

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

DEPARTAMENTO DE CONSTRUCCIONES ARQUITECTÓNICAS



**Sensores electroquímicos aplicados al estudio de la corrosión en
estructuras de hormigón armado**

TESIS DOCTORAL

Presentada por:

José Manuel Gandía Romero

Dirigida por:

Dr. Juan Soto Camino

Dr. Antonio Santamaría Comes

Dra. Inmaculada Campos Sánchez

Valencia, noviembre 2014



Juan Soto Camino, Catedrático de Escuela Universitaria y Doctor en Química;
Antonio Santamaría Comes, Titular de Universidad y Doctor Arquitecto;
Inmaculada Campos Sánchez, Doctora en Química

CERTIFICAN: que la presente memoria, bajo el título: ***“Sensores electroquímicos aplicados al estudio de la corrosión en estructuras de hormigón armado”***, ha sido realizada bajo nuestra dirección en la Universidad Politécnica de Valencia en el programa de doctorado de Arquitectura, Edificación, Urbanística y Paisaje y constituye su Tesis para optar al Grado de Doctor por la Universidad Politécnica de Valencia.

Y para que así conste, a efectos de su presentación para optar al grado de Doctor, expedimos la presente que firmamos en Valencia a

Los directores:

Juan Soto Camino

Antonio Santamaría Comes

Inmaculada Campos Sánchez

A la memoria de mis abuelos

ejemplo de honestidad, entrega a la familia y dedicación al trabajo. De vosotros he podido aprender todo lo que no se puede encontrar en los libros. Gracias por todo lo que me enseñasteis, por vuestra sonrisa, paciencia y consejos.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quiero expresar mi agradecimiento a mis directores de Tesis, el Dr. Juan Soto, el Dr. Antonio Santamaría y la Dra. Inmaculada Campos por su paciencia, apoyo, esfuerzo, dedicación y constancia durante todo el desarrollo de esta tesis.

Dar las gracias también a los compañeros de laboratorio por estar siempre dispuestos a ayudarme a lo largo del desarrollo de los trabajos, especialmente a Román Bataller, Pablo Monzón, M^o Carmen Martínez, Jose E. Ramón, Rafael Calabuig y Jesús Martínez.

Por otro lado, quiero agradecer la colaboración prestada a los doctores Manuel Valcuende, Eduardo García Breijo, M^a Dolores Marcos y Jordi Payá, quienes me han ayudado durante toda la investigación, estando siempre disponibles.

Quisiera también dar las gracias al IDM, al Departamento de Construcciones Arquitectónicas y a la Escuela Técnica Superior de Ingeniería de Edificación por la ayuda y los medios prestados. Además, agradecer al Grupo de Durabilidad de Materiales y Construcciones en Ingeniería y Arquitectura por su acogida y por permitirme realizar una estancia de formación en los laboratorios de Ingeniería Civil de la Escuela Politécnica Superior de la Universidad de Alicante.

Dar las gracias a toda mi familia, especialmente a mis padres y hermanos por hacerme feliz. Gracias por vuestra paciencia, ánimo y apoyo incondicional, sin vuestra ayuda no hubiera podido emprender mis estudios ni llevar a cabo muchas de las cosas que he hecho en mi vida.

Finalmente quiero agradecer a la persona con quien he compartido inquietudes, vivencias y decisiones, Maria Jesús, su comprensión, apoyo, cosejos y sobre todo por su energía, que me permite afrontar ilusionado cualquier experiencia.

RESUMEN

La corrosión de las armaduras es una de las principales causas que afectan a la durabilidad de las estructuras y a su vida útil. La carbonatación del hormigón y la acción de iones agresivos, principalmente los cloruros, son los procesos que mayor riesgo suponen para la corrosión de las armaduras. El control y monitorización mediante técnicas no destructivas como los sensores integrados permite obtener información a tiempo real de aquellos factores que pueden favorecer los procesos de corrosión.

En el presente trabajo se exponen los resultados de varios estudios. En primer lugar, se detalla el proceso de fabricación, caracterización y evaluación de diferentes tipos de sensores electroquímicos para el control del acceso de iones cloruro y la medida del pH del hormigón. Los sensores se han fabricado en tecnología de microelectrónica híbrida, concretamente en tecnología thick film.

A continuación se propone un nuevo modelo de medida de la resistividad en hormigones que permita valorar de forma indirecta la probabilidad de corrosión de las armaduras. A partir de los resultados obtenidos en un trabajo previo donde se había estudiado la conductividad en una celda electrolítica se desarrolla una metodología alternativa al método directo y al de cuatro puntas que permite monitorizar la evolución de la resistividad de los hormigones endurecidos.

Finalmente, se aplican metodologías de análisis multivariante (Principal Component Analysis) en combinación con técnicas electroquímicas dinámicas tradicionales para obtener información del agente que causa la corrosión, por lo que puede ser una herramienta muy útil para el conocimiento fundamental del material metálico objeto de estudio.

ABSTRACT

The corrosion of the rebars is one of the principal causes that affect the durability and longevity of structures. The carbonation of concrete and the activity of aggressive ions, mainly chloride, are among the processes that can cause a major risk to the corrosion of rebars. Control and monitoring by way of nondestructive techniques is fundamental in order to obtain information of factors that can expedite the process of corrosion.

This thesis presents the results of various studies. It begins by detailing the process of fabricating, characterizing and evaluating the different types of electrochemical sensors that control the access of chloride ions and the pH measures of concrete. The sensors are made by hybrid microelectronic technology, specifically thick film technology.

The research continues by proposing a new, indirect model by which to measure the resistance of concrete that would facilitate the evaluation of the probability of corrosion in the rebars. Due to previous work where conductivity had been studied in an electrolytic cell an alternative methodology to the direct measure and the four-point method was proposed which would facilitate the ability to monitor the evaluation of the resistance of hardened concrete.

Finally, multivariate methodologies (Principal Component Analysis) in conjunction with traditional electrochemical techniques are applied to obtain information of the agent that causes the corrosion; hence this has the potential to be an effective tool for the comprehensive understanding of the metallic being studied.

RESUM

La corrosió de les armadures és una de les causes principals que afecten la durabilitat de les estructures i de la seua vida útil. La carbonatació del formigó i l'acció de ions agressius, principalment els clorurs, són els processos que més risc suposen per a la corrosió de les armadures. El control i monitoratge mitjançant tècniques no destructives són fonamentals, d'aquesta manera, es pot obtenir informació en temps real d'aquells factors que poden afavorir els processos de corrosió.

En el present treball s'exposen els resultats de diversos estudis. En primer lloc, es detalla el procés de fabricació, caracterització i avaluació dels diferents tipus de sensors electroquímics pel control de l'accés dels ions clorurs i la mesura del pH del formigó. Els sensors han sigut fabricats, gràcies a la tecnologia de la microelectrònica híbrida, concretament en la tecnologia thick film. A continuació, es proposa un nou model de mesura de la resistivitat d'aquells formigons que permeten valorar, de forma indirecta, la probabilitat de corrosió de les armadures. A partir dels resultats obtinguts en un treball previ, en què s'hi havia pogut estudiar la conductivitat en una cel·la electrolítica, es desenvolupa una metodologia alternativa al mètode directe i al de les quatre puntes que, alhora, permet monitoritzar l'evolució de la resistivitat del formigons endurits.

Finalment, s'apliquen metodologies d'anàlisi multivariant (Principal Component Analysis) amb la combinació de les tècniques electroquímiques dinàmiques tradicionals amb l'objectiu d'obtenir informació de l'agent que causa la corrosió, pel que podria ser una eina molt profitosa per al coneixement fonamental del material metàl·lic objecte d'aquest estudi.

INDICE

MOTIVACIÓN	1
OBJETIVOS	5
CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN	9
1.1. CONCEPTO DE DURABILIDAD EN ESTRUCTURAS DE HORMIGÓN ARMADO	11
1.2. LA CORROSIÓN DE LAS ARMADURAS EN EL HORMIGÓN ARMADO	14
1.3 FACTORES DESENCADENANTES DE LA CORROSIÓN	18
1.4 LAS CONSECUENCIAS DE LA CORROSIÓN Y SU PREVENCIÓN	25
CAPÍTULO 2: LOS SENSORES ELECTROQUÍMICOS Y LAS TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS DE MEDIDA	29
2.1. LOS SENSORES COMO RECEPTORES DE INFORMACIÓN	31
2.2. LOS SENSORES ELECTROQUÍMICOS	34
2.3. CLASIFICACIÓN DE LOS MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS DE MEDIDA	36
2.4. LAS TÉCNICAS POTENCIOMÉTRICAS	40
2.4.1. Sensores potenciométricos para la determinación del potencial de corrosión	44

2.4.2. Sensores potenciométricos para la determinación del acceso de cloruros	48
2.4.3. Sensores potenciométricos para la determinación del pH	51
2.5. LAS TÉCNICAS VOLTAMÉTRICAS	52
2.5.1. La medida de la intensidad de corrosión en estructuras de hormigón armado. El método de intersección. Tafel	58
2.5.2. La medida de la intensidad de corrosión en estructuras de hormigón armado. La resistencia a la polarización	62
2.5.3. Voltametría cíclica – Curvas de polarización aplicadas al estudio de los procesos de corrosión	67
2.5.4. Técnicas voltamétricas de pulsos aplicadas al estudio de los procesos de corrosión	70
2.5.5. Análisis de armónicos aplicados al estudio de la corrosión	71
2.6. TÉCNICAS AMPEROMÉTRICAS	72
2.7. TÉCNICAS MIXTAS	76
2.7.1. El ruido electroquímico	76
2.7.2. Espectroscopia de impedancia aplicada al estudio de la corrosión	76
2.8. CONDUCTIMETRÍA. MEDIDA DE LA RESISTIVIDAD	81
2.9. QUIMIOMETRÍA	84
2.9.1. Pre-procesado de datos.	85
2.9.2. Análisis de componentes principales (PCA)	88

CAPÍTULO 3: SENSORES THICK-FILM PARA LA MEDIDA DEL pH DEL HORMIGÓN	95
3.1. INTRODUCCIÓN	97
3.2. EXPERIMENTAL	104
3.2.1. Materiales y fabricación. Tecnología de Screen-Printing.	104
3.2.2. Instrumentación	111
3.2.3. Calibrado en disolución	113
3.2.4. Tests en probetas de hormigón	115
3.2.5. Preparación de la cámara de carbonatación. Bomba de vacío	117
3.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	120
3.3.1. Estudios realizados en disolución	120
3.3.1.1. Acondicionamiento de los sensores	120
3.3.1.2. Estudio de sensibilidad	121
3.3.1.3. Calibrado a diferentes temperaturas	130
3.3.1.4. Reversibilidad y tiempos de respuesta	132
3.3.1.5. Estudio interferentes	135
3.3.2. Ensayos de carbonatación acelerada realizados en hormigón endurecido	137
3.3.3. Ensayos para determinar la influencia de la humedad en la respuesta del sensor	143
3.4. CONCLUSIONES	146

CAPÍTULO 4: SENSORES THICK-FILM PARA LA DETECCIÓN DE CLORUROS	151
4.1. INTRODUCCIÓN	153
4.2. EXPERIMENTAL	156
4.2.1 Preparación de sensores “AAW”	156
4.2.2. Preparación de sensores “TFCS”.	158
4.2.3. Preparación de disoluciones.	160
4.2.4. Preparación de probetas.	161
4.2.5. Medidas electroquímicas.	163
4.2.6. Acondicionamiento, calibrado y determinación de los tiempos de respuesta de los sensores.	164
4.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	167
4.3.1. Estudio y caracterización de sensores AAW en disolución.	167
4.3.1.1. Acondicionamiento y tiempo de respuesta de sensores AAW.	167
4.3.1.2. Calibrado de sensores AAW en disolución acuosa.	169
4.3.1.3. Calibrado de sensores AAW en disolución de poro.	174
4.3.2. Estudio y caracterización de sensores TFCS.	178
4.3.2.1. Análisis de la pasta resistiva.	178
4.3.2.2. Acondicionamiento y tiempo de respuesta de sensores TFCS	180
4.3.2.3. Calibrado de sensores TFCS en disolución acuosa.	182

4.3.2.4. Calibrado de sensores TFCS en disolución de poro a distintos pH.	183
4.3.2.5. Calibrado de sensores TFCS a diferentes temperaturas.	189
4.3.2.6. Ajuste de los resultados: modelo de procesos de interferencia en electrodos sólidos.	191
4.3.2.7. Estudio de interferentes.	195
4.3.3. Medidas en hormigón. Reversibilidad de la respuesta.	197
4.3.4. Medidas en hormigón. Efectos del secado sobre el potencial eléctrico del sensor.	199
4.3.5. Medidas en hormigón. Sensibilidad del sensor.	203
4.4. CONCLUSIONES	207
CAPÍTULO 5: SENSORES PARA LA MEDIDA DE LA CONDUCTIVIDAD	211
5.1. INTRODUCCIÓN	213
5.2. EXPERIMENTAL	223
5.2.1. Disoluciones y celdas para ensayos en disolución.	223
5.2.2. Fabricación de muestras de hormigón: materiales.	225
5.2.3. Fabricación de muestras de hormigón: probetas.	227
5.2.4. Prensas para la determinación de la resistencia eléctrica en probetas.	232
5.2.5. Métodos e instrumentación para la determinación de resistividad de las muestras.	233

5.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	236
5.3.1. Ensayos en disolución: determinación de la resistencia en celdas cilíndricas y prismáticas.	236
5.3.2. Resistencia eléctrica de las probetas de hormigón por el método directo y por el método de Wenner.	242
5.3.3. Variación de la resistencia eléctrica de probetas de hormigón en función del espesor de la muestra.	245
5.3.4. Medida de la resistividad con sensores embebidos en probetas	252
5.4. CONCLUSIONES	265
CAPÍTULO 6: EL PCA COMO HERRAMIENTA PARA EL ESTUDIO DE LA CORROSIÓN DEL ACERO	269
6.1. INTRODUCCIÓN	271
6.2. EXPERIMENTAL	275
6.2.1. Preparación de muestras	275
6.2.2. Preparación de los electrodos	277
6.2.3. Técnicas electroquímicas	280
6.2.4. Potencial de corrosión y resistencia de polarización lineal	282
6.2.5. Voltametría cíclica	284
6.2.6. Análisis multivariante	285
6.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	286

6.3.1. Análisis LPR y E_{corr}	286
6.3.2. Datos voltamétricos	293
6.3.3. Análisis de PCA	299
6.4. CONCLUSIONES	308

CAPÍTULO 7: CONCLUSIONES GENERALES **311**

ANEXO 1: CARBONATACIÓN DEL HORMIGÓN	317
A1.1. CONSIDERACIONES PREVIAS	319
A1.2. EFECTOS SOBRE EL HORMIGÓN ARMADO	320
A1.1.1. FACTORES QUE INFLUYEN EN LA CARBONATACIÓN	321
A1.1.2. MÉTODOS PARA LA DETERMINACIÓN DEL pH EN HORMIGONES	325
A1.1.3. PREDICCIÓN DEL AVANCE DEL FRENTE CARBONATADO	327

ANEXO 2: ION CLORURO	329
A2.1. CONSIDERACIONES PREVIAS Y ASPECTOS NORMATIVOS	331
A2.2. EFECTOS SOBRE EL HORMIGÓN ARMADO	334
A2.3. UMBRAL CRÍTICO DE CLORUROS	335
A2.4. CLORUROS LIBRES Y CLORUROS TOTALES	337

A2.5. LA DIFUSIÓN DE CLORUROS EN EL HORMIGÓN	338
A2.6. MÉTODOS PARA LA DETERMINACIÓN DE CLORUROS Y MODELOS PARA LA ESTIMACIÓN DE LA DIFUSIÓN DE CLORUROS	343

ANEXO 3: ION SULFATO **345**

A3.1. CONSIDERACIONES PREVIAS Y ASPECTOS NORMATIVOS	347
A3.2. EFECTOS SOBRE EL HORMIGÓN ARMADO	349

ANEXO 4: SENSORES Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES **355**

A4.1. LOS SENSORES QUÍMICOS	357
A4.2. CLASIFICACIÓN DE LOS SENSORES	359
A4.3. CARACTERÍSTICAS EXIGIBLES A UN SENSOR	361
A4.4. INSTRUMENTACIÓN: TIPOS DE ELECTRODOS-SENSORES	363
A4.5. CLASIFICACIÓN DE LOS SENSORES POTENCIOMÉTRICOS	368
A4.6. CLASIFICACIÓN DE LAS TÉCNICAS VOLTAMÉTRICAS	373

MOTIVACIÓN

La acción de los procesos de deterioro en las estructuras de hormigón armado puede producir un descenso importante de la capacidad inicial de respuesta de una estructura hasta situarse por debajo de los mínimos exigibles, lo que haría necesaria una intervención.

Según la Instrucción de hormigón estructural, EHE-08, es obligatorio que en el proyecto se incluya un plan de inspección y mantenimiento que asegure que la estructura se encuentra en el nivel de prestaciones para el que ha sido proyectada y no disminuya durante su vida útil el nivel de seguridad por debajo de un determinado umbral.

La estrategia de mantenimiento conlleva una gestión que contempla desde el punto de vista operativo el archivo documental del proyecto original, la realización de inspecciones rutinarias sistemáticas y el desarrollo de actuaciones periódicas de mantenimiento o trabajos de reparación si son necesarios. Todas éstas actuaciones deben quedar también debidamente registradas documentalmente.

Teniendo en cuenta todo lo anterior, sería muy útil establecer un proceso de monitorización a largo plazo que suministre los datos necesarios para poder elaborar unos modelos de predicción fiables del comportamiento real de los elementos de hormigón armado. Esta monitorización permitiría controlar el comportamiento de la estructura frente a la interacción con la acción atmosférica, y optimizar los procesos de mantenimiento y de intervención.

Una forma de monitorizar la durabilidad de las estructuras de hormigón armado consiste en utilizar sensores embebidos en la zona de recubrimiento de las armaduras. Además, en el caso de intervenciones, los sensores permiten un control no destructivo de la eficacia de la reparación.

Aunque existen ejemplos de monitorización de parámetros que afectan a la durabilidad mediante sensores embebidos en estructuras reales, estos sistemas están poco desarrollados, además pueden plantear problemas de interpretación de resultados y de estabilidad a largo plazo.

Por tanto, es necesario profundizar en el estudio de técnicas que permitan realizar un control continuo de la estructura y aportar información objetiva de los posibles procesos de degradación.

OBJETIVOS

El objetivo principal de este trabajo es caracterizar diferentes sensores y describir metodologías de análisis que permitan mejorar el conocimiento de aquellos procesos que puedan afectar a la durabilidad los elementos estructurales. El uso de estos sistemas de control ayudarían a adoptar las medidas de protección y actuación adecuadas en caso de ser necesarias.

Se plantean cuatro estudios, los dos primeros tienen como objetivo caracterizar sensores fabricados en tecnología de thick film para el control del pH y del acceso de iones cloruro. En el tercer estudio, se plantea como objetivo establecer una nueva metodología para la medida de la resistividad e implementar sensores en hormigones endurecidos. En el último estudio, se van a incorporar técnicas de análisis multivariante en combinación con técnicas electroquímicas tradicionales para obtener información adicional de los procesos de corrosión.

Partiendo de los criterios indicados, los objetivos específicos que se plantean son los siguientes:

- Construir multisensores en tecnología microelectrónica, miniaturizados y de bajo coste, para ser embebidos en estructuras de hormigón armado, que sean capaces de aportar información en tiempo real, de forma fiable y continua sobre fenómenos relacionados con el deterioro del material.
- Determinar el avance del frente de carbonatación. Ello conlleva estudiar y caracterizar sensores en disoluciones de poro que simulan diferentes grados de carbonatación del hormigón. El estudio se plantea analizando su tiempo de respuesta, su sensibilidad, su reproducibilidad, su reversibilidad, su comportamiento a largo plazo y su fiabilidad ante la presencia de interferentes.

Finalmente se realizan una serie de ensayos en hormigones endurecidos para analizar la respuesta del sensor en medio sólido.

- Determinar el frente de penetración de aniones agresivos como los cloruros y su velocidad. Caracterizar el sensor en disoluciones de poro, analizar el tiempo de respuesta, la sensibilidad, el límite de detección, la reproducibilidad, la reversibilidad, el comportamiento a largo plazo y su fiabilidad ante la presencia de interferentes. Posteriormente se realizan ensayos en hormigones endurecidos para analizar la respuesta del sensor en medio sólido.

- Establecer un nuevo protocolo de medida de la resistividad en elementos de hormigón, implementar sensores para la medida de la resistividad eléctrica y estudiar aquellos factores que deben ser tenidos en cuenta en la fase diseño e instrumentación.

- Aplicar técnicas de análisis estadístico multivariante en combinación con la técnicas electroquímicas dinámicas tradicionales y evaluar los resultados obtenidos.

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

1.1. CONCEPTO DE DURABILIDAD EN ESTRUCTURAS DE HORMIGÓN ARMADO

El uso del hormigón armado en las estructuras de edificación se ha generalizado durante las últimas décadas hasta convertirse en uno de los materiales más utilizados en la industria de la construcción. Esto es debido a que el hormigón además de aportar unas prestaciones mecánicas muy amplias puede ofrecer una durabilidad adecuada. La última Instrucción de Hormigón Estructural, EHE-08, profundiza en el tratamiento de la durabilidad de las estructuras, lo cual refleja la preocupación creciente por esta característica del material.

La durabilidad de una estructura de hormigón armado se define como *“su capacidad para soportar, durante su vida útil para la que ha sido proyectada, las condiciones físicas y químicas a las que está expuesta, y que podrían llegar a provocar su degradación como consecuencia de efectos diferentes a las cargas y solicitaciones consideradas en el análisis estructural”*.^{1,2}

Durante muchos años la preocupación de las instrucciones y normativas tenían que ver con la seguridad, el control de calidad o la incorporación de los avances tecnológicos pero a partir de los años 90, la durabilidad se ha convertido en uno de los aspectos que más se han estudiado e introducido en las diferentes normas.

Enlazando con la durabilidad, las normas han introducido el concepto de vida útil o service-life. Se entiende por vida útil de una estructura *“el periodo de tiempo, a*

¹ EHE-08. Instrucción de Hormigón Estructural. Capítulo 7. Durabilidad. Artículo 37.1. Durabilidad del hormigón y de las armaduras. Generalidades y Anejo 9. Consideraciones adicionales sobre durabilidad. Ministerio de fomento. 2008.

² NCSE-02. Norma de Construcción Sismorresistente: Parte General y Edificación. Artículo 1.3.3 Cumplimiento de la norma durante el periodo de vida útil. Ministerio de fomento. 2002.

partir de la fecha en la que finaliza su ejecución, durante el que deben mantenerse las exigencias básicas en unos límites aceptables. Durante ese periodo requerirá de una conservación normal, que no implique operaciones de rehabilitación". La Instrucción EHE-08 utiliza el término de "vida útil" de forma equivalente a como lo hace el CTE, Código Técnico de la Edificación, cuando hace referencia al "periodo de servicio".^{3,4}

En la Instrucción EHE-08 se han incluido procedimientos para la estimación de la vida útil. En España, por ejemplo, en edificios de viviendas u oficinas y en estructuras de ingeniería civil (excepto obras marítimas) de repercusión baja o media se establece una vida útil nominal de 50 años, en edificios de carácter monumental o de importancia especial es de 100 años. Para poder predecir la vida útil de una estructura se requiere gran cantidad de información.⁵

Para disminuir las patologías derivadas de la agresividad del ambiente en el que se ubican las estructuras se han definido diferentes tipos de ambiente y clases de exposición. Además, el autor de proyecto debe diseñar una estrategia de durabilidad que incluye la selección de formas estructurales adecuadas, la consecución de una calidad adecuada del hormigón (selección de materias primas, dosificación, control de calidad), la adopción de recubrimientos adecuados, el control de los valores máximos de apertura de fisura, la disposición de protecciones superficiales en el caso de ambientes muy agresivos y la adopción de medidas de protección de armaduras frente a la corrosión. Es necesario

³ EHE-08. Instrucción de Hormigón Estructural. Capítulo 1: Principios generales. Artículo 5. Requisitos (Comentarios). Ministerio de fomento. 2008.

⁴ CTE. Código Técnico de la Edificación. DB-SE: Seguridad Estructural. Capítulo 1 Generalidades. Ministerio de Vivienda. 2009.

⁵ European Union. Brite EuRam III, Duracrete Models for environmental actions on concrete structures Report BE95- 1347YR3, 1999, Page 273.

además ejecutar los elementos prestando especial atención a aspectos como la correcta disposición de separadores, de distanciadores, de armados, la realización adecuada del vertido, compactado y curado.⁶

En las estructuras de hormigón armado las zonas más críticas son las superficies externas próximas a las armaduras por donde tienen acceso los agentes agresivos que serán diferentes en función del emplazamiento de la obra⁷. La durabilidad de un hormigón depende de su estructura porosa y, por lo tanto, de su permeabilidad, ya que ambos parámetros están directamente relacionados.^{8,9}

Una vez ejecutada la obra, para poder evaluar si la estrategia de durabilidad elegida ha sido la adecuada y por tanto poder afirmar si el edificio está en condiciones de cumplir su vida útil nominal es necesario detectar aquellos factores que puedan provocar un deterioro prematuro ya que se podrían adoptar medidas correctoras. Es aquí donde se hace necesario obtener información cuantitativa de aspectos que pueden afectar a la estructura en términos de durabilidad.^{10,11}

⁶ EHE-08. Instrucción de Hormigón Estructural. Capítulo 2: Criterios de seguridad y bases de cálculo, Artículo 8 Bases de cálculo adicionales orientadas a la durabilidad. Capítulo 6: Materiales, Artículos 26-36. Capítulo 7: Durabilidad, Artículo 37.2 Estrategia para la durabilidad. Título 7: Ejecución. Ministerio de fomento. 2008.

⁷ EHE-08. Instrucción de Hormigón Estructural. Capítulo 7: Durabilidad, Artículo 37.2.4. Recubrimientos. Ministerio de fomento. 2008.

⁸ Lafhaj Z, Goueygou M, Djerbi A, Kaczmarek M, Correlation between porosity, permeability and ultrasonic parameters of mortar with variable water / cement ratio and water content. Cement and Concrete Research 36, 2006, Pages 625-633.

⁹ Song HW, Kwon SJ. Permeability characteristics of carbonated concrete considering capillary pore structure, Cement and Concrete Research, Volume. 37, Issue. 6, 2007, Pages 909-915.

¹⁰ Andrade C, Martinez I, Castellote M, Zuloaga P. Some principles of service life calculation of reinforcements and in situ corrosion monitoring by sensors in the radioactive waste containers of El Cabril disposal (Spain). Journal of Nuclear Materials, Volume 358, 2006, Pages 82-95.

¹¹ I.V.E. Instituto Valenciano de la Edificación. Guía para la inspección y evaluación preliminar de estructuras de hormigón en edificios existentes. Generalitat Valenciana. 2008.

1.2. LA CORROSIÓN DE LAS ARMADURAS EN EL HORMIGÓN ARMADO

La corrosión de los metales y de las aleaciones se define como el ataque destructivo que sufre un metal a causa de reacciones químicas o electroquímicas. La corrosión es una manifestación de la tendencia al equilibrio termodinámico de un metal, es decir, una manifestación de la tendencia de los materiales metálicos a volver al estado combinado que se encuentran en la naturaleza. La corrosión es un fenómeno de superficie ya que es en la superficie del metal donde se inicia, además es de naturaleza electroquímica porque se produce en presencia de humedad cuando las temperaturas no son muy elevadas lo que implica la formación y desplazamiento de partículas con carga.

En las superficies metálicas se producen dos reacciones de electrodo en lugares diferentes, ánodos y cátodos locales, que constituyen el proceso global de corrosión:

El **proceso anódico o de oxidación**, es un proceso donde se produce una transferencia concertada de electrones desde átomos de la superficie que pasan a su forma catiónica (Fe^{+2}) hacia el elemento oxidante (O_2 , H^+). En el acero, el hierro pasa del estado metálico al estado iónico tal y como se muestra en la reacción 1.1¹²:



El continuo intercambio de partículas entre metal y solución se realiza a igual velocidad en ambos sentidos de la reacción. Al estar las partículas cargadas, se

¹² J.A González Fernández, Control de la corrosión. Estudio y medida por técnicas electroquímicas. Madrid: CSIC. 1989.

crea una diferencia de potencial en la interfase acero-solución hasta llegar a un valor característico, alcanzándose un equilibrio.

Los **procesos catódicos** más habituales son la reducción de protones en medios ácidos (1.2) y la combinación del oxígeno disuelto con los electrones suministrados en medios neutros y alcalinos (1.3). Ver Fig. 1.1

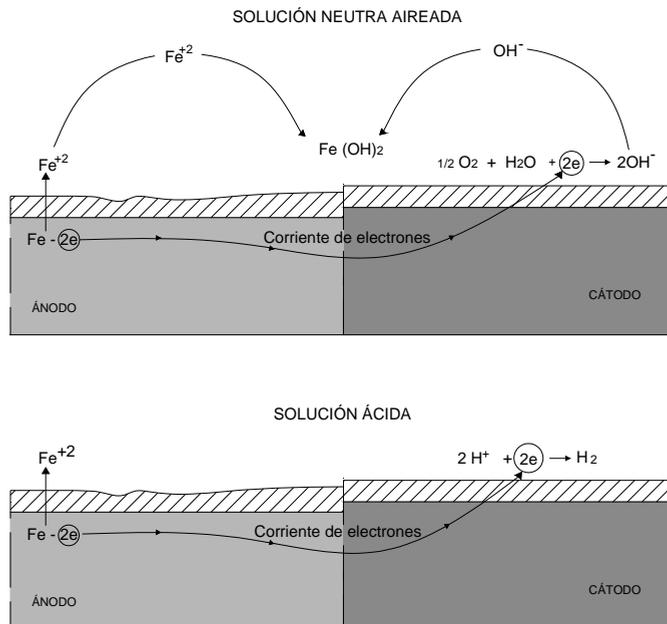


Fig. 1.1 Representación esquemática del funcionamiento de las pilas de corrosión.

El proceso catódico rompe el equilibrio citado anteriormente, provocando la corrosión y condicionando la velocidad a la que se produce. Los ánodos y cátodos locales presentan potenciales característicos diferentes por lo que se constituyen

pilas de corrosión (el ánodo es más negativo y el cátodo más positivo) por lo que se crea un cortocircuito a través del propio metal. Exteriormente el circuito se completa por la conducción iónica a través del electrolito (en nuestro caso el hormigón).

Hay que señalar que el control resistivo del circuito se produce en la zona del electrolito controlando cinéticamente el proceso. La humedad influye enormemente sobre la resistividad del hormigón (ρ), siendo el principal factor acelerante junto con la disponibilidad de oxígeno. Sin la presencia simultánea de oxígeno y humedad no se puede desarrollar la corrosión.¹³

La reacción de corrosión depende del potencial y del pH del medio. Los iones H^+ y OH^- condicionan las reacciones de corrosión. En función del pH y de los potenciales de equilibrio los iones Fe^{+2} pueden formar diferentes óxidos e hidróxidos.

Los compuestos influyen sobre la velocidad de corrosión, a través de sus características más o menos protectoras. Además, por encima de cierto umbral de potencial, característico para cada metal, los aceros se disuelven y los hidróxidos previamente precipitados también, para dar iones. Todo esto se resume de forma gráfica en los diagramas de Pourbaix. (Ver Fig. 1.2).

En los diagramas de equilibrio de Pourbaix¹⁴, también llamados diagramas de estabilidad termodinámica, se representa de una forma sencilla los equilibrios estables en las fases de un sistema electroquímico, así, en el eje de abscisas se representan los valores de pH y en las ordenadas del diagrama se representa el

¹³ Carmen Andrade, Corrosión localizada del acero en contacto con el hormigón, Revista Iberoamericana de corrosión y protección, Volume. 15, Issue. 4, 1984, Pages 27-34.

¹⁴ Pourbaix, Marcel; Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions. National Association of Corrosion Engineers. 1974.

Potencial - E_0 (V), por tanto, se establece a través de estos diagramas las condiciones de pH y potencial para los diferentes estados del mismo permitiéndonos conocer la dirección espontánea de las reacciones, estimar los estados de equilibrio conociendo la naturaleza de los productos y predecir los cambios ambientales que pueden mitigar el proceso de corrosión.

En la Fig. 1.2 se representa el diagrama en el que aparecen los compuestos que se pueden formar. Se distinguen claramente 3 regiones:

- Estado pasivo: se forma una capa estable de naturaleza electroquímica que protege al metal siempre que un descenso del pH o una variación del potencial no perturben dicha estabilidad y se produzca un desplazamiento a la zona de corrosión.
- Corrosión: El metal pasa a un estado activo, se produce la corrosión por oxidación del mismo (proceso anódico).
- Inmune: el metal no se corroe porque permanece estable ya que no se dan las condiciones termodinámicas necesarias.

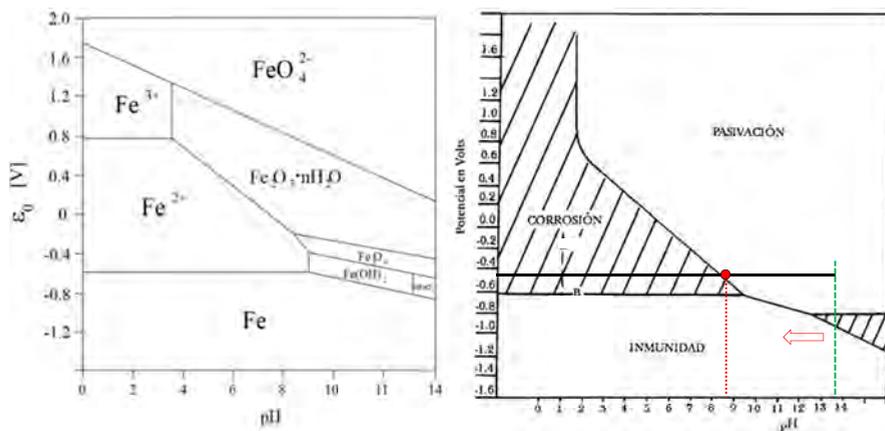


Fig. 1.2 Diagramas de Pourbaix del Fe a 25°C

1.3. FACTORES DESENCADENANTES DE LA CORROSIÓN

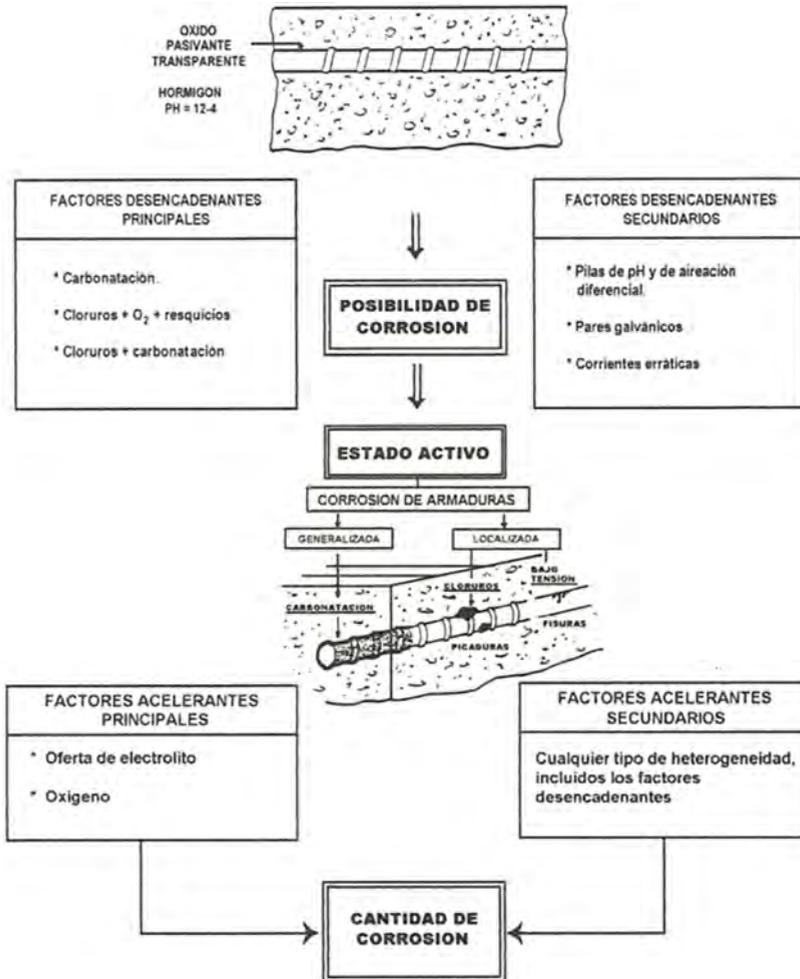


Fig. 1.3 Factores desencadenantes y acelerantes de los procesos de corrosión en estructuras de hormigón armado. J.A. González.

La durabilidad es el resultado de la doble acción protectora que el hormigón ejerce sobre el acero. El recubrimiento de las armaduras supone una barrera física

y química. La elevada alcalinidad del hormigón (pH entre 12.5 y 13.7)¹⁵ y la existencia de un potencial electroquímico apropiado favorecen el desarrollo de una película de óxido pasivante de naturaleza electroquímica que lo puede mantener inalterado si las condiciones son óptimas.¹⁶

Determinadas sustancias de carácter agresivo pueden incorporarse al hormigón y provocar la corrosión de las armaduras. En ocasiones, la estructura se encuentra en ambientes agresivos y se produce la difusión de sustancias nocivas a través de su red de poros. En otros casos, el agente agresivo puede incorporarse por una inadecuada selección de materias primas.

Las dos causas principales que pueden llevar a la destrucción de la capa pasivante del acero son la contaminación por cloruros y la disminución de la alcalinidad, también conocida como carbonatación del hormigón. Otros factores menos frecuentes pero que también provocan la corrosión de las armaduras son las pilas de aireación diferencial, los macropares galvánicos o las corrientes erráticas. Estos factores pueden tener lugar de forma aislada o simultánea lo que aumenta la severidad del proceso. (Ver Fig. 1.3).

La disminución de la alcalinidad puede deberse al deslavado por la circulación de aguas puras o ligeramente ácidas pero se produce principalmente por la reacción de compuestos de carácter básico de la solución de poros, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaOH y KOH , con componentes ácidos atmosféricos, dióxido de azufre, SO_2 , y dióxido de carbono, CO_2 , fundamentalmente, formando carbonatos, sulfatos y agua. Dado

¹⁵ A.L.A. Fraay, J.M. Bijen, Y.M. de Haan, The reaction fly ash in concrete. A critical examination, Cement and concrete research, Volume 19, 1989, Pages 235-246.

¹⁶ J.A. González, J.M. Miranda, Consideraciones sobre los posibles mecanismos de corrosión de las estructuras de hormigón armado y sobre los factores que controlan su cinética". Revista de Metalurgia, Volume 40, 2004, Pages 89-100.

que el CO_2 es muy abundante en la atmósfera, a él se debe fundamentalmente el proceso de pérdida de alcalinidad conocido como “carbonatación” (1.4).



La capa pasiva de naturaleza electroquímica que se forma en el acero tiene un espesor muy pequeño, se trata de una región interfacial sólida de $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ cuyo espesor varía entre 10^{-3} y 10^{-1} μm , de modo que al destruirse la capa pasiva el potencial evoluciona hacia valores más negativos.¹⁷

La carbonatación reduce la alcalinidad del hormigón en grandes áreas hasta alcanzar valores de pH entre 7.5-8. Este hecho facilita la pérdida de estabilidad y la disolución de la capa protectora. El acero queda desprovisto de su protección, es decir, despasivado.



Fig. 1.4 Proceso de corrosión generalizada de armaduras por carbonatación del hormigón y pérdida del recubrimiento.

¹⁷ Sagoe-Crentsil, K. K. ; Glasser, F. P. Analysis of the steel: concrete interface, in: corrosion of reinforcement in concrete, C. L. Page, K. W. J. Treadaway, P. B. Bamforth. Ed. Elsevier Science Publishers Ltd. London, 1990. Pages 74-86.

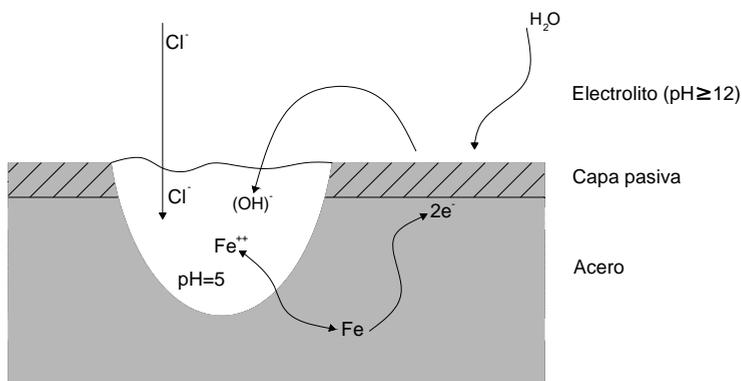
Este tipo de descomposición general del acero es conocida como “corrosión generalizada”. En la Fig. 1.4 se muestra un muro de contención donde se han quedado las armaduras expuestas. La formación de productos de corrosión de carácter expansivo genera tensiones internas que provocan tracciones y desprendimientos del recubrimiento. Entre las causas que lo motivan destacan la falta de espesor del recubrimiento y la mala calidad del hormigón.

El Anexo 1 del presente trabajo se dedica a describir con mayor detalle el fenómeno de la carbonatación, los aspectos cinéticos del proceso y la normativa de aplicación.

Por otro lado, debe prestarse atención a los iones despasivantes, concretamente a los iones cloruro. La Instrucción EHE-08, limita el contenido de cloruros al 0.2% del peso del cemento para hormigones pretensados y al 0.4% para hormigones armados u hormigones en masa con armado para reducir la fisuración. Además, cuando se refiere a la composición de los hormigones indica que los límites al contenido del ion cloruro son válidos para la mayoría de las condiciones ambientales pero que debe ser necesario rebajar dichos límites si existen regímenes higrotérmicos no estacionarios.¹⁸

Los iones Cl^- son los más representativos de la corrosión localizada ya que favorecen la ruptura local de la capa pasiva del acero y provocan la llamada “*corrosión por picaduras*” que tiene como consecuencia una importante reducción puntual de la sección de la armadura tal y como se aprecia en la Fig. 1.5

¹⁸ EHE-08. Instrucción de Hormigón Estructura. Capítulo 6: Materiales, Artículo 31.1. Composición de los hormigones. Ministerio de fomento. 2008.

Fig. 1.5 Esquema de la corrosión por picaduras¹⁹

La contaminación por cloruros tiene como causas principales el uso de materias primas para la elaboración del hormigón contaminadas por sales, la utilización de sales para deshielo, el contacto de elementos de hormigón enterrados con aguas subterráneas salinas o agua de mar y el transporte atmosférico en zonas próximas a la costa. Los iones cloruro penetran a través de la red de poros del hormigón hasta llegar a la superficie del acero donde destruyen de forma puntual la capa de óxidos pasivantes de las armaduras dando lugar a lo que se conoce como “corrosión por picaduras”. (Ver Fig. 1.6).

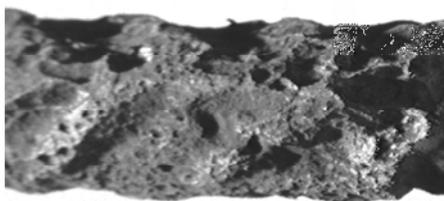


Fig. 1.6 Corrosión del acero por picaduras

¹⁹ VV.AA, Durabilidad de estructuras de hormigón: Guía de diseño CEB. Colegio de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos Madrid : GEHO-CEB : Colegio de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos D.L. 1996 2ª ed.

La celda o pila de corrosión comprende una pequeña zona anódica donde se desarrolla la oxidación y una gran zona catódica donde tienen lugar los procesos de reducción. En las zonas anódicas se producen procesos de oxidación que dan lugar a reducciones importantes de la sección de las armaduras (picaduras) ya que su superficie es muy pequeña si se compara con la superficie catódica. Las picaduras se desarrollarán en primer lugar en aquellas zonas donde las condiciones sean más favorables, es decir, donde haya presencia de H_2O , de O_2 , allí donde el pH sea más bajo o en zonas donde existan defectos en el acero²⁰. La profundidad de las picaduras puede alcanzar hasta 10 veces la penetración media de la corrosión generalizada de la armadura.²¹

Cuando se supera un umbral crítico de concentración comienza la corrosión por picaduras. No hay un acuerdo en la forma de definir el parámetro que determine el umbral crítico, para algunos autores se produce cuando aparecen manchas de productos de corrosión en el acero, otros lo identifican con un cambio en el potencial de corrosión (E_{corr}) y hay también quienes lo asocian a niveles de densidades de corriente de corrosión (i_{corr}) superiores a $0,1 \mu A/cm^2$. Un criterio que goza de buena aceptación es establecer una relación entre el contenido de cloruros y el contenido de iones Hidroxilo (OH^-). Hausmann señala que el nivel crítico de la concentración en una disolución se ha alcanzado si la relación Cl^-/OH^- es superior a 0.6, Gouda indica 0.35. Para hormigones endurecidos Petterson establece valores entre 1.8 y 2.9 y otros autores como Lambert superiores a 3 (Ver Anexo 2).

²⁰ Sandberg, P. Chloride initiated reinforcement corrosion in marine concrete. Lund Institute of Technology. Division of Building Materials. 1998.

²¹ Andrade, C; Alonso, C; Gonzalez, J.A. et al . Remaining service life of corroded structures. Proceedings of IABSE symposium on durability of structures. Lisboa. 1989. Pages 359-363.

Niveles de un 1% de cloruros con respecto al peso del cemento es suficiente para iniciar la fisuración y provocar desprendimientos del recubrimiento de las armaduras.²²

No se puede adoptar un valor único como referencia ya que se ha demostrado que existen otros factores como la dosificación, el tipo de cemento (contenido de aluminato tricálcico, C_3A , y tipo de adiciones), la relación A/C, la temperatura, disponibilidad de O_2 la humedad relativa, las características del acero, etc. que influyen considerablemente en el proceso de corrosión ya que determinan el potencial electroquímico de la armadura. Por otro lado, la naturaleza de la capa pasiva puede evolucionar con el tiempo y por tanto también su potencial.²³

La Fig. 1.7 muestra una estimación del contenido crítico de cloruros dependiendo de la calidad del hormigón, de la posible carbonatación y de la humedad relativa.

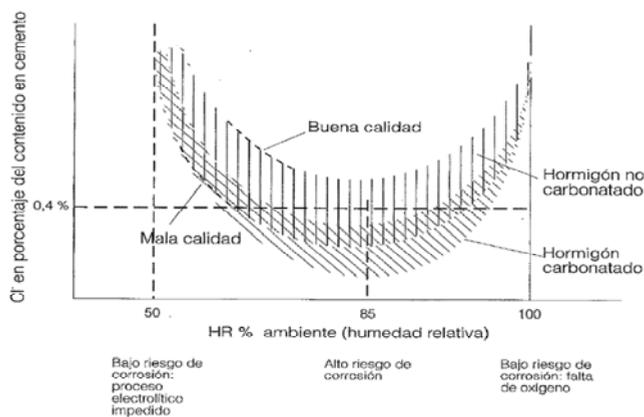


Fig. 1.7 Contenido crítico de cloruros en función de la humedad ambiente, la calidad del hormigón y su posible carbonatación. CEB.

