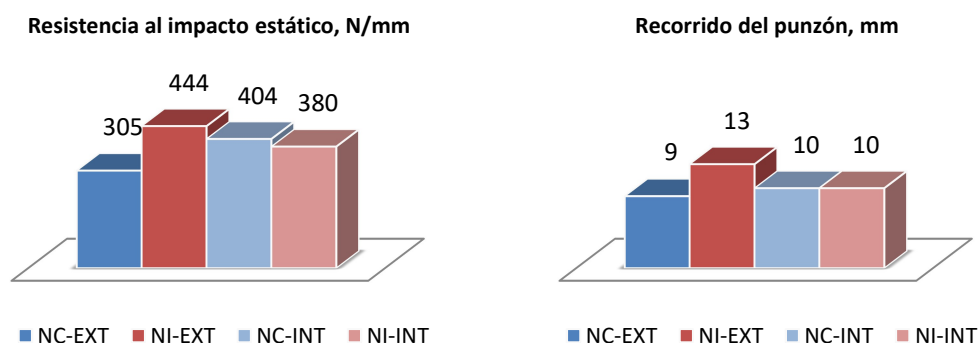


Figura 6.8. Resistencia al punzonamiento estático y recorrido del punzón a los 66 meses por la cara externa (EXT) e interna (INT)

En la cara externa, los resultados obtenidos tanto de la resistencia al punzonamiento estático como del recorrido del punzón antes de perforar, son claramente superiores en la zona intermitente.

En la cara interna los resultados de la resistencia al punzonamiento son más similares en ambas zonas, obteniéndose el mismo valor del recorrido del punzón.

6.3.5. Resistencia de la soldadura

6.3.5.1. Resistencia de la soldadura por tracción

El primer resultado se obtuvo a los 6 meses de instalación de la geomembrana. Tanto en las muestras procedentes de coronación como de la zona intermitente, la rotura se produjo siempre próxima a la zona de unión, pero fuera de la soldadura, lo que indica una buena puesta en obra de la geomembrana.

A partir de los 30 meses en las muestras de coronación y de los 36 meses en las muestras de la zona intermitente, se observa una disminución progresiva de la carga como puede verse en la figura 6.9. El valor de resistencia a los 6 meses fue de 1195 N/50 mm, obteniéndose a los 66 meses una resistencia de 600 N/50 mm en coronación y de 690 N/50 mm en zona intermitente. Esta disminución supone una pérdida de carga de casi el 50% del valor obtenido a 6 meses en coronación, y de un 42% del valor a 6 meses en la zona intermitente.

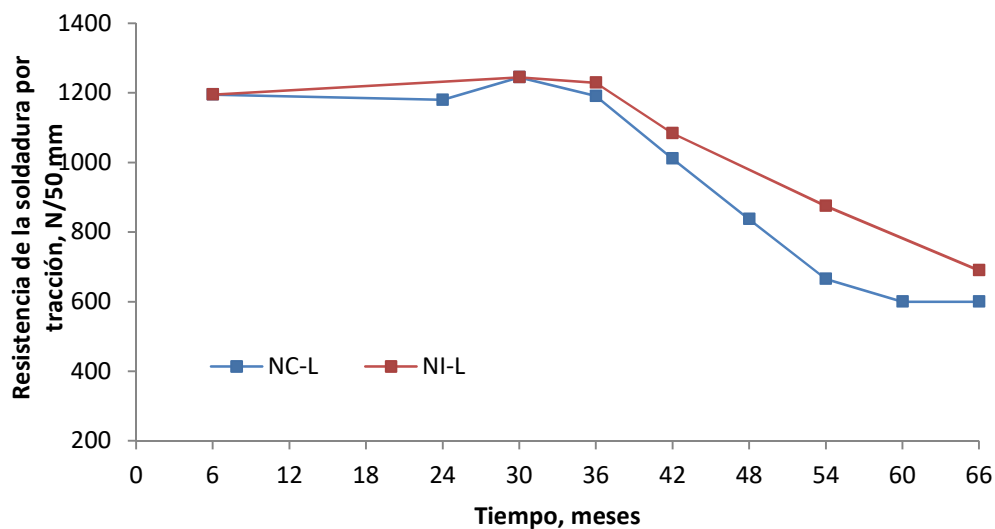


Figura 6.9. Variación de la resistencia de la soldadura por tracción

La resistencia de la soldadura por tracción tiene total validez desde el punto de vista cualitativo, es decir, indica si la unión entre paños es correcta o no en el momento del ensayo. En todas las muestras ensayadas el resultado ha sido positivo, ya que han roto fuera de la soldadura. Sin embargo, desde el punto de vista cuantitativo, el valor de la carga es realmente un resultado de la resistencia de la muestra a la tracción en sentido transversal, ya

que al romper fuera de la soldadura, es como si se estuviera llevando a cabo este último ensayo en probetas rectangulares.

6.3.5.2. Resistencia de la soldadura por pelado

El ensayo de resistencia de la soldadura por pelado presenta unos resultados que sí pueden tener validez cuantitativa a efectos de comparación entre las distintas probetas del mismo material o incluso de diferentes materiales.

Este ensayo sólo se realizó en las muestras extraídas a los 66 meses, por lo que no se ha podido estudiar su evolución en el tiempo. Los valores obtenidos se presentan en la tabla 6.2.

Tabla 6.2. Resistencia al pelado a los 66 meses en coronación (NC) y zona intermitente (NI)

Muestra	Resistencia al pelado, N/50 mm
NC	423
NI	396

Se observa que la zona intermitente presenta un valor inferior al de coronación. En ambas muestras se observó una fuerte deslaminación en las probetas sometidas a ensayo.

6.3.6. Doblado a bajas temperaturas

Aunque este ensayo no se realizó en la lámina original, se incluyó posteriormente en el seguimiento del estado de la geomembrana con el objeto de complementar los datos obtenidos en los ensayos de resistencia mecánica, ya que estos últimos pueden verse muy influenciados por la presencia del geotextil de refuerzo.

Se empezaron a detectar fallos a los 24 meses de instalación de la geomembrana en coronación y a 30 meses en la zona intermitente, produciéndose agrietamientos en la zona de flexión de las probetas de ensayo al ser dobladas sobre si mismas después de haberse mantenido a -20 °C durante 5 horas.

Con el tiempo los resultados fueron empeorando, produciéndose la rotura de las probetas a partir de los 54 meses en el caso de las muestras procedentes de coronación y a los 66 meses en el caso de las muestras de la zona intermitente.

6.3.7. Microscopía

6.3.7.1. Microscopía óptica

La figura 6.10 presenta las microfotografías (x25) obtenidas mediante microscopía óptica correspondientes a la cara interna de las muestras de geomembrana extraídas de coronación a 36 y 42 meses y de la zona intermitente a los 42 meses desde su instalación.

La muestra que se encuentra en mejor estado por la cara interna es la procedente de la zona intermitente a 42 meses. Aunque presenta microporos e irregularidades, su superficie es la más homogénea, incluso más que la de la muestra extraída de coronación a 36 meses, en la que se observan rugosidades, que se incrementan a los 42 meses.

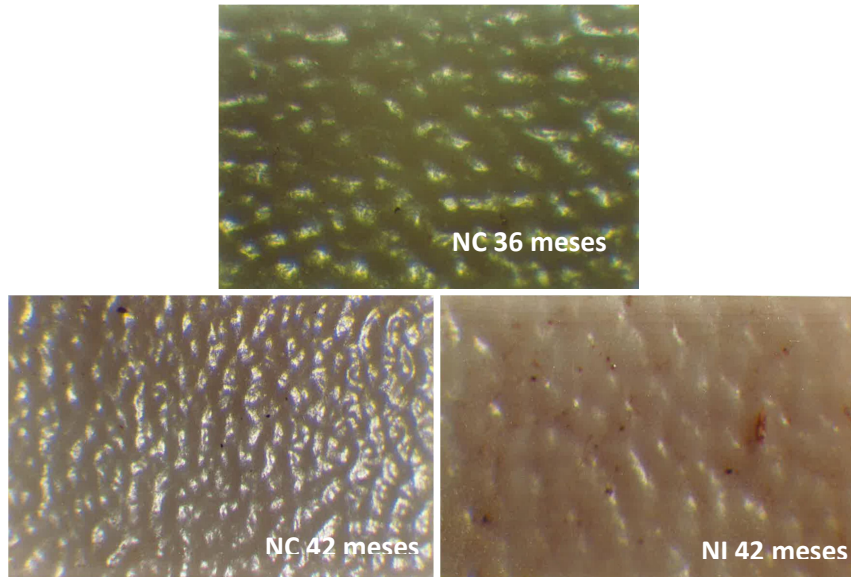


Figura 6.10. Microfotografías de microscopía óptica (x25) de la cara interna de las muestras extraídas de coronación a 36 y 42 meses y de la zona intermitente a 42 meses

La figura 6.11 presenta las microfotografías (x25) correspondientes a la cara externa de las muestras de geomembrana extraídas de coronación y zona intermitente a 36 y 42 meses desde su instalación.

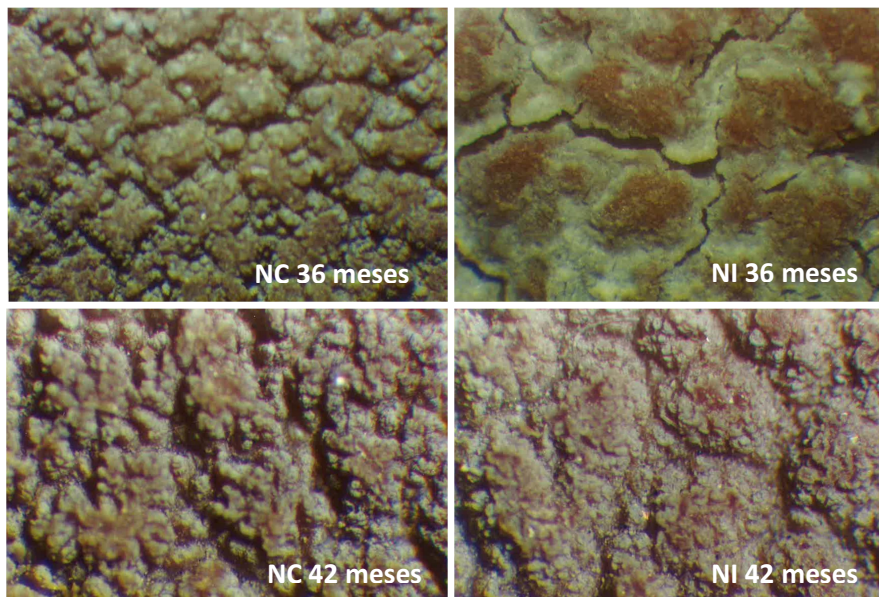


Figura 6.11. Microfotografías de microscopía óptica (x25) de la cara externa de las muestras extraídas de coronación y de la zona intermitente a 36 y 42 meses

6. Comportamiento de la geomembrana de PVC-P

Todas las muestras presentan síntomas de deterioro en su cara externa, más evidentes en coronación, lo que pone de manifiesto que la degradación del material se encuentra en un estado más avanzado en esta zona del embalse.

A 36 meses la cara externa de la muestra procedente de la zona intermitente presenta descamación del material, agrietamiento y porosidad, pero su estado es mucho mejor que el de la cara externa de la muestra procedente de coronación, que presenta mayor cuarteamiento y una gran cantidad de microgrietas de carácter discontinuo.

A 42 meses se observa un empeoramiento del estado de la cara externa en ambas zonas, presentando microfisuras y descamaciones, mucho más acentuadas en la muestra procedente de coronación, que se encuentra en un grado de deterioro mayor. La cara externa de la muestra extraída de la zona intermitente se encuentra en mejor estado incluso que la procedente de coronación a 36 meses.

En ambas zonas del embalse el deterioro observado en la cara externa de las muestras, que presenta porosidad, microfisuración y descamación, es muy superior al de la cara interna, con una superficie más homogénea en la que solo se observan rugosidades y microporos.

6.3.7.2. Microscopía electrónica de barrido

La figura 6.12 presenta las microfotografías correspondientes a la cara interna de las muestras de geomembrana extraídas de coronación a 24 y 36 meses (x800), de la zona intermitente a los 42 meses (x1360) desde su instalación y de la muestra original a modo de comparación.

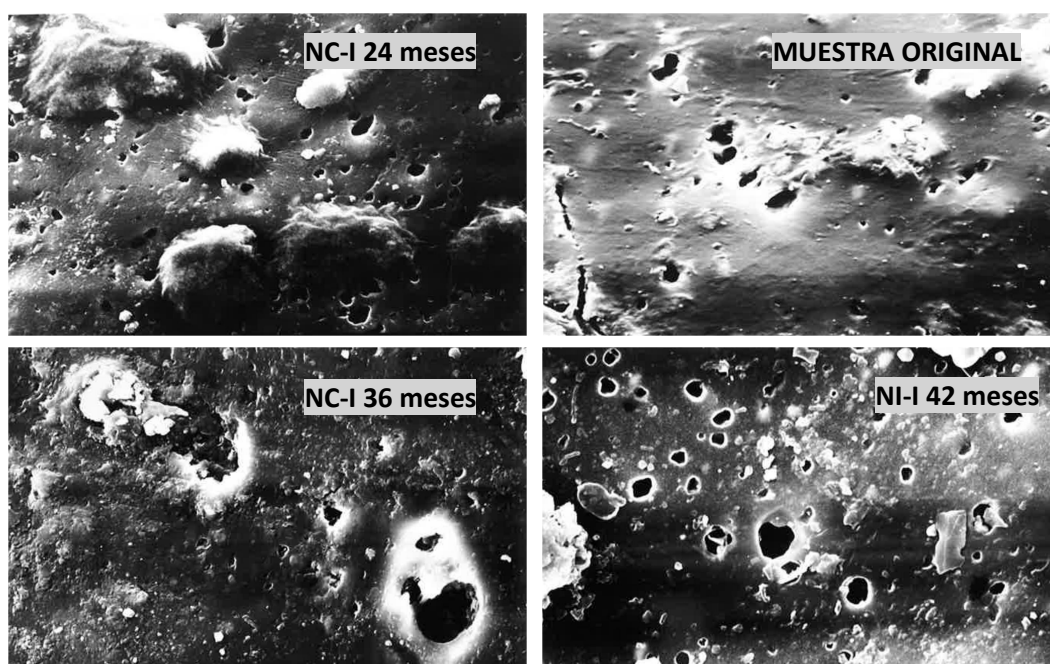


Figura 6.12. Microfotografías MEB correspondientes a la cara interna de las muestras extraídas de coronación a 24 y 36 meses (x800) y de la zona intermitente a 42 meses (x1360). A modo de comparación se presenta también la muestra original (x1140)

En la cara interna de ambas muestras a las edades estudiadas, se detecta una notable microporosidad, superior a la detectada en la muestra original. En la muestra procedente de coronación al pasar de 24 a 36 meses se observa un desarrollo y evolución de los microporos a poros, a partir de cráteres, con el consiguiente fenómeno de descamación, lo que indica un mayor grado de deterioro de la geomembrana.

La figura 6.13 presenta la evolución del estado superficial de la cara externa de las muestras extraídas de coronación y zona intermitente a 6, 30, 36 y 42 meses. Desde los 6 meses ya se observan síntomas de deterioro en la geomembrana, los cuales van incrementándose en el tiempo, principalmente en las muestras procedentes de coronación.

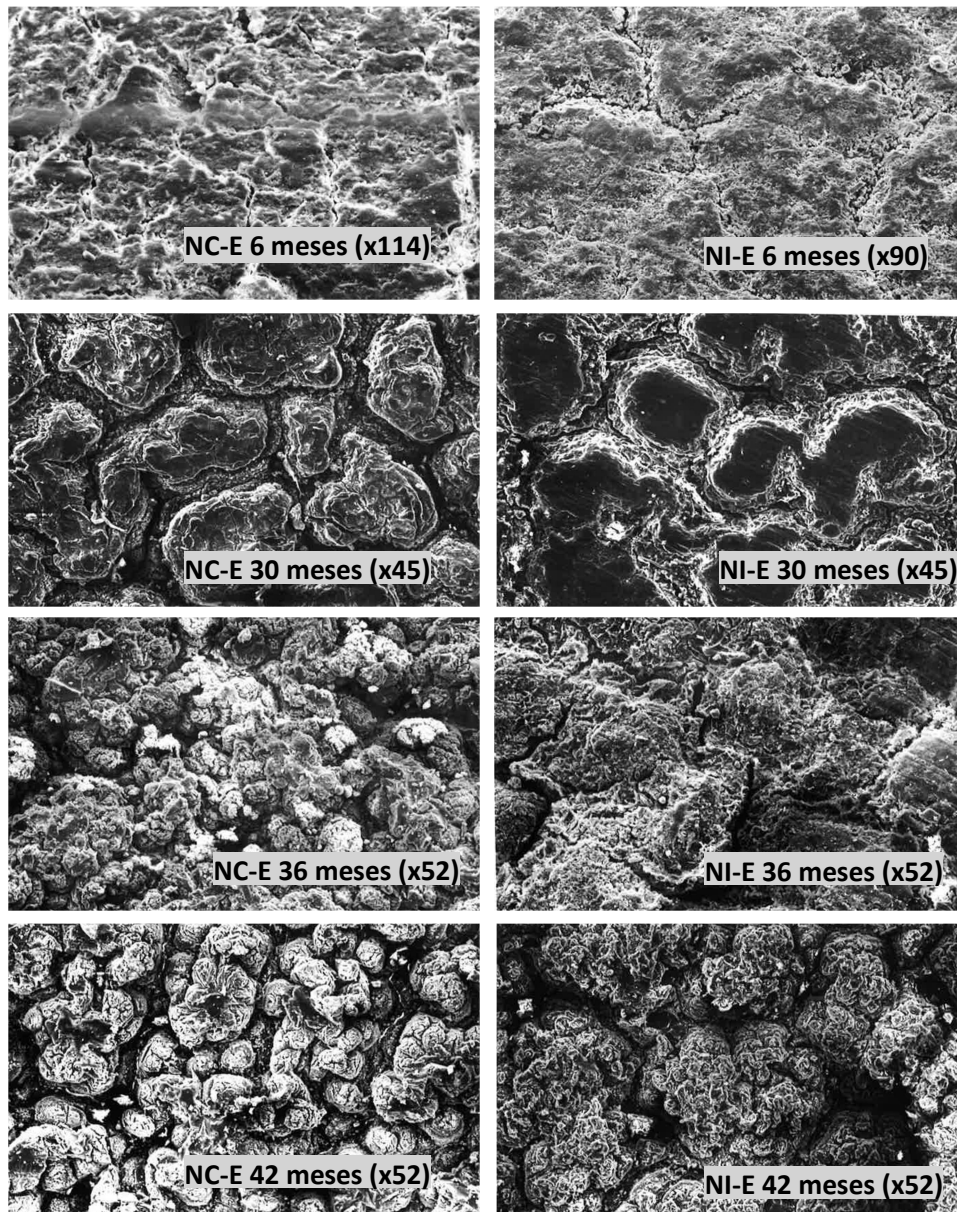


Figura 6.13. Microfotografías MEB correspondientes a la cara externa de las muestras extraídas de coronación y de la zona intermitente a 6 meses (coronación x114, intermitente x90), 30 meses (x45), 36 meses (x52) y 42 meses (x52)

A los 6 meses desde la instalación ya se detectan fisuras en la cara externa de las muestras procedentes de ambas zonas del embalse, principalmente en la muestra de coronación, a la que pertenece la figura 6.14, que presenta el detalle una fisura.

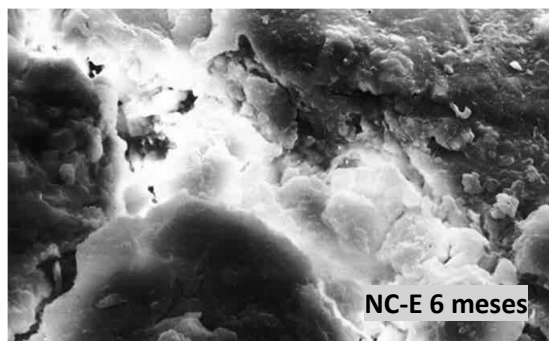


Figura 6.14. Detalle de una fisura en la cara externa de la muestra procedente de coronación a los 6 meses de instalación de la geomembrana (1130x)

A los 30 meses, el aspecto que presenta la cara externa de la muestra procedente de coronación es de una importante degradación, con una microfisuración principal, bien desarrollada, y microgrietas secundarias, sobre la lámina original. La cara externa de la muestra extraída de la zona intermitente presenta unas características muy similares a la de la muestra de coronación, pero en esta no se observan microgrietas secundarias. Se ha de indicar, sin embargo, que la microfisuración es tan importante como en la muestra anterior y está muy desarrollada, observándose además una distribución irregular y algunas zonas con descamaciones. La microfisuración es limpia y producida por fenómenos de retracción (superficies lisas y limpias) como se puede ver en la figura 6.15.

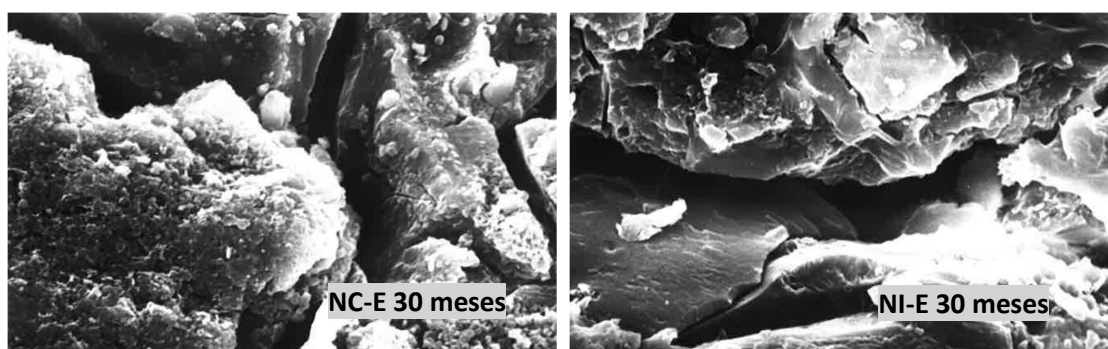


Figura 6.15. Detalle de microfisuras detectadas en la muestra procedente de coronación (x1750) y de la zona intermitente (x1690) a los 30 meses de instalación

A los 36 meses se aprecia en las muestras de ambas zonas una importante red de microgrietas y microfisuras, con una notable alteración superficial, principalmente en coronación, donde se aprecian descamaciones importantes y la presencia de una profusa red de microgrietas secundarias. En la figura 6.16 se observan en detalle varias microfisuras detectadas en ambas muestras.

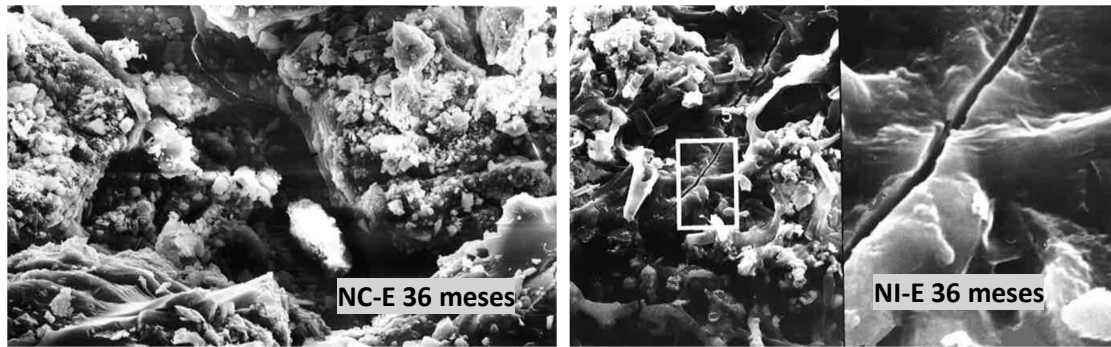


Figura 6.16. Detalle de microfisuras detectadas en la muestra procedente de coronación (x390) y de la zona intermitente (x513) a los 36 meses de instalación

A los 42 meses se observa en ambas muestras abundante descamación, microfisuras y grietas. La figura 6.17 presenta un detalle del aspecto de una fisura detectada en la muestra procedente de coronación.

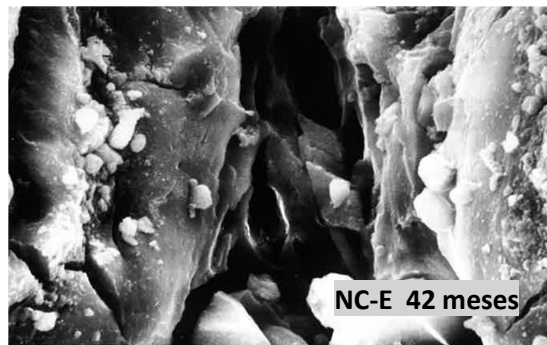


Figura 6.17. Detalle de una microfisura detectada en la muestra procedente de coronación (x1370) a los 42 meses de instalación

Comparando ambas zonas del embalse, se observa que las muestras tomadas de coronación presentan una mayor degradación que las procedentes de la zona intermitente. A su vez, en ambas zonas el deterioro observado en la cara externa de las muestras es muy superior al de la cara interna.

Mientras que en la cara interna de la muestras solo se detecta una notable porosidad, superior a la de la muestra original, en la cara externa de las muestras se observan microfisuras, descamaciones y una gran alteración superficial, produciéndose un aumento gradual de la degradación con el tiempo.

6.3.8. Contenido en plastificantes

Los plastificantes fueron extraídos de la geomembrana mediante la utilización de un equipo Soxhlet automático con éter etílico, como se indica en la metodología. La figura 6.18 muestra la evolución en el tiempo del contenido en plastificantes en coronación y zona

intermitente, en la que se observa una disminución del contenido de plastificante en ambas zonas.

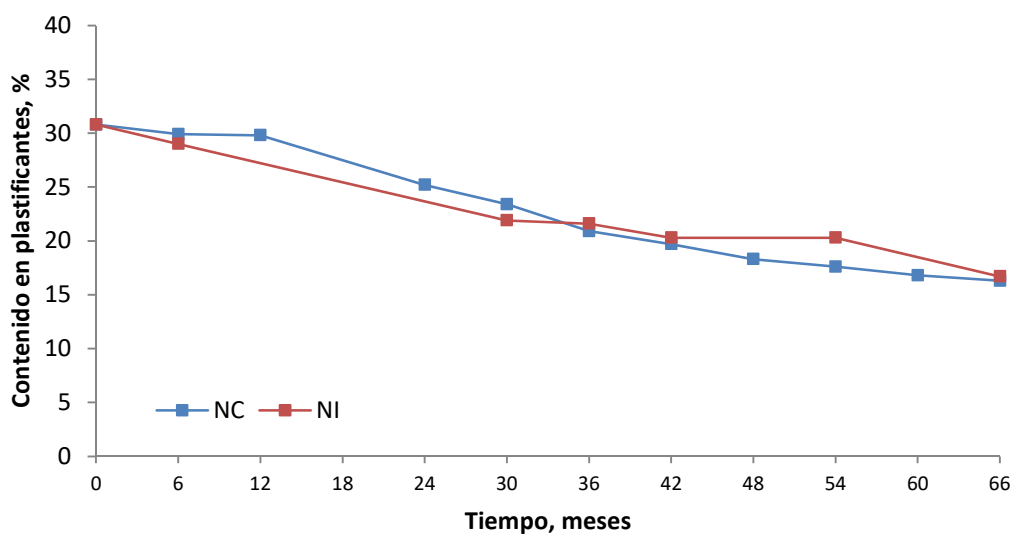


Figura 6.18. Evolución del contenido en plastificantes a lo largo del tiempo en coronación y zona intermitente

A los 66 meses los valores del contenido de plastificante en ambas zonas son muy similares, obteniéndose un 16,3% en coronación y un 16,7% en la zona intermitente.

6.3.8.1. Cálculo de la pérdida de plastificante

La pérdida de plastificante fue calculada aplicando la ecuación definida por Giroud (1995), que expresada en porcentaje queda:

$$P_L = \frac{10000(C_{P0} - C_P)}{C_{P0}(100 - P)} \quad (6.1)$$

Siendo:

P_L : Pérdida de plastificante (%)

C_{P0} : Contenido inicial en plastificante (%)

C_P : Contenido en plastificante (%)

Los resultados obtenidos se presentan en la figura 6.19.

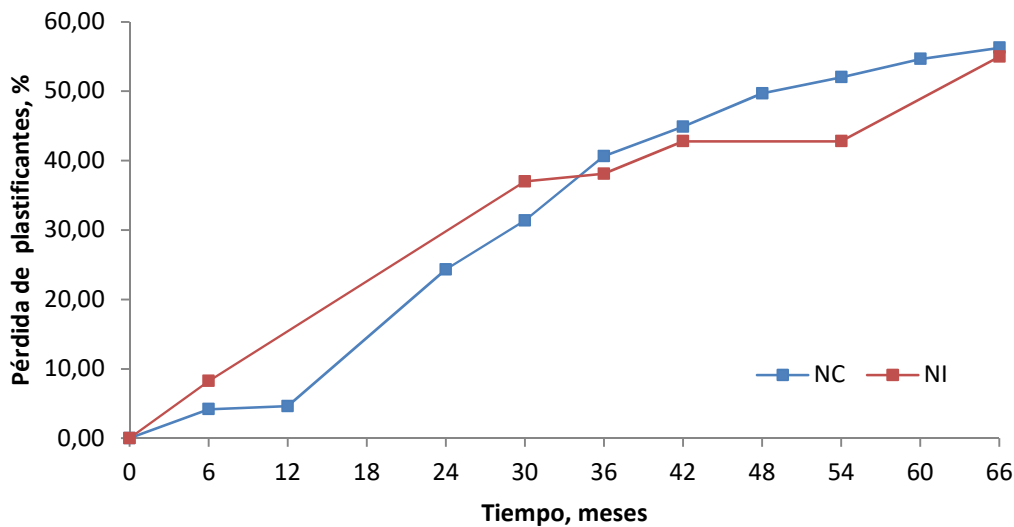


Figura 6.19. Pérdida de plastificante a lo largo del tiempo (ecuación de Giroud)

A 66 meses la pérdida de plastificantes alcanza el 56,3 % en coronación y el 55% en la zona intermitente, lo que supone una diferencia del 1,29%.

En la figura 6.20 se representa el ajuste lineal de los valores de pérdida de plastificante en el tiempo. Se observa que los plastificantes se pierden de una forma más rápida en coronación que en la zona intermitente, pues la pendiente de la recta correspondiente es mayor.

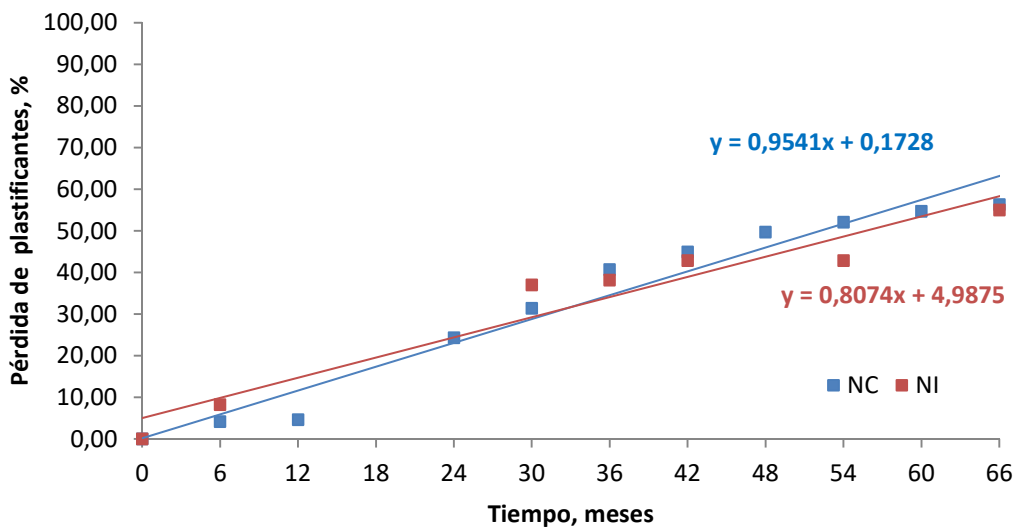


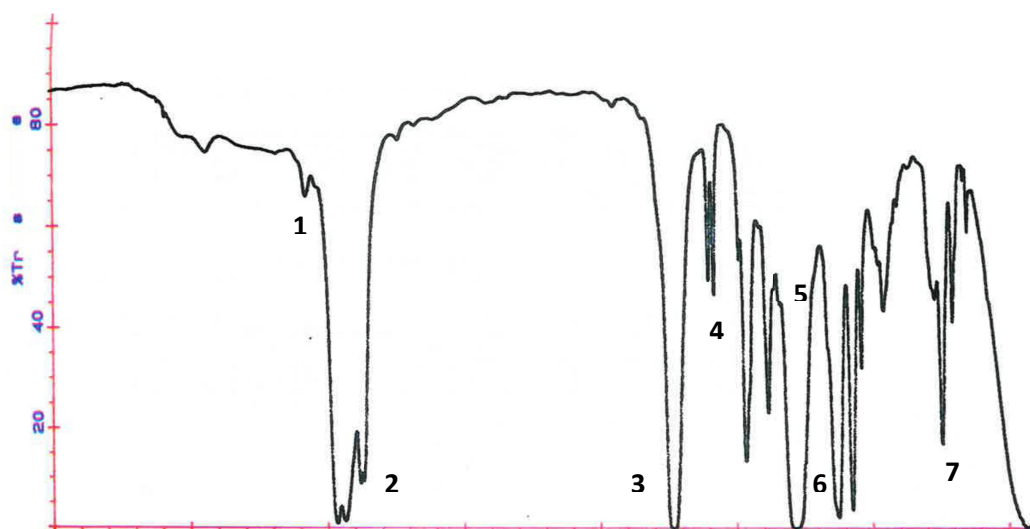
Figura 6.20. Ajuste lineal de los valores de pérdida de plastificante en el tiempo

Se puede concluir que la profundidad influye en la pérdida de plastificante, ya que las muestras obtenidas de la zona intermitente del embalse, que en algunas ocasiones se encuentra cubierta por agua, tiene un mayor contenido de plastificante que las extraídas de coronación, siempre al aire.

6.3.9. Identificación de los plastificantes

6.3.9.1. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

Los plastificantes extraídos de las muestras fueron analizados por la técnica de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier. En todos los espectros se identifican las bandas de absorción características de los ftalatos de alquilo, como puede verse en la figura 6.21, que muestra el espectro de infrarrojo del plastificante extraído y se indican los distintos grupos químicos correspondientes a las distintas bandas de absorción.



Longitud de onda (cm ⁻¹)	Identificación en el espectro	Grupo químico
3080	1	Tensión H-C= de los anillos aromáticos
2965-2875	2	Grupos metilo y alquilo
1720	3	Grupo carbonilo C=O de los ésteres aromáticos
1600-1475	4	Tensión de enlaces C=C del esqueleto del anillo
1270	5	Tensión asimétrica del enlace O-C-O
1130	6	Tensión simétrica del enlace O-C-O
740	7	Flexión fuera del plano del enlace C-H, característica de la disustitución del anillo aromático en posición orto

Figura 6.21. Espectro de infrarrojo del plastificante extraído e identificación de las bandas de absorción

En el espectro aparece la banda correspondiente a la absorción del grupo carbonilo a 1720 cm⁻¹. Las vibraciones características del grupo éster aparecen en la región comprendida entre

1300 y 1050 cm^{-1} . En esta región, aparecen dos bandas de absorción importantes como resultado de la vibración simétrica y asimétrica del grupo éster C-O-C. Diversas bandas indican claramente que se trata de un compuesto aromático. La banda a 740 cm^{-1} es indicativa de una ortosustitución en el anillo aromático.

Estos resultados indican que el plastificante utilizado en la geomembrana de Buen Paso se trataba de un ftalato de alquilo.

6.3.9.2. Cromatografía de gases-espectrometría de masas

La identificación y el cálculo del peso molecular de los plastificantes se realizaron mediante cromatografía de gases-espectrometría de masas.

La cromatografía de gases proporcionó un cromatograma con un único pico a 82,93 min de tiempo de retención, lo que indica la presencia de un solo tipo de plastificante. Cuando el plastificante fue analizado mediante espectrometría de masas se obtuvo el espectro de la figura 6.22. Las fragmentaciones obtenidas se presentan en la tabla 6.3.

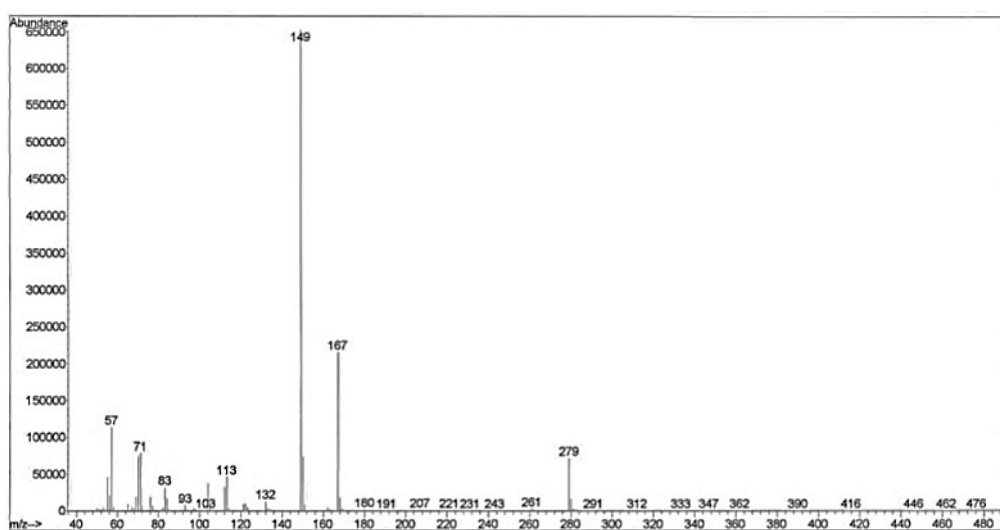


Figura 6.22. Espectro de masas del plastificante extraído de la geomembrana

Tabla 6.3. Fragmentaciones correspondientes al pico a 82,93 minutos del plastificante

MS	m/z	Intensidad relativa
279	$\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{O}_4^+$	12
167	$\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_4^+$	39
149	$\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_3^+$	100
113	$\text{C}_8\text{H}_{17}^+$	9
57	C_4H_9^+	18

6. Comportamiento de la geomembrana de PVC-P

Las fragmentaciones obtenidas indican que el plastificante se trata de ftalato de bis(2-etilhexilo), también denominado como DEHP.

El ftalato de bis(2-etilhexilo), DEHP, es un compuesto orgánico de fórmula $C_{8}H_{4}(C_{8}H_{17}COO)_{2}$. Cuando se realizó la impermeabilización del embalse de Buen Paso era el ftalato más utilizado como plastificante. Es el diéster del ácido ftálico y la cadena de radical alquilo es 2-etilhexilo, es por tanto ramificado (figura 6.23).

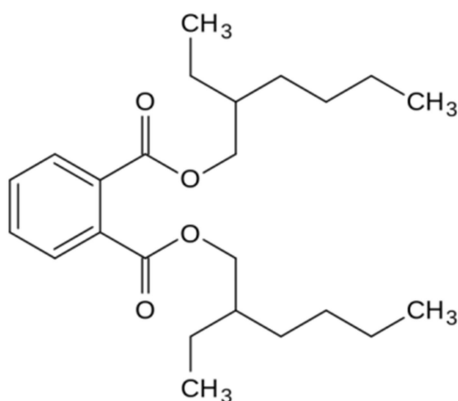


Figura 6.23. Estructura química del ftalato de bis(2-etilhexilo)

El peso molecular de este plastificante es 390,56 g/mol, valor inferior al recomendado por el Manual para el diseño, construcción, explotación y mantenimiento de balsas (Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino, 2010) y por el “PVC Geomembrane Institute” (2004) en su especificación PGI-1104, para geomembranas de alta durabilidad.

6.4. PATOLOGÍAS DETECTADAS EN EL EMBALSE

Las visitas periódicas realizadas al embalse incluían, además de la toma de muestras para el seguimiento de las características de la geomembrana a lo largo del tiempo, una inspección visual con el fin de comprobar el estado superficial de la cara externa de la lámina de impermeabilización.

En la figura 6.24 puede verse el estado uniforme que presentaba la geomembrana a los 12 meses desde su instalación en el embalse.



Figura 6.24. Estado de la geomembrana de PVC-P a los 12 meses desde su instalación

A lo largo del tiempo la geomembrana iba mostrando síntomas de deterioro, como grietas, cambios de coloración y pérdida de la resina con la consiguiente aparición del refuerzo de hilos de poliéster.

A los 23 meses desde la instalación, ya se detectaban grietas en algunas zonas del talud del embalse, como puede verse en la figura 6.25 y en la figura 6.26, que corresponde al detalle de una de las grietas detectadas, donde también se aprecia el cambio de coloración y la pérdida de resina de la geomembrana, quedando el refuerzo de hilos de poliéster al aire.

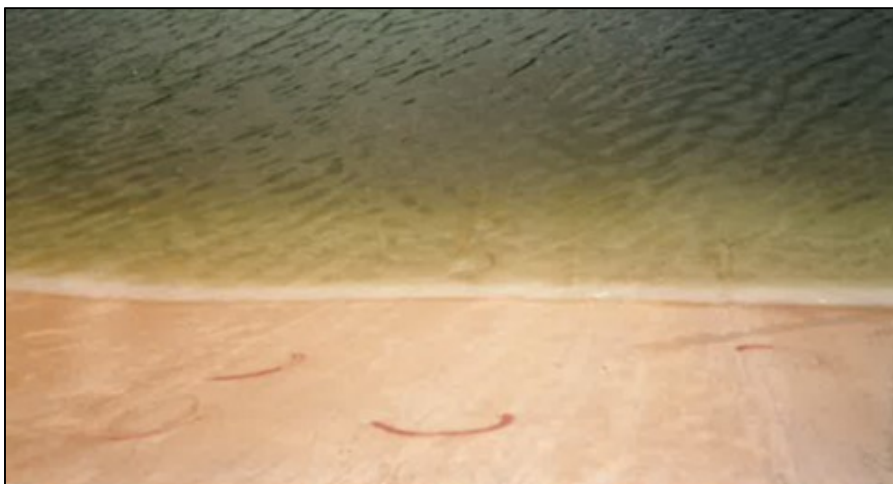


Figura 6.25. Marcas de distintas grietas detectadas en el embalse a los 24 meses desde la instalación de la geomembrana de PVC-P



Figura 6.26. Detalle de una de las grietas detectada a los 24 meses. Se observa también el cambio de coloración y la pérdida de resina de la geomembrana, quedando el refuerzo de hilos de poliéster al aire

A los 48 meses se detectaban muchos fallos en la lámina impermeabilizante, como puede verse en la figura 6.27 A, marcados en la fotografía mediante círculos verdes. En muchas de las grietas detectadas fue necesaria la colocación de parches para evitar las fugas consiguientes (figura 6.27 B).



Figura 6.27. A: fallos detectados en la lámina impermeabilizante de PVC-P a los 48 meses. B: parches colocados en grietas para evitar fugas

A los 66 meses desde la instalación en el embalse, las muestras de geomembrana extraídas presentaban en la cara expuesta a la intemperie una desaparición tan importante de la resina que el refuerzo de hilos de poliéster podía observarse en la superficie de la lámina.

6.5. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

6.5.1. Resumen de los resultados obtenidos en el seguimiento periódico del embalse

Transcurridos 66 meses de seguimiento periódico a la geomembrana de PVC-P instalada en el embalse de Buen Paso, se pueden destacar los siguientes aspectos con respecto a los resultados de los ensayos realizados:

- Como puede verse en la tabla 6.4, la geomembrana de PVC-P cumplía inicialmente todos los requerimientos exigidos para su utilización en impermeabilización de embalses excepto el alargamiento en el punto de carga máxima en sentido longitudinal, sin embargo a los 66 meses desde su instalación en el embalse de Buen Paso, excepto el recorrido del percutor por la cara externa de la muestra procedente de la zona intermitente, ninguna característica estudiada cumplía los requisitos exigidos.

Tabla 6.4. Resumen de los valores mínimos requeridos, iniciales y obtenidos a los 66 meses

Característica	Valor requerido	Valor Inicial	Valor a 66 meses	
			NC	NI
Espesor, mm	1,2±10%	1,2	0,9	0,9
Resistencia al impacto dinámico Altura del percutor, mm	>500	>500	<500	<500
Resistencia a la tracción, N/50mm				
Longitudinal	1100	1215	675	755
Transversal	1100	1193	620	690
Alargamiento en el punto de carga máxima, %				
Longitudinal	15	14	10	10
Transversal	15	19	10	12
Doblado a bajas temperaturas	Sin grietas	---	Rotura	Rotura
Impacto estático. Recorrido del percutor, mm				
Cara externa	12	---	9	13
Cara interna	12	---	10	10

- Durante el control periódico la geomembrana experimentó una continua pérdida de plastificante. A los 66 meses la pérdida experimentada era muy importante, alcanzando el 56,3% en coronación y el 55% en la zona intermitente del talud. Esta gran disminución del contenido de plastificante fue la principal causa de degradación de la geomembrana, influyendo en los resultados obtenidos en el resto de las características de la lámina.

Se determinó que el plastificante se trataba de ftalato de bis(2-etilhexilo), cuyo peso molecular, 390,56 g/mol, es inferior al valor de 400g/mol, recomendado para geomembranas de alta durabilidad.

6. Comportamiento de la geomembrana de PVC-P

- El espesor experimentó una disminución del 24% con respecto al valor inicial tanto en coronación como en la zona intermitente, lo que puso de manifiesto el deterioro de la geomembrana. Esta pérdida de espesor se debe a la desaparición de la resina y principalmente a la migración de plastificante.
- Desde el punto de vista de las características mecánicas, inicialmente se produjo un aumento de resistencia a la tracción, pero a partir de 24 meses en coronación y aproximadamente 36 meses en zona intermitente, la resistencia empezó a disminuir hasta alcanzar a los 66 meses unos valores que no cumplían los requisitos mínimos exigidos. En coronación la pérdida experimentada fue del 44% en sentido longitudinal y del 48% en sentido transversal. La zona intermitente experimentó una pérdida del 38% en sentido longitudinal y del 42% en sentido transversal. La mayor pérdida de resistencia en coronación se debe a la acción de las radiaciones UV.

El alargamiento experimentó inicialmente un ligero aumento, pero a partir de 24 meses en coronación y aproximadamente 36 meses en zona intermitente, empezó a disminuir hasta alcanzar a los 66 meses unos valores que no cumplían los requisitos mínimos exigidos. En coronación la pérdida experimentada fue del 29% en sentido longitudinal y del 42% en sentido transversal. La zona intermitente experimentó una pérdida del 21% en sentido longitudinal y del 37% en sentido transversal.

Al tratarse de una geomembrana reforzada, el geotextil de refuerzo es el responsable de las características mecánicas mientras se encuentre protegido por la resina. Si debido a la degradación de la geomembrana el refuerzo queda a la intemperie, pierde rápidamente sus características físico-mecánicas.

Inicialmente la resistencia aumentó como consecuencia del aumento de rigidez debido a la pérdida de plastificante. El alargamiento, por el contrario, inicialmente experimenta un cierto incremento, que puede ser posible si se tiene en cuenta que el agua puede, por efectos de capilaridad, absorberse en el geotextil y actuar a modo de “plastificante” de los hilos de poliéster, haciendo el material más flexible y aumentando así su elongación. Ambas características experimentaron posteriormente una disminución, a 24 meses en coronación y aproximadamente 36 meses en zona intermitente, que puso de manifiesto el inicio del deterioro de la resina y la desprotección del geotextil de refuerzo.

Los resultados obtenidos mostraron que la resistencia a la tracción en el sentido longitudinal tiende a ser mayor que en el sentido transversal. Por el contrario, el alargamiento tiende a ser mayor en sentido transversal (figura 6.28). Esto es debido a que la macromolécula de PVC tiende a orientarse en la dirección longitudinal. El comportamiento del material en la dirección longitudinal está más controlado por las moléculas de PVC, que están orientadas en esa dirección, mientras que el comportamiento en la dirección transversal puede estar controlado por otros factores como la formulación de la geomembrana, la humedad o factores ambientales (Newman & Stark, 2009).

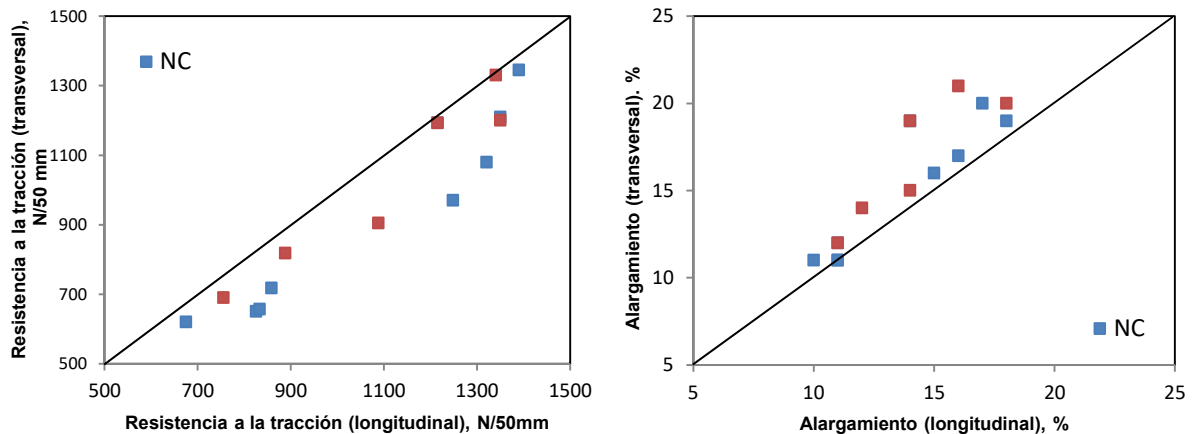


Figura 6.28. Influencia del sentido de la probeta en la resistencia a la tracción y el alargamiento

- En el ensayo de doblado a bajas temperaturas se empezaron a detectar fallos a los 24 meses en coronación y a los 30 meses en la zona intermitente, apareciendo agrietamientos en la zona de flexión de las probetas. Estos resultados fueron empeorando, produciéndose la rotura de las probetas a partir de los 54 meses en coronación y a los 66 meses en la zona intermitente.