²² Shafiq, N; Effects of fly ash on chloride migration in concrete and calculation of coverdepth requires against the corrosion of embedded steel reinforcement. Strucrural Concrete. Volume 5, 2004, Pages 6-17.

²³ Hausmann, D; Steel corrosion in concrete. Materials Protection, Volume 11. 1967. Pages 20-24.

El Anexo 2 del presente trabajo incluye información adicional del ataque por iones cloruro, en él se describe con detalle la normativa de aplicación y aquellos factores que pueden condicionar los procesos de difusión de este tipo de iones.

Hay que señalar también que el ataque de iones despasivantes puede aparecer combinado con los procesos de carbonatación produciendo daños todavía más severos si cabe, además, un descenso local del pH por debajo de 11.5 puede provocar la liberación de cloruros ligados químicamente favoreciendo cinéticamente la corrosión al aumentar la cantidad de cloruros libres en la solución de poros.²⁴

Indicar también que hay además otros tipos de corrosión menos habituales pero que deben ser tenidos en cuenta como, la corrosión por aireación diferencial, la corrosión galvánica, las corrientes erráticas, o el ataque por sulfatos (Ver anexo 3).

1.4. LAS CONSECUENCIAS DE LA CORROSIÓN Y SU PREVENCIÓN

La corrosión de las armaduras produce un deterioro lento y progresivo de los elementos de hormigón armado. Los procesos de corrosión tienen como consecuencia acciones de naturaleza mecánica. El volumen los productos de corrosión puede ser tres veces superior al volumen inicial aunque hay que tener en cuenta que al formar distintas capas y quedar espacios de aire entre ellas puede llegar a ser hasta 6.5 veces superior²⁵. Al corroerse la armadura, el hormigón que la envuelve queda sometido a fuertes tracciones lo que ocasiona

²⁴ Reddy, B; Glass, G.K.; Buenfeld, N.R; On the corrosion risk presented by the chloride bound in concrete. Cement and Concrete composites. Volume 24, 2002, Pages 1-5.

²⁵ M.B. Otieno, M. Alexander, H.D. Beushausen , Transport mechanisms in concrete. Corrosion of steel in concrete. Assessment of corrosion. Ciudad del Cabo: Concrete Materials and Structural Integrity Research Group. 2010.

fisuraciones en el sentido longitudinal de las armaduras, reduciendo drásticamente la adherencia debido a la falta de adhesión, de acuñamiento y de rozamiento. Por otro lado, se produce una reducción de la sección de las armaduras lo que supone una disminución de las prestaciones mecánicas. Finalmente, y como consecuencia de lo anterior, pueden producirse pérdidas del recubrimiento y la reducción de la capacidad mecánica de la pieza.

El coste de la corrosión es muy elevado, las evaluaciones llevadas a cabo por comités de expertos fijan el coste total, incluyendo los diferentes sectores y los costes directos e indirectos, en torno a un 3'5% del PIB de un país desarrollado. Si solamente se tiene en cuenta el sector de la construcción los costes de la corrosión en el 0,64% del PIB.²⁶

Tabla 1.1. Evolución del coste total de la corrosión en países industrializados.²⁷

País	Coste anual total de la corrosión	PIB	Año
U.S	5.5 billones de \$	2.1	1949
India	320 millones de \$	-	1960
Finlandia	54 millones de \$	-	1965
Alemania	6 billones de \$	3	1967
Reino Unido	1.36 billones de £	3.5	1970
Japón	9.2 billones de \$	1.8	1974
U.S	70 billones de \$	4.2	1975
Australia	2 billones de \$	1.5	1982
Kuwait	1 billon de \$	5.2	1987
U.S	276 billones de \$	3.1	2002

²⁶ Report of the Comitee on Corrosion and Protection (presidido por T.P. Hoar) Department of Trade and Industry. 1971.

²⁷ Thompson N, Yunovich M, Dunmire, D.J, Corrosion Costs and Maintenance Strategies—A Civil/Industrial and Government Partnership, CorrDefense, Volume 1, 2005.

Estudios más recientes cifran el coste total de la corrosión en España en torno a 1200 millones de euros anuales²⁸ y en USA de 276 billones de dólares (3,1% PIB) de los que los costes de las infraestructuras suponen un 22,6 millones.²⁹

Por otro lado, es importante señalar que la sustitución de las armaduras de acero dañadas por la corrosión durante la vida en servicio de la estructura puede llegar a suponer un incremento en el coste sobre el precio inicial de la estructura cercano al 20%.³⁰

Para evitar la corrosión de las armaduras se proponen métodos que actúan sobre el hormigón, mejorando la calidad del recubrimiento, recubriendo el hormigón con productos protectores o adicionando inhibidores de corrosión. También es posible actuar sobre las armaduras, en este caso se utilizan métodos electroquímicos (tratamiento previo de las armaduras con inhibidores, la protección catódica, extracción electroquímica de cloruros o realcalinización electroquímica). Por otro lado, es posible utilizar recubrimientos con resinas epoxi, realizar galvanizados, utilizar armaduras de acero inoxidable o de tipo polimérico reforzadas con fibras de carbono.³¹

²⁸ Martínez R, Inhibidores de corrosión para hormigón armado, Hormigón, Volumen 38, 1998, Page 48.

²⁹ Gerhardus H. Koch, Michiel P.H Brongers and Neil G. Thompson et al. Corrosion costs and preventive Strategies in the United States. Report by CC Technologies Laboratories, Inc. to Federal Highway Administration (FHWA), Office of Infrastructure Research and Development, Report FHWA-RD-01-156, September 2001.

³⁰ F.N Smith, M Tullmin, Using stainless steel as long-lasting rebar material, Materials Performance, Volume. 38, Issue 5, 1999, Pages 72-76.

³¹ C, Andrade, S. Feliu, Manual inspección de obras dañadas por corrosión de armaduras. Madrid: CSIC. 1989

**CAPÍTULO 2: LOS SENSORES
ELECTROQUÍMICOS Y LAS TÉCNICAS
ELECTROQUÍMICAS DE MEDIDA**

2.1 LOS SENSORES COMO RECEPTORES DE INFORMACIÓN

Un sensor es un dispositivo capaz de transformar una información de un parámetro físico o químico en una señal analítica útil que permita, una vez procesada, valorar el estado de la estructura.

Los dos elementos básicos de reconocimiento del sensor son el receptor y el transductor. El receptor interacciona con el entorno generándose una señal primaria que el transductor convierte en una señal secundaria de dominio fácilmente tratable. A partir del análisis de estas magnitudes es posible valorar y cuantificar parámetros de interés en la zona donde se encuentra ubicado el sensor.



Fig. 2.1 Multisensor VTI ECI-1. Office of testing and technology services corrosion technology branch. California

La medida mediante sensores de los parámetros que pueden desencadenar la corrosión, sumado a los trabajos posteriores de gestión de datos y análisis de laboratorio hace posible la vigilancia y el control de las estructuras.

Hasta que empezaron a utilizarse las técnicas electroquímicas en los años 70, las técnicas empleadas para evaluar los procesos de corrosión consistían en:

- la observación directa de los elementos para determinar si existían productos de corrosión o daños en los recubrimientos provocados por los procesos expansivos.
- la eliminación del hormigón que recubre la armadura para evaluar el tipo y los productos de corrosión existentes adheridos al hormigón.
- determinar la pérdida de sección transversal a partir de la pérdida de peso (métodos gravimétricos) extrayendo muestras de acero. Para realizar los estudios se necesitan un gran número de probetas o testigos y se requiere de gran precisión en la manipulación de las probetas durante las pesadas y eliminación de los óxidos.

Aunque todos estos métodos se han utilizado de forma habitual, presentan limitaciones al ser métodos destructivos (es necesario romper las probetas o el hormigón que envuelve la armadura en las estructuras ya ejecutadas).

Pese a las limitaciones indicadas, hoy día se siguen utilizando en muchos estudios para contrastar y validar los resultados con los obtenidos mediante técnicas electroquímicas.

Las técnicas electroquímicas son las más utilizadas actualmente para el estudio y evaluación de los procesos de corrosión:

La potenciometría, por ejemplo, se utiliza para estimar la probabilidad de corrosión de las armaduras, para determinar el pH del hormigón o para identificar la presencia de determinadas especies como cloruros. Técnicas como la

voltametría o la espectroscopia de impedancia permiten estimar las velocidades de corrosión instantáneas de forma fiable y rápida pudiendo realizar un seguimiento del proceso a tiempo real.¹

Los sensores se han integrado en las estructuras de hormigón con el fin de obtener información inmediata a lo largo del tiempo tanto de propiedades de la matriz del hormigón, de la calidad del recubrimiento y del estado activo/pasivo de las armaduras.^{2,3,4}

- Del recubrimiento es interesante obtener información de parámetros como porosidad, contenido de humedad⁵, disponibilidad de oxígeno⁶, pH⁷ o temperatura⁸.
- De las armaduras es necesario obtener información del potencial de corrosión (E_{corr}), de la resistencia a la polarización (R_p) y de la densidad de corriente de

¹ C. Andrade, C. Alonso, Corrosion rate monitoring in the laboratory and on-site, *Construction and Building Materials*, Volume 10, Issue 5, July 1996, Pages 315-328.

² W. John McCarter, Øystein Vennesland, Sensor systems for use in reinforced concrete structures, *Construction and Building Materials*, Volume 18, Issue 6, July 2004, Pages 351-358.

³ Song, Ha-Won; Saraswathy, Velu; Corrosion monitoring of reinforced concrete structures - A review Source: *International Journal of Electrochemical Science* Volume 2, Issue: 1, Pages 1-28.

⁴ I. Martínez, C. Andrade. Examples of reinforcement corrosion monitoring by embedded sensors in concrete structures, *Cement and Concrete Composites*, Volume 31, Issue 8, September 2009, Pages 545-554.

⁵ W.J. McCarter, T.M. Chrisp, A. Butler, P.A.M. Basheer, Near-surface sensors for condition monitoring of cover-zone concrete, *Construction and Building Materials*, Volume 15, Issues 2-3, March-April 2001, Pages 115-124.

⁶ M.J. Correia, E.V. Pereira, M.M. Salta, I.T.E. Fonseca, Sensor for oxygen evaluation in concrete, *Cement and Concrete Composites*, Volume 28, Issue 3, March 2006, Pages 226-232.

⁷ Shi-Gang Dong, Chang-Jian Lin, Rong-Gang Hu, Lan-Qiang Li, Rong-Gui Du, Effective monitoring of corrosion in reinforcing steel in concrete constructions by a multifunctional sensor, *Electrochimica Acta*, Volume 56, Issue 4, 15 January 2011, Pages 1881-1888.

⁸ Norberto Barroca, Luís M. Borges, Fernando J. Velez, Filipe Monteiro, Marcin Górski, João Castro-Gomes, Wireless sensor networks for temperature and humidity monitoring within concrete structures, *Construction and Building Materials*, Volume 40, March 2013, Pages 1156-1166.

corrosión (i_{corr})⁹ que permiten determinar el estado activo/pasivo de las mismas y estimar su durabilidad.^{10,11}

2.2 LOS SENSORES ELECTROQUÍMICOS

De acuerdo con la IUPAC (Internacional Union of Pure and Applied Chemistry) existen tres tipos de receptores o elementos de reconocimiento: los de tipo físico, químico y bioquímico.

En el ámbito que nos ocupa, los sensores que más se han utilizado son los sensores de tipo físico y químico. Un sensor de tipo físico es capaz de detectar la modificación de una propiedad física y generar una señal proporcional a dicha modificación. Un sensor de tipo químico es capaz de generar una señal analítica cuando interacciona químicamente con el medio.¹²

Para generar información de tipo analítico a través de los sensores es necesario seguir una metodología que se conoce como “proceso analítico” que consiste en una serie de etapas como la preparación de muestras, el tratamiento de las mismas, la obtención de datos y el procesamiento e interpretación de resultados.

⁹ Gustavo S. Duffó, Silvia B. Farina, Development of an embeddable sensor to monitor the corrosion process of new and existing reinforced concrete structures, *Construction and Building Materials*, Volume 23, Issue 8, August 2009, Pages 2746-2751.

¹⁰ John P Broomfield, Kevin Davies, Karel Hladky, The use of permanent corrosion monitoring in new and existing reinforced concrete structures, *Cement and Concrete Composites*, Volume 24, Issue 1, February 2002, Pages 27-34.

¹¹ Ji-Hong Yoo, Zin-Taek Park, Jung-Gu Kim, Lan Chung, Development of a galvanic sensor system for detecting the corrosion damage of the steel embedded in concrete structures: Part 1. Laboratory tests to correlate galvanic current with actual damage, *Cement and Concrete Research*, Volume 33, Issue 12, December 2003, Pages 2057-2062.

¹² M.R. Gómez Moliné, S. Alegret. Los sensores químicos: una aportación a la instrumentación analítica. *Educación química*, Volume 8, 1997, Pages 191-196.

Es necesario buscar la simplificación del proceso analítico ya que optimizaremos los tiempos de análisis y por tanto los costes.

Los sensores electroquímicos son dispositivos simples que simplifican la etapa de adquisición de datos, poseen una elevada sensibilidad, son fácilmente miniaturizables y están asociados a dispositivos de medida sencillos, tales como potencióstatos o equipos de potenciometría¹³. Actúan como elementos incorporados en el seno del medio a estudiar donde se produce la transferencia de cargas entre la sustancia objeto de estudio y el propio sensor.

Se trata de sensores basados en transductores electroquímicos que transforman los efectos que produce la interacción electroquímica entre el analito y el electrodo en una señal útil en forma de señal eléctrica de corriente o tensión. Los efectos de la interacción pueden ser fruto de la interacción espontánea o estimulada eléctricamente mediante equipos.¹⁴

Existen 3 grandes grupos:

- **Sensores potenciométricos**, son aquellos cuyo principio operacional se basa en la obtención de información a partir de la medida del cambio del potencial eléctrico. Para la medida del potencial no debe circular corriente por el sistema (condiciones de corriente 0) y la medida se hace contra un electrodo de referencia.¹⁵

¹³ Alegret, S.; Del Valle, M.; Merkoci, A. Sensores Electroquímicos. Ed. Universitat Autònoma de Barcelona. 2004.

¹⁴ CSIC/CDTI. Introducción a los Sensores. Ed. El Museo Universal. Madrid, 1987.

¹⁵ En el Anexo 4 se clasifican los diferentes tipos de sensores potenciométricos.

Los sensores amperométricos que permiten obtener información a partir de la intensidad de corriente que atraviesa el sistema cuando se aplica un potencial eléctrico adecuado. Se aplica una polarización electroquímica.

Los **sensores conductimétricos** imponen una tensión o corriente alterna fija entre dos electrodos permitiendo determinar conductancias y resistencias del medio objeto de análisis. Deben utilizarse electrodos no polarizables (platino, acero inoxidable, grafito u otros metales nobles...).

En los capítulos 3 y 4 del presente trabajo se implementan en hormigón sensores potenciométricos para la determinación del pH y para la detección de cloruros.

En el capítulo 5 se describe una nueva metodología para la determinación de la resistividad en hormigones utilizando sensores conductimétricos.

También se estudian los sensores amperométricos en el capítulo 6 donde el electrodo-sensor de trabajo que actúa como un sensor amperométricos permitiendo estimar velocidades de corrosión en armaduras y en combinación con técnicas de análisis multivariante, determinar la especie que genera el ataque.

2.3 CLASIFICACIÓN DE LOS MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS DE MEDIDA

En la Fig. 2.1 se realiza una clasificación de las técnicas electroquímicas de medida tomando como base clasificaciones realizadas por diferentes autores.^{16,17,18,19}

¹⁶ P. T. Kissinger, W. R. Heineman. Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry. Marcel Dekker, Inc. 1996.

¹⁷ D. Harvey. Modern Analytical Chemistry. The McGraw-Hill Companies, Inc. 2000.

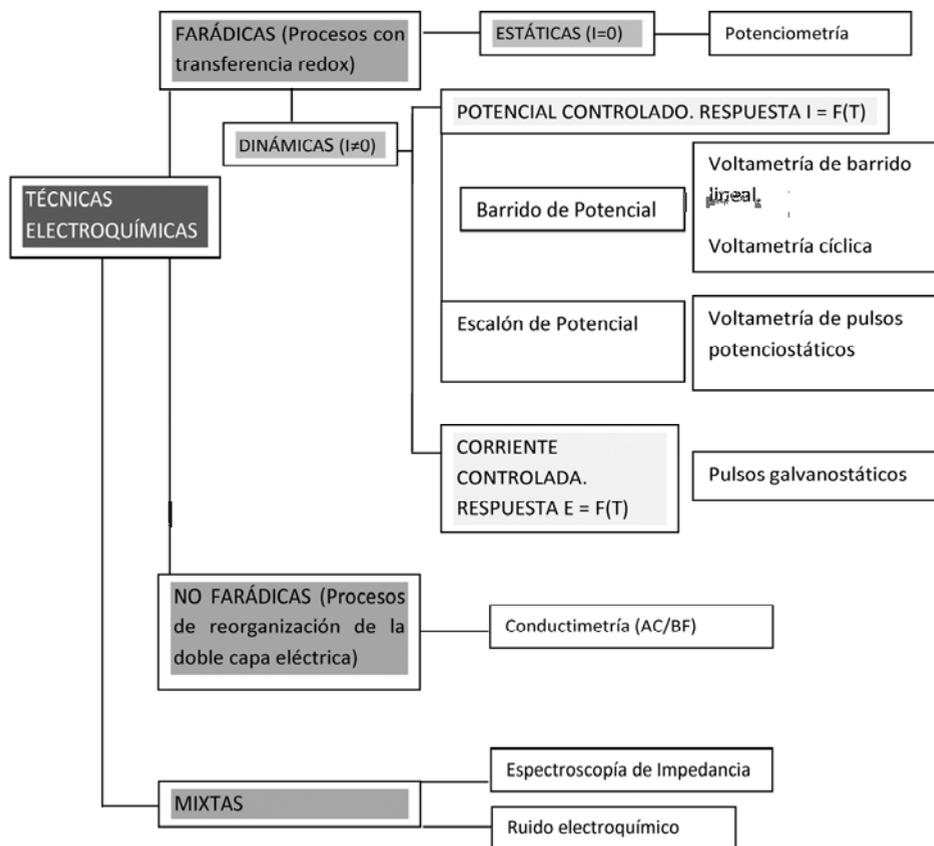


Fig. 2.1 Clasificación de las técnicas electroquímicas.

Las técnicas electroquímicas de tipo farádico tienen como objetivo estudiar los procesos que ocurren en la interfaz entre el medio y el electrodo. Son aquellas en las que ocurre un proceso de oxidación-reducción. Las técnicas no farádicas se centran en el medio objeto de estudio. La técnica más importante no farádica es

¹⁸ C. G. Zoski. Handbook of Electrochemistry. Elsevier 2007.

¹⁹ M. Alcañiz Tesis Doctoral: Diseño de un sistema de lengua electrónica basado en técnicas electroquímicas voltamétricas y su aplicación en el ámbito agroalimentario. Universidad Politécnica de Valencia. 2011.

la conductimetría que permite medir la conductividad aplicando a través de unos electrodos una señal alterna de onda cuadrada o senoidal a frecuencia fija. La medida de la intensidad efectiva permite obtener el valor de la resistencia a partir de la cual se puede calcular el valor de la resistividad o de la conductividad.

En cuanto a las técnicas farádicas (métodos electroquímicos interfaciales) existen dos tipos de técnicas:

- Las técnicas estáticas, en las que no existe circulación de corriente ($i=0$), es decir, se trabaja con el sistema en equilibrio (potenciometría).

- Las técnicas dinámicas que son aquellas en las que sí que hay circulación de corriente ($i \neq 0$). Si el parámetro controlado es la tensión (voltametría lineal, voltametría cíclica, voltametría de pulsos...) se obtiene la respuesta en corriente frente al tiempo (cronoamperometrías o coulombimetría controlada por tensión). Cuando el parámetro controlado es la corriente, se obtiene la respuesta de la tensión frente al tiempo (cronopotenciometría y la coulombimetría controlada por corriente).

En disoluciones, dentro de las técnicas farádicas y más concretamente, dentro de las técnicas dinámicas de potencial controlado podemos hablar de técnicas estacionarias si la disolución permanece en reposo o de técnicas hidrodinámicas si se provoca el movimiento de la disolución con el fin de facilitar la reacción al desplazar los iones fisisorbidos y evitar la formación de burbujas y residuos en la interfaz electrodo-disolución.

El objetivo final de este tipo de técnicas es facilitar el acceso a la superficie del electrodo de las especies que van a reaccionar. Para conseguir la agitación de la disolución se puede: utilizar un electrodo rotatorio, (RDE - Rotating Disk Electrode), mover la disolución con un agitador y un imán o hacer circular un flujo de disolución por la superficie del electrodo. (Ver Fig. 2.2)

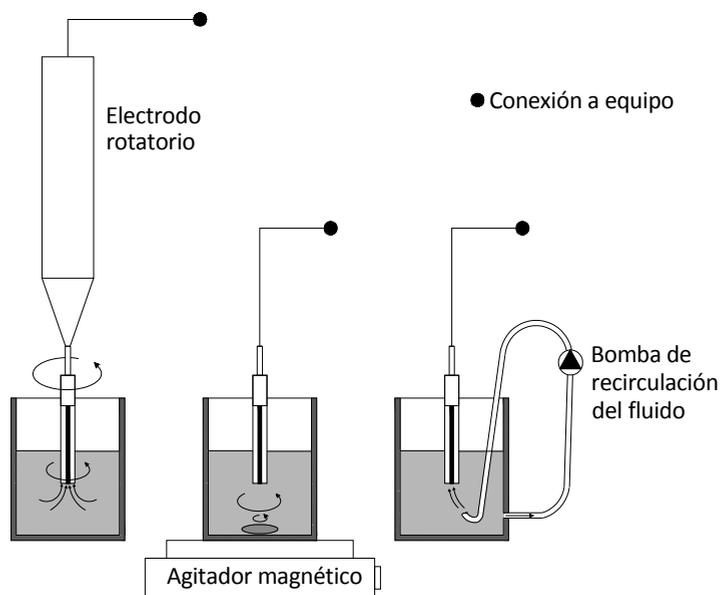


Fig. 2.2 Técnicas Hidrodinámicas. De izquierda a derecha RDE, agitador e imán y flujo de disolución sobre electrodo.

Finalmente, indicar que una de las técnicas electroquímicas más potentes es la espectroscopia de impedancia^{20,21} ya que proporciona mucha información del sistema como veremos más adelante.

A continuación se describen con detalle las principales técnicas electroquímicas empleadas en el estudio de los procesos relacionados con la corrosión de las armaduras y su implementación mediante sensores.

²⁰ J. R. Macdonald, E. Barsoukov. Impedance Spectroscopy. Theory, Experiment and Applications. 2nd Edition, John Wiley & Sons, Inc. 2005.

²¹ Electrochemical Impedance Measurements: Instrumentation and Techniques. Technical Note AC-3. Princeton Applied Research.

2.4 LAS TÉCNICAS POTENCIOMÉTRICAS

La potenciometría se basa en la medida del potencial que se establece entre dos electrodos cuando se introducen en un medio (electrolito) sin haber circulación de corriente.

La respuesta de los sensores potenciométricos puede ser descrita en ensayos realizados sobre disoluciones mediante la ecuación de **Nikolski-Eisenman**:

$$\Delta E = K + s \cdot \log \left[a_i + \sum K_{i,j}^{pot} (a_j)^{\frac{z_i}{z_j}} \right] \quad (2.1)$$

$$s = \left(2.303 \cdot \frac{R \cdot T}{z_i \cdot F} \right) = 59.16 mV / z_i (25^\circ C) \quad (2.2)$$

Siendo: **K**, el potencial, que depende de factores como el tipo de electrodo de referencia, el potencial de unión líquida y el potencial estándar del electrodo indicador, **s**, es la pendiente de la respuesta del electrodo (define su sensibilidad); **Z_i** y **Z_j**, la carga del ion primario **i** y de los iones interferentes **j**; **a_i** y **a_j**, las actividades del ion primario y de los iones interferentes respectivamente y **K_{i,jpot}**, el coeficiente de selectividad potenciométrica; **R**, la constante de los gases ideales (8,314 J·K⁻¹·mol⁻¹); **T**, la temperatura absoluta (K). **F**, la constante de Faraday (96487 C·mol⁻¹).

Pese a haberse utilizado habitualmente este modelo de Nikolski-Eisenman para sensores potenciométricos de tipo ISE (ion selectivo) y metálicos, un trabajo reciente ha demostrado que la respuesta de los electrodos metálicos en presencia de interferentes se ajusta a las expresiones definidas en la Tabla 2.1:²²

²² Labrador R.H. Tesis doctoral: Diseño y caracterización de sensores químicos en estado sólido. Aplicación de modelos teóricos para el estudio de interferencias. Escuela Técnica Superior de Ingeniería del Diseño. Universitat Politècnica de València. 2009.

Tabla 2.1. Expresiones matemáticas para el potencial de electrodo y los coeficientes de selectividad de algunas combinaciones de sistemas ion primario/interferente.

<i>Ion Prim.</i>	<i>Interf.</i>	<i>E(mV)</i>	K_I^{pot}	<i>E₀(mV)</i>
OH ⁻	X ⁻	$E_1^0 - \frac{59.16}{2} \cdot \log \left[(OH^-)^2 + \frac{K_{ps}}{C_0} + K_I^{pot} (X^-)^2 \right]$	K_I^{pot}	E_1^0
H ⁺	X ⁻	$E_2^0 - \frac{59.16}{2} \cdot \log \left[\frac{1}{(H^+)^2} + \frac{K_{ps}}{C_0 \cdot K_w^2} + K_I^{pot} (X^-)^2 \right]$	$\frac{K_I^{pot}}{K_w^2}$	$E_1^0 - 59.16 pK_w$
X ⁻	OH ⁻	$E_3^0 - \frac{59.16}{2} \cdot \log \left[(X^-)^2 + \frac{K_{ps}}{C_0 \cdot K_I^{pot}} + K_I^{pot''} (OH^-)^2 \right]$	$\frac{1}{K_I^{pot}}$	$E_1^0 - \frac{59.16}{n} \log K_I^{pot}$
X ⁻	H ⁺	$E_4^0 - \frac{59.16}{2} \cdot \log \left[(X^-)^2 + \frac{K_{ps}}{C_0 \cdot K_I^{pot}} + \frac{K_I^{pot'''}}{(H^+)^2} \right]$	$\frac{K_w^2}{K_I^{pot}}$	$E_1^0 - \frac{59.16}{n} \log K_I^{pot}$
M ²⁺	H ⁺	$E_0^0 - \frac{59.16}{2} \cdot \log \left[\frac{1}{C_0} + K_I^{pot} \cdot \frac{1}{(H^+)^2} \right]$	$\frac{(1 + K_0)K_w}{K_0 K_{ps}}$	$E_{M^{+n}/M}^0$
M ²⁺	X ⁻	$E_0^0 - \frac{59.16}{2} \cdot \log \left[\frac{1}{C_0} + \sum K_I^{pot} (X^-)_i^2 \right]$	$\frac{1}{K_{ps}^{MX_2}}$	$E_{M^{+n}/M}^0$

Nota: $K_I^{pot} = \frac{K_{ps}^{M(OH^-)_n}}{K_{ps}^{MX_n}}$, $E_1^0 = E_{M(OH)_n/M}^0$ y $E_0^0 = E_{M^{+n}/M}^0$

En ausencia de iones interferente, la ecuación anterior se simplifica transformándose en la ecuación de **Nernst**²³ (2.3):

$$E = K + s \cdot \log a_i \quad (2.3)$$

Como vimos en la expresión (2.1), **K**, era el potencial que dependía de factores (tipo de electrodo de referencia, potencial de unión líquida y del potencial estándar del electrodo indicador), **s** era la pendiente de la respuesta del electrodo (define su sensibilidad) y **a_i** la actividad del ion.

La ecuación de **Nernst**, también se puede expresar de la siguiente manera:

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{a_o}{a_r} \right) \quad (2.4)$$

Siendo, **E**, el potencial medido (V); **E⁰**, el potencial normal de electrodo (V); **R**, la constante de los gases ideales (8,314 J·K⁻¹·mol⁻¹); **T**, la temperatura (°K). **F**, la constante de Faraday (96487 C/mol); **a_o**, la actividad de la especie oxidada y **a_r**, la actividad de la especie reducida.

El potencial medido depende del material de los electrodos, de la naturaleza y de la concentración de especies en el medio objeto de estudio y de la temperatura.

Los principales inconvenientes de las medidas potenciométricas son la dependencia con la temperatura, la influencia de cambios en la disolución y la adsorción de componentes de la disolución que afectan los procesos de transferencia de carga. Estos efectos negativos normalmente se minimizan mediante rigurosos controles de la temperatura mientras se efectúa la medición y mediante el uso de disolventes para lavar los electrodos que limiten la adsorción de especies.

²³ John O'M. Bockris Amulya, Electroquímica moderna, Reverte D.L. 2006

Como se deduce de la ecuación de Nernst, para una determinada temperatura existe una relación directa entre potencial y la actividad de una especie siendo, por tanto, posible su determinación. Además es importante tener en cuenta que no existe dependencia directa entre el potencial y la superficie de contacto existente entre el electrodo y el medio.

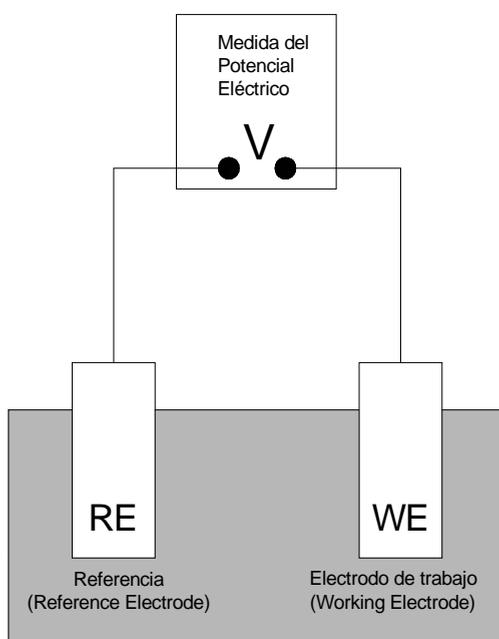


Fig. 2.3 Esquema de bloques para medidas de Potenciometría.

La potenciometría es una técnica donde se utiliza una configuración a dos electrodos. Para la medida utilizamos una **referencia** (RE), que es un electrodo no polarizable. El electrodo de referencia debe mantener su potencial invariable para que las medidas obtenidas sean fiables. (Ver Fig. 2.3).

El electrodo de **trabajo** (WE, indicador o sensor), es el electrodo del que queremos obtener la información. El potencial del electrodo de trabajo depende de la concentración de especies a la que es sensible y a sus interferentes.

A partir de la medida de los potenciales de equilibrio de electrodo se puede determinar la concentración de una sustancia o seguir una evolución a lo largo de una reacción química.

Hay que tener en cuenta que la ecuación de Nernst (2.4) es válida para disoluciones simples, si existe más de una especie en la disolución, el potencial depende de las interacciones entre las distintas especies²⁴. No es posible establecer relaciones entre las medidas de tensión y concentración a no ser que usemos electrodos selectivos a iones (ISE), que responden selectivamente a determinadas especies o que se utilicen técnicas de sensibilidad cruzada para la cuantificación de especies dentro de las matrices complejas, en las que se producen interferencias entre los distintos compuestos.

2.4.1. Sensores Potenciométricos para la determinación del Potencial de corrosión (E_{corr})

La potenciometría es una de las técnicas que más se han utilizado para estudio de los procesos de corrosión de las armaduras embebidas en hormigón, concretamente para la medida del potencial de corrosión (E_{corr} o determinación del OCP, Open Circuit Potential). Es una técnica estática ya que no se altera el estado natural del metal por lo que se considera no destructiva.

²⁴ Y. G. Vlasov, A. V. Legin, and A. M. Rudnitskaya. Electronic Tongue: Chemical Sensor Systems for Analysis of Aquatic Media. Russian Journal of General Chemistry, Volume 78, 2008, Pages 2532-2544.

Tal y como se vio en la introducción, la corrosión de las armaduras en el hormigón engloba dos semireacciones: la semirreacción anódica de oxidación del Fe a Fe^{+2} y la semirreacción catódica de reducción del O_2 . En equilibrio no se mide corriente alguna ($I=0$) ya que la intensidad de las dos semireacciones, I_{corr} , es igual. Por tanto, no es posible determinar la velocidad de corrosión de forma directa con esta técnica.

En esta situación de equilibrio, un metal se corroe a un potencial que depende de su naturaleza y del medio, es el llamado potencial de corrosión E_{corr} , la medida de este parámetro se utiliza para orientarnos acerca de la situación activa o pasiva de las armaduras, es decir, ofrece información de la probabilidad o riesgo de corrosión de la misma.

A partir de la medida de la diferencia de potencial eléctrico entre una armadura (WE) y de un electrodo de referencia (RE) se determina el valor de potencial, E_{corr} .

La medida en elementos sobre estructuras ejecutadas se realiza descubriendo la armadura y conectando una pinza al polo positivo del voltímetro, la referencia se sitúa sobre la superficie del hormigón. Para asegurar el contacto eléctrico entre la referencia y el hormigón se dispone una esponja o una bayeta húmeda (Ver Fig. 2.4 -arriba).

Cuando se implementan sensores, puede utilizarse una referencia externa o integrar el electrodo de referencia en el hormigón. El electrodo de trabajo puede ser un sensor fabricado con material de las mismas características que las armaduras o la propia armadura de refuerzo. (Ver Fig. 2.4 -abajo).²⁵

²⁵ Srinivasan Muralidharan, Tae-Hyun Ha, Jeong-Hyo Bae, Yoon-Cheol Ha, Hyun-Goo Lee, Kyung-Wha Park, Dae-Kyeong Kim, Electrochemical studies on the solid embeddable reference sensors for corrosion monitoring in concrete structure, Materials Letters, Volume 60, Issue 5, March 2006, Pages 651-655.

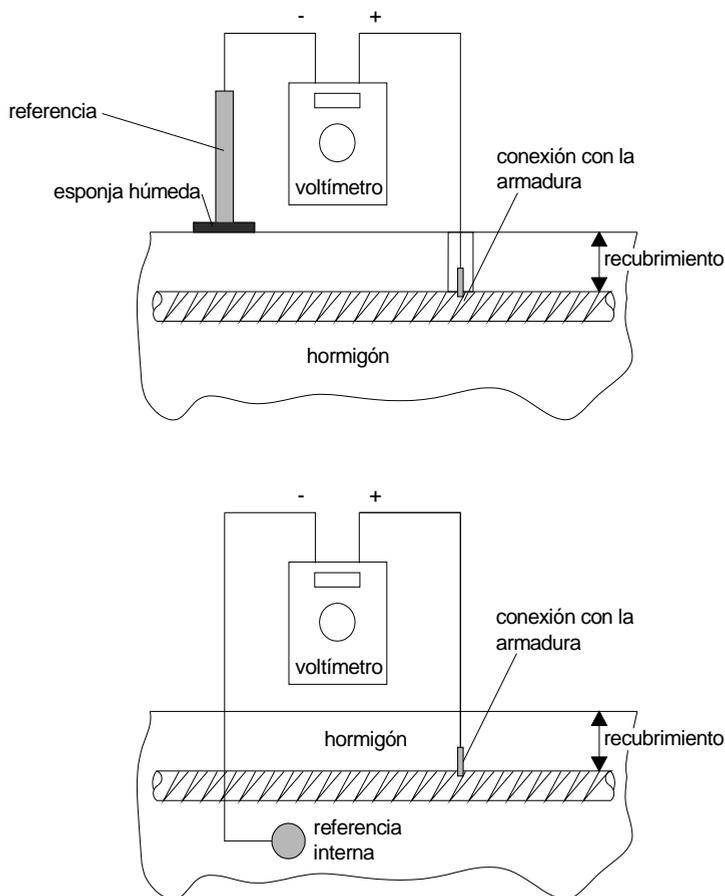


Fig. 2.4 Esquema de la medida del potencial de corrosión de las armaduras en estructuras ya ejecutadas (arriba) y mediante sensores de referencia embebidos (abajo).

Es necesario asegurar la reproducibilidad y la estabilidad de las referencias embebidas en hormigón armado. Se han usado electrodos de referencia de grafito, de acero inoxidable, metales nobles, etc. pero son las referencias de MMO (Metal/Óxido de metal) con las que mejores resultados se han obtenido. Debe

tenerse presente que no se les puede proporcionar mantenimiento por lo que debe estudiarse su comportamiento a largo plazo.²⁶

Los valores obtenidos de E_{corr} no cuantifican la velocidad de corrosión pero permiten clasificar el riesgo de corrosión, estos criterios han sido establecidos en normas como la ATSM C-876²⁷ o la norma UNE 112083²⁸ (Ver Tabla 2.2):

Tabla 2.2. Clasificación del riesgo de corrosión según UNE 112083.

UNE 112083			
Tipo de referencia Referencia	Valores límite de E_{corr} para riesgo de corrosión		
	< 10%	≈ 50%	>90%
Cu/CuSO ₄ saturado	> -275 mV	-275 mV < E_{corr} < -425 mV	< -425 mV
Calomelanos (SCE)	> -200	-200 mV < E_{corr} < -350 mV	< -350 mV

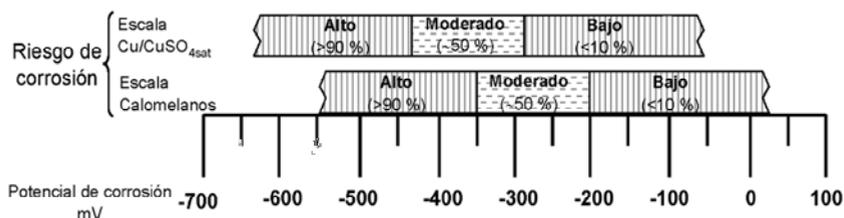


Fig. 2.5 Riesgo de corrosión para armaduras vs Cu/CuSO₄ y Calomelanos (SCE).

²⁶ John P Broomfield, Kevin Davies, Karel Hladky, The use of permanent corrosion monitoring in new and existing reinforced concrete structures, Cement and Concrete Composites, Volume 24, Issue 1, February 2002, Pages 27-34.

²⁷ Norma ATSM C-876-91, Standard test method for half-cell potentials of uncoated reinforcing steel in concrete.

²⁸ UNE 112083. Medición del Potencial de Corrosión libre en estructuras de hormigón armado. AENOR 2010.

Hay diferentes variables que pueden influir en la medida:

- la humedad: es recomendable humedecer la zona ya que un hormigón muy seco puede suponer variaciones de +100 a 200mV. Se entiende que la medida es aceptable si es estable, ± 2 mV durante 30 segundos (UNE 112083). Si no se realiza correctamente se pueden cometer graves errores en las estimaciones, por ello es recomendable realizar medidas de resistividad del material ya que la variación de los E_{corr} es muy grande en función del grado de humedad existente.

- el contenido de O_2 : valores bajos de concentración de oxígeno suponen potenciales más electronegativos aunque la falta de oxígeno conlleve velocidades más bajas de corrosión.

- el espesor del recubrimiento puede cambiar la resistencia del hormigón.

- corrientes erráticas: pueden producir variaciones en la lectura, siendo recomendable siempre que sea posible trabajar en caja de Faraday.

- si la estructura dispone de protección catódica, las armaduras disponen de recubrimientos protectores o en presencia de inhibidores, los valores obtenidos no son representativos del estado de la armadura.

2.4.2. Sensores Potenciométricos para la determinación del acceso de Cloruros

Un sensor de Ag/AgCl proporciona una respuesta potenciométrica a las variaciones de actividad de Ag^+ ó Cl^- . A partir de la potencimetría es posible llegar a determinar la actividad de iones cloruro, Cl^- , en un medio determinado.

Como sensor de cloruros en hormigón se utilizan habitualmente electrodos de Ag/AgCl que se preparan a partir del anodizado de un alambre de plata como

veremos más adelante. En la Fig. 2.6 se muestra el proceso de preparación de los electrodos.²²



Fig. 2.6 Anodizado de alambres para ser utilizados como sensores de Ag/AgCl.

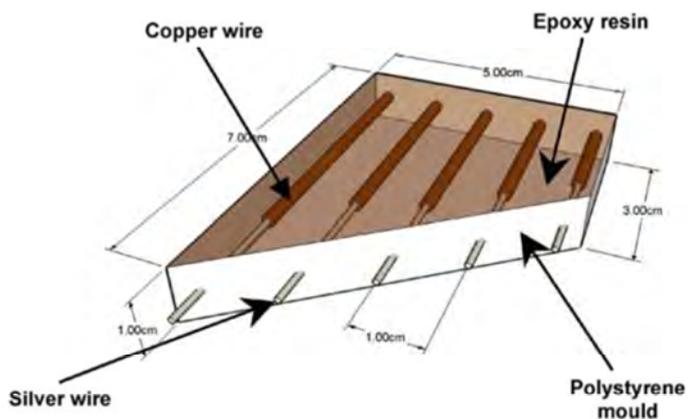


Fig. 2.7 Multisensor de Ag/AgCl para ser integrado en hormigón.²⁹

Este tipo de sensores se ha estudiado en disoluciones acuosas²², en disoluciones que simulan las disoluciones existentes en los poros del hormigón^{29,30} y en morteros y hormigones endurecidos.^{29,31,32,33,34.}

La limitación principal con la que nos encontramos en este tipo de sensores es la interpretación de los resultados. La variación del potencial a lo largo del tiempo puede estar asociada a factores como los cambios de actividad del agua en las proximidades del sensor, a cambios de actividad superficial del electrodo por fenómenos redox, por procesos de difusión etc. Son pocos los estudios existentes centrados en estos factores por lo que es necesario analizarlos en profundidad y así poder interpretar correctamente los potenciales obtenidos.^{31,35,36}

²⁹ M.F. Montemor, J.H. Alves, A.M. Simões, J.C.S. Fernandes, Z. Lourenço, A.J.S. Costa, A.J. Appleton, M.G.S. Ferreira, Multiprobe chloride sensor for in situ monitoring of reinforced concrete structures, *Cement and Concrete Composites*, Volume 28, Issue 3, March 2006.

³⁰ G. de Vera, M.A. Climent, C. Antón, A. Hidalgo, C. Andrade, Determination of the selectivity coefficient of a chloride ion selective electrode in alkaline media simulating the cement paste pore solution, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Volume 639, Issues 1–2, 15 February 2010, Pages 43-49.

³¹ Miguel A. Climent-Llorca, Estanislao Viqueira-Pérez, M^a Mar López-Atalaya, Embeddable Ag/AgCl sensors for in-situ monitoring chloride contents in concrete, *Cement and Concrete Research*, Volume 26, Issue 8, August 1996.

³² Shi-Gang Dong, Chang-Jian Lin, Rong-Gang Hu, Lan-Qiang Li, Rong-Gui Du, Effective monitoring of corrosion in reinforcing steel in concrete constructions by a multifunctional sensor, *Electrochimica Acta*, Volume 56, Issue 4, 15 January 2011, Pages 1881-1888.

³³ Gustavo S. Duffó, Silvia B. Farina, Development of an embeddable sensor to monitor the corrosion process of new and existing reinforced concrete structures, *Construction and Building Materials*, Volume 23, Issue 8, August 2009, Pages 2746-2751.

³⁴ Terol J, Gandía JM, Soto J, Valcuende M. Monitorización de aniones cloruros en probetas de hormigón mediante sensores serigrafados. VII international workshop on sensors and molecular recognition. Valencia, 2013, Pages 514-527.

³⁵ K.N Gurusami and M.P Geoghegan. Corrosion of Reinforcement in Concrete, Eds. C.L.Page, K.W.J. Treadaway and P.B. Bamforth, Society of Chemical Industry, London, 1990, Page 333.

³⁶ Hiroaki Suzuki, Atsunori Hiratsuka, Satoshi Sasaki, Isao Karube, Problems associated with the thin-film Ag/AgCl reference electrode and a novel structure with improved durability, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Volume 46, Issue 2, 15 February 1998, Pages 104-113.

Para poder realizar la medida potenciométrica es necesario utilizar un electrodo de referencia externo o embebido en la matriz de hormigón y un sensor de cloruros que hace de electrodo indicador. La implementación de este tipo de sensores puede ser muy útil para la prevención de daños. Si se detectasen actividades de Cl^- que pudiesen comprometer la durabilidad del hormigón se podrían adoptar medidas correctoras específicas como la extracción electroquímica de cloruros.³⁷

2.4.3. Sensores Potenciométricos para la determinación del pH

La implementación de sensores potenciométricos para la determinación del pH en hormigones endurecidos es escasa. El uso del electrodo de vidrio en hormigón es inviable por su falta de robustez y la necesidad de realizar un mantenimiento periódico. Por este motivo, los sensores utilizados en diferentes estudios son de electrolito sólido, del tipo MMO (Metal-Metal-Óxido).^{32,38,39,40}

Para la medida del pH, se utiliza un electrodo de trabajo y un electrodo sensible a las variaciones de pH (Fig. 2.8). Para asignar un valor de pH a una muestra deben obtenerse calibrados en disoluciones con diferentes valores de pH.

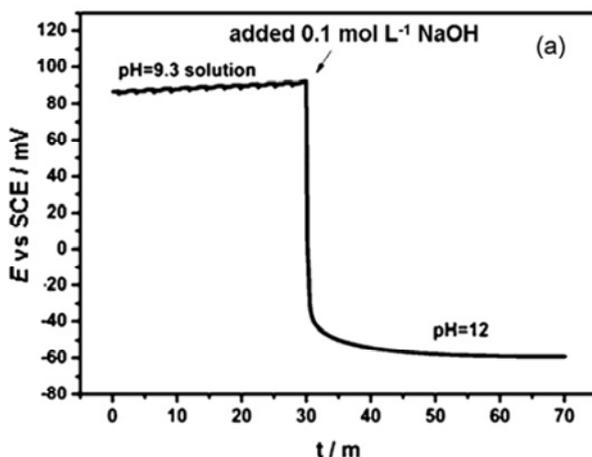
³⁷ A. Pérez, M.A. Climent, P. Garcés, Electrochemical extraction of chlorides from reinforced concrete using a conductive cement paste as the anode, *Corrosion Science*, Volume 52, Issue 5, May 2010, Pages 1576-1581.

³⁸ I. Song, K. Fink, J.H. Payer, Metal oxide/metal pH sensor: effect of anions on pH measurements, *Corrosion* 54, 1998, Pages 13–19.

³⁹ Du, Rong-Gui, et al. In Situ Measurement of Cl-Concentrations and pH at the Reinforcing Steel/Concrete Interface by Combination Sensors. *Analytical chemistry* 78.9, 2006, Pages 3179-3185.

⁴⁰ H. Yu and L. Caseres, An embedded multi-parameter corrosion sensor for reinforced concrete structures, *Materials and Corrosion*, Volume 63, Issue 11, 2012, Pages 1011-1016.

En el capítulo 3 se describen los sensores de pH que han sido utilizados hasta el momento en hormigones endurecidos y se profundiza en el estudio de este tipo de sensores analizando la respuesta del sensor en diferentes medios y estudiando aquellos factores que pueden influir en el potencial registrado.



2.5 LAS TÉCNICAS VOLTAMÉTRICAS

Se trata de técnicas dinámicas de potencial controlado en las que podemos adoptar las configuraciones que a continuación se detallan:

Configuración a 2 electrodos como metodología de medida

La voltametría consiste en aplicar una tensión controlada a la interfaz del electrodo de trabajo (WE) para después medir la corriente que circula por el mismo. Esta técnica requiere de la incorporación de al menos dos electrodos, un electrodo de trabajo (WE), que es el electrodo en el que se van a producir los

procesos electroquímicos objeto de estudio, y un contraelectrodo (CE) que es el electrodo que cierra el circuito para que pueda circular la corriente.

Esta configuración plantea una serie de problemas derivados del hecho de que en el contraelectrodo también se producen procesos electroquímicos que afectan a la medida de aquéllos que ocurren en el electrodo de trabajo (Fig. 2.9).

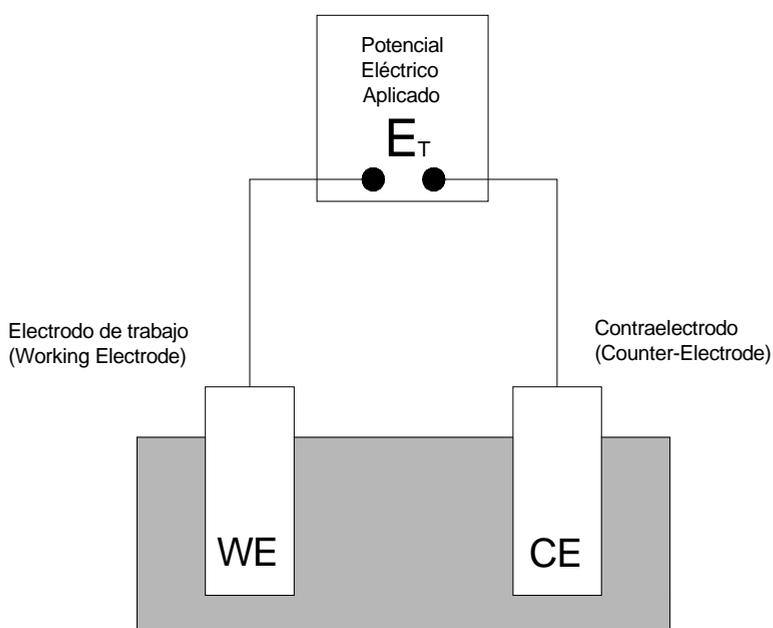


Fig. 2.9 Ensayo de Voltametría con configuración a 2 electrodos.

Se puede realizar una analogía física del modelo electroquímico para comprender por qué se pueden producir problemas de medida con esta configuración y entender la relación existente entre el potencial aplicado al electrodo y la corriente que circula por él:¹⁶

En el circuito equivalente simplificado se puede ver como la relación entre la corriente farádica y la tensión aplicada a la interfaz electrodo-disolución viene

representada por la impedancia (Z_f). La relación con la tensión de la corriente no farádica se representa con un condensador (C_{dl}). (Fig. 2.10)

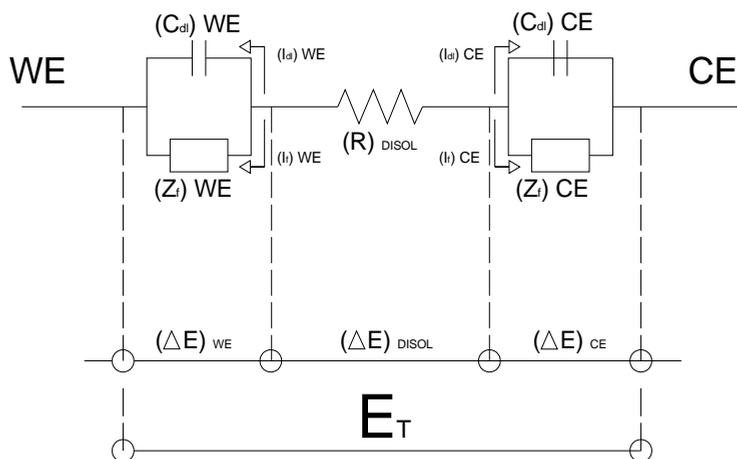


Fig. 2.10 Circuito eléctrico equivalente simplificado que modeliza el comportamiento de la celda.

La corriente total que circula por la interfaz electrodo-disolución es la suma de la corriente derivada de la transferencia de carga (corriente farádica I_f) y la corriente debida a la reorganización de las cargas en la doble capa eléctrica (corriente no farádica I_{dl}).

En el tramo de disolución que va del electrodo de trabajo al contraelectrodo se establece en el modelo una resistencia R_{DISOL} que depende de la conductividad de la disolución. El problema de la medida a dos electrodos deriva en que cuando se aplica un determinado voltaje entre el electrodo de trabajo (**WE**) y el contraelectrodo (**CE**) dentro de la celda electroquímica, aparecen 3 caídas de potencial que reparten el voltaje:

- la caída de potencial en la interfaz de electrodo de trabajo (ΔE_{WE}).

- la caída de potencial en la disolución ΔE_{DISOL} que al depender únicamente de la conductividad de la disolución, podría ser compensada.

- y la caída de potencial en la interfaz del contraelectrodo (ΔE_{CE}), que supone un problema ya que su valor depende de una gran cantidad de variables que evolucionaran a lo largo del ensayo.

Por este motivo, en una configuración a 2 electrodos, aunque apliquemos un potencial controlado entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo, no es posible controlar el potencial que realmente será aplicado a la interfaz electrodo-disolución del electrodo de trabajo.¹⁹

Configuración a 3 electrodos como metodología de medida

La configuración a tres electrodos soluciona el problema del control del potencial real a aplicar en la interfaz electrodo-disolución.^{41,16,17.}

Para esta configuración son necesarios los siguientes electrodos (ver Fig. 2.11):

- Contraelectrodo o electrodo auxiliar (CE, también llamado AE) cuya función es permitir la circulación de corriente hacia el electrodo de trabajo. La caída de potencial que se produzca en el contraelectrodo no es importante para el funcionamiento del sistema.

- Electrodo de referencia (RE): este electrodo debe cumplir dos condiciones. No debe producirse circulación de corriente y debe ser muy estable ante cambios de concentración en la disolución de manera que su potencial pueda considerarse constante.

⁴¹ A. J. Bard, L. R. Faulkner. Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications. John Wiley & Sons, Inc. 2001.

- Electrodo de trabajo (WE): electrodo sobre el que se quieren realizar las medidas. El objetivo es poder aplicarle una tensión controlada y medir la corriente que circula por él.

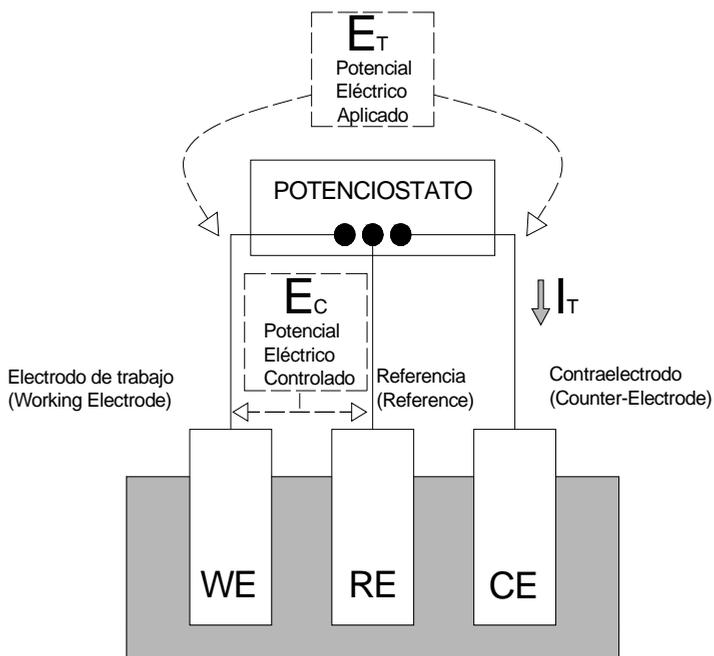


Fig. 2.11 Ensayo de Voltametría con configuración a 3 electrodos.

Como se aprecia en la Fig. 2.12, el potencióstato debe aplicar un potencial controlado (E_C) entre el electrodo de referencia (RE) y el electrodo de trabajo (WE) el cual no se ve afectado por el contraelectrodo (CE). El potencial total (E_T) entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo (CE) variará en función de los procesos que tengan lugar en la interfaz del contraelectrodo y en el tramo la disolución ($\Delta E'_{\text{DISOL}}$) que va del contraelectrodo al electrodo de referencia.

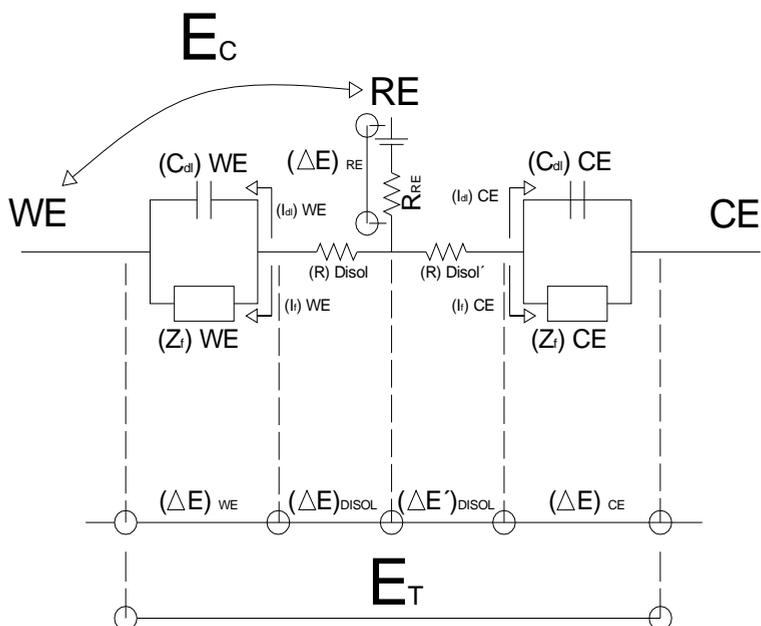


Fig. 2.12 Circuito eléctrico equivalente simplificado que modeliza el comportamiento de la celda.

De este modo, el potencial aplicado a la interfaz electrodo-disolución del electrodo de trabajo (ΔE_{WE}) se corresponde con la expresión (2.5):

$$\Delta E_{WE} = E_C - E_{RE}^0 - \Delta E_{DISOL} \quad (2.5)$$

Con un electrodo de referencia estable el potencial E_{RE}^0 es constante y al ser la caída de potencial en la disolución (ΔE_{DISOL}) pequeña, es posible controlar la tensión (E_C) en la interfaz electrodo-disolución del electrodo de trabajo. Si las disoluciones presentan una conductividad muy baja puede ser necesario compensar la caída óhmica (ΔE_{DISOL}). A efectos prácticos, es recomendable posicionar la referencia lo más cerca posible del electrodo de trabajo y si no es posible se tendrían que realizar medidas de la conductividad de la disolución durante el ensayo, calcular la caída de potencial (ΔE_{DISOL}) y modificar el valor de la tensión (E_C) para tener en cuenta dicha caída.

De forma general, cuando se aplican técnicas voltamétricas y utilizan sensores, como electrodo de trabajo se realiza con un material análogo al acero de las armaduras con un área conocida para poder calcular las densidades de corrosión y poder estimar las velocidades. El dispositivo debe incorporar además un contraelectrodo que debe tener una superficie mayor que el electrodo de trabajo. Como contraelectrodo, es habitual utilizar aceros inoxidables, metales nobles o grafito. Finalmente, es necesario incorporar el electrodo de referencia para poder aplicar la polarización tal y como se explicó anteriormente. Podría utilizarse una referencia externa asegurando el contacto con la superficie del hormigón con una esponja, pero resulta mucho más interesante y facilita la instrumentación el utilizar referencias embebidas en el hormigón.

2.5.1. La Medida de la intensidad de corrosión en estructuras de hormigón armado. El método de intersección. Tafel

Las constantes de Tafel están fundamentadas en la ecuación de **Butler-Volmer** (2.6), que relaciona los procesos cinéticos electroquímicos:

$$I = S \cdot j_0 \cdot \left\{ \exp \left[\frac{\alpha_a n F}{R \cdot T} \right] \cdot (E - E_{eq}) - \exp \left[\frac{\alpha_c n F}{R \cdot T} \right] \cdot (E - E_{eq}) \right\} \quad (2.6)$$

En su forma simplificada (2.7):

$$j = j_0 \cdot \left\{ \exp \left[\frac{\alpha_a n F \cdot \eta}{R \cdot T} \right] - \exp \left[\frac{\alpha_c n F \cdot \eta}{R \cdot T} \right] \right\} \quad (2.7)$$

Siendo, **I**, la corriente del electrodo (A); **S**, la superficie activa del electrodo (cm²); **j**, la densidad de corriente del electrodo (A/cm²), definido como ($j = I/A$); **j₀**, es la corriente de intercambio sin electrolisis ni sobrepotencial (A); **E**, es el potencial

del electrodo (V); E_{eq} , el potencial de equilibrio (V); T , la temperatura absoluta (°K); n , el número de electrones que participan en la reacción; F , la constante de Faraday; R , la constante de los gases ideales; α_a y α_c los coeficientes de transferencia de carga anódicos y catódicos y η el sobrepotencial de activación (definido como $\eta = (E - E_{eq})$).

La variación del potencial es función logarítmica de la densidad de corriente en condiciones ideales y fue descrita por **Tafel** (2.8).

A partir de la expresión de Butler-Volmer, Tafel expresa la curva de polarización de un sistema como la suma (i_s) de las reacciones parciales anódicas (i_a) y catódicas (i_c). Ambas reacciones dependen exponencialmente de la sobretensión, β_a y β_c son las pendientes anódicas y catódicas de la curva polarización ($mV \cdot dec^{-1}$).

$$i_s = i_a + i_c = i_{corr} \left\{ \exp \left[\frac{(\varepsilon - \varepsilon_{corr})}{\beta_a} \right] + \exp \left[\frac{(\varepsilon_{corr} - \varepsilon)}{\beta_c} \right] \right\} \quad (2.8)$$

A partir de la ecuación (2.8) y sustituyendo la función exponencial \exp^x ($x \rightarrow 0$) con x , resulta la expresión de Stern – Geary (2.9):

$$i_s = i_{corr} [\varepsilon - \varepsilon_{corr}] \cdot \left[\frac{1}{\beta_a} + \frac{1}{\beta_c} \right] \quad (2.9)$$

$$\frac{\Delta i_s}{\Delta \varepsilon} = \frac{i_{corr}}{B} = R_p^{-1}$$

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

La constante **B** está relacionada con las constantes β_a y β_c a través de la ecuación 2.10:

$$B = \frac{(\beta_a \beta_c)}{2.303 \cdot (\beta_a + \beta_c)} \quad (2.10)$$

La polarización debe aplicarse en un rango amplio de potencial (± 150 mV) para obtener las llamadas curvas de polarización del sistema.

Si se representan las curvas de polarización en coordenadas semilogarítmicas (η , que es el sobrepotencial aplicado vs $|\log |I|$) se puede determinar I_{corr} extrapolando su parte recta hasta su intersección (método de intersección, ver Fig. 2.13).

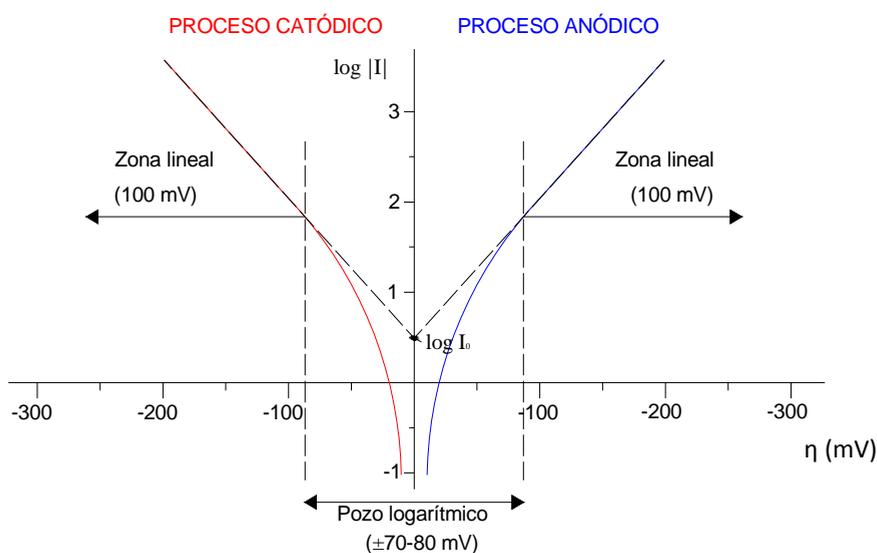


Fig. 2.13 Determinación experimental de I_{corr} y de las pendientes de Tafel β_a y β_c .

Las Fig. 2.14 y Fig. 2.15 muestran una serie de simulaciones de diferentes pendientes de las curvas de polarización. A la izquierda se representan las curvas de polarización en coordenadas semilogarítmicas, o pendientes de Tafel, donde se puede ver el tramo lineal (a partir de ± 70 mV de OCP), en el centro se representa la curva de polarización E vs I y a la derecha los valores de intensidad correspondientes al tramo lineal que tiene lugar próximo al OCP y que analizaremos a continuación al ver el método de R_p .

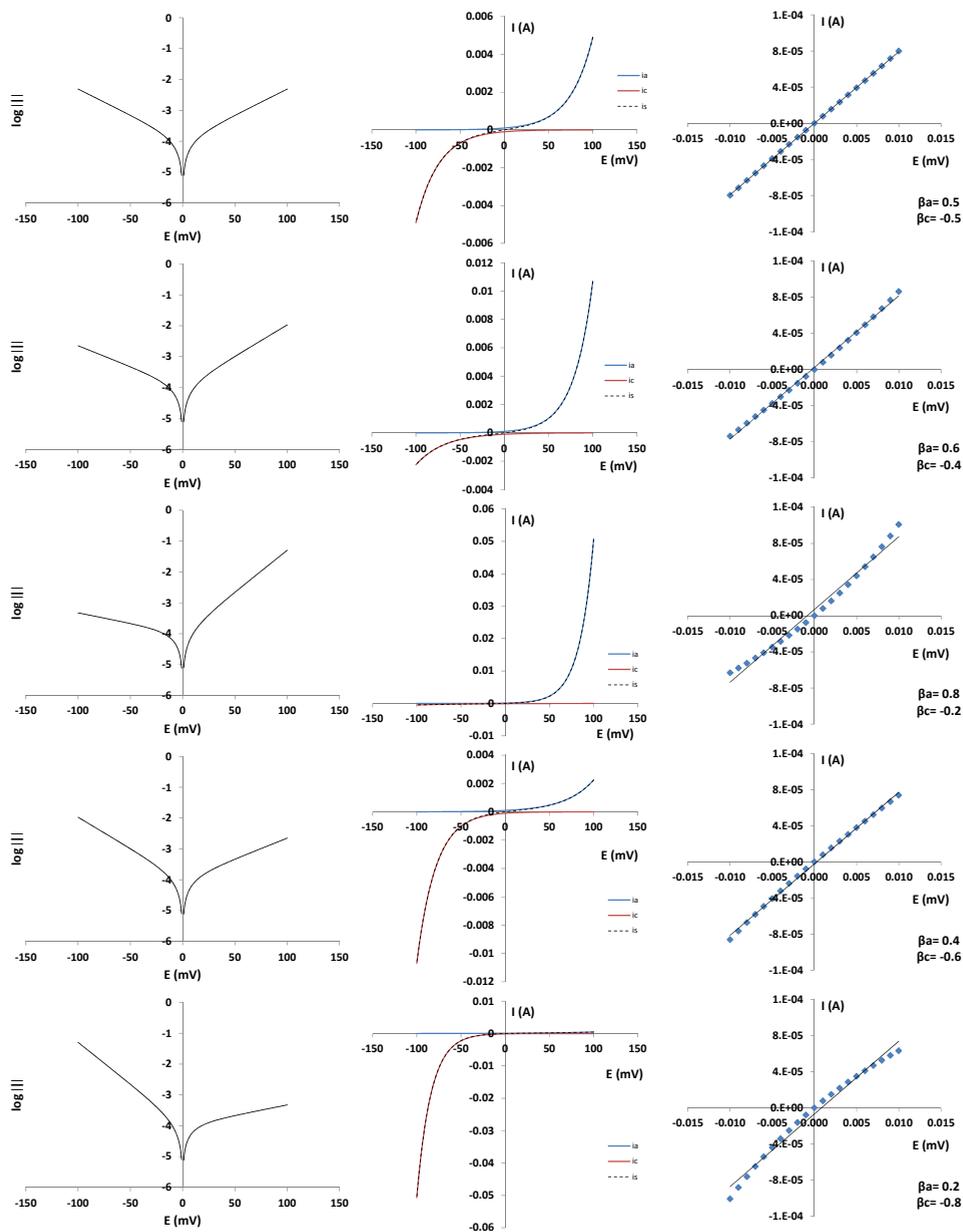


Fig. 2.14 Simulación de las curvas de polarización para distintos valores de β_a y β_c en el caso de un proceso de oxidación – reducción simple.

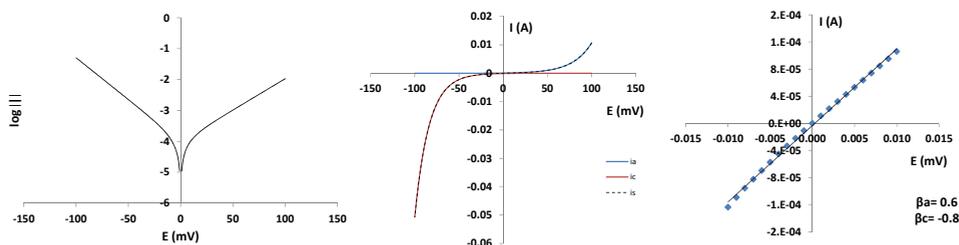


Fig. 2.15 Simulación de las curvas de polarización para β_a y β_c en el caso de un proceso de oxidación – reducción en el que intervienen distintas especies, un agente oxidante y un reductor.

En la Fig. 2.14 se muestran procesos de oxidación – reducción redox simples (una sola especie se oxida y se reduce) y se cumple que $\beta_a - \beta_c = 0$ sin embargo en la Fig. 2.15 se representa un proceso complejo donde intervienen varias especies, un agente oxidante y un agente reductor, en este caso $\beta_a - \beta_c \neq 0$.

El problema que presenta este método es que al ser polarizaciones amplias es posible alterar el estado natural del electrodo-sensor de trabajo.

Es necesaria una configuración a tres electrodos para aplicar la técnica.

2.5.2. Medida de la intensidad de corrosión en estructuras de hormigón armado. La Resistencia a la Polarización (R_p).

Si la voltametría de barrido lineal es aplicada en un rango de potenciales pequeño no se altera prácticamente la superficie del electrodo por lo que puede considerarse una técnica no destructiva¹. Permite estimar la velocidad de corrosión instantánea del metal embebido en hormigón o en disoluciones que simulen la disolución de poros existente en el hormigón.

A esta técnica se le conoce como medida de la resistencia de la polarización lineal (R_p). Se trata de la técnica más utilizada para medir la corrosión de las armaduras.

Para la determinación de la velocidad de corrosión se realiza una pequeña polarización anódica para obtener la curva de polarización en el entorno del E_{corr} ($\Delta E \pm 10$ mV) y se mide la corriente resultante (I). Al representar I (intensidad) vs E (potencial), se observa que las curvas en esa zona son prácticamente rectas (Fig. 2.16). A partir de la determinación de la pendiente de la recta resultante se puede estimar la velocidad de corrosión ya que el cociente $\Delta E/\Delta I$ define la resistencia conocida como R_p (Ω).

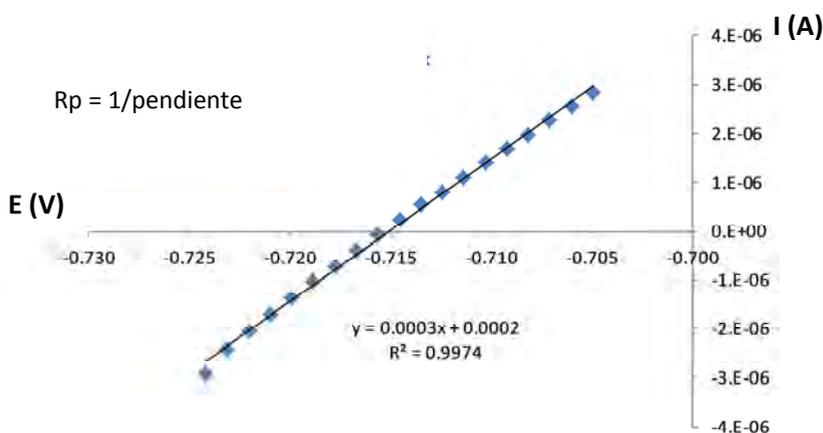


Fig. 2.16 Gráfica correspondiente a un ensayo de R_p en una probeta de hormigón.

La resistencia a la polarización (R_p) se relaciona con la velocidad de corrosión instantánea a partir de la fórmula propuesta por Stern (2.11) que referida a la unidad de superficie es:

$$i_{corr} = (B/R_p) \cdot S^{-1} \tag{2.11}$$

Siendo, i_{corr} , la densidad de corrosión en $\mu A/cm^2$; B , es una constante que varía de 13 para aceros activos a 52 mV para aceros pasivos, si se utilizan 26 mV el factor de error es 2, por lo que es habitual en los estudios de corrosión utilizar 26mV; R_p , es la resistencia a la polarización ($k\Omega$) y S , el área de ataque (cm^2).

La constante **B** se puede obtener experimentalmente a partir de la expresión 2.10 que vimos con anterioridad.

Hay que señalar que en ocasiones no es posible establecer una regresión lineal a la serie de puntos ya que aparecen tramos curvos. En estos casos realizar el ajuste sobre el tramo lineal del proceso de oxidación permite obtener tasas de corrosión más fiables por lo que este aspecto debe ser tenido en cuenta a la hora de realizar las estimaciones. (Fig. 2.17)

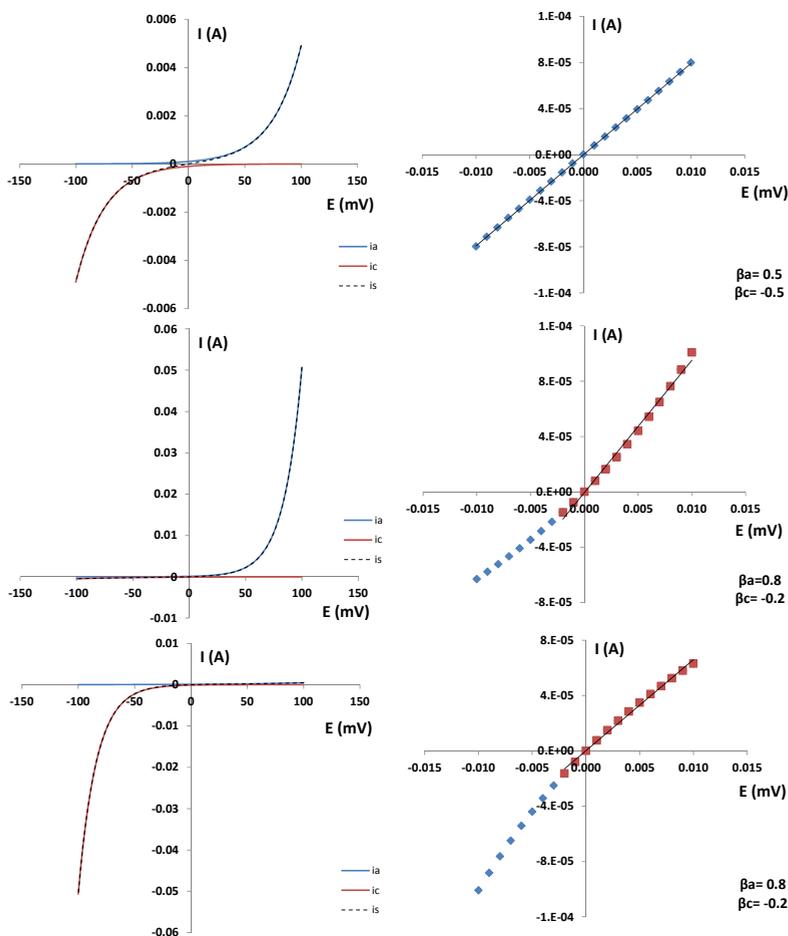


Fig. 2.17 Curvas de polarización en el entorno del OCP (± 10 mV).

Una vez conocidas la densidades de corrosión i_{corr} asociadas al proceso y utilizando la ley de Faraday se puede calcular la velocidad de corrosión en pérdida de masa por unidad de superficie-día, determinando así la reducción estimada de sección.

Es recomendable que la tasa de corrosión o velocidad de corrosión V_{corr} se exprese en mm/año (mm/year). Para el acero, $1 \mu A/cm^2$ es equivalente a una tasa de corrosión de 0.116 mm/y para un ataque uniforme:

$$V_{corr} \text{ (mm/y)} = 0.0116 \cdot i_{corr} \text{ (\mu A/cm}^2\text{)} \quad (2.12)$$

Para la valoración del nivel de corrosión de armaduras las normas ofrecen tablas como la que presentamos a continuación:

Tabla 2.3. Valores límite de intensidad de corrosión y velocidad de corrosión en probeta para identificar el nivel de ataque de la armadura según UNE 112072.

Intensidad de corrosión i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	Velocidad de corrosión v_{corr} ($\mu m/año$)	Nivel de corrosión
< 0.1	< 1.16	Despreciable
0.1 a 0.5	1.6 a 5.8	Bajo
0.5 a 1	5.8 a 11.6	Moderado
> 1	> 11.6	Elevado

Es necesario conocer la superficie de armadura que se está polarizando para poder evaluar el proceso, por ello, en probetas de laboratorio la técnica no ofrece

problemas ya que se controla el área de la armadura expuesta. La medida sobre elementos de hormigón ya ejecutados requiere del confinamiento de la señal mediante un anillo de guarda^{42,43} de modo que la polarización se lleve a cabo sobre una superficie conocida, equipos comerciales como el Gcor 8 incorporan este dispositivo (Ver Fig. 2.18).

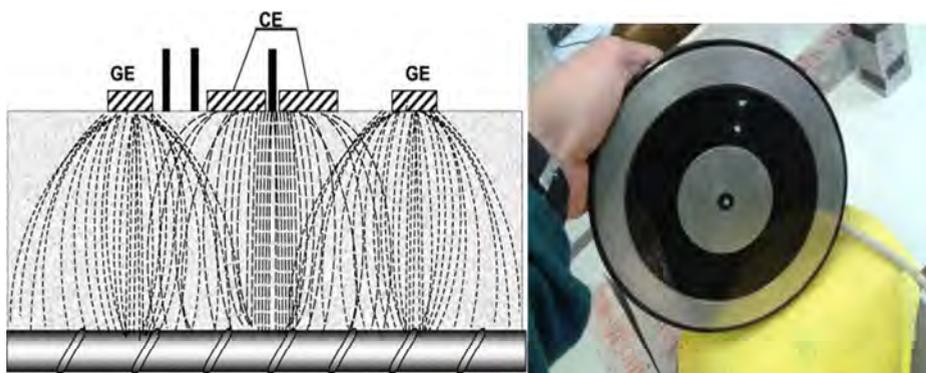


Fig. 2.18 Esquema del funcionamiento de un anillo de guarda (izquierda) y dispositivo comercial Gcor8 con anillo de guarda externo, contraelectrodo y referencia (derecha).

Se pueden utilizar electrodos de referencia externos del tipo Metal/Sal Insoluble de Metal/Sal precipitante que requieren de un mantenimiento periódico y son poco robustas ($\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$ ó $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}$). Con las referencias externas se asegura el contacto con el hormigón colocando una esponja húmeda o un paño de fieltro. Como referencias embebidas en el interior del hormigón se han utilizado

⁴² S.Feliu, J.A. González, M.L. Escudero, M.C. Andrade, Possibilities of the Guard Ring for electrical signal confinement in the polarization measurements of reinforcements, *Corrosion*, Volume 46, Issue 12, December 1990, Pages 1015-1020.

⁴³ D.W. Law, S.G. Millard, J.H. Bungey, Linear polarisation resistance measurements using a potentiostatically controlled guard ring, *NDT & E International*, Volume 33, Issue 1, January 2000, Pages 15-21.

sensores de grafito⁴⁴, de acero inoxidable, plomo, referencias de Metal-Oxido de metal^{25,45,46} como Ti/IrO₂, incluso electrodos de Ag/AgCl aunque presentan el problema de que se ven alteradas por los Cl⁻. En los últimos años se han estudiado e implementado referencias de NiFe₂O₄ y de MnO₂ alcalino^{25,47} dando buenos resultados a corto y medio plazo.

Como contraelectrodos (CE) se utilizan generalmente sensores de acero inoxidable aunque también es posible utilizar grafito o metales nobles (menos habituales al ser más costosos).

2.5.3. Voltametría cíclica – Curvas de Polarización aplicadas al estudio de los procesos de corrosión

La voltametría Cíclica es una técnica a 3 electrodos donde se realiza un barrido de potencial en forma de diente de sierra (ver Fig. 2.19). Se extrae información de la variación de intensidad de corriente en función del potencial aplicado. Ofrece información básica para el estudio de la corrosión siendo particularmente útiles en el estudio de la cinética del proceso.

⁴⁴ Srinivasan Muralidharan, Tae-Hyun Ha, Jeong-Hyo Bae, Yoon-Cheol Ha, Hyun-Goo Lee, Kyung-Wha Park, Dae-Kyeong Kim, Electrochemical studies on the solid embeddable reference sensors for corrosion monitoring in concrete structure, *Materials Letters*, Volume 60, Issue 5, March 2006, Pages 651-655.

⁴⁵ Srinivasan Muralidharan, Tae-Hyun Ha, Jeong-Hyo Bae, Yoon-Cheol Ha, Hyun-Goo Lee, Kyung-Wha Park, Dae-Kyeong Kim, Electrochemical studies on the performance characteristics of solid metal-metal oxide reference sensor for concrete environments, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Volume 113, Issue 1, 17 January 2006, Pages 187-193.

⁴⁶ Gustavo S. Duffó, Silvia B. Farina, E.A. Arva, C.M. Giordano, J. Lafont, Sistema integrado de Monitoreo de la corrosión del acero en el hormigón armado. Congreso SAM/CONAMET 2007.

⁴⁷ S. Muralidharan, V. Saraswathy, L. John Berchmans, K. Thangavel, Ki Yong Ann, Nickel ferrite (NiFe₂O₄): A possible candidate material as reference electrode for corrosion monitoring of steel in concrete environments, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Volume 145, Issue 1, 4 March 2010, Pages 225-231.

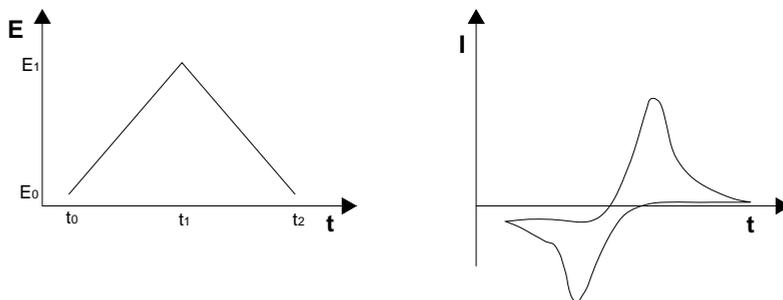


Fig. 2.19 Voltametría Cíclica. Izq: Potencial aplicado vs tiempo. Dcha: Respuesta, intensidad vs tiempo

Al analizar el voltagrama a partir de la representación de E vs I se evalúa la susceptibilidad a la corrosión. A modo de ejemplo, para la corrosión por picaduras se determinan los potenciales de ruptura, de repasivación y de protección.

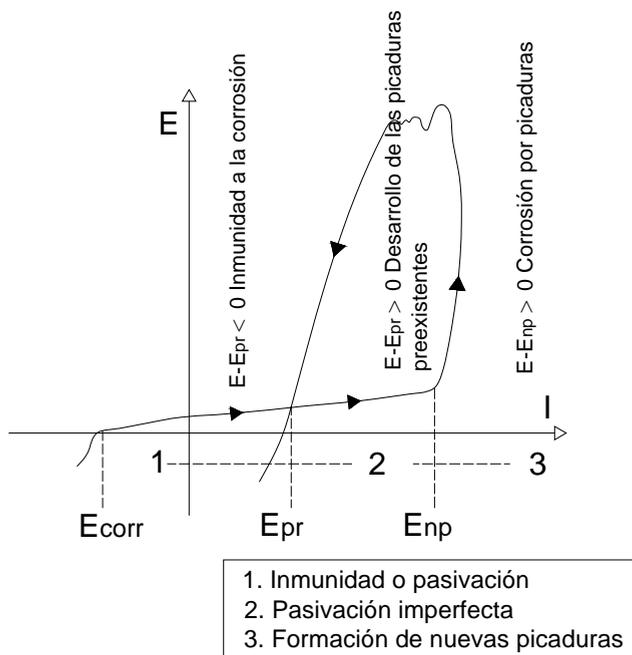


Fig. 2.20 Voltagrama tipo (I vs E) de corrosión por picaduras. Fuente: J.M. González.

En la Fig. 2.20 aparecen definidos 3 potenciales: el E_{corr} (potencial de corrosión), el E_{pr} (potencial de repasivación o protección) y el E_{np} (potencial de nucleación de picaduras). A mayor diferencia entre E_{corr} y E_{pr} mayor es la resistencia a la corrosión por picaduras y menos probable que aparezcan. Si $E_{pr} > E_{corr}$, el metal tendrá la capacidad de regenerar la capa de pasivación ante una eventual ruptura de la misma y la repasivación será más favorable cuanto mayor sea la diferencia, si $E_{pr} < E_{corr}$ el metal permanecerá activo tras la polarización y las picaduras crecerán sin interrupción.

El problema de aplicar esta técnica en campo es que polarizaciones de rango muy amplio puede modificar irreversiblemente el estado natural del metal, aspecto que debe ser tenido en cuenta.

Los datos obtenidos en el la voltametría cíclica puede tener interés ya que representan una polarización particular del metal bajo unas condiciones determinadas. Si esos datos se tratan por análisis multivariante es posible realizar una clasificación espontánea de las muestras que puede permitirnos identificar el agente que causa el ataque tal y como se expone en el capítulo 6 donde se utiliza el Análisis de Componentes Principales (PCA) con este objetivo.

Por otro lado, señalar que esta técnica ha sido aplicada con otros fines como por ejemplo la determinación de la concentración de oxígeno. La disponibilidad H_2O y de O_2 son los factores acelerantes del proceso de corrosión, por este motivo, conocer la concentración de O_2 en el hormigón es importante. El **sensor de O_2** se basa en la aplicación de una polarización potenciodinámica y correlacionar de forma lineal la corriente límite de reducción del oxígeno y la concentración⁴⁸. Para

⁴⁸ M.J. Correia, E.V. Pereira, M.M. Salta, I.T.E. Fonseca, Sensor for oxygen evaluation in concrete, Cement and Concrete Composites, Volume 28, Issue 3, March 2006, Pages 226-232.

la medida de la concentración de O_2 se deben utilizar dos electrodos de trabajo inertes. Es recomendable utilizar metales nobles como el platino. El acero inoxidable puede verse afectado en la polarización porque los rangos utilizados en los barridos son amplios. Para poder aplicar la polarización es necesario utilizar un contraelectrodo y una referencia.

2.5.4. Técnicas Voltamétricas de Pulsos aplicadas al estudio de los procesos de corrosión.

Los pulsos potencioestáticos se han utilizado en los estudios de los procesos de corrosión como técnica para determinar el estado activo/pasivo de las armaduras a partir del estudio de la relajación de la señal tras la aplicación del pulso.

Si la armadura está en estado activo, una vez aplicado el pulso, la relajación y el retorno al valor de E_{corr} del estado previo a la perturbación es prácticamente inmediato mientras que si la armadura está pasiva tarda varios segundos.

En las armaduras activas la velocidad de corrosión está relacionada con la descarga de la doble capa eléctrica, a mayor velocidad de corrosión más rápido es el consumo de la carga acumulada.

La técnica de pulsos potencioestáticos se ha utilizado también como herramienta para determinar la velocidad de corrosión a partir de la integración de las corrientes farádicas (Ver Fig. 2.21).⁴⁹

⁴⁹ A. Poursaee, Potentiostatic transient technique, a simple approach to estimate the corrosion current density and Stern–Geary constant of reinforcing steel in concrete, Cement and Concrete Research, Volume 40, Issue 9, September 2010, Pages 1451-1458.

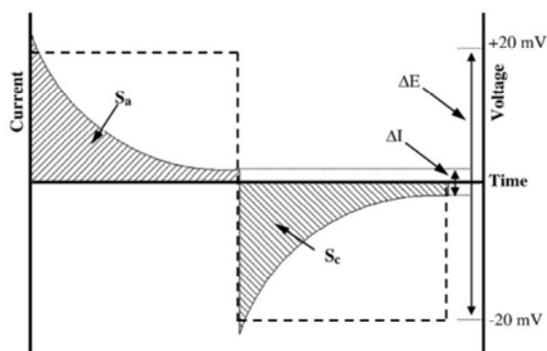


Fig. 2.21 Esquema de Pulso Potencioestático.⁴⁹

2.5.5. Análisis de Armónicos aplicados al estudio de la corrosión

Es una técnica que se propuso en los años 80⁵⁰. Si se aplica un potencial variable periódico de igual amplitud con respecto al cero, la corriente resultante de carga y descarga es de diferente magnitud, de aquí, se deduce un efecto de rectificación conocido como rectificación farádica. El método se basa en la aplicación de un algoritmo que se deduce de la aplicación de las pendientes de Tafel a una polarización senoidal. A partir del análisis de la respuesta de corriente a la perturbación senoidal del primer, segundo y tercer armónicos se puede estimar la densidad de corrosión. El método de análisis de armónicos se ha utilizado de forma habitual pero hay que tener en cuenta que tiene ciertas limitaciones para sistemas en los que la resistencia impuesta por el medio es considerable.⁵¹

⁵⁰ Devay, J., y Mészáros, L. Acta Chimica Academia Hungary, Volume 104, Issue 13, 1980, Pages 311-316

⁵¹ R. Vedalakshmi, SP. Manoharan, Ha-Won Song, N. Palaniswamy, Application of harmonic analysis in measuring the corrosion rate of rebar in concrete, Corrosion Science, Volume 51, Issue 11, November 2009, Pages 2777-2789.

2.6 TÉCNICAS AMPEROMÉTRICAS

Se trata de técnicas dinámicas de corriente controlada. En este tipo de técnicas la señal de excitación se genera a través de una corriente que pasa entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo, la respuesta que se mide es la variación del potencial del electrodo de trabajo respecto al electrodo de referencia en función del tiempo (Fig. 2.22). En sistemas reversibles a partir de un pulso con circulación de corriente constante podemos oxidar o reducir el electrodo de trabajo. Esta técnica permite además determinar especies en altas concentraciones.

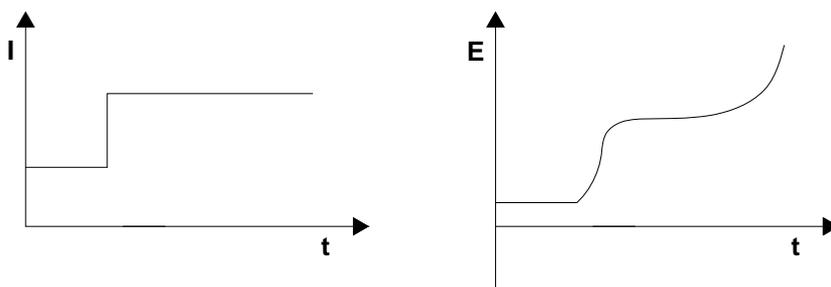


Fig. 2.22 Aplicación de pulso galvanostático ($I_{vs}t$) y obtención de cronopotenciometría ($E_{vs}t$).

2.6.1. Pulsos galvanostáticos para el estudio de la corrosión en hormigón

En el ámbito de la corrosión, los pulsos galvanostáticos se han utilizado también para el estudio sistemas activos/pasivos a partir del análisis de la respuesta de la señal tras la aplicación del pulso. El fundamento se ha descrito en el apartado anterior.⁵²

⁵² Newton, C.J. and Sykes, J.M. A galvanostatic pulse technique for investigation of steel corrosion in concrete. *Corrosion Science*, Volume 28, 1988, 1051-1074.

Como sensores se utilizan un electrodo sensor de trabajo, un contraelectrodo y una referencia tal y como se indicó al hablar de las técnicas voltamétricas.

2.6.2. Medida de las corrientes galvánicas en hormigones

La técnica de monitorización galvánica, también conocida como la técnica de “Amperímetro de Resistencia Cero” o ZRA es otra técnica electroquímica de tipo amperométrico que consiste en utilizar dos electrodos de diferente naturaleza para que aparezca un voltaje natural o diferencia de potencial redox (una pila). La corriente que se genera por esta diferencia de potencial es registrada por un amperímetro en serie y se asocia dicha corriente a la tasa de corrosión que está ocurriendo en el electrodo más activo del par. (Ver Fig. 2.23)



Fig. 2.23 Potencial entre una varilla de acero corrugado y una pletina de acero inoxidable: 440 mV (izquierda) y medida de la intensidad de corriente de la celda: 0.21 mA (derecha).

Los sensores de tipo galvánico han sido utilizados habitualmente en los estudios de corrosión de armaduras, se basan en la medida de la corriente generada en una macrocelda a partir del contacto entre un ánodo (acero activo) y un cátodo

conocida como corriente galvánica. Hay que tener en cuenta que la corriente que se mide corresponde a la corriente de reducción del cátodo y si existen microceldas en la zona anódica la corriente que mide el sensor no es representativa de la actividad total del proceso.¹

En los sensores de este tipo, como ánodo, se han utilizado electrodos de aceros de superficie conocida y de las mismas características que el acero de las armaduras. Como cátodo generalmente se utiliza el acero inoxidable⁵³, aunque también se ha utilizado cobre⁵⁴ o platino. Ambos electrodos-sensores quedan conectados y se dispone de un amperímetro en serie. La ubicación de este tipo de sensores es próxima a la superficie del recubrimiento.