Este ensayo tiene como objeto evaluar la idoneidad del material por lo que la aparición de grietas después de la realización del ensayo debería considerarse como un signo del comienzo del proceso de degradación de la geomembrana (Noval et al, 2014).

- El ensayo de resistencia al impacto dinámico no fue superado a partir de los 54 meses en las muestras procedentes de coronación y de los 60 en las muestras de la zona intermitente, detectándose grietas en la zona de impacto al lanzar el percutor desde una altura de 500 mm. En los materiales termoplásticos, como la geomembrana de PVC-P estudiada, la altura desde la que se lanza el percutor sin causar daño en la zona de impacto decrece a medida que la resina se degrada.

- Respecto a la resistencia al impacto estático, a los 66 meses los valores de resistencia y del recorrido del punzón son relativamente bajos, como era de esperar teniendo en cuenta la elevada pérdida de plastificante que incide en la disminución del recorrido del punzón antes de perforar al hacerse la geomembrana menos elástica.

En la tabla 6.5 se comparan los valores de la resistencia al impacto estático y el recorrido del punzón obtenidos en el embalse de Buen Paso, con los resultados obtenidos en los embalses de La Cruz Santa (Crespo, 2011), Barranco de Benijos y Laguna de Barlovento (Blanco et al., 2013), que también están impermeabilizadas con una geomembrana

6. Comportamiento de la geomembrana de PVC-P

reforzada de PVC-P y se encuentran localizadas en las Islas Canarias. Las muestras procedían de la coronación del talud norte de cada balsa. Los valores obtenidos en el embalse de Buen Paso a 66 meses son inferiores a los obtenidos a 84 y 132 meses en el embalse de La Cruz Santa e incluso a los obtenidos a los 252 meses en los embalses de Barranco de Benijos y de Laguna de Barlovento.

Tabla 6.5. Comparación de la resistencia al punzonamiento estático y del recorrido del punzón de varios embalses de las Islas Canarias impermeabilizadas con una geomembrana de PVC-P

Balsa	Localidad	Edad (meses)	Resistencia al impacto estático, N/mm		Recorrido del punzón, mm	
			Cara externa	Cara interna	Cara externa	Cara interna
Buen Paso	Icod de los Vinos (Tenerife)	66	305	404	9	10
La Cruz Santa	Los Realejos (Tenerife)	84	629	667	15	16
		132	572	617	15	17
Barranco de Benijos	La Orotava (Tenerife)	252	576	496	10	11
Laguna de Barlovento	Barlovento (La Palma)	252	625	567	14	14

- El ensayo de resistencia de la soldadura por tracción fue superado por todas las muestras, ya que rompieron cerca de la zona de unión pero fuera de la soldadura, lo que indica una buena puesta en obra de la geomembrana. Aunque este ensayo tiene validez desde el punto de vista cualitativo, cabe señalar la disminución progresiva de resistencia experimentada a partir de los 30 meses en coronación y de los 36 meses en zona intermitente, de forma similar a lo que ocurre en el ensayo de resistencia a tracción. Esto es debido a que al producirse la rotura fuera de la soldadura, es como si se estuviera llevando a cabo este último ensayo en el sentido transversal.

En la figura 6.29 se observa la similitud de los valores obtenidos en los ensayos de resistencia a tracción en sentido transversal y de resistencia de la soldadura por tracción. La disminución de resistencia en ambos ensayos pone de manifiesto el deterioro de la geomembrana.

Al realizar la resistencia de la soldadura por pelado se observó una fuerte deslaminación de las probetas. Esto podría indicar que los valores de la carga obtenidos se deben, más que a un valor de pelado, a un valor de adherencia entre capas de la lámina reforzada con el geotextil de refuerzo y pondría de manifiesto el mal estado del material.

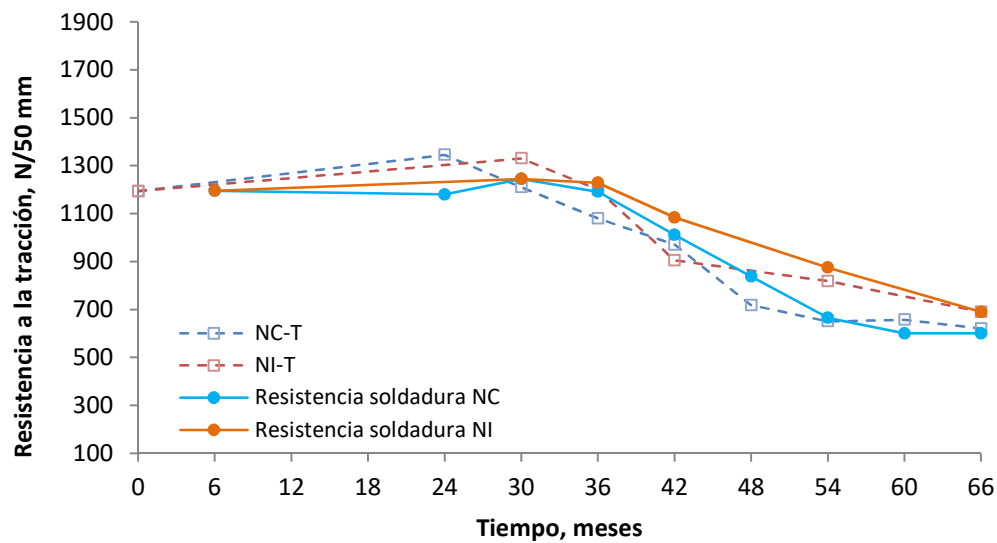


Figura 6.29. Comparación de la resistencia a la tracción en sentido transversal y la resistencia de la soldadura por tracción

Los fenómenos de deslaminación pueden aparecer debido a que los coeficientes de dilatación del poliéster que forma el tejido de la armadura y la resina vinílica son bastante distintos y los movimientos producidos por las sollicitaciones propias del embalse y de las condiciones climatológicas hacen que estos productos termoplásticos sigan alargamientos y retracciones distintos que pueden conducir a fallos en el material y, fundamentalmente, en las zonas de soldaduras, a la aparición de fenómenos de deslaminación (Blanco & Aguiar, 2000).

- La microscopía reveló síntomas de degradación en la cara externa de la geomembrana desde los 6 meses, tanto en coronación como en la zona intermitente. Estos síntomas se agravaron con el tiempo, detectándose una gran alteración superficial, con microfisuras, porosidad y descamaciones debidas, fundamentalmente, a la retracción del material y a la grave degradación que ha experimentado el mismo, principalmente en coronación. La cara interna presentaba un mejor estado superficial, aunque con una gran porosidad.

Estas alteraciones son producto de la incidencia de las radiaciones solares sobre la resina de PVC-P. Dichas radiaciones producen la rotura de la macromolécula por un proceso de foto-oxidación acompañado en menor proporción por termo-oxidación. Como consecuencia de ello, se producen radicales libres que inician unas reacciones radicálicas u homolíticas que deterioran gravemente al material polimérico.

- En las inspecciones visuales periódicas realizadas al embalse se observó que a partir de los 24 meses desde su instalación, la geomembrana empezó a mostrar síntomas de deterioro como grietas, cambios de coloración y pérdida de la resina, de tal forma que las muestras extraídas en la última inspección del embalse, a 66 meses, presentaban en la cara expuesta a la intemperie una desaparición tan importante del PVC, que el geotextil de refuerzo se ponía de manifiesto en la superficie de la lámina.

6.5.2. Conclusión de los resultados. Decisión de llevar a cabo la reimpermeabilización del embalse

A pesar de que inicialmente la geomembrana de PVC-P con armadura de poliéster, utilizada en la impermeabilización del talud del embalse de Buen Paso, cumplía en gran parte los requerimientos exigidos para su utilización en impermeabilización de embalses, su resultado no fue el esperado.

Transcurridos solo 66 meses desde su instalación, teniendo en cuenta el conjunto de los resultados obtenidos, que mostraron el mal estado de la geomembrana, se decidió llevar a cabo la reimpermeabilización del embalse.

Esta reimpermeabilización tuvo lugar en el año 1994 con una geomembrana de polietileno de alta densidad (PEAD), que se colocó encima de la lámina deteriorada de PVC-P sin ningún tipo de material geosintético a modo de separador.

El comportamiento de la geomembrana de PEAD como lámina impermeabilizante, la evolución del estado de la geomembrana de PVC-P que se encuentra debajo y las posibles interacciones entre ambas, son tratados en los siguientes capítulos.

6.6. CAUSAS DE LA DEGRADACIÓN DE LA GEOMEMBRANA DE PVC-P

La durabilidad de las geomembranas depende tanto de factores intrínsecos, como su composición y espesor, como de factores extrínsecos, como las tensiones que deben soportar y los agentes ambientales (Cazzuffi, 2014).

En el caso de las geomembranas de PVC-P, desde el punto de vista de su composición, el principal factor que afecta a su durabilidad es la pérdida de plastificante.

6.6.1. Pérdida de plastificante

El embalse de Buen Paso experimentó una gran pérdida de plastificante en un espacio muy corto de tiempo, es decir, a una gran velocidad, como puede verse en la figura 6.30, donde se compara con la pérdida de plastificantes experimentada en los embalses de La Cruz Santa y Barlovento (Crespo, 2011), impermeabilizados también con geomembranas reforzadas de PVC-P. Los valores se refieren a la coronación del talud norte de cada embalse.

La pérdida de plastificantes experimentada en el embalse de Buen Paso a 66 meses, momento en que se decidió realizar la reimpermeabilización debido a su gran deterioro, fue del 56,3%. A esa misma edad, el embalse de La Cruz Santa experimentó una pérdida inferior al 30% y el de Barlovento inferior al 10%.

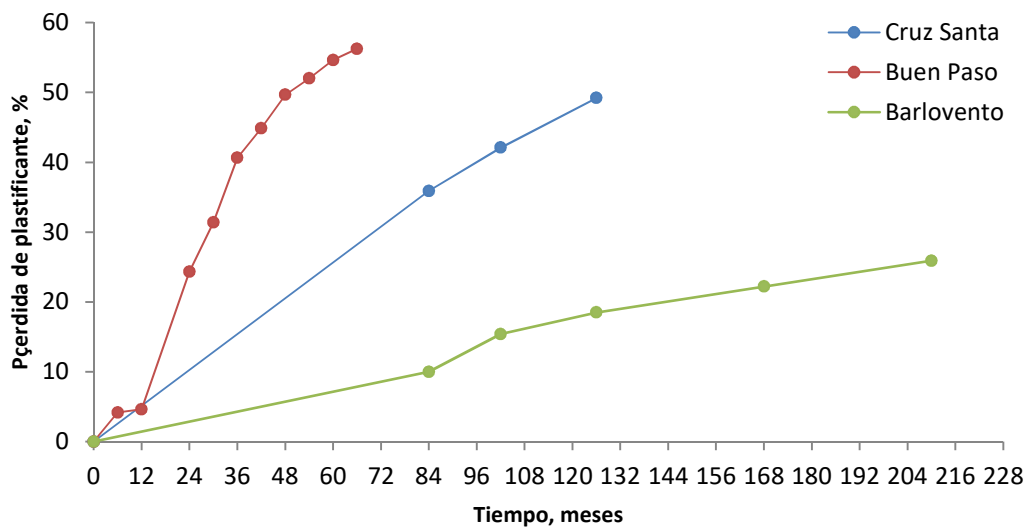


Figura 6.30. Comparación de la pérdida de plastificante en coronación del talud norte del embalse de Buen Paso con la pérdida de La Cruz Santa y Barlovento (Crespo, 2011)

La pérdida de plastificantes puede resumirse en tres procesos principales (Stark et al. 2005):

- Migración de los plastificantes al aire o volatilización, proceso compuesto por otros dos, la difusión del plastificante del interior de la geomembrana a la superficie y la evaporación posterior.
- Extracción por un líquido o migración del plastificante a un líquido.
- Migración de los plastificantes del PVC hacia un sólido.

Esta pérdida se verá influenciada por tres factores intrínsecos al plastificante: el peso molecular, la linealidad y la polaridad (Wilson 1995). En el caso de que los plastificantes sean ftalatos, los factores que influyen se reducen dos, ya que la polaridad sería prácticamente la misma. Estos factores son:

- Influencia del peso molecular. Cuanto menor sea el peso molecular del plastificante, mayor será su velocidad de difusión desde el interior de la geomembrana a la superficie y por tanto mayor su pérdida por volatilización (Stark et al. 2005).

Se recomienda un peso molecular medio superior a 400 g/mol con el fin de asegurar la máxima retención de plastificante en la macromolécula de PVC y garantizar la durabilidad de las geomembranas (PGI 2004, Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino 2010).

- Influencia de la linealidad. Los ésteres ramificados suelen presentar una mayor tendencia a migrar al aire puesto que un índice de ramificación mayor da lugar a un incremento de la presión de vapor, que hace que aumente la pérdida de

plastificantes por volatilización (Stark et al. 2005). Por el contrario, los ésteres lineales presentan una mayor tendencia a ser extraídos por un líquido, como el agua, o un sólido (Wilson 1995).

Según estas afirmaciones, el plastificante tendrá más tendencia a migrar al aire cuanto menor sea su peso molecular y mayor la ramificación del mismo.

En el estudio realizado por Crespo (2011) se determinó que el plastificante del embalse de La Cruz Santa consistía en una mezcla de ftalato de bis(2-etilhexilo) (DEHP) y ftalato de diisodécilo (DIDP), con un peso molecular medio de 437,96 calculado mediante la ecuación de Wilson (1995). En el caso del embalse de Barlovento el plastificante estaba constituido solo por ftalato de diisodécilo (DIDP), con un peso molecular de 446. En ambos embalses el peso molecular de los plastificantes supera el valor mínimo recomendado.

El plastificante de la geomembrana del embalse de Buen Paso, el ftalato de bis(2-etilhexilo), tiene un peso molecular de 390,56 g/mol, valor inferior al recomendado para geomembranas de alta durabilidad, y una estructura ramificada, por lo que tiene una gran tendencia a la migración, fundamentalmente al aire (Stark et al. 2005), lo que es consistente con la gran pérdida de plastificantes que experimenta la geomembrana del embalse de Buen Paso. Esta mayor tendencia a la migración principalmente al aire, explica la razón por la que se obtiene una mayor pérdida de plastificante en coronación, siempre a la intemperie, que en la zona intermitente, que en algunas ocasiones se encuentra cubierta por agua. A los 66 meses, la pérdida en coronación fue de 56,3% mientras que en la zona intermedia fue inferior, 55,0%, lo que supone una diferencia de 1,3%.

En la fecha en la que se realizó la instalación de la geomembrana, e incluso una década antes, el ftalato de bis(2-etilhexilo) era el plastificante más utilizado. Sin embargo posteriormente su utilización disminuyó mucho, al menos como único plastificante. Actualmente es usual utilizar plastificantes en los que los radicales alquilo se componen de 10 o 12 átomos de carbono, lo que hace que aumente su peso molecular y disminuya su migración, siendo por tanto, más favorables para asegurar la durabilidad de la geomembrana.

6.6.1.1. Influencia de la pérdida de plastificante en las características de la geomembrana

La pérdida de plastificantes es el proceso más significativo en la degradación del PVC y por tanto tendrá una gran influencia en la evolución de las características del material.

En la figura 6.31 se observa la relación entre la pérdida de plastificante y el espesor de la geomembrana en coronación y en zona intermitente. A mayor pérdida de plastificante menor espesor. Se observa una mejor correlación en coronación, donde el plastificante va a migrar siempre al aire, que en zona intermitente, donde podrá migrar al aire o al agua (medio en el que tiene menos tendencia a migrar), dependiendo del estado del embalse.

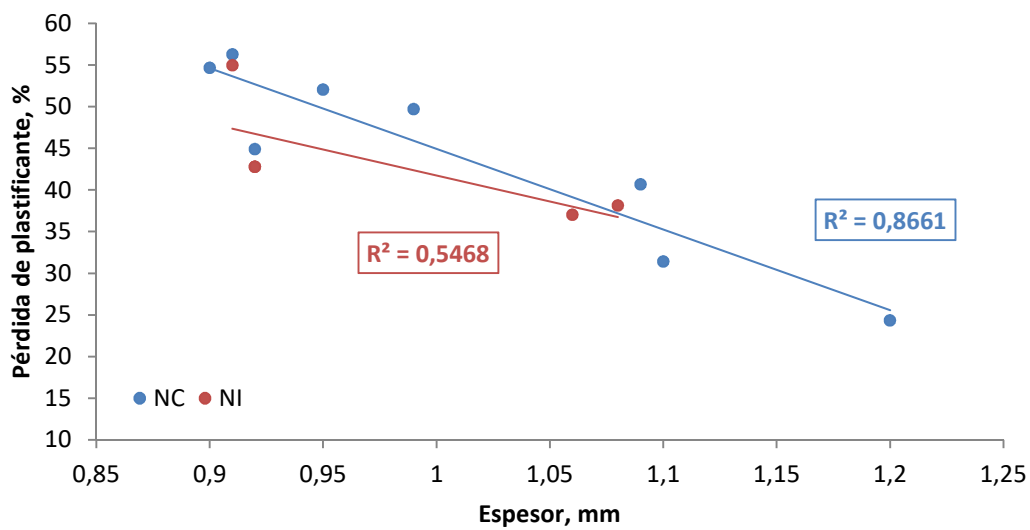


Figura 6.31. Relación entre la pérdida de plastificante y el espesor de la geomembrana

Los plastificantes son añadidos a la formulación del PVC para su uso como geomembrana con el fin de otorgar flexibilidad al material. De esta forma la pérdida de plastificantes ocasiona que el material se vuelva más rígido con el tiempo y esto afecta a las propiedades mecánicas de la geomembrana, como la resistencia a la tracción y el alargamiento.

En la figura 6.32 se observa la relación entre la pérdida de plastificante y la resistencia a tracción de la geomembrana en coronación y en zona intermitente. Cuanto mayor es la pérdida de plastificante, menor es la resistencia obtenida. Se observa una buena correlación en ambas zonas, aunque, como en el caso del espesor, la correlación es mejor en coronación.

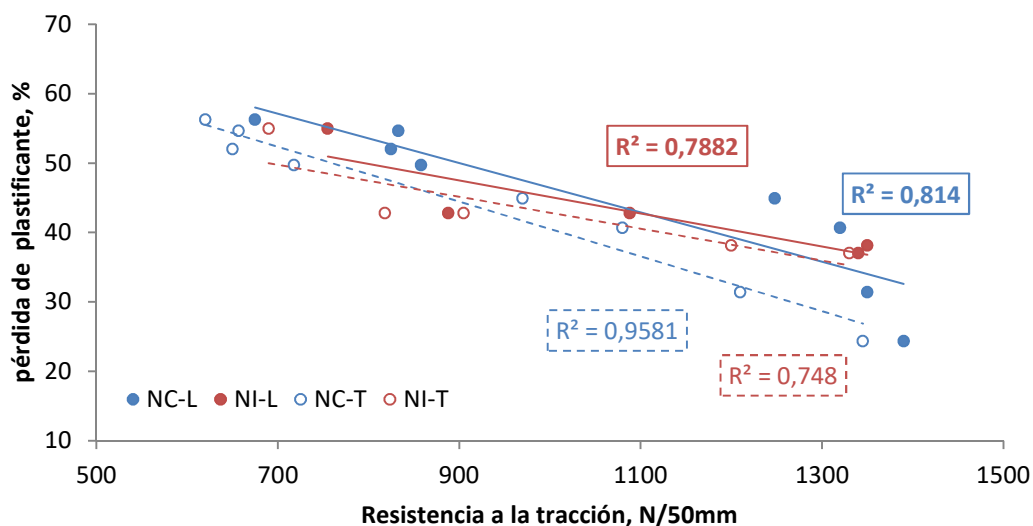


Figura 6.32. Relación entre la pérdida de plastificante y la resistencia a la tracción

6. Comportamiento de la geomembrana de PVC-P

En la figura 6.33 se presenta la relación entre la pérdida de plastificante y el alargamiento de la geomembrana. Como en el caso del espesor y de la resistencia a tracción, se observa una mejor correlación en coronación que en la zona intermitente.

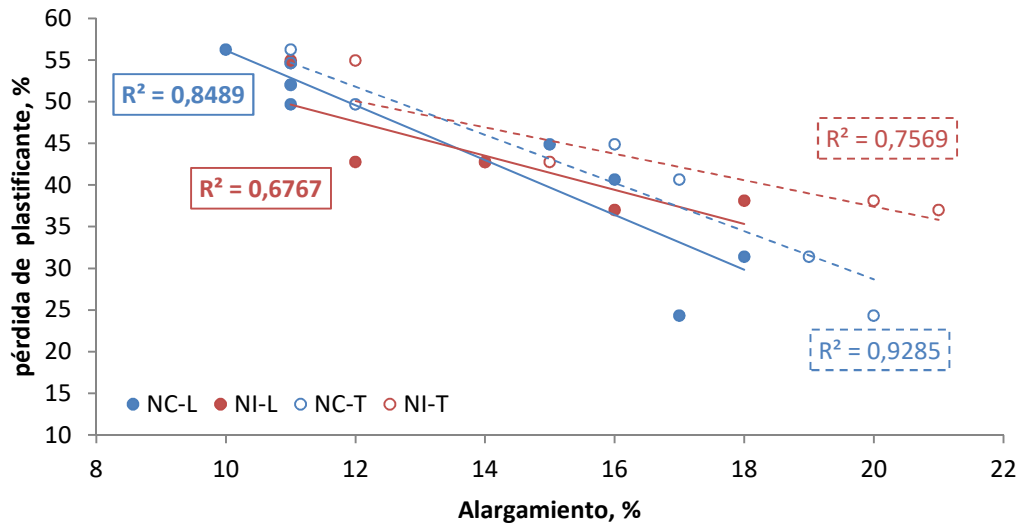


Figura 6.33. Relación entre la pérdida de plastificante y el alargamiento

Aunque la geomembrana experimenta una disminución continua de plastificante, la mayor pérdida se obtiene entre los 12 y 24 meses de instalación en el embalse, como puede verse en la figura 6.34, donde se muestra la pérdida experimentada cada 12 meses en coronación.

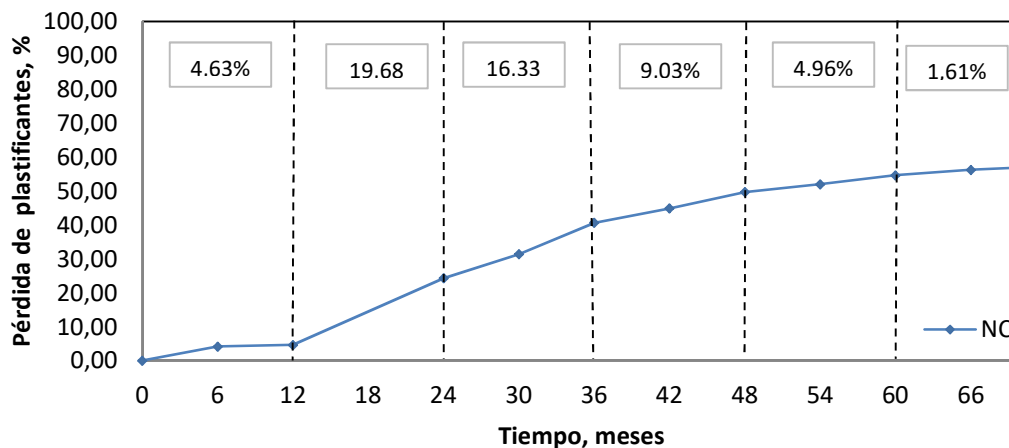


Figura 6.34. Pérdida de plastificante experimentada cada 12 meses

La mayor pérdida de plastificante se obtiene entre los 12 y 24 meses (19,7%), seguida de la que se experimenta de 24 a 36 meses (16,3%). Posteriormente la pérdida va disminuyendo con el tiempo, observándose una tendencia a la estabilización, cuando alcanza el valor del 55% aproximadamente, lo que coincide con los estudios realizados por varios autores

(Noval, 2015; Giroud & Tisinger, 1993; Morrison & Comer, 1995), aunque la diferencia fundamental es que mientras que dichos autores experimentan esta estabilización aproximadamente a los 20 años (240 meses), en el embalse de Buen Paso la estabilización se produce aproximadamente a los 60 meses, hecho que pone de manifiesto la rapidez del proceso de pérdida de plastificante que ha experimentado la geomembrana.

A partir de los 24 meses, periodo en el que se produce la mayor pérdida de plastificante, empiezan a detectarse síntomas de deterioro en la geomembrana:

- Se produce una disminución de la resistencia a la tracción y el alargamiento.
- Se empiezan a detectar fallos en el ensayo de doblado a bajas temperaturas, detectándose grietas en la zona de doblado.
- Se observa degradación de la superficie de la geomembrana, detectándose a simple vista, grietas, cambios de coloración y pérdida de resina.
- Se detectan mediante microscopía microfisuras, porosidad y descamaciones, principalmente en la cara externa.

Todos estos resultados ponen de manifiesto que la pérdida de plastificantes es el proceso más significativo en la degradación del PVC y tiene una gran influencia en la evolución de las características del material.

Debido a las características del plastificante, con mayor tendencia a migrar al aire que al agua, se observa una mayor influencia de la pérdida de plastificante en la evolución de las características estudiadas en coronación, donde la geomembrana se encuentra siempre a la intemperie, que en zona intermitente, donde en ocasiones puede estar cubierta por agua, medio en el que el plastificante tiene menor tendencia a migrar, y podrían influir otros factores.

6.6.2. Deshidrocloración del PVC

Un estudio realizado por Blanco et al. (2016) a seis balsas localizadas en Alicante, impermeabilizadas con una geomembrana de PVC-P reforzada con hilos de poliéster, cuyo plastificante es el DEHP, muestra que las balsas siguen cumpliendo su función de impermeabilización incluso con pérdidas de plastificante superiores al 70%. Dichos autores concluyen que la durabilidad de las geomembranas de PVC-P no es solo función de la pérdida de plastificante sino también del estado del refuerzo de fibras sintéticas, que en su caso con las pérdidas de plastificante mencionadas, sigue estando en buen estado y protegido por la resina.

En el embalse de Buen Paso, la pérdida de plastificante no ha sido la única causa de la degradación de la geomembrana. Simultáneamente ha tenido lugar la deshidrocloración de la resina de PVC-P.

Por acción del calor y la radiación solar se produce la rotura de la macromolécula del PVC debido a reacciones de foto-oxidación y termo-oxidación. Como consecuencia de estas reacciones se pierde cloruro de hidrógeno y se forman extensos polienos, que son los causantes de la decoloración de la resina y posteriormente del deterioro de las propiedades mecánicas y la disminución de la resistencia química del PVC, lo que ha dado lugar a la aparición de grietas en la geomembrana y la desprotección de la armadura de hilos de poliéster (figura 6.26).

Para prevenir la degradación del PVC durante su procesamiento y su vida útil se requiere de estabilizantes apropiados que eviten la deshidrocloración de las cadenas poliméricas y neutralicen el ácido clorhídrico generado. A la vista de los resultados, la geomembrana del embalse de Buen Paso no contaba con los estabilizantes térmicos y absorbentes de radiación UV adecuados y por lo tanto no estaba suficientemente protegida para resistir el efecto de la radiación solar y la temperatura.

Las modificaciones en la superficie de la geomembrana debidas a la acción de la radiación UV y la temperatura aceleran los fenómenos de desplastificación. A su vez, la propagación de fisuras causadas por el efecto de la radiación UV se acelera cuando la geomembrana está sometida a tensiones por la acción del viento y las fuerzas de retracción, que se ven acentuadas por la pérdida de plastificante. Los dos mecanismos de degradación, por tanto actúan simultáneamente y se aceleran recíprocamente (Vandersype 2005).

La degradación de la geomembrana de PVC-P del embalse de Buen Paso ha tenido lugar como consecuencia de la acción conjunta de ambos mecanismos. La rápida pérdida de plastificante, causada por las características inadecuadas del ftalato de bis(2-etilhexilo), ha acelerado el proceso de deshidrocloración, que a su vez se ha visto favorecido por la insuficiente protección de la geomembrana ante el efecto de las radiaciones UV y la temperatura.

6.7. BIBLIOGRAFÍA

AENOR (1973). UNE 53221. Materiales plásticos. Revestimientos de materiales plásticos para suelos. Determinación de las medidas.

AENOR (1976). UNE 53326. Materiales plásticos. Tejidos recubiertos de materiales plásticos. Determinación de la resistencia al desgarro.

AENOR (1981). UNE 53095. Plásticos. Determinación de la migración de plastificantes.

- AENOR (1984a). UNE 53358. Plásticos. Láminas de poli (cloruro de vinilo) plastificado sin soporte, no resistentes al betún, para la impermeabilización de edificios. Características y métodos de ensayo.
- AENOR (1984b). UNE 53402. Plásticos. Láminas de poli(cloruro de vinilo) plastificado con o sin armadura, no resistentes al betún, para la impermeabilización de embalses, depósitos, presas y canales de agua. Características y métodos de ensayo.
- AENOR (1986). UNE 53165. Materiales plásticos. Determinación de las propiedades de tracción de películas de materiales plásticos.
- AENOR (1989). UNE 53420. Membranas impermeabilizantes. Determinación de la resistencia a la perforación por raíces.
- AENOR (1990). UNE 53028. Materiales plásticos. Determinación de la absorción de agua.
- ASTM D2124-99 (2011). Standard test method for analysis of components in poly(vinyl chloride) compounds using an infrared spectrophotometric technique.
- Blanco, M. & Aguiar, E. (2000). Aspectos más relevantes del comportamiento en obra de los materiales sintéticos utilizados como geomembranas impermeabilizantes en embalses ubicados en la comunidad autónoma de Canarias. *Ingeniería Civil*, N° 117.
- Blanco, M.; Crespo, M.A.; Leiro, A. & Mateo, B. (2013). Relación entre la durabilidad de geomembranas de PVC-P y el tipo de plastificante utilizado como aditivo. *XII Congreso latinoamericano de Patología y Congreso de Calidad en la Construcción ConPat 2013*, Cartagena de Indias, Colombia.
- Blanco, M.; Solera, R.; Giroud, J.P.; Pérez, M.; Redón, M.; Sánchez, F.J.; Torregrosa, J.B. & Zapata, F.A. (2016). Characteristics of six PVC-P geomembranes installed in reservoirs in Spanish Mediterranean Basin. *Proceedings Eurogeo 5*. Valencia.
- Cazzuffi, D. (2014). Long-time performance of exposed geomembrane used for the upstream face rehabilitation of dams in Northern Italy. *10th International Conference on Geosynthetics*. Berlin.
- Crespo, M.A. (2011). Comportamiento de barreras geosintéticas poliméricas (GBR-P) a base de poli(cloruro de vinilo) plastificado de distinta formulación, instaladas en embalses. *Tesis Doctoral*. Universidad Complutense de Madrid.
- Giroud, J.P. & Tisinger, L.G. (1993). The influence of plasticizers on the performance of PVC geomembranes. *Proceedings of the Conference on Geosynthetic Liner Systems: Innovation, Concerns, and Design*, St. Paul, MN, pp-169-196.
- Giroud, J.P. (1995). Evaluation of PVC geomembrane shrinkage due to plasticizer loss. *Geosynthetics International*, **2**, N°6, 1099-1113.

- Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino (2010). *Manual para el diseño, construcción, explotación y mantenimiento de balsas*. Comité Nacional Español de Grandes Presas.
- Morrison, W.R. & Comer, A.I. (1995). Use of Geomembranes in Bureau of Reclamation Canals, Reservoirs, and Dam Rehabilitation, Report N° REC-95-01. Denver, CO: US Department of the Interior, Bureau of Reclamation.
- Newman, E.J and Stark, T.D (2009). Ten-year PVC geomembrane durability. *Geosynthetics International*, **16**, N° 2, pp. 97-108.
- Noval, A.M.; Blanco, M; Castillo, F.; Leiro, A.; Mateo, B.; Giroud, J.P.; Aguiar, E.; Torregrosa, J.B. & Sánchez, F.J. (2014). Influence of orientation on ageing of a reinforced PVC geomembrane. *Proceedings 10th International Conference on Geosynthetics*. Berlin.
- Noval, A.M. (2015). Estudio de barreras geosintéticas (GBR-P) a base de EPDM, PVC-P y PEAD utilizadas en impermeabilización de embalses. *Tesis Doctoral*. Universidad Carlos III, Madrid.
- PVC Geomembrane Institute (2004). PGI 1104 Specification.
- Stark, T.D.; Choi, H, & Diebel, P.W. (2005). Influence of plasticizer molecular weight on plasticizer retention in PVC geomembranes. *Geosynthetics International*, **12**, N° 2, 99-110.
- Vandersype, D. (2005). Experiencia con láminas de PVC-P en cubiertas en sistemas semi-independiente. Datos de Auditorías. *Primer Congreso Nacional de Impermeabilización*, Madrid, 91-102.
- Wilson, A.S. (1995). *Plasticizers: Principles and Practice*. Institute of Materials. Londres

7. COMPORTAMIENTO DE LA GEOMEMBRANA DE PEAD

7. COMPORTAMIENTO DE LA GEOMEMBRANA DE PEAD

7.1. CARACTERÍSTICAS INICIALES DE LA GEOMEMBRANA DE PEAD

Antes de la instalación de la geomembrana de PEAD en el embalse de Buen Paso, se determinaron sus características iniciales con el fin de comprobar que cumplía los requisitos exigidos para ser utilizada en impermeabilización, así como para establecer los valores iniciales que servirían de punto de partida para estudiar la evolución del estado de la geomembrana en el tiempo.

Los ensayos se realizaron siguiendo la normativa y procedimientos presentados en el capítulo correspondiente a metodología. En la tabla 7.1 se encuentran los resultados de las características de la lámina original, así como los valores requeridos, que se encuentran en el Manual para el diseño, construcción, explotación y mantenimiento de balsas (Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino, 2010).

Tabla 7.1. Características iniciales de la geomembrana de impermeabilización de PEAD y valores mínimos requeridos

Característica	Valor	Valor requerido
Espesor, mm	2,10	1,5 mm – 2,0 mm
Resistencia al impacto dinámico Altura del percutor, mm	>500	≥ 500
Resistencia a la tracción, MPa Longitudinal Transversal	35,0 33,2	≥ 25
Alargamiento en rotura, % Longitudinal Transversal	971 1016	≥ 700
Esfuerzo en el punto de fluencia, MPa Longitudinal Transversal	17,7 17,6	≥ 17
Alargamiento en el punto de fluencia, % Longitudinal Transversal	17 16	≤ 17
Resistencia al desgarro, N/mm Longitudinal Transversal	163 161	≥ 140
Resistencia al impacto estático, N/mm Cara externa Cara interna	417 443	--
Recorrido del percutor, mm Cara externa Cara interna	10 10	≥ 8
Doblado a bajas temperaturas	Sin grietas	Sin grietas
Negro de carbono Contenido, % Dispersión	2,33 Correcta	2,0-3,0
Dureza Shore-D	57	--

7. Comportamiento de la geomembrana de PEAD

Los resultados obtenidos cumplían los requisitos mínimos exigidos, lo que indicaba que la geomembrana presentaba unas características adecuadas para ser utilizada en impermeabilización.

Además de estos ensayos, se realizó un estudio de la geomembrana mediante microscopía óptica y electrónica de barrido. Mediante microscopía óptica se observa la diferencia entre las dos caras de la geomembrana, una brillante (cara interna) y la otra mate (cara externa), observadas a x36 aumentos (figura 7.1). La cara interna (A) presenta una superficie homogénea con estrías o arañazos. La cara externa (B) presenta también una superficie homogénea con relieve, donde se detectan surcos y estrías.

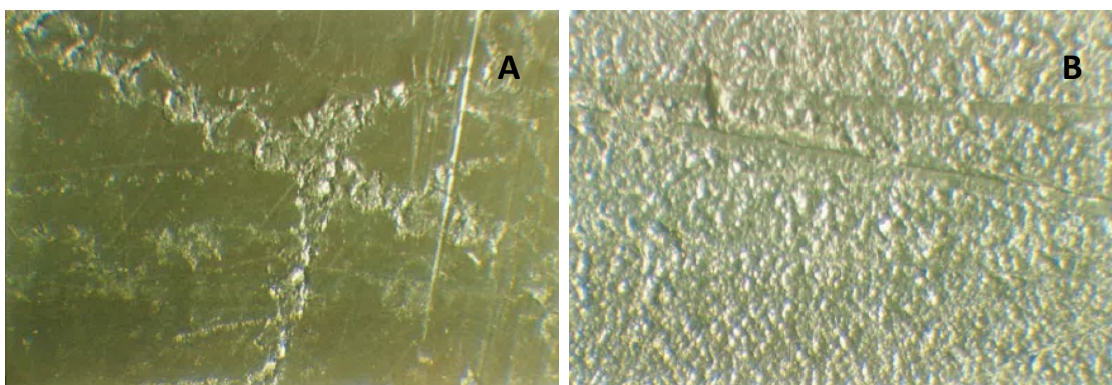


Figura 7.1. Aspecto de la geomembrana original de PEAD mediante microscopía óptica (x36) (A) cara brillante (interna) (B) cara mate (externa).

El estudio de la geomembrana mediante microscopía electrónica de barrido se realizó a x89 y x890 aumentos. La figura 7.2 corresponde a las microfotografías obtenidas por ambas caras. En ella se observa claramente la diferencia existente entre las dos caras de la lámina.

Como en microscopía óptica, puede verse que la cara interna se encuentra marcada por múltiples surcos, arañazos y desgarros, observándose a x890 aumentos un detalle de una descamación. La cara mate presenta también surcos y estrías pero la diferencia principal es que presenta una superficie con relieve.

Los resultados obtenidos de las características iniciales de la geomembrana de PEAD han servido como punto de partida para el estudio de su comportamiento como lámina de impermeabilización una vez instalada en el embalse de Buen Paso.

A lo largo de los 246 meses (20,5 años) de seguimiento al embalse se han ido incorporando otros ensayos que no se realizaron inicialmente a la geomembrana, como el tiempo de inducción a la oxidación (TIO) y la resistencia al agrietamiento por esfuerzos medioambientales (SCR). Además se han realizado una serie de ensayos específicos para el estudio del comportamiento del PEAD a nivel molecular y microestructural.

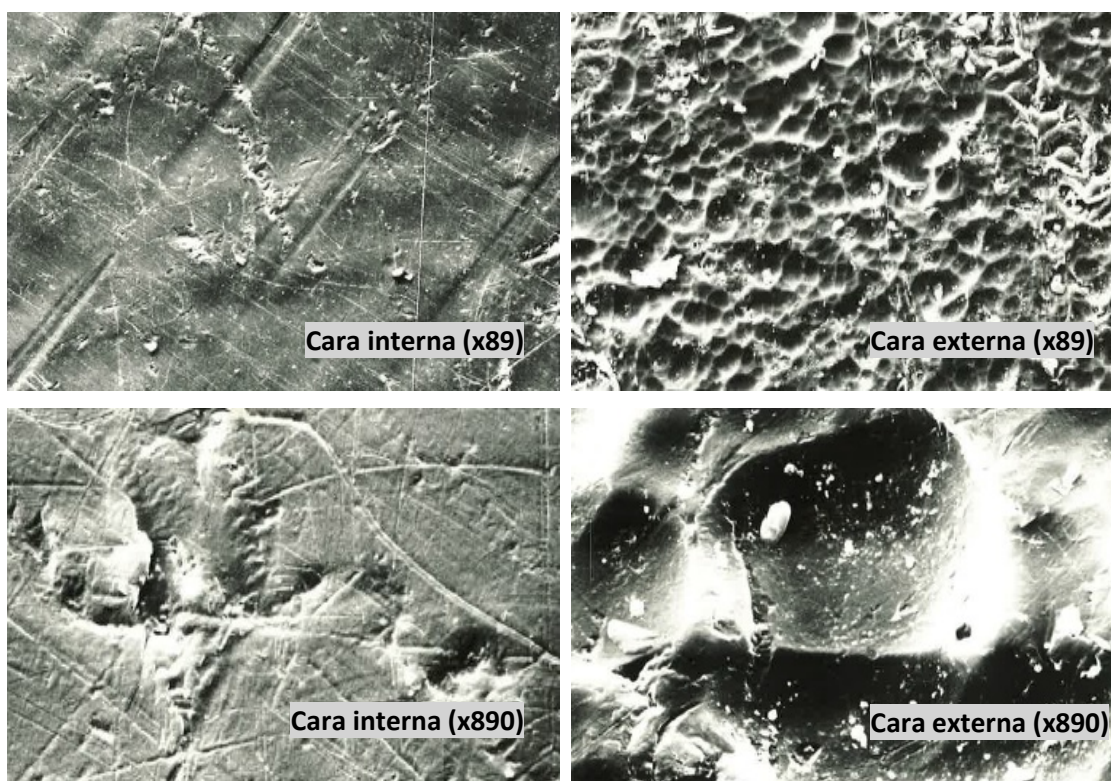


Figura 7.2. Aspecto de las dos caras de la geomembrana original de PEAD mediante microscopía electrónica de barrido a x89 y x890 aumentos

7.2. TOMA DE MUESTRAS

Una vez instalada la geomembrana de PEAD en el embalse de Buen Paso, se realizó un seguimiento de su comportamiento como lámina impermeabilizante mediante el estudio de la evolución de sus características en el tiempo, tomando como punto de partida los resultados obtenidos en la muestra original.

Se realizaron inspecciones periódicas al embalse en las que se tomaron muestras de los taludes norte y sur. Al estar el embalse situado en el hemisferio norte, el talud norte se encuentra orientado hacia el sur y por tanto es la zona expuesta a una mayor intensidad de radiación solar.

Para estudiar la influencia de la profundidad del embalse, se tomaron muestras de tres zonas:

- Coronación, zona continuamente expuesta a la radiación solar.
- Zona intermitente, que en ocasiones se encuentra cubierta por agua y en ocasiones expuesta a la radiación solar.
- Fondo, zona continuamente cubierta por agua.

7. Comportamiento de la geomembrana de PEAD

La denominación de las muestras dependiendo de la zona de procedencia del embalse, se presenta en la tabla 7.2. En el talud sur no se han extraído muestras de la zona intermitente hasta el momento.

Tabla 7.2. Denominación de las muestras estudiadas según su zona de procedencia del embalse

Profundidad	Talud	
	Norte	Sur
Coronación	NC	SC
Zona intermitente	NI	--
Fondo	NF	SF

La figura 7.3 presenta la localización en el embalse de las distintas muestras estudiadas.

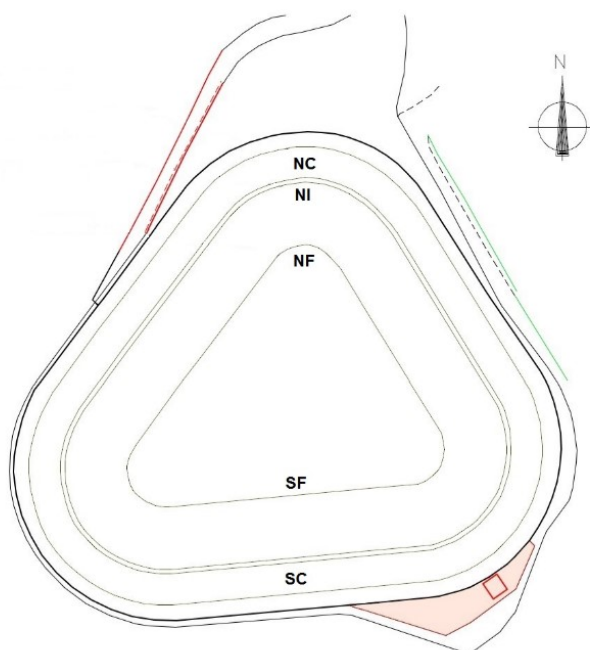


Figura 7.3. Localización de las muestras estudiadas en el embalse de Buen Paso

En las muestras extraídas se realizaron los ensayos correspondientes para estudiar la evolución de las características de la geomembrana de PEAD, cuyo comportamiento ha sido estudiado durante 246 meses desde su instalación.

Actualmente continúa realizándose el seguimiento del comportamiento de la geomembrana de PEAD, que sigue llevando a cabo su función de impermeabilización en el embalse de Buen Paso.

7.3. EVOLUCIÓN DE LAS CARACTERÍSTICAS FÍSICO-MECÁNICAS

7.3.1. Espesor

En la figura 7.4 se presentan los resultados del espesor a lo largo del tiempo en la zona de coronación de los taludes norte y sur del embalse.

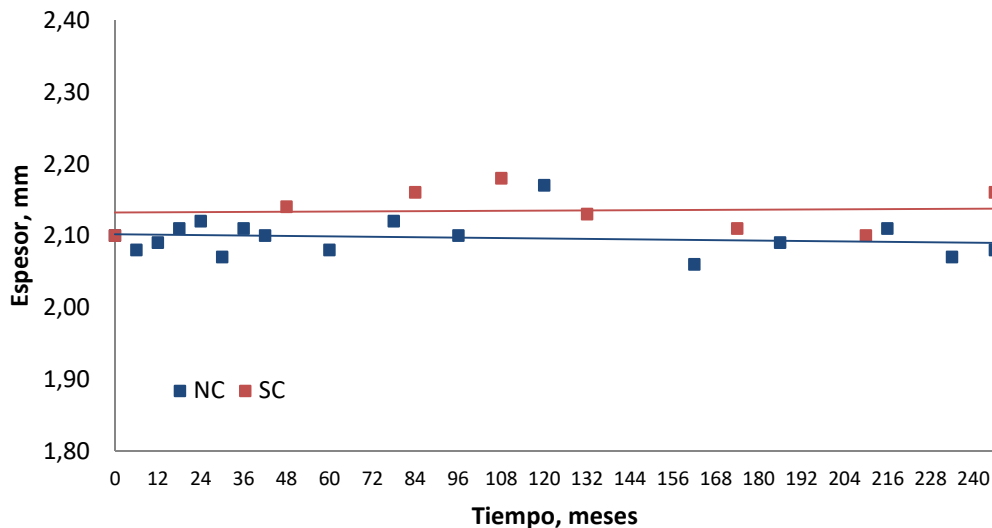


Figura 7.4. Evolución del espesor de la geomembrana en la zona de coronación de los taludes norte (NC) y sur (SC)

La geomembrana tenía un espesor inicial de 2,10 mm. A los 246 meses, el valor obtenido fue de 2,08 mm en el talud norte y de 2,16 mm en el talud sur. El espesor de la geomembrana, por tanto, no experimenta variaciones notables a lo largo del tiempo en ambos taludes.

La figura 7.5 presenta la variación del espesor en cada talud con la profundidad. En el talud norte se presentan valores correspondientes a coronación, zona intermitente y fondo. En el talud sur se presentan valores correspondientes a coronación y fondo.

Mientras que en la zona de coronación de ambos taludes y en el fondo del talud sur el espesor no experimenta variaciones notables, se observa una ligera tendencia creciente en la zona intermitente del talud norte. En todos los casos el espesor cumple con el valor requerido durante los 246 meses.

7. Comportamiento de la geomembrana de PEAD

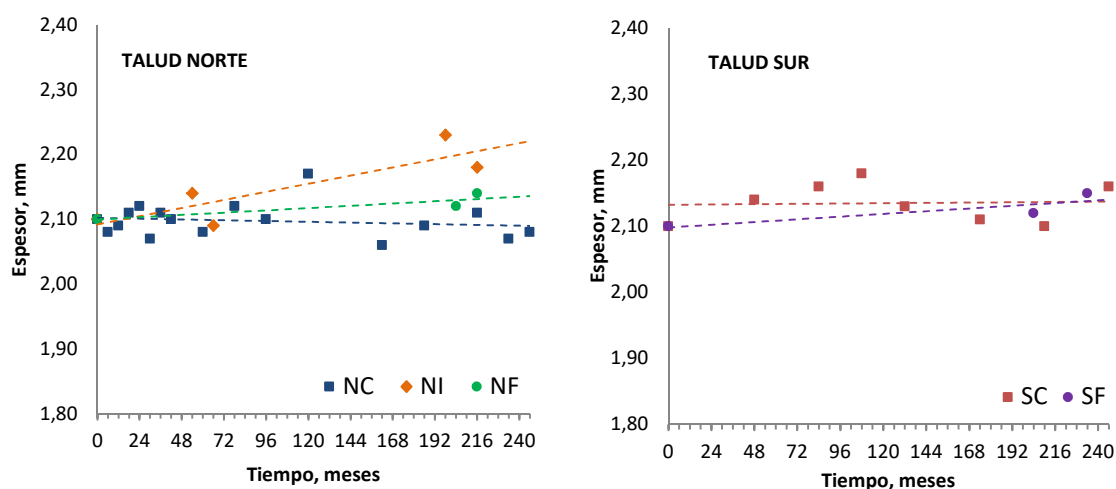


Figura 7.5. Evolución del espesor de la geomembrana en las distintas zonas de ambos taludes. (Talud norte: NC, coronación; NI, intermitente; NF, fondo. Talud sur: SC; coronación; SF, fondo)

7.3.2. Características de tracción

La figura 7.6 presenta los resultados de la resistencia a la tracción, en sentido longitudinal (L) y transversal (T) de las muestras procedentes de la coronación de los taludes norte y sur.