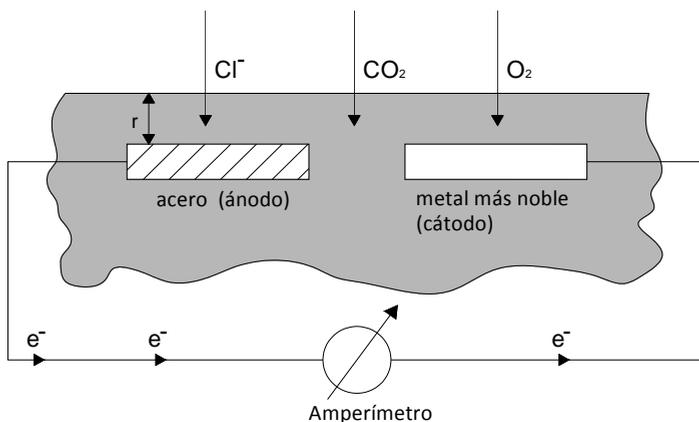


Fig. 2.24 Esquema del funcionamiento de un sensor galvánico.⁵⁵

⁵³ Ji-Hong Yoo, Zin-Taek Park, Yoon-Seok Choi, Jung-Gu Kim, Lan Chung, Development of a galvanic sensor system for detecting the corrosion damage of the steel embedded in concrete structure: Part 2. Laboratory electrochemical testing of sensors in concrete, Cement and Concrete Research, Volume 35, Issue 9, September 2005, Pages 1814-1819.

⁵⁴ Ji-Hong Yoo, Zin-Taek Park, Jung-Gu Kim, Lan Chung, Development of a galvanic sensor system for detecting the corrosion damage of the steel embedded in concrete structures: Part 1. Laboratory tests to correlate galvanic current with actual damage, Cement and Concrete Research, Volume 33, Issue 12, December 2003, Pages 2057-2062.

A partir de las intensidades registradas por el amperímetro y dado que la superficie del sensor es conocida es posible determinar la tasa de corrosión pero hay que tener en cuenta que la corriente que queda registrada por el amperímetro corresponde a la parte de la corrosión derivada de la pila entre los dos metales por lo que no se puede asociar directamente a la corrosión natural del acero que hace de ánodo.

Los sensores galvánicos se han implementado incluso en hormigones endurecidos. Se realiza una perforación en la que se introduce el sensor, éste queda integrado en un mecanismo que expande y que asegura el contacto entre el hormigón y el electrodo.⁵⁵

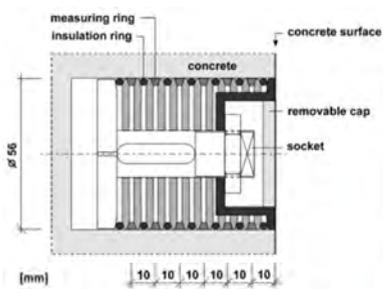


Fig. 2.25 Sensor galvánico para hormigones endurecidos.⁵⁵

⁵⁵ M. Raupach, P. Schießl, Macrocell sensor systems for monitoring of the corrosion risk of the reinforcement in concrete structures, NDT & E International, Volume 34, Issue 6, September 2001, Pages 435-442.

2.7 TÉCNICAS MIXTAS

2.7.1. El ruido electroquímico.

Se trata de una técnica mixta, que analiza datos obtenidos potenciométricamente y amperométricamente. El ruido electroquímico (electrochemical noise, EN) es una técnica que permite estimar la velocidad de corrosión mediante la medida y análisis de las fluctuaciones de corriente y potencial (deriva del potencial y de la corriente a lo largo del tiempo).

Su principal ventaja frente a otras técnicas electroquímicas es que el proceso de medida no perturba externamente el sistema manteniéndose en el potencial natural de corrosión. No existe un consenso generalizado sobre los métodos de análisis más adecuados para la interpretación de los datos experimentales por lo que es posible encontrar diferentes métodos de procesado de datos.⁵⁶

2.7.2. Espectroscopia de Impedancia aplicada al estudio de la corrosión

En la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (E.I.S)^{57,58} se aplican tensiones senoidales sucesivas (corriente alterna, CA) a diferentes frecuencias (que van desde los mHz hasta los MHz) y a una determinada amplitud, generalmente pequeña (10-20 mV) obteniéndose los valores de impedancia para cada frecuencia, son los llamados espectros de impedancia.

⁵⁶ A. Aballe, M. Marcos Bárcena, y J. Botana, Ruido electroquímico. Métodos de análisis. Ed. Septem. 2002.

⁵⁷ Boukamp, B. A. Non-Linear Least Squares Fit of AC-Impedance Measurements, in Computer Aided Acquisition and Analysis of Corrosion Data. Ed. Kendig M. W. and Bertocci U. Electrochemical Society. 1985.

⁵⁸ Raistrick, I. D. Application of Impedance Spectroscopy to Materials Science. Ann. Rev. Mater. Sci. Volume 16,. 1986, Page 343.

Al aplicar una señal de tipo senoidal a un sistema electroquímico la onda para un determinado instante obedece a la siguiente ecuación:

$$E = E_0 \cdot \text{sen} (\omega \cdot t) \quad (2.13)$$

Siendo E , el potencial en un momento dado (V), E_p , el valor del potencial de pico, ω , la velocidad angular, t , el tiempo (s) y f , la frecuencia (Hz).

la velocidad angular es:
$$\omega = 2 \cdot \pi \cdot f \quad (2.14)$$

Tanto la tensión como la corriente son considerados como vectores giratorios o “fasores” y pueden ser representados en un diagrama de Argand (Fig. 2.26). La tensión y la intensidad están en fase si el sistema es un sistema resistivo puro pero si aparecen inductancias o capacitancias se generan desfases entre la tensión y la intensidad.

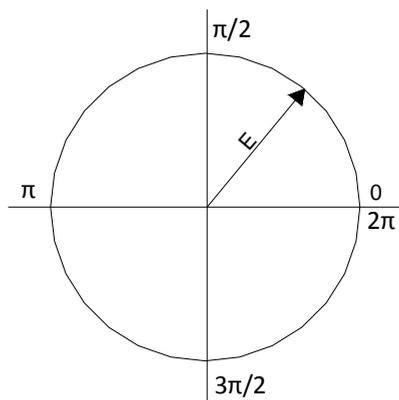


Fig. 2.26 Diagrama de Argand para el vector E

Como se aprecia en la Fig. 2.27 , la impedancia es un valor complejo que se puede representar como combinación de una parte real y una parte imaginaria o en formato de módulo y fase.

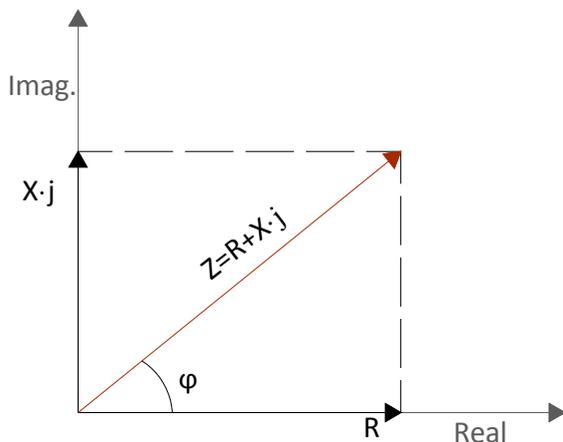


Fig. 2.27 Representación de la impedancia

A partir de la aplicación de la tensión senoidal el sistema mide la corriente entre las amplitudes de tensión aplicadas obteniéndose el módulo de impedancia y la fase.

Los valores de impedancia para todo el rango de frecuencia medido constituyen el espectro de impedancias que está muy ligado a las propiedades fisicoquímicas del sistema⁵⁹.

Este espectro de impedancias se representa habitualmente en la gráfica Bode, $\log Z$ vs $\log f$, o en el gráfico conocido como Nyquist, Impedancia real Z vs o Impedancia imaginaria Z' , tal y como se muestra en la Fig. 2.28

El principal inconveniente de esta técnica reside en el tiempo necesario para el análisis ya que cuando se llega a bajas frecuencias los ensayos requieren de más

⁵⁹ J.R. Macdonald, E. Barsoukov. Impedance Spectroscopy. Theory, Experiment and Applications. 2nd Edition, John Wiley&Sons, Inc.2005.

tiempo. Por otro lado, para la interpretación de los datos obtenidos es necesario simular los datos y gráficas con un circuito equivalente representativo de las condiciones reales del sistema, es decir, debemos modelizar el sistema químico a partir de elementos o componentes físicos.

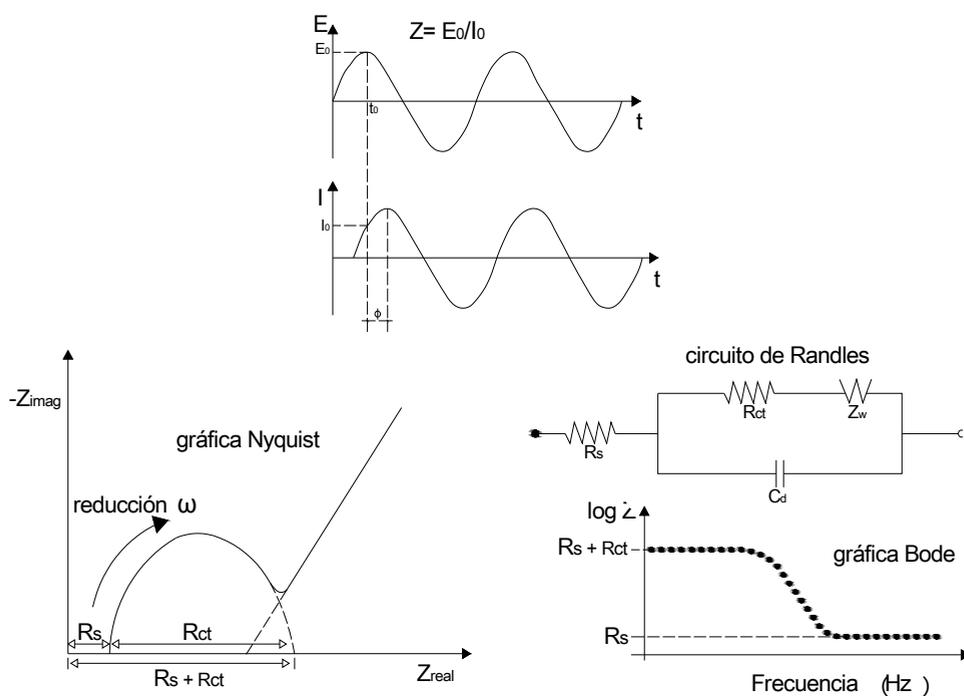


Fig. 2.28 Circuito equivalente de Randles: gráficas de Bode y Nyquist

Cada elemento presenta una respuesta característica según la frecuencia de la señal, lo que define la impedancia del elemento (Fig. 2.28). La suma de las impedancias de todos los elementos presentes es la impedancia total y la función que la define puede llegar a ser muy compleja en determinados sistemas.

La ventaja de esta técnica es que obtenemos mucha información del sistema, tanto de la interfase del electrodo como del medio objeto de estudio. Para aplicar esta técnica se utilizan configuraciones a tres electrodos.

Es una técnica que se ha aplicado al campo de la corrosión recientemente⁶⁰ pero que ha tenido gran aceptación y hoy día es una de las técnicas más utilizadas para estudiar procesos de corrosión y para estudios de matrices de hormigón^{61,62}.

En el campo de la corrosión, con respecto a otras técnicas, presenta la ventaja de permitir en base a los diagramas de Nyquist y Bode realizar aproximaciones de los mecanismos asociados a los procesos de corrosión.

A partir de la determinación de los circuitos equivalentes es posible deducir la capacidad de la doble capa eléctrica de la interfase acero-hormigón, la resistencia a la polarización de la armadura y la resistencia del medio.^{63,64}

Si la técnica se aplica mediante sensores es necesario utilizar un electrodo sensor de trabajo, un contraelectrodo y una referencia.

⁶⁰ Elsener, B and Böhm, H. Corrosion of steel in mortar studied by impedance measurements. *Electrochemical Methods in Corrosion Research*, Ed. Duprat, Materials Science Forum, 1986, Pages 363-372.

⁶¹ Sung Woo Shin, Tae Keun Oh, Application of electro-mechanical impedance sensing technique for online monitoring of strength development in concrete using smart PZT patches, *Construction and Building Materials*, Volume 23, Issue 2, February 2009, Pages 1185-1188.

⁶² I. Sánchez, X.R. Nóvoa, G. de Vera, M.A. Climent, Microstructural modifications in Portland cement concrete due to forced ionic migration tests. Study by impedance spectroscopy, *Cement and Concrete Research*, Volume 38, Issue 7, July 2008, Pages 1015-1025.

⁶³ Guangling Song, Equivalent circuit model for AC electrochemical impedance spectroscopy of concrete, *Cement and Concrete Research*, Volume 30, Issue 11, November 2000, Pages 1723-1730.

⁶⁴ Mohamed Ismail, Masayasu Ohtsu, Corrosion rate of ordinary and high-performance concrete subjected to chloride attack by AC impedance spectroscopy, *Construction and Building Materials*, Volume 20, Issue 7, September 2006, Pages 458-469.

2.8 CONDUCTIMETRÍA. MEDIDA DE LA RESISTIVIDAD

Se trata de una técnica no farádica que se utiliza para determinar la conductividad/resistividad de una muestra. A partir de la aplicación de una señal alterna de onda cuadrada o senoidal y midiendo la corriente que circula es posible determinar la conductancia/resistencia de la muestra.

Los métodos que se utilizan para medir la resistividad en hormigones son el método directo (a 2 electrodos), y el método de 4 puntas o método de Wenner (cuyo nombre deriva del uso de 4 electrodos para la instrumentación). El procedimiento de medida y cálculo está descrito en las normas UNE83988-1 y UNE83988-2:

- la medida a dos electrodos o método directo: se determina la conductancia, se calcula la resistencia (inversa de la conductancia) y después, a partir de sección de la probeta y la distancia entre los electrodos se obtiene la resistividad (multiplicando la resistencia por la constante de celda $k=\text{área}/\text{distancia}$ entre electrodos).
- el método de cuatro puntas: Con los electrodos extremos aplicamos una corriente que medimos con un amperímetro y con los dos electrodos centrales medimos la tensión y la distancia entre ellos. A partir de los datos obtenidos se determina la resistividad de la muestra.

Los sensores para la medida de la resistividad o conductividad del hormigón han sido ampliamente utilizados ya que la resistividad del hormigón está directamente relacionada con el contenido de agua existente en el mismo y con su estructura. Este hecho hace que se utilicen medidas de resistividad para valorar de forma indirecta los procesos de fraguado y endurecimiento del hormigón, el grado de

humedad en las fases de curado, la resistencia a la penetración de cloruros y a la carbonatación, el acceso de agua o los efectos de secado.⁶⁵

En hormigón, la resistividad se expresa habitualmente en $k\Omega\cdot\text{cm}$, y la medida de este parámetro se puede utilizar como método indirecto o método complementario de evaluación los procesos de corrosión al ser determinante en la cinética del proceso el contenido de humedad.⁶⁶

Este tema ha sido objeto de numerosos estudios⁶⁷. La Tabla 2.4 recoge la clasificación de la probabilidad de corrosión de las armaduras en función de la resistividad del hormigón.⁶⁸

Tabla 2.4. Resistividad y probabilidad de corrosión

Resistividad	Probabilidad de corrosión
> 100 -200 $k\Omega\cdot\text{cm}$	No permite distinguir entre acero en estado activo o pasivo de corrosión. Las velocidades de I_{corr} serán muy bajas, independientemente del contenido de cloruros o del nivel de carbonatación
50 - 100 $k\Omega\cdot\text{cm}$	Velocidades de corrosión bajas
10 - 50 $k\Omega\cdot\text{cm}$	Velocidades de corrosión moderadas o altas, en hormigones carbonatados o con cloruros
< 10 $k\Omega\cdot\text{cm}$	La resistividad no es el parámetro controlante del proceso. El valor de I_{corr} obtenido reflejará la cota superior de la velocidad de corrosión en ese hormigón para un determinado contenido de cloruros o un nivel de carbonatación.

⁶⁵ Andrade, C., d'Andrea R., Castillo A., Castellote M. The use of electrical resistivity as ndt method for specification the durability of reinforced concrete NDTCE'09 Nantes, France, June 30th-July 3rd, 2009.

⁶⁶ Alonso, C. and Andrade C. Corrosion in steel reinforcement in carbonated mortar. Advances in cement research. Volume 1, Issue 3, 1988, Pages 155-163.

⁶⁷ Alonso, C. ; Andrade C.; González, J.A. Relation between concrete resistivity and corrosion rate of the reinforcements in carbonated mortar made with several cement types, Cement and Concrete Research, Volume 18, 1998, Pages 687-698.

⁶⁸ Feliú S.,González, J.A., Feliú S. JR. y Andrade C, Relationship between conductivity of concrete and corrosión of reinforcing bars, British Corrosion Journal, Volume 24, n°3,1989.

Para la medida de la resistividad mediante sensores en hormigón se usan electrodos inertes metálicos y la técnica de medida más utilizada es la de 4 puntas o Wenner. Para instrumentar, se disponen 4 electrodos sensores, en los extremos se inyecta una corriente (A) y entre los centrales se mide la diferencia de potencial (V).^{40,69,70}

En ocasiones se mide a dos electrodos aplicando el método directo realizando un calibrado previo para determinar un coeficiente de corrección de los valores obtenidos y poder determinar la resistividad.^{33,71}

Para no cometer errores de interpretación de las medidas debe tenerse en cuenta que esa corrección no es de tipo lineal, cambia en función de la disposición y geometría de los sensores, en función de la resistencia del material (que evoluciona con el tiempo en el caso del hormigón) y depende del tipo de medio en que se realiza la medida, sólido o líquido. No se puede realizar un calibrado en disoluciones de resistividad conocida y determinar un coeficiente de corrección para la medida realizada en hormigón ya que la distribución de las líneas de campo es diferente en los dos medios.⁷²

En el trabajo, hay un capítulo específico donde se presenta una nueva metodología de medida de la resistividad y se implementan sensores para la

⁶⁹ John P Broomfield, Kevin Davies, Karel Hladky, The use of permanent corrosion monitoring in new and existing reinforced concrete structures, *Cement and Concrete Composites*, Volume 24, Issue 1, February 2002, Pages 27-34.

⁷⁰ Rob Reis, Galinda Gallaher, Robert Meline, Evaluation of the VTI ECI-1 Corrosion Monitoring Device. Department of Transportation . State of California. January 2006.

⁷¹ Jin-A Jeoung, Chung-Kuk Jin, Yong-Hwan Kim, Won-Sub Chung. Electrochemical Performance Evaluation of Corrosion Monitoring Sensor for Reinforced Concrete Structures, *Journal of Advanced Concrete Technology*, Volume 11, 2013, Pages 1-6.

⁷² W.J McCarter, T.M Chrisp, A Butler, P.A.M Basheer, Near-surface sensors for condition monitoring of cover-zone concrete, *Construction and Building Materials*, Volume 15, Issues 2-3, March-April 2001, Pages 115-124.

medida de la resistividad en hormigón. El método está basado en un estudio reciente sobre la medida de la resistividad en disoluciones acuosas.

2.9 QUIMIOMETRÍA

Como ya se ha comentado anteriormente la quimiometría puede ser una herramienta muy útil para procesar los datos obtenidos a partir de la aplicación de técnicas electroquímicas dinámicas ya que proporciona mucha información del sistema analizar los datos experimentales.

En 1975, la Sociedad Internacional de la Quimiometría la definió como: *“la disciplina química que utiliza métodos matemáticos y estadísticos para diseñar o seleccionar procedimientos de medida y experimentos óptimos, y para proporcionar la máxima información química mediante el análisis de datos químicos”*.

La quimiometría y las técnicas de análisis multivariante han sido utilizadas en diferentes trabajos relacionados con la corrosión o el estudio y análisis de las estructuras de hormigón armado. Ya en el año 2006 el PCA se implementó en el análisis de imágenes de puentes y la clasificación de daños⁷³, también ha sido utilizado con frecuencia para el análisis de los procesos de corrosión^{74,75}, o para evaluar la eficiencia de inhibidores de corrosión aplicados a diferentes tipos de

⁷³ Ikhlas Abdel-Qader, Sara Pashaie-Rad, Osama Abudayyeh, Sherif Yehia, PCA-Based algorithm for unsupervised bridge crack detection, *Advances in Engineering Software*, Volume 37, Issue 12, December 2006, Pages 771-778.

⁷⁴ Giorgio Luciano, Pierluigi Traverso, Paola Letardi, Applications of chemometric tools in corrosion studies, *Corrosion Science*, Volume 52, Issue 9, September 2010, Pages 2750-2757.

⁷⁵ Kyriaki Polikreti, Vassilike Argyropoulos, Demetres Charalambous, Aggelina Vossou, Vassilis Perdikatsis, Chryssa Apostolaki, Tracing correlations of corrosion products and microclimate data on outdoor bronze monuments by Principal Component Analysis, *Corrosion Science*, Volume 51, Issue 10, October 2009, Pages 2416-2422.

acero⁷⁶, incluso se han aplicado al análisis de daños en estructuras mediante técnicas de emisión acústica.^{77,78,79}

Existe un amplio campo de métodos que pueden ser aplicados en electroquímica, en nuestro caso hemos aplicado el:

- Pre-procesado de datos
- Análisis de Componentes principales (PCA)

2.9.1. Pre-procesado de datos.

Una de las características principales de la aplicación de determinadas técnicas electroquímicas es que se obtiene una elevada cantidad de información, que si por una parte es una ventaja, también se puede convertir en un inconveniente ya que ralentiza el posterior tratamiento de los datos mediante las herramientas de análisis multivariante y puede ser redundante o poco fiable. Por todo esto, diversos autores se han planteado el uso de algoritmos de compresión de datos de manera que solo la información que mejor describe el sistema sea la que se

⁷⁶ Ana Luísa de Queiroz Baddini, Sheila Presentin Cardoso, Eduardo Hollauer, José Antonio da Cunha Ponciano Gomes, Statistical analysis of a corrosion inhibitor family on three steel surfaces (duplex, super-13 and carbon) in hydrochloric acid solutions, *Electrochimica Acta*, Volume 53, Issue 2, 1 December 2007, Pages 434-446, ISSN 0013-4686, <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2007>.

⁷⁷ L. Calabrese, G. Campanella, E. Proverbio, Noise removal by cluster analysis after long time AE corrosion monitoring of steel reinforcement in concrete, *Construction and Building Materials*, Volume 34, September 2012, Pages 362-371.

⁷⁸ Ye Lu, Jianchun Li, Lin Ye, Dong Wang, Guided waves for damage detection in rebar-reinforced concrete beams, *Construction and Building Materials*, Volume 47, October 2013, Pages 370-378.

⁷⁹ L. Calabrese, G. Campanella, E. Proverbio, Identification of corrosion mechanisms by univariate and multivariate statistical analysis during long term acoustic emission monitoring on a pre-stressed concrete beam, *Corrosion Science*, Volume 73, August 2013, Pages 161-171.

tenga en cuenta a la hora de analizarlo. Moreno-Baron et al.⁸⁰ y Gutés et al.⁸¹ proponen un método basado la aplicación de algoritmos previos para comprimir los datos consiguiendo reducir tanto el número de variables, como el ruido que puede aparecer en determinados ensayos.

En ocasiones antes de aplicar la herramienta de análisis multivariante es conveniente llevar a cabo un pequeño pre-procesado de los datos. El tipo de pre-procesado más adecuado depende de la naturaleza de los datos y de la técnica que se vaya a utilizar. El pre-procesado debe aplicarse tanto a los datos de las variables independientes (D_{ij}) como a los de las variables dependientes (P_{ik}). Las técnicas de pre-procesado más comunes son:

- **Centrado con respecto a la media:** esta técnica suele utilizarse cuando los datos presentan un desplazamiento con respecto al nivel cero que no aporta información relevante sobre las diferencias entre muestras. En este caso es conveniente eliminar dicho desplazamiento restando a cada medida el valor promedio de los datos de la variable independiente correspondiente:

$$D_{CENij} = D_{ij} - D_{MEDj} \quad (2.15)$$

$$D_{MEDj} = \frac{\sum_{i=1}^M D_{ij}}{M} \quad (2.16)$$

Siendo D_{MEDj} , el valor medio de todas las muestras.

⁸⁰ L. Moreno-Baron, R. Cartas, A. Merkoci, S. Alegret, M. del Valle, L. Leija, P. R. Hernández, R. Muñoz. Application of the wavelet transform coupled with artificial neural networks for quantification purposes in a voltammetric electronic. Sens. Actuators B: Chem Volume 113, 2006, Page 487.

⁸¹ A. Gutés, F. Céspedes, R. Cartas, S. Alegret, M. del Valle, J. M. Gutiérrez, R. Muñoz. Multivariate calibration model from overlapping voltammetric signals employing wavelet neural networks. Chemometrics Intell. Lab. Syst.), Volume 83, 2006, Page 169.

- **Estandarización:** cuando los datos correspondientes a las variables independientes son de distinta naturaleza (sensores que miden distintos parámetros) puede resultar útil homogeneizar los datos dividiéndolos por la desviación estándar (ver 2.17). De esta forma se les da la misma importancia a todos ellos independientemente de cuál sea su naturaleza.

$$D_{STDij} = \frac{D_{ij}}{\sqrt{\frac{\sum_{I=1}^M (D_{ij} - D_{MEDj})^2}{M-1}}} \quad (2.17)$$

- **Autoescalado:** consiste en combinar las transformaciones de centrado y estandarización. Es decir, consiste en llevar a cabo una estandarización sobre datos que previamente han sido centrados con respecto a la media, tal y como aparece en la expresión 2.18. Para entender esta ecuación hay que tener en cuenta que la desviación estándar de los datos antes y después del centrado es la misma.

$$D_{AUTOij} = \frac{D_{CENij}}{\sqrt{\frac{\sum_{I=1}^M (D_{ij} - D_{MEDj})^2}{M-1}}} \quad (2.18)$$

- **Normalización:** se utiliza para conseguir que los datos tengan un valor entre -1 y +1. Consiste en dividir los datos cada variable independiente por el máximo (en valor absoluto) de cada una de ellas.

$$D_{NORMij} = \frac{D_{ij}}{\max_j (|D_{ij}|)} \quad (2.19)$$

Las expresiones 2.15-2.19 están referidas a los datos de las variables independientes (D_{ij}). Las mismas expresiones deberían ser aplicadas a las variables dependientes.

2.9.2. Análisis de Componentes Principales (PCA).

La técnica de análisis de componentes principales es una de las herramientas más utilizadas para interpretar los datos obtenidos de la aplicación de determinadas técnicas de análisis.

Tal y como se muestra en la Fig. 2.30 en un sistema cualquiera, la representación de los datos es sencilla midiendo una variable, dos variables o tres variables (Ver Tabla 2.5 y Fig. 2.29).

Tabla 2.5. Variables independientes en diferentes sistemas

VARIABLES	
MUESTRA	X1
M1	D11
M2	D21
M3	D31

VARIABLES		
MUESTRA	X1	X2
M1	D11	D12
M2	D21	D22
M3	D31	D32

VARIABLES			
MUESTRA	X1	X2	X3
M1	D11	D12	D13
M2	D21	D22	D23
M3	D31	D32	D33

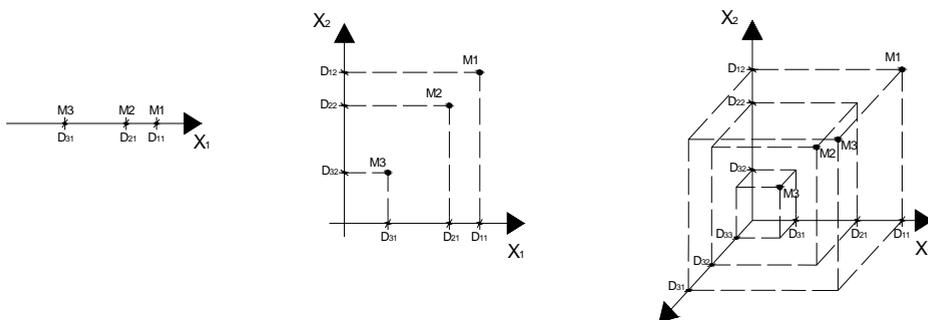


Fig. 2.29 Representación de la variable independiente en sistemas de sencillos

Cuando hay cuatro o más variables, su representación es compleja (Tabla 2.6 y Fig. 2.30):

Tabla 2.6. Sistema para cuatro variables

MUESTRA	VARIABLES			
	X1	X2	X3	X4
M1	D11	D12	D13	D14
M2	D21	D22	D23	D24
M3	D31	D32	D33	D34

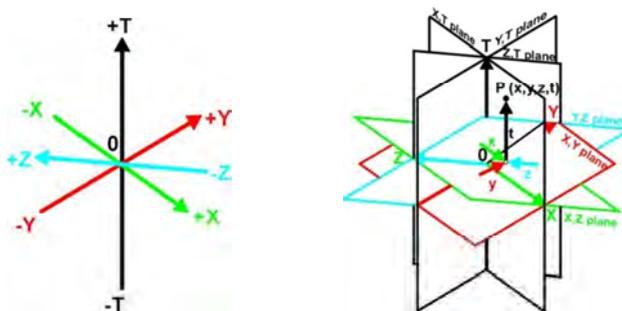


Fig. 2.30 Representación de la variable dependiente en un sistema de 4 variables.

Es por tanto necesario, para $(X \geq 4)$ reducir la dimensión del espacio de variables, es decir, buscar una nueva forma de representar la información más relevante de manera que perdiendo la mínima información se organice un nuevo espacio de variables. Las condiciones que se establecen son las siguientes:

- Que los ejes del nuevo espacio sean ortogonales entre sí.

- Que el conjunto de las Componentes Principales – PC - (nombre con el que se designa a los nuevos ejes del sistema) contengan toda la variabilidad del sistema, si bien, la mayor parte de la variabilidad se concentre en las primeras PC's , es decir, que la información más relevante se concentre en las primeras dimensiones.

Esta técnica es una herramienta matemática de compresión de datos mediante la conversión de los ejes de coordenadas que describen nuestro sistema en un nuevo sistema de coordenadas en el cual todos los nuevos ejes llamados componentes principales (PC) son ortogonales, ordenados todos ellos de manera que el primer componente, PC1, explique la mayor varianza posible, el segundo, PC2, el siguiente que más explique, y así sucesivamente. El PCA, permite reducir sistemas complejos de N variables a sistemas de 2-3 componentes principales.⁸²

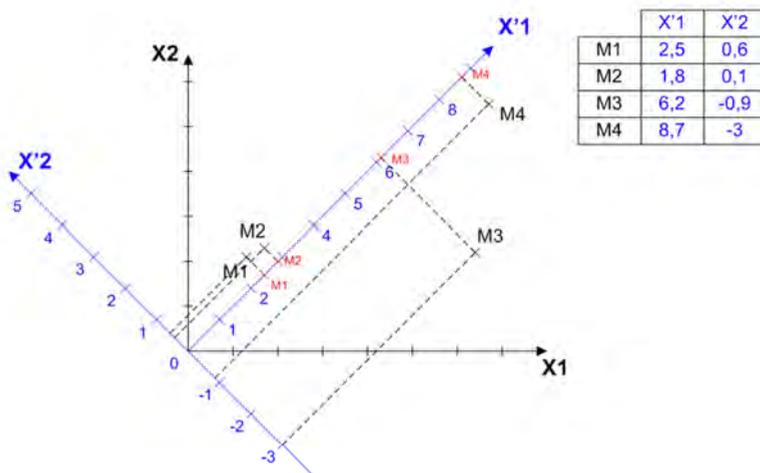


Fig. 2.31 Ejemplo de la reducción de las dimensiones de un sistema.

⁸² Miguel Alcañiz; Seminario de Lenguas Electrónicas: Fundamentos Electroquímicos y técnicas de Análisis Multivariante. I.D.M Centro de Reconocimiento Molecular y Desarrollo Tecnológico. 2011.

En la Fig. 2.31 se muestra un ejemplo de modo que en el nuevo sistema de referencia aparece un eje X'1 que contiene la información más relevante de la varianza de los datos, de este modo, se ha trasladado la información a dos dimensiones (X1, X2) a un nuevo eje (X'1) que es unidimensional y proporciona máxima variabilidad posible entre muestras.

Las Gráficas PCA

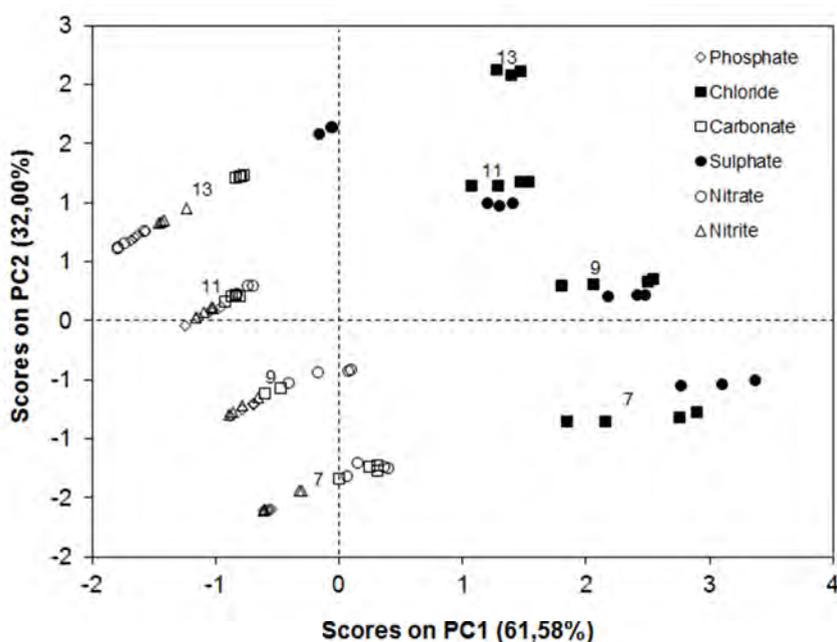


Fig. 2.32 Gráfica PCA de observaciones (scores) en con 2 PC's.

La gráfica que se obtiene a partir del PCA (Ver Fig. 2.32), demuestra la relación entre las diversas observaciones o experimentos. Las agrupaciones de los puntos de referencias en este diagrama sugieren algunas características comunes y se pueden utilizar para la clasificación. Una parte de las medidas disponibles se

puede utilizar como sistema del entrenamiento para definir las clases, mientras que el resto podrá ser empleado en estudios de validación. El número de PC que se incluyen debe ser suficiente elevado para asegurar la buena separación entre las clases.

Los resultados de PCA se expresan como los parámetros de la observación (scores) y los pesos de las variables (loads). Para alcanzar la interpretación de los resultados, éstos se expresan gráficamente en dos dimensiones (PC1 y PC2), pero dependiendo de la aplicación o del resultado, algunos autores utilizan un diagrama tridimensional (PC1, PC2, PC3). En la gráfica de scores (Fig. 2.32), se pueden observar las diferentes agrupaciones denominadas clusters, de modo que los puntos que estén próximos en el plano PC1-PC2 tienen características comunes, y lo contrario si se encuentran alejados. Sin embargo, una representación gráfica simple podría conducir al engaño porque tenemos que recordar qué porcentaje de la información total asume cada uno de los parámetros. En este sentido, el componente PC1 se asocia siempre al porcentaje más alto de la varianza explicada, y entonces las variaciones en el eje PC1 tendrán mucha más relevancia que variaciones en el eje PC2 o el otro parámetro principal.

La gráfica de los pesos (loads) proporciona la información en la relación al comportamiento de los sensores, de modo que si están cercanos en la gráfica significa que hay correlación entre ellos y ofrecen una información similar, mientras que si están alejados la información es diferente. La posición de los puntos de dos sensores respecto del centro ofrece información significativa. Si están formando un ángulo pequeño respecto al centro significa que existe una correlación y que por tanto ofrecen información. Si forman un ángulo de aproximadamente 180° , significa que ambas variables poseen una correlación

negativa, por lo que la información que ofrecen es contraria, es decir, si la señal de un sensor aumentara, la señal del otro disminuiría.

Y por último, el caso de que los puntos experimentales de ambos sensores formen un ángulo aproximado de 90° , significa que los sensores ofrecen información ortogonal, es decir, que son independientes uno del otro y que no existe correlación entre ellos. En la Fig. 2.33 se muestra un ejemplo de cada uno de los casos.

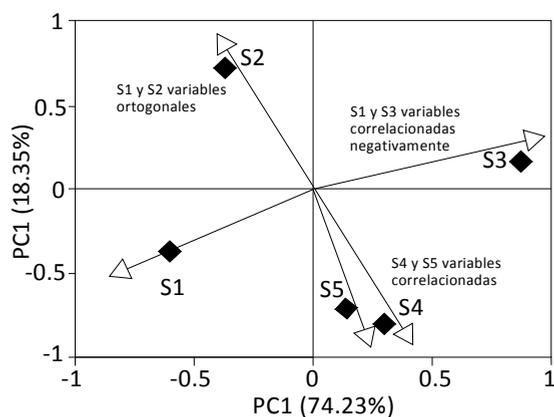


Fig. 2.33 Gráfica PCA (Loads).

Aunque en sentido estricto de proceso de datos el algoritmo PCA es una simple técnica de reducción de dimensiones, en la práctica se utiliza más bien como un método de clasificación de datos, porque en muchas ocasiones los resultados consisten en la representación bidimensional de un conjunto de medidas para ver si se pueden determinar agrupaciones (cluster) espontáneas entre las diferentes medidas realizadas previamente. De esta forma, el algoritmo PCA suele ser definido como un método de clasificación no supervisado y no paramétrico de reconocimiento de patrones.

**CAPÍTULO 3: SENSORES THICK-FILM
PARA LA MEDIDA DEL pH DEL
HORMIGÓN**

3.1. INTRODUCCIÓN

Como se había indicado con anterioridad, la elevada alcalinidad del hormigón, con valores de pH que oscilan habitualmente entre 12.5 y 13.7¹, y la existencia de un potencial electroquímico apropiado favorecen el desarrollo de una película de óxido pasivante de naturaleza electroquímica que protege al acero de la corrosión². Si se produce un descenso del pH en el hormigón, la estabilidad de la capa pasiva puede verse afectada y desencadenarse la corrosión generalizada de las armaduras si las condiciones termodinámicas son favorables.^{3,4,5,6}

El proceso de carbonatación del hormigón es el principal causante del descenso del pH en hormigones endurecidos. Consiste en un proceso de neutralización donde el $\text{Ca}(\text{OH})_2$, los silicatos de calcio hidratados (S-C-H) y determinados aluminatos reaccionan con el CO_2 para formar CaCO_3 y agua.⁷

Para los hormigones endurecidos, los métodos tradicionales para la determinación de la carbonatación tienen un carácter destructivo. El ensayo más habitual consiste en utilizar una disolución indicadora que contiene fenolftaleína

¹ A.L.A. Fraay, J.M. Bijen, Y.M. de Haan, The reaction fly ash in concrete. A critical examination, Cement and concrete research, Volume 19, 1989, Pages 235-246.

² J.A. González, J.M. Miranda, Consideraciones sobre los posibles mecanismos de corrosión de las estructuras de hormigón armado y sobre los factores que controlan su cinética". Revista de Metalurgia, Volume 40, 2004, Pages 89-100.

³ A. Bentur, S. Diamond, N.S. Berke, Steel corrosion in concrete: fundamentals and civil engineering practise, Taylor & Francis, London 1997.

⁴ J.P. Broomfield, Corrosion of steel in concrete: understanding, investigation and repair, E&FN SPON, London/New York 1997.

⁵ Bruno Huet, Valérie L'Hostis, Frédéric Miserque, Hassane Idrissi, Electrochemical behavior of mild steel in concrete: Influence of pH and carbonate content of concrete pore solution, Electrochimica Acta, Volume 51, Issue 1, 5 October 2005, Pages 172-180.

⁶ V.G. Papadakis, C.G. Vayenas, M.N. Fardis, Fundamental modeling and experimental investigation of concrete carbonation, ACI Mater. J., 88, Volume 5, 1991, Pages 363-373.

⁷ Gaspar-Tebar, Demetrio y Muñoz-Plaza, Miguel. Acción del CO_2 sobre un cemento portland. Materiales de construcción, CSIC, 1977, Page 611.

que permite determinar valores de pH comprendidos entre 9,5 y 8 al volverse incolora, pero no determinar valores de pH de zonas parcialmente carbonatadas.^{8,9,10}

Otras técnicas menos habituales y que requieren de equipamiento específico y personal especializado son el análisis térmico gravimétrico (TGA), o la difracción de rayos X (XRDA)^{11,12,13}. Por este motivo, el desarrollo de sistemas no invasivos como el uso de sensores facilitaría enormemente el control de dichos procesos.

En hormigón armado, la implementación de sensores para la medida del pH es poco habitual. Recientemente se han desarrollado sensores de tipo óptico, la fibra se une a un material sensible que cambia de color al variar el pH. Se han obtenido buenos resultados, pero debe estudiarse su respuesta a medio y largo plazo^{14,15}. También se han implementado en hormigón sensores electroquímicos de

⁸ Cheng-Feng Chang, Jing-Wen Chen, The experimental investigation of concrete carbonation depth, *Cement and Concrete Research*, Volume 36, Issue 9, September 2006, Pages 1760-1767.

⁹ RILEM Committee CPC-18, Measurement of hardened concrete carbonation depth, *Mater. Struct.*, Volume 18 1988, Pages 453-455.

¹⁰ L.J. Parrott, A Review of Carbonation in Reinforced Concrete, *Cement and Concrete Association*, Wexham Springs, GB. 1987.

¹¹ T. Fukushima, Y. Yoshizaki, F. Tomosawa, K. Takahashi, Relationship between neutralization depth and concentration distribution of $\text{CaCO}_3\text{-Ca(OH)}_2$ in carbonated concrete, V.M. Malhotra (Ed.), *Advances in Concrete Technology*, ACI SP-179, Tokushima, Japan, 1998, Pages 347-363.

¹² Géraldine Villain, Mickaël Thiery, Gérard Platret, Measurement methods of carbonation profiles in concrete: Thermogravimetry, chemical analysis and gammadensimetry, *Cement and Concrete Research*, Volume 37, Issue 8, August 2007, Pages 1182-1192.

¹³ V.G. Papadakis, M.N. Fardis, C.G. Vayenas, Hydration and carbonation of pozzolanic cements, *ACI Mater. J.*, Volume 89, Issue 2, 1992, Pages 119-130.

¹⁴ T. Hien Nguyen, Thillainathan Venugopala, Shuying Chen, Tong Sun, Kenneth T.V. Grattan, Susan E. Taylor, P.A. Muhammed Basheer, Adrian E. Long, Fluorescence based fibre optic pH sensor for the pH 10-13 range suitable for corrosion monitoring in concrete structures, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Volume 191, February 2014, Pages 498-507.

¹⁵ Marc Blumentritt, Kai Melhorn, Johannes Flachsbarth, Michael Kroener, Wolfgang Kowalsky, Hans-Hermann Johannes, A novel fabrication method of fiber-optical planar transmission sensors for monitoring pH in concrete structures, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Volume 131, Issue 2, 14 May 2008, Pages 504-508.

electrolito sólido obtenidos a partir de anodizados de superficies metálicas, siendo los más habituales los sensores potenciométricos MMO (Metal-Metal-Óxido) donde la respuesta electroquímica se interpreta en base a la reacción Metal (M) – Óxido de metal ($MxOy$), concretamente, se han descrito sensores para pH de Ti/IrO_x ¹⁶ Ir/IrO_2 ^{17,18}.

Debe tenerse en cuenta que como sensores de pH en medios acuosos se utiliza habitualmente el electrodo combinado o el de vidrio pero su uso se hace inviable en medio sólido por su falta de robustez y la necesidad de un mantenimiento periódico. Como alternativa, son muchos los tipos sensores de pH de electrolito sólido que han sido desarrollados durante años para el control de pH en disoluciones.

En la actualidad, es habitual fabricar este tipo de sensores con tecnologías de microelectrónica híbrida ya que permite obtener sensores de simple funcionamiento, pequeño tamaño y robustos. Además, técnicas como la de thick film (serigrafía en capa gruesa) aseguran un reducido coste de fabricación y la posibilidad de fabricación en serie.

Como electrodos de electrolito sólido sensibles al pH se han utilizado membranas de vidrio^{19,20}, electrodos de membrana polimérica^{21,22} y electrodos basados en

¹⁶ Shi-Gang Dong, Chang-Jian Lin, Rong-Gang Hu, Lan-Qiang Li, Rong-Gui Du, Effective monitoring of corrosion in reinforcing steel in concrete constructions by a multifunctional sensor, *Electrochimica Acta*, Volume 56, Issue 4, 15 January 2011, Pages 1881-1888.

¹⁷ H. Yu and L. Caseres, An embedded multi-parameter corrosion sensor for reinforced concrete structures, *Materials and Corrosion*, Volume 63, Issue 11, 2012, Pages 1011-1016.

¹⁸ Du, Rong-Gui, et al. In Situ Measurement of Cl-Concentrations and pH at the Reinforcing Steel/Concrete Interface by Combination Sensors. *Analytical chemistry*, Volume 78, Issue 9, 2006, Pages 3179-3185.

¹⁹ Belford, R.E., Owen, A.E., Kelly, R.G. Thick-film hybrid pH sensors. *Sensors and Actuators*, Volume 11, Issue 4, 1987, Pages 387-398.

²⁰ Tedjar, F., Zerroual, L. 'All solid' pH sensor *Sensors and Actuators: B. Chemical*, Volume 2, Issue 3, 1990, Pages 215-217.

óxidos metálicos^{23,24}. Los de tipo polimérico y los de membrana de vidrio presentan las desventajas de tener que realizar varias fases de fabricación y ser sensibles a medios muy ácidos o básicos. Otro tipo de sensores de pH que cabría destacar son los ISFET (Ion Sensitive Field Effect Transistors).

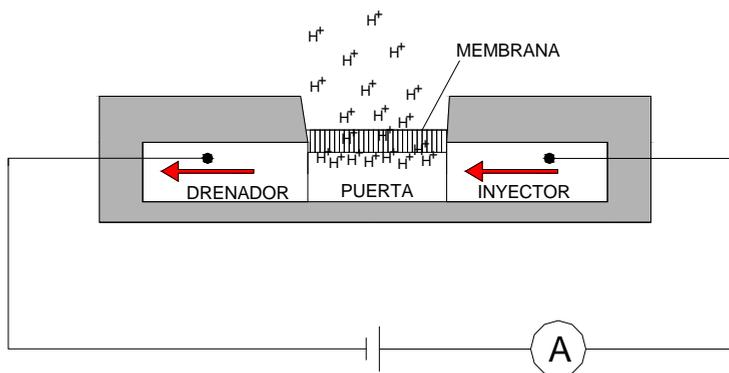


Fig. 3.1 Esquema tipo de un ISFET para control de pH en disoluciones.

El sensor ISFET (Fig. 3.1) consta de un inyector, una puerta y un drenador. A partir de la aplicación de una diferencia de potencial entre el inyector y el drenador, el paso de corriente es regulado por la puerta a partir de la absorción de iones a través de la membrana. La medida de corriente que atraviesa el sensor se relaciona fácilmente con el valor del pH del medio.²⁵

²¹ Lemke, U., Cammann, K., Kötter, C., Sundermeier, C., Knoll, M. Multisensor array for pH, K⁺, Na⁺ and Ca²⁺ measurements based on coated-film electrodes. *Sensors and Actuators: B. Chemical*, Volume 7, Issue 1-3, 1992, Pages 488-491.

²² Faria, R.C., Bulhões, L.O.S. Hydrogen ion selective electrode based on poly(1-aminoanthracene) film (1998) *Analytica Chimica Acta*, Volume 377, Issue 1, Pages 21-27.

²³ J.H. Liu, Y.H. Zhang, Z.Y. Zhang, L. Ni, H.X. Li, Study of thick-film pH sensors, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Volume 14, Issues 1-3, June 1993, Pages 566-567.

²⁴ J.A. Mihell, J.K. Atkinson, Planar thick-film pH electrodes based on ruthenium dioxide hydrate, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Volume 48, Issues 1-3, 30 May 1998, Pages 505-511.

²⁵ Villalpando Pérez, J.F, Miranda Velasco, M.M., Martínez Rosas, M.E, Martínez Reyes, H.L., ISFET sensor characterization, *Procedia Engineering*, Volume 35, 2012, Pages 270-275

Existen tecnologías alternativas al anodizado para construir sensores químicos en estado sólido que consisten en depositar el elemento activo sobre un sustrato a partir de distintas técnicas: manuales, capa fina (thin film) y capa gruesa (thick film). Las técnicas de capa fina y capa gruesa se utilizan para producir dispositivos de configuración plana en masa. La tecnología thin film se basa en la aplicación de procesos tecnológicos microelectrónicos, tales como sputtering o la deposición química en fase vapor (CVD), para depositar secuencialmente capas de espesores inferiores a 1 micra sobre un sustrato (generalmente silicio). Esta tecnología ofrece buenos resultados en el desarrollo de dispositivos miniaturizados en estado sólido y presenta la ventaja de poseer una gran reproducibilidad, no obstante, la infraestructura que se requiere para su diseño es muy costosa.

El uso de sensores de este tipo en estructuras de hormigón no es habitual. Existen algunos trabajos en los que se aplica la técnica thin film (capa fina) para fabricar sensores. En un trabajo reciente, se han fabricado sensores resistivos de corrosión en capa fina (600 nm) a partir de técnicas de pulverización catódica (magnetron sputtering) de acero sobre un sustrato de alúmina. A partir de la variación de la resistencia del sensor se correlacionan las velocidades de corrosión²⁶. Recientemente se ha desarrollado un sensor resistivo en tecnología thin film de Ag-Fe para la detección del acceso de cloruros en hormigones endurecidos con una configuración parecida a la anterior.²⁷

Como alternativa intermedia a la tecnología thin film (capa fina) y a las metodologías manuales de diseño de sensores, se presenta la tecnología thick film

²⁶ SeonYeob Li, Young-Geun Kim, Sungwon Jung, Hong-Seok Song, Seong-Min Lee, Application of steel thin film electrical resistance sensor for in situ corrosion monitoring, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Volume 120, Issue 2, 10 January 2007, Pages 368-377.

²⁷ Won-Jun Park, Hyun-Seok Lee, Sung-Hyung Joh, Han-Seung Lee, Monitoring method for the chloride ion penetration in mortar by a thin-film sensor reacting to chloride ion, *Construction and Building Materials*, Volume 53, 28 February 2014, Pages 403-410.

(capa gruesa), que permite construir sensores de forma masiva con una infraestructura mínima y buena reproducibilidad. Los electrodos de óxidos metálicos son además los más adecuados para ser fabricados en esta tecnología por la sencillez del proceso.

Este tipo de sensores fabricados con óxidos metálicos presentan una respuesta potenciométrica de tipo nernstiana a los cambios de pH. Son muchos los tipos de óxidos utilizables para sensar el pH, Ag_2O , PtO_2 , IrO_2 , RuO_2 , OsO_2 , Ta_2O_5 y TiO_2 ^{28,29,30}.

Para la fabricación de los sensores thick film es posible utilizar pastas resistivas comerciales que contengan este tipo de óxidos. Las pastas comerciales aglutinan los óxidos metálicos con vehículos de tipo orgánico o inorgánico lo que inhibe la difusión de los mismos y la pérdida progresiva de sensibilidad. Otra ventaja de esta tecnología frente a electrodos realizados mediante anodizados o por serigrafía manual es que el proceso de fabricación se puede estandarizar, asegurando la reproducibilidad entre distintas series.³¹

El sensor fabricado con la técnica thick film permite además integrar varios electrodos en el mismo soporte, adoptando diversas configuraciones (matriciales, alineadas...), de forma que se puede determinar simultáneamente el pH a diferentes profundidades y con varias repeticiones en cada nivel.

²⁸ Fog, A., Buck, R.P. Electronic semiconducting oxides as pH sensors. *Sensors and Actuators*, Volume 5, Issue 2, 1984, Pages 137-146.

²⁹ Koncki, R., Mascini, M. Screen-printed ruthenium dioxide electrodes for pH measurements. *Analytica Chimica Acta*, Volume 351, Issues 1-3, 1997, Pages 143-149.

³⁰ Atkinson, J.K., Cranny, A.W.J., Glasspool, W.V., Mihell, J.A. Investigation of the performance characteristics and operational lifetimes of multi-element thick film sensor arrays used in the determination of water quality parameters. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, Volume 54, Issue 3, 1999, Pages 215-231.

³¹ A multisensor in thick-film technology for water quality control. *Sensors and Actuators, A: Physical*, Volume 120, Issue 2, 2005, Pages 589-595.

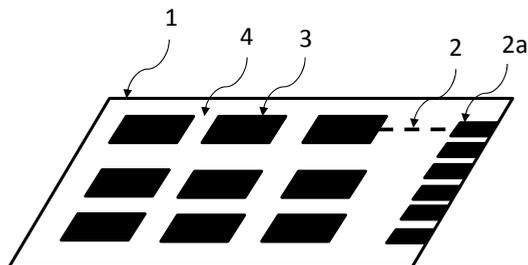


Fig. 3.2 Esquema-tipo de un sensor serigrafiado.

En la Fig. 3.2 se observa que el multisensor consta de un sustrato (1), una capa de material conductor sobre el sustrato (2), una zona terminal para la conexión eléctrica (2a), una capa sensible al pH (3) y sobre el material conductor, una capa aislante (4) que cubre todo el electrodo menos la zona terminal.

En cuanto a su geometría, el multisensor es habitualmente plano y puede adoptar cualquier configuración geométrica que permita un íntimo contacto con el medio.

Con el fin de monitorizar y realizar un control del proceso de carbonatación se ha caracterizado un sensor potenciométrico para pH fabricado en tecnología thick film. Entre las tecnologías de fabricación de electrodos disponibles en la actualidad, era la más adecuada para la finalidad que perseguíamos. El sensor se ha fabricado a partir de pastas resistivas. Los sensores se han estudiado en disolución (materiales, tiempo de respuesta, sensibilidad, límite de detección, reproducibilidad, reversibilidad, durabilidad y estudio de interferentes) y posteriormente se han realizado tests en probetas de hormigón.

3.2. EXPERIMENTAL

3.2.1. Materiales y fabricación. Tecnología de Screen-Printing

La tecnología screen-printing es una técnica serigráfica que consiste en aplicar con una espátula de goma tintas de diferentes características a través de una pantalla sobre la superficie de un sustrato. (Ver Fig. 3.2).

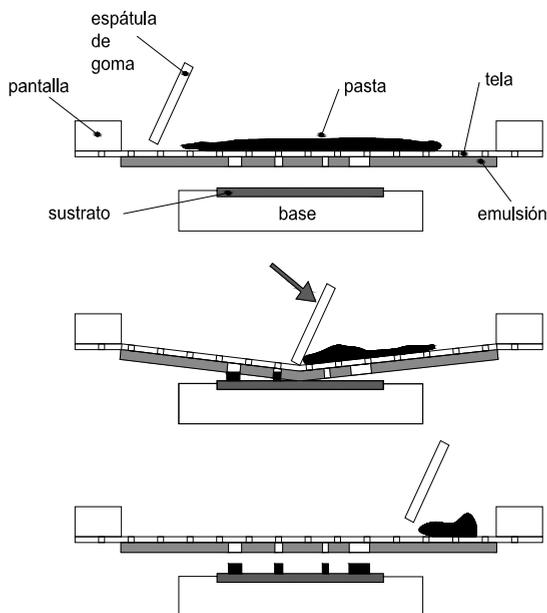


Fig. 3.3 Proceso de Serigrafía

Las pantallas son telas o mallas que se tensan sobre un marco. La preparación de las pantallas consiste en aplicar dispersiones coloidales de partículas muy pequeñas de monómeros en un medio (usualmente agua) y posteriormente someterlas a un curado para que polimericen. Un diseño previo de fotolitos permite definir una geometría precisa de la zona donde se va a producir la

transferencia de las pastas o tintas. En las áreas donde no habrá imagen, el paso de la tinta se bloquea mediante la emulsión polimérica.

Las pastas o tintas son empujadas a través de las pantallas mediante una rasqueta, hecha de material flexible. La pasta solamente pasará a través de la pantalla donde no exista emulsión. El patrón de la pantalla de impresión definirá el patrón de la impresión resultante sobre el sustrato. Como generalmente se imprimen materiales eléctricos para formar circuitos o sensores, el sustrato debe ser de algún material aislante como por ejemplo alúmina, poliéster o acero recubierto de porcelana.

Para fabricar el sensor se han utilizado tres pantallas, correspondientes a tres capas: el conductor, la pasta resistiva y el dieléctrico o protector aislante. (Ver Fig. 3.4). La pantalla para los conductores es de tela de poliéster de 230 mesh (Saatilene Hitech 90/48) y film de 30 μm (Ulano CDF3), para la pasta resistiva se han usado dos pantallas, una de tela de poliéster de 180 mesh (Saatilene Hitech 71/55) y film de 50 μm (Ulano CDF5) y otra de 305 mesh (Saatilene Hitech 120/40) y film de 30 μm (Ulano CDF3). Para la pasta dieléctrica se ha utilizado una tela de 180 mesh (Saatilene Hitech 71/55) y film de 50 μm (Ulano CDF3).

La geometría del dispositivo, que integra varios sensores en un mismo soporte en una matriz de 3x3 permite detectar el avance del frente de carbonatación del material a lo largo del tiempo si se dispone perpendicularmente a la superficie por la que tiene acceso el CO_2 en el material.

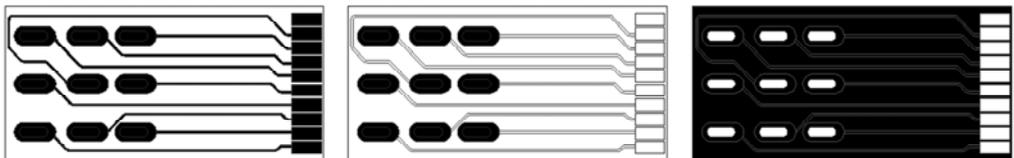


Fig. 3.4 Pantallas utilizadas en la fabricación (de izquierda a derecha: fotolito de conductores, fotolito de pasta resistiva, fotolito de la capa aislante).

- Primera etapa: Sobre el sustrato de alúmina se deposita una primera capa de material conductor Ag/Pd para formar las pistas y la zona de conexionado. Se ha serigrafiado una pasta conductora HERAEUS C1214D. Posteriormente, se fijaron al sustrato mediante tratamiento térmico de la serigrafía (de 800 a 900°C, en ciclo de 60 min. y un pico de 10 min).

El tratamiento térmico evapora el vehículo de la pasta y funde el metal sobre el soporte. El sistema sensor dispone de una zona terminal para el conexionado eléctrico al equipo de potenciometría. (Ver Fig. 3.5).

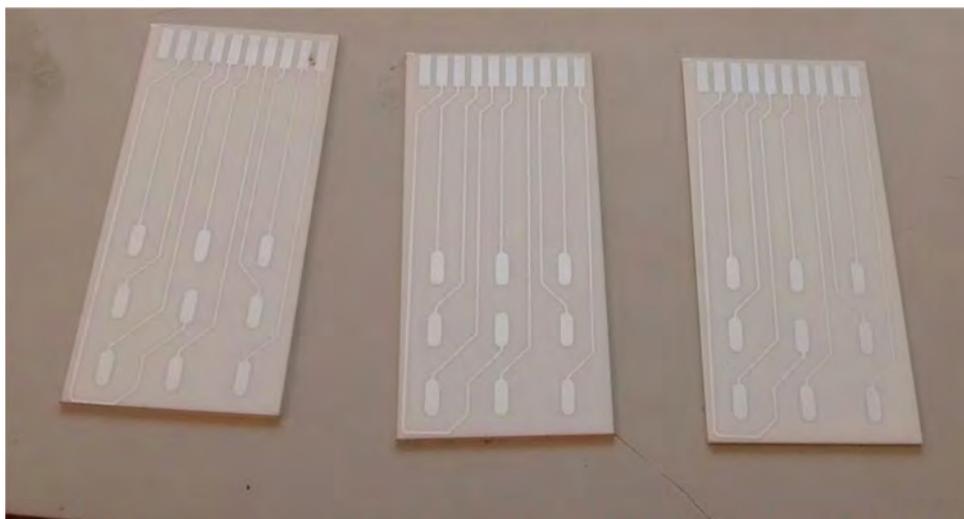


Fig. 3.5 Sustrato de alúmina con las pistas conductoras serigrafiadas.

- Segunda etapa: sobre las pistas conductoras del sustrato se deposita la pasta resistiva. La pasta se caracteriza por tener como componente principal óxidos metálicos. Se han utilizado para la fabricación pastas resistivas de la casa de HERAEUS serie R8900. Se han utilizado tres pastas diferentes de esta serie con el fin de estudiar cual ofrece mejor respuesta a las variaciones de pH. (Ver Fig. 3.6).



Fig. 3.6 Serigrafía de la pasta resistiva que constituye el elemento sensor.

A las pastas comerciales de tipo inorgánico se les conoce también como resistencia Cermet que son conductores que tienen su estructura formada por la fusión de fases conductoras en medios vítreos. Son pastas que resultan de la formación de una estructura mixta formada por disolución parcial del óxido metálico en un medio de naturaleza vítrea, contienen además pequeñas cantidades de aditivos que ajustan propiedades eléctricas específicas.^{32,33}

Para obtener una respuesta adecuada a las variaciones de pH en hormigones, los óxidos que incorporan las pastas deben cumplir una serie de condiciones:

³² McMurray, H.N., Douglas, P., Abbot, D. Novel thick-film pH sensors based on ruthenium dioxide-glass composites (1995) *Sensors and Actuators: B. Chemical*, Volume 28, Issue 1, Pages 9-15.

³³ Mihell, J.A., Atkinson, J.K. Planar thick-film pH electrodes based on ruthenium dioxide hydrate (1998) *Sensors and Actuators, B: Chemical*, Volume 48, Issue 1 -3, Pages 505-511.

- El óxido que contiene la pasta debe presentar diferentes formas oxidadas estables (como por ejemplo las formas del tipo MO_x/M_xO_y , donde M es la especie metálica y O el oxígeno necesario para formar el compuesto).
- Estas formas oxidadas se convierten una en otra a través de un proceso redox cuyo potencial de transferencia eléctrico sea dependiente del pH.
- El proceso redox debe presentar un comportamiento nernstiano, con una variación del potencial en función del pH de aproximadamente 59 mV/unidad de pH a 25 °C, en el rango habitual de pH de trabajo (para hormigón se puede establecer de 13.7 a 8).
- Los óxidos del metal utilizados como sensor no deben presentar especies aniónicas solubles a valores de pH superiores a 7.
- Las fases conductoras de las resistencias de capa gruesa deben además ser estables en el pico de temperatura de quemado.

Estos requerimientos hacen que unos pocos óxidos metálicos como los RuO_2 , IrO_2 , RhO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , TiO_2 , Ag_2O y cualquiera de sus mezclas sean los ideales ya que además de las condiciones expuestas anteriormente, son termodinámicamente estables a las temperaturas de quemado. Se han estudiado tres pastas, de Ag_2O (Tipo 1), de TiO_2 (Tipo 2) y de RuO_2 (Tipo 3) por ser componentes activos de pastas resistivas comerciales utilizadas para la serigrafía de componentes en tecnología de capa gruesa.

Los materiales vítreos utilizados en la composición de las pastas comerciales son generalmente borosilicatos, habitualmente de plomo por su relativamente baja temperatura de fusión, el vidrio tiene que tener una pequeña pero finita solubilidad a la temperatura de quemado.

La mezcla utilizada como tinta resistiva para la serigrafía, incluye además del polvo de óxido metálico y el polvo de borosilicato, disolventes como el terpineol o el butanol, una resina (etilcelulosa) que se utiliza para adecuar la reología del sistema y a veces un surfactante para evitar procesos de agregación de partículas. Tras el serigrafiado viene el secado, para eliminar el disolvente de la pasta y con el tratamiento térmico de quemado, se eliminan los aditivos orgánicos (etilcelulosa) y se produce la fusión de la mezcla óxido/borosilicato hasta sinterizar la mezcla con una microestructura densa libre de poros.

Tras un tratamiento térmico adecuado (quemado a unos 700°C en ciclo de 60 min. y pico de 10 min.) se elimina el vehículo orgánico de la tinta, a la vez que se agrega, adhiere y estabiliza el óxido metálico sobre la pista conductora.

- Tercera etapa: Se añade la capa dieléctrica GWENT D50706P3, recubriendo las distintas pistas conductoras pero dejando libre la superficie activa del óxido sensor y la zona de conexión eléctrico. Esta capa está formada por mezclas de vidrio (aluminio-silicato de plomo) y polvos cerámicos (Al_2O_3 y ZrO_2) a las que se aplica un tratamiento térmico durante 30 min. y un pico de 5 min. a unos 600°C para estabilizar el dieléctrico en el soporte. También pueden utilizarse resinas fotocurables o termoendurecibles que permiten rebajar la temperatura de tratamiento.

La elección del dieléctrico de protección se hizo en base la observación del comportamiento de dos tipos de dieléctrico comprobando que el dieléctrico GWENT D50706P3 era el que presentaba un mejor comportamiento en los rangos de pH utilizados. (Ver Fig. 3.7).

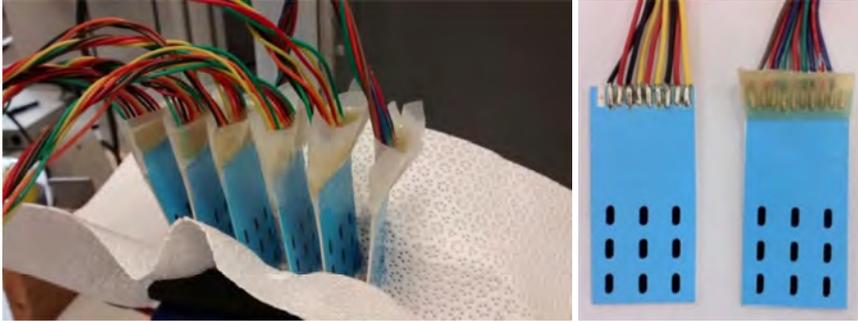


Fig. 3.7 Protección con resina epoxi de la zona de conexionado tras proceso de soldadura (Izquierda) y sensor tras soldadura del cableado de conexión a equipo de potenciometría y aspecto tras la protección con resina epoxi bicomponente (derecha).

El sensor ha sido construido sobre sustrato de alúmina RUBALIT 708S por CeramTec de 28mm x 58mm x 1 mm de espesor y los electrodos sensores se disponen en forma de matriz 3x3. Las ventanas de los electrodos sensores son de 2mm x 5 mm (10 mm^2 de superficie). (Fig. 3.8).

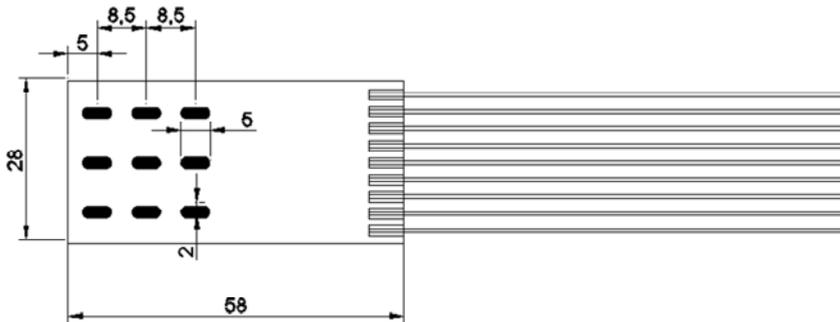


Fig. 3.8 Geometría de los sensores

La cocción se ha realizado conforme a las prescripciones del fabricante. La pasta resistiva contiene además del óxido metálico otros componentes (principalmente plomo, borosilicatos) en su composición final.

El protocolo de quemado es fundamental ya que en la superficie, si la temperatura de quemado no es la adecuada, se pueden formar una fina capa vitrificada que puede impedir el contacto del óxido con el medio.³⁴

3.2.2. Instrumentación

Las medidas se han realizado contra un electrodo de referencia SCE (Calomelanos Saturado- Hg/Hg₂Cl₂/KCl (sat) Radiometer Analytical XR110, +242 mV vs NHE.

Para las medidas potenciométricas se han utilizado dos equipos, un pH-metro Crison GLP-22 para contrastar las medidas de pH y un equipo de potenciometría realizado en el IDM de 16 canales compuesto por un amplificador operacional OPA129P con entrada de alta impedancia ($10^{15} \Omega$) configurado como buffer de tensión y una tarjeta de adquisición de datos ADLINK-9112 utilizando un programa desarrollado con VEE-Pro, que permite la medida en continuo de 16 sensores. La resolución de la adquisición de las mediciones era ± 0.001 V. El seguimiento de la evolución del potencial de cada electrodo hacía en la pantalla del ordenador conectado al equipo.

Para disminuir el ruido de la señal potenciométrica lo máximo posible el equipo y la celda se colocaron en una caja de Faraday. Por otro lado, el equipo incorporaba una conexión a tierra. Los cables internos de conexión también fueron apantallados. Con todo ello, se reducía el ruido de forma considerable, obteniéndose curvas de potencial con valores que no excedían los 2 mV de ruido.

³⁴ Eduardo García Brejio, Diseño de un Sistema multisensor en tecnología thick-film; fabricación, caracterización y estudio de su aplicabilidad a la medida de parámetros físico-químicos, Universidad Politécnica de Valencia, 2004.

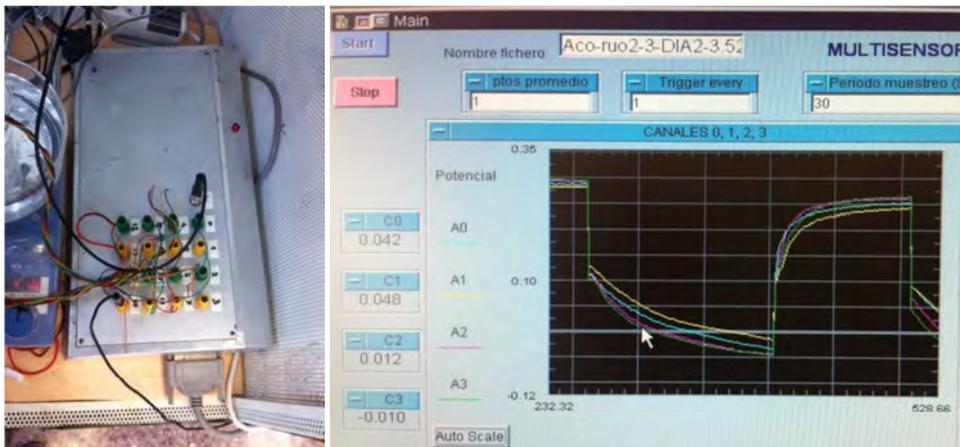


Fig. 3.9 Equipo multicanal para la adquisición de datos (izquierda), y software de visualización (derecha).

Para el análisis de las pastas se ha utilizado un microscopio electrónico de barrido (SEM 2). El microscopio cuenta con las siguientes aplicaciones: detector de electrones secundarios (SE), detector de electrones retrodispersados (BSE), detector de rayos X (EDS), detector de rayos X (WDS) y detector de electrones retrodispersados difractados (EBSD). El recubrimiento se hizo por vacío con hilo de carbono. (Ver Fig. 3.10).

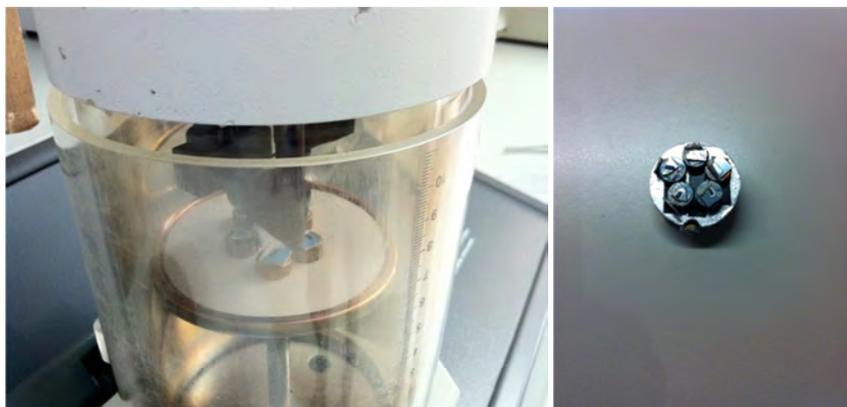


Fig. 3.10 Recubrimiento con carbono de las muestras y preparación para análisis.



Fig. 3.11 Microscopio electrónico utilizado para el análisis.

3.2.3. Calibrado en disolución

Se realizó un acondicionamiento previo de los sensores durante 8 h mediante inmersiones alternativas en disolución preparadas con ácido nítrico (pH 5) y con hidróxido de sodio (pH 12.5) por periodos de 15 minutos y 8h en dos días consecutivos. Después de cada inmersión, el sensor se enjuagó con agua desionizada y se secó con papel. Realizar un buen acondicionamiento es necesario para obtener una buena sensibilidad, reproducibilidad y un tiempo de respuesta rápido ya que se consigue activar la superficie electroquímicamente.



Fig. 3.12 Acondicionamiento de una serie de sensores. Medición realizada con pH-metro Crison

Los sensores fueron calibrados en cuatro disoluciones de diferente grado de alcalinidad y las medidas se contrastaron con un pH-metro Crison GLP-22 y un electrodo de vidrio Crison ref.52-02. Las medidas se realizaron en caja de Faraday utilizando un criotermostato conectado a una celda de vidrio para asegurar una temperatura de trabajo constante.

Las disoluciones de poro preparadas simulaban cuatro grados diferentes de carbonatación del hormigón, una disolución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturada que simula un hormigón no carbonatado a pH 12.6 y tres disoluciones que simulaban distintos grados de carbonatación. Una disolución de Na_2CO_3 (0,1M) a pH 11.14, otra disolución de NaHCO_3 (0,015M) + Na_2CO_3 (0,005M) a pH de 9.6 y una última disolución de NaHCO_3 (0,1M) a pH 8.37.

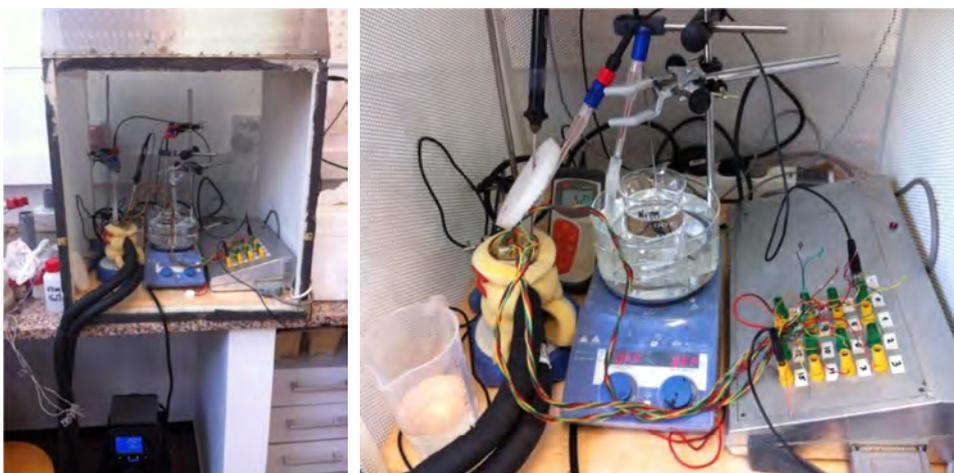


Fig. 3.13 Celda electroquímica de medida (izquierda) y montaje para la toma de medidas con equipo de potenciometría multicanal (derecha).

Las rectas de calibración se obtuvieron a diferentes temperaturas: 40, 25 y 10°C. Todos los compuestos utilizados eran de grado analítico y fueron suministrados por Sigma-Aldrich.

3.2.4. Test en probetas de hormigón

Para ver la respuesta de los sensores en el hormigón, se hicieron probetas cúbicas de 10 cm de lado con un hormigón de baja calidad, a/c 0.65, para facilitar el proceso de difusión de CO₂ y la carbonatación de la matriz. Para la fabricación del hormigón se utilizó un cemento CEM II / B-M (S-L) 42,5 R y dos tipos de áridos de machaqueo calizos, un árido grueso 4/12 y una árido fino 0/4. Las características de la dosificación están recogidas en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Composición del Hormigón para una relación a/c 0.65 Kg/m³

	Kg/m ³
Cemento	250
Agua	162.5
Árido grueso	1290
Árido fino	700



Fig. 3.14 Fabricación de probetas de hormigón con los sensores embebidos.

Antes del hormigonado, se colocó el multisensor en el centro de la probeta, situando la primera línea de electrodos (3 electrodos) a una distancia de 12.5 mm de una de las caras (Fig. 3.15) y sacando los cables de conexión eléctrica por la cara opuesta.

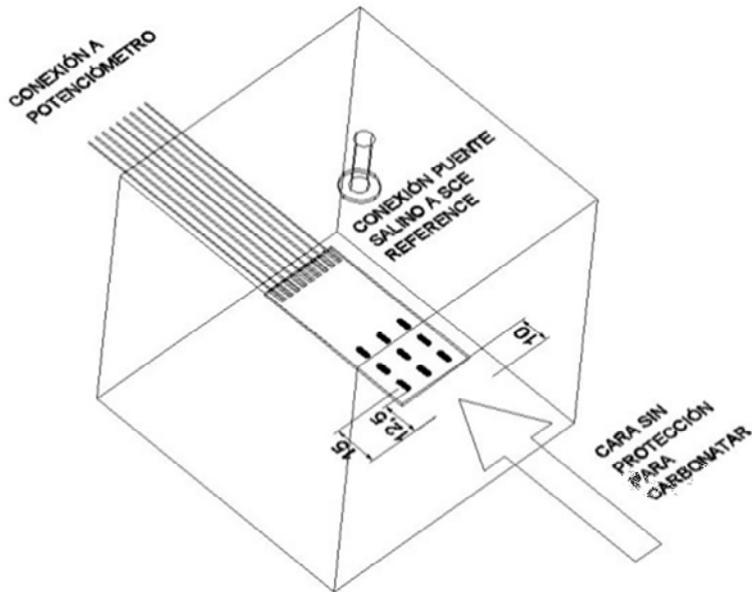


Fig. 3.15 Disposición del sensor en probetas de hormigón y conexión al puente salino para el electrodo de referencia.

Las probetas se desmoldaron a las 48 horas de su hormigonado y se mantuvieron en una cámara de curado a 20 °C y HR superior al 95% hasta la edad de 14 días. Posteriormente, se almacenaron en el laboratorio a temperatura ambiente durante 14 días y se secaron en estufa durante 48 horas antes del ensayo de carbonatación acelerada.

Para poder conectar la tubería con el puente salino de la referencia, se dispuso una conexión unida a la probeta con resina epoxi RS 199-1468. Se aplicó también una pintura impermeable en todas las caras de la probeta excepto en la situada más próxima a los electrodos (Fig. 3.16) para permitir el ingreso de CO₂ solo por esa cara.

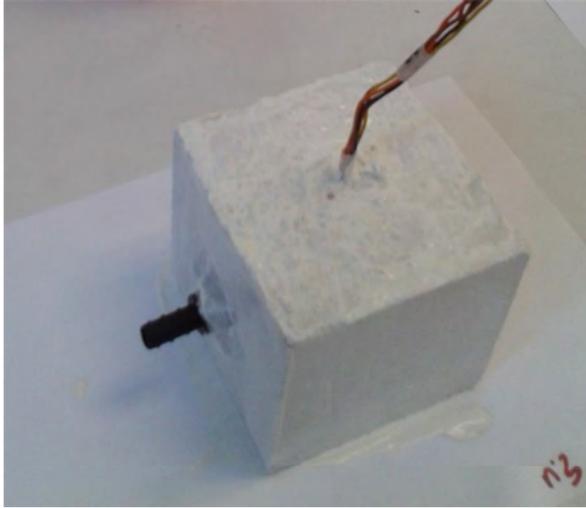


Fig. 3.16 Aplicación de pintura impermeable en las probetas.

Por otro lado, se fabricaron probetas de las mismas características con sensores embebidos para realizar un seguimiento de la evolución del potencial durante las etapas de fraguado, endurecimiento y secado del hormigón.

3.2.5. Preparación de la cámara de carbonatación. Bomba de vacío

Para la realización de los test en probetas ha sido necesario acondicionar una cámara donde poder realizar los ensayos de carbonatación acelerada. Para la adquisición de datos se ha utilizado el equipo multicanal para que los datos quedasen registrados de forma continua. Para poder conectar las diferentes probetas al electrodo de referencia único se diseñó una tubería con un puente salino que se connexionaba a la boquilla existente en la cara superior de las mismas. (Ver Fig. 3.17 y Fig. 3.18).

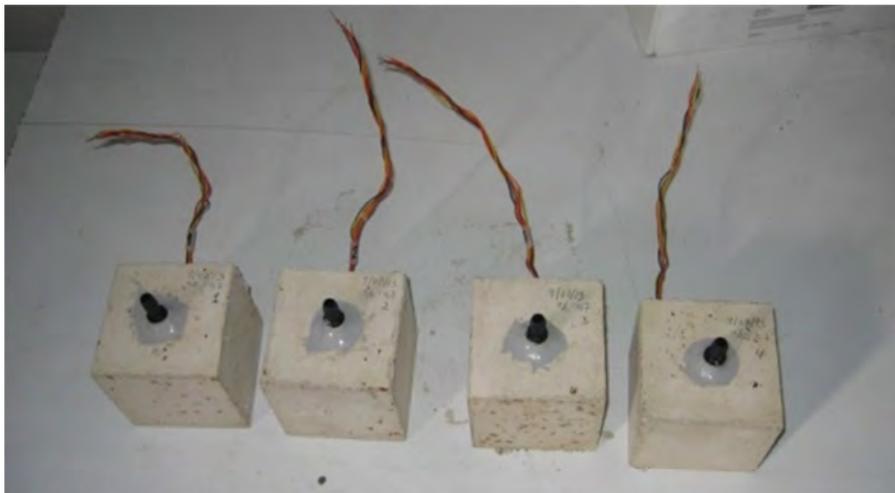


Fig. 3.17 Probetas con pieza de conexionado al puente salino

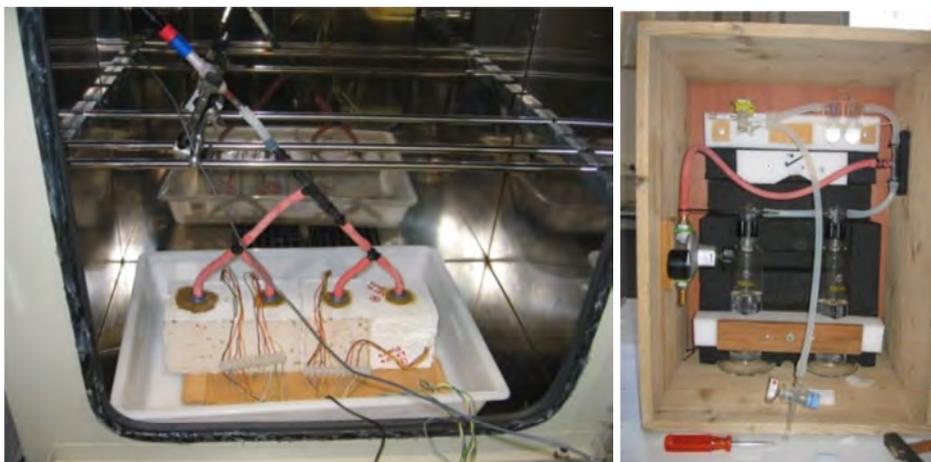


Fig. 3.18 Montaje en el interior de la cámara de carbonatación (izquierda) y línea de vacío portátil (derecha).

Para acelerar el proceso de carbonatación se ha preparado una línea combinada gas y vacío portátil para aumentar progresivamente la concentración de CO_2 de la cámara (Fig. 3.18).

Tabla 3.2. Secuencia de presiones y concentraciones de CO₂ tras los ciclos de vacío realizados.

	CICLO DE VACÍO											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	...	18
Atm aire	0.980	0.961	0.942	0.923	0.905	0.887	0.870	0.853	0.836	0.819	...	0.698
Atm CO₂	0.020	0.019	0.019	0.019	0.018	0.018	0.018	0.017	0.017	0.016	...	0.014
% CO₂	0.020	0.039	0.058	0.077	0.095	0.113	0.130	0.147	0.164	0.181	...	0.301

Se ha aumentado la concentración de CO₂ hasta llegar a una concentración próxima al 30%, que es del orden de 769 veces la concentración de CO₂ atmosférica (0.039%)³⁵. Al ser la velocidad de difusión directamente proporcional a la concentración, 7 días corresponderían aproximadamente a 14 años de exposición.

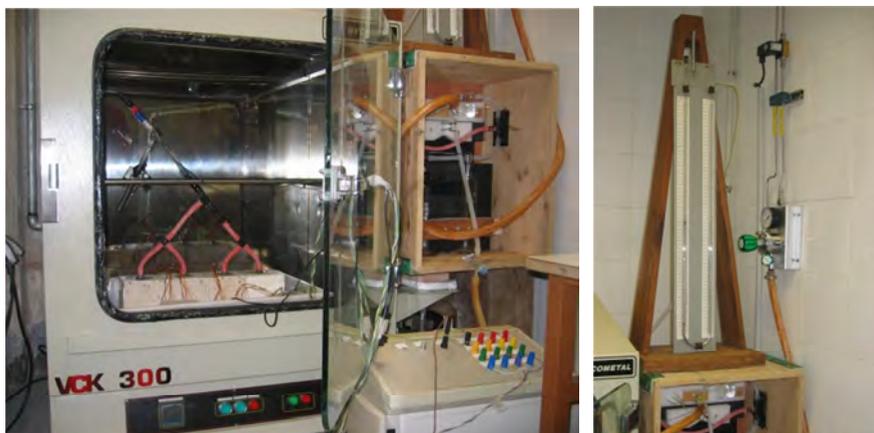


Fig. 3.19 Montaje de la cámara de carbonatación en recinto dotado con sistema de alarma por fugas de CO₂ (izquierda). Barómetro de mercurio (derecha).

Los datos de potencial de los distintos electrodos se registraron cada minuto en la CPU.

³⁵ Fuente: Informes del observatorio Manua Loa (Hawai)

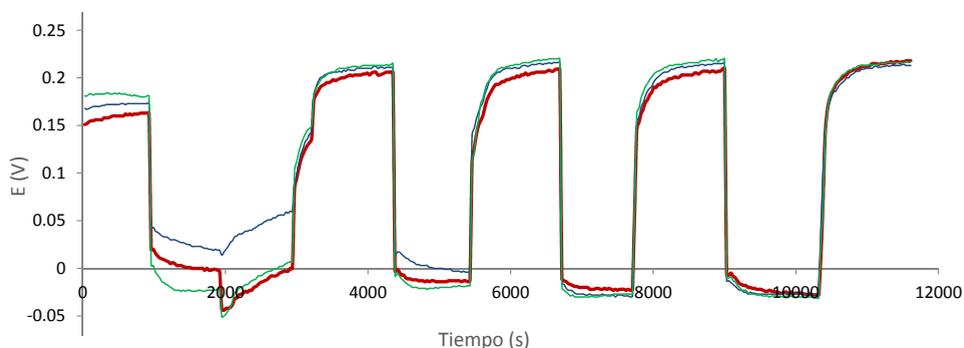
3.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.3.1. Estudios realizados en disolución

3.3.1.1. Acondicionamiento de los sensores

Una vez preparado el dispositivo, la superficie activa necesita hidratarse para responder a las variaciones de pH, tal y como lo explica la teoría de intercalación de oxígeno de Fog y Buck³⁶. Además de hidratarse, el sensor debe habituarse a variaciones bruscas de pH, y para ello, se realiza el proceso de acondicionamiento.

El acondicionamiento ha consistido en la inmersión alternada del sensor durante ocho horas en ciclos de 15-20 minutos en dos días consecutivos. Se utilizaron dos disoluciones, una disolución preparada con ácido nítrico y otra con hidróxido de sodio, a valores de pH de 5 y 12.5 respectivamente.



En la Fig. 3.20 se aprecia la evolución de los sensores durante una fase del proceso de acondicionamiento electroquímico. Se observa como progresivamente se alcanzan valores de potencial mucho más reproducibles. Por otro lado, se reducen

³⁶ A. Fog, R. P. Buck. Electronic semiconducting oxides as pH electrodes. *Sensors and Actuators B*, Volume 5, 1984, Pages 137-146.

los tiempos necesarios hasta alcanzar el potencial estable (mejora el tiempo de respuesta del sensor).

3.3.1.2. Estudio de sensibilidad

La IUPAC define la “sensibilidad de calibración” como la pendiente de la curva de calibración a la concentración de interés. La mayoría de las curvas de calibración utilizadas en química analítica son de primer orden y pueden describirse por la ecuación:

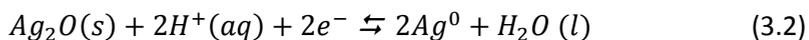
$$S = m \cdot c + S_{bl} \quad (3.1)$$

Siendo, **S**, la señal medida, **m**, la pendiente de la recta, **c**, la concentración de analito, **S_{bl}**, la señal instrumental para un blanco.

La sensibilidad es el parámetro que caracteriza la respuesta del electrodo. Se expresa en el caso de sensores potenciométricos en mV por década, y en la medida del pH, en mV por unidades de pH ($\text{mV} \cdot \text{pH}^{-1}$). Si se representan las curvas de potencial de electrodo vs pH, la sensibilidad sería la pendiente del tramo lineal de la curva de calibración. En función de la cercanía de ésta a 59 mV, se evalúa si la respuesta del sensor es nernstiana o no.

La respuesta de determinados óxidos, tal y como se puede comprobar en los diagramas de Pourbaix, es de tipo lineal y responde a la ley de Nernst.

Para las pastas que contienen Ag_2O puede ser interpretada de acuerdo a la siguiente reacción redox:



Para cuyo proceso, la correspondiente ecuación de Nernst es:

$$E = E^0_{Ag_2O/Ag^0} - \frac{59.16}{2} \cdot \log \frac{a_{Ag^0} \cdot (H_2O)}{a_{Ag_2O} \cdot (H^+)^2} \quad (3.3)$$

Al estar trabajando bajo condiciones potenciométricas, es decir, sin existencia de circulación de corriente ($i=0$), la actividad de la Ag^0 y de los Ag_2O no cambia. Si se supone su actividad igual a la unidad, el potencial del electrodo de Ag_2O/Ag sería:

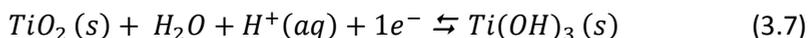
$$E = E^0_{Ag_2O/Ag^0} + \frac{59.16}{2} \cdot \log \frac{(H^+)^2}{(H_2O)} \quad (3.4)$$

Para esta ecuación podemos suponer una actividad del agua constante e igual a 1 al trabajar en disolución, siendo la respuesta potenciométrica la siguiente:

$$E = E^0_{Ag_2O/Ag^0} + 59.16 \cdot \log (H^+) \quad (3.5)$$

$$E = E^0_{Ag_2O/Ag^0} - 59.16 \cdot pH \quad (3.6)$$

Para los sensores fabricados con pastas que contenían TiO_2 la respuesta puede ser interpretada de acuerdo a la siguiente reacción redox:



Para cuyo proceso, la correspondiente ecuación de Nernst es:

$$E = E^0_{TiO_2/Ti(OH)_3} - \frac{59.16}{1} \cdot \log \frac{a_{Ti(OH)_3}}{a_{TiO_2}^2 \cdot (H_2O) \cdot (H^+)} \quad (3.8)$$

Al trabajar en condiciones potenciométricas, sin existencia de circulación de corriente ($i=0$), la actividad de los óxidos de titanio se supone igual a la unidad, por lo que el potencial del electrodo sería:

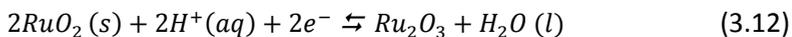
$$E = E^0_{TiO_2/Ti(OH)_3} + \frac{59.16}{1} \cdot \log \frac{(H_2O) \cdot (H^+)}{1} \quad (3.9)$$

Suponiendo la actividad del agua constante e igual a 1 al trabajar en disolución:

$$E = E_{TiO_2/Ti(OH)_3}^0 + 59.16 \cdot \log (H^+) \quad (3.10)$$

$$E = E_{TiO_2/Ti(OH)_3}^0 - 59.16 \cdot pH \quad (3.11)$$

Para los sensores de RuO_2 , la respuesta puede ser interpretada de acuerdo a la siguiente reacción redox:



Para cuyo proceso, la correspondiente ecuación de Nernst es:

$$E = E_{RuO_2/Ru_2O_3} - \frac{59.16}{2} \cdot \log \frac{a_{Ru_2O_3} \cdot a_{H_2O}}{a_{RuO_2}^2 \cdot (H^+)^2} \quad (3.13)$$

Al suponer una actividad del agua constante e igual a 1 y trabajar bajo condiciones potenciométricas ($i=0$), la actividad de los óxidos de Ru(IV) y del Ru(III) no cambia suponiéndola igual a la unidad, el potencial del electrodo de Ru/RuO₂ será:

$$E = E_{RuO_2/Ru_2O_3}^0 - \frac{59.16}{2} \cdot \log \frac{1}{(H^+)^2} \quad (3.14)$$

$$E = E_{RuO_2/Ru_2O_3}^0 - 59.16 \cdot pH \quad (3.15)$$

En la Fig. 3.21 se muestran los valores obtenidos en disolución a 25 °C para los tres tipos de pasta estudiadas, de Ag₂O (Tipo 1), de TiO₂ (Tipo 2) y de RuO₂ (Tipo 3), y en la Tabla 3.3 se han recogido los valores de la sensibilidad y del potencial estándar E_0 .