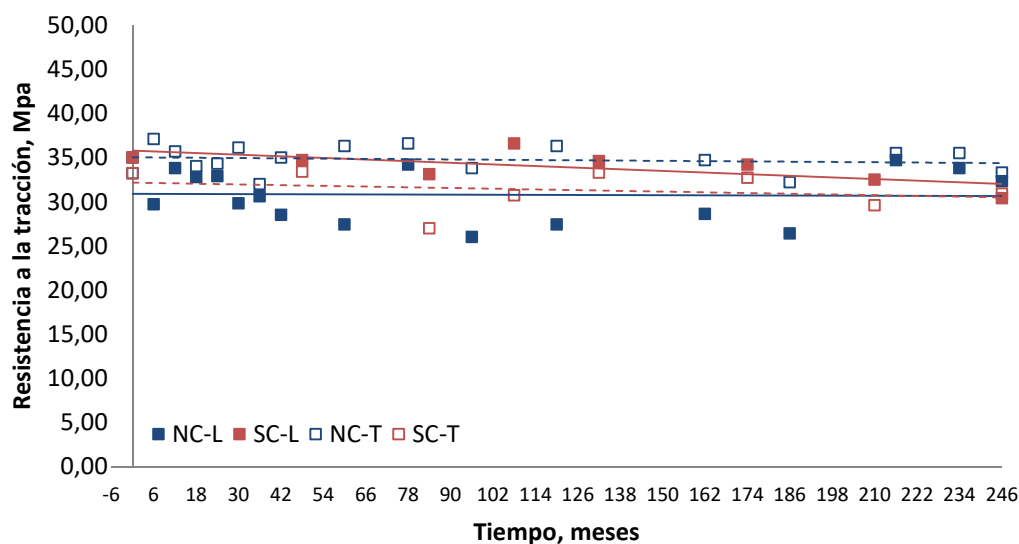


Figura 7.6. Resistencia a la tracción de las muestras procedentes de coronación de los taludes norte (NC) y sur (SC)

La resistencia a la tracción no experimenta variaciones notables a lo largo del tiempo, obteniéndose valores similares en ambas zonas del embalse.

Los valores obtenidos a los 246 meses se presentan en la figura 7.7, donde se comparan con los valores iniciales. La resistencia a la tracción experimentó una ligera pérdida en

coronación del talud norte del 8% en sentido longitudinal, permaneciendo prácticamente constante en sentido transversal. En coronación del talud sur, la resistencia experimentó una pérdida del 13% en sentido longitudinal y del 7% en sentido transversal.

En cualquier caso, la resistencia a la tracción cumple con el valor mínimo requerido (25 MPa) durante los 246 meses de seguimiento del embalse.

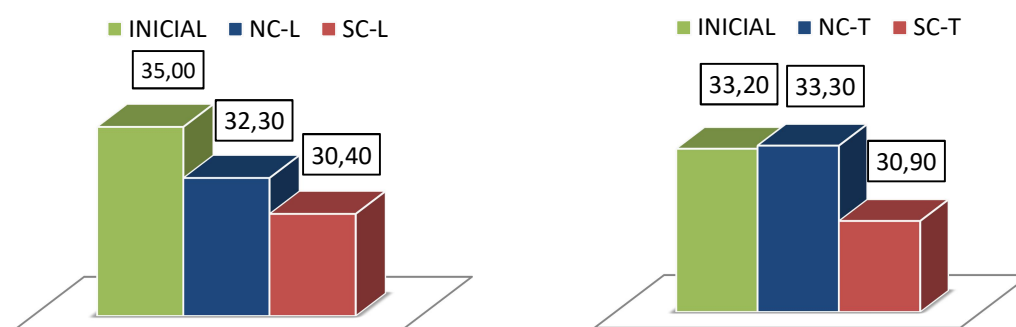


Figura 7.7. Valores de la resistencia a la tracción, en MPa, iniciales y a 240 meses

La figura 7.8 presenta los resultados obtenidos del esfuerzo en el punto de fluencia en sentido longitudinal (L) y transversal (T) de las muestras procedentes de la coronación de los taludes norte y sur.

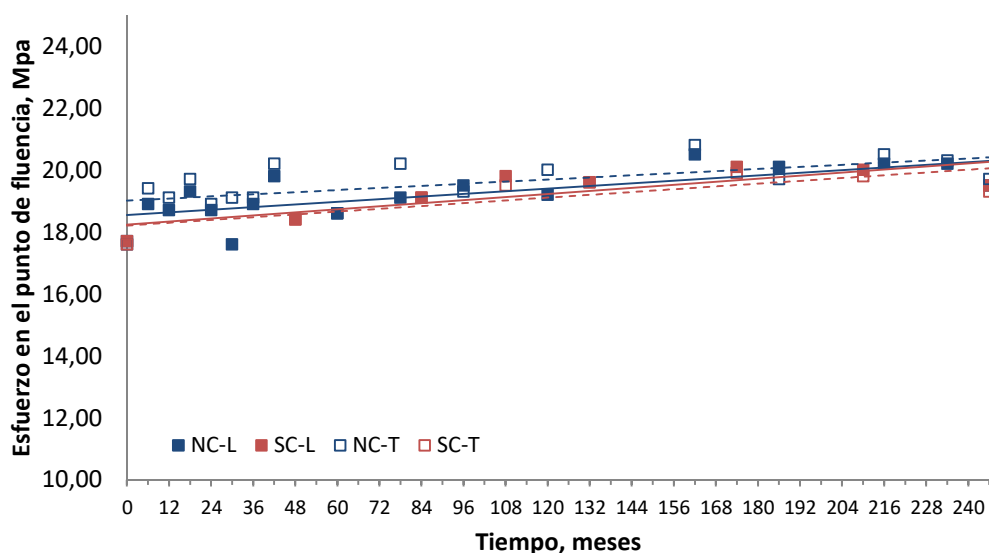


Figura 7.8. Esfuerzo en el punto de fluencia de las muestras procedentes de coronación norte (NC) y sur (SC)

El esfuerzo en el punto de fluencia experimenta un ligero aumento en ambos taludes y en ambos sentidos. A los 246 meses se obtiene tanto en el talud norte como en el sur un

7. Comportamiento de la geomembrana de PEAD

aumento del esfuerzo del 10% en sentido longitudinal. Respecto al sentido transversal, el esfuerzo experimenta un incremento del 12% en el talud norte y del 10% en el talud sur

La figura 7.9 presenta los valores del alargamiento en rotura obtenido en ambas zonas del embalse, en los sentidos longitudinal (L) y transversal (T). La figura 7.10 presenta los resultados correspondientes al alargamiento en el punto de fluencia.

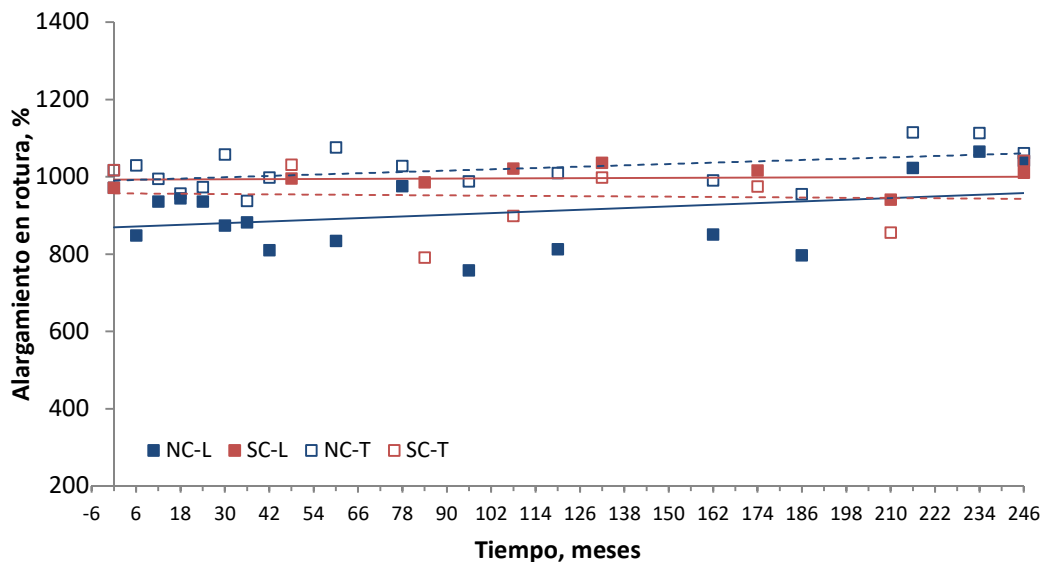


Figura 7.9. Alargamiento en rotura de las muestras procedentes de coronación norte y sur

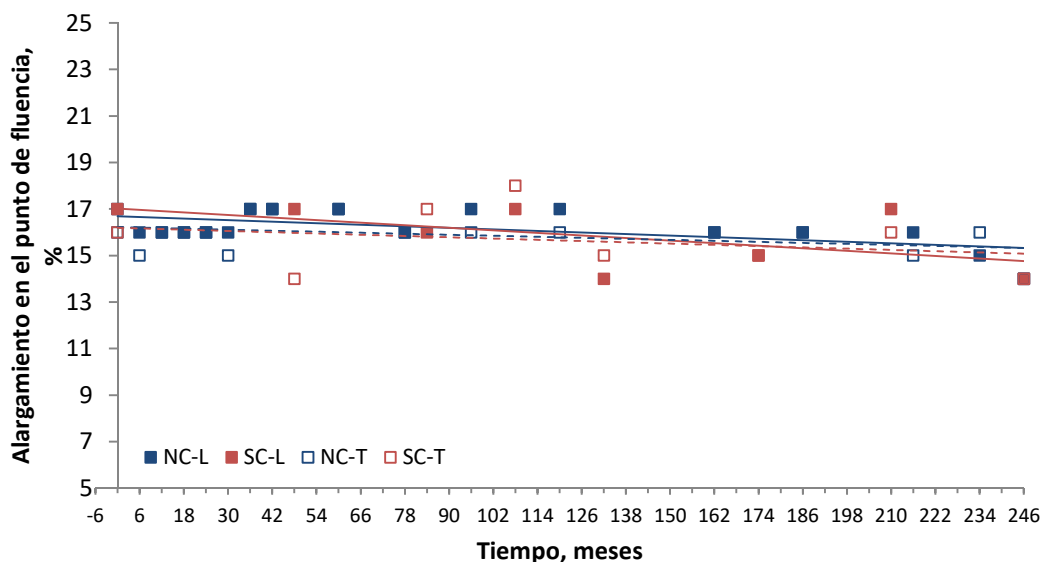


Figura 7.10. Alargamiento en el punto de fluencia de las muestras procedentes de coronación norte y sur

El alargamiento en rotura no presenta cambios notables a lo largo del tiempo ya que a los 246 meses se obtienen en ambos taludes variaciones inferiores al 10% con respecto a los valores iniciales.

El alargamiento en el punto de fluencia por el contrario, muestra una tendencia a la disminución en el tiempo, muy similar en ambos taludes, que experimentan a los 246 meses una reducción con respecto a los valores iniciales del 18% en sentido longitudinal y del 12,5% en sentido transversal.

En general se observa que los resultados de las características de tracción obtenidos en coronación de ambos taludes, presentan mayor dispersión en rotura que en el punto de fluencia.

La figura 7.11 presenta la evolución de las características de tracción dependiendo de la profundidad del embalse.

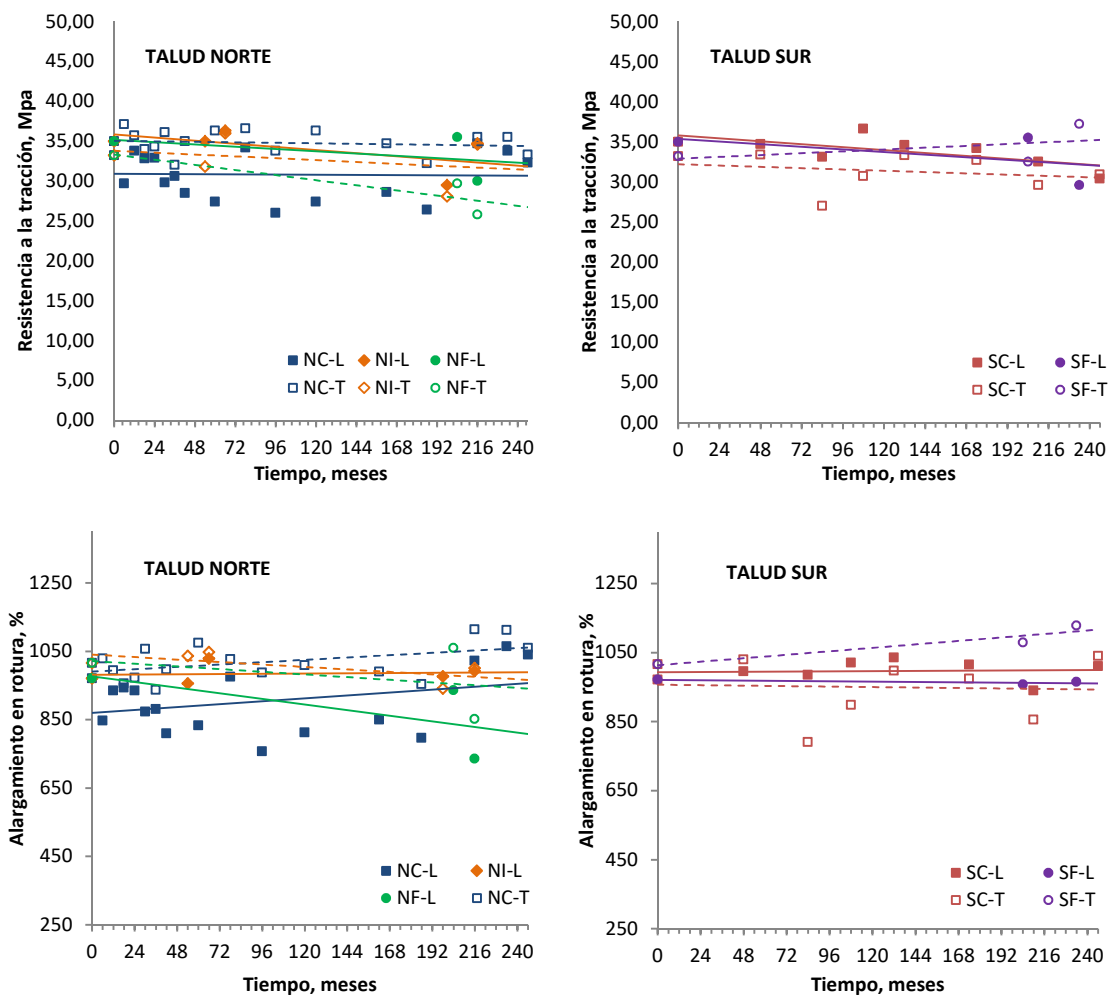


Figura 7.11. Variación de la resistencia a la tracción y el alargamiento en rotura dependiendo de la profundidad del embalse en ambos taludes. (Talud norte: NC, coronación; NI, intermitente; NF, fondo. Talud sur: SC, coronación; SF, fondo)

No se observan variaciones notables de los resultados de la resistencia a la tracción y el alargamiento en rotura dependiendo de la profundidad del embalse. Todas las muestras cumplen con los valores mínimos requeridos durante los 246 meses.

7. Comportamiento de la geomembrana de PEAD

La figura 7.12 presenta la evolución de las características de tracción en el punto de fluencia dependiendo de la profundidad del embalse.

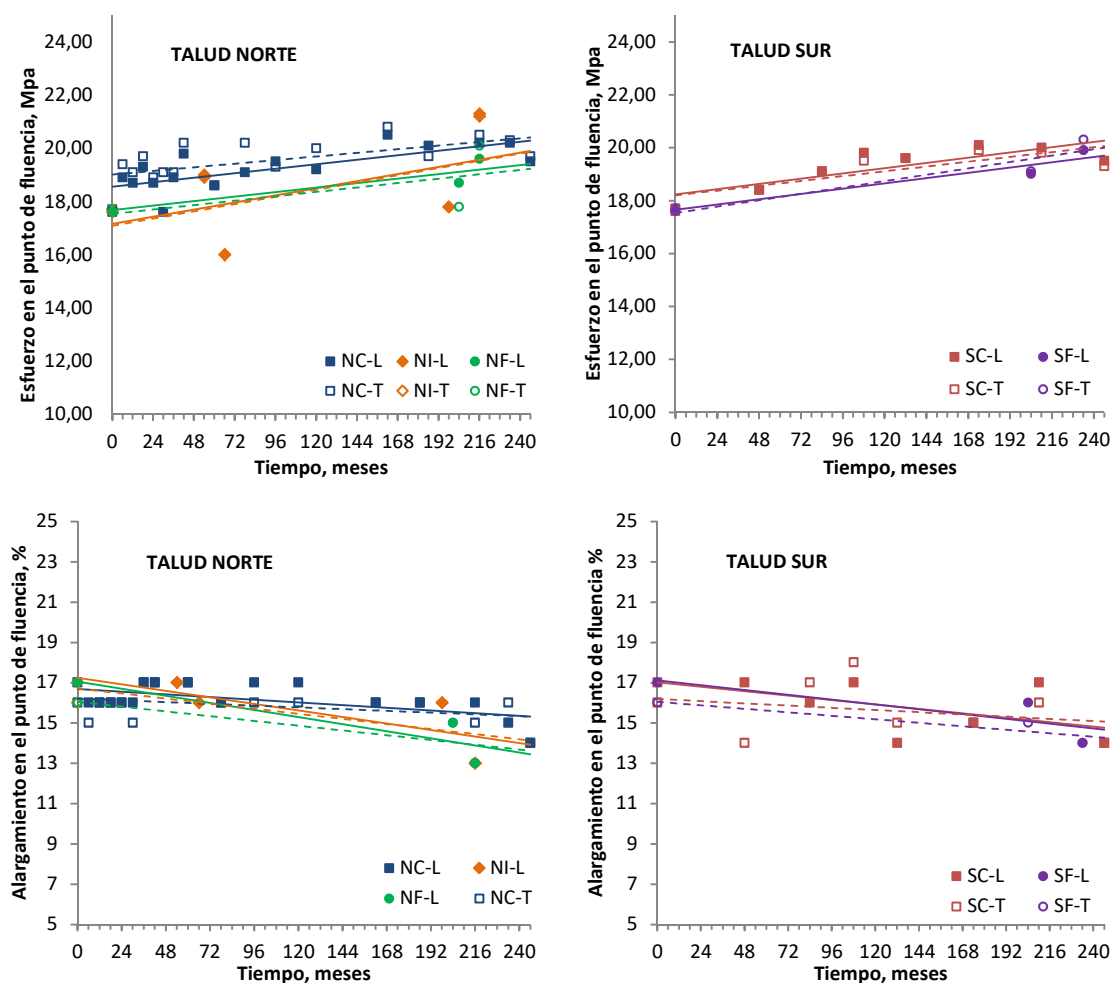


Figura 7.12. Variación del esfuerzo y el alargamiento en el punto de fluencia dependiendo de la profundidad del embalse en ambos taludes. (Talud norte: NC, coronación; NI, intermitente; NF, fondo. Talud sur: SC, coronación; SF, fondo)

Se observa en todas las zonas del embalse una tendencia creciente del esfuerzo en el punto de fluencia, obteniéndose valores ligeramente superiores en coronación que en el fondo y, en el caso del talud norte, también que en la zona intermitente.

El alargamiento presenta una tendencia a la disminución en todas las zonas del embalse. En el talud sur los valores obtenidos en coronación y en el fondo son muy similares. En el talud norte se observa a 246 meses que los valores en coronación son ligeramente superiores a los obtenidos en la zona intermitente y en el fondo.

El comportamiento de las características de tracción experimentado en el punto de fluencia indica que se está produciendo un aumento de la fragilidad en la geomembrana (Noval et al. 2014).

7.3.3. Dureza Shore-D

La figura 7.13 presenta los valores de dureza Shore-D obtenidos a lo largo de los 246 meses de seguimiento en la zona de coronación de los taludes norte y sur.

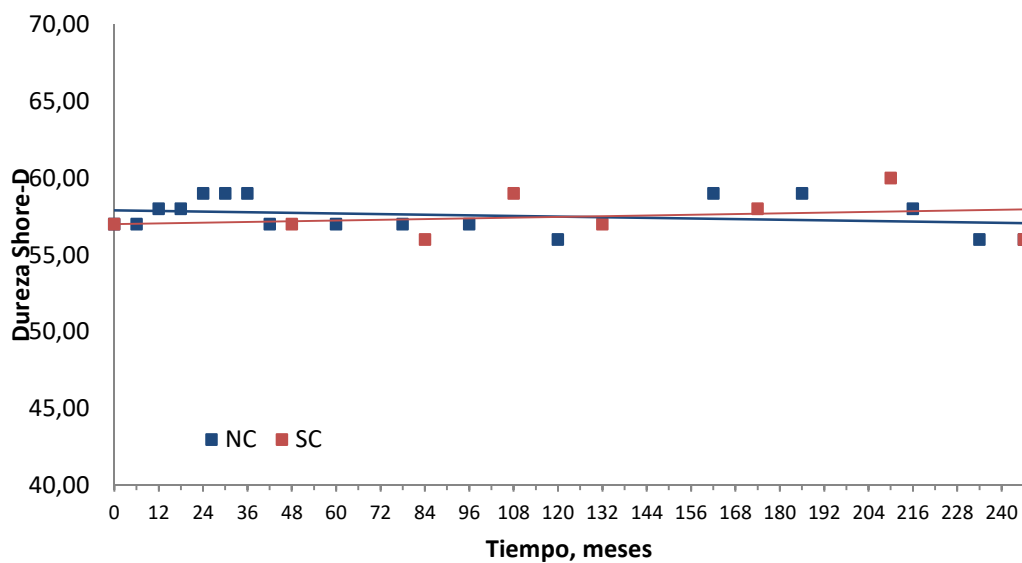


Figura 7.13. Evolución en el tiempo de la dureza Shore-D en la zona de coronación de los taludes norte y sur

Los resultados de la dureza son muy similares en ambos taludes y no experimentan un cambio notable con el tiempo. La geomembrana presentaba inicialmente un valor de 57, obteniéndose a los 246 meses un resultado de 56 en ambos taludes.

La figura 7.14 presenta la variación de la dureza dependiendo de la profundidad del embalse.

Los valores de la dureza son superiores en coronación, observándose una tendencia a la disminución en la zona intermitente del talud norte y en el fondo de ambos taludes, principalmente en el fondo del talud sur, es decir en las zonas en contacto con agua.

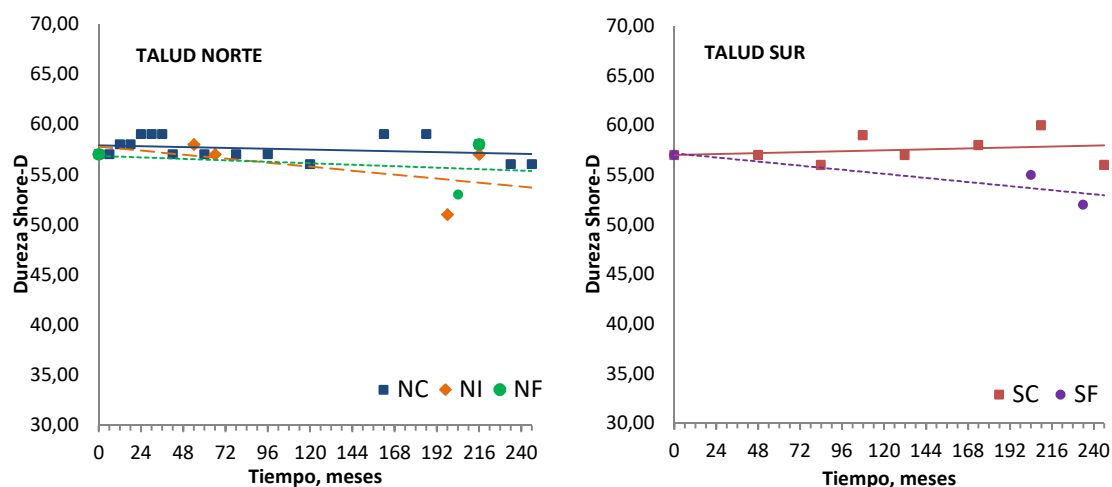


Figura 7.14. Evolución de la dureza dependiendo de la profundidad del embalse en ambos taludes. (Talud norte: NC, coronación; NI, intermitente; NF, fondo. Talud sur: SC, coronación; SF, fondo)

7.3.4. Resistencia al impacto dinámico

Este ensayo fue superado por todas las muestras analizadas durante los 246 meses de seguimiento al embalse, independientemente de la zona de extracción de las mismas, ya que después de lanzar sobre ellas el percutor desde una altura de 500 mm, no se observaron grietas ni cualquier otro signo de deterioro en la zona de impacto, hecho que se comprobó mediante una posterior prueba de estanqueidad.

7.3.5. Resistencia al impacto estático

Este ensayo se realizó por la cara externa (EXT) e interna (INT) de las muestras. En las figuras 7.15 y 7.16 se presenta la evolución en el tiempo de los resultados de la resistencia al impacto estático y del recorrido del percutor antes de la perforación respectivamente.

En general se observa una tendencia creciente tanto de la resistencia al impacto estático como del recorrido del percutor antes de la perforación en ambos taludes y por ambas caras. No obstante, hay que señalar que en los últimos meses se produce una disminución de la resistencia al impacto dinámico de la cara interna del talud norte.

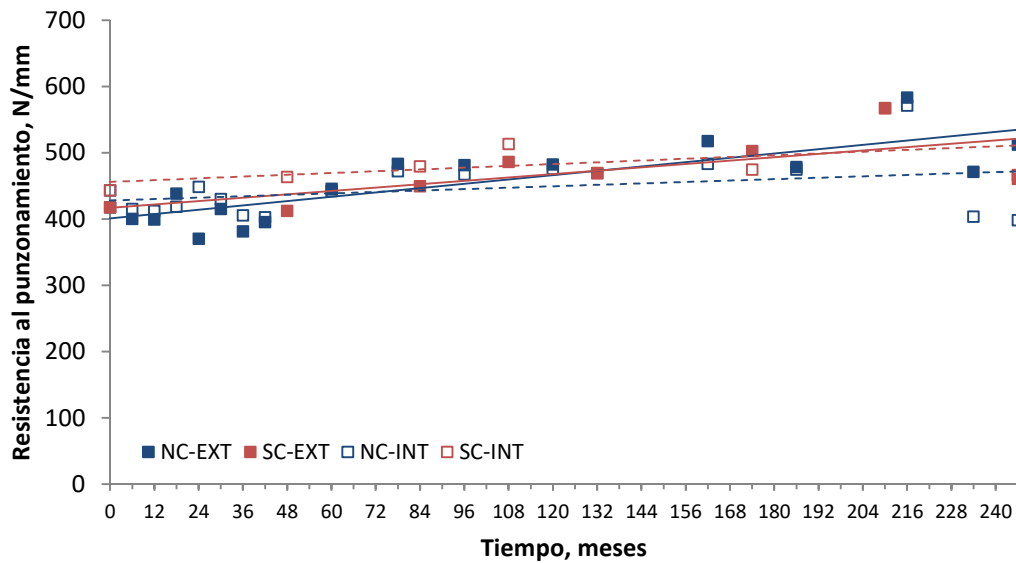


Figura 7.15. Resistencia al punzonamiento estático de las muestras procedentes de coronación de los taludes norte y sur, por la cara externa (EXT) e interna (INT)

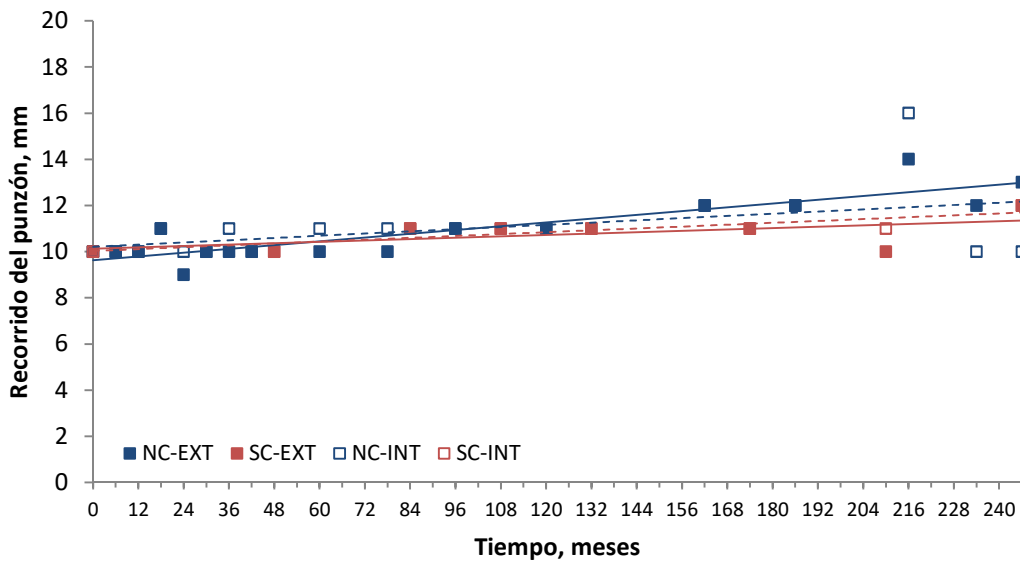


Figura 7.16. Recorrido del punzón antes de la perforación de las muestras procedentes de coronación de los taludes norte y sur, por la cara externa (EXT) e interna (INT)

En la tabla 7.3 se presentan los valores iniciales y los obtenidos a 246 meses. Inicialmente la geomembrana presentaba por la cara externa un valor de resistencia al impacto estático de 417 N/mm, obteniéndose a los 246 meses, 512 N/mm en coronación norte y 460 N/mm en coronación sur, lo que supone un incremento de la resistencia del 23% en el talud norte y del 10% en el talud sur. Respecto a la cara interna, inicialmente la geomembrana presentaba un valor de resistencia al impacto estático de 443 N/mm, obteniéndose a los 246 meses, 398

7. Comportamiento de la geomembrana de PEAD

N/mm en coronación norte y 466 N/mm en coronación sur, lo que supone una disminución de la resistencia del 10% en el talud norte y un incremento del 5% en el talud sur.

Tabla 7.3. Resultados de la resistencia al impacto estático y el recorrido del punzón antes de la perforación, iniciales y a los 246 meses desde la instalación de la geomembrana

Tiempo, meses	Resistencia al impacto estático, N/mm				Recorrido del punzón, mm			
	Cara externa		Cara interna		Cara externa		Cara interna	
	NC	SC	NC	SC	NC	SC	NC	SC
0	417		443		10		10	
246	512	460	398	466	13	12	10	12

En lo que se refiere al recorrido del percutor, el valor inicial fue de 10 mm en ambas caras, obteniéndose a 246 meses por la cara externa un valor de 13 mm en coronación norte y 12 mm en coronación sur, lo que supone un incremento del 30% y del 20% respectivamente. Con respecto a la cara interna se obtiene a 246 meses el mismo valor en coronación norte y 12 mm en coronación sur, lo que supone un incremento en este talud del 20%. Todas las muestras cumplen con el valor mínimo requerido durante los 246 meses.

Las figuras 7.17 y 7.18 presentan la variación de la resistencia al punzonamiento estático y del recorrido del punzón con la profundidad del embalse, respectivamente. En el talud norte se presentan valores correspondientes a coronación (NC), zona intermitente (NI) y fondo (NF). En el talud sur se presentan valores correspondientes a coronación (SC) y fondo (SF).

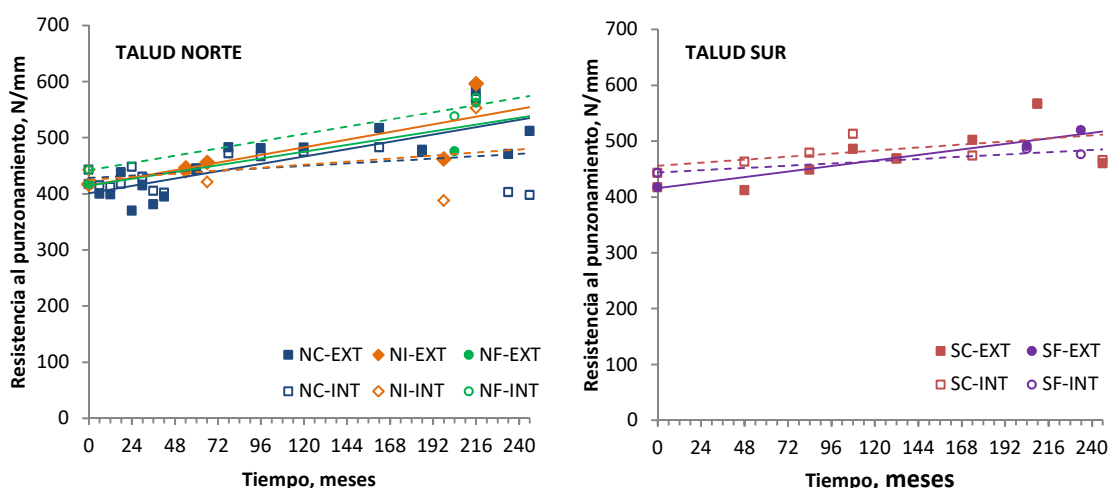


Figura 7.17. Variación de la resistencia al punzonamiento estático de las muestras dependiendo de la profundidad en los taludes norte y sur del embalse

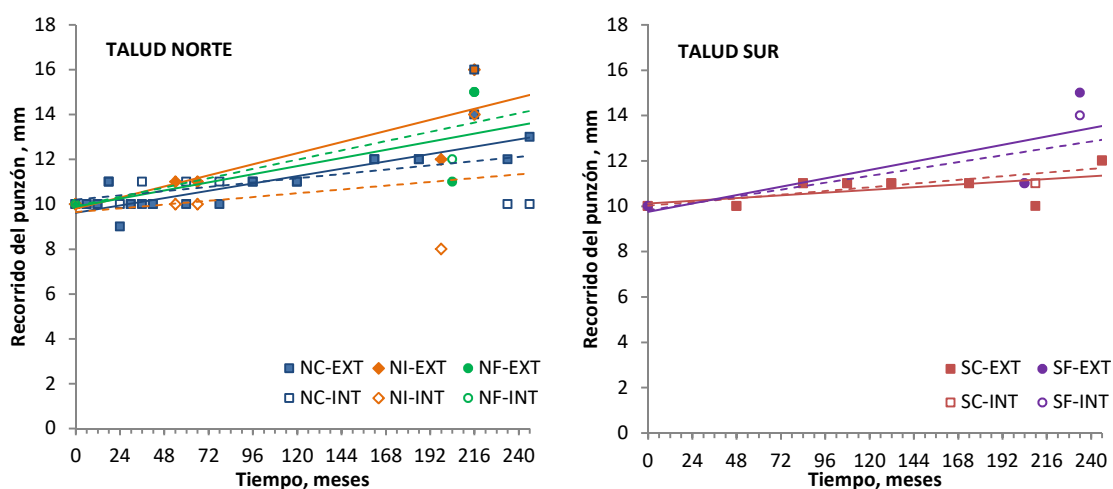


Figura 7.18. Variación del recorrido del punzón antes de la perforación de las muestras dependiendo de la profundidad en los taludes norte y sur del embalse

En las distintas profundidades del embalse se observa una tendencia creciente muy similar de la resistencia al impacto estático con el tiempo, tanto por la cara externa como por la interna, aunque no es tan acusada en la cara interna de las muestras procedentes de coronación y zona intermedia del talud norte.

El recorrido del punzón antes de la perforación también muestra una tendencia creciente en todas las zonas del embalse, siendo más acusada en el fondo que en la zona de coronación en ambos taludes. Con respecto a la zona intermitente del talud norte, se observa a 198 meses un descenso en el valor obtenido (8 mm), aunque coincide con el valor mínimo requerido y aumenta a 14 mm a 216 meses.

El aumento del recorrido del punzón pone de manifiesto que la geomembrana está transformándose en un material más elástico, principalmente en las zonas en contacto con el agua. Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos en la evolución de la dureza Shore-D (figura 7.13), que presenta una tendencia a la disminución en el tiempo, más acusada en las muestras procedentes del fondo de ambos taludes y de la zona intermitente del talud norte (Blanco & Leiro, 2012).

7.3.6. Resistencia al desgarro

La figura 7.19 presenta los resultados de la resistencia al desgarro a lo largo del tiempo, de las muestras extraídas de la zona de coronación de los taludes norte y sur. Se observa que no hay una variación notable durante los 246 meses de seguimiento del embalse.

7. Comportamiento de la geomembrana de PEAD

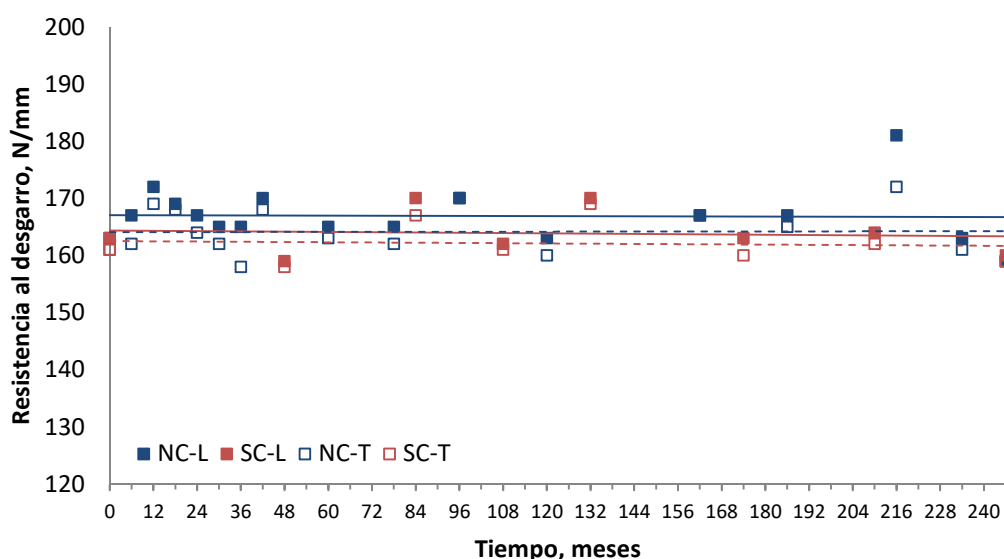


Figura 7.19. Evolución en el tiempo de la resistencia al desgarro en la zona de coronación de los taludes norte y sur del embalse

Inicialmente el valor obtenido fue de 163 N/mm en sentido longitudinal, obteniéndose a los 264 meses un valor de 159 N/mm en coronación norte y 160 N/mm en coronación sur. En sentido transversal se obtuvo inicialmente un valor de 161 N/mm, obteniéndose a los 246 meses un valor de 159 N/mm en ambos taludes.

La figura 7.20 presenta la variación de la resistencia al desgarro dependiendo de la profundidad del embalse. En el talud norte se presentan valores correspondientes a coronación (NC), zona intermitente (NI) y fondo (NF). En el talud sur se presentan valores correspondientes a coronación (SC) y fondo (SF).

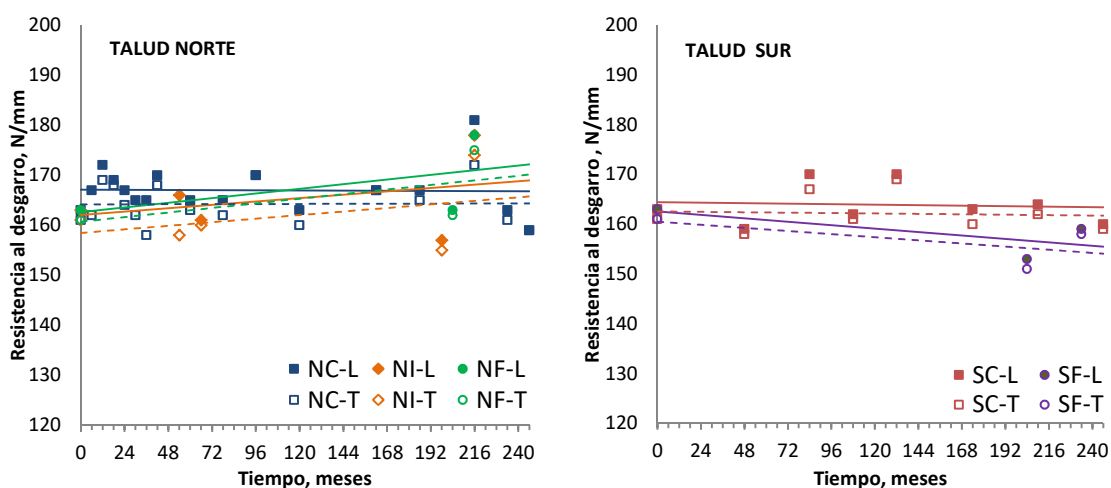


Figura 7.20. Variación de la resistencia al desgarro dependiendo de la profundidad en los taludes norte y sur del embalse

Los valores más elevados de resistencia al desgarro se obtienen en la zona de coronación en ambos taludes.

7.3.7. Resistencia de la soldadura

Se realizó el estudio de las soldaduras realizadas tanto por vía térmica como con aportación. Las soldaduras con aportación se realizan añadiendo un hilo de polietileno de 3 mm de diámetro.

7.3.7.1. Resistencia de la soldadura por tracción

Hasta los 216 meses, en todas las muestras la rotura se produjo siempre próxima a la zona de unión, pero fuera de la soldadura, lo que indicaba el buen estado de las soldaduras durante ese período. A partir de los 216 meses, las muestras estudiadas, procedentes tanto del talud norte como del talud sur, (tabla 7.4) no llegan a romper, lo que pone de manifiesto que las soldaduras se encontraban en buenas condiciones.

La resistencia de la soldadura por tracción tiene total validez desde el punto de vista cualitativo, es decir, indica si la unión entre paños es correcta o no en el momento del ensayo. Sin embargo, desde el punto de vista cuantitativo, el valor de la carga es realmente un resultado de la resistencia de la muestra a la tracción en sentido transversal, ya que al romper fuera de la soldadura, es como si se estuviera llevando a cabo este último ensayo.

Tabla 7.4. Muestras que no llegan a romper al realizar el ensayo para la determinación de la resistencia de la soldadura por tracción

Tiempo, meses (años)	Muestras que no llegan a romper	
	Zona	Tipo soldadura
216 (18)	NI	Térmica
234 (19,5)	SF	Térmica
246 (20,5)	NC	Térmica
	NC	Con aportación
	SC	Térmica
	SC	Con aportación

No obstante, en la figura 7.21 se presenta la evolución de la resistencia de la soldadura por tracción en rotura obtenida en ambos tipos de soldadura, observándose que los valores son en general superiores en las soldaduras realizadas por vía térmica.

7. Comportamiento de la geomembrana de PEAD

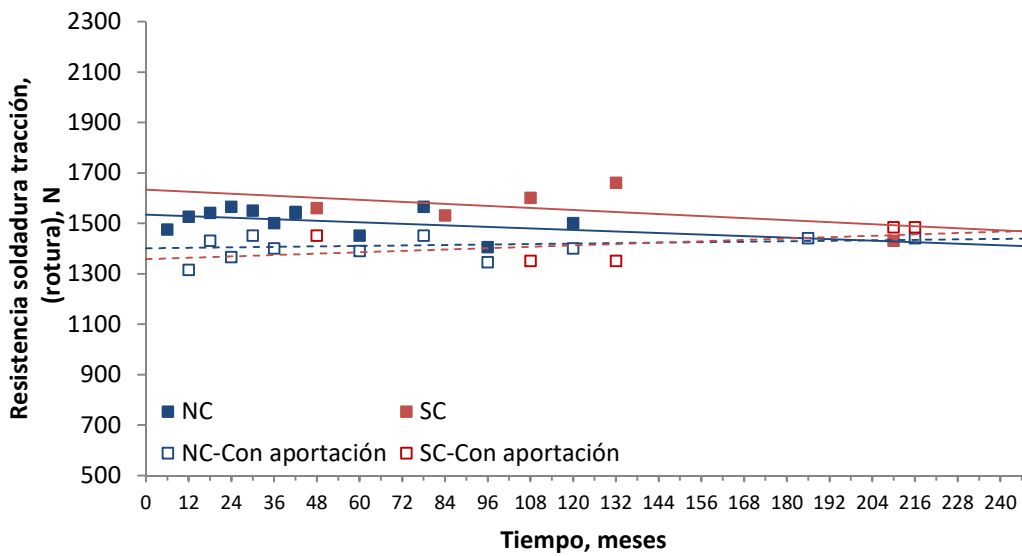


Figura 7.21. Variación de la resistencia de la soldadura por tracción en rotura

La figura 7.22 presenta la evolución de la resistencia de la soldadura por tracción en el punto de fluencia, donde se observa que en general la resistencia de las soldaduras por vía térmica es superior a las realizadas con aportación y la resistencia tiende a disminuir, principalmente en el caso de las muestras con aportación procedentes del talud sur.

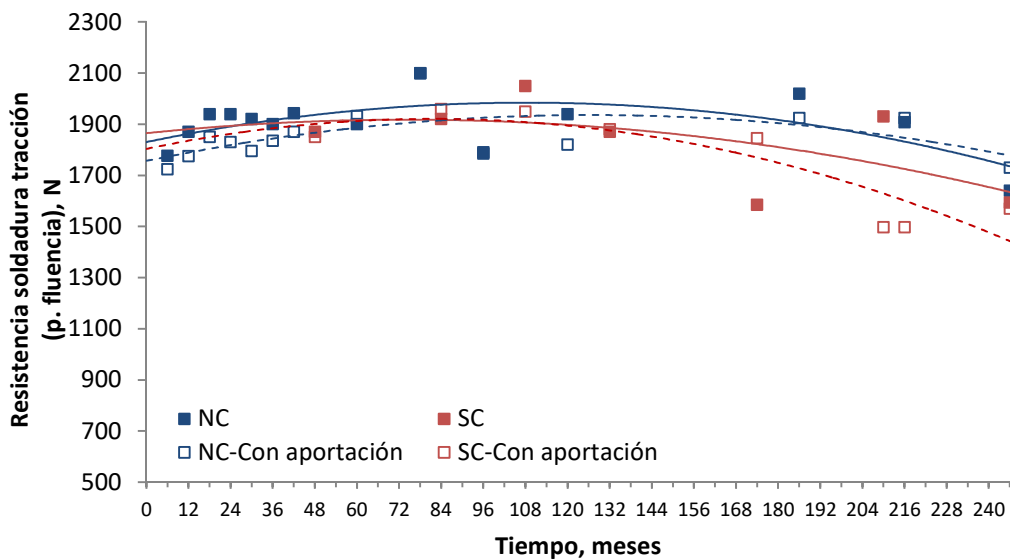


Figura 7.22. Variación de la resistencia de la soldadura por tracción en el punto de fluencia

Las figuras 7.23 y 7.24 presentan la variación con la profundidad del embalse de la resistencia de las soldaduras por tracción en rotura y en el punto de fluencia, respectivamente. En el talud norte se presentan valores correspondientes a coronación (NC), zona intermitente (NI) y fondo (NF). En el talud sur se presentan valores correspondientes a coronación (SC) y fondo (SF). Aunque los valores correspondientes al fondo y la zona intermitente son escasos, están en la línea de los obtenidos en coronación.

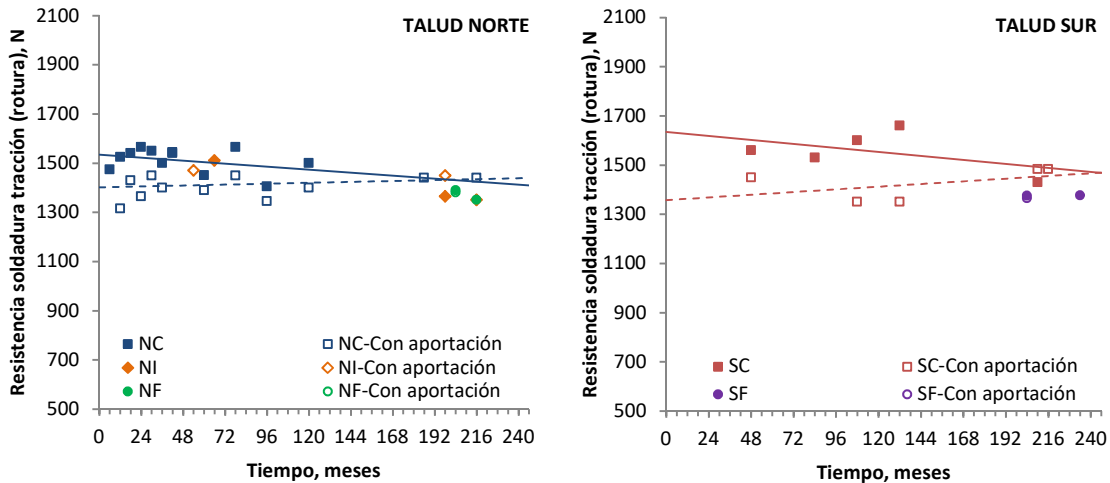


Figura 7.23. Variación de la resistencia de las soldaduras por tracción en rotura dependiendo de la profundidad en los taludes norte y sur del embalse

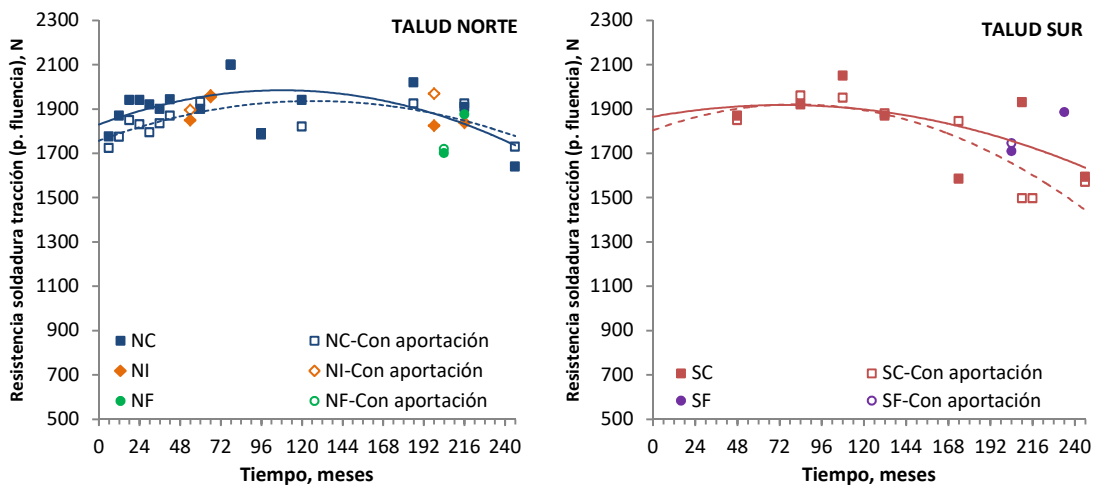


Figura 7.24. Variación de la resistencia de las soldaduras por tracción en el punto de fluencia dependiendo de la profundidad en los taludes norte y sur del embalse

7.3.7.2. Resistencia de la soldadura por pelado

El ensayo de resistencia de la soldadura por pelado presenta unos resultados que puede tener validez cuantitativa a efectos de comparación entre las distintas probetas del mismo material o incluso de diferentes materiales. La figura 7.25 presenta la evolución de la resistencia de las soldaduras por pelado. Se observa que en general son superiores los valores obtenidos en las soldaduras realizadas por vía térmica.