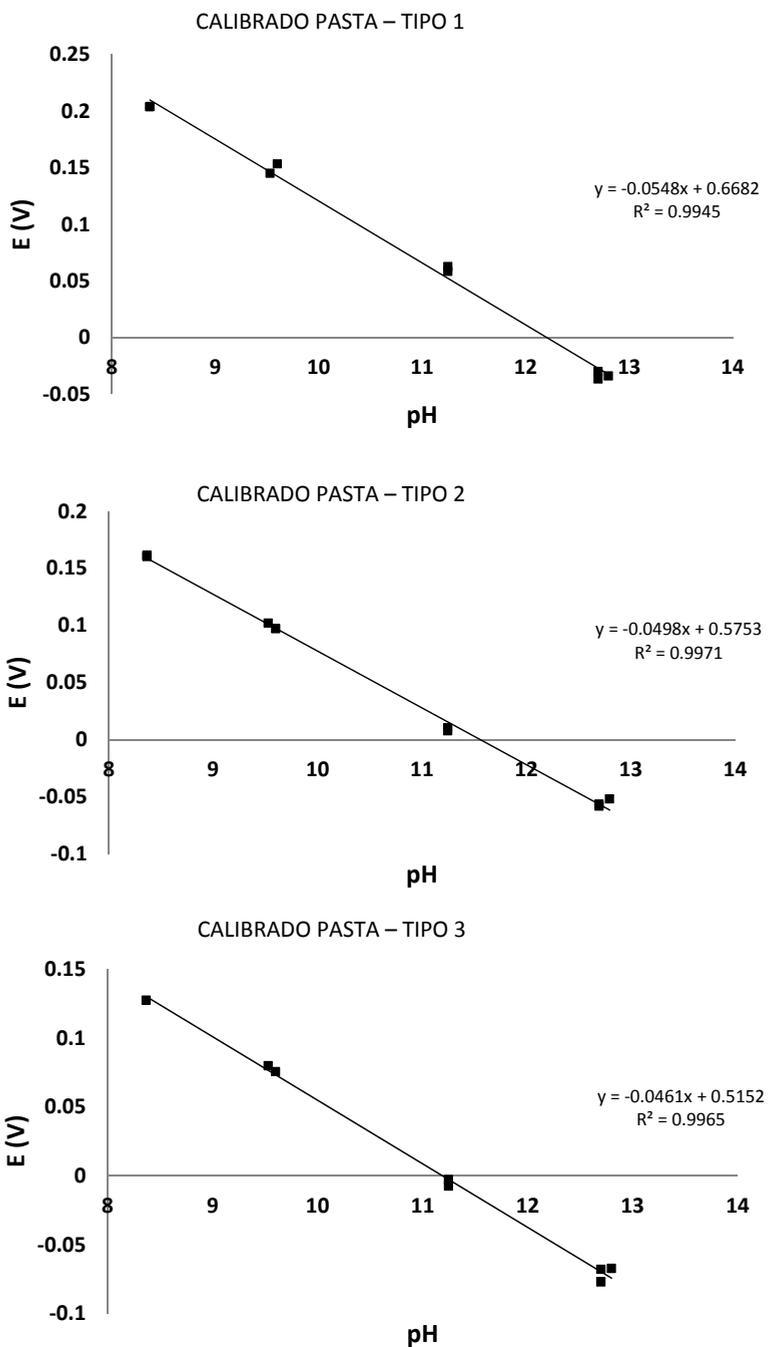


Fig. 3.21 Gráficas del potencial (E) frente al pH correspondientes a los tres tipos de pasta utilizados a los diferentes valores de pH estudiados.

En condiciones ideales, el sensor debe tener una respuesta lineal a las variaciones de pH con una pendiente de $-59.16 \text{ mV}\cdot\text{pH}^{-1}$.

Tabla 3.3. Variación de la sensibilidad y potencial estándar promedio a 25°C .

H8900	Pte. Real	E_0 (mV)
TIPO 1	-54.8	668
TIPO 2	-49.8	575
TIPO 3	-46.1	515

Tal y como se observa en la Fig. 3.21 y en la Tabla 3.3, la pendiente obtenida con las tres pastas resistivas es algo inferior a la teórica, siendo la pasta de Ag_2O (tipo 1) la que presenta una mejor respuesta a las variaciones de pH, al ser la pendiente de $-54.8 \text{ mV}\cdot\text{pH}^{-1}$. Esta diferencia con el valor teórico de $-59.16 \text{ mV}\cdot\text{pH}^{-1}$ es debida a que la sensibilidad del electrodo depende de la composición de la pasta resistiva.

Las pastas comerciales de tipo inorgánico tienen una estructura mixta formada por disolución parcial de los óxidos metálicos en un medio de naturaleza vítrea, que son generalmente borosilicatos de plomo por su relativamente baja temperatura de fusión.

Este hecho hace que si existen fundentes con plomo el número de electrones intercambiados (n) pueda variar entre $1 \leq n < 2$, ya que la Ag ($n=1$), el Ti ($n=1$), el Ru ($n=1$) o el Pb ($n=2$) son elementos que se oxidan con facilidad.

Dado que el salto de potencial depende de las fracciones molares de la mezcla, se tiene:

$$\Delta G_{TOTAL} = \sum_{i=1}^n (\chi_{M_i} \cdot \Delta G_{M_i}) = \chi_{M_1} \cdot \Delta G_{M_1} + \chi_{M_2} \cdot \Delta G_{M_2} + \dots + \chi_{M_n} \cdot \Delta G_{M_n} \quad (3.16)$$

Siendo ΔG , la variación de la energía libre de Gibbs, \mathbf{M} los metales que intervienen en el proceso y χ_{M_i} la fracción molar del i-ésimo componente de la mezcla.

Puesto que se tiene un proceso redox, se cumple que:

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot \Delta E \quad (3.17)$$

Siendo n , el número de electrones intercambiados en el proceso redox, F , la constante de Faraday (96487 C·Mol⁻¹) y ΔE la variación de potencial (V).

Si intervienen varios metales en el proceso, se tiene:

$$-n_{TOTAL} \cdot F \cdot \Delta E_{TOTAL} = \sum_{i=1}^n (-\chi_{M_i} \cdot n_{M_i} \cdot F \cdot \Delta E_{M_i}) \quad (3.18)$$

$$-n_{TOTAL} \cdot F \cdot \Delta E_{TOTAL} = -\chi_{M_1} \cdot n_{M_1} \cdot F \cdot \Delta E_{M_1} - \chi_{M_2} \cdot n_{M_2} \cdot F \cdot \Delta E_{M_2} \dots - \chi_{M_n} \cdot n_{M_n} \cdot F \cdot \Delta E_{M_n}$$

y, por lo tanto:

$$\Delta E_{TOTAL} = \sum \frac{n_i}{n_{TOTAL}} \Delta E_{M_i} \quad (3.19)$$

Se puede asumir que el número de electrones intercambiados por los óxidos metálicos de Ag₂O, TiO₂ y RuO₂ durante los procesos redox es de 1 electrón y para el plomo es de 2 electrones, pasando de Pb(II) a Pb(IV) o de Pb(0) a Pb(II). Conociendo el porcentaje molar de los óxidos activos que intercambian 1 electrón y de los que intercambian dos, se puede calcular el valor total de electrones intercambiados, n_{TOTAL} :

$$n_{TOTAL} = 1 \cdot \frac{\sum_{i=1}^n v_{M_{i-1}}}{\sum_{i=1}^n v_{M_{i-1}} + \sum_{i=1}^n v_{M_{i-2}}} + 2 \cdot \frac{\sum_{i=1}^n v_{M_{i-2}}}{\sum_{i=1}^n v_{M_{i-1}} + \sum_{i=1}^n v_{M_{i-2}}} \quad (3.20)$$

siendo $v_{M_{i-1}}$ el número de moles de los metales \mathbf{M}_i que intercambian 1 electrón y $v_{M_{i-2}}$ el número de moles los metales \mathbf{M}_i que intercambian 2 electrones.

Por tanto, cuando existen distintos procesos redox de forma simultánea la pendiente que obtenemos va a depender de las fracciones molares, el mayor contenido de metales que intercambien dos electrones en su proceso redox influirá notablemente en la pendiente:

$$n_{TOTAL} = \chi_{M_1} \cdot n_{M_1} + \chi_{M_2} \cdot n_{M_2} \quad (3.21)$$

La Tabla 3.4 incluye los resultados de los estudios de superficie realizados en las tres pastas comerciales utilizadas:

Tabla 3.4. Resultados del análisis de las tres pastas analizadas.

Elemento	Tipo 1		Tipo 2		Tipo 3	
	% en Peso	% en Moles	% en Peso	% en Moles	% en Peso	% en Moles
Na	1.92	3.72	1.54	2.26		
Al	4.88	8.05	48.65	60.81		
Si	34.55	54.75	2.23	2.68	16.8	46.37
S	4.24	5.89				
Cl	2.48	3.11	0.35	0.34		
Ca	3.98	4.42	0.19	0.16	3.92	7.59
Mn	0.97	0.79			4.00	5.65
Ag	46.43	19.16				
Pb	0.55	0.12			44.20	16.54
P			1.57	1.71		
K			0.17	0.15		
Ti			46.29	31.89		
Ru					31.08	23.85
Total	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %

A continuación se muestran los resultados obtenidos por el microscopio de barrido (EPMA, electron probe microanalysis) realizados en las pastas del tipo 1:

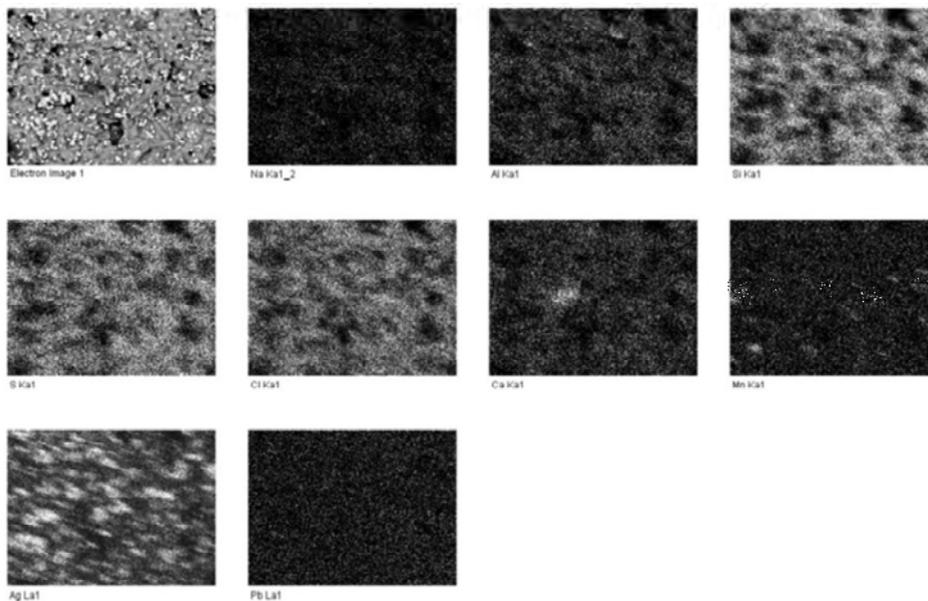


Fig. 3.22 Imágenes en blanco y negro de la topografía de la superficie examinada de las pastas del Tipo 1. Función de detección de electrones secundarios.

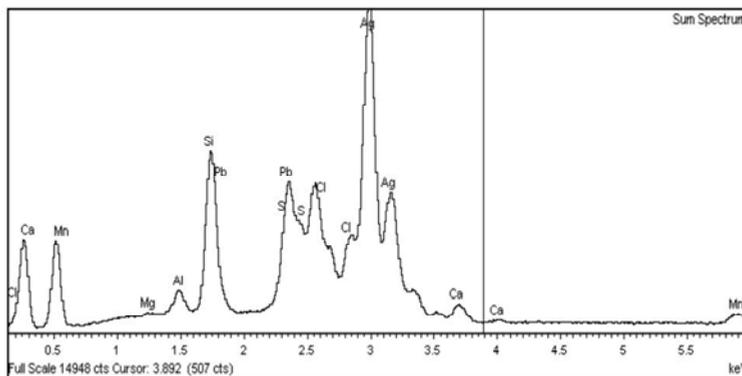


Fig. 3.23 Espectro de las pastas del Tipo 1 obtenidas con el Detector de rayos X (EDS).

Teniendo en cuenta la composición química de la pasta Tipo 1 (Tabla 3.4), los elementos que pueden sufrir procesos redox reversibles en condiciones normales

en medio acuoso son el Mn, la Ag y el Pb. La Ag, intercambia un electrón, el Mn puede estar intercambiando según el diagrama de Pourbaix uno o dos electrones, y el Pb dos. Para la plata se ha adoptado una fracción molar del 16.05 % al existir cloruros en un 3.11 % que pueden formar sales de AgCl. El plomo y el manganeso representan un 0.12 y un 0.79 % respectivamente. Así pues, de acuerdo con la ecuación anterior (expresión 3.20) el valor total de electrones intercambiados para la pasta tipo 1, n_{TOTAL} es:

$$n_{TOTAL} = 1 \cdot \frac{16.05}{16.05 + 0.12 + 0.79} + 2 \cdot \frac{0.12 + 0.79}{16.05 + 0.12 + 0.79} = 1.05$$

Dado que la pendiente obtenida experimentalmente es de -54.8 mV/pH y que la teórica es de -59.16 mV/pH, el valor total de electrones intercambiados debería de haber sido $n_{TOTAL} = 1.08$, valor muy parecido al obtenido teóricamente de 1.05.

Procediendo de forma análoga para los otros dos tipos de pasta analizados, los resultados obtenidos están recogidos en la Fig. 3.5 .

Tabla 3.5. Estimación del número de electrones intercambiados para cada una de las pastas.

	n teórico	n
TIPO 1	1.05	1.08
TIPO 2	1.00	1.19
TIPO 3	1.36	1.28

Para la pasta de rutenio (tipo 3) se observa que existe un importante contenido de plomo en la composición (Tabla 3.4). Este es el motivo por el que la pendiente es muy baja. Cuando se calculan las fracciones molares de los óxidos activos el número total de electrones intercambiados es 1.36. Este valor es muy parecido a la estimación realizada a partir de la pendiente obtenida experimentalmente,

n=1.28. No obstante, para la pasta de titanio (tipo 2) no se ha podido justificar la pendiente con los resultados obtenidos. En este caso particular, tal y como se observa al analizar los equilibrios que se producen en el diagrama de Pourbaix para este metal, existe un grado de incertidumbre elevado en cuanto a su comportamiento redox y en cómo puede afectarle la fotosensibilidad.

3.3.1.3. Calibrado a diferentes temperaturas

El calibrado se ha realizado manteniendo la temperatura de la celda constante a 10, 25 y 40 °C a los diferentes valores de pH estudiados. Los valores medios obtenidos se representan en la Fig. 3.24 . Este estudio solo se ha realizado sobre la pasta del primer tipo dado que era la que mejor respuesta presentaba a las variaciones de pH.

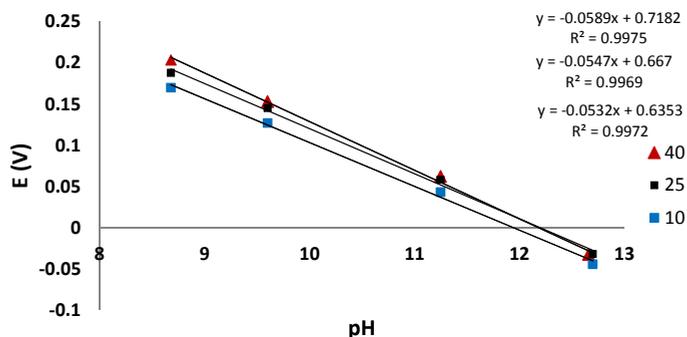


Fig. 3.24 Rectas de calibrado de los sensores del tipo 1 en disolución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, pH 12.6 a temperaturas de 10, 25 y 40°C.

La relación pendiente-temperatura se establece a través de las siguientes expresiones:

$$\Delta G = \Delta G^0 + R \cdot T \cdot \ln \cdot Q$$

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot \Delta E$$

$$-nF\Delta E = -n \cdot F \cdot \Delta E^0 + R \cdot T \cdot \ln \cdot Q$$

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln Q$$

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{2.303 \cdot R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \log Q \quad (3.22)$$

Donde E^0 es el potencial estándar, R , la constante de los gases ideales ($8,134 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$); T , la temperatura absoluta (K). F , la constante de Faraday ($96487 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$) y Q el cociente de reacción.

La tabla Tabla 3.6 incluye las pendientes obtenidas tras calibración a diferentes temperaturas 10,25 y 40 °C para las pastas del primer tipo:

Tabla 3.6. Variación de la sensibilidad y potencial estándar promedio con la Temperatura para los sensores del Tipo 1.

T (°C)	T (K)	Pte. teórica	Pte. Real	ΔE^0
40	313.15	-62	-58.9	718
25	298.15	-59	-54.7	667
10	283.15	-56	-53.2	635

Si se representan las pendientes frente a las temperaturas se comprueba la linealidad y que es un proceso subnernstiano con un ajuste de la recta de $R^2 = 0,96$ representada por la siguiente ecuación:

$$\text{Pendiente} = -0.21 \cdot (T) + 8.23$$

, siendo T la temperatura en grados Kelvin (Ver Fig. 3.25):

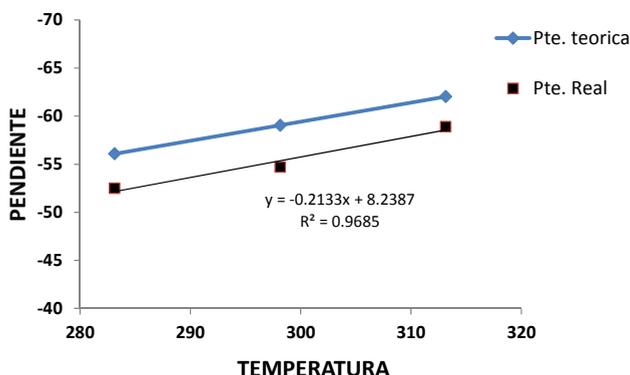


Fig. 3.25 Pendientes experimental y teórica ($n=1$) frente a la temperatura.

3.3.1.4. Reversibilidad y tiempos de respuesta

En la Fig. 3.26 se muestran las respuestas de potencial de algunos de los sensores del Tipo 1 que forman parte del dispositivo para cada disolución referente a distintas etapas del experimento. En ambas gráficas se observa una clara respuesta hacia los cambios de pH, con escalones bien definidos y con los potenciales más altos referidos a las disoluciones más ácidas. La respuesta de cada sensor que compone el dispositivo es muy similar

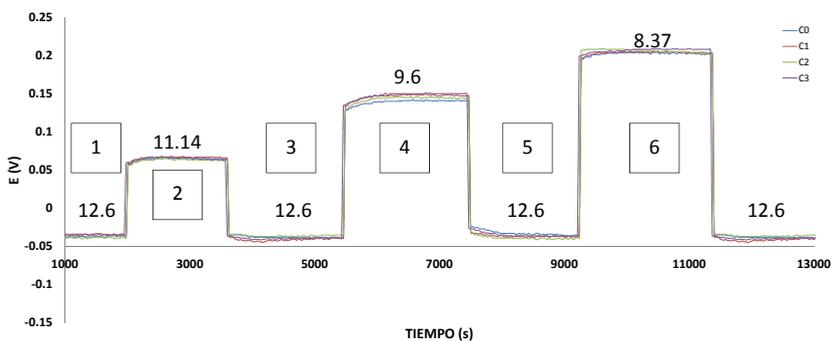


Fig. 3.26 Representación del potencial vs SCE frente al tiempo (s) para las pastas del tipo 1.

El tiempo de respuesta determina la rapidez con que el sensor marca el potencial de la disolución en la que está inmerso.

Este parámetro es muy importante porque determina la viabilidad del uso del sensor. El tiempo de respuesta también se determinó en el experimento anterior mediante la inmersión en las cuatro disoluciones y se correspondió a la medición del tiempo necesario para alcanzar el 95% del valor de potencial estable o final.

Para la determinación del tiempo de respuesta se ha adoptado un modelo cinético de primer orden donde la velocidad de respuesta es proporcional a la

diferencia de potencial existente entre el valor de potencial del electrodo en un momento dado y el final del equilibrio. Las ecuaciones que rigen el tiempo de respuesta son:

$$\begin{aligned}
 v &= -k \cdot (E - E_{FIN}) \\
 \frac{dE}{dt} &= -k \cdot (E - E_{FIN}) \\
 \int_{E_0}^E \frac{dE}{E - E_{FIN}} &= \int_0^t -k \cdot dt \\
 \ln(E - E_{FIN}) - \ln(E_0 - E_{FIN}) &= -k \cdot t \\
 E - E_{FIN} &= (E_0 - E_{FIN}) \cdot e^{-k \cdot t} \\
 E &= E_{FIN} - (E_{FIN} - E_0) \cdot e^{-k \cdot t}
 \end{aligned} \tag{3.23}$$

Cada curva se ajusta a la ecuación anterior que permite calcular k (constante de velocidad de respuesta del electrodo), a partir de la que se puede calcular el tiempo de respuesta (τ_R) al 95% del valor límite

$$\begin{aligned}
 \ln \frac{(E_0 - E_{FIN}) \cdot (1 - .095)}{E_0 - E_{FIN}} &= -k \cdot \tau_R \\
 \tau_R &= \frac{-\ln 0.05}{k}
 \end{aligned} \tag{3.24}$$

A continuación, en la Fig. 3.27 se representan los ajustes correspondientes a los ciclos 2-4-6 de la Fig. 3.26

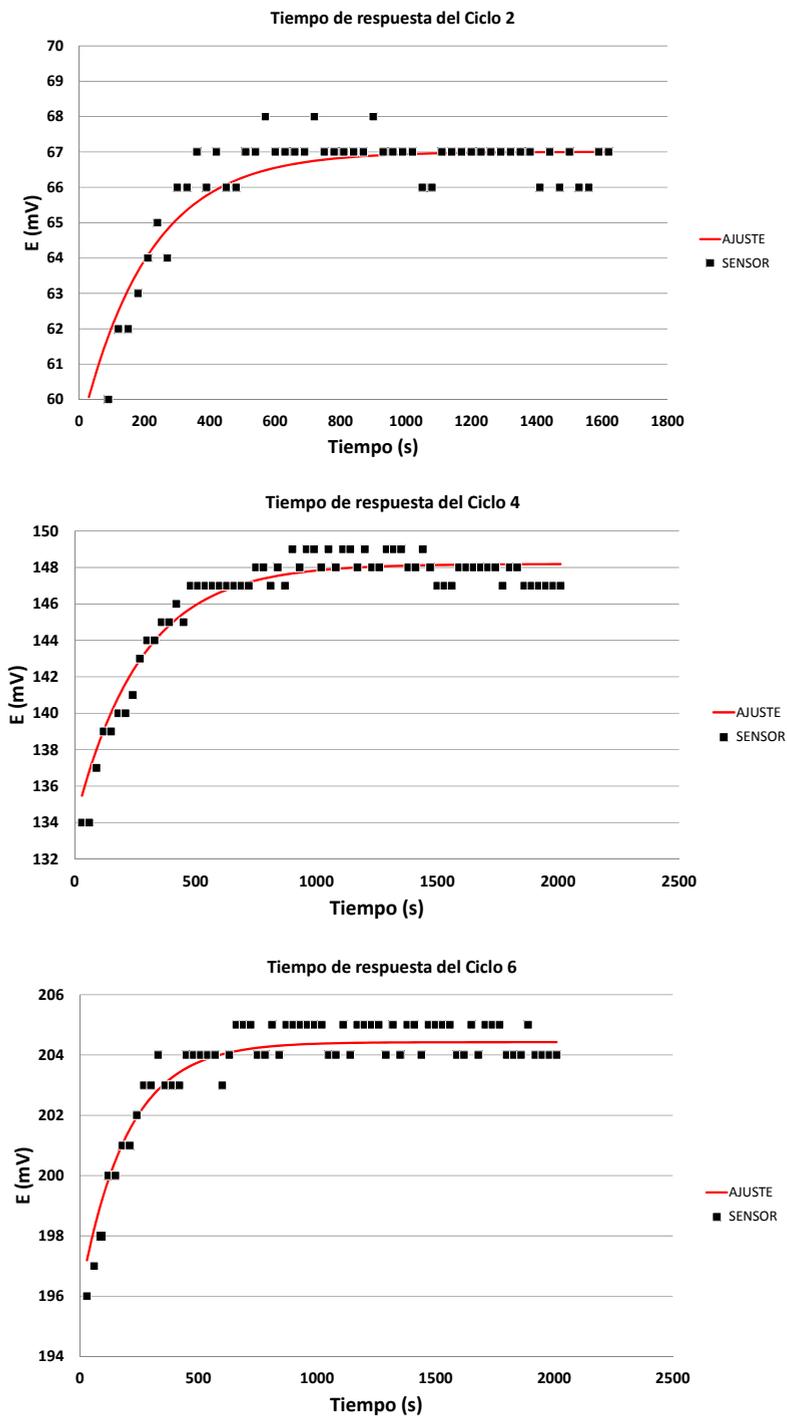


Fig. 3.27 Datos experimentales y ajustes correspondientes a los ciclos 2-4 y 6.

Los tiempos de respuesta obtenidos y las constantes de velocidad para las diferentes pastas se muestran en la tabla Tabla 3.7.

La pasta del tipo 1 es con la que mejores resultados se obtienen.

Hay que señalar que en disoluciones el tiempo de respuesta real para este tipo de electrodos viene determinado por el acondicionamiento de los mismos.

Tabla 3.7. Constantes de velocidad y tiempos de respuesta obtenidos.

	Ciclo	k (s^{-1})	τ_R (s)
Tipo 1	1-2	0.00479	625
Tipo 1	3-4	0.00367	815
Tipo 1	5-6	0.00507	590
Tipo 2	1-2	0.00171	1751
Tipo 2	3-4	0.00355	843
Tipo 2	5-6	0.00278	1077
Tipo 3	1-2	0.00327	913
Tipo 3	3-4	0.00220	1358
Tipo 3	5-6	0.00285	1049

3.3.1.5. Estudio interferentes

Se ha realizado un estudio de interferencias para comprobar qué especies y en qué rango de pH afectarán al potencial del electrodo.³⁷

Siguiendo las recomendaciones de la IUPAC³⁸, el estudio se llevó a cabo mediante el método del ion primario fijo. El estudio se llevó a cabo a pH 12.6, 9.6 y 8.37, manteniendo el pH constante y variando la concentración del interferente desde

³⁸ Commission on Analytical Nomenclature, Pure & Applied Chemistry. Volume 48, 1975, 129-135.

10^{-6} M hasta 10^{-1} M o hasta el momento en que una determinada concentración de interferente genera una variación del potencial.

En la Fig. 3.28 se muestra la variación del potencial de los electrodos de Ag_2O frente al $\log [\text{Cl}^-]$. Se aprecia que se produce un cambio significativo del potencial del electrodo cuando la concentración de cloruros es próxima a $10^{-2.5}$ M.

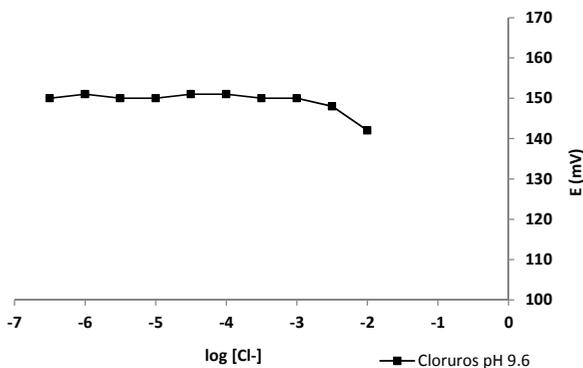


Fig. 3.28 Variación del potencial frente al $\log [\text{Cl}^-]$ en una disolución a pH 9.6.

La tabla Tabla 3.8 muestra las conclusiones de los resultados obtenidos tras realizar el estudio de interferentes:

Tabla 3.8. Resumen del estudio de interferentes a los diferentes valores de pH.

INTERFERENTES	pH 8.37	pH 9.6	pH 12.6
Sulfatos	No interfiere	No interfiere	No interfiere
Fosfatos	No interfiere	No interfiere	No interfiere
Cloruros	Superior a 10^{-3}	Superior a $10^{-2.5}$	Superior a $10^{-1.8}$
Carbonatos	No interfiere	No interfiere	No interfiere

3.3.2. Ensayos de carbonatación acelerada realizados en hormigón endurecido

A continuación se exponen los resultados de los ensayos de carbonatación acelerada realizados sobre las probetas con los sensores de pH embebidos en hormigón. En la Fig. 3.29 se muestra la cámara y un esquema del montaje realizado durante los ensayos. Para la realización del ensayo, se dotó al recinto donde se ubicaba la cámara de una instalación fija de gas y una línea de vacío. Por seguridad, se instaló un sistema de alarma que controlaba los niveles de concentración de CO_2 de la habitación.

Las probetas con los sensores embebidos tenían una referencia común (SCE) y un puente salino de KNO_3 0.01M. El equipo utilizado permite el registro de los valores de potencial contra un único electrodo de referencia. Los datos registrados cada minuto en la CPU podían ser visualizados a través de un software específico, lo que hacía posible el control a tiempo real del potencial de los sensores.

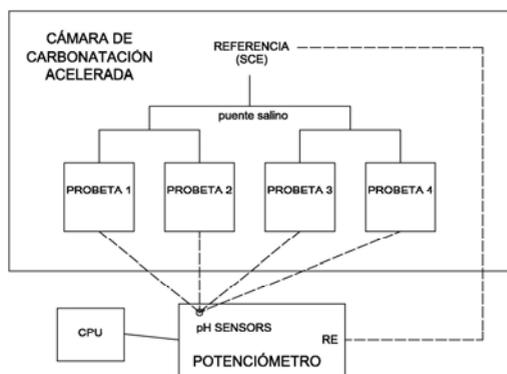


Fig. 3.29 Esquema y fotografía de la cámara de carbonatación

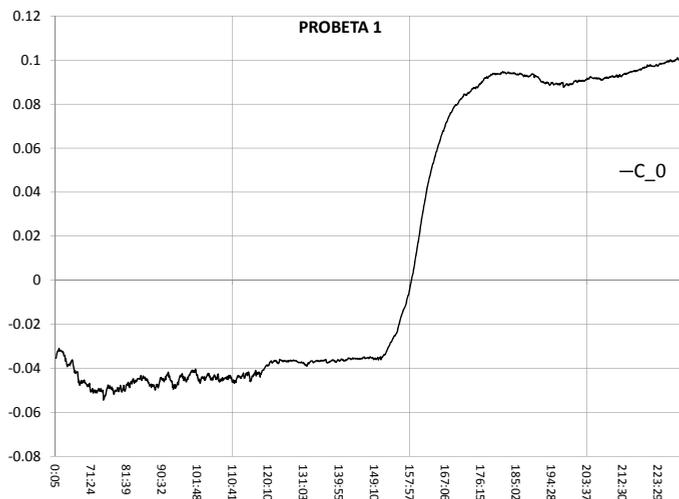


Fig. 3.30 Variación de potencial (V) a lo largo del tiempo (h) de un sensor en la probeta 1.

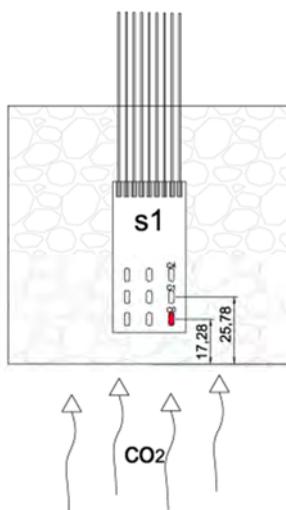


Fig. 3.31 Esquema con la posición del sensor de la Fig. 3.30 .

La Fig. 3.31 corresponde a la evolución del potencial de uno de los sensores de la probeta número 1 tras ser sometida a un proceso acelerado de carbonatación. Se aprecia como se produce un salto aproximado de 150 mV en el sensor C0 de la

primera línea (Fig. 3.31), más próximo a la superficie después de 152 horas en la cámara.

En el momento que uno de los sensores detecta la disminución del pH, y consecuentemente el avance del frente carbonatado, se produce una variación importante del potencial del electrodo. Hay que tener en cuenta que al encontrarnos en estado sólido la actividad del agua puede no ser constante y por tanto no se le podría asignar el valor de 1.

$$E = E^0_{Ag_2O/Ag^0} - \frac{59.16}{2} \cdot \log \frac{a_{Ag^0} \cdot (H_2O)}{a_{Ag_2O} \cdot (H^+)^2}$$

Suponiendo que la actividad del agua fuese próxima a 1, lo que nos permitiría establecer como valores de pH los obtenidos con los calibrados en disolución, podríamos establecer que se ha producido un cambio de pH del orden de 3 unidades ya que la pendiente obtenida con el calibrado de estos sensores fue de 54 mV.

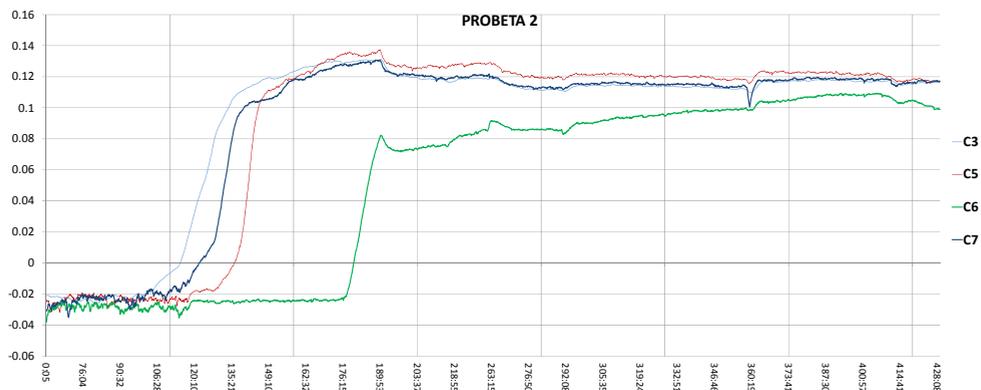


Fig. 3.32 Variación de potencial (V) a lo largo del tiempo (h) de los sensores de la probeta 2.

La Fig. 3.32 corresponde a la evolución del potencial de cuatro sensores de la probeta número 2 tras ser sometida al proceso de carbonatación acelerada en la cámara.



Fig. 3.33 Esquema con la posición e identificación de los sensores de la probeta 2.

La Fig. 3.33 esquematiza la posición de los sensores conectados en esa probeta. En los sensores de la primera fila se produce un salto de potencial antes de las 140 horas de exposición mientras que el sensor de la segunda fila cambia su potencial transcurridas 176 horas lo que indica que el frente carbonatado ha llegado a esa profundidad de la probeta. Los saltos de los sensores de la primera fila (C3, C7 y C5) y del sensor (C6) de la segunda fila registran saltos de 140 mV y 120 mV respectivamente.

En la Fig. 3.34 se muestra el ensayo de fenolftaleína que se realizó sobre la probeta 2, puede apreciar que el frente de carbonatación ha alcanzado totalmente la primera fila de sensores y ha llegado parcialmente al sensor de la

segunda fila lo que justifica el salto de potencial del sensor del segundo nivel. El frente de carbonatación se encontraba a una profundidad de penetración de 27 ± 2 mm.

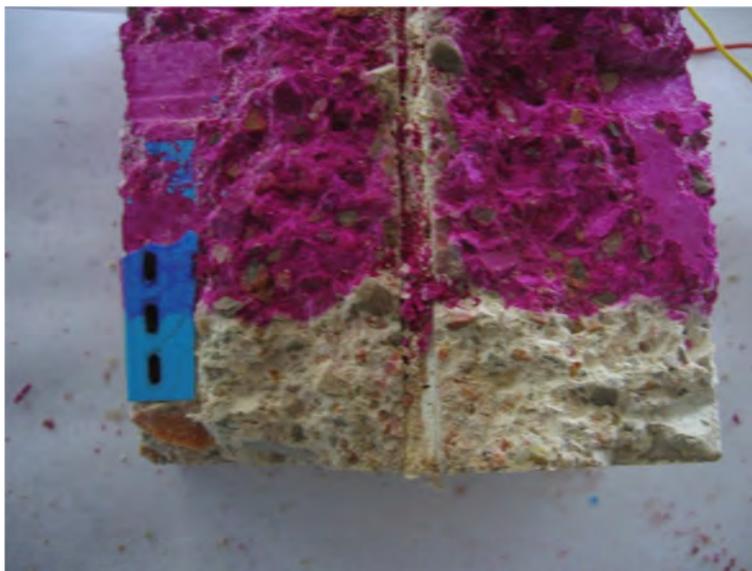


Fig. 3.34 Ensayo de fenolftaleína realizado en la probeta 2 y determinación de la profundidad del frente carbonatado.

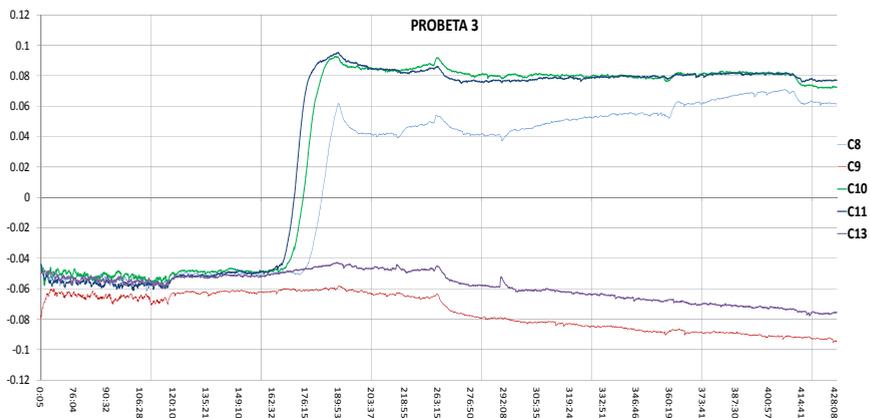


Fig. 3.35 Variación de potencial (V) a lo largo del tiempo (h) de los sensores de la probeta 3.

La Fig. 3.35 corresponde a la evolución del potencial de cinco sensores de la probeta número 3 tras ser sometida al proceso de carbonatación acelerada en la cámara.

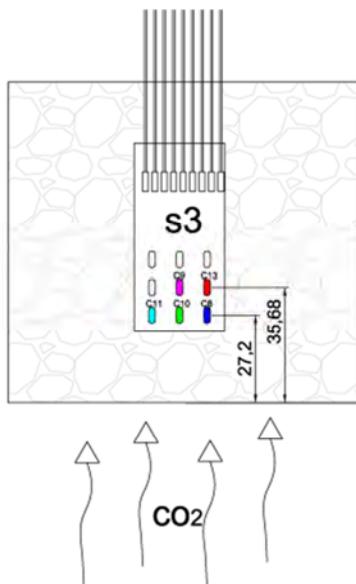


Fig. 3.36 Esquema con la posición e identificación de los sensores de la probeta 3.

La Fig. 3.36 corresponde al esquema que define la posición de los sensores de la probeta 3. En esta probeta el sensor se dispuso a una profundidad mayor, aproximadamente a 27 mm. La Fig. 3.35 muestra que el salto del potencial de los sensores de la primera fila (C8,C10 y C11), que es aproximadamente de 140 mV. La Fig. 3.37 corresponde al ensayo de fenolftaleína realizado en la misma probeta para verificar la profundidad de carbonatación.

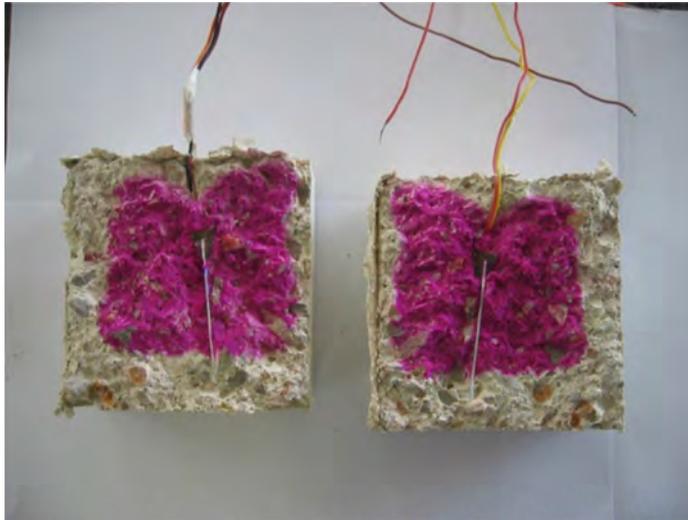


Fig. 3.37 Avance del frente carbontado (zona incolora) en la probeta 3.

3.3.3. Ensayos para determinar la influencia de la humedad en la respuesta del sensor

Se ha realizado un estudio también de la influencia del contenido de humedad de las probetas. La variación del contenido de humedad de la probeta tiene una influencia notable en el potencial del sensor. La señal que se obtiene durante los ensayos en disolución corresponde a una situación en la que los óxidos se

encuentran perfectamente hidratados pero cuando se utiliza el sensor en hormigones endurecidos esta situación no se produce.

Los cambios más significativos se producen durante los primeros 60 días, en esta fase se están produciendo simultáneamente los procesos de hidratación del cemento y la pérdida del agua libre no combinada por lo que la actividad del agua en las proximidades de la superficie del sensor varía constantemente.

En la Fig. 3.38 se muestra una gráfica con la evolución de los potenciales de varios sensores durante los primeros 50 días tras su fabricación. Las probetas se han secado en el laboratorio a temperatura ambiente ($20\pm 2^\circ\text{C}$). Durante los primeros días el contenido de agua es elevado, se observa que las lecturas de potencial registradas inicialmente se corresponden con las que se obtenían en disolución a valores de pH altamente alcalino. A partir de la primera semana se observa una evolución significativa del potencial que tiene que ver con la progresiva pérdida de peso.

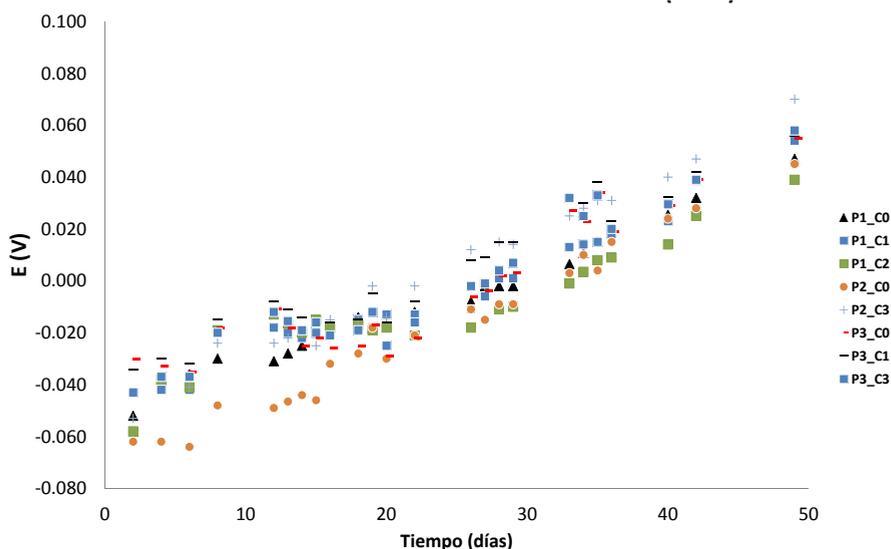


Fig. 3.38 Evolución del potencial de los sensores de Ag_2O durante el secado de la probeta.

En la Fig. 3.39 se muestra la evolución del peso de las tres probetas. Durante los primeros 28 días la pérdida de agua es notable, a partir de ese momento sigue produciéndose una pérdida de peso paulatina que será más o menos rápida en función de las condiciones ambientales de exposición, condicionada fundamentalmente por la H.R. ambiental.

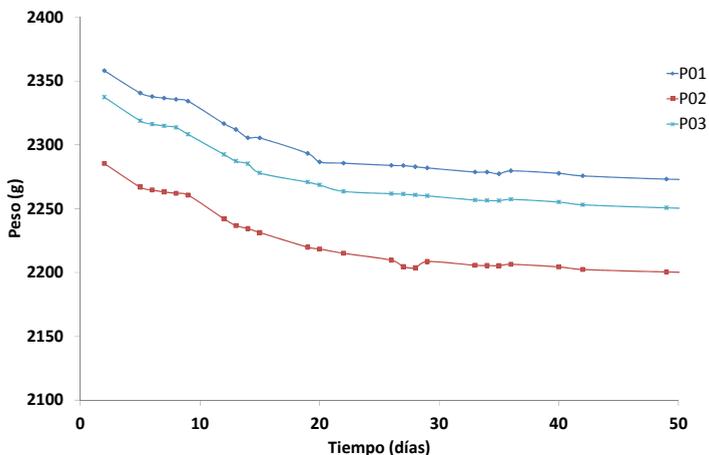


Fig. 3.39 Evolución del peso de las probetas a lo largo del tiempo.

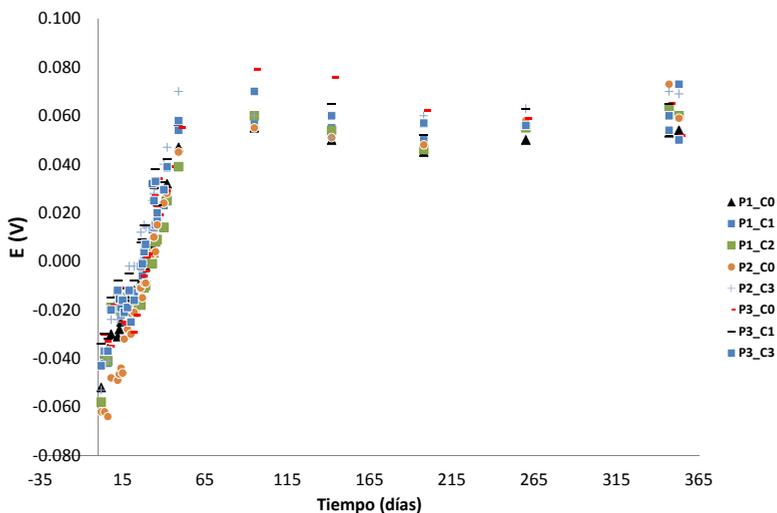


Fig. 3.40 Evolución del potencial de los sensores de Ag_2O durante un año.

En la Fig. 3.40 se muestra la evolución del potencial de las probetas durante un año. Llama la atención que la evolución inicial es notable pero a partir de los 90 días el potencial varía muy poco.

3.4. CONCLUSIONES

El multisensor thick film ha sido caracterizado en disolución a diferentes valores de pH y en probetas de hormigón.