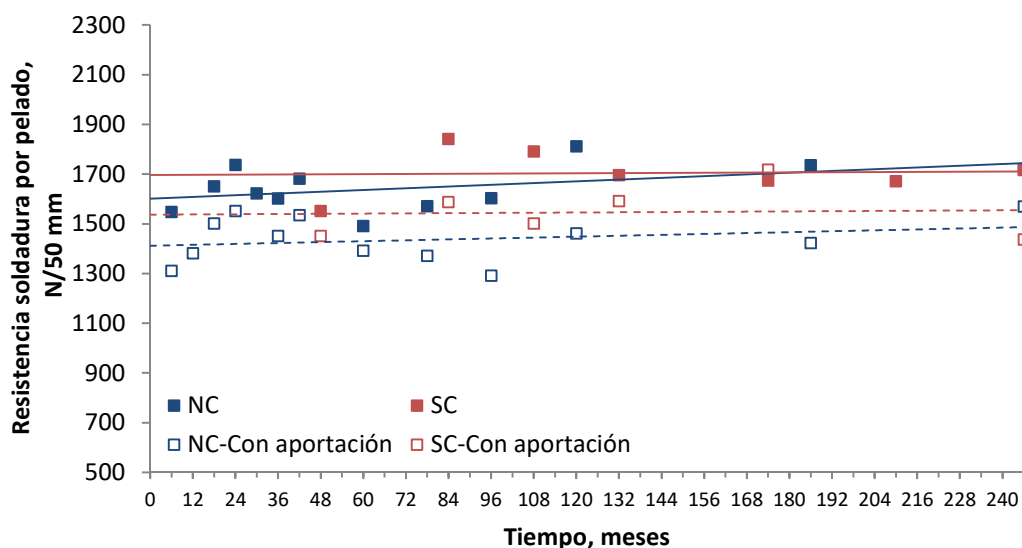


Figura 7.25. Evolución de la resistencia de la soldadura por pelado

En la figura 7.26 se presenta la variación de la resistencia de la soldadura por pelado dependiendo de la profundidad de la balsa. En el talud norte se presentan valores correspondientes a coronación (NC), zona intermitente (NI) y fondo (NF). En el talud sur se presentan valores correspondientes a coronación (SC) y fondo (SF).

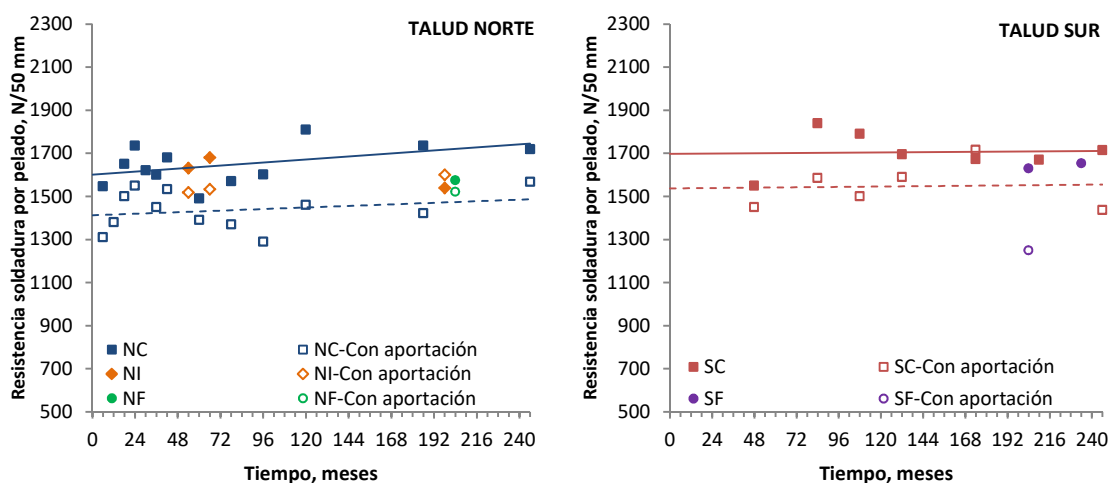


Figura 7.26. Variación de la resistencia de las soldaduras por pelado dependiendo de la profundidad en los taludes norte y sur del embalse

Aunque los valores correspondientes al fondo y la zona intermitente son escasos, en general siguen la misma tendencia que los resultados obtenidos en coronación. Únicamente parece alejarse del comportamiento general la muestra de soldadura con aportación del fondo del talud sur a los 204 meses, que presenta una resistencia ligeramente inferior al resto.

7.3.8. Doblado a bajas temperaturas

La mayoría de las muestras ensayadas a lo largo de los 246 meses de seguimiento, independientemente de la zona de extracción del embalse, superaron la prueba de doblado a bajas temperaturas, ya que no presentaron grietas, roturas ni otros síntomas de deterioro al ser dobladas sobre si mismas después de permanecer en una cámara frigorífica a -75°C durante un periodo de 5 horas.

Como excepción, hay que señalar que la mitad de las muestras procedentes de la zona de coronación del talud norte a 216 y 234 meses (18 y 19,5 años) no superaron el ensayo, observándose agrietamientos en la zona de flexión (figura 7.27).

Tampoco superaron el ensayo la mitad de las muestras procedentes del fondo del talud norte a los 204 meses (17 años).



Figura 7.27. Grieta formada en la zona de flexión de una probeta después del ensayo de doblado a baja temperatura

7.4. EVOLUCIÓN DEL ESTADO SUPERFICIAL

7.4.1. Estudio mediante microscopía

Con objeto de determinar el avance de la degradación de la geomembrana se ha realizado un estudio mediante microscopía óptica de reflexión (MOR) y microscopía electrónica de barrido (MEB) de las muestras extraídas de las diferentes zonas del embalse a lo largo del tiempo. Mediante estas técnicas es posible observar las distintas alteraciones que pueden tener lugar como consecuencia del envejecimiento de la geomembrana.

El estudio se ha realizado en muestras procedentes de los taludes norte y sur con objeto de determinar la influencia de la orientación. Por otra parte, también se ha examinado la influencia de la profundidad, y por tanto del efecto de la presencia de agua, analizando muestras procedentes de las distintas zonas del embalse:

- Coronación, zona continuamente expuesta a la radiación solar.
- Zona intermitente, en ocasiones cubierta por agua y en ocasiones expuesta a la radiación solar.
- Fondo, zona continuamente cubierta por agua.

7.4.1.1. Microscopía óptica de reflexión (MOR)

La figura 7.28 presenta las microfotografías obtenidas mediante MOR a x40 aumentos, de la cara interna y externa de las muestras de geomembrana extraídas de la zona de coronación de los taludes norte y sur a los 246 meses desde su instalación.

La superficie de la cara interna presenta estrías en cantidad superior a las que se observaban en la geomembrana antes de su instalación en el embalse (figura 7.1). Es muy común encontrar estrías en la superficie de las geomembranas de PEAD debido a la manipulación del material y al contacto con el soporte (Soriano et al., 2012).

La cara externa de las muestras presenta un mayor grado de deterioro que la cara interna. No se observan diferencias notables entre el estado de la muestra procedente del talud norte y la muestra procedente del talud sur.

La figura 7.29 presenta las microfotografías obtenidas mediante MOR a x40 aumentos, de la cara interna y externa de las muestras de geomembrana extraídas del fondo de los taludes norte y sur a los 204 meses desde su instalación. La comparación de las muestras procedentes del fondo se ha realizado a 204 meses porque es la edad más tardía en la que se extrajeron muestras de los dos taludes. En inspecciones posteriores, realizadas en el fondo del talud norte a 216 meses y en el fondo del talud sur a 234 meses, no se han detectado cambios notables en el estado de la geomembrana mediante MOR.

La cara interna de las muestras extraídas del fondo de ambos taludes a los 204 meses presenta una gran cantidad de estrías de manipulación y contacto con el soporte. La cara externa muestra leves indicios de alteración, detectándose la presencia de depósitos. No se observan diferencias notables entre la muestra procedente del fondo del talud norte y la del fondo del talud sur.

En las figuras 7.28 y 7.29 se observa que las muestras procedentes de coronación presentan un mayor deterioro que las procedentes del fondo, principalmente por la cara externa.

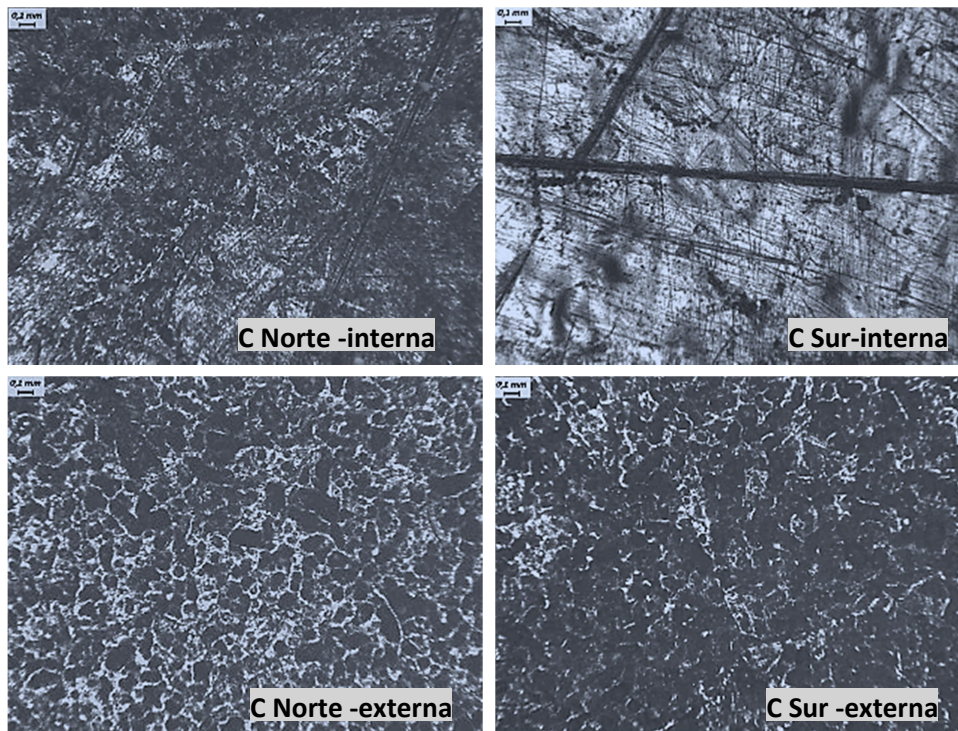


Figura 7.28. Microfotografías (MOR) a x40 aumentos de la cara interna y externa de las muestras extraídas de la zona de coronación de los taludes norte y sur a 246 meses

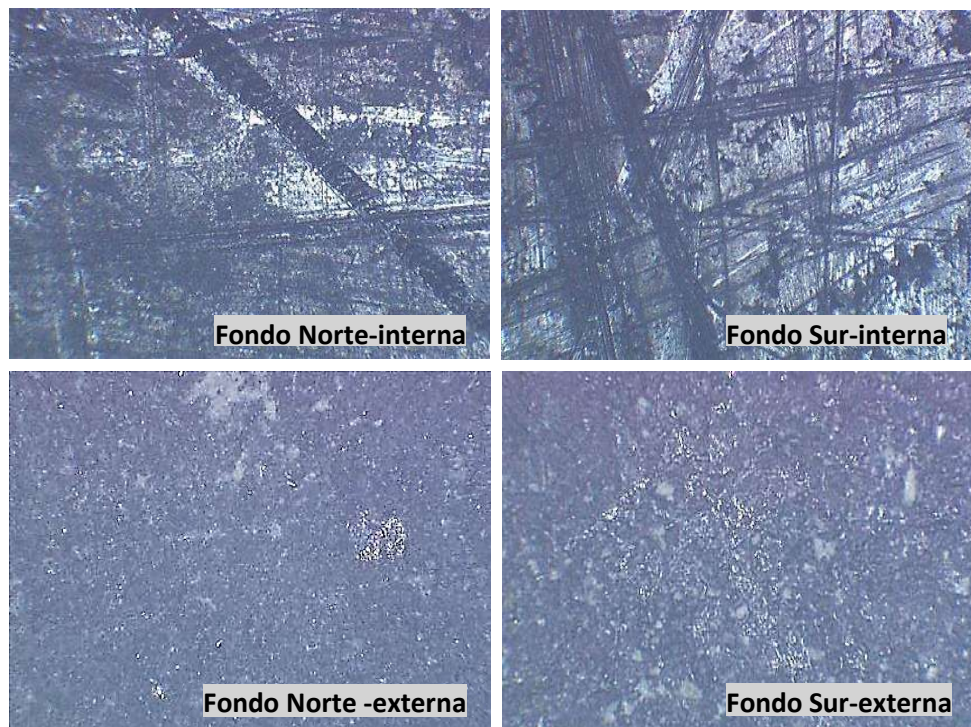


Figura 7.29. Microfotografías (MOR) a x40 aumentos de la cara interna y externa de las muestras procedentes del fondo de los taludes norte y sur a 204 meses

7. Comportamiento de la geomembrana de PEAD

Para estudiar con más detenimiento la influencia de la profundidad en el estado de la geomembrana, la figura 7.30 presenta las microfotografías obtenidas a x40 aumentos, de la cara externa e interna de las muestras procedentes de las zonas de coronación, intermitente y fondo del talud norte a 216 meses.

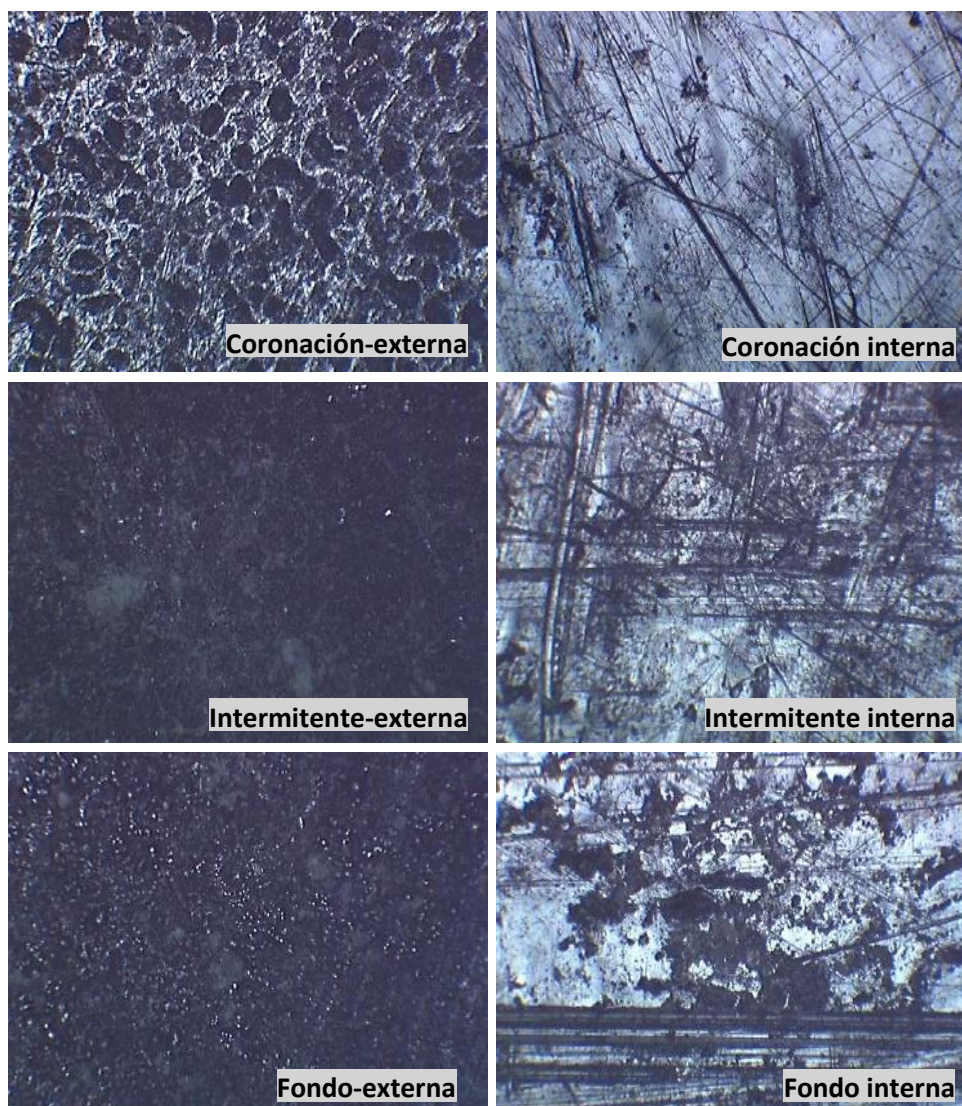


Figura 7.30. Microfotografías (MOR) a x40 aumentos de la cara externa e interna de las muestras procedentes de coronación, zona intermitente y fondo del talud norte a 216 meses

Con respecto al estado de la cara externa, la muestra procedente de coronación presenta un deterioro muy superior al de las muestras de la zona intermitente y del fondo, como consecuencia del tiempo que lleva expuesta a la acción de las radiaciones solares. La cara interna de las tres muestras presenta estrías de manipulación y contacto con el soporte, pero se encuentra en mejor estado de conservación que la cara externa. La muestra del fondo es la que parece presentar una mayor alteración por la cara interna.

Todas las muestras presentan síntomas de deterioro en su cara externa, más evidentes en coronación, lo que pone de manifiesto que la degradación del material se encuentra en un estado más avanzado en esta zona del embalse.

7.4.1.2. Microscopía Electrónica de barrido (MEB)

La figura 7.31 presenta las microfotografías obtenidas mediante MEB a x90 y x900 aumentos, de la cara interna de las muestras de geomembrana extraídas de la zona de coronación de los taludes norte y sur a los 246 meses desde su instalación.

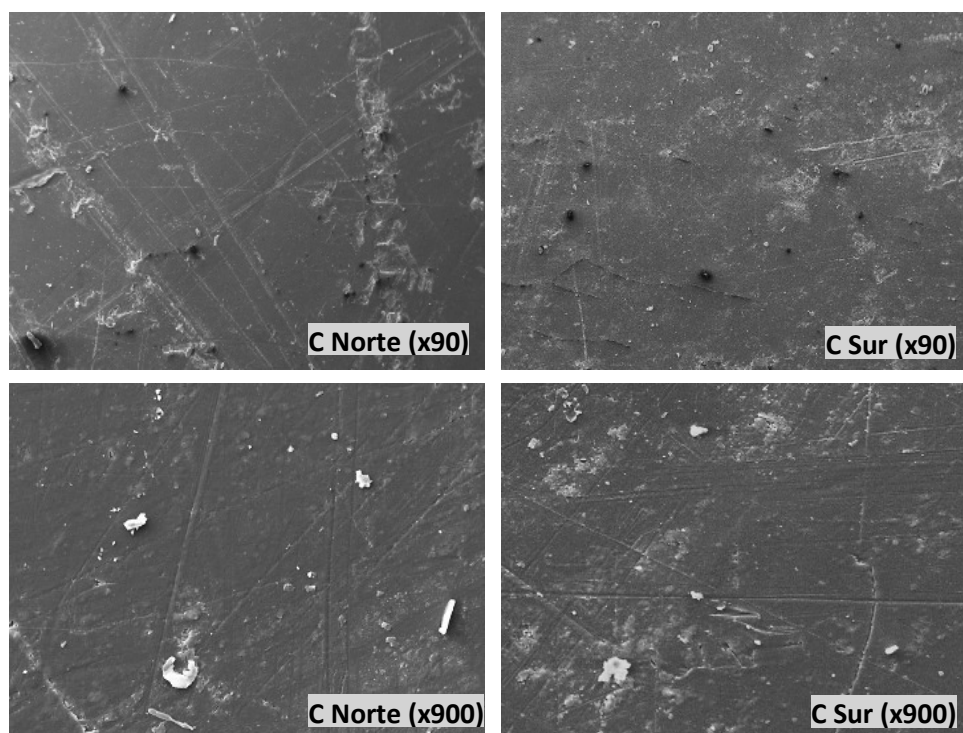


Figura 7.31. Microfotografías MEB (x90 y x900) de la cara interna de las muestras de geomembrana extraídas de la zona de coronación de los taludes norte y sur a 246 meses

Las muestras presentan una superficie homogénea y uniforme con estrías de manipulación y contacto con el soporte.

Aunque ambas muestras presentan un buen estado de conservación, se observa que la muestra procedente del talud norte está ligeramente más deteriorada presentando algunas descamaciones.

7. Comportamiento de la geomembrana de PEAD

La figura 7.32 presenta las microfotografías obtenidas mediante MEB a x90 y x900 aumentos, de la cara externa de las muestras de geomembrana extraídas de la zona de coronación de los taludes norte y sur a los 246 meses desde su instalación.

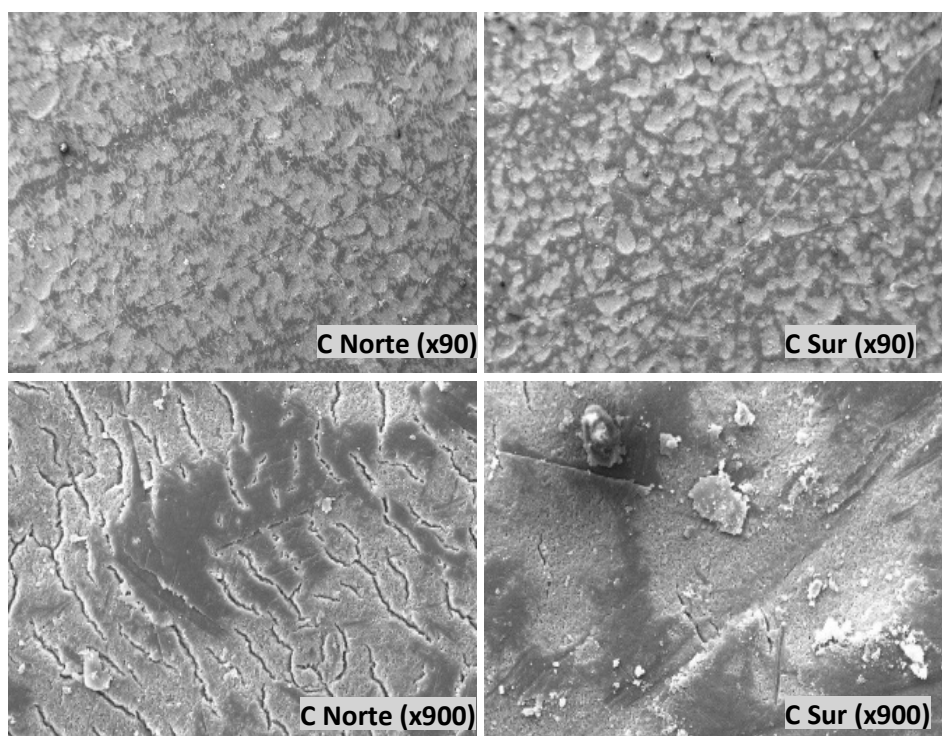


Figura 7.32. Microfotografías MEB (x90 y x900) de la cara externa de las muestras de geomembrana extraídas de la zona de coronación de los taludes norte y sur a 246 meses

Aunque mediante MOR no se observan diferencias notables en la superficie de la cara externa de ambas muestras, el estudio por MEB pone de manifiesto la presencia de microfisuras en las dos muestras, siendo la microfisuración mucho mayor en la muestra procedente del talud norte, que por tanto, se encuentra en un grado de deterioro superior que la procedente del talud sur.

La figura 7.33 presenta las microfotografías obtenidas mediante MEB a x90 y x900 aumentos, de la cara interna de las muestras de geomembrana extraídas del fondo de los taludes norte y sur a los 204 meses desde su instalación.

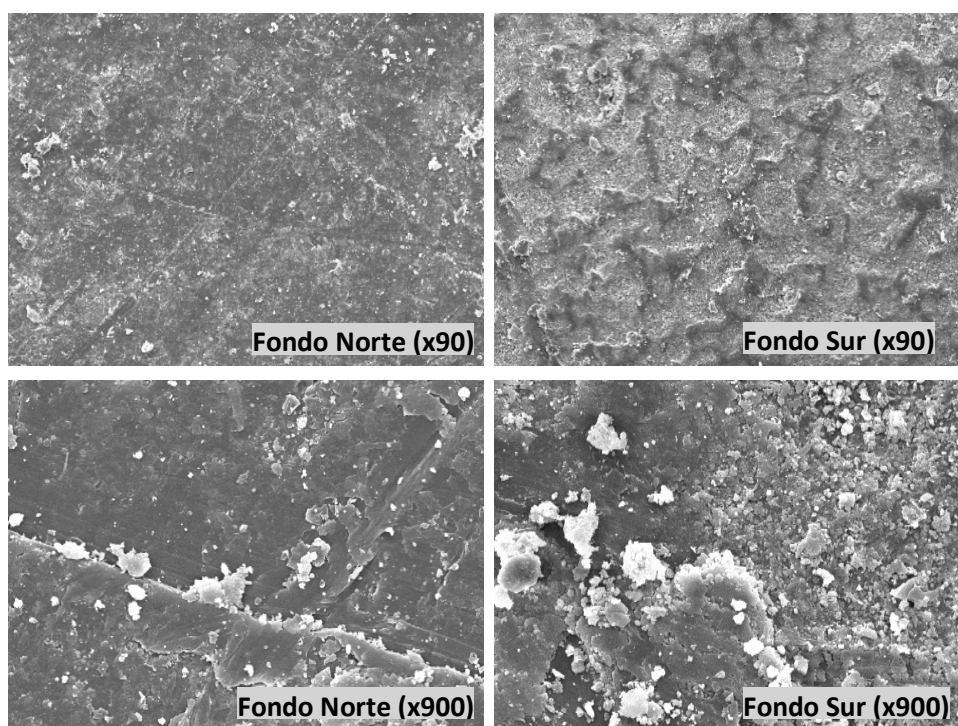


Figura 7.33. Microfotografías MEB (x90 y x900) correspondientes a la cara interna de las muestras extraídas del fondo de los taludes norte y sur a los 204 meses

Ambas muestras presentan una superficie homogénea con ligeros síntomas de envejecimiento, con la presencia de descamaciones y depósitos, principalmente en la muestra procedente del fondo del talud sur.

Comparando la cara interna de las muestras del fondo (figura 7.33) con la de las muestras procedentes de coronación (figura 7.31), se observa una mayor alteración en las muestras procedentes del fondo, como consecuencia del contacto con el soporte.

La figura 7.34 presenta las microfotografías obtenidas mediante MEB a x90 y x900 aumentos, de la cara externa de las muestras de geomembrana extraídas del fondo de los taludes norte y sur a los 204 meses desde su instalación.

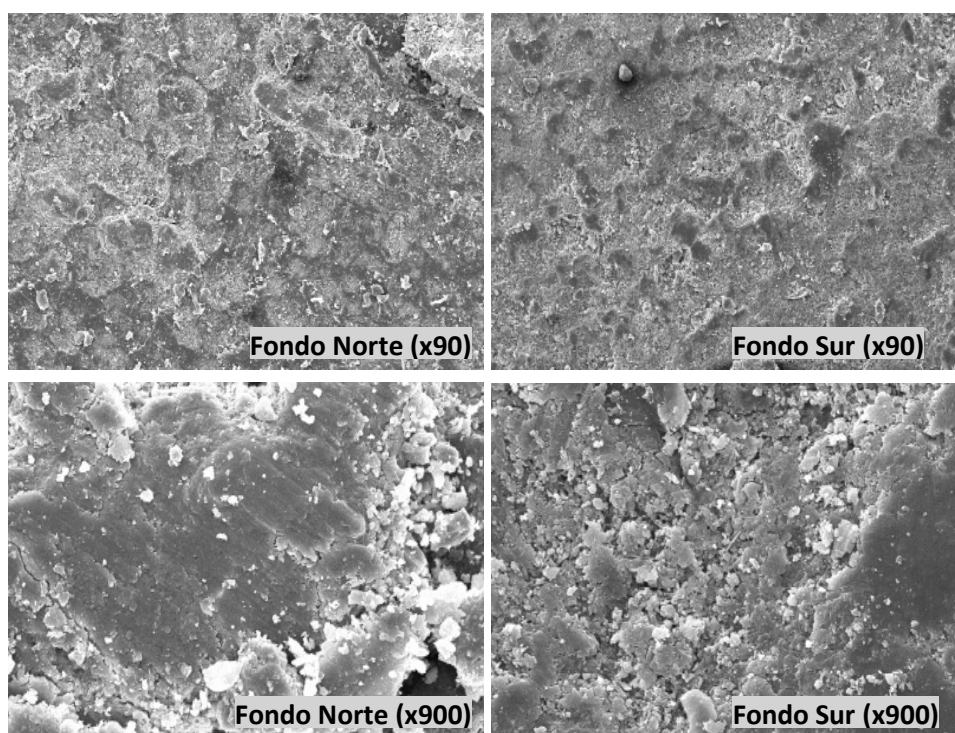


Figura 7.34. Microfotografías MEB (x90 y x900) correspondientes a la cara externa de las muestras extraídas del fondo de los taludes norte y sur a los 204 meses

Ambas muestras presentan un estado superficial muy similar por la cara externa, observándose síntomas de envejecimiento, con presencia de depósitos y descamaciones.

Comparando la cara externa de las muestras del fondo (figura 7.34) con la de las muestras procedentes de coronación (figura 7.32), se observa que la cara externa se encuentra más deteriorada en las muestras procedentes de coronación, con presencia de microfisuras. No obstante, las microfotografías ponen de manifiesto que los síntomas de envejecimiento son distintos en coronación, (con presencia de microfisuras), y fondo (con descamaciones y depósitos).

Para estudiar con más detenimiento la influencia de la profundidad en el estado de la geomembrana, la figura 7.35 presenta las microfotografías obtenidas a x90 aumentos de la cara externa e interna de las muestras procedentes de las zonas de coronación, intermitente y fondo del talud norte a 216 meses.

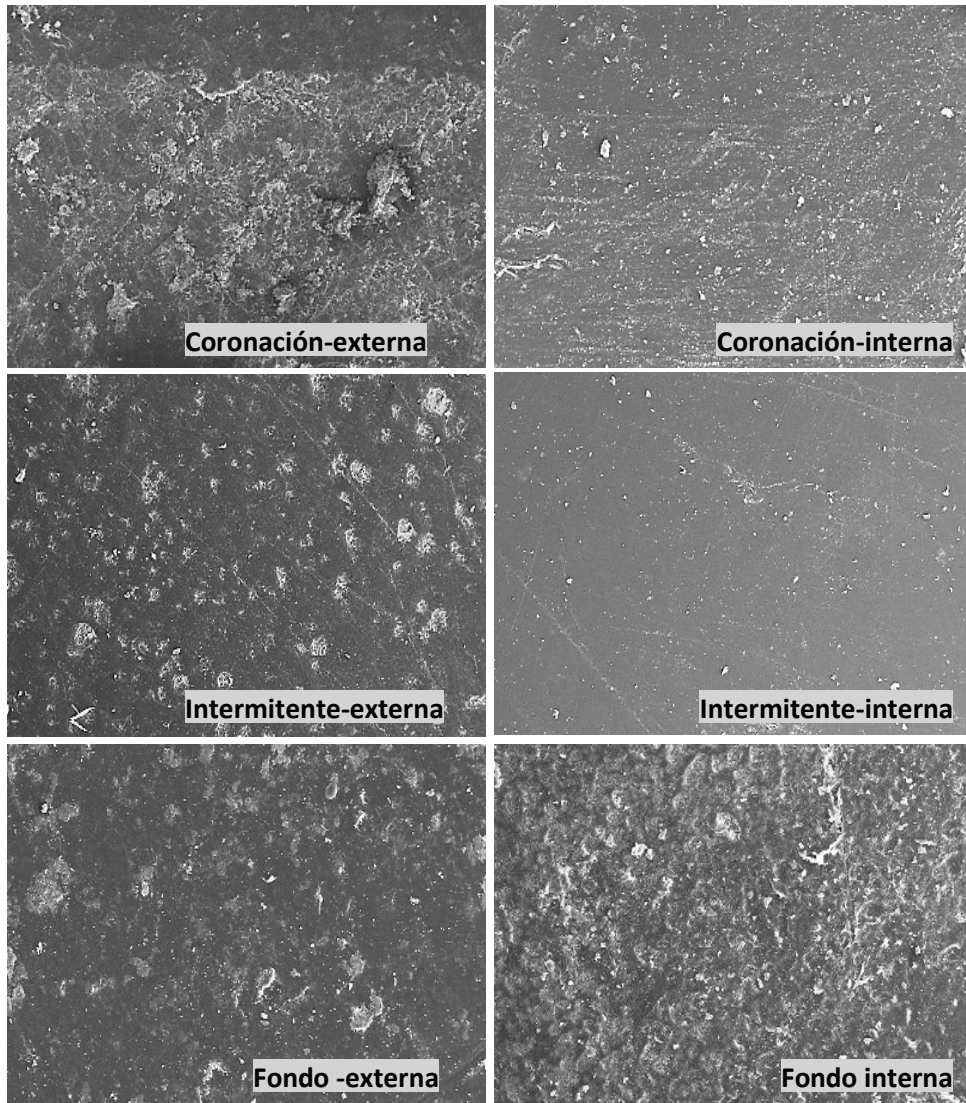


Figura 7.35. Microfotografías MEB (x90) correspondientes a las muestras extraídas de las zonas de coronación, intermitente y fondo del talud norte a los 216 meses

La figura 7.36 presenta las microfotografías obtenidas a x900 aumentos de la cara externa e interna de las muestras procedentes de las zonas de coronación, intermitente y fondo del talud norte a 216 meses.

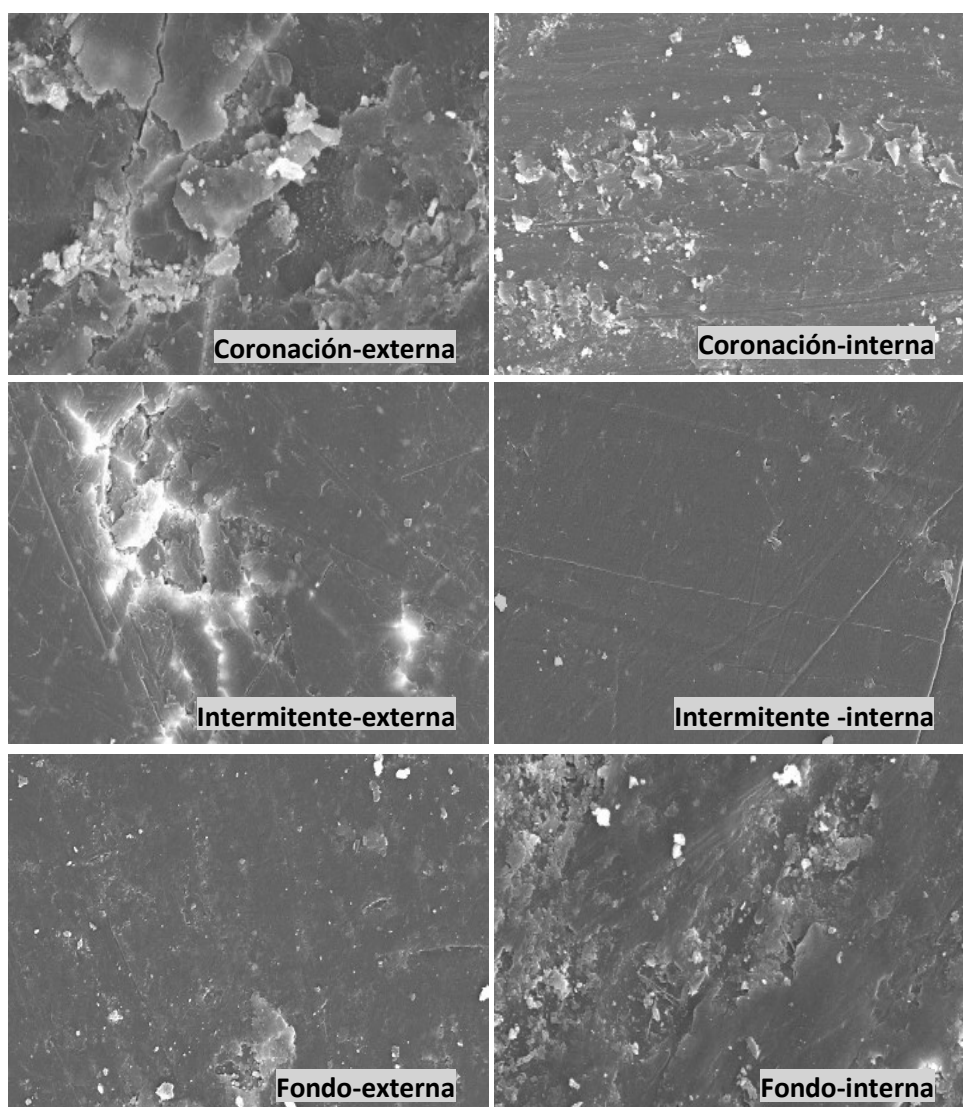


Figura 7.36. Microfotografías MEB (x900) correspondientes a las muestras extraídas de las zonas de coronación, intermitente y fondo del talud norte a los 216 meses

Con respecto a la cara externa, las muestras procedentes de coronación y zona intermitente presentan microfisuras y poros, observándose un grado de deterioro mayor en la procedente de coronación. La muestra del fondo es la que se encuentra en mejor estado de conservación.

Las microfotografías correspondientes a la cara interna indican que la muestra procedente de la zona intermitente es la que se encuentra en mejor estado de conservación, presentando una superficie homogénea y uniforme. Las muestras procedentes de coronación y del fondo presentan síntomas de alteración, principalmente la muestra procedente del fondo.

En resumen, los resultados del estudio mediante microscopía ponen de manifiesto que la degradación experimentada por las muestras depende de la zona del embalse en la que se encuentren y está influenciada por la orientación y la profundidad. También se detectan diferencias en los síntomas de alteración experimentados en la cara interna y externa de las muestras.

En la tabla 7.5 se resumen los distintos síntomas de deterioro observados en las muestras mediante microscopía.

Tabla 7.5. Síntomas de deterioro observados en las muestras mediante microscopía

Síntomas de deterioro	Coronación				Zona intermitente		Fondo			
	Talud norte		Talud sur		Talud norte		Talud norte		Talud sur	
	Cara externa	Cara interna	Cara externa	Cara interna	Cara externa	Cara interna	Cara externa	Cara interna	Cara externa	Cara interna
Microfisuras	XX		X		X					
Estrías		X		X		x		X		X
Descamaciones		X					X	X	X	XX
Depósitos							X	X	X	XX
Porosidad	X				X					

Cabe destacar los siguientes resultados:

- Todas las muestras presentan en la cara interna estrías de manipulación y contacto con el soporte.
- Sólo se detectan microfisuras en la cara externa de las muestras procedentes de coronación de ambos taludes y de la zona intermitente del talud norte.
- Las muestras procedentes del fondo de ambos taludes presentan síntomas de alteración similares por ambas caras, consistentes en depósitos y/o descamaciones, no detectándose microfisuras.
- En la zona de coronación del embalse las muestras más deterioradas son las procedentes del talud norte, principalmente por la cara externa.
- En el fondo del embalse las muestras más deterioradas son las procedentes del talud sur, principalmente por la cara interna. En el talud norte se observa un deterioro similar por ambas caras.
- En general, por tanto, las muestras más degradadas por la cara externa son las procedentes de coronación, principalmente del talud norte, seguidas de las muestras de la zona intermitente, y por último las procedentes del fondo. Respecto a la cara interna, se encuentran más alteradas las muestras procedentes del fondo.

7.4.2. Análisis de los depósitos presentes en las muestras

Cuando se realizan las inspecciones periódicas al embalse, uno de los factores que determina la extracción de muestras de la zona intermitente y del fondo es el nivel de agua que presenta en ese momento. La figura 7.37 muestra dos fotografías del embalse con distintos niveles de agua. En ella se observa que cuando el nivel de agua no cubre la zona intermitente y el fondo, la geomembrana suele presentar depósitos en la cara externa, como puede verse con mayor detalle en la figura 7.38, correspondiente a la cara externa de una muestra extraída del fondo del talud sur a los 234 meses.



Figura 7.37. Fotografías del embalse de Buen Paso con distintos niveles de agua

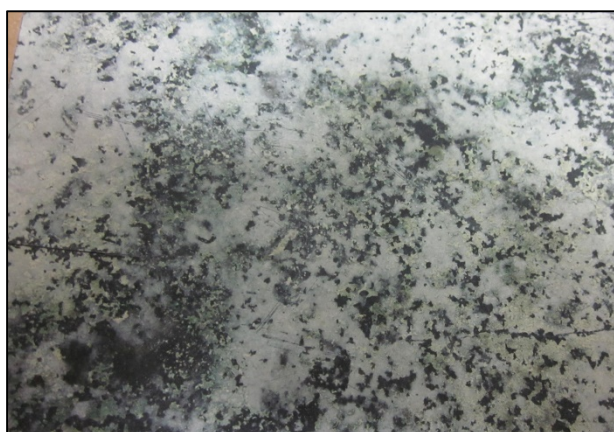


Figura 7.38. Aspecto de los depósitos presentes en la cara externa de la muestra extraída del fondo del talud sur a los 234 meses

Mediante MEB se detectó en las muestras procedentes del fondo la presencia de depósitos de frústulas de diatomeas (figura 7.39).

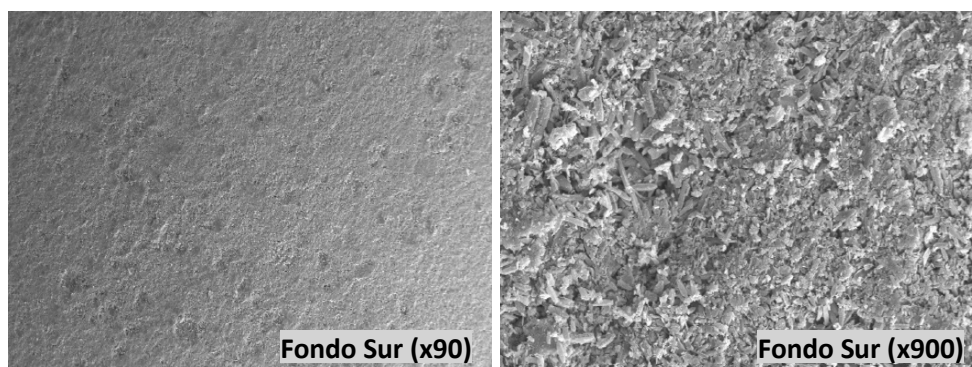


Figura 7.39. Microfotografías MEB (x90 y x900) correspondientes a la cara externa de la muestra extraída del fondo del talud sur a los 234 meses donde se detectan depósitos de frústulas de diatomeas

La presencia de frústulas de diatomeas podría indicar la existencia de un biofilm sobre la superficie de la geomembrana de PEAD, que crearía una protección natural ante la acción de las radiaciones solares y el oxígeno (Noval, 2015).

La frústula de las microalgas diatomeas es la pared celular dura y porosa que rodea sus células, constituida principalmente por sílice.

Para confirmar la presencia de frústulas de diatomeas y estudiar con mayor detalle la composición del material sedimentado sobre la geomembrana, se analizaron mediante difracción de rayos X los depósitos extraídos de las muestras procedentes del fondo del talud norte a 204 y 216 meses, de la zona intermitente del talud norte a 216 meses y del fondo del talud sur a 234 meses.

En todas las muestras se detectaron los mismos componentes. A modo de ejemplo, la figura 7.40 presenta los difractogramas correspondientes a las muestras extraídas del fondo del talud norte a los 216 meses y del fondo del talud sur a los 234 meses.

Los depósitos están constituidos principalmente por carbonato de calcio, en forma de aragonito, y sílice, que aparece tanto en forma amorfa como en forma cristalina.

La sílice amorfa se pone de manifiesto mediante una señal de baja intensidad que aparece en una amplia región 2θ y da lugar a un abombamiento del difractograma.

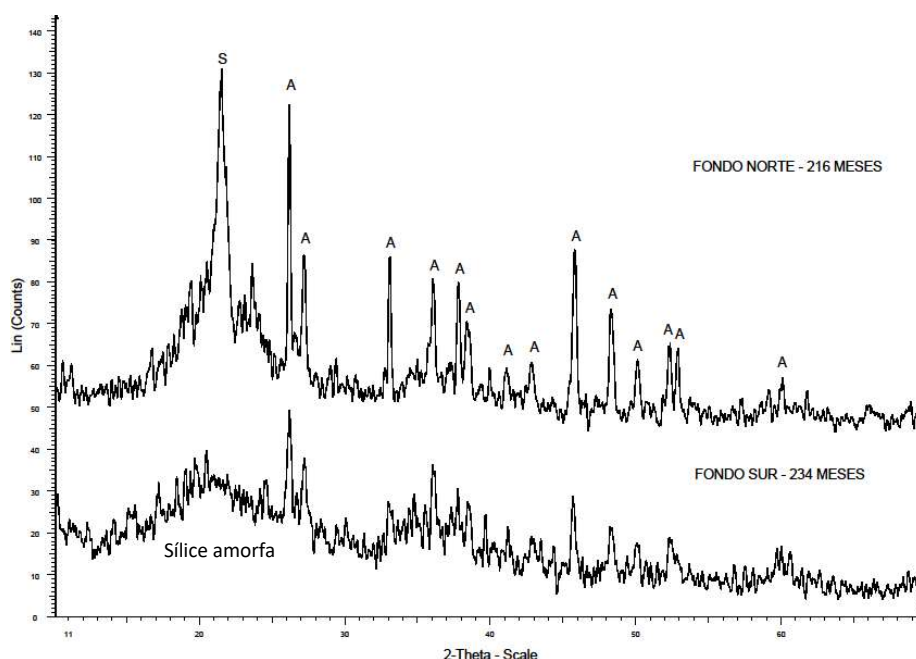


Figura 7.40. Difractogramas correspondientes a los depósitos extraídos de la cara externa de las muestras procedente del fondo del talud norte a los 216 meses y del fondo del talud sur a 234 meses. A: Aragonito, S: Sílice

La detección de sílice confirma la existencia de frústulas de diatomeas en la superficie de la cara externa de la geomembrana, que se encuentra en contacto con el agua, como se detectó mediante MEB. Esto pone de manifiesto la posibilidad de la presencia de un biofilm sobre la superficie de la cara externa de las muestras procedentes del fondo y de la zona intermitente.

La formación de carbonato de calcio se debe probablemente a la reacción del calcio y el carbonato presentes en el agua, ya que al evaporarse, los sólidos disueltos en ella pueden cristalizar cuando se alcanzan sus límites de solubilidad. También se puede producir la reacción con el CO₂ atmosférico.

7.5. COMPONENTES

7.5.1. Negro de carbono

7.5.1.1 Contenido

El contenido de negro de carbono debe estar comprendido entre el 2% y el 3 %. En cantidades inferiores sería insuficiente para evitar la degradación de la geomembrana causada por las radiaciones solares y en cantidades superiores daría lugar a la disminución de sus propiedades mecánicas, ya que se estaría sustituyendo la resina por un aditivo.

El contenido inicial de la geomembrana fue de 2,33%. A los 246 meses, los resultados obtenidos se presentan en la tabla 7.6.

Tabla 7.6. Contenido de negro de carbono

Contenido de negro de carbono		
Muestra original	246 meses	
	Coronación norte	Coronación sur
2,33%	2,01%	2,12%

Después de 246 meses de instalación de la geomembrana, se obtienen valores ligeramente inferiores de negro de carbono en la zona de coronación de ambos taludes, zona donde hay una mayor exposición a las radiaciones solares, aunque el contenido sigue siendo adecuado y cumpliendo con el valor requerido, que debe estar comprendido entre el 2% y el 3% (ver tabla 7.1).

7.5.1.2. Dispersión

El negro de carbono debe estar perfectamente disperso en la totalidad de la geomembrana, pues si se encuentra acumulado en una zona determinada, ésta soportaría bien las radiaciones ultravioleta, pero sus propiedades mecánicas empeorarían. Por el contrario, las zonas de la geomembrana sin negro de carbono tendrían muy buenas propiedades mecánicas, pero serían atacadas por las radiaciones solares (Blanco et al., 2008).

De las muestras analizadas a lo largo de los 246 meses un 87% mostraron una dispersión adecuada (figura 7.41 A). Solamente un 13% de las muestras mostraron una dispersión no del todo correcta (figura 7.41 B), y en todos los casos procedían de coronación, principalmente del talud norte.

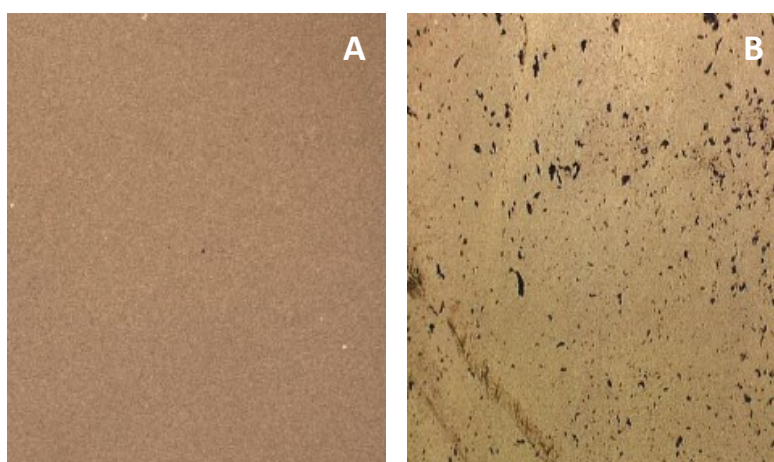


Figura 7.41. Dispersión del negro de carbono (A) correcta (B) No correcta

7.5.2. Antioxidantes

7.5.2.1. Tiempo de inducción a la oxidación (TIO)

La figura 7.42 presenta los resultados obtenidos en la determinación del TIO a lo largo del tiempo. En ella se observa la gran diferencia entre los valores obtenidos en el fondo y los obtenidos en coronación y zona intermitente.

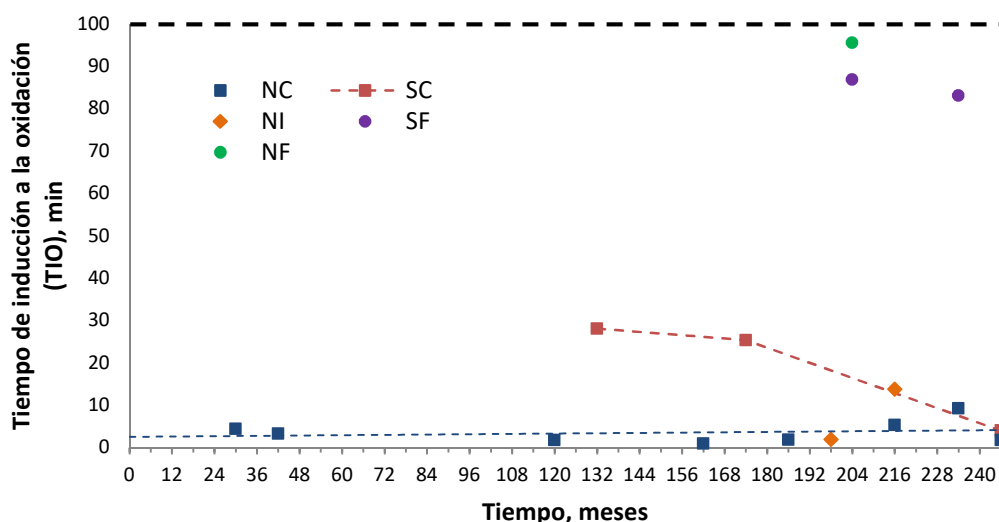


Figura 7.42. Tiempo de inducción a la oxidación (TIO) de las muestras de los taludes norte y sur

Aunque ninguna muestra alcanza los 100 minutos, valor exigido por la norma UNE 104427 (AENOR 2010), los resultados correspondientes al fondo de ambos taludes, se aproximan bastante a esta cifra a los 204 meses, con valores de 95,51 min en el talud norte y 86,84 minutos en el talud sur, e incluso a los 234 meses en el talud sur, con un TIO de 83,10.

No se disponía del valor inicial de la geomembrana. El primer valor obtenido corresponde a coronación del talud norte a 30 meses. En esta zona del embalse, los valores del TIO a lo largo del tiempo son muy bajos, inferiores a 10 minutos en todos los casos, y menores que los obtenidos en las demás zonas del embalse

En coronación del talud sur se observa una disminución del TIO con el tiempo, aunque los valores son siempre superiores a los obtenidos en coronación del talud norte. A los 246 meses el valor del TIO en coronación del talud norte es de 1,77 minutos, mientras que en coronación del talud sur es de 3,99 minutos, lo que supone una diferencia de 2,22 minutos.

No obstante, todos los valores indican que la geomembrana sigue conservando antioxidantes en todas las zonas, ya que según Hsuan & Koerner (1998) se considera que el valor del TIO en una geomembrana sin antioxidantes es de 0,5 minutos.

Los resultados indican que las muestras procedentes de la zona de coronación norte han perdido gran parte de los antioxidantes incluso a los 30 meses desde la instalación de la geomembrana. En la zona intermitente la pérdida se produce de una forma más lenta. Por el contrario, la zona del fondo conserva una gran proporción de antioxidantes.

En el talud sur, la tendencia es la misma, en coronación hay una pérdida continua de antioxidantes, pero de forma más lenta que en el talud norte. El fondo conserva también una gran proporción de antioxidantes.

7.5.2.2. Extracción y análisis de los antioxidantes mediante espectroscopía ultravioleta-visible y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

Con el fin de determinar la naturaleza de los antioxidantes, en varias muestras de geomembrana se realizaron extracciones con diclorometano en un equipo Soxtec a 110°C durante 4 horas, como se indica en el capítulo de metodología.

Los extractos obtenidos fueron enrasados a 50 ml para su posterior análisis mediante espectroscopía ultravioleta-visible, con el fin de que todas las muestras se encontraran en las mismas condiciones de concentración.

Para realizar el análisis mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier se utilizó el extracto concentrado de la muestra procedente de la zona intermitente del talud norte a 216 meses, por ser una de las que contiene una mayor proporción de antioxidantes de las muestras analizadas.

- ***Espectroscopía ultravioleta visible***

Mediante espectroscopía ultravioleta-visible se puede detectar la presencia de grupos cromóforos asociados a los antioxidantes más utilizados en las geomembranas. A 276 nm tiene lugar la absorción máxima del grupo fenol de las moléculas de antioxidantes fenólicos como el Irganox y a 265 nm se produce la absorción máxima de los fosfitos de fenilo de la molécula de Irgafos 168 (Pons, 2012).

La figura 7.43 presenta los espectros de las muestras procedentes de coronación norte a 216, 234 y 246 meses, así como de la muestra procedente de la zona intermitente a 216 meses.

Los espectros obtenidos presentan una banda de absorción con un máximo a 274 nm, que puede asignarse al grupo fenol de las moléculas de antioxidantes fenólicos, lo que confirmaría la presencia de este tipo de antioxidantes, como el Irganox.

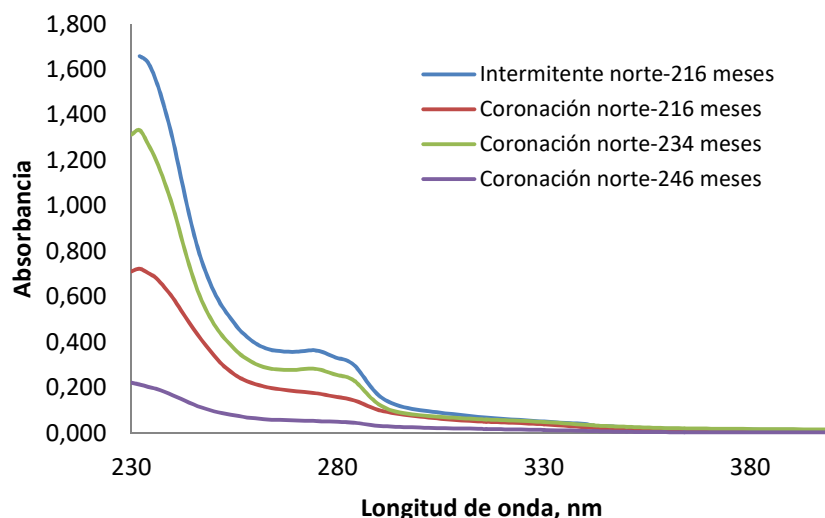


Figura 7.43. Espectros UV-visible de los extractos obtenidos de las muestras de coronación del talud norte a 216, 234 y 246 meses y de la zona intermitente a 216 meses

Como puede verse en la figura 7.44, la variación de la absorbancia es directamente proporcional al valor del TIO de cada muestra, es decir, de la concentración de antioxidantes presentes en cada una de ellas. Esto indica que el método de extracción utilizado ha sido bastante efectivo.

Muestra	Tiempo, meses	Absorbancia a 274 nm	TIO, minutos
Norte intermitente (NI)	216	0,377	13,77
Norte coronación (NC)	216	0,207	5,27
Norte coronación (NC)	234	0,292	9,20
Norte coronación (NC)	246	0,054	1,77

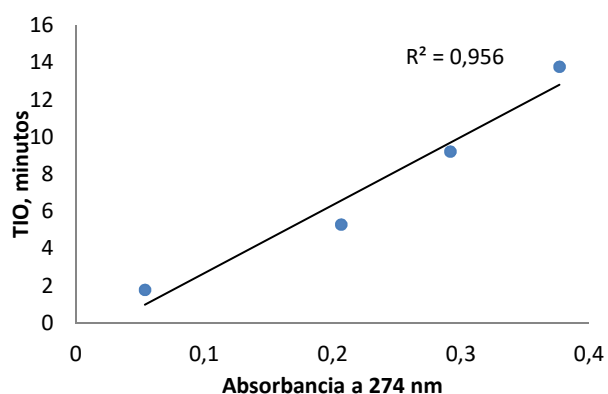


Figura 7.44. Relación entre la absorbancia de los extractos a 274 nm y el TIO de las muestras correspondientes

- *Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier*

La figura 7.45 presenta el espectro infrarrojo del extracto de la muestra procedente de la zona intermitente del talud norte a 216 meses.

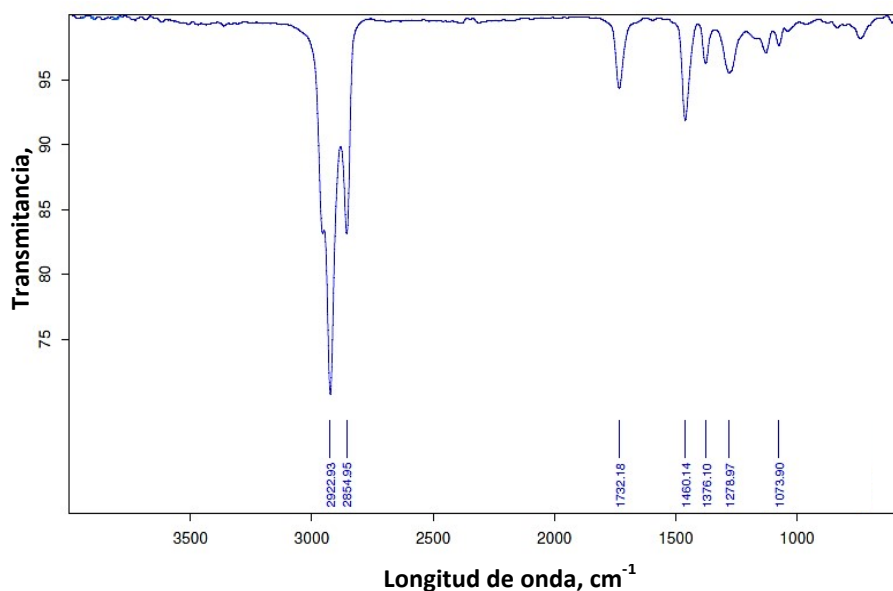


Figura 7.45. Espectro infrarrojo del extracto obtenido de la muestra procedente de la zona intermitente del talud norte a 216 meses

La asignación de las bandas más representativas de los antioxidantes a los distintos grupos funcionales se encuentra en la tabla 7.7. Dicha asignación se ha realizado siguiendo la publicación de Ortega y Blanco (1982) y teniendo en cuenta que mediante espectroscopía ultravioleta-visible se confirmó la presencia de antioxidantes fenólicos.

Tabla 7.7. Bandas de absorción del extracto obtenido de la muestra procedente de la zona intermitente del talud norte a 216 meses

Longitud de onda, cm^{-1}	Grupo funcional
2923	Vibración de tensión asimétrica del metileno ($-\text{CH}_2-$)
2855	Vibración de tensión simétrica del metileno
1732	Vibración de tensión del $\text{C}=\text{O}$ del grupo éster
1460	Vibración de flexión del $\text{C}-\text{H}$ del metileno/vibración en el plano del $\text{O}-\text{H}$ del grupo fenol
1376	Deformación del $\text{C}-\text{H}$ del grupo terbutilo ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$)
1279	Vibración de tensión asimétrica del $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ del grupo éster
1074	Vibración de tensión simétrica del $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ del grupo éster

7. Comportamiento de la geomembrana de PEAD

Los resultados del análisis por espectroscopía ultravioleta visible confirman que los antioxidantes presentes en la geomembrana de PEAD son del tipo fenólico. Mediante espectroscopía infrarroja se detecta la presencia del grupo éster, por lo que probablemente se trate de antioxidantes de tipo Irganox 1010, Irganox 1076, o con una estructura similar (figura 7.46).

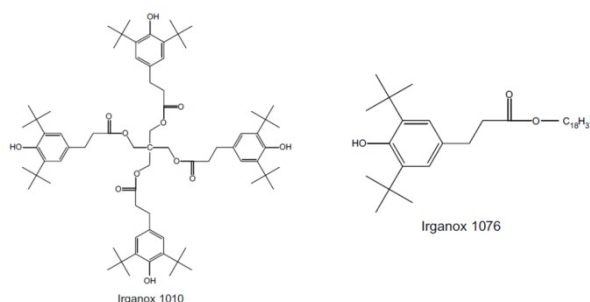


Figura 7.46. Estructura de los antioxidantes de tipo fenólico Irganox 1010 e Irganox 1076

Los fenoles impedidos estéricamente, grupo al que pertenece el Irganox, son antioxidantes primarios que actúan en un amplio rango de temperatura, siendo efectivos tanto a la temperatura de procesamiento del material como a temperatura ambiente.

7.5.3. Determinación de cenizas

El contenido de cenizas de un compuesto polimérico es la fracción inorgánica que queda después de calcinar completamente la muestra de geomembrana a $550 \pm 25^\circ\text{C}$ en un horno mufla.

Cuando una geomembrana está expuesta, el porcentaje de cenizas puede variar dependiendo del peso de componentes orgánicos que pierde o gana a lo largo del tiempo (Ingold, 1994). En el caso de la geomembrana de PEAD, si los antioxidantes se van agotando, se producirá un aumento del contenido de cenizas.

En la figura 7.47 se presenta el porcentaje de cenizas determinado en las muestras de geomembrana extraídas en las distintas zonas del embalse a lo largo del tiempo.

No se dispone del valor inicial de cenizas de la geomembrana y los primeros datos obtenidos corresponden a las muestras procedentes de coronación del talud norte a 30 y 42 meses, por lo que únicamente se ha podido estudiar la evolución en el tiempo en esta zona del embalse, observándose la tendencia creciente del porcentaje de cenizas. Mientras que a 30 meses se obtuvo un 0,031% de cenizas en esta zona, el resultado obtenido a los 246 meses aumentó hasta 0,044%.

Los valores del porcentaje de cenizas de las muestras procedentes del fondo son muy similares en ambos taludes, e inferiores a los obtenidos en coronación y zona intermitente.

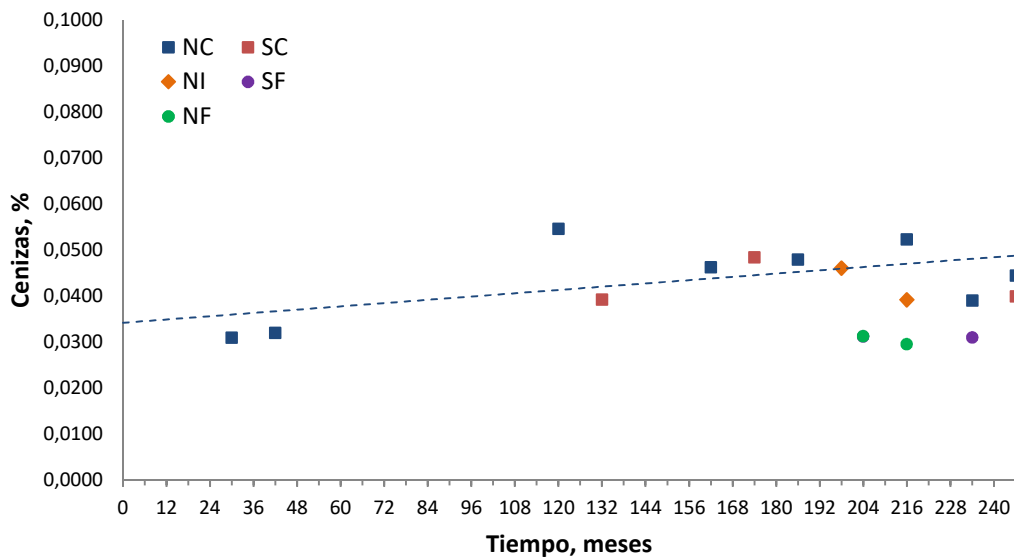


Figura 7.47. Porcentaje de cenizas determinado en las muestras de geomembrana de PEAD

A partir de los 216 meses, los valores medios de cenizas obtenidos son: 0,031% en el fondo del embalse, 0,039% en la zona intermitente del talud norte y 0,042 % en coronación. Se observa que el valor obtenido en las muestras del fondo es similar al valor que presentaban las muestras de coronación del talud norte a 30 meses.

El aumento del porcentaje de cenizas con el tiempo en la muestra procedente de coronación del talud norte, indica que se ha producido una pérdida gradual de antioxidantes en la geomembrana. A edades tardías, la presencia de un mayor porcentaje de cenizas en coronación que en la zona intermitente y en el fondo, indica que el contenido de antioxidantes de las muestras aumenta en el orden: coronación, zona intermitente y fondo.

7.5.3.1. Análisis de las cenizas mediante difracción de rayos X

Para determinar la composición de las cenizas, o fracción inorgánica de la geomembrana, se realizó su análisis mediante difracción de rayos X. La figura 7.48 muestra el difractograma correspondiente.

En todas las muestras se detectó rutilo (dióxido de titanio), anhidrita, (sulfato de calcio) y calcita (carbonato de calcio). Los tres compuestos son utilizados como aditivos de los materiales plásticos. El dióxido de titanio se utiliza normalmente en las geomembranas como estabilizador de la radiación ultravioleta y como pigmento.

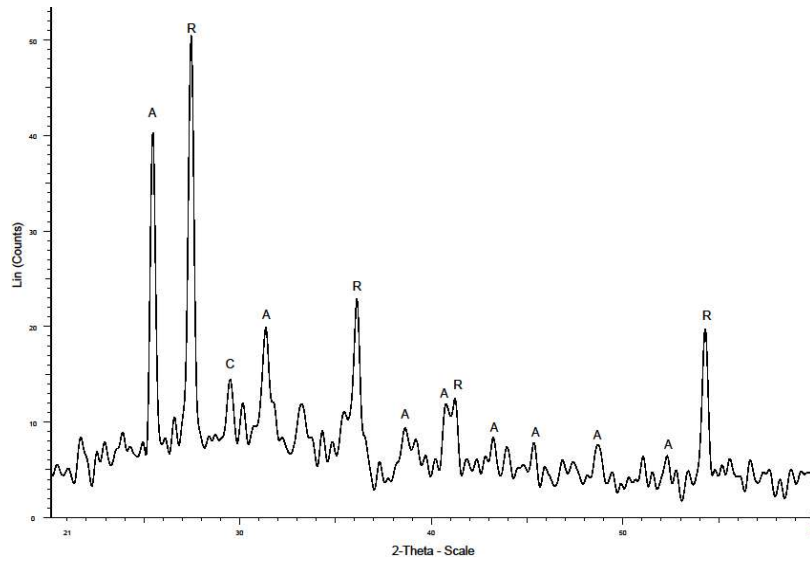


Figura 7.48. Diffractograma de las cenizas presentes en la geomembrana de PEAD. R: rutilo
A: Anhidrita, C: calcita

7.6. AGRIETAMIENTO POR ESFUERZOS MEDIOAMBIENTALES

7.6.1. Grietas detectadas en el embalse

Desde la inspección realizada a los 216 meses de instalación de la geomembrana, se han empezado a detectar grietas en la zona de coronación, donde se produce el cambio de dirección de la geomembrana y está sometida a la mayor tensión (figura 7.49).



Figura 7.49. Zona de coronación del embalse de Buen Paso, donde la geomembrana cambia de dirección y se detectan grietas

La figura 7.50 presenta dos ejemplos de grietas detectadas en el embalse. En las fotografías A y B se observa la localización en la zona de coronación. Las fotografías C y D presentan el aspecto de las grietas.

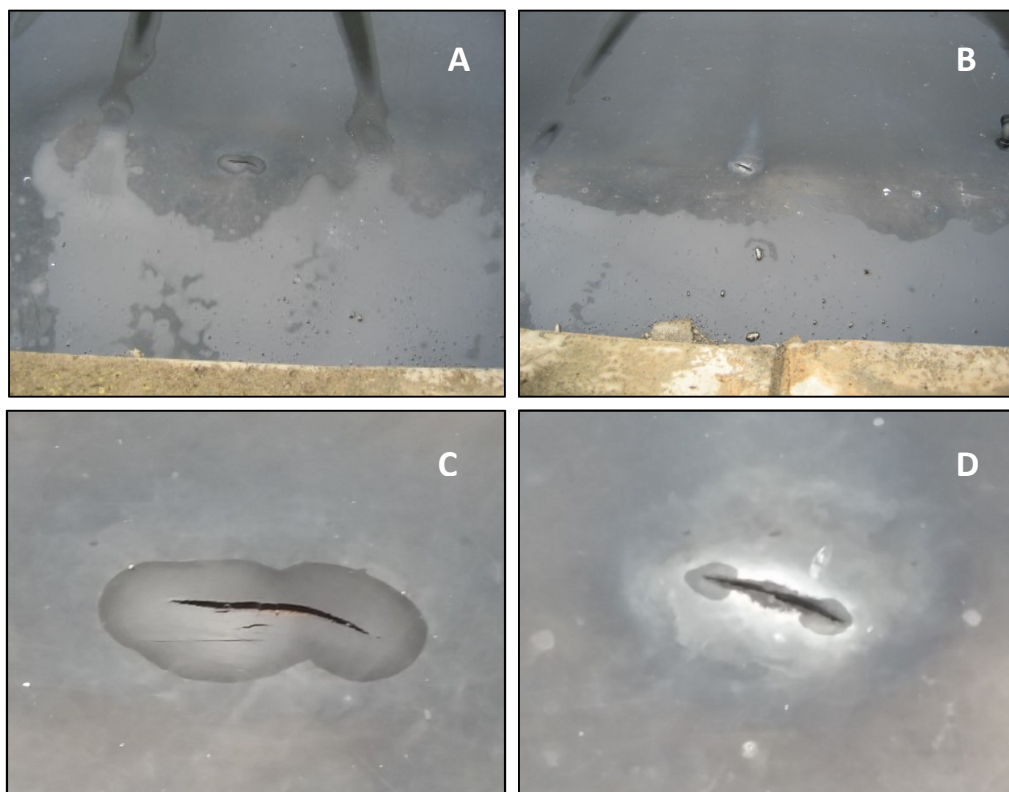


Figura 7.50. Grietas detectadas en la zona de coronación del embalse de Buen Paso. A y B: zonas de aparición de las grietas. C y D: ampliación de las grietas de las fotografías A y B respectivamente

Estas grietas, debidas al agrietamiento por esfuerzos medioambientales o “stress cracking”, presentan las siguientes características:

- Sólo se detectan en coronación y se encuentran distribuidas por toda la balsa, aunque son mucho más abundantes en el talud norte o en sus proximidades, es decir en las zonas orientadas hacia el sur.
- Son de tipo horizontal.
- Algunas grietas están rodeadas de una mancha aceitosa (figura 7.51 A).
- En algunos casos, la presencia de pequeñas piedras en el terreno da lugar a un agrietamiento mayor (figura 7.51 B).

7. Comportamiento de la geomembrana de PEAD

- Cuando las grietas empezaron a aparecer, la temperatura de la zona de contacto entre la geomembrana de PEAD y la de PVC-P era muy elevada.

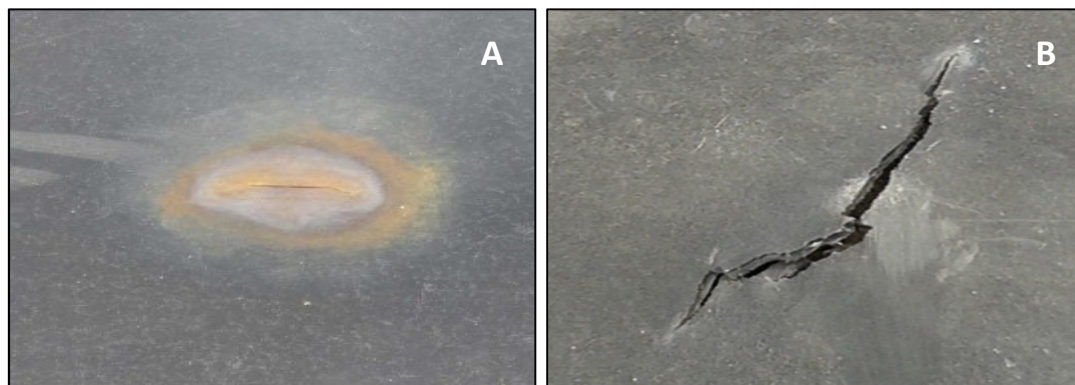


Figura 7.51. Ejemplos de grietas detectadas en el embalse de Buen Paso. A: grieta rodeada por una mancha aceitosa. B: Mayor agrietamiento debido a la presencia de una pequeña piedra en el terreno

7.6.2. Resistencia al agrietamiento por esfuerzos medioambientales (SCR)

Este ensayo se empezó a determinar a partir de la detección de grietas en el embalse, por lo que solamente se tienen datos de las muestras extraídas en las últimas inspecciones realizadas.

En la tabla 7.8 se presentan los valores correspondientes a las zonas de coronación de los taludes norte y sur, así como el fondo del talud sur a 234 y 246 meses.

Tabla 7.8. Resistencia al agrietamiento por esfuerzos medioambientales

Tiempo, meses	Resistencia al agrietamiento por esfuerzos medioambientales, h					
	Coronación norte		Coronación sur		Fondo Sur	
	Longitudinal	Transversal	Longitudinal	Transversal	Longitudinal	Transversal
234	37	36	--	--	32	26
246	24	25	26	25	--	--

Los resultados obtenidos en todos los casos son muy bajos ya que el valor debe ser superior a 336 horas para que se considere que la geomembrana tiene una buena resistencia al agrietamiento por esfuerzos medioambientales. (AENOR, 2013).

En coronación del talud norte, se observa que aunque a 234 meses el valor ya es muy bajo, sigue produciéndose una disminución en el tiempo.

Los valores son muy similares en los taludes norte y sur, así como en coronación y en el fondo. También se observa una gran similitud de los valores obtenidos en sentido longitudinal y transversal.

7.6.3. Cristalinidad y densidad

El agrietamiento por esfuerzos medioambientales es una consecuencia de la cristalinidad del PEAD, que suele oscilar entre el 40 y el 50% (Rowe & Sangam, 2002). Debido a la aparición de grietas en el embalse de Buen Paso como consecuencia de esta patología, se ha estudiado la cristalinidad de las muestras en las distintas zonas del embalse y su densidad, por ser dos características que están directamente relacionadas.

La figura 7.52 presenta el índice de cristalinidad determinado mediante difracción de rayos X.

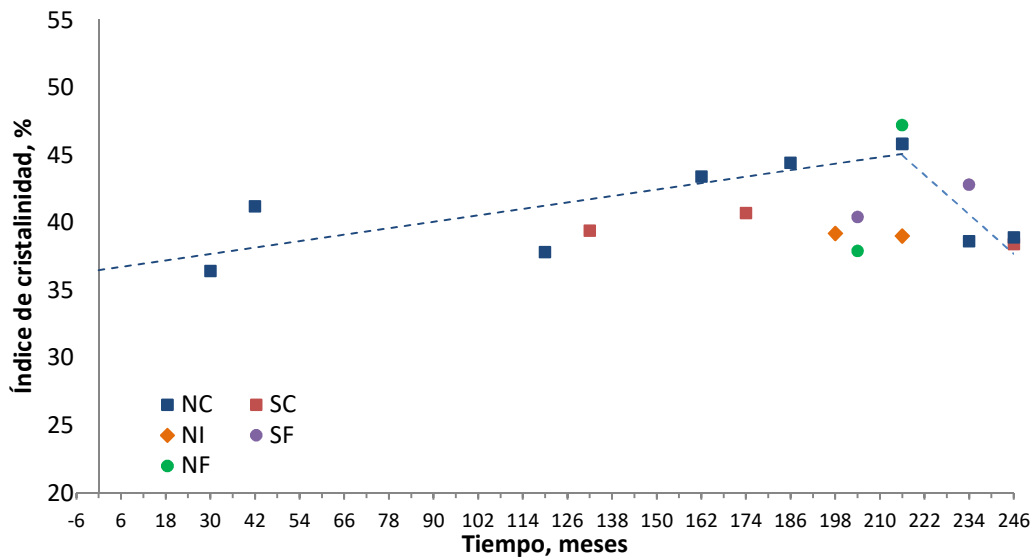


Figura 7.52. Índice de cristalinidad de la geomembrana de PEAD en las distintas zonas del embalse

No se dispone del valor inicial del índice de cristalinidad de la geomembrana y los primeros datos obtenidos corresponden a las muestras procedentes de coronación del talud norte a 30 y 42 meses, por lo que únicamente se ha podido estudiar la evolución en el tiempo en esta zona del embalse, observándose la tendencia creciente del índice de cristalinidad en esta zona hasta los 216 meses, produciéndose a partir de este punto una disminución de la cristalinidad de las muestras.

Los valores obtenidos en coronación del talud norte son en general superiores a los obtenidos en las demás zonas del embalse.

7. Comportamiento de la geomembrana de PEAD

El índice de cristalinidad en la zona de coronación del talud norte a los 30 meses fue de 36,5%, aumentando a 45,8% a los 216 meses y disminuyendo posteriormente a 38,9% a los 246 meses.

La figura 7.53 presenta los valores de densidad obtenidos en las muestras procedentes de las zonas de coronación y fondo de los taludes norte y sur. Aunque los resultados son muy próximos, (oscilan entre 9,4424 y 9,4462), se observa que los valores de densidad de la zona de coronación del talud norte son más elevados que los obtenidos en coronación del talud sur, así como en el fondo de ambos taludes.

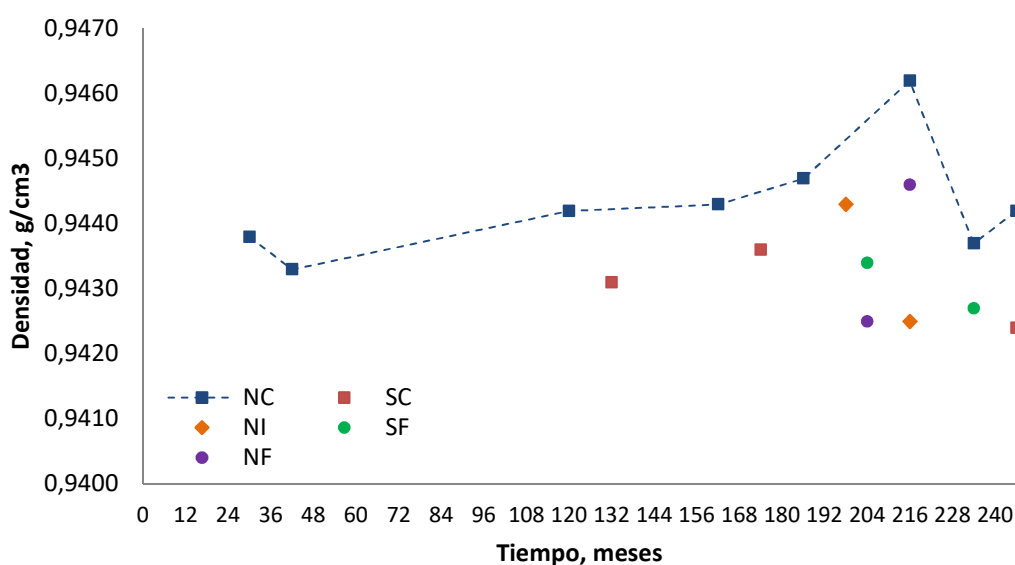


Figura 7.53. Evolución de la densidad de la geomembrana de PEAD en los taludes norte y sur del embalse

No se disponía del valor inicial de la densidad de la geomembrana, y los primeros datos obtenidos corresponden a las muestras procedentes de coronación del talud norte a 30 y 42 meses, por lo que únicamente se ha podido estudiar la evolución en el tiempo en esta zona del embalse, donde se observa una tendencia creciente de la densidad hasta los 216 meses, produciéndose a partir de este punto una disminución de dicha característica, de forma similar a lo que ocurre con el índice de cristalinidad.

Los valores de las muestras de coronación del talud norte son superiores a los obtenidos en las muestras procedentes de las demás zonas de la balsa: coronación del talud sur y fondo de ambos taludes.

A los 30 meses el valor de la densidad en coronación del talud norte era de 0,9438 g/cm³, aumentando a 0,9462 a 216 meses y disminuyendo posteriormente a 0,9442 a los 246 meses.

Teniendo en cuenta que la densidad de las geomembranas de PEAD varía entre $0,941\text{g/cm}^3$ y $0,959\text{g/cm}^3$ (Islam et al, 2011), la densidad de la geomembrana del embalse de Buen Paso no presenta valores muy elevados.

7.7. OXIDACIÓN SUPERFICIAL

La oxidación superficial de las muestras se ha estudiado mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier en modo de reflectancia total atenuada (FTIR-ATR). Las muestras se analizaron por la cara externa e interna. Aunque la cara expuesta es la más proclive a sufrir la oxidación, en el embalse de Buen Paso es importante evaluar la cara interna de la geomembrana debido a las condiciones especiales en las que se encuentra, en contacto con la antigua lámina de impermeabilización de PVC-P.

Como consecuencia de la oxidación de la geomembrana se forman compuestos que contienen al grupo carbonilo ($\text{C}=\text{O}$). El estudio se basa en el análisis de las bandas asociadas a este grupo funcional que aparecen en el rango comprendido entre 1650 cm^{-1} y 1800 cm^{-1} , y que se intensifican a medida que evoluciona la oxidación.

En la figura 7.54 se presentan las bandas correspondientes al grupo carbonilo de los espectros de las muestras procedentes de coronación del talud norte, extraídas a los 186, 216, 234 y 246 meses desde la instalación de la geomembrana de PEAD. Se analizó también una muestra extraída del embalse a los 42 meses, pero las bandas del grupo carbonilo eran prácticamente inapreciables, por lo que la oxidación que presentaba era mínima.

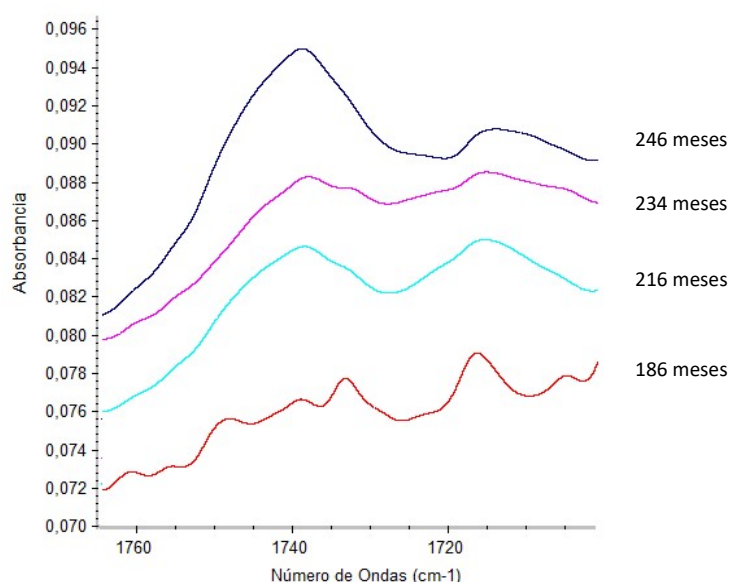


Figura 7.54. Bandas de absorción del grupo carbonilo obtenidas en las muestras procedentes de coronación del talud norte a 186, 216, 234 y 246 meses

7. Comportamiento de la geomembrana de PEAD

Se observa un aumento de la intensidad de las bandas con el tiempo, lo que indica el progreso de la oxidación. A su vez, a medida que progresa se observan cambios en la morfología de las bandas, que pone de manifiesto la presencia de distintos compuestos que van evolucionando en el tiempo.

A 186 meses, la intensidad de las bandas es baja y se detecta una banda a 1716 cm^{-1} y otra más ancha con máximos a 1734 cm^{-1} , 1739 cm^{-1} y 1748 cm^{-1} . Con el tiempo la intensidad va aumentando y la banda ancha con tres máximos va evolucionando hacia una sola banda a 1739 cm^{-1} , que a 264 meses es la predominante.

La banda a 1716 cm^{-1} se asigna al ácido carboxílico y la banda a 1739 cm^{-1} al grupo éster. La presencia de tres máximos entre 1734 cm^{-1} y 1750 cm^{-1} , indicaría que durante la oxidación se forman distintos ésteres.

A 216 meses hay una proporción similar de las formas ácida y éster del grupo carbonilo, pero al progresar la oxidación parece que el grupo ácido evoluciona a éster (Noval, 2015).

La figura 7.55 presenta las bandas de absorción del grupo carbonilo obtenidas en las muestras procedentes de coronación del talud sur a 132, 174 y 246 meses.

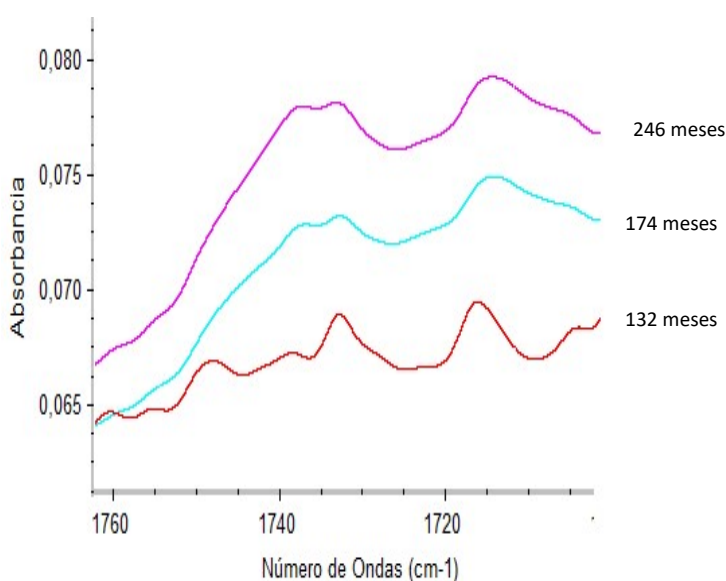


Figura 7.55. Bandas de absorción del grupo carbonilo obtenidas en las muestras procedentes de coronación del talud sur a 132, 174 y 246 meses

En coronación del talud sur se observa una evolución similar de las bandas del grupo carbonilo, aunque, teniendo en cuenta el progreso de las bandas en coronación norte, parece que la oxidación se encuentra menos evolucionada, ya que a 246 meses la proporción de forma ácida y éster son similares, mientras que a la misma edad en el norte la forma ácida ha evolucionado mayoritariamente a éster.

Las muestras a las que se refieren las figuras 7.54 y 7.55, procedentes de coronación de ambos taludes, también presentan oxidación por la cara interna, que evoluciona en el tiempo, aunque en menor grado que por la cara externa. En la figura 7.56 se comparan las bandas de absorción obtenidas por ambas caras en las muestras correspondientes a los 246 meses.

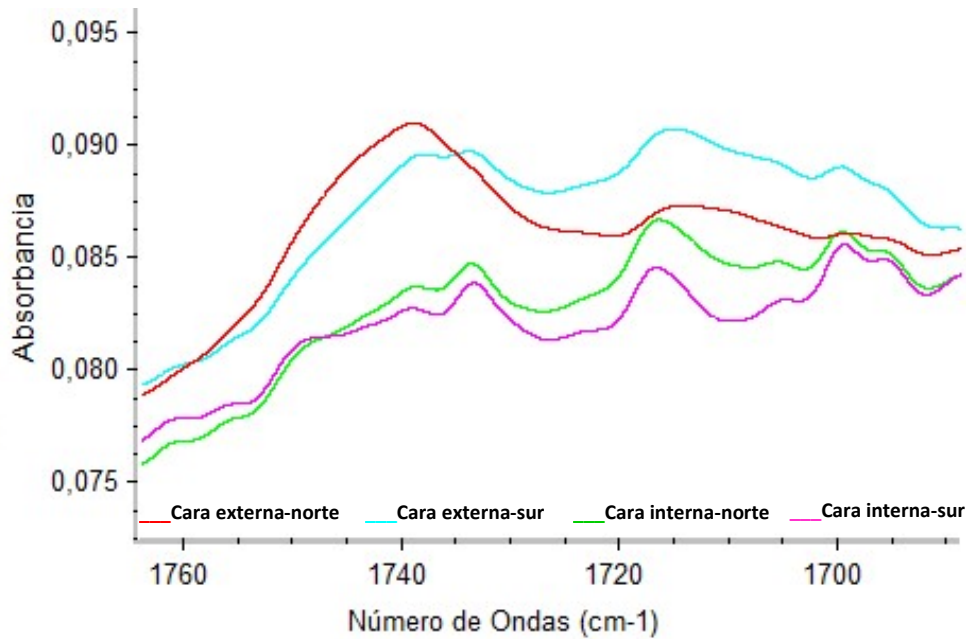


Figura 7.56. Comparación de las bandas de absorción del grupo carbonilo de ambas caras de las muestras extraídas de coronación de ambos taludes a 246 meses

En coronación de ambos taludes la oxidación de la cara interna de la muestra es menor que la de la cara externa, no obstante la absorbancia y forma de las bandas indican que la cara interna del talud norte se encuentra en un estado de oxidación ligeramente superior que la del talud sur.

En coronación, por tanto, las muestras procedentes del talud norte se encuentran en un estado de oxidación mayor que las del talud sur, por ambas caras.

Con respecto a la zona intermitente del talud norte, se analizaron muestras extraídas a 198 y 204 meses. Ambas presentaban una ligera oxidación, superior a 204 meses.

En la figura 7.57 se comparan las bandas del grupo carbonilo de las muestras procedentes de coronación, zona intermitente y fondo del talud norte a 204 meses. Se observa que la oxidación es mayor en coronación, seguido de la zona intermitente y por último en el fondo, donde, por la forma de las bandas, parece estar en un estado incipiente.

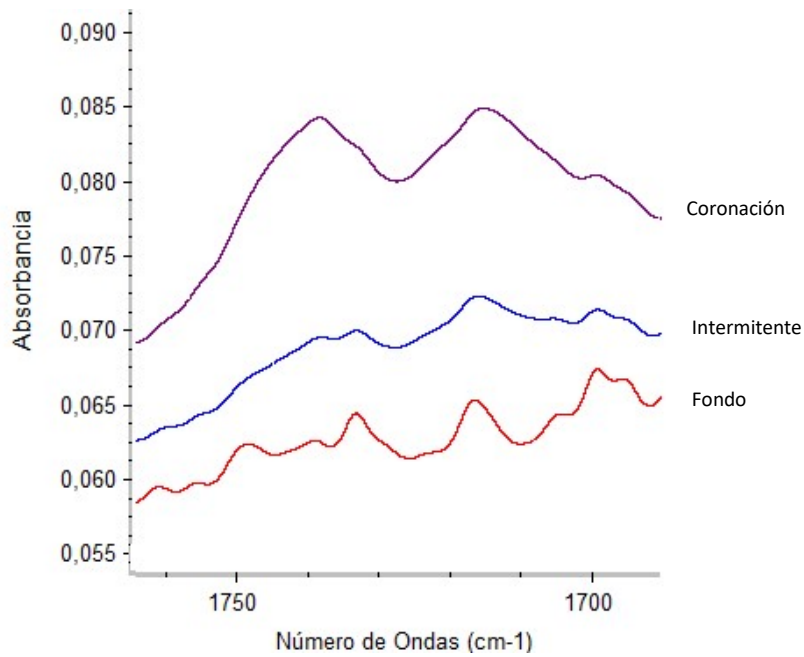


Figura 7.57. Comparación de las bandas de absorción del grupo carbonilo de la cara externa de las muestras procedentes de coronación, zona intermitente y fondo del talud norte a 216 meses

En la cara externa de las muestras del fondo del talud sur, extraídas a 204 y 234 meses también se detectaron las bandas del grupo carbonilo, como puede verse en la figura 7.58

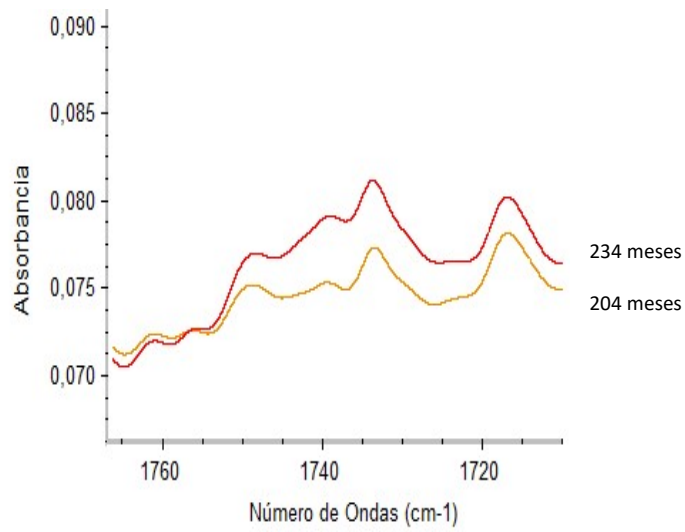


Figura 7.58. Comparación de las bandas de absorción del grupo carbonilo de la cara externa de las muestras procedentes del fondo del talud sur a 204 y 234 meses

La presencia de la banda a 1716 cm^{-1} de la forma ácida y los tres máximos a 1733 cm^{-1} , 1739 cm^{-1} y 1750 cm^{-1} , que podrían ser asignados a distintos ésteres, indica que se encuentran en una fase incipiente de la oxidación, pues como se ha visto, posteriormente los compuestos evolucionan a la forma éster, predominando la banda con máximo a 1739 cm^{-1} . No obstante se observa progresión al pasar de 204 a 234 meses.

Para cuantificar la oxidación y poder comparar los resultados de las muestras, se ha determinado el índice de carbonilo (I_{CO}), mediante la siguiente ecuación (Noval, 2015):

$$I_{CO}(\%) = \frac{\text{Área de la banda del grupo carbonilo (1650-1800 cm}^{-1})}{\sum \text{Área de las bandas espectrales entre 2850 y 3000 cm}^{-1}} \times 100 \quad (7.1)$$

Los resultados se presentan en la figura 7.59.

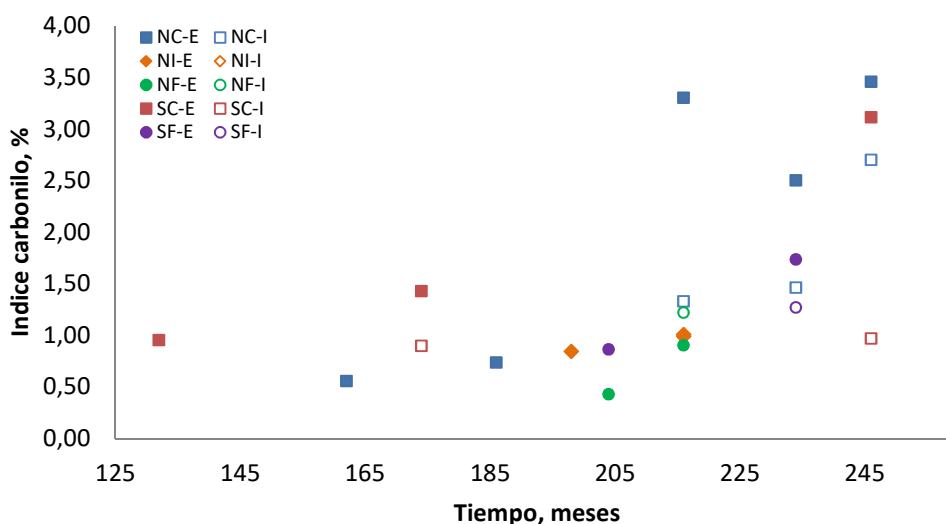


Figura 7.59. Índice de carbonilo (I_{CO}) de las muestras procedentes de coronación (NC), zona intermitente (NI) y fondo (NF) del talud norte, así como de coronación (SC) y fondo (SF) del talud sur del embalse. E: cara externa, I: cara interna

En general se observa un aumento del índice de carbonilo a medida que transcurre el tiempo, lo que indica que la oxidación de la geomembrana va progresando en todas las zonas del embalse. Los valores más altos corresponden a las muestras procedentes de coronación de ambos taludes.

En las muestras con 3 o más datos, (coronación norte, cara externa e interna y coronación sur, cara externa) se ha realizado un ajuste de regresión lineal para estimar la evolución de la oxidación en cada zona (figura 7.60).

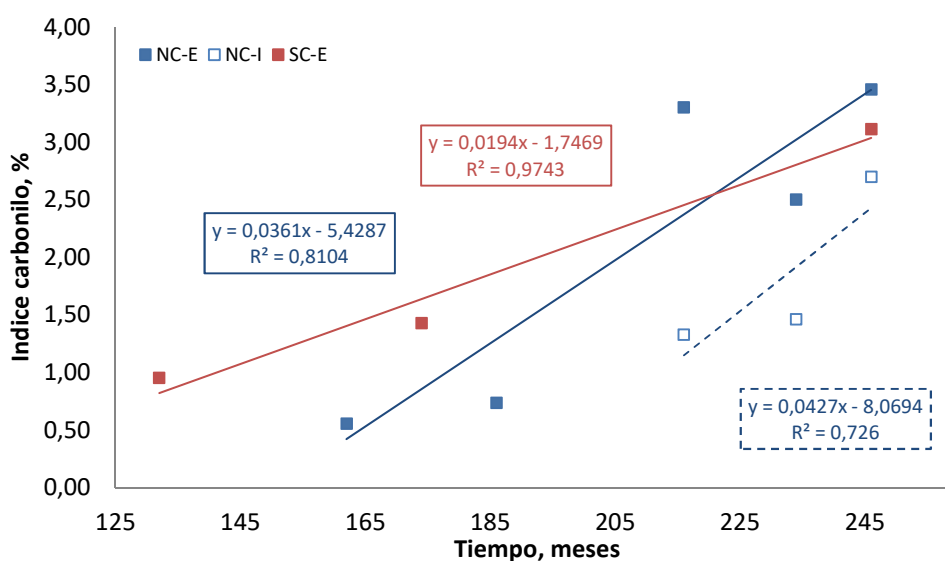


Figura 7.60. Ajuste lineal del índice de carbonilo (Ico) de las muestras procedentes de coronación del talud norte (NC) y del talud sur (SC) del embalse. E: cara externa, I: cara interna

En la zona de coronación del embalse existe una buena correlación lineal entre el índice de carbonilo y el tiempo, obteniéndose valores de R^2 elevados.

La oxidación va progresando con el tiempo a una velocidad muy similar en la cara externa e interna de las muestras procedentes del talud norte. En el talud sur evoluciona de una forma ligeramente más lenta.

Comparando los resultados en la cara externa, a 246 meses los valores obtenidos son ligeramente inferiores en el talud sur, lo que indica que se encuentra en una fase de la oxidación anterior a la de la muestra del talud norte. Esto también se ha confirmado por la presencia en el talud sur de las formas ácida (1716 cm^{-1}) y éster (1739 cm^{-1}) en proporciones similares, mientras que en el talud predomina la fase éster, que parece ser la fase final de la oxidación.