1. La respuesta del sensor con las diferentes tipos de pastas resistivas utilizadas ha tenido un comportamiento nernstiano. De los tres tipos de pastas comerciales utilizadas, la del tipo 1 (Ag_2O) son con las que mejores resultados se han obtenido por tener una mayor fracción molar de óxidos de intercambio redox monoelectrónico.
2. La composición de las pastas puede ser muy diferente ya que puede variar el porcentaje de contenido de óxidos y de fundentes además del tamaño de los óxidos y otros componentes (vehículos orgánicos, dispersantes...). Estos factores influyen de forma notable en la respuesta del sensor por lo que la elección de la pasta durante el estudio de la respuesta de los sensores en disolución es fundamental de cara a obtener las mejores prestaciones.
3. El acondicionamiento de los sensores es necesario para conseguir la activación de los óxidos, no solo mejora su sensibilidad sino que influye en los tiempos de respuesta del sensor.
4. El estudio muestra que sensor presenta una respuesta potenciométrica a las variaciones de pH en hormigones endurecidos. Es capaz de proporcionar

información en tiempo real y de forma continua del avance del frente de carbonatación permitiendo determinar la velocidad de avance del frente carbonatado.

5. Si se utiliza un el equipo de medida con un sistema multiadquisición para la lectura de varios canales se puede realizar un seguimiento a tiempo real y de forma simultánea de la evolución del potencial de varios sensores.

6. Debe tenerse en cuenta que la existencia de iones cloruro en concentraciones superiores a 10^{-3}M pueden alterar la respuesta del sensor.

7. El contenido de humedad existente en sus proximidades puede modificar el potencial ya que la actividad del agua cambia. Este hecho, podría generar incertidumbre a la hora de interpretar los resultados. Es necesario, por tanto, realizar calibrados en medio sólido y estudiar la influencia de la humedad en la respuesta del sensor en hormigones no carbonatados y en hormigones carbonatados.

8. De las tecnologías posibles para materializar este tipo de electrodos se ha optado por la microelectrónica de capa gruesa por ser una de las más susceptibles de trasladar a la fabricación industrial.

9. La posibilidad de desarrollar sensores que ofrecen una buena sensibilidad, miniaturizados, de bajo coste y lo suficientemente robustos para ser embebidos en hormigón hacen viable su implementación futura.

10. El multisensor se podría implementar en:

- Obras de nueva planta, incorporándolo en el momento de la puesta en obra del hormigón en aquellas zonas de la estructura más expuestas al ingreso de CO_2 y por tanto, donde el hormigón puede carbonatarse con mayor rapidez

- En obras de intervención, permitiendo un control y un seguimiento no destructivo de la eficacia de la reparación.
- En laboratorio, para trabajos de investigación con probetas para poder profundizar en el conocimiento fundamental del hormigón como material y en los procesos de corrosión de las armaduras.

CAPÍTULO 4: SENSORES THICK-FILM PARA LA DETECCIÓN DE CLORUROS

4.1. INTRODUCCIÓN

En un hormigón endurecido podemos determinar el contenido de cloruros mediante ensayos normalizados que requieren de la extracción y/o trituración de muestras (carácter destructivo)¹. Como se comentó en el capítulo 2, el acceso de Cl^- también puede ser determinado mediante métodos no destructivos con sensores embebidos.

Los sensores que habitualmente han sido utilizados para la detección de Cl^- son los de Ag/AgCl ya que tienen una buena sensibilidad y presentan una respuesta nernstiana a las variaciones de actividad de cloruros (Cl^-) o de plata (Ag^+).

En 1990 ya se habían utilizado sensores de Ag/AgCl como electrodos de referencia embebidos en morteros con elevadas concentraciones de cloruros mostrando estabilidad durante 4 años y medio.²

En el año 1996, se utilizaron sensores de Ag/AgCl como sensor de cloruros a partir del anodizado de alambres de plata en ácido clorhídrico, pero solamente presentaron una buena sensibilidad durante 4,5 meses en los casos en los que las concentraciones eran superiores al 0,4% del peso del cemento por lo que recomendaban su uso para estudios a corto plazo.³

Este tipo de sensores se ha seguido utilizando de forma habitual en hormigones endurecidos, tanto de forma aislada como en “arrays” (grupos) de sensores a

¹ EN 14629, Determination of chloride content in hardened concrete, Marzo 2007.

² K.N Gurusami and M.P Geoghegan. Corrosion of Reinforcement in Concrete, Eds. C.L.Page, K.W.J. Treadaway and P.B. Bamforth, Society of Chemical Industry, London, 1990, Page.333

³ Miguel A. Climent-Llorca, Estanislao Viqueira-Pérez, M^a Mar López-Atalaya, Embeddable Ag/AgCl sensors for in-situ monitoring chloride contents in concrete, Cement and Concrete Research, Volume 26, Issue 8, August 1996, Pages 1157-1161.

distintas profundidades para determinar la profundidad de penetración y la velocidad de avance.⁴

En ocasiones el sensor de Ag/AgCl ha sido integrado en dispositivos multiparámetro que integran sobre un único soporte distintos tipos de sensores que proporcionen información directa o indirecta útil relacionada con la durabilidad. Estos sistemas pueden incluir sensores de temperatura, sensores de corrosión (con configuraciones a 3 electrodos para aplicar técnicas dinámicas), sensores de resistividad, etc. para obtener información tanto de la zona de recubrimiento como del estado de las armaduras.^{5,6}

También han sido caracterizados electrodos comerciales de tipo ion selectivo (ISE) en disoluciones de poro para su posible uso en estructuras de hormigón armado. El problema de su implementación en hormigones endurecidos reside en la imposibilidad de mantenimiento de la membrana de intercambio iónico que es lo que les confiere la selectividad.⁷

El uso de sensores serigrafados en estructuras de hormigón no es habitual pero existen algunos trabajos en los que se aplica la técnica thin film para fabricar sensores. SeonYeob Li et al, fabricaron sensores resistivos a partir de técnicas de pulverización catódica de acero sobre un sustrato de alúmina para estimar

⁴ M.F. Montemor, J.H. Alves, A.M. Simões, J.C.S. Fernandes, Z. Lourenço, A.J.S. Costa, A.J. Appleton, M.G.S. Ferreira, Multiprobe chloride sensor for in situ monitoring of reinforced concrete structures, *Cement and Concrete Composites*, Volume 28, Issue 3, March 2006. Pages 233-236.

⁵ Gustavo S. Duffó, Silvia B. Farina, Development of an embeddable sensor to monitor the corrosion process of new and existing reinforced concrete structures, *Construction and Building Materials*, Volume 23, Issue 8, August 2009, Pages 2746-2751.

⁶ Shi-Gang Dong, Chang-Jian Lin, Rong-Gang Hu, Lan-Qiang Li, Rong-Gui Du, Effective monitoring of corrosion in reinforcing steel in concrete constructions by a multifunctional sensor, *Electrochimica Acta*, Volume 56, Issue 4, 15 January 2011, Pages 1881-1888.

⁷ G. de Vera, M.A. Climent, C. Antón, A. Hidalgo, C. Andrade, Determination of the selectivity coefficient of a chloride ion selective electrode in alkaline media simulating the cement paste pore solution, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Volume 639, Issues 1–2, 15 February 2010, Pages 43-49.

velocidades de corrosión a partir de las variaciones de resistencia⁸. Para la determinación de cloruros se fabricó recientemente un sensor resistivo de Ag-Fe con una configuración parecida al anterior.⁹

Los sensores thick-film serigrafiados de Ag/AgCl han sido utilizados habitualmente en medios acuosos como electrodos de referencia. La fabricación de este tipo de sensores se ha realizado en sustratos a partir de la deposición de pastas de AgCl sobre una pista conductora de Ag. También es posible realizar la deposición de pastas de Ag para posteriormente oxidarla en presencia de cloruros.^{10,11,12}

Al igual que los sensores fabricados a partir del anodizado de alambres de plata, los sensores thick film de cloruros son sensores electroquímicos. A partir de técnicas farádicas de tipo estático como la potenciometría, permiten determinar los niveles de actividad del ion cloruro en las zonas donde se ubica el sensor.

La medida del potencial debe realizarse a dos electrodos contra un electrodo-sensor de referencia externo (SCE, Cu/CuSO₄, etc.) o embebido en el hormigón.^{13,14} El potencial registrado es la diferencia de potencial existente entre el electrodo de referencia y el electrodo indicador sensible a Cl⁻.

⁸ SeonYeob Li, Young-Geun Kim, Sungwon Jung, Hong-Seok Song, Seong-Min Lee, Application of steel thin film electrical resistance sensor for in situ corrosion monitoring, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Volume 120, Issue 2, 10 January 2007, Pages 368-377.

⁹ Won-Jun Park, Hyun-Seok Lee, Sung-Hyung Joh, Han-Seung Lee, Monitoring method for the chloride ion penetration in mortar by a thin-film sensor reacting to chloride ion, *Construction and Building Materials*, Volume 53, 28 February 2014, Pages 403-410.

¹⁰ F. Yalcinkaya, E.T. Powner, Ag/AgCl⁻/Cl⁻ coated silver-stripe reference electrode, *Med. Eng. Phys.*, Volume 19, 1997, Pages 299-301.

¹¹ C.A. Galán, Desarrollo de sensores químicos y biosensores por tecnología thick film, Tesis Doctoral, UAB, 1996.

¹² J.K Atkinson, A.W.J. Cranny, An investigation of the performance characteristics and operational lifetimes of multi-element thick film electrode arrays in the determination of water quality parameters, *Sensors and actuators*, Volume 54, 1999, Pages 215-231.

¹³ S. Muralidharan, V. Saraswathy, L. John Berchmans, K. Thangavel, Ki Yong Ann, Nickel ferrite (NiFe₂O₄): A possible candidate material as reference electrode for corrosion monitoring of steel in concrete environments, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Volume 145, Issue 1, 4 March 2010, Pages 225-231.

En el trabajo se aborda la fabricación, diseño y caracterización de sensores potenciométricos de Ag/AgCl en tecnología thick film para determinar la concentración de cloruros en hormigones y evaluar los procesos de difusión de estos iones. El bajo coste tecnológico de fabricación, la robustez, la sensibilidad, la reproducibilidad y la buena respuesta a largo plazo son aspectos que pueden favorecer su futura aplicación.

4.2. EXPERIMENTAL

Con la finalidad de comparar el comportamiento del sensor thick film con sensores utilizados habitualmente para sensor cloruros en hormigones^{3,4,5,6} se han fabricado sensores de Ag/AgCl a partir del anodizado de alambres de plata, estos sensores son denominados a lo largo del trabajo AAW “Anodized Ag Wire”. A continuación, se fabrican los sensores potenciométricos serigrafiados en capa gruesa a partir de pastas resistivas comerciales, estos sensores son denominados a lo largo del trabajo como TFCS “Thick Film Chloride Sensors”.

Los sensores se acondicionan y caracterizan posteriormente en un rango conocido de actividades de cloruros en disoluciones de poro que simulan distintos grados de carbonatación del hormigón y en hormigones endurecidos.

4.2.1. Preparación de sensores “AAW”

Los alambres de plata (ALDRICH 0,1 mm de diámetro, 3 cm de longitud y un 99% de pureza) se limpiaron y prepararon para realizar el anodizado mediante electrólisis.

¹⁴ Srinivasan Muralidharan, Tae Hyun Ha, Jeong Hyo Bae, Yoon Cheol Ha, Hyun Goo Lee, Dae Kyeong Kim, A promising potential embeddable sensor for corrosion monitoring application in concrete structures, Measurement, Volume 40, Issue 6, July 2007, Pages 600-606.

La limpieza consistió en un pulido superficial, después se introdujeron en una disolución de HNO_3 (10 vol %) durante 5 horas y finalmente se lavaron con agua destilada. Este tratamiento previo se realizó con el fin de obtener una superficie limpia y homogénea, eliminar la suciedad superficial y evitar problemas de falta de reproducibilidad.

A continuación se realiza la electrólisis y el alambre de Ag queda recubierto por una capa de AgCl estable que responde a la presencia de cloruros mediante un cambio en el potencial del electrodo. La electrólisis (Fig. 4.1) se lleva a cabo en una disolución HCl de concentración 0,1M aplicando una corriente de $0,4 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ durante 30 min. Al aplicar el potencial, la Ag reacciona con los cloruros del medio y se oxida, generando la capa adherente de AgCl que se deposita sobre el metal. Finalmente, se lavan con agua destilada y se protegen de la luz hasta el momento de su calibrado por su fotosensibilidad.



Fig. 4.1. Esquema del proceso de la electrólisis y detalle de los alambres de Ag/AgCl utilizados como sensores tras la electrólisis.

4.2.2. Preparación de sensores “TFCS”

El sensor serigrafiado (Fig. 4.2) consta de un sustrato de alúmina RUBALIT 708S de CeramTec de 58x28x1 mm.

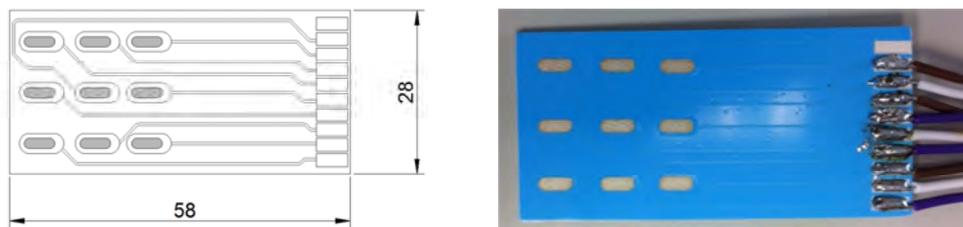


Fig. 4.2. Sensor serigrafiado

Sobre el sustrato de alúmina se serigrafían las capas restantes. Para facilitar la soldadura de los terminales extremos de conexión al equipo de medida se utilizó una pasta conductora Ag/Pt C1076D de Heraeus.

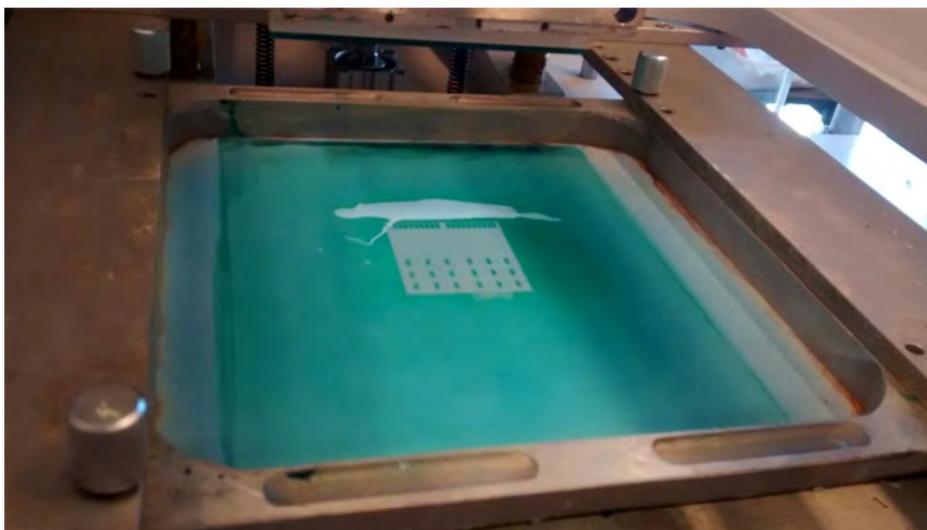


Fig. 4.3. Proceso de serigrafía de la pasta de Ag/AgCl

A continuación se serigrafiaron dos capas, una capa de Ag pura C11075S de HERAEUS que es la base activa del electrodo con unas dimensiones de 8x35 mm y sobre esta capa se volvió a serigrafiar una última capa de Ag/AgCl C61003D7 de GEM (Fig. 4.3).

Finalmente se protegió la superficie de todo el soporte menos la zona terminal y los electrodos sensores con una capa protectora o pasta dieléctrica D50706P3 de GWENT.

La secuencia de fotolitos utilizados viene definidos por la Fig. 4.4:

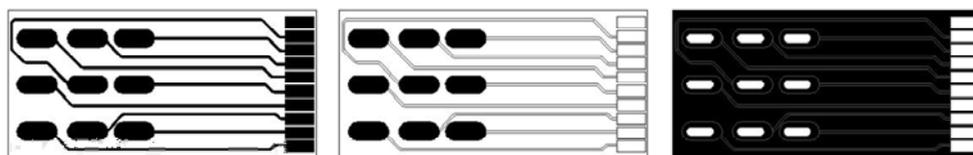


Fig. 4.4. Fitolito de conductores, fitolito de zona activa y fitolito de capa protectora, de izquierda a derecha).

Para las pantallas de cada uno de los fitolitos se ha utilizado telas de poliéster y films de distintos espesores para obtener los espesores de capa definidos después del quemado. La pantalla de conductores se ha realizado con una tela de poliéster de 230 mesh (Saatilene Hitech 90/48) y film de 30 μm (Ulano CDF3) para un espesor final de capa después del quemado de 10 μm . En la capa activa se ha empleado una tela de poliéster de 230 mesh (Saatilene Hitech 90/48) y film de 30 μm (Ulano CDF3) para un espesor final de capa después del quemado de 10 μm y para la dieléctrica se ha utilizado una tela de 180 mesh (Saatilene Hitech 71/55) y film de 100 μm (Ulano CDF5) para un espesor final de capa después del quemado de 30 μm . El quemado de las pastas de Ag/Pd se ha realizado a una temperatura de 850°C en ciclo de 60' con un pico de 10 min. Las pastas de AgCl y pasivante, por ser de tipo polimérico tienen un ciclo de secado de 10 minutos a 80°C.

4.2.3. Preparación de disoluciones

Para el acondicionamiento de los sensores AAW y TFCS se utilizaron varias disoluciones a diferentes valores de pH en las que se variaron las actividades de cloruros.

Para la calibración y caracterización de los sensores AAW se utilizaron tres disoluciones. La primera corresponde a una disolución de KNO_3 en una concentración 0.1M (pH 5.5). Por otro lado, se preparó una disolución saturada de Ca(OH)_2 (pH 12.6) que simula la disolución existente en los poros de un hormigón no carbonatado y una tercera disolución de Na_2CO_3 0.1M (pH 10.9) simulando un hormigón parcialmente carbonatado.

A las tres disoluciones se les añadieron volúmenes de KCl de concentraciones 0,01M, 1M modificando la concentración inicial de cloruros en rangos que va desde 10^{-6}M hasta 1M para realizar el calibrado.

Para la calibración y caracterización de los sensores TFCS se utilizaron cuatro disoluciones. La primera correspondía a una disolución con una sal de fondo con KNO_3 en una concentración 0,1M (pH 5.5) y las tres restantes simulaban diferentes grados de carbonatación del hormigón. Una disolución de Ca(OH)_2 saturada, pH 12.6, que simulaba un hormigón no carbonatado y dos soluciones que simulaban hormigones parcialmente carbonatados: una disolución con un pH de 9.69 preparada a partir de NaHCO_3 (0,015M) y Na_2CO_3 (0.005M) y otra preparada con NaHCO_3 (0.1M), pH 7.97 para simular un hormigón fuertemente carbonatado.

A las cuatro disoluciones se les añadieron volúmenes de KCl de concentraciones 0,01M y 1M modificando la actividad inicial de cloruros en rangos que va desde 10^{-6}M hasta 1M para realizar los calibrados.

4.2.4. Preparación de probetas

Para evaluar la respuesta del sensor en hormigón, fueron fabricados dos tipos de probetas:

- Probetas cúbicas de hormigón de 10x10x10 cm, con una relación agua-cemento de 0,65 utilizando un cemento con adiciones, tipo CEM II / B-M (S-L) 42,5R, y áridos calizos de machaqueo: un árido fino 0/4 y un árido grueso 4/12. La dosificación del hormigón queda recogida en la Tabla 4.1. Las probetas se curaron en cámara con una humedad relativa del 95% durante 7 días.

Tabla 4.1. Composición del Hormigón para una relación a/c 0.65

	Kg/m ³
Cemento	264
Agua	171.6
Árido fino	1257
Árido grueso	698



Fig. 4.5. Sensor embebido en una probeta

A las probetas se les incorporaban los sensores TFCS. El sensor permite determinar por la posición en que se encuentra en la probeta si el frente de avance del anión cloruro ha llegado a una determinada profundidad. En la parte superior de la probeta se colocaba el depósito que contendría la disolución acuosa con cloruros y por esa cara se producía la difusión de los iones (Fig. 4.5).

La posición del sensor con respecto a la cara de la probeta por la que se produce la difusión de los cloruros puede ser paralela o perpendicular, permitiendo esta última determinar el avance a diferentes profundidades y, por tanto, la velocidad con un único dispositivo.

Sobre estas probetas han realizado varios estudios: reversibilidad, influencia de procesos de secado e hidratación en la respuesta del sensor y estudios de difusión.

- Probetas cúbicas de 8x8x9.5 cm (Fig. 4.6), para llevar a cabo un calibrado del sensor en medio sólido se fabricaron una serie de probetas con la misma dosificación que las anteriores con diferentes concentraciones de cloruros ($\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$): $2.9\cdot 10^{-6}$, $2.9\cdot 10^{-5}$, $2.9\cdot 10^{-4}$, $1.5\cdot 10^{-3}$, $2.9\cdot 10^{-3}$, $1.5\cdot 10^{-2}$, $2.9\cdot 10^{-2}$, $5.9\cdot 10^{-2}$, $8.8\cdot 10^{-2}$, $1.5\cdot 10^{-1}$, $2.9\cdot 10^{-1}$ y $5.9\cdot 10^{-1}$. Estas probetas se han conservado en cámara de curado (95% de humedad relativa).



Fig. 4.6. Probetas fabricadas con diferentes concentraciones de cloruros añadidas al agua de amasado.

4.2.5. Medidas electroquímicas

La diferencia de potencial que tiene lugar entre el electrolito y el metal se midió contra un electrodo de referencia. En las probetas del primer tipo se introducía en el depósito superior, en las del segundo tipo, se apoyaba sobre la superficie del hormigón contra una esponja húmeda.

Para este trabajo se utilizó un electrodo de calomelanos saturado (ECS)¹⁵ como referencia externa. Hay que señalar que en un futuro el soporte permitiría serigrafiar una referencia interna, lo que ofrecería la posibilidad de incorporar sobre un único sustrato los elementos necesarios para hacer la medida.

Las medidas realizaban con el equipo de potenciometría multicanal y quedaban registrados de forma continua en la CPU.

La conexión del cableado a los sensores se protegió con resina epoxi puesto que queda embebida dentro en el hormigón.



Fig. 4.7. Instrumentación para las medidas potenciométricas

¹⁵ En nomenclatura de celdas electroquímicas: Pt/ Hg/ Hg₂Cl₂(s) / KCl (4M)

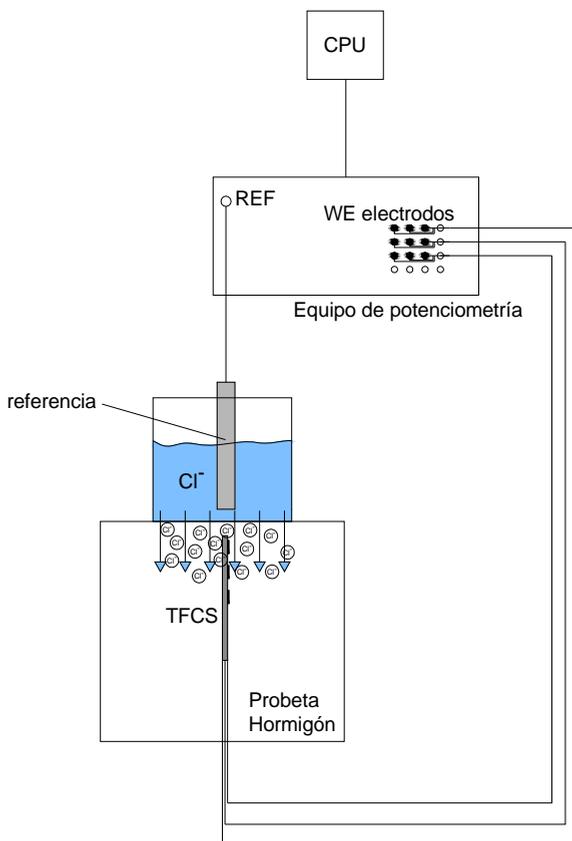


Fig. 4.8. Instrumentación para las medidas potenciométricas. Caso de disposición del sensor en perpendicular a la cara por la que se produce la difusión.

4.2.6. Acondicionamiento, calibrado y determinación de los tiempos de respuesta de los sensores

Antes de ensayar los sensores se realizó una fase de acondicionamiento tanto en los sensores AAW como en los TFCS durante 3 horas. Durante este periodo se sumergían en ciclos alternativos de 15 minutos en dos disoluciones. Para los TFCS se utilizó una de KCl (1M) pH 5.60 y otra, KCl (10^{-6} M) a la que se le añade una sal de fondo de KNO_3 (0,1M) pH 5.72. El acondicionamiento previo de los sensores es

sugerido por varios autores¹⁶, de esta manera se consigue activar la superficie del electrodo electroquímicamente y observar la respuesta del sensor en el medio, el tiempo que necesita el electrodo para llegar a un potencial estable, pudiendo de esta forma, establecerse los tiempos de respuesta.

Como era necesario comprobar el correcto funcionamiento de los electrodos comparando los resultados obtenidos con los establecidos teóricamente, para los electrodos AAW se realizan tres calibrados. Primero se calibraron en KNO_3 (0.1M), un medio que, por su neutralidad, permite comprobar su correcto funcionamiento y posteriormente en las disolución de poro, una disolución de Ca(OH)_2 saturada (pH 12.6) y otra disolución de Na_2CO_3 en una concentración 0,1M (pH 10.9). Para ello, se miden los potenciales de respuesta a distintas concentraciones durante ciclos de cinco minutos contra un electrodo de calomelanos como referencia.

Los electrodos TFCS se calibraron también en primer lugar en una disolución de KNO_3 y después se caracterizaron en las tres disoluciones de poro, Ca(OH)_2 pH (12.6); NaHCO_3 (0,015M) y Na_2CO_3 (0.005M), pH de 9.69; y NaHCO_3 (0.1M), pH 7.97.

El tiempo de respuesta en electrodos de Ag/AgCl se define como el tiempo necesario para obtener un valor de potencial estable cuando un electrodo es expuesto a una nueva solución de actividad diferente. El estudio permite la observación de la reversibilidad del sensor.

Para la determinación del tiempo de respuesta se optó por un modelo cinético de primer orden, donde la velocidad de respuesta es proporcional a la diferencia de potencial existente entre el valor de potencial del electrodo en un momento dado

¹⁶ Atkinson J.K., Cranny A.W.J, An investigation of the performance characteristics and operational lifetimes of multi-element thick film electrode arrays used in determination of water quality parameters. Sensors and Actuators B, Volume 48, 1998, Pages 505-551.

y el final del equilibrio. Las ecuaciones utilizadas para determinar el tiempo de respuesta son los siguientes:

$$E = E_{FIN} + (E_0 - E_{FIN}) \cdot e^{-k \cdot t} \quad (4.1)$$

Cada curva se ajustó a la ecuación anterior de modo que se calculó k (constante de velocidad de respuesta del electrodo). A partir de la obtención de k se calculó el tiempo de respuesta al 95% del valor límite:

$$\tau_R = \frac{-\ln 0.05}{k} \quad (4.2)$$

Para determinarlo, el experimental se basó, fundamentalmente, en medir la variación del potencial en disoluciones preparadas con dos concentraciones de cloruros diferentes hasta que la señal era estable.

El protocolo de ensayo fue el siguiente, después del acondicionamiento de los electrodos, se conectaron al equipo que registraba las medidas de potencial de forma continua. Se colocaron los electrodos en un soporte fijo junto a un electrodo de referencia de calomelanos con un puente salino de KNO_3 (0.1M) para inhibir la difusión del KCl del electrodo de referencia en la disolución ensayada.

Una vez que los electrodos habían sido sumergidos, se dejaron durante 10 minutos y pasado este tiempo, se sacaban, se lavaban con agua destilada y se secaban con un papel absorbente sumergiéndose lo antes posible en la siguiente disolución durante otros diez minutos. Este proceso se repetía hasta tener varios ciclos completos.

Para establecer los tiempos de respuesta de los sensores se utilizaron las disoluciones tipo descritas anteriormente y se obtuvieron de cada una de ellas dos disoluciones con concentraciones de cloruros diferentes: KCl de 0,01M y de 1M para los sensores AAW y de 0,001M y de 1M para los TFCS.

4.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.3.1. Estudio y caracterización de sensores AAW en disolución

4.3.1.1. Acondicionamiento y tiempo de respuesta de sensores AAW

En primer lugar, los alambres de Ag/AgCl se introdujeron, junto con un electrodo de referencia de calomelanos, en la disolución de Ca(OH)_2 saturada con una concentración 1M de KCl donde se midió su potencial durante diez minutos, tras el lavado y secado del sensor se pasó a una disolución de las mismas características con una concentración de KCl de 10^{-2}M .

En la Fig. 4.9 se muestra la diferencia de potencial a lo largo del tiempo en dos sensores durante cuatro ciclos de medida. Se alternaron dos disoluciones de Ca(OH)_2 , con concentraciones de cloruros de 10^{-2}M y 1M. Se puede apreciar que los sensores alcanzan un potencial estable a tiempos relativamente cortos y que la respuesta de los dos sensores era parecida.

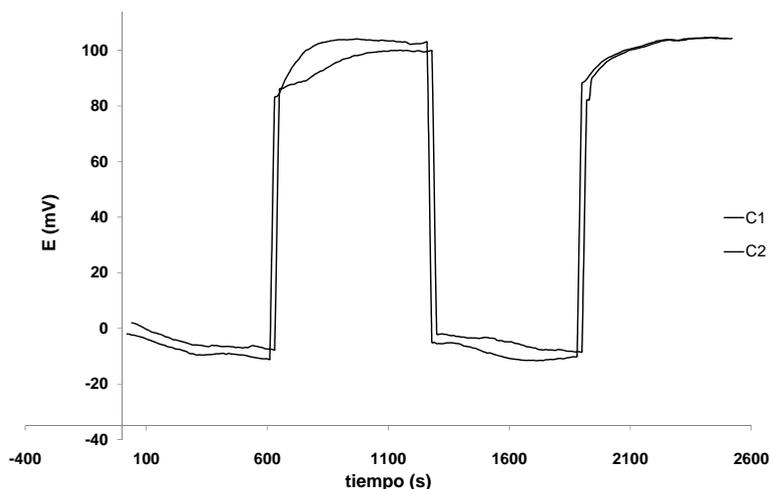


Fig. 4.9. Reversibilidad sensores AAW en dos disoluciones de Ca(OH)_2 , 10^{-2}M y 1M, pH 12.6.

En la Fig. 4.10 se muestra la diferencia de potencial a lo largo del tiempo en tres sensores durante cinco ciclos de medida en dos disoluciones de CaOH_2 , con concentraciones de cloruros de 10^{-2}M y 1M . Los tres sensores tienen un tiempo de respuesta parecido. En las Fig. 4.11 y Fig. 4.12 se representa la curva de ajuste. Se determinó el tiempo de respuesta a partir del cálculo de las constantes de velocidad.

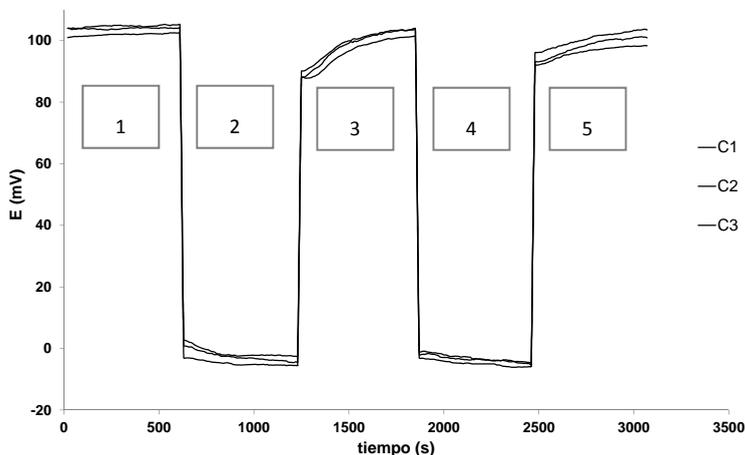


Fig. 4.10. Reversibilidad sensores AAW en dos disoluciones de Na_2CO_3 , 10^{-2}M y 1M , pH 10.9

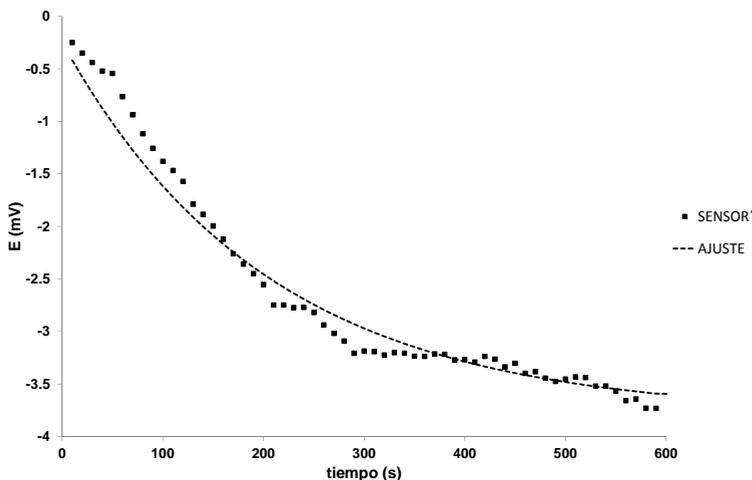


Fig. 4.11. Curva de ajuste, $E(\text{mV})$ vs $t(\text{s})$, correspondiente al segundo ciclo pH 10.9.

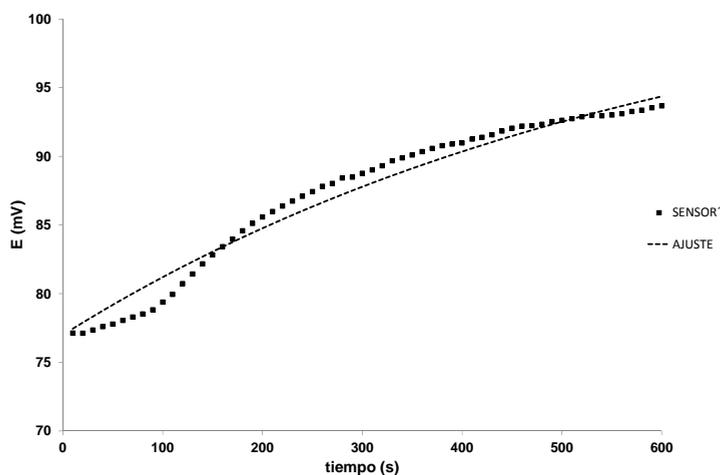


Fig. 4.12. Curva de ajuste, E (mV) vs t(s), correspondiente al tercer ciclo pH 10.9.

A partir del modelo cinético de primer orden descrito en el apartado 4.2.6, se han obtenido las constantes de velocidad, k , y los tiempos de respuesta medios, τ_R :

Tabla 4.2. Constantes de velocidad y tiempos de respuesta de los sensores AAW

	$k(s^{-1})$	$\tau_R (s)$
Ciclo 1: $10^{-2}M$	0.00301	992
Ciclo 2: 1 M	0.00487	614
Ciclo 3: $10^{-2}M$	0.00164	1817
Ciclo 4: 1M	0.00271	1103
Ciclo 5: $10^{-2}M$	0.00361	828

4.3.1.2. Calibrado de sensores AAW en disolución acuosa

La calibración de los sensores de Ag/AgCl obtenidos a partir del anodizado se realizó inicialmente en una disolución de KNO_3 en una concentración 0,1M, a la que se añadieron volúmenes de KCl de concentraciones 0,01M y 1M en un rango

comprendido entre 10^{-6} y 1 M. La variación de potencial a lo largo del tiempo se representa en la Fig. 4.13.

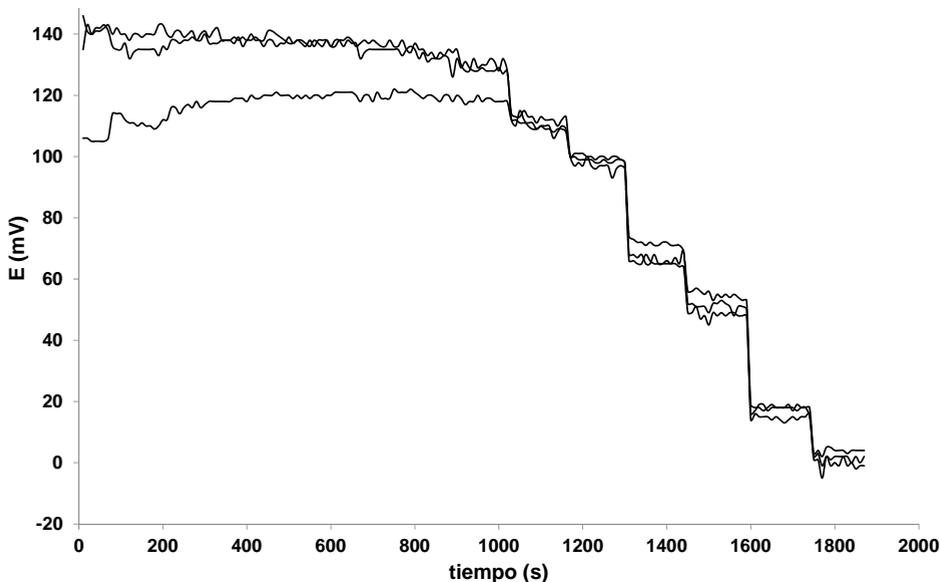
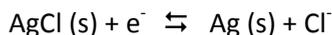


Fig. 4.13. Variación del potencial (mV) frente al tiempo (s) de los sensores AAW en una disolución de KNO_3 0.1M pH 5.5 tras la adición secuencial de cantidades crecientes de Cl^- .

De acuerdo con el modelo de Nernst, los principios que rigen el comportamiento del electrodo de Ag/AgCl como sensor de cloruros pueden ser descritos a partir de la expresión 4.3:



$$E = E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}^0 + \frac{RT}{F} \ln (\text{Cl}^-) = E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}^0 - 59,16 \log (\text{Cl}^-) \quad (4.3)$$

Con el objetivo de validar y verificar que el sistema se ajusta al modelo propuesto por Nernst se analizó la respuesta potenciométrica del electrodo en función de la actividad de cloruros para el sistema planteado.

La actividad de cloruros se calculó a partir de la expresión:

$$a(\text{Cl}^-) = \gamma_{\pm}[\text{Cl}^-] \quad (4.4)$$

Siendo γ_{\pm} el coeficiente iónico medio que se obtiene a través de la teoría de las atracciones interiónicas de Debye-Hückel simplificada:

$$\log \gamma_{\pm} = -A \cdot |z_+| \cdot |z_-| \cdot \sqrt{I} \quad (4.5)$$

$$I = \frac{1}{2} \cdot \sum z_i \cdot c_i^2 \quad (4.6)$$

Donde **A** es un coeficiente que depende de la temperatura, $A=0.509$ (25°C); **I** es la fuerza iónica de la disolución, z_+ y z_- es un número natural que corresponde con las valencias iónicas respectivas, c_i es la concentración de los diversos iones ($\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$).

Al final del capítulo (apartado 4.3.2.5. Procesos de interferencia en electrodos sólidos) se introduce el modelo que propone Labrador en su tesis doctoral¹⁷. La ecuación de Nernst no es válida para explicar la saturación de la señal obtenida con los datos experimentales cuando existen iones interferentes como los OH^- .

Como se observa en la Fig. 4.14, a medida que aumenta el contenido de cloruros, el potencial se mantiene sensiblemente constante durante un primer tramo hasta que se alcanza el límite de detección del electrodo (Limit Of Detection, LOD), momento a partir del cual su comportamiento varía linealmente con la actividad.

Si se representa la variación del potencial en relación al logaritmo de la actividad de cloruros se observa que el límite de detección se corresponde aproximadamente con una actividad de 10^{-3} M (sensores C2 y C3). Es determinado a partir de la intersección de la recta de ajuste para el tramo de respuesta lineal

¹⁷ Tesis doctoral, R.H Labrador Montero, Diseño y caracterización de sensores químicos en estado sólido. Aplicación de modelos teóricos para el estudio de interferencias. 2009.

del sensor con la recta para la que no ofrece respuesta. El electrodo C1 muestra un comportamiento anómalo con respecto a los electrodos C2 y C3.

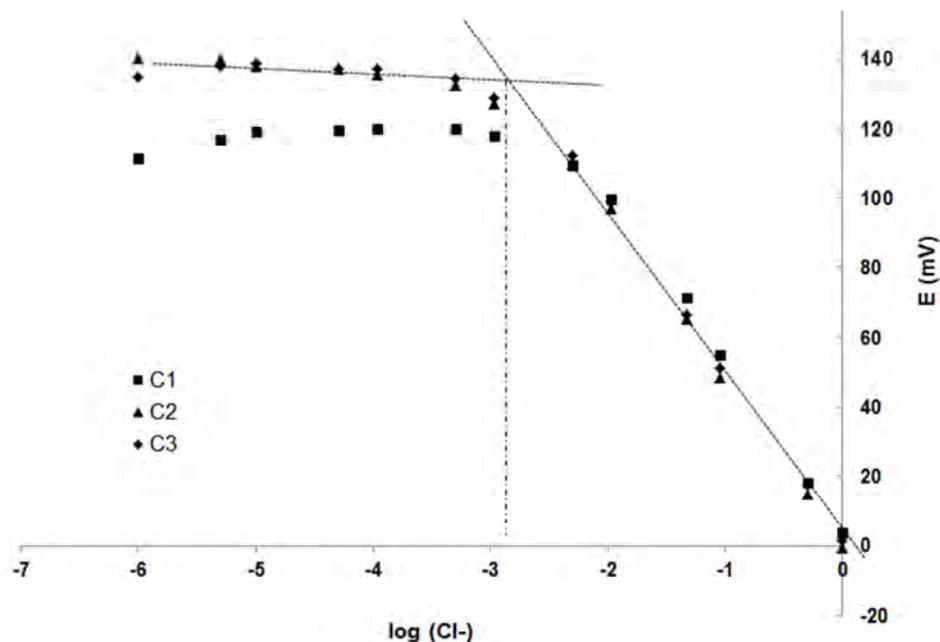


Fig. 4.14. Sensores AAW Variación del potencial, E (mV) en relación al logaritmo de la actividad de cloruros en una disolución de KNO_3 .

El umbral crítico de corrosión no está establecido en un valor único. Autores y normativas los definen según distintos criterios. Para estudios de disolución, estos valores si se determinan en relación a la $[Cl^-]/[OH^-]$, pueden establecerse entre 0,6 y 0,35.¹⁸

¹⁸ Alonso, C; Andrade, C; Castellote, M; Castro, P. Chloride threshold values to depassivate reinforcing bars embedded in a standardized OPC mortar. Volume 30, Issue 7, July 2000, Pages 1047–1055.

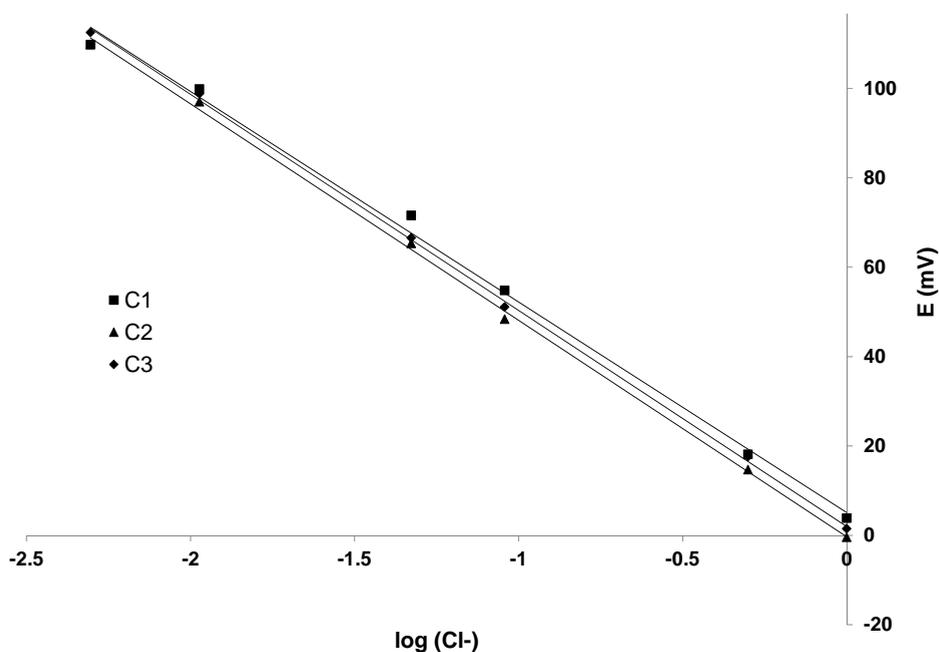


Fig. 4.15. Calibrado de los sensores AAW en KNO_3 0.1M pH 5.5. $\log(\text{Cl}^-)$ vs E (mV)

Si se analiza el tramo de comportamiento lineal de los tres electrodos sensores, las relaciones pueden ser expresadas mediante las siguientes ecuaciones:

$$\text{(Sensor 1) } E_{C1} \text{ (vs SCE/mV)} = +5.1 - 47,11 \log(\text{Cl}^-) \quad (R^2 = 0,9959) \quad (4.7)$$

$$\text{(Sensor 2) } E_{C2} \text{ (vs SCE/mV)} = +2.0 - 48,33 \log(\text{Cl}^-) \quad (R^2 = 0,9989) \quad (4.8)$$

$$\text{(Sensor 3) } E_{C3} \text{ (vs SCE/mV)} = -0.3 - 48,42 \log(\text{Cl}^-) \quad (R^2 = 0,9993) \quad (4.9)$$

Comparando las rectas obtenidas experimentalmente con la descrita en la bibliografía se puede establecer que, aun siendo la pendiente algo menor que la teórica, la relación lineal de los sensores es lo suficientemente buena para determinar la actividad de cloruros en el medio objeto de estudio.

4.3.1.3. Calibrado de sensores AAW en disolución de poro.

Para llevar a cabo el calibrado de los sensores AAW en disolución de poro, se prepararon una serie de disoluciones con un contenido de iones cloruro que varía en el rango de 10^{-6} hasta 1 M.

Además se realizaron dos calibrados a diferentes valores de pH. Por un lado una disolución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con un pH de 12.6 y otra de Na_2CO_3 a pH 10.9. Las disoluciones fueron preparadas a partir de dos disoluciones madre de cloruros de concentración 0.01 y 1 M.

La variación de potencial a lo largo del tiempo en ambas disoluciones tras la adición secuencial de Cl^- , viene representada por Fig. 4.16 y Fig. 4.17.