Por otra parte, a 246 meses, el valor correspondiente a la cara interna de la muestra de coronación norte, presenta un valor de Ico inferior, lo que coincide con la presencia de la banda de la forma ácida (1716 cm^{-1}) y tres máximos a 1733 cm^{-1} , 1739 cm^{-1} y 1759 cm^{-1} , lo que indica que al inicio de la oxidación, además de la forma ácida del grupo carbonilo, se forman varios compuestos, probablemente varios tipos de éster.

7.8. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

La tabla 7.9 presenta los resultados iniciales y a 246 meses de las características de la geomembrana, así como los valores mínimos requeridos para su utilización en impermeabilización de balsas (Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino, 2010).

Tabla 7.9. Características iniciales y a los 246 meses de la geomembrana de impermeabilización de PEAD y valores mínimos requeridos

Característica	Valor requerido	Valor inicial	Valor a 246 meses en coronación	
			Talud norte	Talud sur
Espesor, mm	1,5 – 2,0	2,10	2,08	2,16
Resistencia al impacto dinámico Altura del percutor, mm	≥500	500	500	500
Resistencia a la tracción, MPa Longitudinal Transversal	≥25	35,0 33,2	32,30 33,30	30,40 30,90
Alargamiento en rotura, % Longitudinal Transversal	≥700	971 1016	1040 1060	1010 1040
Esfuerzo en el punto de fluencia, MPa Longitudinal Transversal	≥17	17,7 17,6	19,50 19,70	19,50 19,30
Alargamiento en el punto de fluencia, % Longitudinal Transversal	≤17	17 16	14 14	14 14
Resistencia al desgarro, N/mm Longitudinal Transversal	≥140	163 161	159 159	160 159
Resistencia al impacto estático, N/mm Cara externa Cara interna	--	417 443	512 398	460 466
Recorrido del percutor, mm Cara externa Cara interna	≥8	10 10	13 10	12 12
Doblado a bajas temperaturas	Sin grietas	Sin grietas	Sin grietas	Sin grietas
Negro de carbono Contenido, % Dispersión	2,0-3,0	2,33 Correcta	2,0 Correcta	2,1 Correcta
Dureza Shore-D	--	57	56	56

La geomembrana de PEAD cumplía inicialmente todos los requerimientos exigidos y sigue cumpliéndolos después de 246 meses (20,5 años) desde su instalación en el embalse de Buen Paso.

Aunque a 246 meses sólo se tienen valores de la zona de coronación de los taludes norte y sur del embalse, que son los que figuran en la tabla 7.9, a continuación se resumirá el comportamiento de la geomembrana en todas las zonas del embalse, es decir, coronación, fondo y en el caso del talud norte, también zona intermitente.

7.8.1. Características físico-mecánicas

El espesor no experimentó variaciones notables a lo largo de los 246 meses de seguimiento al embalse. Solamente se detecta una ligera tendencia creciente en la zona intermitente del talud norte.

La resistencia a la tracción y el alargamiento en rotura no varían apreciablemente, obteniéndose valores similares en todas las zonas de la balsa, independientemente de la orientación y la profundidad. Los resultados cumplían con los valores mínimos requeridos durante los 246 meses de seguimiento del embalse.

El esfuerzo en el punto de fluencia presenta una tendencia creciente en todas las zonas del embalse, alcanzándose valores mayores en coronación. Todos los resultados obtenidos durante los 246 meses superan el valor mínimo requerido. El alargamiento en el punto de fluencia, por el contrario, presenta una tendencia decreciente, similar en ambos taludes. Los valores más bajos se obtuvieron en la zona intermitente y el fondo del talud norte a los 216 meses, presentando en ambos casos un resultado de alargamiento en el punto de fluencia del 13%.

A lo largo de los 246 meses de seguimiento, todas las muestras estudiadas, independientemente de la zona de procedencia del embalse, superaron el ensayo de impacto dinámico, ya que después de lanzar sobre ellas el percutor desde una altura de 500 mm no presentaron grietas ni cualquier otro signo de deterioro en la zona del impacto.

La resistencia al impacto estático y el recorrido del percutor presentan un incremento en ambos taludes y por ambas caras de la geomembrana. Aunque esta tendencia es común en todas las zonas, se obtienen valores superiores en el fondo del embalse. Todos los datos cumplen los requisitos exigidos, no obstante, hay que señalar que la cara interna de coronación del talud norte experimenta una disminución notable durante los últimos meses (234 y 246 meses), tanto de la resistencia al impacto estático, que incluso es inferior a la resistencia inicial de la geomembrana, como del recorrido del punzón.

La dureza Shore-D presenta valores muy similares en ambos taludes y no experimenta un cambio notable en coronación, aunque se observa una ligera tendencia decreciente en el fondo y la zona intermitente.

El aumento de la resistencia al impacto estático y del recorrido del punzón, principalmente en el fondo del embalse, pone de manifiesto que la geomembrana se está volviendo más blanda (Blanco et al. 2013), lo que explicaría la tendencia decreciente de la dureza en esta zona del embalse.

La resistencia al desgarramiento no experimenta variaciones notables a lo largo de los 246 meses. Se obtienen valores similares en los taludes norte y sur, ligeramente superiores en coronación. En todos los casos los resultados superan los requerimientos exigidos. Este

ensayo se realiza en las geomembranas de polietileno porque pueden presentar problemas de desgarro en las áreas próximas a las soldaduras, principalmente en zonas de abundancia de vientos (Blanco, 2015).

El doblado a bajas temperaturas fue superado por la mayoría de las muestras extraídas durante los 246 meses, excepto la mitad de las probetas de las muestras de coronación del talud norte obtenidas a los 216 y 234 meses, así como la mitad de las probetas de la muestra extraída del fondo del talud norte a los 204 meses, que presentaron agrietamientos en la zona de flexión. Este ensayo tiene como objeto evaluar la idoneidad del material por lo que la aparición de grietas después de la realización del ensayo debería considerarse como un signo del comienzo del proceso de degradación de la geomembrana (Noval et al, 2014).

En el embalse de Buen Paso existen soldaduras de dos tipos: por vía térmica y con aportación. Se ha estudiado la evolución de la resistencia de ambas soldaduras por tracción y cuando la muestra era adecuada, también por pelado.

El ensayo de resistencia de la soldadura por tracción fue superado por todas las muestras, ya que rompieron cerca de la zona de unión pero fuera de la soldadura. A partir de los 216 meses algunas probetas no llegan a romper, y a 246 meses no rompen las probetas de las muestras procedentes de coronación de los taludes norte y sur de ambos tipos de soldaduras, lo que indica su buen estado. Aunque este ensayo tiene validez desde el punto de vista cualitativo, cabe señalar que las soldaduras por vía térmica presentan valores de resistencia superiores a las soldaduras con aportación. La resistencia en el punto de fluencia presenta una tendencia decreciente en los últimos meses, principalmente en las soldaduras con aportación. No se observan variaciones notables del comportamiento de las soldaduras con la profundidad.

Con respecto a la resistencia de las soldaduras por pelado, se obtienen valores similares en ambos taludes, superiores en las soldaduras por vía térmica. No se observan variaciones notables de la resistencia con la profundidad, excepto el valor de la soldadura con aportación del fondo del talud sur, que presenta una resistencia inferior al resto de las muestras (1250 N/mm).

7.8.2. Estado superficial de la geomembrana

Los resultados del estudio superficial de la geomembrana mediante microscopía óptica de reflexión (MOR) y electrónica de barrido (MEB) ponen de manifiesto que la degradación experimentada depende de la zona del embalse y está influenciada por la orientación y la profundidad. También se detectan diferencias en los síntomas de degradación experimentados por la cara interna y externa de las muestras.

Todas las muestras estudiadas presentan estrías de manipulación y contacto por la cara interna, hecho muy común en las geomembranas de PEAD (Soriano et al, 2012).

Las muestras procedentes de coronación de ambos taludes a 246 meses presentan microfisuras por la cara externa, mostrando una microfisuración superior, y por tanto un mayor deterioro, la muestra del talud norte. La mayor degradación en coronación de este talud se debe a que el embalse de Buen Paso, situado en la isla de Tenerife, se encuentra en el hemisferio norte, por lo que el talud norte es el que está orientado hacia el sur y por tanto más expuesto a la radiación solar. La cara interna de las muestras de coronación, no expuesta a la radiación, se encuentra en mejor estado, presentando una superficie homogénea y uniforme con estrías de manipulación y contacto con el soporte.

La muestra procedente de la zona intermitente del talud norte a 216 meses presenta microfisuras por la cara externa, aunque se encuentra menos deteriorada que la muestra procedente de coronación. Por la cara interna presenta una superficie homogénea y uniforme, encontrándose en un estado de conservación mejor que las muestras de coronación y del fondo.

Las muestras procedentes del fondo de ambos taludes a 246 meses presentan síntomas de deterioro similar por ambas caras, con depósitos y descamaciones, mostrando una alteración mayor la muestra procedente del talud sur, principalmente por la cara interna, donde también se detectan estrías de manipulación y contacto con el soporte.

Los depósitos presentes en las muestras procedentes del fondo y de la zona intermitente fueron analizados mediante MEB y difracción de rayos X, detectándose la presencia de carbonato de calcio, en forma de aragonito y frústulas de diatomeas, que podría indicar la presencia de un biofilm en la superficie de la geomembrana. La presencia de estos depósitos es beneficiosa para la geomembrana, ya que actúa como una capa protectora ante la acción del oxígeno y las radiaciones ultravioleta. Además supone un impedimento que dificulta la migración de los antioxidantes (Noval, 2015).

En resumen, las muestras que presentan una mayor degradación son las procedentes de coronación, principalmente del talud norte.

7.8.3. Componentes de la geomembrana

Transcurridos 246 meses desde la instalación de la geomembrana, el contenido de negro de carbono sigue cumpliendo el valor requerido en coronación de ambos taludes, con un porcentaje comprendido entre el 2% y el 3%. La mayoría de las muestras analizadas presentan una dispersión adecuada del negro de carbono en la geomembrana, aunque a lo largo del tiempo se han observado algunas excepciones en muestras procedentes de coronación. Además del negro de carbono como principal estabilizador de la radiación UV, se ha detectado también, en proporción muy baja, dióxido de titanio, en forma de rutilo, que se utiliza también para dicho fin. El rutilo se ha detectado como parte de la fracción inorgánica de la geomembrana, que se encuentra en una proporción comprendida entre el 0,03 % y el 0,04%, en la que también se han detectado anhídrita y carbonato de calcio, que suelen utilizarse como cargas.

La evolución de la proporción de antioxidantes en la geomembrana se ha estudiado mediante la determinación del TIO. A los 246 meses, ninguna muestra alcanza los 100 minutos, valor exigido por la norma UNE 104427 (AENOR 2010) para una lámina original, existiendo una gran diferencia entre los valores obtenidos en coronación y en el fondo del embalse. Los resultados indican que las muestras procedentes de la zona de coronación norte han perdido gran parte de los antioxidantes incluso a los 30 meses desde la instalación de la geomembrana. En la zona intermitente la pérdida se produce de una forma más lenta. Por el contrario, la zona del fondo conserva una gran proporción de antioxidantes. En el talud sur la tendencia es la misma, en coronación hay una pérdida continua de antioxidantes, pero de forma más lenta que en el talud norte. El fondo conserva también una gran proporción de antioxidantes.

A los 246 meses el valor del TIO en coronación del talud norte es de 1,77 minutos, mientras que en coronación del talud sur es de 3,99 minutos, lo que supone una diferencia de 2,22 minutos, pero en ambos casos son unos valores muy bajos. Respecto a los resultados del fondo del embalse, los últimos datos obtenidos corresponden a los 204 meses, con valores de 95,51 min en el talud norte y 86,84 minutos en el talud sur, y a los 234 meses en el talud sur, con un TIO de 83,10, ligeramente inferior al obtenido a 204 meses, pero en todo caso muy superior a los valores obtenidos en coronación, y que se aproxima a los 100 minutos exigidos. No obstante, todos los valores indican que la geomembrana sigue conservando antioxidantes en todas las zonas, ya que según Hsuan & Koerner (1998) se considera que el valor residual del TIO en una geomembrana sin antioxidantes es de 0,5 minutos.

Mediante la extracción de los aditivos y análisis de los extractos por espectroscopía UV-visible y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, se confirmó la presencia de antioxidantes fenólicos, tipo Irganox, considerados como antioxidantes primarios que actúan en un amplio rango de temperatura, siendo efectivos tanto a la temperatura de procesado del material como a temperatura ambiente.

7.8.4. Agrietamiento por esfuerzos medioambientales

A partir de los 216 meses desde la instalación de la geomembrana en el embalse de Buen Paso, se empezaron a detectar grietas en la zona de coronación, donde se produce el cambio de dirección de la geomembrana y está sometida a la mayor tensión. A partir de este momento se empezó a realizar el ensayo de resistencia al agrietamiento por esfuerzos medioambientales o “stress cracking resistance (SCR)” en las muestras extraídas, obteniéndose valores muy bajos en todos los casos.

A los 246 meses los valores en coronación norte en sentido longitudinal fueron de 24 y 26 horas en el talud norte y sur respectivamente, y 25 horas en sentido transversal en ambos taludes. En el fondo sur, a los 234 meses se obtuvieron 32 y 26 horas en sentido longitudinal y transversal respectivamente. Todos los valores están muy alejados del valor de 336 horas, exigido por la normativa (AENOR, 2013).

7. Comportamiento de la geomembrana de PEAD

Cuando aparecieron las grietas, la temperatura entre las geomembranas de PEAD y PVC-P era muy elevada, y algunas grietas presentaban alrededor una mancha aceitosa, lo que parece indicar que la interacción de las geomembranas puede haber influido en la formación de los agrietamientos.

Puesto que la resistencia al agrietamiento por esfuerzos medioambientales está muy relacionada con la cristalinidad del polietileno (Rowe, et al., 2002) y esta a su vez con la densidad de la geomembrana (Blanco et al. 2013), se determinaron ambas características, obteniéndose valores superiores en coronación del talud norte, donde se observa una tendencia creciente de ambas características, aunque a partir de los 216 meses la tendencia parece cambiar produciéndose una disminución de los valores obtenidos en ambos casos (tabla 7.10).

Tabla 7.10. Evolución de la densidad y el índice de cristalinidad en coronación del talud norte

Característica	30 meses	216 meses	246 meses
Densidad, g/cm ³	0,9438	0,9462	0,9442
Índice de cristalinidad, %	36,4	45,8	38,9

Según Rowe et al. (2009) la degradación de la geomembrana implica inicialmente un incremento de cristalinidad debido al envejecimiento físico de la misma. Después de este incremento puede producirse un periodo en el que el índice de cristalinidad decrece, como consecuencia de la degradación química de la geomembrana. Teniendo en cuenta esta afirmación, los resultados obtenidos en el embalse de Buen Paso indican que en coronación del talud norte la geomembrana se encuentra en un proceso de degradación química.

7.8.5. Oxidación superficial

El análisis de las muestras mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier en modo de reflectancia total atenuada ha permitido estudiar el grado de oxidación superficial que presentaba la geomembrana.

La intensidad y forma de las bandas de absorción correspondientes al grupo carbonilo indican el grado de oxidación de la muestra. Se ha observado que al inicio de la oxidación se detectan dos bandas de baja intensidad, una banda a 1716 cm⁻¹, que puede asignarse a la forma ácida del grupo carbonilo, y otra más ancha con máximos a 1734 cm⁻¹, 1739 cm⁻¹ y 1748 cm⁻¹, que podría asociarse a la presencia de diferentes tipos de éster. A medida que avanza la oxidación, va aumentando la absorbancia y por tanto la intensidad de las bandas y la banda ancha con tres máximos va evolucionando hacia una sola banda con un máximo a 1739 cm⁻¹, correspondiente a la forma éster del grupo carbonilo, que en estados más avanzados de oxidación es la forma predominante.

En todas las muestras analizadas, extraídas a partir de los 132 meses, se ha observado que la geomembrana mostraba oxidación superficial por la cara externa, en distinto grado dependiendo de la zona del embalse de la que procedían. Las muestras de coronación del talud norte son las que presentan una mayor oxidación, observándose en el espectro de la muestra obtenida a 246 meses el predominio de la banda a 1739 cm^{-1} , correspondiente a la forma éster. La zona de coronación del talud sur se encuentra en un estado previo de oxidación, en el que la fase éster y la fase ácida presentan bandas de absorbancias similares. En la zona intermitente del talud norte y el fondo de ambos taludes se observa que la oxidación está menos avanzada, presentando la banda correspondiente a la forma ácida y la banda ancha con tres máximos que podría asignarse a varios tipos de éster.

Todas las muestras presentaban también oxidación por la cara interna, inferior a la de la cara externa, principalmente las muestras procedentes de coronación del talud norte.

El grado de oxidación se ha cuantificado mediante el índice de carbonilo (Noval, 2015). Se observa que en general la oxidación va evolucionando en todas las zonas del embalse a medida que transcurre el tiempo. La zona de coronación es donde la oxidación progresa de una forma más rápida, principalmente en el talud norte. En esta zona la oxidación por la cara interna es también importante, lo que podría ser un indicio de que la geomembrana de PVC-P puede estar acelerando la degradación por oxidación de la geomembrana de PEAD.

7.8.6. Resumen de los resultados del seguimiento periódico

En resumen, de los resultados del seguimiento periódico de las características de la geomembrana de PEAD del embalse de Buen Paso durante 246 meses (20,5 años), se pueden destacar las siguientes conclusiones:

- Transcurridos 246 meses, la geomembrana sigue cumpliendo los requisitos para su utilización en impermeabilización con respecto a las siguientes características: espesor, resistencia a la tracción, alargamiento en rotura, esfuerzo y alargamiento en el punto de fluencia, resistencia al desgarro, resistencia al impacto estático y dinámico, doblado a bajas temperaturas y contenido y dispersión de negro de carbono.
- Aunque a 246 meses las muestras superan el ensayo de doblado a bajas temperaturas, a los 216 y 234 meses la mitad de las probetas de coronación del talud norte, así como las probetas de la muestra extraída del fondo a 204 meses, presentaron agrietamientos en la zona de flexión. Estos fallos pueden considerarse como un signo del comienzo del proceso de degradación de la geomembrana.
- El estudio mediante microscopía pone de manifiesto que las muestras procedentes de coronación se encuentran más degradadas por la cara externa que las procedentes del fondo o la zona intermitente del embalse, observándose microfisuras, principalmente en coronación del talud norte, zona más expuesta a la radiación ultravioleta. Las muestras del fondo y la zona intermitente presentan sobre la superficie de la cara externa de la

7. Comportamiento de la geomembrana de PEAD

geomembrana depósitos de carbonato de calcio y un biofilm que actúan como protección ante la oxidación y las radiaciones ultravioleta.

- La geomembrana contiene negro de carbono en cantidad adecuada como principal estabilizador de las radiaciones ultravioleta, detectándose también dióxido de titanio en pequeña proporción, que se utiliza, además de como pigmento, también para este fin.
- Transcurridos 246 meses, los valores del tiempo de inducción a la oxidación (TIO) son inferiores al valor mínimo exigido de 100 minutos en todas las zonas del embalse, aunque la evolución de los antioxidantes ha sido distinta en cada una de ellas. En coronación del talud norte la velocidad de disminución de antioxidantes ha sido muy superior al resto del embalse, presentando valores de TIO muy bajos incluso en los primeros meses desde la instalación de la geomembrana. Aunque se desconoce el porcentaje inicial de antioxidantes de la geomembrana, los valores de TIO obtenidos en las muestras del fondo a los 246 meses se aproximan al valor mínimo exigido de 100 minutos, lo que indica que probablemente la geomembrana contenía antioxidantes en cantidad adecuada. Se ha detectado la presencia de antioxidantes fenólicos, considerados como antioxidantes primarios.
- A partir de los 216 meses empezaron a aparecer grietas en la zona de coronación del embalse, donde se produce el cambio de dirección de la geomembrana y está sometida a la mayor tensión. Las grietas se encuentran en coronación de ambos taludes, aunque en mayor proporción en el talud norte. Los valores de resistencia al agrietamiento por esfuerzos medioambientales obtenidos fueron muy bajos, no cumpliendo el valor exigido por la normativa. Cuando aparecieron las grietas, la temperatura entre las geomembranas de PEAD y PVC-P era muy elevada, y algunas grietas presentaban alrededor una mancha aceitosa, lo que parece indicar que la interacción de las geomembranas puede haber influido en la formación de los agrietamientos. La evolución del índice de cristalinidad en coronación del talud norte indica que en la geomembrana ha tenido lugar un envejecimiento físico y puede estar experimentando una degradación química.
- El grado de oxidación se ha cuantificado mediante el índice de carbonilo (Noval, 2015). Se observa que en general la oxidación va evolucionando en todas las zonas del embalse a medida que transcurre el tiempo. La oxidación progresa de una forma más rápida en la zona de coronación, principalmente en el talud norte. En esta zona la oxidación por la cara interna es también importante, lo que podría ser un indicio de que la geomembrana de PVC-P puede estar acelerando la degradación por oxidación de la geomembrana de PEAD.

7.9. BIBLIOGRAFÍA

- AENOR. (2010).UNE 104427. Materiales sintéticos. Puesta en obra. Sistemas de impermeabilización de embalses para riego o reserva de agua con geomembranas impermeabilizantes formadas por láminas de polietileno (PE).
- AENOR (2013). UNE-EN 13361. Barreras geosintéticas. Requisitos para su utilización en la construcción de embalses y presas.
- Blanco, M & Leiro, A. (2012). Experiencia española en el uso de geomembranas sintéticas en obras hidráulicas. Conferencia Magistral. Blanco et al (Eds). *Eurogeo5, Ed. R.B. Servicios Editoriales, S.L.*Valencia
- Blanco, M; Aguiar, E; De Cea, J.C.; Castillo, F.; & Soriano, J. (2008). Estado de las geomembranas sintéticas de polietilenos de alta densidad (PEAD) a los siete años de su instalación en balsas. *Ingeniería Civil*, **151**, 1- 12.
- Blanco, M.; Noval, A.M.; Castillo, F.; Peggs, I.D.; Aguiar, E.; Vara, T.; Rico, G.; Pargada, L. & López, C. (2013). Comportamiento de la geomembrana de polietileno de alta densidad instalada en el embalse de San Isidro. *Geosintec Iberia 1*, Sevilla, 129-137.
- Blanco, M. (2015). Las geomembranas sintéticas poliméricas en la impermeabilización de obras hidráulicas. Conferencia magistral. *Geosintec 2*. Madrid.
- Hsuan, Y.G. & Koerner, R.M. (1998). Antioxidant depletion lifetime in high density polyethylene geomembranes. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, **124** (6), 532-541.
- Ingold, T.S. (1994). The geotextiles and geomembranes manual. Ed. Elsevier *Advanced Technology*. U.K. ISBN. 1856171981.
- Islam, M.Z.; Gross, B.A. & Rowe, R.K. (2011). Degradation of exposed LLDPE and HDPE geomembranes: a review. *Geo-Frontiers 2011: Advances in Geotechnical Engineering*. Ed. Jie Han.E.& Daniel E. Alzamora, ISBN (print): 9780784411650, 2065-2072.
- Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino (2010). Manual para el diseño, construcción, explotación y mantenimiento de balsas.
- Noval, A.M; Blanco, M.; Castillo, F; Leiro, A., Mateo, B.; Zornberg, J.G.; Aguiar, E.; Torregrosa, J.B. & Redón, M. (2014). Longterm performance of HDPE geomembrane at the “San Isidro” reservoir. *Proceedings of the 10th. International Conference on Geosynthetics*. Berlin, Germany.
- Noval, A.M. (2015). Estudio de barreras geosintéticas poliméricas (GBR-P) a base de PVC-P, PEAD y EPDM utilizadas en la impermeabilización de embalses. Tesis doctoral. Universidad Carlos III de Madrid.

- Ortega, J.J., & Blanco, M. (1982). Identificación de compuestos orgánicos por espectroscopía infrarroja. Monografía M4 del Centro de Estudios y Experimentación de obras públicas. 102 p.
- Pons, C. (2012). Durabilite des geomembranes en polyethylene haute densite utilisees dans les installations de stockage de dechets non dangereux. PhD thesis, Ecole Doctotale: Sciences, Ingenierie et Environnement. Université Paris-Est.
- Rowe, R.K. & Sangam, H.P. (2002). Durability of HDPE geomembranes. *Geotextiles and Geomembranes*, 20, 77-95.
- Rowe, R.K.; Rimal, S. & Sangam, H. (2009). Ageing of HDPE geomembranes exposed to air, water and leachate at different temperatures. *Geotextiles and Geomembranes*, 27(2), 137-151.
- Soriano, J., Blanco, M.; García, M.; Leiro, A., Mateo, B.; Burgos, J.; Aguiar, E. & Rubín de Celis, M. (2012). Optical and scanning electron microscopy as advanced analysis methods to determine the condition of synthetic geomembranes. *Ed. Blanco et al. Eurogeo5, Ed. R.B. Servicios Editoriales, S.L.* Vol. 2, 266-273. (electronic proceedings). Vol. 1, 475-482 (printed volumes). Valencia.

8. ESTUDIO DE LA INTERACCIÓN ENTRE LAS GEOMEMBRANAS DE PVC-P Y PEAD

8. ESTUDIO DE LA INTERACCIÓN ENTRE LAS GEOMEMBRANAS DE PVC-P y PEAD

A partir de los 216 meses desde la instalación de la geomembrana de PEAD se empezaron a detectar grietas en la zona de coronación, principalmente en el talud norte. Desde este momento se realizó el ensayo de resistencia al agrietamiento por esfuerzos medioambientales en la geomembrana de PEAD, según la norma UNE-EN 14576 (2016), obteniéndose unos resultados muy inferiores al valor mínimo requerido de 336 horas.

En las zonas donde aparecieron las grietas se detectaron una serie de síntomas que indicaban que entre las geomembranas de PEAD y PVC-P podía estar ocurriendo algún tipo de interacción, que hubiera acelerado la aparición de las grietas. Cuando se detectaron las primeras grietas se observó que la temperatura entre las geomembranas era muy elevada. Posteriormente se instaló un sistema de tubos respiradores en la zona de coronación y aun así, se registraron temperaturas superiores a 50°C. Además, alrededor de algunas grietas aparecían manchas aceitosas.

Por este motivo, se llevaron a cabo una serie de ensayos encaminados a estudiar la influencia de la presencia de la geomembrana de PVC-P bajo la geomembrana de PEAD, con el fin de determinar la posible interacción entre ellas y comprobar cómo esta interacción podía afectar a la durabilidad del sistema de impermeabilización del embalse:

- A los 216 meses desde la instalación de la geomembrana de PEAD, momento en que se empezaron a detectar grietas en coronación norte, se extrajeron muestras de la geomembrana de PVC-P de las zonas de coronación e intermitente del talud norte.

A los 258 meses desde la instalación de la geomembrana de PEAD (noviembre de 2016) se ha vuelto a realizar una extracción de muestras de PVC-P, en este caso de las zonas de coronación norte y sur, ya que actualmente hay grietas en coronación de ambos taludes, aunque principalmente en el norte.

Además de comprobar el estado de degradación de la geomembrana de PVC-P, en las muestras extraídas se ha realizado la determinación del contenido en plastificante y el ensayo de migración a la geomembrana de PEAD según la norma UNE-EN ISO 177 (2001).

- A los 234 meses desde la instalación de la geomembrana de PEAD, se extrajeron muestras de la geomembrana de PEAD de diferentes zonas de coronación para estudiar la influencia de la interacción con la geomembrana de PVC-P.

8.1. ESTADO DE LA GEOMEMBRANA DE PVC-P

8.1.1 Toma de muestras de la geomembrana de PVC-P

La primera toma de muestras de la geomembrana de PVC-P después de la reimpermeabilización, se realizó a los 216 meses desde la instalación de la geomembrana de PEAD, en las zonas de coronación e intermitente del talud norte.

Las figuras 8.1 y 8.2 corresponden al proceso de extracción de la muestra de la geomembrana de PVC-P en la zona de coronación del talud norte. En la figura 8.1, se observa el mal estado que presentaba la geomembrana de PVC-P una vez extraída la muestra de la geomembrana de PEAD. En la figura 8.2 puede verse el estado del geotextil que se encontraba debajo.



Figura 8.1. Aspecto de la geomembrana de PVC-P bajo la geomembrana de PEAD en la zona de coronación del talud norte a 216 meses (fotografía de Balten)



Figura 8.2. Aspecto del geotextil que se encontraba debajo de la geomembrana de PVC-P, una vez extraída la muestra (fotografía de Balten)

Las figuras 8.3 y 8.4 corresponden a las muestras de geomembrana de PVC-P extraídas a los 216 meses de las zonas de coronación e intermitente del talud norte, respectivamente.

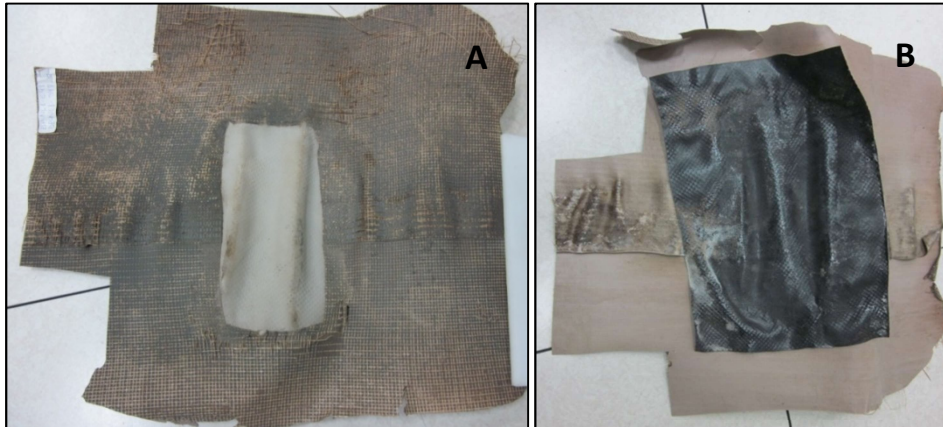


Figura 8.3. Muestra de geomembrana de PVC-P extraída bajo la geomembrana de PEAD en la zona de coronación del talud norte a los 216 meses. A: cara en contacto con la geomembrana de PEAD. B: cara en contacto con el geotextil

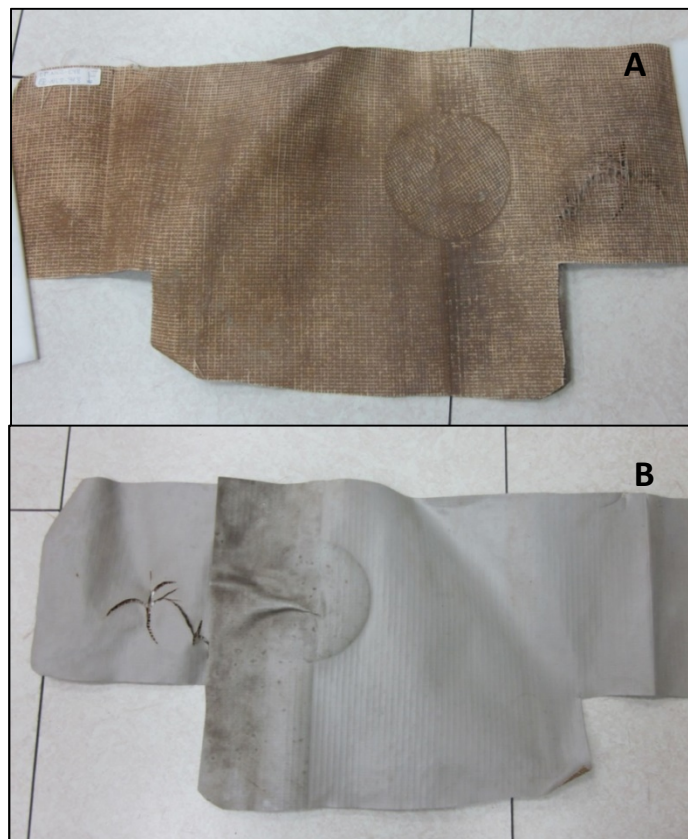


Figura 8.4. Muestra de geomembrana de PVC-P extraída bajo la geomembrana de PEAD de la zona intermitente del talud norte a 216 meses. A: cara en contacto con la geomembrana de PEAD. B: Cara en contacto con el geotextil

8. Estudio de la interacción entre las geomembranas de PVC-P y PEAD

La muestra procedente de coronación se encuentra en peor estado que la procedente de la zona intermitente. En ambas muestras la cara externa (en contacto con la geomembrana de PEAD) presenta un estado de degradación mayor que la cara interna y superior al que mostraba la geomembrana antes de la reimpermeabilización. La figura 8.5 muestra en detalle el estado de la cara externa, en contacto con la geomembrana de PEAD, de ambas muestras.

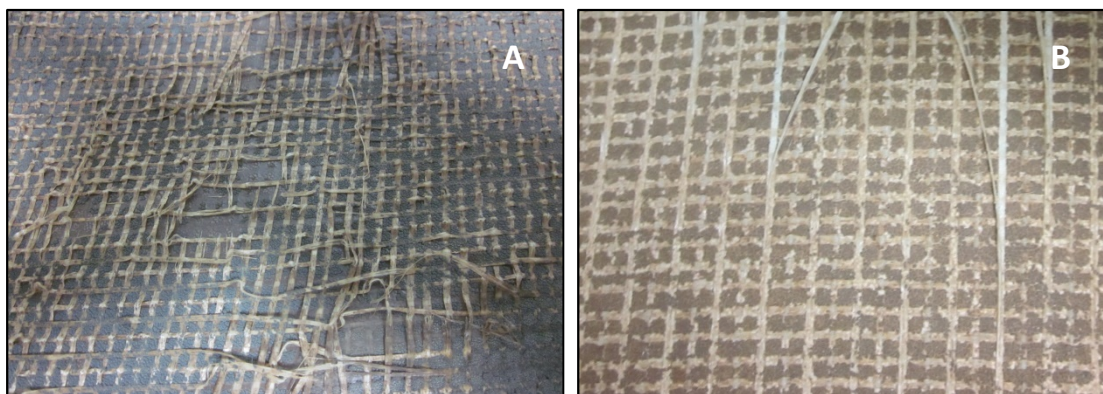


Figura 8.5. Detalle del estado de la cara en contacto con la geomembrana de PEAD. A: muestra procedente de coronación, B: Muestra procedente de la zona intermitente

En ambas muestras se observa también distinta coloración de la resina, más oscura en la muestra procedente de coronación. El mismo fenómeno se observa en la cara interna, (en contacto con el geotextil) y es también otro síntoma de la mayor degradación de la muestra procedente de coronación, que también presenta una mayor rigidez. Cuando el PVC-P se expone a temperaturas elevadas, la degradación por deshidrocloración produce cambios de coloración que comienzan con una decoloración volviéndose amarillento, posteriormente marrón y finalmente negro (Brydson, 1995).

Cabe destacar el desgarro en forma estrellada que se observa en la muestra procedente de la zona intermitente (figura 8.6).



Figura 8.6. Detalle de agrietamiento en la muestra de geomembrana de PVC-P procedente de la zona intermitente (figura 8.4)

En geomembranas expuestas, el envejecimiento tiene como consecuencia que la geomembrana se vuelve más rígida, se contrae y se desgarrar. Los desgarros aparecen tanto en forma lineal como en forma de estrella (Girard et al. 2002, Touze-Foltz, 2010). El tiempo necesario para que ocurran estos fenómenos dependerá de la calidad de la geomembrana, así como de su exposición.

A los 258 meses desde la reimpermeabilización, (en noviembre de 2016) se ha vuelto a realizar una toma de muestras de la geomembrana de PVC-P. En esta ocasión la extracción se ha realizado en la zona de coronación de los taludes norte y sur. La figura 8.7 corresponde a la muestra procedente de coronación del talud norte.

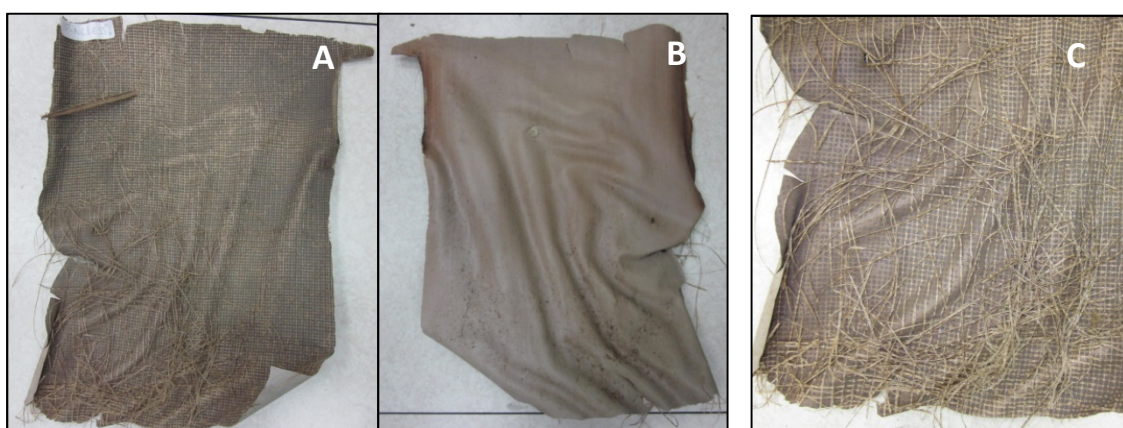


Figura 8.7. Muestra de geomembrana de PVC-P extraída de coronación del talud norte a los 258 meses desde la reimpermeabilización. A: cara externa, en contacto con la geomembrana de PEAD, B: cara interna, en contacto con el geotextil, C: detalle del estado de la cara externa de la geomembrana

La muestra presenta un estado de degradación superior en la cara externa, en contacto con la geomembrana de PEAD. Presenta un estado de rigidez y deterioro superior al que mostraba la muestra extraída de la misma zona a 216 meses (figuras 8.3 y 8.5A) y, como puede verse en la figura 8.7 C, los hilos de poliéster se encuentran casi en su totalidad separados de la resina y muy deteriorados.

La figura 8.8 presenta las fotografías correspondientes a la muestra extraída de coronación del talud sur. A simple vista puede apreciarse la gran diferencia en el estado de la geomembrana con respecto a la muestra procedente del talud norte. Además, a pesar de haber transcurrido 42 meses desde la extracción anterior, el deterioro de esta muestra es inferior al de las muestras extraídas a los 216 meses. El material es mucho más homogéneo y los hilos de poliéster se encuentran protegidos por la resina, aunque la cara externa, en contacto con la geomembrana de PEAD presenta una mayor degradación y una coloración marrón oscuro.

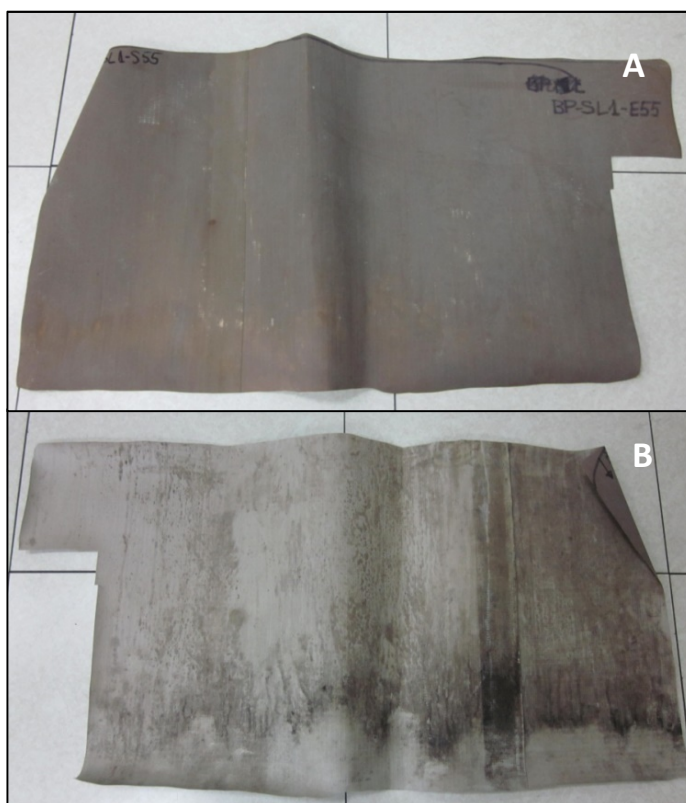


Figura 8.8. Muestra de geomembrana de PVC-P extraída de coronación del talud sur a los 258 meses desde la instalación de la geomembrana de PEAD. A: cara externa, en contacto con la geomembrana de PEAD, B: cara interna, en contacto con el geotextil

8.1.2. Estudio del estado de la geomembrana de PVC-P mediante microscopía electrónica de barrido (MEB)

Las muestras extraídas a 216 meses fueron analizadas mediante microscopía electrónica de barrido (MEB). La figura 8.9 presenta las microfotografías correspondientes a la cara interna, en contacto con el geotextil, de las muestras de coronación y de la zona intermitente a x90 y x900 aumentos.

Las figuras 8.10 y 8.11 presentan las microfotografías MEB de la cara externa, en contacto con la geomembrana de PEAD, de las muestras, procedentes de coronación y zona intermitente, a x90 y x900 aumentos, respectivamente.

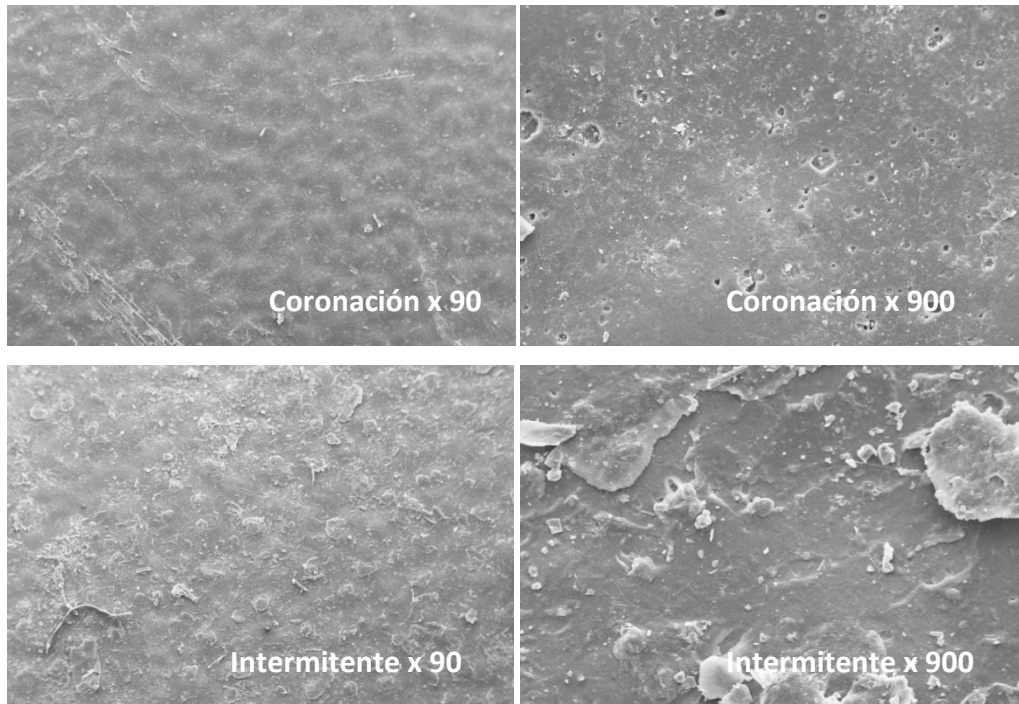


Figura 8.9. Microfotografías MEB correspondientes a la cara interna (en contacto con el geotextil) de las muestras de geomembrana de PVC-P extraídas de coronación y zona intermitente a los 216 meses desde la reimpermeabilización a x90 y x900 aumentos

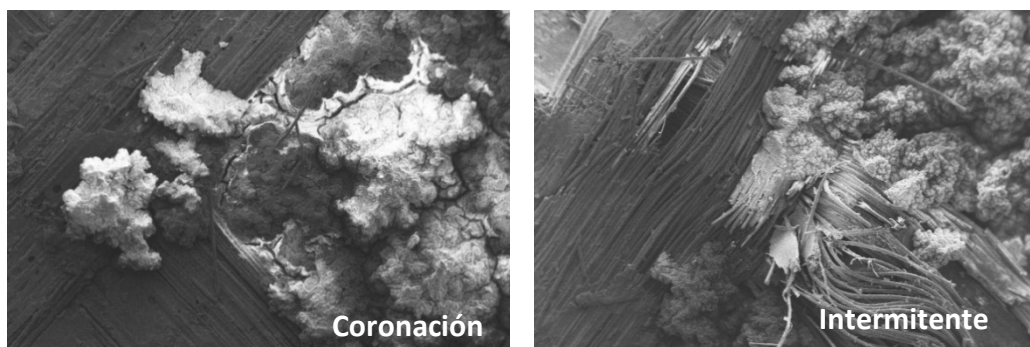


Figura 8.10. Microfotografías MEB (x90) de la cara externa, en contacto con la geomembrana de PEAD, de las muestras de geomembrana de PVC-P extraídas de coronación y zona intermitente a los 216 meses desde la reimpermeabilización

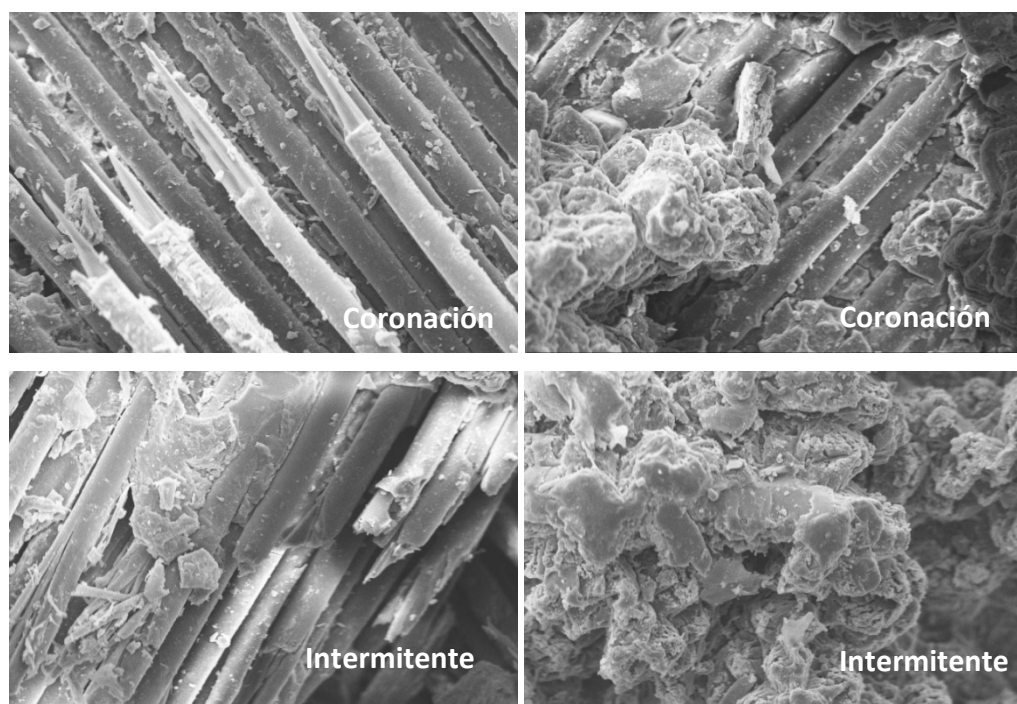


Figura 8.11. Microfotografías MEB (x900) de la cara externa, en contacto con la geomembrana de PEAD, de las muestras de geomembrana de PVC-P extraídas de coronación y zona intermitente a los 216 meses desde la reimpermeabilización. Detalle de los hilos de poliéster y de la resina

En ambas muestras, la cara externa, en contacto con la geomembrana de PEAD, presenta un gran deterioro, observándose la separación entre la resina y los hilos de poliéster, muchos de ellos rotos.

La degradación de la cara externa es muy superior a la de la cara interna, en contacto con el geotextil, que presenta una superficie más homogénea, con descamaciones y mayor porosidad en la muestra procedente de coronación.

Mientras que el estado de la cara interna de ambas muestras es bastante similar al que presentaban las muestra extraídas antes de realizar la reimpermeabilización (capítulo 6), en el caso de la cara externa, el deterioro es muy superior al de dichas muestras, lo que pone de manifiesto que esta cara de la geomembrana de PVC-P ha seguido degradándose en contacto con la geomembrana de PEAD colocada en la reimpermeabilización.

Los resultados indican que la cara externa, en contacto con la geomembrana de PEAD, tanto de la muestra de coronación como de la zona intermitente, ha experimentado un deterioro progresivo desde la reimpermeabilización.

8.1.3. Contenido y pérdida de plastificante

La tabla 8.1 presenta el contenido en plastificante de las muestras de geomembrana de PVC-P obtenidas después de la reimpermeabilización, de coronación y zona intermitente del talud norte y de coronación del talud sur. La extracción del plastificante se realizó mediante un equipo Soxtec, como se indica en el capítulo 5. El contenido inicial de plastificante de la geomembrana de PVC-P era de 30,8%.

Tabla 8.1. Contenido en plastificante de las muestras de geomembrana de PVC-P. NC: coronación norte, NI: zona intermitente norte, SC: coronación sur

Tiempo, meses		Contenido en plastificantes, %		
Desde la impermeabilización con PVC-P	Desde la reimpermeabilización con PEAD	NC	NI	SC
282	216	3,8	10,0	--
324	258	3,8	--	14,9

En los 42 meses transcurridos desde las dos tomas de muestra, el contenido en plastificante de coronación del talud norte se ha mantenido constante. La muestra de la zona intermitente y principalmente la procedente de coronación del talud sur, mantienen una proporción mayor de plastificantes.

En la figura 8.12 se presentan los resultados de la pérdida de plastificante experimentada por cada muestra, calculada mediante la ecuación definida por Giroud (1995).

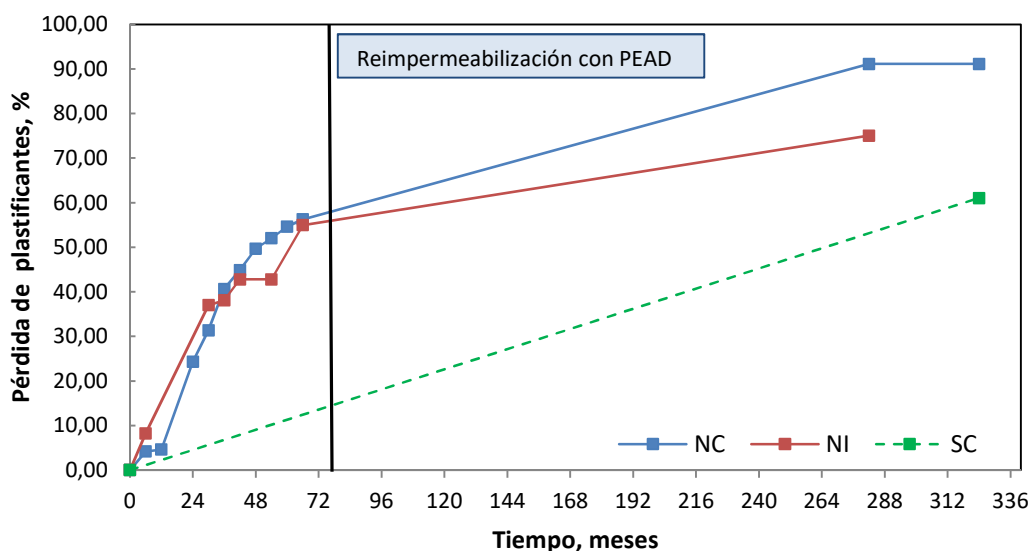


Figura 8.12. Evolución de la pérdida de plastificante experimentada por las muestras de la geomembrana de PVC-P

En el caso de la muestra procedente de coronación del talud sur, no se conoce la evolución en el tiempo porque con anterioridad no se había extraído ninguna muestra de esta zona del embalse.

En el capítulo correspondiente al estudio del comportamiento de la geomembrana de PVC-P (capítulo 6) se observó que la pérdida de plastificante experimentada por la geomembrana iba disminuyendo en el tiempo y a partir de los 60 meses desde su instalación mostraba una tendencia a la estabilización, coincidiendo con los estudios de varios autores (Noval, 2015; Giroud & Tisinger, 1993; Morrison & Corner, 1995).

Al realizar la reimpermeabilización y modificar las condiciones en las que se encontraba la geomembrana de PVC-P, esta tendencia cambia y vuelve a aumentar la migración de plastificante hasta que la geomembrana alcanza el equilibrio con las nuevas condiciones (Newman & Stark, 2009; Stark et al., 2005), y la pérdida vuelve a estabilizarse, como se observa en las muestras procedentes de coronación del talud norte.

Esto podría indicar que la mayor pérdida de plastificantes pudo tener lugar durante los primeros meses después de la reimpermeabilización con la geomembrana de PEAD.

8.2. ENSAYO DE MIGRACIÓN DE PLASTIFICANTE A LA GEOMEMBRANA DE PEAD

El estudio de la migración de plastificante de la geomembrana de PVC-P a la de PEAD se realizó mediante el ensayo de la norma UNE-EN ISO 177 (AENOR 2001). Se utilizaron las muestras de geomembrana de PVC extraídas después de la reimpermeabilización, a 216 y 258 meses, con distintos contenidos de plastificante, y muestras de geomembrana de PEAD extraídas del talud norte a los 216 meses. Con ellas se realizaron varias combinaciones para determinar la influencia del contenido de plastificante. En la tabla 8.2 se presentan las combinaciones estudiadas.

Tabla 8.2. Combinaciones de muestras de geomembranas de PEAD y PVC-P utilizadas para la realización del ensayo de migración de plastificantes. NC: coronación norte, NI: zona intermitente norte, NF: fondo norte, SC: coronación sur

Muestra de geomembrana de PEAD (extraídas a 216 meses)	Muestra de geomembrana de PVC-P (extraída bajo la geomembrana de PEAD)	
	Contenido de plastificante, %	Zona /tiempo de extracción
NC	3,8	NC / 216 meses
NC	10,0	NI / 216 meses
NF	10,0	NI / 216 meses
NC	14,9	SC / 258 meses
NC+ Geotextil	14,9	SC / 258 meses

En la última combinación se colocó un geotextil de polipropileno a modo de separación entre cada probeta de geomembrana de PEAD y la probeta de PVC-P, como se muestra en la figura 8.13. En el resto de las combinaciones, la probeta de geomembrana de PVC-P se encontraba en contacto directo con las probetas de PEAD.

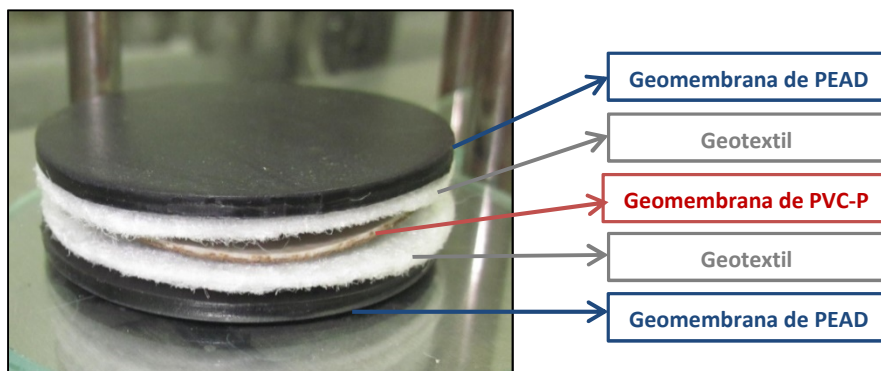


Figura 8.13. Disposición de las probetas en la combinación que incluye un geotextil separador, para la realización del ensayo de migración de plastificantes

En este ensayo, el conjunto de probetas, sobre el que se coloca una pesa de 5 Kg, se somete a calentamiento a 70 °C. La medida de la migración de plastificante se considera como la pérdida de masa de la probeta de PVC-P. En el caso de que la migración al PEAD sea completa, coincidirá con el aumento de masa de las probetas de geomembrana de PEAD, aunque normalmente se observa una diferencia en las pesadas que coincide con la pérdida de las sustancias volátiles. Con el fin de estudiar el avance de la migración en función del tiempo, se han realizado pesadas de las probetas a distintos intervalos.

La figura 8.14 presenta los resultados obtenidos con la primera combinación: una probeta de geomembrana de PVC-P con un contenido de plastificante de 3,8%, colocada entre dos probetas de geomembrana de PEAD extraídas de coronación.

La probeta de PVC-P experimenta una pérdida de masa que corresponde casi en su totalidad a las sustancias volátiles. Sólo una pequeña parte de plastificante migró a las probetas de PEAD.

La figura 8.15 presenta los resultados de la combinación de la muestra de geomembrana de PVC-P con un contenido de plastificante de 10,0%, y las muestras de geomembrana de PEAD extraídas de coronación y del fondo. La muestra de PVC-P continúa perdiendo plastificantes de forma muy similar en ambos casos, independientemente de la procedencia de la geomembrana de PEAD. Inicialmente la pérdida correspondiente a las sustancias volátiles es mayor que la migración de plastificante a la geomembrana de PEAD, pero con el tiempo el proceso se invierte.

8. Estudio de la interacción entre las geomembranas de PVC-P y PEAD

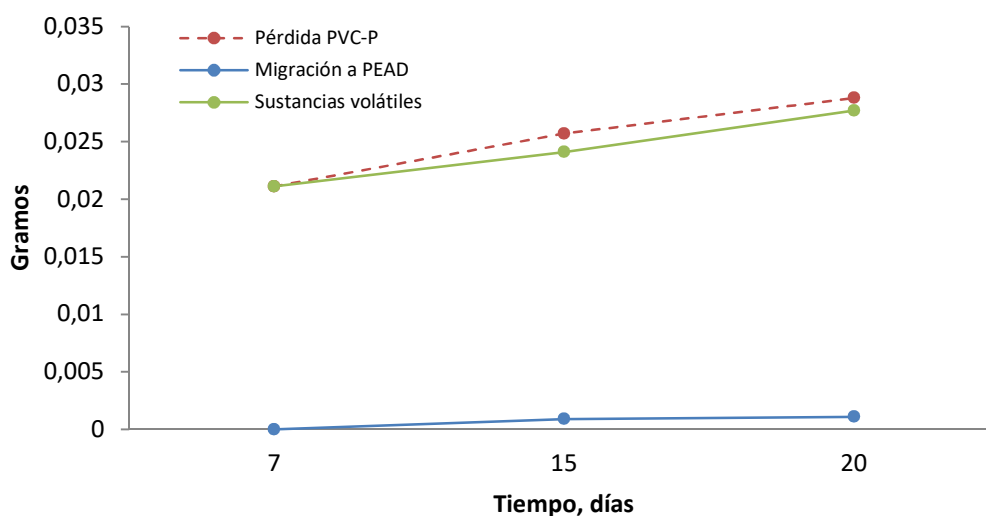


Figura 8.14. Resultados del ensayo de migración de plastificantes entre la muestra de geomembrana de PVC-P con un 3,8% de plastificante en contacto directo con la geomembrana de PEAD procedente de coronación

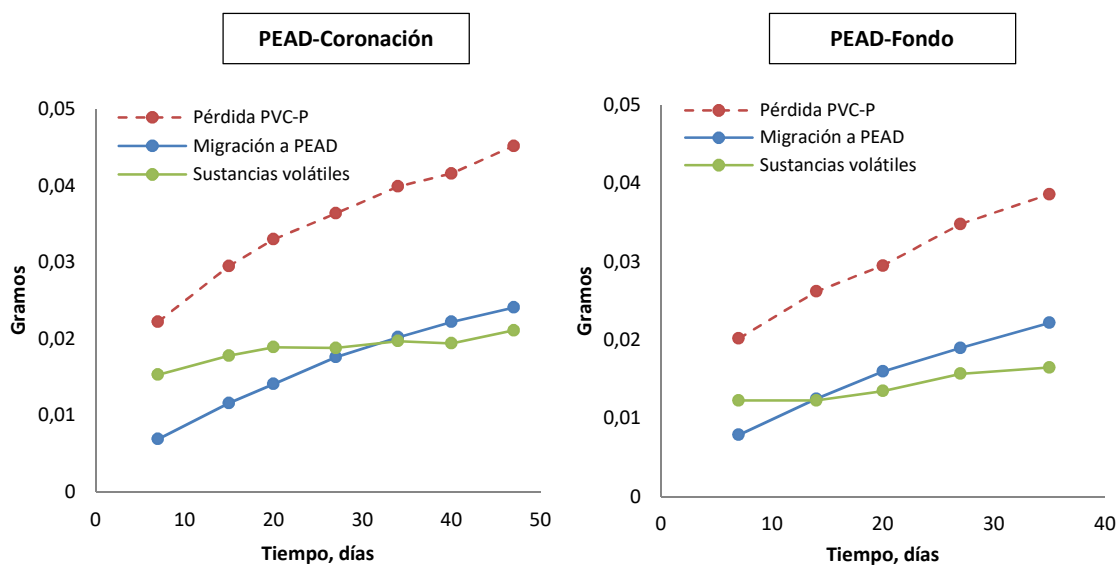


Figura 8.15. Resultados del ensayo de migración de plastificantes entre las muestras de la geomembrana de PVC-P con un contenido de plastificante de 10% en contacto directo con la geomembrana de PEAD procedente de coronación y del fondo

La figura 8.16 presenta los resultados obtenidos con la cuarta combinación estudiada: una probeta de la muestra de geomembrana de PVC-P, con un 14,9% de plastificante, colocada entre dos probetas de la muestra de geomembrana de PEAD procedente de coronación.

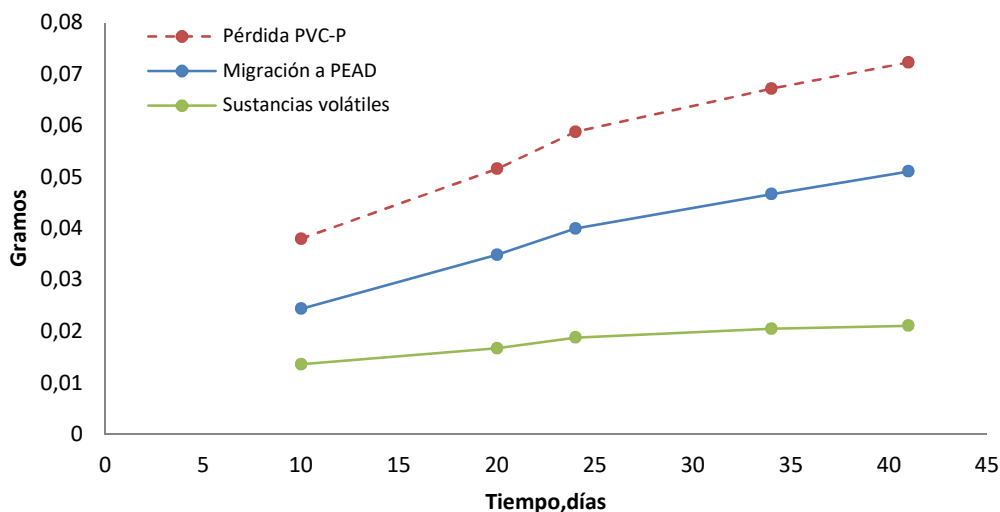


Figura 8.16. Resultados del ensayo de migración de plastificantes entre la geomembrana de PVC-P con un contenido de plastificante de 14,9% en contacto directo con la geomembrana de PEAD procedente de coronación

En este caso se observa que desde el principio del ensayo la migración de plastificante a la geomembrana de PEAD es superior que la pérdida correspondiente a las sustancias volátiles y además la cantidad de plastificante que migra a esta geomembrana es cada vez mayor.

En resumen, cuanto mayor es el contenido de plastificante de la muestra de geomembrana de PVC-P, mayor es la tendencia a migrar a la geomembrana de PEAD. Siempre hay una pérdida correspondiente a sustancias volátiles, que puede tratarse de una parte de plastificante que migra al aire. Esta pérdida disminuye a medida que aumenta el contenido de plastificante de la muestra de PVC-P.

Estos resultados indican que existe interacción entre las dos geomembranas, produciéndose la migración de plastificante de la geomembrana de PVC-P a la de PEAD. La migración es superior cuanto mayor es el contenido de plastificante de la lámina de PVC-P, como puede verse en la figura 8.17, que compara la ganancia de peso experimentada por las muestras de PEAD en cada ensayo realizado.

8. Estudio de la interacción entre las geomembranas de PVC-P y PEAD

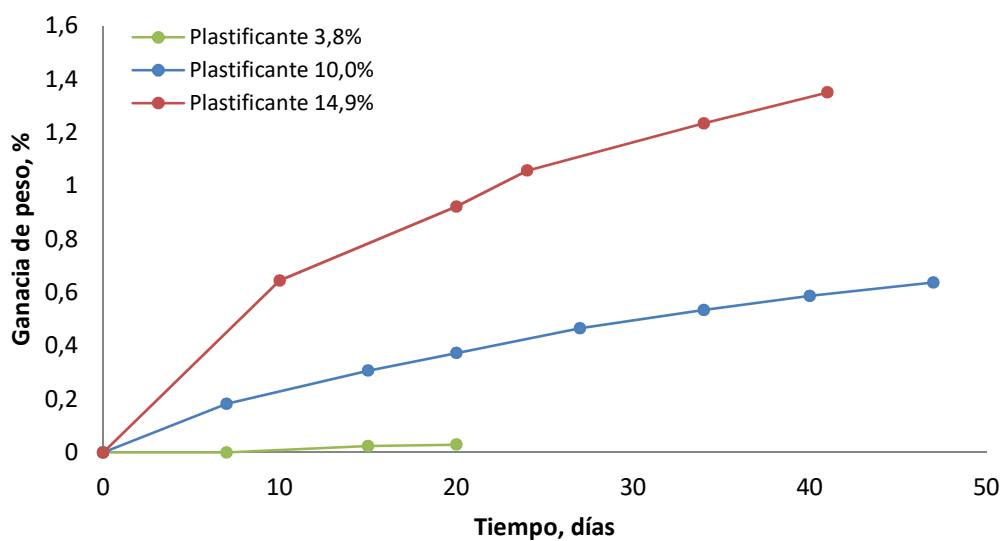


Figura 8.17. Migración de plastificantes a la geomembrana de PEAD, dependiendo del contenido de plastificantes de la geomembrana de PVC-P

Esta interacción también se ha puesto de manifiesto en la superficie de las probetas de ambas geomembranas, donde se detectan marcas que evidencian la migración de plastificante de la probeta de la geomembrana de PVC-P a la de PEAD (figura 8.18).

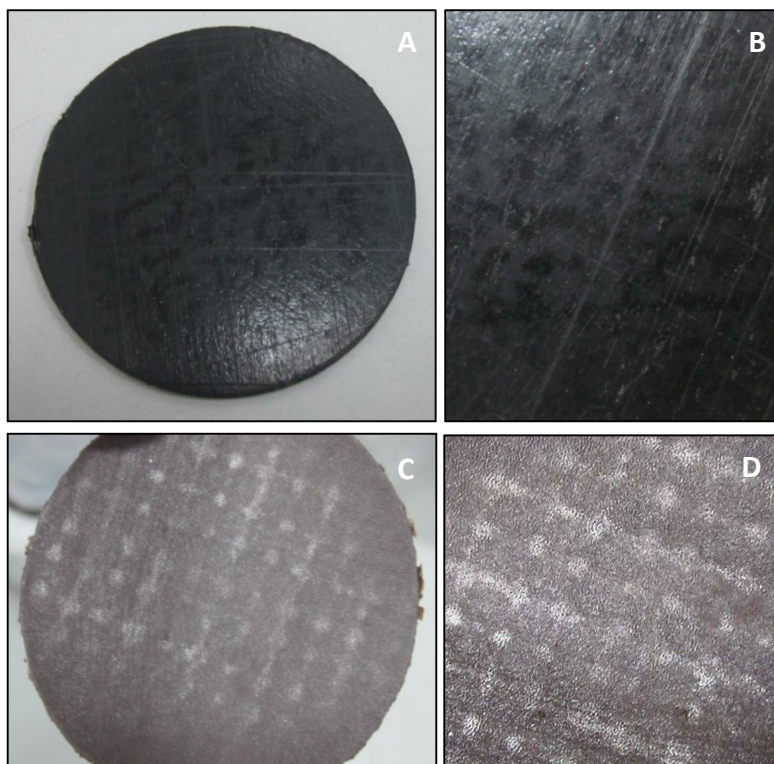


Figura 8.18. Marcas en las probetas de geomembrana de PEAD (A y B en detalle) y de PVC-P (C y D en detalle) que evidencian la migración de plastificante

Según Stark et al. (2005), la migración de los plastificantes comienza con el proceso de difusión del plastificante desde el interior de la geomembrana a la superficie. La figura 8.18 (C y D) pone de manifiesto esta etapa de la migración, ya que la superficie de las probetas de PVC-P aparecen cubiertas por una sustancia plástica, más evidente sobre el entramado de hilos de poliéster.

Con el fin de comprobar la eficacia de la interposición entre las geomembranas de una barrera de protección, en la última combinación estudiada se han colocado dos probetas de geotextil no tejido de polipropileno entre ellas, como se muestra en la figura 8.13. Los resultados obtenidos se presentan en la figura 8.19.

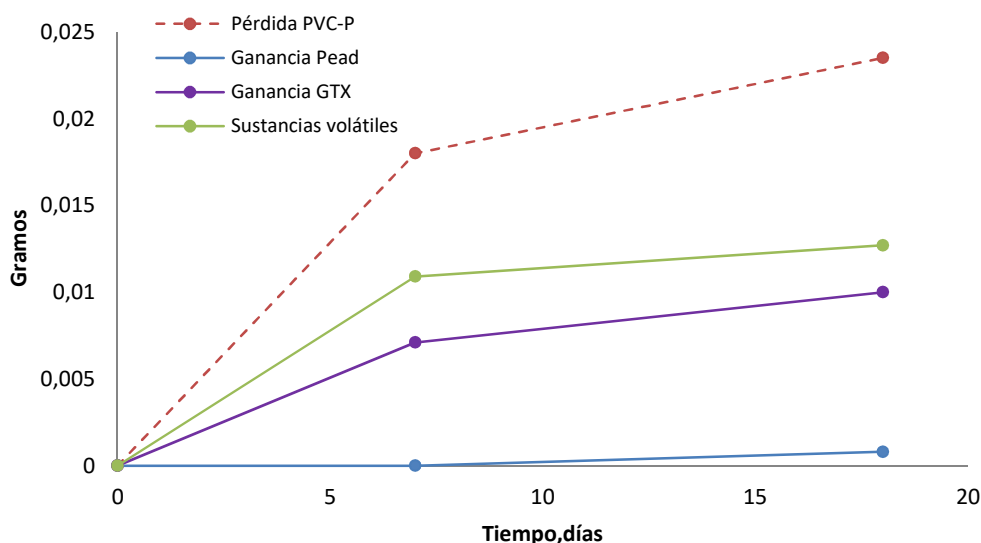


Figura 8.19. Resultados del ensayo de migración de plastificantes entre la muestra de la geomembrana de PVC-P con un contenido de plastificante de 14,9% y la geomembrana de PEAD extraída de coronación, con geotextil de separación entre ambas

La geomembrana de PVC-P experimenta una pérdida de peso que, en parte, corresponde a las sustancias volátiles. El resto se debe a la pérdida de plastificantes, que ha migrado a las probetas de geotextil, como se deduce de la ganancia de peso experimentada por estas.

Las probetas de PEAD en este caso prácticamente no experimentan variación de peso, por lo que se confirma la efectividad del geotextil como barrera para evitar la interacción entre las geomembranas.

8.3. INFLUENCIA DE LA GEOMEMBRANA DE PVC-P EN LA DEGRADACIÓN DE LA GEOMEMBRANA DE PEAD

Para determinar la posible influencia de la geomembrana de PVC-P en la degradación de la geomembrana de PEAD, se realizó el estudio mediante MEB del estado superficial de muestras de la geomembrana de PEAD extraídas en diferentes zonas de coronación del talud norte, con diferentes condiciones de exposición a la radiación solar en la cara externa

y del soporte en la cara interna. La toma de muestras se realizó a los 234 meses desde la instalación de la geomembrana de PEAD en tres puntos distintos de coronación del talud norte (tabla 8.3). En la tabla también se presentan los valores del tiempo de inducción a la oxidación (TIO) obtenidos en las muestras.

Tabla 8.3. Condiciones de exposición y resultados del TIO de las muestras estudiadas

Zona	Exposición a radiación solar (cara externa)	Soporte (cara interna)	TIO, minutos
Pantalla	Continua	Geomembrana de PVC-P	3,30
Probetario	Continua	Geomembrana de PEAD	9,20
Protegida	No expuesta	Geomembrana de PVC-P	12,50

En la pantalla y el probetario la geomembrana de PEAD se encuentra en continua exposición a la radiación solar por la cara externa pero la diferencia de estas dos zonas es que la cara interna de la geomembrana en la pantalla está en contacto con la geomembrana de PVC-P, mientras que en el probetario se encuentra sobre otra lámina de PEAD.

Por último, la zona protegida corresponde a la lámina de PEAD sobre la que se encuentra colocado el probetario. En esta zona, la cara externa está en contacto con la lámina de PEAD del probetario y por tanto protegida de la radiación solar, mientras que la cara interna se encuentra en contacto con la geomembrana de PVC-P.

La muestra de la zona protegida es la que contiene mayor cantidad de antioxidantes, seguida de la procedente del probetario. El resultado es bastante inferior en la muestra de la pantalla. En cualquier caso, los valores de TIO son, en las tres muestras, muy inferiores a los 100 minutos requeridos por la normativa (AENOR, 2010).

La figura 8.20 presenta las microfotografías MEB (x900) correspondientes a la cara interna y externa de las muestras procedentes de las tres zonas estudiadas de coronación del talud norte.

La muestra procedente de la pantalla es la que presenta una mayor degradación por la cara externa. Esta muestra se encuentra en las mismas condiciones de exposición a la radiación solar que la procedente del probetario, por lo que los resultados indican que el contacto con la geomembrana de PVC-P parece tener una influencia negativa, acelerando el proceso de degradación de la geomembrana y por tanto el agotamiento de los antioxidantes, ya que esta muestra es la que tiene un valor más bajo de TIO.

Aunque la cara interna de las tres muestras se encuentra en buen estado, la de la muestra procedente de la pantalla es también la que presenta mayor número de marcas de contacto con el soporte.

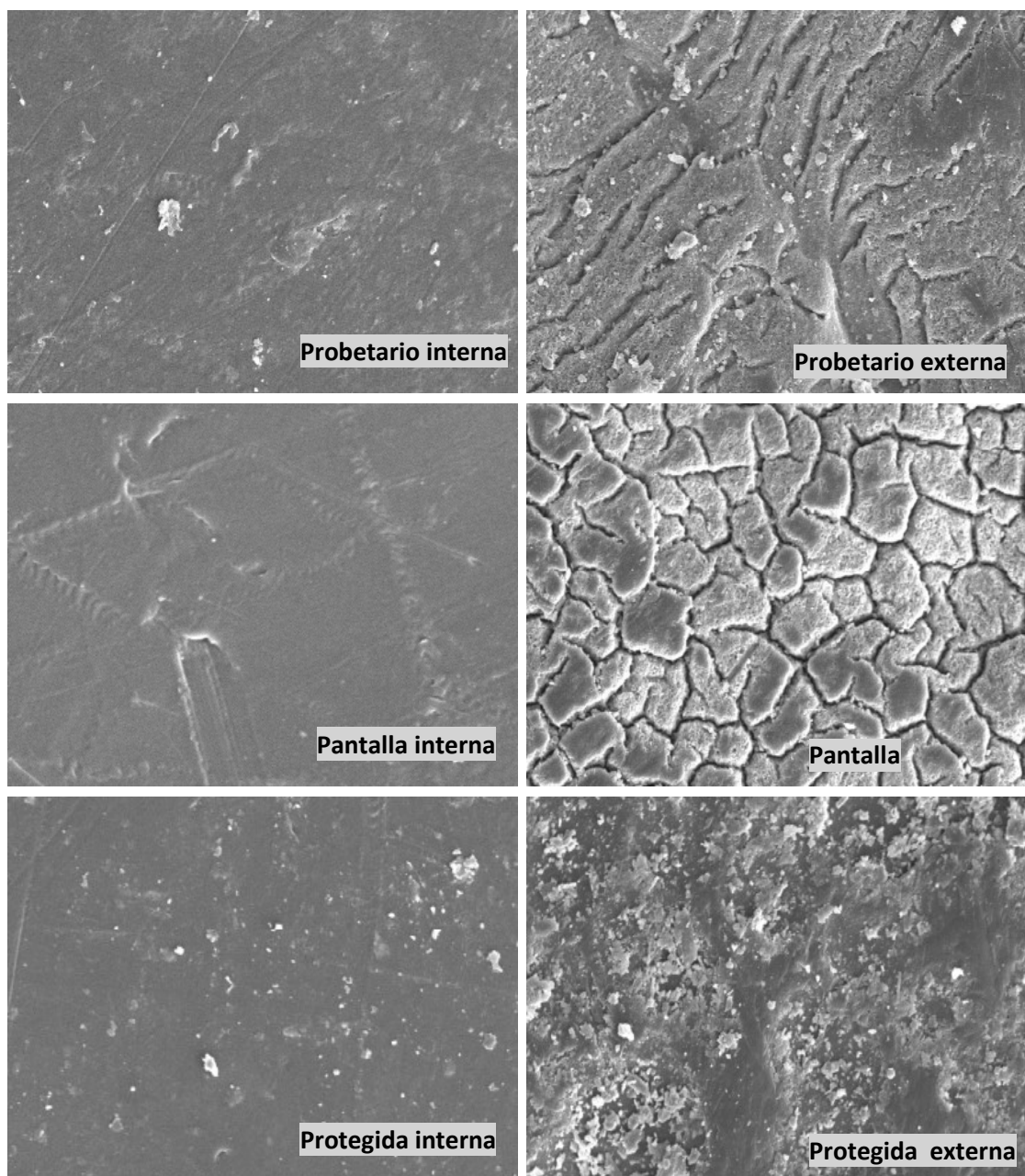


Figura 8.20. Microfotografías MEB (x900) de las muestras procedentes del probetario, de la pantalla y de la zona protegida por el probetario, de coronación del talud norte a 234 meses

8.4. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

La migración de los plastificantes del PVC-P al aire o al agua ha sido estudiada ampliamente, sin embargo hay pocos estudios sobre la migración a otros materiales poliméricos. La principal preocupación que surge respecto a la migración de plastificantes a otro material polimérico es la posibilidad de que se produzcan cambios en las características tanto del material receptor como del PVC-P (Stark et al. 2005b).

Los plastificantes pueden migrar desde el PVC-P a un material absorbente adyacente si la resistencia en la interfase entre los dos materiales no es muy alta y si el plastificante es compatible con el material receptor (Nass and Heiberger 1986, Papakonstantinou & Papaspyrides 1994, Wilson, 1995).

La estructura del plastificante juega un papel fundamental en la migración desde el PVC-P a otro material polimérico. Cuanto mayor es el peso molecular y menor la linealidad de la estructura del plastificante, menor es el potencial de migración (Wilson, 1995). El aumento del peso molecular aumenta la retención del plastificante ya que dificulta su movilidad y por tanto su difusión desde la estructura del PVC-P a la superficie de la geomembrana.

Wilson (1995) estudió la relación entre el peso molecular de distintos plastificantes y la migración a la espuma de poliuretano (figura 8.21). La migración se midió tras permanecer 24 horas a 70°. El contenido de plastificante era en todos los casos de 50 phr (partes por cien). Los resultados mostraron que cuanto mayor es el peso molecular del plastificante, menor es la migración, y en el caso de plastificantes con pesos moleculares similares, la migración es inferior en los plastificantes con una estructura más ramificada. Para pesos moleculares superiores a 400 g/mol, los resultados fueron inferiores a 0,1g/cm².

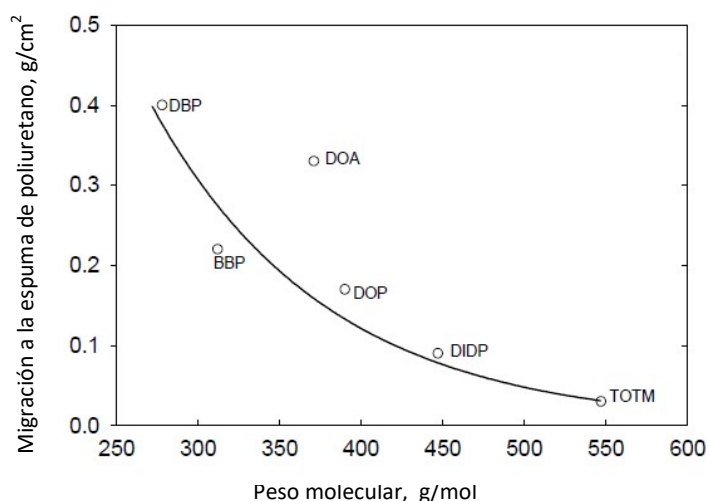


Figura 8.21. Relación entre el peso molecular del plastificante y la migración a la espuma de poliuretano (Wilson, 1995). DBP: ftalato de dibutilo, DOA: adipato de dioctilo, BBP: ftalato de bencilbutilo, DOP: ftalato de bis(2-etilhexilo), DIDP: ftalato de diisodecilo, TOTM: triocil trimelitato

El plastificante de la geomembrana de PVC-P del embalse de Buen Paso, el ftalato de bis(2-etilhexilo) (también conocido como DEHP o como DOP), con un peso molecular de 390,56 g/mol, se sitúa en la zona más o menos intermedia de la gráfica. Si se compara con el DOA (adipato de dioctilo), con un peso molecular similar, de 371 g/mol, se observa que la migración del DOP es inferior porque es un plastificante con estructura ramificada mientras que el DOA es un plastificante con estructura altamente lineal.

Papakonstantinou y Papaspyrides (1994) estudiaron la migración de un sistema de PVC plastificado con ftalato de bis(2-etilhexilo) y PVC sin plastificar a 64 °C. En este estudio encontraron una relación lineal entre la migración y la raíz cuadrada del tiempo, y utilizaron la ley de Fick para describir el fenómeno de la migración de plastificante desde el PVC-P para periodos cortos de tiempo.

Como se ha visto en el capítulo 3, Blanco et al. (2006) demostraron que en el embalse de San Antonio había tenido lugar la migración de plastificantes de una geomembrana de PVC-P a otra de la misma naturaleza.

En el embalse de Buen Paso se ha confirmado la migración de plastificante desde la geomembrana de PVC-P a la geomembrana de PEAD, por lo que constituye otro ejemplo de migración de plastificante a otro material polimérico.

Después de la reimpermeabilización, aunque la geomembrana de PVC-P ha quedado cubierta por la geomembrana de PEAD, ha seguido perdiendo plastificante, como indican los resultados del contenido y pérdida de plastificante obtenidos en las muestras extraídas de varias zonas del embalse. El cambio en las condiciones en las que se encontraba la geomembrana de PVC-P al realizar la reimpermeabilización pudo dar lugar a un aumento de la migración de plastificante hasta alcanzar nuevamente el equilibrio.

Se ha observado que cuanto mayor es el contenido de plastificante mayor es la tendencia a migrar a la geomembrana de PEAD, por lo que probablemente, la mayor migración se produjo durante los primeros meses desde la reimpermeabilización.

La interacción entre ambas geomembranas, que ha supuesto la migración de plastificante, así como las altas temperaturas registradas entre las dos láminas, ha influido en la degradación de ambas geomembranas, principalmente en coronación del talud norte.

La geomembrana de PVC-P ha seguido deteriorándose debajo de la geomembrana de PEAD, como se ha comprobado mediante la inspección del estado de las muestras extraídas y su estudio por MEB. La degradación ha sido superior en coronación del talud norte. Según Jiménez (1996), la pérdida de plastificantes da lugar a huecos en la estructura que actúan como centros activos en la reacción de deshidrocloración del PVC, por lo que ambos procesos tienen lugar simultáneamente.

Asimismo, como consecuencia de la interacción entre las geomembranas y la migración de plastificantes, se ha acelerado la degradación de la geomembrana de PEAD y por tanto la pérdida de antioxidantes, favoreciendo la aparición de agrietamientos por “stress cracking”.

El proceso de degradación que tiene lugar en la geomembrana de PEAD como consecuencia de la pérdida de antioxidantes, da lugar a una serie de productos como los hidroperóxidos, compuestos hidroxílicos (alcoholes), aldehídos, cetonas y en el último grado de oxidación de la cadena orgánica, la formación de ácidos carboxílicos y carboxilatos (Pons 2012). Teniendo en cuenta que el plastificante que ha migrado a la geomembrana de PEAD, el ftalato de bis(2-etilhexilo) es un éster, podría reaccionar con los ácidos carboxílicos o sus sales, mediante las reacciones de transesterificación:



Donde Ar-COOR correspondería al éster del plastificante, y los ácidos carboxílicos, PE-COOH, y sus carboxilatos, PE-COO⁻, provendrían de las reacciones de oxidación del PEAD.

A la vez podrían tener lugar otras reacciones del mismo tipo entre los ésteres del plastificante y los alcoholes producidos como productos intermedios de la reacción de oxidación, o los derivados de la degradación de los propios antioxidantes (Noval 2015):



Donde PE-OH correspondería a los alcoholes procedentes de la oxidación del PEAD o de la degradación de los antioxidantes.

Todas estas reacciones químicas acelerarían la degradación de la geomembrana de PEAD, y actuarían junto con las elevadas temperaturas y tensiones a las que se ve sometida la geomembrana en la zona de coronación, para dar lugar a la aparición del agrietamiento por “stress cracking”.

El empleo de un geotextil entre las geomembranas de PEAD y PVC-P impediría la interacción entre ellas y por tanto la migración de plastificantes a la geomembrana de PEAD. No obstante se ha observado migración de plastificante al geotextil de separación.

8.5. BIBLIOGRAFÍA

AENOR (2001). UNE-EN ISO 177. Plásticos. Determinación de la migración de plastificantes.

AENOR (2010). UNE UNE 104427. Materiales sintéticos. Puesta en obra. Sistemas de impermeabilización de embalses para riego o reserva de agua con geomembranas impermeabilizantes formadas por láminas de polietileno (PE).

- AENOR (2016). UNE-EN 14576. Geosintéticos. Método de ensayo para la determinación de la resistencia de barreras geosintéticas poliméricas al agrietamiento por esfuerzos medioambientales.
- Blanco, M.; Castillo, F. & Aguiar, E (2006). Comportamiento de los plastificantes utilizados como aditivos del poli(cloruro de vinilo) plastificado usado como geomembrana en obras hidráulicas. *Revista de plásticos modernos*, **92**, 603, 246-250.
- Brydson, J.A. (1995). *Plastics Materials*. Sixth edition. Butterworth Heinemann, Oxford, UK.
- Girard, H., Poulain, D., Benneton, J-P. & Fayoux, D. (2002). Durability of PVC-P geomembranes used in hydraulic structures: feedback on experience. *Proceedings 7th International Conference on Geosynthetics*, Nice, **2**, 709-712.
- Giroud, J.P. (1995). Evaluation of PVC geomembrane shrinkage due to plasticizer loss. *Geosynthetics International*, **2**, No. 6, 1099-1113.
- Giroud, J.P. & Tisinger, L.G. (1993). The influence of plasticizers on the performance of PVC geomembranes. *Proceedings of Geosynthetic Liner Systems: Innovation, Concerns and Design*, IFAI, Roseville, Minn., 169-196.
- Jiménez, A. (1996). *Características de la degradación térmica de los plastisoles vinílicos*, Tesis doctoral. Facultad de Ciencias, Universidad de Alicante.
- Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino (2010). *Manual para el diseño, construcción, explotación y mantenimiento de balsas*. Comité Nacional Español de Grandes Presas.
- Morrison, W.R. & Corner, A.I. (1995). *Use of geomembranes in Bureau of Reclamation canals, reservoirs, and dam rehabilitation*. Materials Engineering and Research Laboratory Group, Civil Engineering Services, Technical Service Center, US Bureau of Reclamation.
- Nass, L.I.; & Heiberger, C.A. (1986). *Encyclopedia of PVC: Vol 1 Resin Manufacture and Properties*, Marcel Dekker, Inc.
- Newman, E.J & Stark, T.D (2009). Ten-year PVC geomembrane durability. *Geosynthetics International*, **16**, No. 2, pp. 97-108.
- Noval, A.M. (2015). Estudio de barreras geosintéticas poliméricas (GBR-P) a base de PVC-P, PEAD y EPDM utilizadas en la impermeabilización de embalses. Tesis doctoral. Universidad Carlos III de Madrid.
- Papakonstantinou, V. & Papaspyrides, C.D. (1994). Plasticizer migration from plastized into unplasticized poly(vinyl chloride). *Journal of vinyl technology*, **16**, N° 4, 192-196.
- Pons, C. (2012). Durabilité des géomembranes en polyethylene haute densité utilisées dans les installations de stockage de déchets non dangereux. Tesis doctoral, Universidad de Paris-Est.

PVC Geomembrane Institute (2004). PGI 1104 Specification.

Stark, T.D.; Choi, H. & Diebel, P. (2005a). Influence of plasticizer molecular weight on plasticizer retention in PVC geomembranes. *Geosynthetics International*, **12**, No. 2, 99-110.

Stark, T.D.; Choi H. & Diebel, P.W. (2005b). The influence of molecular weight on plasticizer retention. *GFR Magazine*, **23**, 2.

Touze-Foltz, N. (2010). State of the art and durability insights regarding the use of geosynthetics for lining in hydraulic and environmental applications. *Proceedings 9th International Conference on Geosynthetics*, Brazil, 511-530.

Wilson, A.S. (1995). *Plasticizers: principles and practice*. The Institute of Materials.

9. ESTIMACIÓN DE LA VIDA ÚTIL DE LA GEOMEMBRANA DE PEAD

9. ESTIMACIÓN DE LA VIDA ÚTIL DE LA GEOMEMBRANA DE PEAD

9.1. MODELO DE DEGRADACIÓN DE LA GEOMEMBRANA DE PEAD

Según Hsuan & Koerner (1998) la degradación de la geomembrana de PEAD tiene lugar en tres etapas, como se muestra en la figura 4.13:

1. Agotamiento de los antioxidantes
2. Periodo de inducción al inicio de la degradación
3. Degradación del polímero y pérdida de las propiedades mecánicas.

Este modelo, utilizado mayoritariamente para estimar la vida útil de las geomembranas, ha sido desarrollado principalmente a partir de ensayos acelerados en los que no se han tenido en cuenta factores que influyen en el comportamiento de la geomembrana cuando se encuentra instalada en una obra a la intemperie. La mayoría de los trabajos han estado enfocados a la estimación de la vida útil de geomembranas aplicadas a vertederos, donde la geomembrana se encuentra enterrada y por tanto no expuesta a la radiación solar.

Un trabajo reciente realizado por Koerner et al. (2016) evalúa la acción conjunta de la temperatura y la radiación UV mediante ensayos de laboratorio, pero no incluye la posibilidad de agrietamiento por esfuerzos que puede tener lugar en materiales semicristalinos como el PEAD.

Cuando la geomembrana se encuentra sometida a tensiones al mismo tiempo que se está produciendo el proceso de oxidación, la cinética de la degradación no es tan simple como se presenta en el mencionado modelo. Los procesos de oxidación y agrietamiento por esfuerzos podrán actuar de forma sinérgica (Peggs 2010). Existe una competición constante entre la velocidad de agotamiento de los antioxidantes y la oxidación subsecuente, y el inicio del esfuerzo por agrietamiento en cuanto cuál de los dos procesos es la primera causa de fallo de la geomembrana. En la práctica, la oxidación acelerará el proceso de agrietamiento.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en este trabajo, en este capítulo se intentará aplicar el modelo de degradación de Hsuan & Koerner (1998) a la geomembrana de PEAD del embalse de Buen Paso, es decir, a una obra real, expuesta a tensiones, a la radiación UV y en este caso concreto, a la aceleración del proceso de degradación debido a las reacciones químicas que se producen como consecuencia de la interacción entre la geomembrana de PEAD y la geomembrana de PVC-P, que se encuentra completamente deteriorada, estudiando las posibles modificaciones del modelo como consecuencia de su aplicación a un caso real.

9.1.1. Primera etapa: agotamiento de los antioxidantes

Para evaluar cada etapa de la degradación es muy importante escoger la característica adecuada, representativa del proceso que está teniendo lugar. En la primera etapa de la degradación de la geomembrana, el periodo correspondiente al agotamiento de los antioxidantes, se recomienda utilizar la determinación del tiempo de inducción a la oxidación (TIO) como indicador (Hsuan et al. 2008, Noval, 2015).

La disminución de los antioxidantes de las geomembranas de PEAD sigue una tendencia lineal de primer orden según varios autores (Hsuan & Koerner, 1998; Sangam & Rowe, 2002) según la ecuación 9.1:

$$\ln(TIO_{(t)}) = \ln(TIO_{(0)}) - st \quad (9.1)$$

Siendo:

$TIO_{(t)}$ el tiempo de inducción a la oxidación en el tiempo t, en minutos

$TIO_{(0)}$ el tiempo de inducción a la oxidación inicial de la geomembrana, en minutos

s la velocidad de agotamiento de los antioxidantes, en meses⁻¹

t el tiempo transcurrido, en meses.

Por tanto, a partir de los valores de TIO se puede determinar la velocidad de agotamiento de antioxidantes (s).

Con los valores de velocidad de agotamiento obtenidos (s), se puede hacer una estimación del tiempo que tardarán los antioxidantes en agotarse, es decir, el tiempo que tarda el TIO en pasar del valor inicial $TIO(0)$, al valor final residual que tendría la geomembrana una vez agotados los antioxidantes, $TIO(f)$. Para ello se despeja el tiempo de la ecuación 9.1 y queda la ecuación 9.2:

$$t_{\text{agotamiento AO}} = \frac{\ln(TIO_{(0)}) - \ln(TIO_{(f)})}{s} \quad (9.2)$$

En este punto, es muy importante establecer el valor residual de TIO de una geomembrana en la que se han agotado los antioxidantes, es decir, el nivel inactivo de antioxidantes, ya que dependiendo de este valor, la estimación del tiempo de agotamiento puede ser muy diferente. Según Hsuan y Koerner (1998), el valor final residual del TIO de una geomembrana en la que se han agotado los antioxidantes es de 0,5 minutos. Rowe et al. (2009) realizaron una estimación del tiempo de agotamiento de antioxidantes utilizando como TIO final 0,5 y 1 minutos. Peggs (2010) cita un ejemplo en el que la geomembrana presenta grietas con un valor de TIO comprendido entre 0 y 3 minutos, considerando que este valor corresponde a la pérdida total de antioxidantes. Kelsey (2016) cita que algunos técnicos consideran que un valor inferior a 20 minutos puede considerarse como “cero”.

En el embalse de Buen Paso empezaron a detectarse grietas en coronación del talud norte a los 216 meses desde la instalación de la geomembrana, cuando el valor de TIO era de 5,3 minutos, e incluso se obtuvo un valor de 9,2 minutos a los 234 meses. En este caso, por tanto, sería más realista considerar un valor residual de 10 minutos para realizar la estimación del tiempo de agotamiento de antioxidantes.

En la tabla 9.1 se presentan los valores de TIO de las muestras del embalse de Buen Paso obtenidos en las zonas de coronación y fondo de los taludes norte y sur.

Tabla 9.1. Valores de TIO de las muestras del embalse de Buen Paso

Tiempo, meses	TIO, minutos			
	Coronación norte	Coronación sur	Fondo norte	Fondo sur
120	1,8			
132		28,1		
174		25,3		
186	1,8			
204			95,51	86,9
216	5,3			
234	9,2			83,1
246	1,8	4,0		

Teniendo en cuenta la estimación de 10 minutos como TIO final, en coronación, donde la geomembrana presenta fisuras desde aproximadamente los 216 meses, la geomembrana ya tendría agotados los antioxidantes y se encontraría ya en la etapa III de la degradación. Por el contrario, en el fondo parece que la geomembrana conserva gran parte de los antioxidantes.

Se observa además que en coronación del talud norte los valores de TIO son muy bajos desde los 120 meses, mientras que en coronación del talud sur la disminución se ha producido de una forma más lenta que en el talud norte, como puede verse en la figura 9.1, donde se ha representado la variación del $\ln(\text{TIO})$ frente al tiempo, para determinar la velocidad de agotamiento de antioxidantes según la ecuación 9.1. Se ha estimado como $\text{TIO}(0)$ de la geomembrana el valor de 100 minutos, valor requerido por la normativa, dado que no se conoce el valor inicial verdadero.

En la tabla 9.2 se presentan los valores de las pendientes (s) y del coeficiente correlación (R^2) obtenidos.

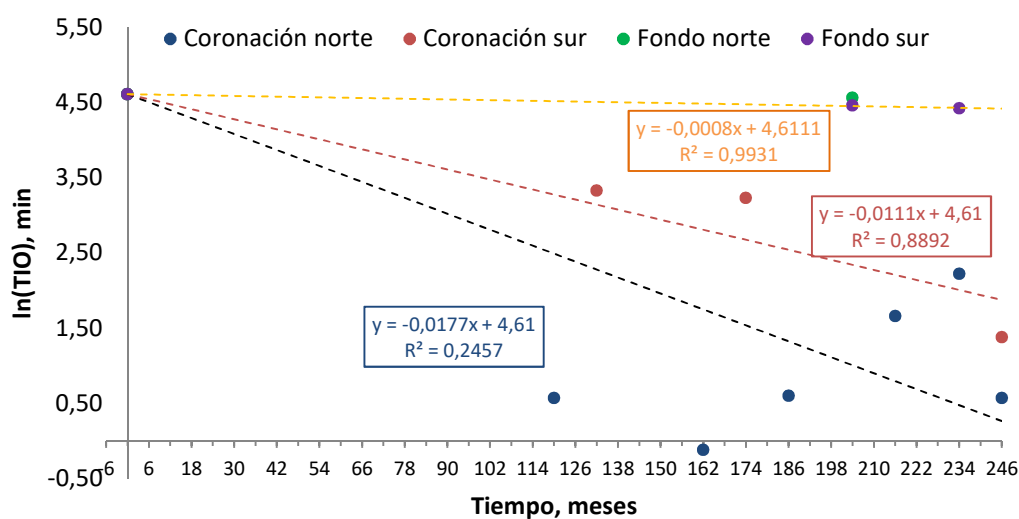


Figura 9.1. Variación del $\ln(TIO)$ en el tiempo

Tabla 9.2. Valores de la pendiente y el coeficiente de correlación obtenido en las rectas correspondientes a la variación del $\ln(TIO)$ en el tiempo

Parámetro	Coronación norte	Coronación sur	Fondo Sur
s, meses ⁻¹	0,0177	0,0111	0,0008
R^2	0,25	0,89	0,99

Los valores de la pendiente, s, indican que los antioxidantes se han perdido a mayor velocidad en coronación del talud norte, aunque la velocidad en coronación del talud sur es bastante similar. Ambas son muy superiores a la experimentada por el fondo del talud sur.

Se observa que los valores obtenidos en la zona de coronación norte no siguen un ajuste lineal, como se esperaba según la bibliografía (Hsuan & Koerner, 1998; Sangam & Rowe, 2002), obteniéndose un coeficiente de correlación muy bajo. Esto puede deberse a que el valor del TIO se encuentra estabilizado en el valor residual, en el periodo de tiempo estudiado, y que la disminución se ha realizado de una forma muy rápida, antes de los 120 meses.

Como se ha mencionado, la zona de coronación ya se encuentra en la zona III, con los antioxidantes en su nivel residual y con la aparición de agrietamientos por esfuerzos medioambientales.

El fondo todavía conserva antioxidantes, por lo que se puede hacer una estimación del tiempo de agotamiento, según la ecuación 9.2, considerando como TIO final 10 minutos. De esta forma, el tiempo de agotamiento de antioxidantes estimado en esta zona es de 240 años.

Si se utilizara como TIO final 0,5 minutos, que es el considerado por Hsuan & Koerner como valor residual de la geomembrana, se obtendría un tiempo de agotamiento de más de 500 años.

9.1.2. Segunda etapa: periodo de inducción a la degradación

La segunda etapa del modelo se refiere al periodo en el que los antioxidantes se han agotado y comienza la oxidación de la geomembrana. Hsuan et al. (2008) consideran que hay tres ensayos que pueden utilizarse como indicadores: el índice de fluidez, las propiedades de tracción o la determinación de la concentración de carbonilo en la muestra mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier. Noval (2015) recomienda también utilizar como indicador el índice de carbonilo.

La determinación del índice de carbonilo es bastante útil para determinar el estado superficial de la geomembrana de PEAD. Como se ha visto en el punto 7.7 del capítulo 7, todas las muestras analizadas presentaban oxidación en mayor o menor grado.

En el caso de las muestras de coronación, que se consideran ya en la tercera etapa de la degradación, con los antioxidantes agotados y con grietas, es lógico que la oxidación se encuentre en un grado bastante avanzado, pero en el caso de las muestras del fondo, con una estimación de tiempo de agotamiento de los antioxidantes de más de 200 años, según el modelo de degradación, todavía estaría protegida y no se oxidaría.

Se produce por tanto un solapamiento de la primera y segunda etapa, como observó también Noval (2015) en el embalse de San Isidro.

Peggs (2010) considera que la medida convencional de TIO no indica la verdadera situación de la geomembrana, ya que la oxidación ocurrirá en primer lugar en la superficie, donde empezará a aparecer grietas tan pronto como se den las condiciones adecuadas. Cuando se realiza la determinación del TIO, utilizando todo el espesor de la geomembrana como muestra, el TIO medido no será indicador del estado de la superficie del material. En la geomembrana puede estar teniendo lugar el proceso de la oxidación en la superficie, por ejemplo, en el 10% del espesor, con lo que en esa parte se han agotado los antioxidantes, pero el TIO indicará que el porcentaje de antioxidantes es del 90%, por lo que se considerará que la geomembrana está protegida, cuando realmente hay una capa totalmente oxidada y podrían desarrollarse grietas. Existirá un continuo sinergismo entre las cinéticas de la oxidación a través del espesor de la geomembrana y las cinéticas del agrietamiento por esfuerzo. También hay que tener en cuenta que la temperatura acelera las cinéticas de la reacción.

9.1.3. Tercera etapa: degradación del polímero

Inicialmente se consideraba que la vida útil de la geomembrana terminaba cuando una determinada característica mecánica disminuyera un 50% de su valor inicial (Hsuan & Koerner, 1998). Posteriormente se estimó que este valor podría ser demasiado restrictivo,

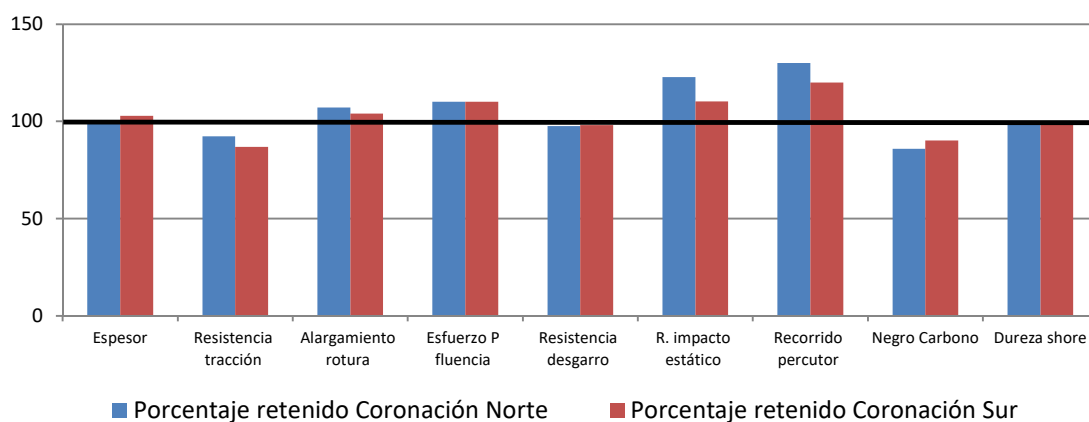
9. Estimación de la vida útil de la geomembrana de PEAD

pues en muchos casos la geomembrana se encuentra intacta y cumpliendo su finalidad aunque alguna de sus características disminuya el 50%, por lo que se pensó que era más realista considerar una reducción entre el 75% y el 90% (Hsuan et al. 2008). Por este motivo, se suele denominar al valor del 50% como “vida media” de la geomembrana y no como el fin de su vida útil.

Rowe et al. (2009), sostienen que la disminución de la característica que se analice debería referirse al valor exigido por los requerimientos normativos en lugar de a su valor inicial.

El principal problema para evaluar esta etapa de la degradación de la geomembrana es la elección de la característica más representativa, es decir, que indique cuándo se produce el fallo del material. La mayoría de las estimaciones se realizan utilizando una característica mecánica, la resistencia a la tracción o el alargamiento, que teóricamente no empiezan a disminuir hasta que se han consumido todos los antioxidantes. Noval (2015) considera que la característica más adecuada en el caso de una geomembrana expuesta es el agrietamiento por esfuerzos medioambientales.

En la figura 9.2 se presenta el porcentaje retenido a 246 meses con respecto al valor inicial de las características más representativas de la geomembrana de PEAD del embalse de Buen Paso en coronación de ambos taludes.



9.2. Porcentaje retenido a 246 meses respecto al valor inicial de cada característica

A 246 meses todas las características retienen un porcentaje muy elevado del valor inicial o incluso superan dicho valor. En esta figura no se incluyen el TIO y el agrietamiento por esfuerzos medioambientales porque no se conoce el valor inicial de dichas características de la geomembrana.

En la figura 9.3 se presenta el porcentaje retenido a 246 meses con respecto al valor requerido a cada característica. Excepto en el caso del TIO y de la resistencia al

agrietamiento por esfuerzos medioambientales, los valores obtenidos a 246 meses superan los valores requeridos.

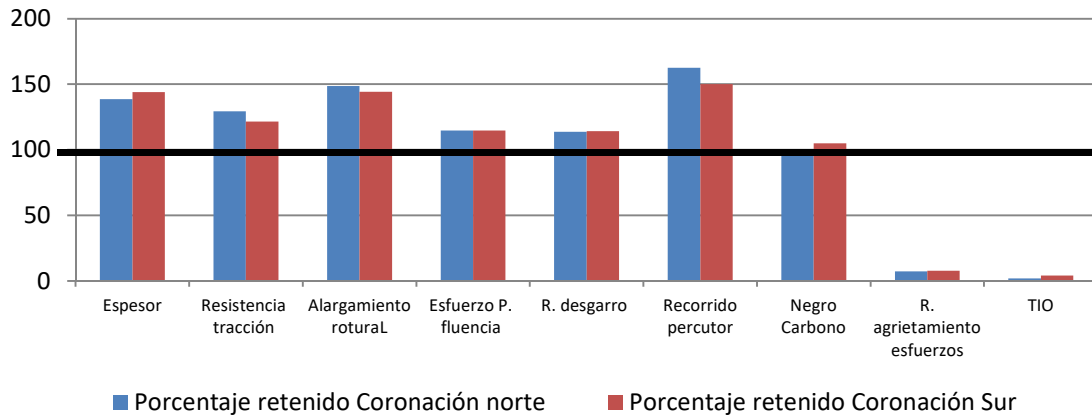


Figura 9.3. Porcentaje retenido a 246 meses respecto al valor requerido de cada característica

A pesar de que en coronación ya se han detectado grietas y las muestras analizadas se encuentran con los aditivos en el nivel residual y en un grado de oxidación avanzado, sus características físicas y mecánicas se encuentran prácticamente inalteradas con respecto a sus valores iniciales.

Por el contrario, los valores de resistencia al agrietamiento por esfuerzos medioambientales corresponden sólo a un porcentaje retenido con respecto al valor requerido del 7% en el talud norte y 8% en el talud sur, es decir porcentajes que pueden considerarse correspondientes al final de la vida útil de la geomembrana.

Por tanto, en el caso de geomembranas expuestas, sometidas a tensiones, la utilización de la resistencia al agrietamiento por esfuerzos medioambientales parece ser el indicador más adecuado.

En el caso del embalse de Buen Paso, se han combinado varios factores que han influido en su degradación. Además de las tensiones a las que se ve sometida la geomembrana y la acción de la temperatura y la radiación ultravioleta, en el embalse de Buen Paso hay que añadir la presencia de la geomembrana de PVC-P, muy deteriorada y con un plastificante con gran tendencia a migrar al PEAD, como se ha comprobado en el capítulo 8. El plastificante puede reaccionar con los productos de la oxidación de la geomembrana acelerando el proceso de degradación.

La geomembrana tiene que estar protegida ante la oxidación con un paquete de aditivos adecuado, así como tener una buena resistencia al agrietamiento por esfuerzos medioambientales. Sin embargo esto no implica que vaya a tener un buen comportamiento a largo plazo. Además, es imposible predecir la combinación de parámetros que generarán el agrietamiento por esfuerzos medioambientales. Todos estos factores hacen muy complicado

realizar la estimación de la vida útil de una geomembrana expuesta y refuerzan la necesidad de realizar un seguimiento periódico de sus características.

9.2. BIBLIOGRAFÍA

- Hsuan, Y.G. & Koerner, R.M. (1998). Antioxidant depletion lifetime in high density polyethylene geomembranes. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, **124** (6), 532-541.
- Hsuan, Y.G., Schroeder, H.F., Rowe, K., Müller, W., Greenwood, J, Cazzuffi, D & Koerner, R.M. (2008). Long-term performance and lifetime prediction of geosynthetics. Keynote Paper, *EuroGeo4*, Edimburgo.
- Kelsey, C. (2016). 13-Year study of exposed, green geomembrane cover. *www.Geosynthetic.net*. October
- Koerner, R.M., Hsuan, Y.G. & Koerner, G.R. (2016). Lifetime predictions of exposed geotextiles and geomembranes. *Geosynthetics International* [<http://dx.doi.org/10.1680/jgein.16.00026>]
- Noval, A.M. (2015). Estudio de barreras geosintéticas poliméricas (GBR-P) a base de PVC-P, PEAD y EPDM utilizadas en la impermeabilización de embalses. Tesis doctoral. Universidad Carlos III de Madrid.
- Peggs, I.D. (2010). Geomembrane liner durability: contributing factors and the status quo. Document OLK61C, UK IGS
- Rowe, R.K.; Rimal, S. & Sangam, H. (2009). Ageing of HDPE geomembranes exposed to air, water and leachate at different temperatures. *Geotextiles and Geomembranes*, **27**(2), 137-151.
- Sangam, H.P. & Rowe, R.K. (2002). Effects of exposure conditions on the depletion of antioxidants from high-density polyethylene (HDPE) geomembranes. *Canadian Geotechnical Journal*, **39**(6), 1221-1230.

10. CONCLUSIONES

10. CONCLUSIONES

En este trabajo de investigación se ha estudiado el comportamiento a lo largo del tiempo de las geomembranas sintéticas poliméricas de PVC-P y PEAD utilizadas en la impermeabilización y reimpermeabilización, respectivamente, del embalse de Buen Paso, situado en la isla de Tenerife.

Para ello se ha realizado el seguimiento de sus características mediante la realización de ensayos en muestras extraídas de distintas zonas del embalse, desde su instalación hasta el momento actual. En el caso de la geomembrana de PVC-P se ha estudiado el comportamiento a lo largo de los 66 meses de su vida útil y en el caso de la geomembrana de PEAD, el periodo estudiado corresponde a 246 meses desde su puesta en obra en el embalse.

Los resultados obtenidos han permitido determinar las principales causas de degradación de ambos tipos de materiales así como las consecuencias de dicho deterioro en sus características.

La disposición de las dos geomembranas en el embalse, en contacto directo, sin ningún material de separación, ha permitido verificar la interacción que existe entre ambos materiales debido a la migración de plastificantes de la geomembrana de PVC-P a la de PEAD, influyendo negativamente en la durabilidad de la geomembrana de PEAD y acelerando su degradación.

- ***Comportamiento de la geomembrana de PVC-P***

Con respecto al comportamiento de la geomembrana de PVC-P y las causas de su deterioro, se puede concluir:

La geomembrana de PVC-P, instalada en el embalse en 1989, cumplía inicialmente con la mayoría de los requerimientos exigidos para su utilización en impermeabilización de embalses. Mediante los ensayos realizados en el seguimiento periódico al embalse de Buen Paso, se observó una continua y rápida pérdida de plastificantes. Transcurridos 66 meses desde su instalación, la pérdida experimentada fue del 56,3% en coronación y del 55% en la zona intermitente del talud norte del embalse.

La pérdida de plastificante supuso una disminución de la resistencia mecánica y el alargamiento, así como la detección de fallos en los ensayos de doblado a bajas temperaturas y del impacto dinámico. Simultáneamente las muestras empezaron a mostrar síntomas de deterioro, como grietas, cambios de coloración, y pérdida de resina dejando al aire el refuerzo de hilos de poliéster.

Las causas de la gran pérdida de plastificante radican en la naturaleza del plastificante utilizado en la geomembrana de PVC-P, el ftalato de bis(2-etilhexilo), que tiene un peso molecular de 390,56 g/mol, inferior al valor de 400 g/mol, recomendado para asegurar la

durabilidad de las geomembranas, y una estructura ramificada, lo que hace que tenga una gran tendencia a la migración, especialmente al aire.

Simultáneamente, la geomembrana experimentó la degradación por deshidrocloración debido a reacciones de foto-oxidación y termo-oxidación, que dieron lugar a la formación de polienos, causantes de los cambios de coloración de la resina y posterior aparición de grietas y desprotección del refuerzo de hilos de poliéster. Esto indica que la geomembrana no contaba con los estabilizantes térmicos y absorbentes de radiación UV adecuados y por lo tanto no estaba suficientemente protegida para resistir los efectos de la radiación solar y la temperatura.

La acción conjunta de la gran pérdida de plastificante y la deshidrocloración, mecanismos que actuaron simultáneamente, fueron la causa de la degradación de la geomembrana de PVC-P, y tuvo como consecuencia la reimpermeabilización con la geomembrana de PEAD.

- ***Comportamiento de la geomembrana de PEAD***

Con respecto al comportamiento de la geomembrana de PEAD, se pueden destacar las siguientes conclusiones:

Transcurridos 246 meses, la geomembrana sigue cumpliendo los requisitos para su utilización en impermeabilización con respecto a las siguientes características: espesor, resistencia a la tracción, alargamiento en rotura, esfuerzo y alargamiento en el punto de fluencia, resistencia al desgarro, resistencia al impacto estático y dinámico, doblado a bajas temperaturas y contenido y dispersión de negro de carbono.

Aunque a 246 meses las muestras superan el ensayo de doblado a bajas temperaturas, a los 216 y 234 meses se empezaron a detectar fallos en esta determinación, principalmente en las muestras procedentes de coronación del talud norte, que pueden considerarse como un signo del comienzo del proceso de degradación de la geomembrana.

El estudio mediante microscopía pone de manifiesto que las muestras procedentes de coronación se encuentran más degradadas por la cara externa que las procedentes del fondo o la zona intermitente del embalse, observándose microfisuras, principalmente en coronación del talud norte, zona más expuesta a la radiación ultravioleta. Las muestras del fondo y la zona intermitente presentan sobre la superficie de la cara externa de la geomembrana depósitos de carbonato de calcio y un biofilm que actúan como protección ante la oxidación y las radiaciones ultravioleta.

La geomembrana contiene negro de carbono en cantidad adecuada como principal estabilizador de las radiaciones ultravioleta, detectándose también dióxido de titanio en pequeña proporción, que se utiliza, además de como pigmento, también para este fin.

Transcurridos 246 meses, los valores del tiempo de inducción a la oxidación (TIO) son inferiores al valor mínimo exigido en todas las zonas del embalse, existiendo una gran

diferencia entre los valores detectados en coronación, muy bajos incluso desde los primeros meses desde la instalación de la geomembrana, y en el fondo. Aunque se desconoce el porcentaje inicial de antioxidantes de la geomembrana, los valores de TIO obtenidos en las muestras del fondo a los 246 meses se aproximan al valor mínimo exigido de 100 minutos, lo que indica que probablemente la geomembrana contenía antioxidantes en cantidad adecuada. Se ha detectado la presencia de antioxidantes fenólicos, considerados como antioxidantes primarios que cubren un amplio rango de temperatura, desde la alta temperatura del procesado del material hasta la temperatura ambiente.

A partir de los 216 meses empezaron a aparecer grietas en la zona de coronación del embalse, donde se produce el cambio de dirección de la geomembrana y está sometida a la mayor tensión. Las grietas se encuentran en coronación de ambos taludes, aunque en mayor proporción en el talud norte. Los valores de resistencia al agrietamiento por esfuerzos medioambientales obtenidos fueron muy bajos, no cumpliendo el valor exigido por la normativa. Cuando aparecieron las grietas, la temperatura entre las geomembranas de PEAD y PVC-P era muy elevada, y algunas grietas presentaban alrededor una mancha aceitosa, lo que se consideró como primer indicativo de la posibilidad de interacción entre las dos geomembranas.

En todas las muestras analizadas, extraídas a partir de los 132 meses, se ha observado que la geomembrana mostraba oxidación superficial por la cara externa, en distinto grado dependiendo de la zona del embalse de la que procedían. Las muestras de coronación del talud norte son las que presentan una mayor oxidación, observándose como producto predominante de la reacción la forma éster del grupo carbonilo. La zona de coronación del talud sur se encuentra en un estado previo de oxidación, en el que la fase éster y la fase ácida, se presentan en proporciones similares. En la zona intermitente del talud norte y el fondo de ambos taludes se observa que la oxidación está menos avanzada, apareciendo como productos la forma ácida y posiblemente varios tipos de éster. Todas las muestras presentaban también oxidación por la cara interna, inferior a la de la cara externa, principalmente las muestras procedentes de coronación del talud norte.

Se observa que en general la oxidación va evolucionando en todas las zonas del embalse a medida que transcurre el tiempo, progresando de forma más rápida en la zona de coronación principalmente en el talud norte. En esta zona la oxidación por la cara interna es también importante, lo que podría ser otro indicio de que la geomembrana de PVC-P puede estar acelerando la degradación por oxidación de la geomembrana de PEAD.

- ***Interacción entre la geomembrana de PVC-P y la geomembrana de PEAD***

Después de la reimpermeabilización, la geomembrana de PVC-P ha seguido perdiendo plastificante y deteriorándose bajo la geomembrana de PEAD, como se ha comprobado por el estado en que se encontraban las muestras.

Se ha confirmado la migración de plastificante desde la geomembrana de PVC-P a la geomembrana de PEAD, observándose que cuanto mayor es el contenido de plastificante

mayor es la tendencia a la migración, por lo que probablemente, la mayor migración se produjo durante los primeros meses desde la reimpermeabilización.

Puesto que también se ha confirmado la degradación por oxidación de la geomembrana de PEAD, el plastificante, ftalato de bis(2-etilhexilo), al ser un éster, podría reaccionar con los productos resultantes de la oxidación mediante reacciones de transesterificación, que acelerarían la degradación de la geomembrana de PEAD y por tanto la pérdida de antioxidantes, actuando junto con las elevadas temperaturas y tensiones a las que se ve sometida la geomembrana en la zona de coronación, para dar lugar a la aparición del agrietamiento por esfuerzos o “stress cracking”.

El empleo de un geotextil entre las geomembranas de PEAD y PVC-P habría impedido la interacción entre ellas y por tanto la migración de plastificantes a la geomembrana de PVC-P a la de PEAD.

En el caso del embalse de Buen Paso, se han combinado varios factores que han influido en la degradación de la geomembrana de PEAD. Además de las tensiones a las que se ve sometida y la acción de la temperatura y la radiación ultravioleta, hay que añadir la migración de plastificante desde la geomembrana de PVC-P, que ha acelerado el proceso de degradación. Como consecuencia de la combinación de todos estos factores la geomembrana de PEAD ha experimentado una degradación oxidativa que ha acelerado la aparición de agrietamientos por esfuerzos o “stress cracking”.

Las geomembranas de PEAD tienen que estar protegidas ante la oxidación con un paquete de aditivos adecuado, así como tener una buena resistencia al agrietamiento por esfuerzos medioambientales. Sin embargo esto no implica que vaya a tener un buen comportamiento a largo plazo. La geomembrana de PEAD del embalse de Buen Paso está adecuadamente protegida contra la radiación UV pero se desconoce su contenido inicial de antioxidantes y su resistencia al agrietamiento por esfuerzos medioambientales inicial. Es muy difícil predecir la combinación de parámetros que generarán el agrietamiento por esfuerzos medioambientales. Todos estos factores hacen muy complicado realizar la estimación de la vida útil de una geomembrana expuesta y refuerzan la necesidad de realizar un seguimiento periódico de sus características.

ÍNDICES DE FIGURAS Y TABLAS

ÍNDICE DE FIGURAS

3. EL EMBALSE DE BUEN PASO. CARACTERÍSTICAS Y SEGUIMIENTO

- Figura 3.1. Embalses de la Comarca del Icod, en el norte de Tenerife27
- Figura 3.2. Embalse de Buen Paso (Fotografía Balten).....28
- Figura 3.3. Valores mensuales medios de temperatura y precipitación del periodo 2005-2015 de la estación meteorológica de Llani (Agrocabildo).....29
- Figura 3.4. Valores mensuales medios de radiación del periodo 2005-2015 de la estación meteorológica de Llani (Agrocabildo) y mapa de índice UV mundial (UNEP DTIE).....29
- Figura 3.5. Principales iones presentes en el agua del embalse de Buen Paso (2013-2016)32
- Figura 3.6. Imágenes de la construcción del embalse (A), de la instalación del geotextil (B), y de la instalación de la geomembrana de PVC-P (C y D), en el año 1989 (Imágenes de Balten)34
- Figura 3.7. Imágenes de la reimpermeabilización del embalse de Buen Paso con geomembrana de PEAD, colocada sobre la geomembrana de PVC-P, en 1995. Instalación de la geomembrana de PEAD (A y B), colocación de lastres de hormigón sobre la berma (C), Zanja perimetral en coronación (D) (Imágenes de Balten).....37
- Figura 3.8. Zona de extracción de muestras de la geomembrana de PVC-P en coronación del embalse de Buen Paso41
- Figura 3.9. Esquema de probetario42
- Figura 3.10. Probetario de geomembrana de PEAD instalado en la zona de coronación del embalse. Se observa que también se ha realizado la extracción de una muestra de la geomembrana situada debajo del probetario, que ha tenido que ser reemplazada43

4. MATERIALES ESTUDIADOS

- Figura 4.1. Esquema de la polimerización del monómero de cloruro de vinilo51
- Figura 4.2. Estructura de las partículas de PVC polimerizadas por un proceso de suspensión (García, S., 2006).....51
- Figura 4.3. Estructura general de los ftalatos54
- Figura 4.4. Esquemización del aumento de volumen libre entre las moléculas de polímero mediante la adición de plastificantes (Beltrán & Marcilla, 2012)56
- Figura 4.5. Esquema de los procesos de difusión y evaporación del plastificante (modificado de Arnepalli & Rejoice 2012)60
- Figura 4.6. Deshidrocloración del PVC (Sánchez y Chirinos).....64
- Figura 4.7. Esquema de la polimerización del monómero de etileno.....65
- Figura 4.8. Relación entre la densidad del polietileno y las propiedades del material (Hsuan et al. 2008).....67

ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 4.9. Rango efectivo de temperatura de los cuatro grupos de antioxidantes (Fay & King 1994)..... 69
- Figura 4.10. Esquema de una extrusora para el procesado de geomembranas de PEAD (modificado de Koerner 1994) 70
- Figura 4.11. Etapas de la oxidación de las poliolefinas (Hsuan et al. 2008) 71
- Figura 4.12. Ciclos de oxidación en el polietileno (Grassie & Scott, 1985). (a), (b) y (e): acción de antioxidantes primarios. (c) y (d): acción de antioxidantes secundarios..... 74
- Figura 4.13. Etapas de la degradación oxidativa de la geomembrana de PEAD (Hsuan & Koerner, 1998). A: periodo de agotamiento de los antioxidantes, B: periodo de inducción al inicio de la degradación del polímero, C: tiempo para alcanzar el 50% del valor inicial de una propiedad determinada 74
- Figura 4.14. Esquema de la microestructura del PEAD (modificado de Lustiger 1983)..... 76
- Figura 4.15. Mecanismo de agrietamiento por esfuerzos fuertes (Lustiger 1983) 77
- Figura 4.16. Mecanismo de agrietamiento por esfuerzos débiles (Lustiger 1983)..... 77
- Figura 4.17. Esquema de la formación y propagación de una grieta en la geomembrana de PEAD (modificado de Koerner et al. 1992)..... 78

5. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

- Figura 5.1. Equipo para determinar el espesor 88
- Figura 5.2. Curvas típicas de esfuerzo/deformación. La curva a representa un material frágil, rompe a bajas deformaciones sin presentar punto de fluencia, las curvas b y c representan a materiales dúctiles con punto de fluencia y la curva d representa a un material blando del tipo caucho, que rompe a deformaciones muy elevadas 89
- Figura 5.3. Dinamómetros universales INSTRON modelo 1195 (izquierda) y modelo 1145 (derecha)..... 90
- Figura 5.4. A: equipo para la determinación del impacto dinámico. B: detalle de la zona de impacto 92
- Figura 5.5. Mordazas utilizadas para la determinación de la resistencia al impacto estático 93
- Figura 5.6. Esquema de la probeta utilizada para determinar la resistencia de la soldadura por tracción 94
- Figura 5.7. Esquema de la probeta utilizada para determinar la resistencia de la soldadura por pelado 95
- Figura 5.8. A: microscopio óptico de reflexión. B: Microscopio electrónico de barrido 96
- Figura 5.9. Equipo Soxtec utilizado para la realización de extracciones..... 97
- Figura 5.10. Durómetro tipo D 99

ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 5.11. Esquema de la probeta para la determinación de la resistencia al desgarro. 1: punto donde es aplicada la fuerza..... 100
- Figura 5.12. Equipo para la determinación de la resistencia al agrietamiento por esfuerzos medioambientales 101
- Figura 5.13. Termograma típico de un polietileno, para determinar el TIO; t_1 es el tiempo en el que comienza el paso del oxígeno, t_2 corresponde a la intersección de la prolongación de la línea base y de la prolongación de la tangente, trazada sobre la exoterma en el punto donde la curva presenta una pendiente máxima (B)..... 102
- Figura 5.14. Disposición de las probetas en el portaobjetos del microscopio para la determinación de la dispersión del negro de carbono 104
- Figura 5.15. Balanza analítica equipada con los accesorios para determinar la densidad de la geomembrana de PEAD y detalle de los accesorios..... 105
- Figura 5.16. Difractograma típico del polietileno. Diferenciación entre la fase amorfa y cristalina 106
- Figura 5.17. Espectrofotómetro ultravioleta-visible 108
- Figura 5.18. Disposición de las muestras en el ensayo de migración de plastificantes 109

6. COMPORTAMIENTO DE LA GEOMEMBRANA DE PVC-P

- Figura 6.1. Aspecto de la geomembrana original de PVC-P mediante microscopía electrónica de barrido a x113 aumentos (A) y x1140 aumentos (B)..... 116
- Figura 6.2. Plano del embalse de Buen Paso 117
- Figura 6.3. Evolución del espesor de la geomembrana en las distintas zonas del embalse 117
- Figura 6.4. Resistencia a la tracción en el punto de carga máxima de las muestras procedentes de coronación y zona intermitente..... 118
- Figura 6.5. Valores de la resistencia a la tracción, en N/50 mm, iniciales y a 66 meses..... 119
- Figura 6.6. Alargamiento en el punto de carga máxima de las muestras procedentes de coronación y zona intermitente..... 119
- Figura 6.7. Valores del alargamiento, en %, iniciales y a 66 meses, en ambos sentidos..... 120
- Figura 6.8. Resistencia al punzonamiento estático y recorrido del punzón a los 66 meses por la cara externa (EXT) e interna (INT) 120
- Figura 6.9. Variación de la resistencia de la soldadura por tracción 121
- Figura 6.10. Microfotografías de microscopía óptica (x25) de la cara interna de las muestras extraídas de coronación a 36 y 42 meses y de la zona intermitente a 42 meses 123
- Figura 6.11. Microfotografías de microscopía óptica (x25) de la cara externa de las muestras extraídas de coronación y de la zona intermitente a 36 y 42 meses 123

ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 6.12. Microfotografías MEB correspondientes a la cara interna de las muestras extraídas de coronación a 24 y 36 meses (x800) y de la zona intermitente a 42 meses (x1360). A modo de comparación se presenta también la muestra original (x1140)..... 124
- Figura 6.13. Microfotografías MEB correspondientes a la cara externa de las muestras extraídas de coronación y de la zona intermitente a 6 meses (coronación x114, intermitente x90), 30 meses (x45), 36 meses (x52) y 42 meses (x52)..... 125
- Figura 6.14. Detalle de una fisura en la cara externa de la muestra procedente de coronación a los 6 meses de instalación de la geomembrana (1130x)..... 126
- Figura 6.15. Detalle de microfisuras detectadas en la muestra procedente de coronación (x1750) y de la zona intermitente (x1690) a los 30 meses de instalación 126
- Figura 6.16. Detalle de microfisuras detectadas en la muestra procedente de coronación (x390) y de la zona intermitente (x513) a los 36 meses de instalación..... 127
- Figura 6.17. Detalle de una microfisura detectada en la muestra procedente de coronación (x1370) a los 42 meses de instalación 127
- Figura 6.18. Evolución del contenido en plastificantes a lo largo del tiempo en coronación y zona intermitente..... 128
- Figura 6.19. Pérdida de plastificante a lo largo del tiempo (ecuación de Giroud)..... 129
- Figura 6.20. Ajuste lineal de los valores de pérdida de plastificante en el tiempo 129
- Figura 6.21. Espectro de infrarrojo del plastificante extraído e identificación de las bandas de absorción 130
- Figura 6.22. Espectro de masas del plastificante extraído de la geomembrana..... 131
- Figura 6.23. Estructura química del ftalato de bis(2-etilhexilo) 132
- Figura 6.24. Estado de la geomembrana de PVC-P a los 12 meses desde su instalación..... 133
- Figura 6.25. Marcas de distintas grietas detectadas en el embalse a los 24 meses desde la instalación de la geomembrana de PVC-P..... 133
- Figura 6.26. Detalle de una de las grietas detectada a los 24 meses. Se observa también el cambio de coloración y la pérdida de resina de la geomembrana, quedando el refuerzo de hilos de poliéster al aire 134
- Figura 6.27. A: fallos detectados en la lámina impermeabilizante de PVC-P a los 48 meses. B: parches colocados en grietas para evitar fugas 134
- Figura 6.28. Influencia del sentido de la probeta en la resistencia a la tracción y el alargamiento 137
- Figura 6.29. Comparación de la resistencia a la tracción en sentido transversal y la resistencia de la soldadura por tracción..... 139
- Figura 6.30. Comparación de la pérdida de plastificante en coronación del talud norte del embalse de Buen Paso con la pérdida de La Cruz Santa y Barlovento (Crespo, 2011)..... 141
- Figura 6.31. Relación entre la pérdida de plastificante y el espesor de la geomembrana..... 143

ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 6.32. Relación entre la pérdida de plastificante y la resistencia a la tracción..... 143
- Figura 6.33. Relación entre la pérdida de plastificante y el alargamiento 144
- Figura 6.34. Pérdida de plastificante experimentada cada 12 meses 144

7. COMPORTAMIENTO DE LA GEOMEMBRANA DE PEAD

- Figura 7.1. Aspecto de la geomembrana original de PEAD mediante microscopía óptica (x36) (A) cara brillante (interna) (B) cara mate (externa)..... 152
- Figura 7.2. Aspecto de las dos caras de la geomembrana original de PEAD mediante microscopía electrónica de barrido a x89 y x890 aumentos 153
- Figura 7.3. Localización de las muestras estudiadas en el embalse de Buen Paso..... 154
- Figura 7.4. Evolución del espesor de la geomembrana en la zona de coronación de los taludes norte (NC) y sur (SC) 155
- Figura 7.5. Evolución del espesor de la geomembrana en las distintas zonas de ambos taludes. (Talud norte: NC, coronación; NI, intermitente; NF, fondo. Talud sur: SC; coronación; SF, fondo) 156
- Figura 7.6. Resistencia a la tracción de las muestras procedentes de coronación de los taludes norte (NC) y sur (SC) 156
- Figura 7.7. Valores de la resistencia a la tracción, en MPa, iniciales y a 240 meses 157
- Figura 7.8. Esfuerzo en el punto de fluencia de las muestras procedentes de coronación norte (NC) y sur (SC) 157
- Figura 7.9. Alargamiento en rotura de las muestras procedentes de coronación norte y sur..... 158
- Figura 7.10. Alargamiento en el punto de fluencia de las muestras procedentes de coronación norte y sur 158
- Figura 7.11. Variación de la resistencia a la tracción y el alargamiento en rotura dependiendo de la profundidad del embalse en ambos taludes. (Talud norte: NC, coronación; NI, intermitente; NF, fondo. Talud sur: SC, coronación; SF, fondo)..... 159
- Figura 7.12. Variación del esfuerzo y el alargamiento en el punto de fluencia dependiendo de la profundidad del embalse en ambos taludes. (Talud norte: NC, coronación; NI, intermitente; NF, fondo. Talud sur: SC, coronación; SF, fondo)..... 160
- Figura 7.13. Evolución en el tiempo de la dureza Shore-D en la zona de coronación de los taludes norte y sur 161
- Figura 7.14. Evolución de la dureza dependiendo de la profundidad del embalse en ambos taludes. (Talud norte: NC, coronación; NI, intermitente; NF, fondo. Talud sur: SC, coronación; SF, fondo)..... 162
- Figura 7.15. Resistencia al punzonamiento estático de las muestras procedentes de coronación de los taludes norte y sur, por la cara externa (EXT) e interna (INT) 163

ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 7.16. Recorrido del punzón antes de la perforación de las muestras procedentes de coronación de los taludes norte y sur, por la cara externa (EXT) e interna (INT)..... 163
- Figura 7.17. Variación de la resistencia al punzonamiento estático de las muestras dependiendo de la profundidad en los taludes norte y sur del embalse 164
- Figura 7.18. Variación del recorrido del punzón antes de la perforación de las muestras dependiendo de la profundidad en los taludes norte y sur del embalse 165
- Figura 7.19. Evolución en el tiempo de la resistencia al desgarro en la zona de coronación de los taludes norte y sur del embalse..... 166
- Figura 7.20. Variación de la resistencia al desgarro dependiendo de la profundidad en los taludes norte y sur del embalse 166
- Figura 7.21. Variación de la resistencia de la soldadura por tracción en rotura 168
- Figura 7.22. Variación de la resistencia de la soldadura por tracción en el punto de fluencia 168
- Figura 7.23. Variación de la resistencia de las soldaduras por tracción en rotura dependiendo de la profundidad en los taludes norte y sur del embalse 169
- Figura 7.24. Variación de la resistencia de las soldaduras por tracción en el punto de fluencia dependiendo de la profundidad en los taludes norte y sur del embalse 169
- Figura 7.25. Evolución de la resistencia de la soldadura por pelado 170
- Figura 7.26. Variación de la resistencia de las soldaduras por pelado dependiendo de la profundidad en los taludes norte y sur del embalse 170
- Figura 7.27. Grieta formada en la zona de flexión de una probeta después del ensayo de doblado a baja temperatura..... 171
- Figura 7.28. Microfotografías (MOR) a x40 aumentos de la cara interna y externa de las muestras extraídas de la zona de coronación de los taludes norte y sur a 246 meses 173
- Figura 7.29. Microfotografías (MOR) a x40 aumentos de la cara interna y externa de las muestras procedentes del fondo de los taludes norte y sur a 204 meses..... 173
- Figura 7.30. Microfotografías (MOR) a x40 aumentos de la cara externa e interna de las muestras procedentes de coronación, zona intermitente y fondo del talud norte a 216 meses 174
- Figura 7.31. Microfotografías MEB (x90 y x900) de la cara interna de las muestras de geomembrana extraídas de la zona de coronación de los taludes norte y sur a 246 meses 175
- Figura 7.32. Microfotografías MEB (x90 y x900) de la cara externa de las muestras de geomembrana extraídas de la zona de coronación de los taludes norte y sur a 246 meses 176
- Figura 7.33. Microfotografías MEB (x90 y x900) correspondientes a la cara interna de las muestras extraídas del fondo de los taludes norte y sur a los 204 meses..... 177
- Figura 7.34. Microfotografías MEB (x90 y x900) correspondientes a la cara externa de las muestras extraídas del fondo de los taludes norte y sur a los 204 meses..... 178
- Figura 7.35. Microfotografías MEB (x90) correspondientes a las muestras extraídas de las zonas de coronación, intermitente y fondo del talud norte a los 216 meses 179

ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 7.36. Microfotografías MEB (x900) correspondientes a las muestras extraídas de las zonas de coronación, intermitente y fondo del talud norte a los 216 meses 180
- Figura 7.37. Fotografías del embalse de Buen Paso con distintos niveles de agua 182
- Figura 7.38. Aspecto de los depósitos presentes en la cara externa de la muestra extraída del fondo del talud sur a los 234 meses 182
- Figura 7.39. Microfotografías MEB (x90 y x900) correspondientes a la cara externa de la muestra extraída del fondo del talud sur a los 234 meses donde se detectan depósitos de frústulas de diatomeas 183
- Figura 7.40. Difractogramas correspondientes a los depósitos extraídos de la cara externa de las muestras procedente del fondo del talud norte a los 216 meses y del fondo del talud sur a 234 meses. A: Aragonito, S: Sílice 184
- Figura 7.41. Dispersión del negro de carbono (A) correcta (B) No correcta..... 185
- Figura 7.42. Tiempo de inducción a la oxidación (TIO) de las muestras de los taludes norte y sur 186
- Figura 7.43. Espectros UV-visible de los extractos obtenidos de las muestras de coronación del talud norte a 216, 234 y 246 meses y de la zona intermitente a 216 meses..... 188
- Figura 7.44. Relación entre la absorbancia de los extractos a 274 nm y el TIO de las muestras correspondientes..... 188
- Figura 7.45. Espectro infrarrojo del extracto obtenido de la muestra procedente de la zona intermitente del talud norte a 216 meses 189
- Figura 7.46. Estructura de los antioxidantes de tipo fenólico Irganox 1010 e Irganox 1076 190
- Figura 7.47. Porcentaje de cenizas determinado en las muestras de geomembrana de PEAD.... 191
- Figura 7.48. Difractograma de las cenizas presentes en la geomembrana de PEAD. R: rutilo A: Anhidrita, C: calcita..... 192
- Figura 7.49. Zona de coronación del embalse de Buen Paso, donde la geomembrana cambia de dirección y se detectan grietas 192
- Figura 7.50. Grietas detectadas en la zona de coronación del embalse de Buen Paso. A y B: zonas de aparición de las grietas. C y D: ampliación de las grietas de las fotografías A y B respectivamente 193
- Figura 7.51. Ejemplos de grietas detectadas en el embalse de Buen Paso. A: grieta rodeada por una mancha aceitosa. B: Mayor agrietamiento debido a la presencia de una pequeña piedra en el terreno..... 194
- Figura 7.52. Índice de cristalinidad de la geomembrana de PEAD en las distintas zonas del embalse..... 195
- Figura 7.53. Evolución de la densidad de la geomembrana de PEAD en los taludes norte y sur del embalse..... 196

ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 7.54. Bandas de absorción del grupo carbonilo obtenidas en las muestras procedentes de coronación del talud norte a 186, 216, 234 y 246 meses 197
- Figura 7.55. Bandas de absorción del grupo carbonilo obtenidas en las muestras procedentes de coronación del talud sur a 132, 174 y 246 meses 198
- Figura 7.56. Comparación de las bandas de absorción del grupo carbonilo de ambas caras de las muestras extraídas de coronación de ambos taludes a 246 meses 199
- Figura 7.57. Comparación de las bandas de absorción del grupo carbonilo de la cara externa de las muestras procedentes de coronación, zona intermitente y fondo del talud norte a 216 meses 200
- Figura 7.58. Comparación de las bandas de absorción del grupo carbonilo de la cara externa de las muestras procedentes del fondo del talud sur a 204 y 234 meses 200
- Figura 7.59. Índice de carbonilo (Ico) de las muestras procedentes de coronación (NC), zona intermitente (NI) y fondo (NF) del talud norte, así como de coronación (SC) y fondo (SF) del talud sur del embalse. E: cara externa, I: cara interna 201
- Figura 7.60. Ajuste lineal del índice de carbonilo (Ico) de las muestras procedentes de coronación del talud norte (NC) y del talud sur (SC) del embalse. E: cara externa, I: cara interna..... 202

8. ESTUDIO DE LA INTERACCIÓN ENTRE LAS GEOMEMBRANAS DE PEAD Y PVC-P

- Figura 8.1. Aspecto de la geomembrana de PVC-P bajo la geomembrana de PEAD en la zona de coronación del talud norte a 216 meses (fotografía de Balten) 216
- Figura 8.2. Aspecto del geotextil que se encontraba debajo de la geomembrana de PVC-P, una vez extraída la muestra (fotografía de Balten)..... 216
- Figura 8.3. Muestra de geomembrana de PVC-P extraída bajo la geomembrana de PEAD en la zona de coronación del talud norte a los 216 meses. A: cara en contacto con la geomembrana de PEAD. B: cara en contacto con el geotextil 217
- Figura 8.4. Muestra de geomembrana de PVC-P extraída bajo la geomembrana de PEAD de la zona intermitente del talud norte a 216 meses. A: cara en contacto con la geomembrana de PEAD. B: Cara en contacto con el geotextil..... 217
- Figura 8.5. Detalle del estado de la cara en contacto con la geomembrana de PEAD. A: muestra procedente de coronación, B: Muestra procedente de la zona intermitente..... 218
- Figura 8.6. Detalle de agrietamiento en la muestra de geomembrana de PVC-P procedente de la zona intermitente (figura 8.4)..... 218
- Figura 8.7. Muestra de geomembrana de PVC-P extraída de coronación del talud norte a los 258 meses desde la reimpermeabilización. A: cara externa, en contacto con la geomembrana de

ÍNDICE DE FIGURAS

PEAD, B: cara interna, en contacto con el geotextil, C: detalle del estado de la cara externa de la geomembrana	219
- Figura 8.8. Muestra de geomembrana de PVC-P extraída de coronación del talud sur a los 258 meses desde la instalación de la geomembrana de PEAD. A: cara externa, en contacto con la geomembrana de PEAD, B: cara interna, en contacto con el geotextil	220
- Figura 8.9. Microfotografías MEB correspondientes a la cara interna (en contacto con el geotextil) de las muestras de geomembrana de PVC-P extraídas de coronación y zona intermitente a los 216 meses desde la reimpermeabilización a x90 y x900 aumentos	221
- Figura 8.10. Microfotografías MEB (x90) de la cara externa, en contacto con la geomembrana de PEAD, de las muestras de geomembrana de PVC-P extraídas de coronación y zona intermitente a los 216 meses desde la reimpermeabilización	221
- Figura 8.11. Microfotografías MEB (x900) de la cara externa, en contacto con la geomembrana de PEAD, de las muestras de geomembrana de PVC-P extraídas de coronación y zona intermitente a los 216 meses desde la reimpermeabilización. Detalle de los hilos de poliéster y de la resina	222
- Figura 8.12. Evolución de la pérdida de plastificante experimentada por las muestras de la geomembrana de PVC-P	223
- Figura 8.13. Disposición de las probetas en la combinación que incluye un geotextil separador, para la realización del ensayo de migración de plastificantes	225
- Figura 8.14. Resultados del ensayo de migración de plastificantes entre la muestra de geomembrana de PVC-P con un 3,8% de plastificante en contacto directo con la geomembrana de PEAD procedente de coronación	226
- Figura 8.15. Resultados del ensayo de migración de plastificantes entre las muestras de la geomembrana de PVC-P con un contenido de plastificante de 10% en contacto directo con la geomembrana de PEAD procedente de coronación y del fondo	226
- Figura 8.16. Resultados del ensayo de migración de plastificantes entre la geomembrana de PVC-P con un contenido de plastificante de 14,9% en contacto directo con la geomembrana de PEAD procedente de coronación	227
- Figura 8.17. Migración de plastificantes a la geomembrana de PEAD, dependiendo del contenido de plastificantes de la geomembrana de PVC-P	228
- Figura 8.18. Marcas en las probetas de geomembrana de PEAD (A y B en detalle) y de PVC-P (C y D en detalle) que evidencian la migración de plastificante	228
- Figura 8.19. Resultados del ensayo de migración de plastificantes entre la muestra de la geomembrana de PVC-P con un contenido de plastificante de 14,9% y la geomembrana de PEAD extraída de coronación, con geotextil de separación entre ambas	229

ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 8.20. Microfotografías MEB (x900) de las muestras procedentes del probetario, de la pantalla y de la zona protegida por el probetario, de coronación del talud norte a 234 meses 231
- Figura 8.21. Relación entre el peso molecular del plastificante y la migración a la espuma de poliuretano (Wilson, 1995) DBP: ftalato de dibutilo, DOA: adipato de dioctilo, BBP: ftalato de bencilbutilo, DOP: ftalato de bis(2-etilhexilo), DIDP: ftalato de diisodecilo, TOTM: triocil trimelitato 232

9. ESTIMACIÓN DE LA VIDA ÚTIL DE LA GEOMEMBRANA DE PEAD

- Figura 9.1. Variación del $\ln(TIO)$ en el tiempo 242
- Figura 9.2. Porcentaje retenido a 246 meses respecto al valor inicial de cada característica 244
- Figura 9.3. Porcentaje retenido a 246 meses respecto al valor requerido de cada característica 245

1. INTRODUCCIÓN

- Tabla 1.1. Materiales utilizados en la elaboración de geomembranas sintéticas para impermeabilización. Clase I: termoplásticos, clase II: cauchos termoplásticos, clase III: termoestables 11
- Tabla 1.2. Valoración de las características para los distintos materiales utilizados en geomembranas poliméricas. E: excelente, B: bueno, A: aceptable, R: regular 14
- Tabla 1.3. Requerimientos mínimos a exigir a las geomembranas de PVC-P reforzadas utilizadas en la impermeabilización de balsas 16
- Tabla 1.4. Requerimientos mínimos a exigir a las geomembranas de PEAD utilizadas en la impermeabilización de balsas..... 16

3. EL EMBALSE DE BUEN PASO. CARACTERÍSTICAS Y SEGUIMIENTO

- Tabla 3.1. Composición química del agua del embalse de Buen Paso (2013-2106). (www.balten.es)..... 31
- Tabla 3.2. Características del embalse de Buen Paso 33
- Tabla 3.3. Reimpermeabilizaciones realizadas en los embalses de Tenerife..... 39

4. MATERIALES ESTUDIADOS

- Tabla 4.1. Características principales de la geomembrana de PVC-P..... 49
- Tabla 4.2. Clasificación de los plastificantes (modificado de García, 2006) 53
- Tabla 4.3. Ftalatos más utilizados como plastificantes del PVC (García, 2006) 55
- Tabla 4.4. Peso molecular y presión de vapor de varios ftalatos (Navarro & Reinecke 2012)..... 62
- Tabla 4.5. Características principales de la geomembrana de PEAD..... 64
- Tabla 4.6. Clasificación del polietileno dependiendo de su densidad 66
- Tabla 4.7. Tipos de antioxidantes (Hsuan & Koerner, 1998)..... 68

5. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

- Tabla 5.1. Características de las probetas tipo halterio..... 90
-

6. COMPORTAMIENTO DE LA GEOMEMBRANA DE PVC-P

- Tabla 6.1. Características iniciales de la geomembrana de impermeabilización de PVC-P..... 115
- Tabla 6.2. Resistencia al pelado a los 66 meses en coronación (NC) y zona intermitente (NI).. 122
- Tabla 6.3. Fragmentaciones correspondientes al pico a 82,93 minutos del plastificante 131
- Tabla 6.4. Resumen de los valores mínimos requeridos, iniciales y obtenidos a los 66 meses... 135
- Tabla 6.5. Comparación de la resistencia al punzonamiento estático y del recorrido del punzón de varios embalses de las Islas Canarias impermeabilizadas con una geomembrana de PVC-P..... 138

7. COMPORTAMIENTO DE LA GEOMEMBRANA DE PEAD

- Tabla 7.1. Características iniciales de la geomembrana de impermeabilización de PEAD y valores mínimos requeridos..... 151
- Tabla 7.2. Denominación de las muestras estudiadas según su zona de procedencia del embalse..... 154
- Tabla 7.3. Resultados de la resistencia al impacto estático y el recorrido del punzón antes de la perforación, iniciales y a los 246 meses desde la instalación de la geomembrana 164
- Tabla 7.4. Muestras que no llegan a romper al realizar el ensayo para la determinación de la resistencia de la soldadura por tracción..... 167
- Tabla 7.5. Síntomas de deterioro observados en las muestras mediante microscopía..... 181
- Tabla 7.6. Contenido de negro de carbono 185
- Tabla 7.7. Bandas de absorción del extracto obtenido de la muestra procedente de la zona intermitente del talud norte a 216 meses 189
- Tabla 7.8. Resistencia al agrietamiento por esfuerzos medioambientales..... 194
- Tabla 7.9. Características iniciales y a los 246 meses de la geomembrana de impermeabilización de PEAD y valores mínimos requeridos..... 203
- Tabla 7.10. Evolución de la densidad y el índice de cristalinidad en coronación del talud Norte..... 208

8. ESTUDIO DE LA INTERACCIÓN ENTRE LAS GEOMEMBRANAS DE PEAD Y PVC-P

- Tabla 8.1. Contenido en plastificante de las muestras de geomembrana de PVC-P. NC: coronación norte, NI: zona intermitente norte, SC: coronación sur 223

ÍNDICE DE TABLAS

- Tabla 8.2. Combinaciones de muestras de geomembranas de PEAD y PVC-P utilizadas para la realización del ensayo de migración de plastificantes. NC: coronación norte, NI: zona intermitente norte, NF: fondo norte, SC: coronación sur224
- Tabla 8.3. Condiciones de exposición y resultados del TIO de las muestras estudiadas.....230

9. ESTIMACIÓN DE LA VIDA ÚTIL DE LA GEOMEMBRANA DE PEAD

- Tabla 9.1. Valores de TIO de las muestras del embalse de Buen Paso241
- Tabla 9.2. Valores de la pendiente y el coeficiente de correlación obtenido en las rectas correspondientes a la variación del $\ln(\text{TIO})$ en el tiempo.....242