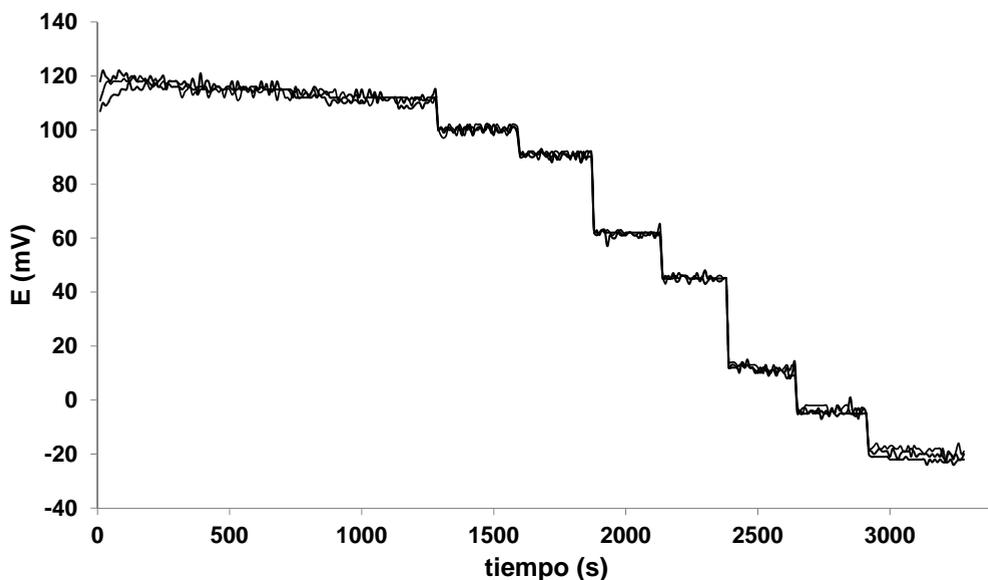


Fig. 4.16. Variación del potencial (mV) frente al tiempo (s) de los sensores AAW en disol. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturada, pH 12.6 tras la adición secuencial de cantidades crecientes de Cl^- .

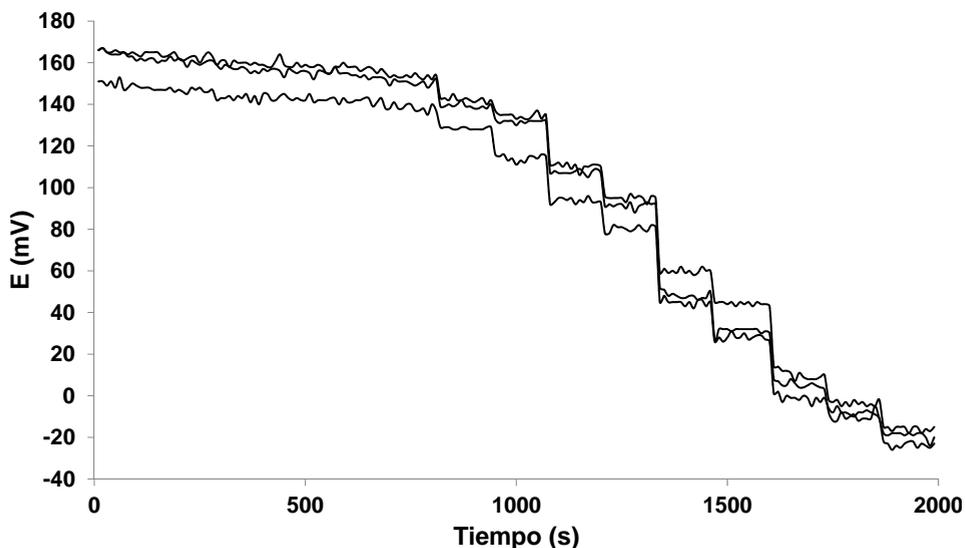


Fig. 4.17. Variación del potencial (mV) frente al tiempo (s) de los sensores AAW en una disolución de Na_2CO_3 , pH 10.9 tras la adición secuencial de cantidades crecientes de Cl^- .

El comportamiento frente a las distintas actividades de cloruros es similar al que tiene en la disolución de pH 5.5 (Fig. 4.13).

Se aprecia una zona de potencial constante a la que le siguen tramos escalonados, que corresponden a una relación lineal si se representa el logaritmo de la actividad frente al potencial.

Comparando ambas figuras se puede observar que los sensores muestran una elevada reproducibilidad cuando se mide la disolución de pH 12.6, mientras que en el caso de la disolución a pH 10.9 aumenta la dispersión en la respuesta del sensor AAW. La menor reproducibilidad puede estar motivada por la pérdida progresiva de actividad superficial en el sensor ya que estos ensayos se hicieron en último lugar utilizando los mismos electrodos.

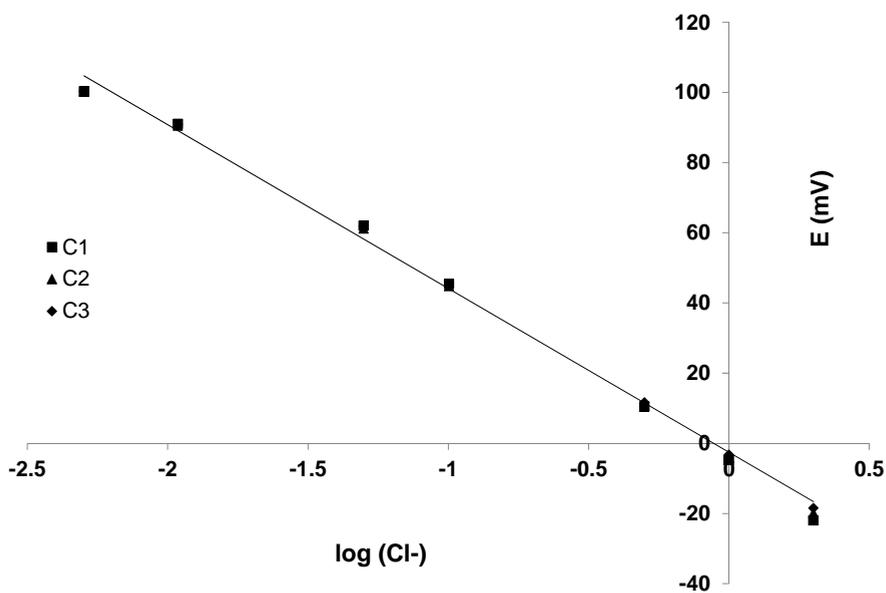


Fig. 4.18. Calibrado de los sensores AAW en la disolución de Ca(OH)_2 saturada, pH 12.6. $\log(\text{Cl}^-)$ vs E (mV)

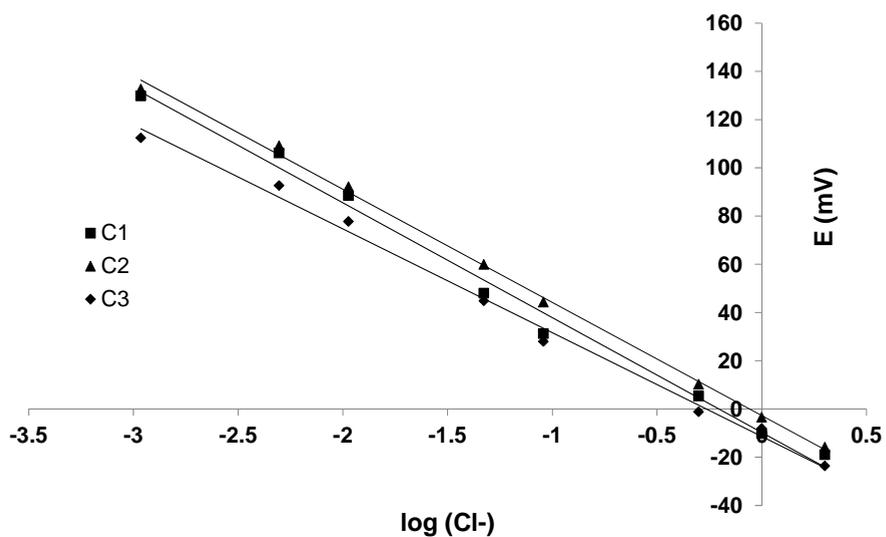


Fig. 4.19. Calibrado de los sensores AAW en la disolución de Na_2CO_3 , pH 10.9. $\log(\text{Cl}^-)$ vs E (mV)

Las Fig. 4.18 y Fig. 4.19 muestran las respuestas del sensor para el rango en que ofrece un comportamiento lineal. En éste el intervalo de concentraciones está comprendido entre 10^{-2} M y 1 M, mientras que en el caso de la disolución de KNO_3 se encontraba entre $10^{-2.5}$ M y 1M, lo que indica que con valores de pH elevados se necesita una mayor actividad de cloruros para que el sensor responda.

Siguiendo el procedimiento explicado anteriormente se calculó el límite de detección del sensor para ambas disoluciones de poro. En ambos casos el valor del LOD (Limit Of Detection) encontrado fue de 10^{-3} M.

Al igual que en el caso anterior, el tramo de respuesta lineal del electrodo puede ser expresada a través de las siguientes ecuaciones lineales:

Disolución $\text{Ca}(\text{OH})_2$

$$(\text{Sensor 1}) E_{C1}(\text{vs SCE/mV}) = -2,70 - 48,72 \log (\text{Cl}^-) \quad (R^2 = 0,994) \quad (4.10)$$

$$(\text{Sensor 2}) E_{C2}(\text{vs SCE/mV}) = -4,23 - 48,98 \log (\text{Cl}^-) \quad (R^2 = 0,993) \quad (4.11)$$

$$(\text{Sensor 3}) E_{C3}(\text{vs SCE/mV}) = -3,19 - 48,62 \log (\text{Cl}^-) \quad (R^2 = 0,994) \quad (4.12)$$

Disolución Na_2CO_3

$$(\text{Sensor 1}) E_{C1}(\text{vs SCE/mV}) = -9,71 - 47,60 \log (\text{Cl}^-) \quad (R^2 = 0,991) \quad (4.13)$$

$$(\text{Sensor 2}) E_{C2}(\text{vs SCE/mV}) = -2,75 - 46,92 \log (\text{Cl}^-) \quad (R^2 = 0,998) \quad (4.14)$$

$$(\text{Sensor 3}) E_{C3}(\text{vs SCE/mV}) = -11,38 - 43,03 \log (\text{Cl}^-) \quad (R^2 = 0,994) \quad (4.15)$$

Aun obteniendo una pendiente algo inferior a la teórica, la relación lineal de los sensores es suficientemente buena para evaluar la concentración de cloruros en diferentes condiciones del medio.

Si determinamos el umbral crítico de cloruros a partir de la relación Cl^-/OH^- , se aplica como valor límite el rango que va de 0.30 a 0.6. A un pH de 12.6, los umbrales críticos de cloruros se establece en un valor entre 10^{-2} M y $10^{-1.6}$ M,

siendo el límite de detección del sensor (10^{-3} M) superior al umbral crítico de cloruros. Sin embargo, en un hormigón carbonatado con un pH próximo a 11 la concentración crítica de cloruros se establece en un valor entre $10^{-3.2}$ M y $10^{-3.5}$ M por lo que el límite de detección está fuera del rango aunque muy próximo.

4.3.2. Estudio y caracterización de sensores TFCS

4.3.2.1. Análisis de la pasta resistiva

Para el análisis de las pastas se ha utilizado un microscopio electrónico de barrido (SEM 2). A continuación se muestran los resultados en las pastas de Ag/AgCl:

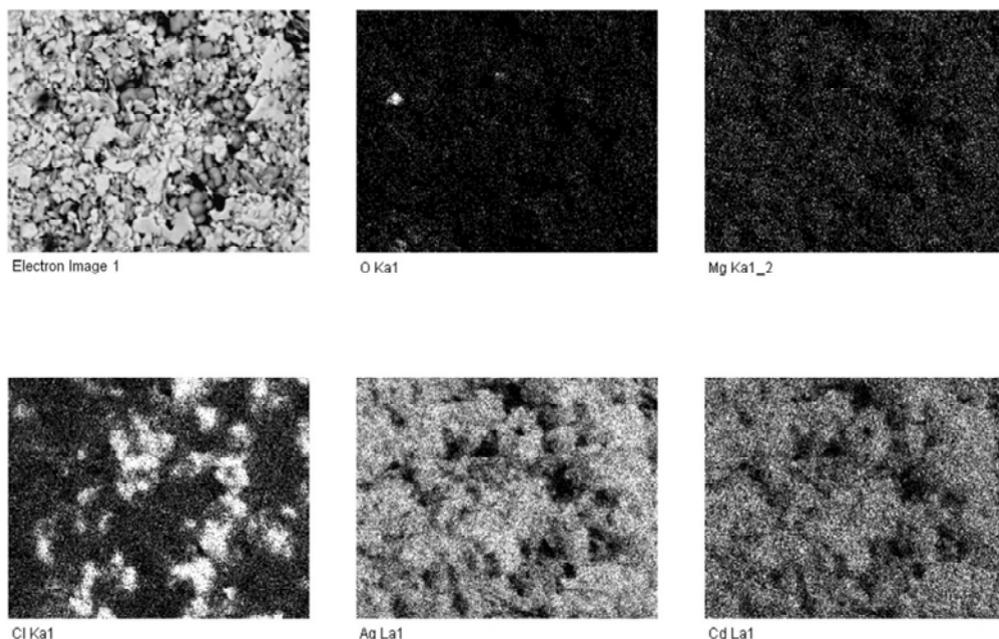


Fig. 4.20. Imágenes en blanco y negro de la topografía de la superficie examinada de las pastas de Ag/AgCl. Función de detección de electrones secundarios.

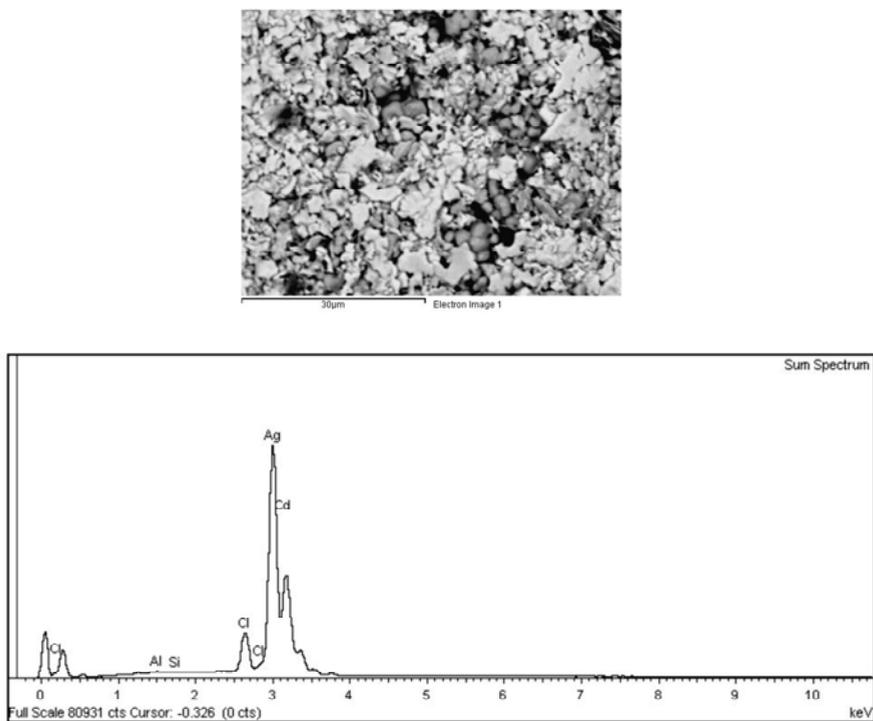


Fig. 4.21. Micrografía y espectro de las pastas de Ag/AgCl obtenidas con el Detector de rayos X (EDS).

La composición obtenida de la pasta tras el análisis, se muestra en la Tabla 4.3:

Tabla 4.3. Resultados del análisis EDS de la pasta de Ag/AgCl

Elemento	% en Peso	% en Moles
Al	0.57	1.98
Si	0.27	0.90
Cl	6.55	17.21
Ag	90.69	78.33
Cd	1.92	1.59
Totales	100.00	100.00

4.3.2.2. Acondicionamiento y tiempo de respuesta de sensores TFCS

El acondicionamiento de los electrodos se realizó en dos disoluciones acuosas, una de ellas KCl 1M pH 5.60 y la segunda de 10^{-6} M KCl a la que se le añade una sal de fondo de KNO_3 0,1M para aumentar la fuerza iónica y así reducir la caída óhmica de la disolución.

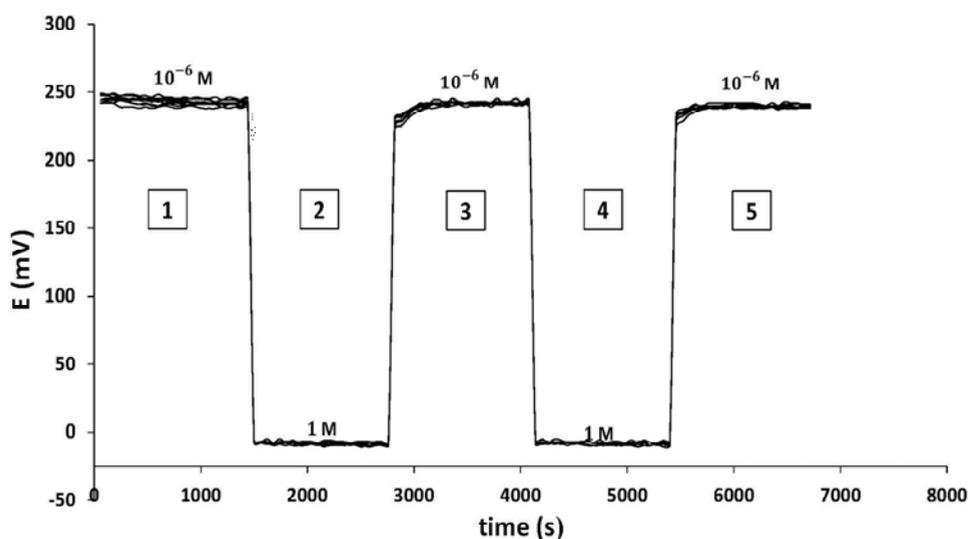


Fig. 4.22. Acondicionamiento de los sensores TFCS en dos disoluciones acuosas con concentraciones de cloruros de 1M y 10^{-6} M.

En la gráfica Fig. 4.22, se muestra la respuesta de nueve sensores durante el acondicionamiento. Destaca que la reproducibilidad es muy buena ya que los potenciales medidos entre los diferentes sensores son muy parecidos para cada concentración.

El uso de las pastas comerciales presentan esta ventaja ya que queda asegurada la homogeneidad del material con el que serigrafían los sensores.

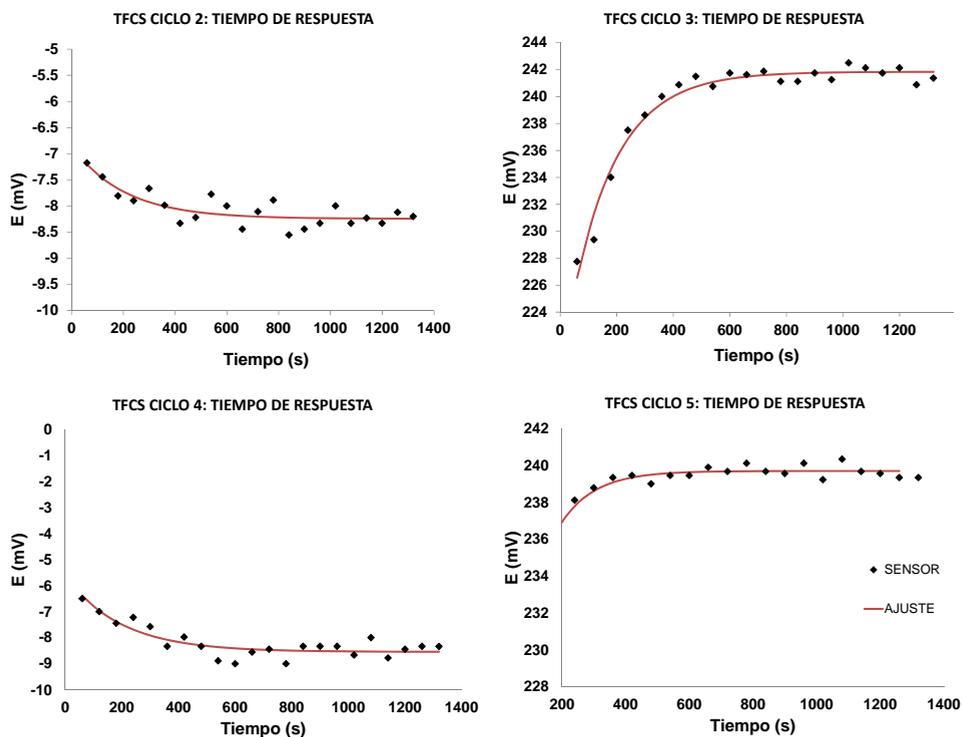


Fig. 4.23. Ajuste de las curvas de los tiempos de respuesta correspondientes a los ciclos 2-3-4-5.

El sensor presenta una buena respuesta a los cambios de concentración tal y como se muestra en la Tabla 4.4:

Tabla 4.4. Constantes de velocidad y tiempos de respuesta de los sensores TFCS

(Cl)	k	ζ_R (s)
Ciclo 2: 1M	0.0049	611
Ciclo 3: 10^{-6} M	0.0062	479
Ciclo 4: 1M	0.0051	586
Ciclo 5: 10^{-6} M	0.0093	320

4.3.2.3. Calibrado de sensores TFCS en disolución acuosa

La calibración de los sensores realizó en una disolución de KNO_3 0.1M variando de forma progresiva la concentración de cloruros y midiendo el potencial.

En la Fig. 4.24 se muestra la evolución del potencial a lo largo del tiempo y se observa que la reproducibilidad es buena en los 9 sensores que integran el dispositivo. Este hecho tiene que ver con la estandarización del proceso de fabricación.

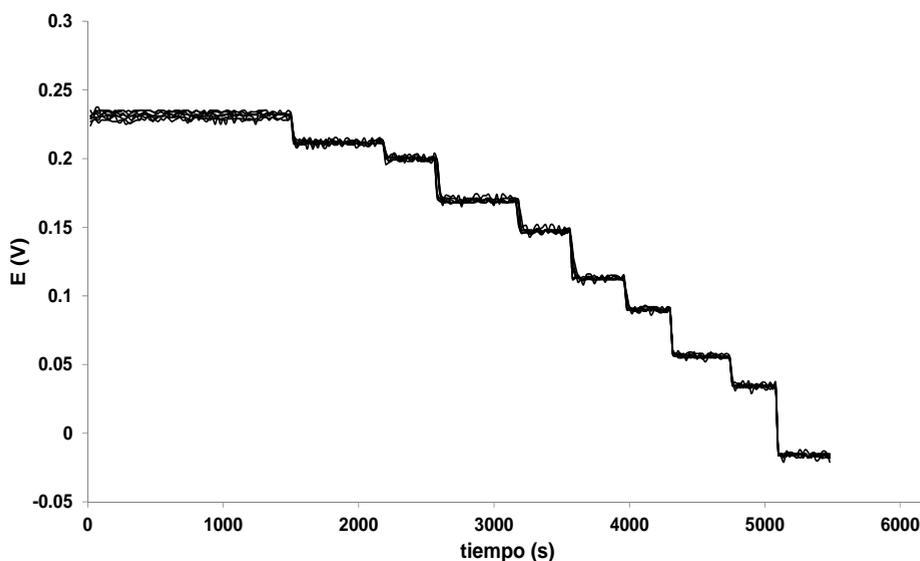


Fig. 4.24. Sensor TFCS. Variación del potencial (V) frente al tiempo (s) en disolución de KNO_3 0.1 M pH 5.5 tras la adición secuencial de cantidades crecientes de Cl^- .

Cuando se calcula la respuesta del sensor frente a la actividad se observa que la sensibilidad es muy buena, próxima a la respuesta nernstiana (59 mV). Mejora notablemente con respecto a los sensores AAW en los que en ningún caso se llegaba a 50 mV de pendiente.

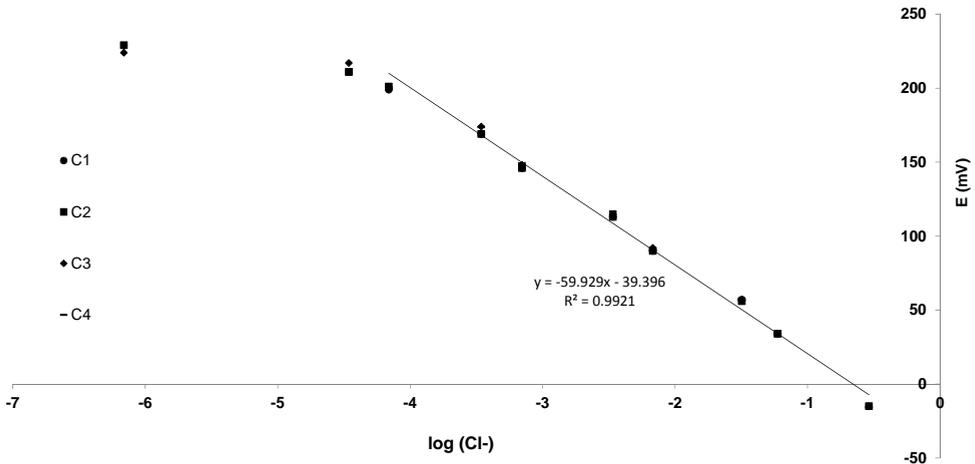


Fig. 4.25. Sensor TFCS. Variación del potencial (mV) frente al logaritmo de la actividad de cloruros (pH 5.5).

El canal 4 de la Fig. 4.25 el promedio de los 9 sensores con el que se calcula la regresión, si se analiza el tramo de comportamiento lineal de los nueve electrodos sensores, la relación puede ser expresada mediante la siguiente ecuación:

$$E_{C4} \text{ (vs SCE/mV)} = -39.4 - 59,9 \log(\text{Cl}^-) \quad (R^2 = 0,992) \quad (4.16)$$

4.3.2.4. Calibrado de sensores TFCS en disolución de poro a distintos pH

La calibración de los sensores se ha realizado en las tres disoluciones de poro que simulan distintos grados de carbonatación de hormigón, NaHCO_3 (0.1M), pH 7.97, NaHCO_3 (0,015M) y Na_2CO_3 (0.005M), pH de 9.69 y $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturado pH (12.6).

En la Fig. 4.26 se muestra la evolución del potencial a lo largo del tiempo en disolución acuosa tras la adición secuencial de cantidades crecientes de KCl y se observa también una respuesta muy parecida de los 9 sensores utilizados.

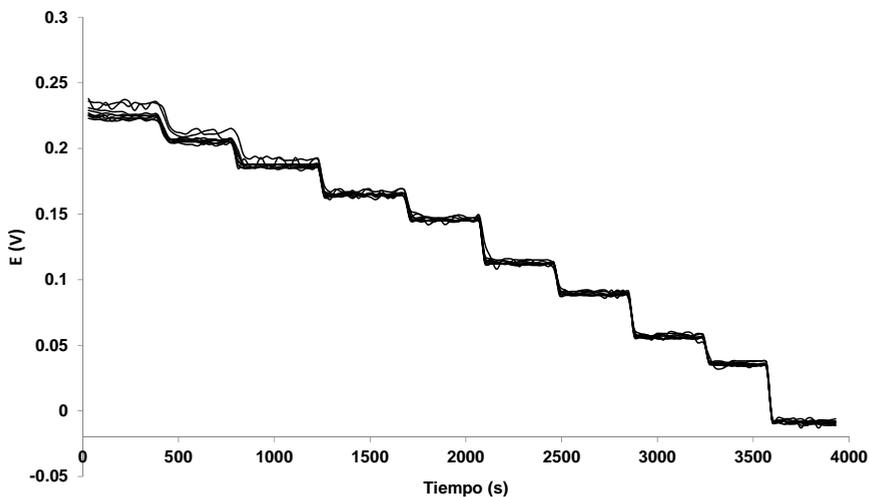


Fig. 4.26. Sensor TFCS. Variación del potencial (mV) frente al tiempo (s) en disolución de NaHCO_3 (0.1M), pH 7.97 tras la adición secuencial de cantidades crecientes de Cl^- .

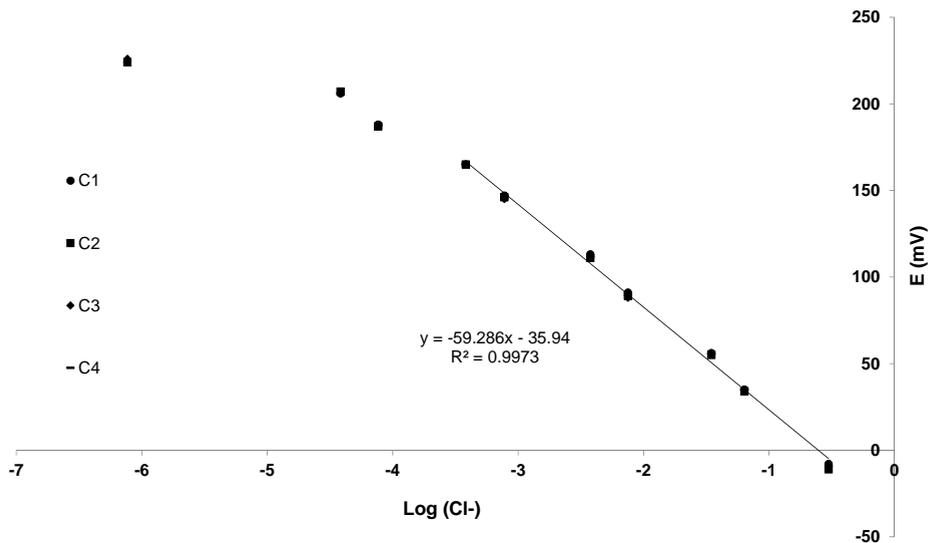


Fig. 4.27. Sensor TFCS. Variación del potencial (mV) frente al logaritmo de la actividad de cloruros (pH 7.97).

El canal 4 de la Fig. 4.27 es el promedio de los resultados obtenidos con 9 sensores. La recta de regresión correspondiente al tramo lineal puede ser expresada mediante la ecuación:

$$E_{C4}(\text{vs SCE/mV}) = -35,9 - 59,3 \log(\text{Cl}^-) \quad (R^2 = 0,997) \quad (4.17)$$

Cuando pasamos a la siguiente disolución, NaHCO_3 (0,015M) y Na_2CO_3 (0.005M), pH de 9.69 se observa que a actividades bajas disminuye la sensibilidad del sensor, los OH^- actúan como interferente del sensor. Ver Fig. 4.28

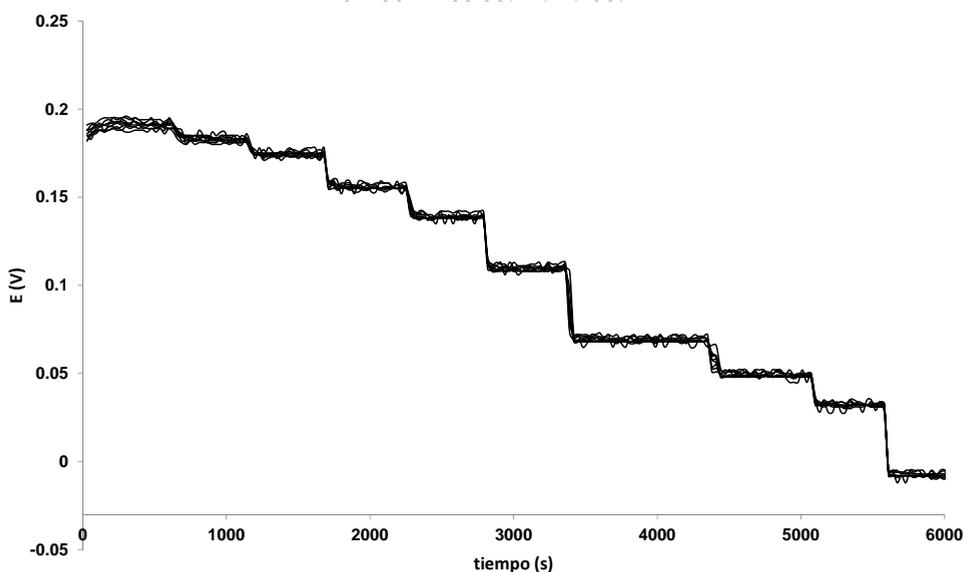


Fig. 4.28. Sensor TFCS Variación del potencial (mV) frente al tiempo (s) en disol. de NaHCO_3 (0,015M) y Na_2CO_3 (0.005M), pH de 9.69 tras la adición secuencial de cantidades crecientes de Cl^- .

La Fig. 4.29 muestra la recta de calibrado donde el canal 4 es el promedio. La respuesta del sensor para el rango ofrece un comportamiento lineal. En éste el

intervalo de actividades está comprendido entre $10^{-3.5}$ M y 1 M, mientras que en el caso de la disolución de KNO_3 (pH 5.5) se encontraba entre 10^{-4} M y 1M, lo que indica que con valores de pH elevados se necesita una mayor actividad de cloruros para que el sensor responda. Por otro lado, cabe señalar que al aumentar el pH la pendiente disminuye.

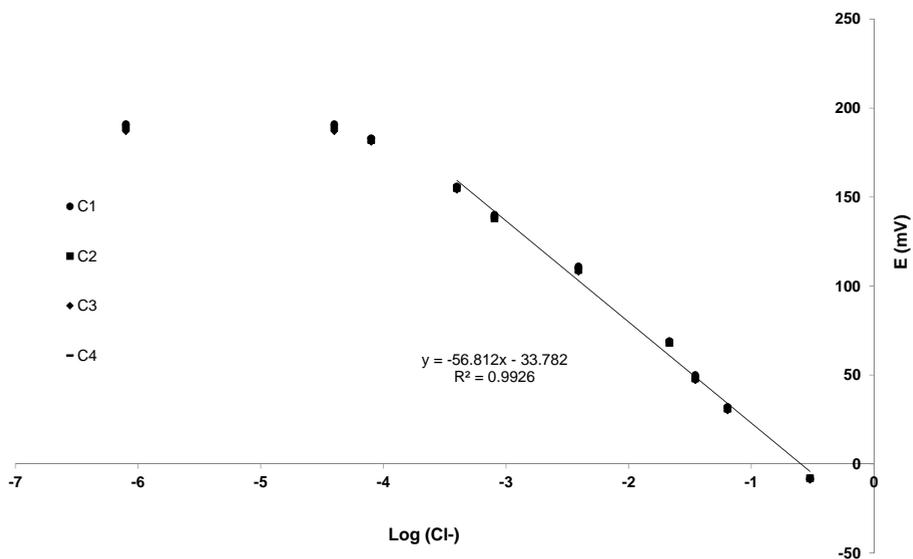


Fig. 4.29. Sensor TFCS. Variación del potencial (mV) frente al logaritmo de la actividad de cloruros (pH 9.69).

El tramo de comportamiento lineal del promedio de los nueve electrodos sensores se corresponde con la siguiente ecuación:

$$E_{\text{C4}}(\text{vs SCE/mV}) = -33.8 - 56,8 \log (\text{Cl}^-) \quad (R^2 = 0,992) \quad (4.18)$$

Cuando se analiza la respuesta del sensor en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturado pH (12.6) se comprueba que la mayor concentración de OH^- hace que la sensibilidad del sensor disminuya, necesitando mayores actividades de Cl^- por lo que disminuye su límite

de detección hasta concentraciones de 10^{-3} M, la pendiente aumenta ligeramente, hecho que puede ser motivado por las características de este tipo de disoluciones donde existen partículas en suspensión que pueden afectar a la medida.

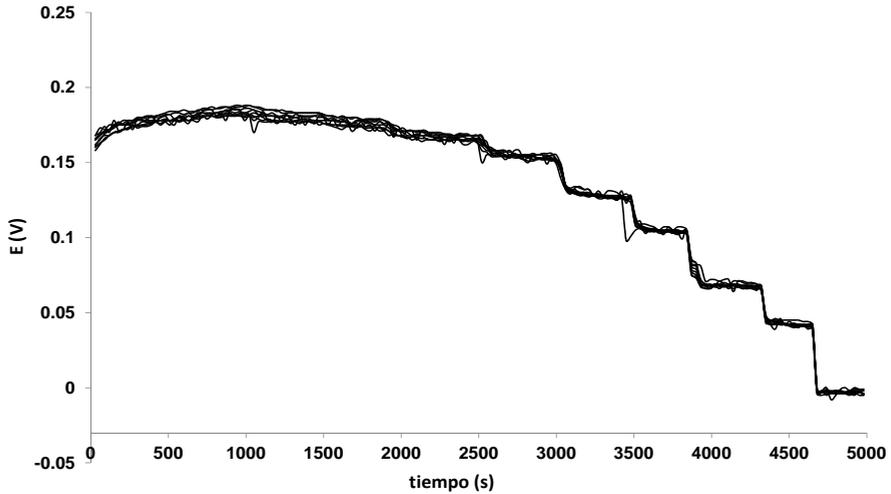


Fig. 4.30. Sensor TFCS. Variación del potencial (mV) frente al tiempo (s) en disolución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturado (pH 12.6) tras la adición secuencial de cantidades crecientes de Cl^- .

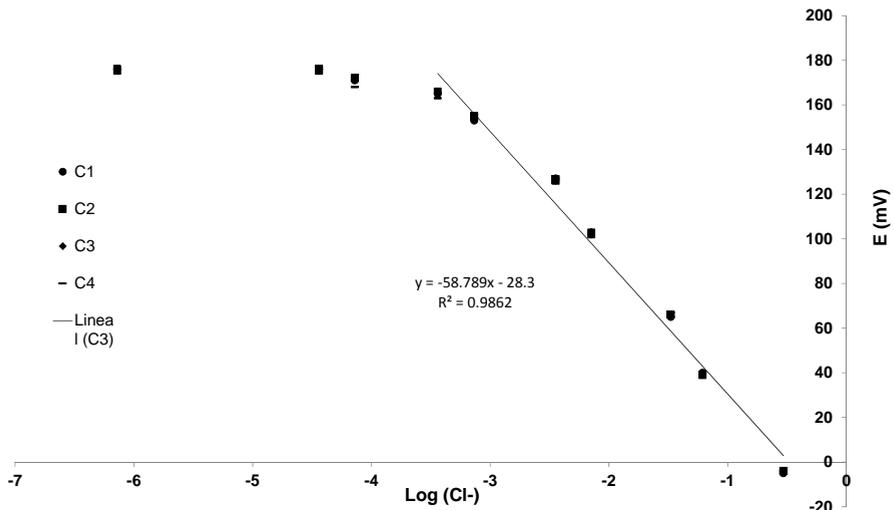


Fig. 4.31. Sensor TFCS. Variación del potencial (mV) frente al logaritmo de la actividad de cloruros (pH 12.6).

Si se analiza el tramo de comportamiento lineal del promedio de los nueve electrodos sensores, la relación puede ser expresada mediante la siguiente ecuación:

$$E_{Ca}(\text{vs SCE}/\text{mV}) = -28.3 - 58,8 \log(\text{Cl}^-) \quad (R^2 = 0,986) \quad (4.19)$$

La Fig. 4.32 muestra los calibrados a los diferentes valores de pH estudiados. Se ha corregido para la representación en -10 mV el potencial estándar de la recta de calibrado correspondiente a pH 12.6. Se observa claramente como el límite de detección de los sensores disminuye al aumentar el pH.

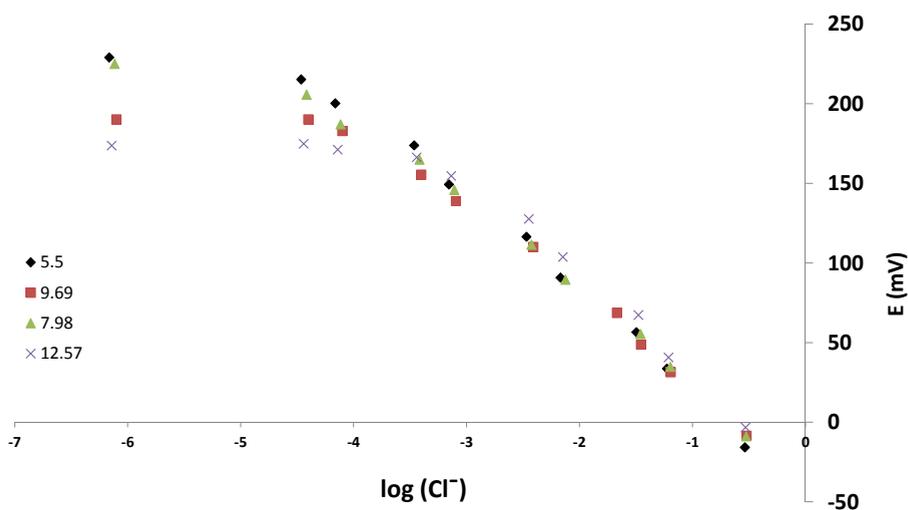


Fig. 4.32. Calibrado con los valores promedio (9 sensores) para los valores de pH estudiados

Si se evalúa la sensibilidad teniendo en cuenta los umbrales críticos de cloruros definidos para estudios en disoluciones se observa que al igual que ocurría en los sensores AAW, el límite de detección está por debajo a pH 12.6 sin embargo en el caso de los sensores TFCS su mayor sensibilidad permite que para hormigones parcialmente carbonatados, con valores de pH próximos a 11, el límite de

detección está por debajo del umbral crítico tal y como se puede apreciar en la Fig. 4.33:

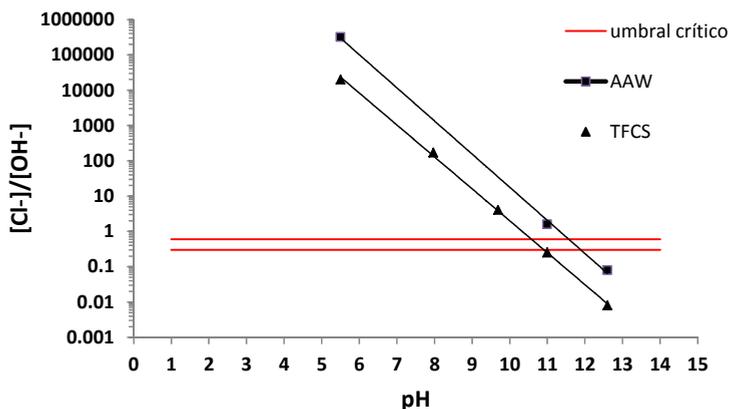


Fig. 4.33. Valores de $[Cl^-]/[OH^-]$ obtenidos frente al pH para los sensores estudiados

4.3.2.5. Calibrado de sensores TFCS a diferentes temperaturas

El calibrado se realizó manteniendo constante la temperatura de la celda con un criotermostato o con un baño termostático.

Las disoluciones se calibraron a temperaturas de 10, 25 y 40 °C a pH 12.6. Los valores medios obtenidos se representan en la Fig. 4.34.

Como vimos en el capítulo anterior la relación pendiente-temperatura se establece a través de la expresión:

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{2.303 \cdot R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \log Q \quad (4.20)$$

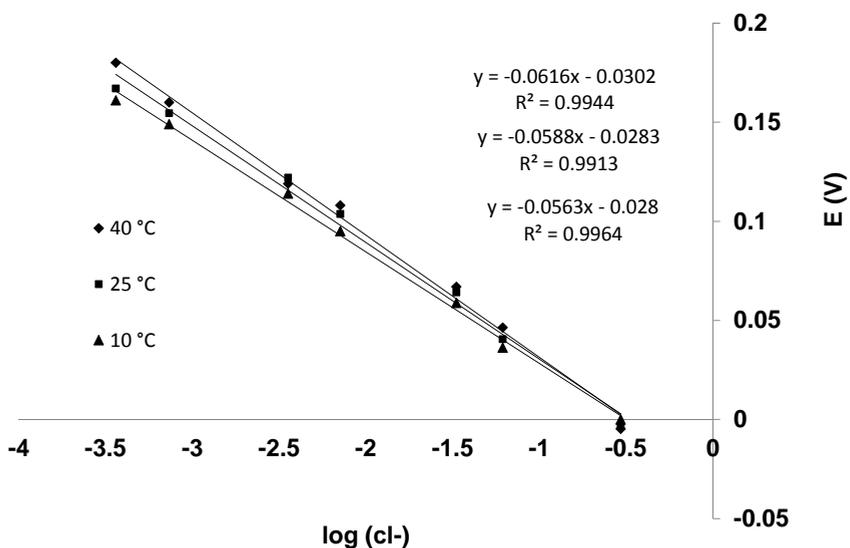


Fig. 4.34. Rectas de calibrado de los sensores en disolución de Ca(OH)_2 a diferentes temperaturas.

En la Tabla 4.5 se muestran las pendientes y los potenciales estándar obtenidos durante la calibración.

Tabla 4.5. Variación de la sensibilidad y potencial estándar promedio con la Temperatura para los sensores en Ca(OH)_2

T (°C)	T (°K)	Pte. teorica	Pte. Real	ΔE°
40	313.15	-62.02	-61.6	-30.2
25	298.15	-59.16	-58.8	-28.3
10	283.15	-56.08	-56.3	-28

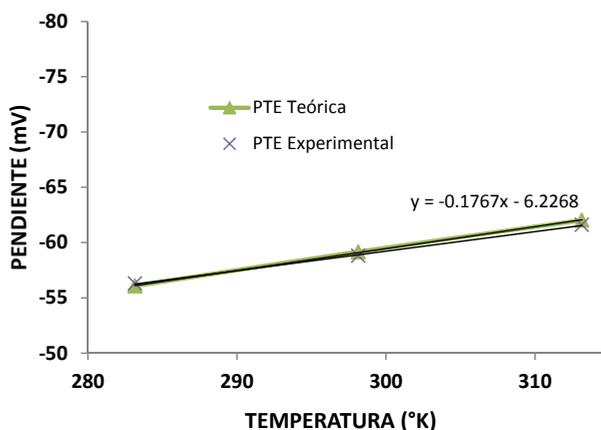


Fig. 4.35. Pendientes experimental y teórica (n=1) frente a la temperatura °K

En la Fig. 4.35 se observa que el proceso es nernstiano con un ajuste de la recta de $R^2=0.96$ representado por la ecuación $y=-0.177x - 6.23$

4.3.2.6. Ajuste de los resultados: modelo de procesos de interferencia en electrodos sólidos

El ajuste que hemos aplicado se basa en un trabajo dedicado a la modelización de la respuesta de sensores potenciométricos de electrolito sólido donde se desarrollaron una serie de expresiones que permitirían la predicción e interpretación de la respuesta potenciométrica de un electrodo tipo $M/OM/MX_2/H^+$, X^- en función del pH y de la concentración del anión X^- .¹⁹

¹⁹ Juan Soto, Roberto H. Labrador, M.D. Marcos, Ramón Martínez-Máñez, Carmen Coll, Eduardo García-Breijo, Luis Gil, A model for the assessment of interfering processes in Faradic electrodes, Sensors and Actuators A: Physical, Volume 142, Issue 1, 10 March 2008, Pages 56-60, ISSN 0924-4247.

Las expresiones con la que se han realizado los ajustes de los datos experimentales son las siguientes:

$$K_I^{pot} = \frac{K_{ps}^{MX_n}}{K_{ps}^{M(P)_n}} \quad (4.21)$$

Siendo K_I^{pot} , la constante de interferencia potenciométrica que se define por el cociente entre, $K_{ps}^{MX_n}$, constante de equilibrio del interferente y $K_{ps}^{M(P)_n}$, constante de equilibrio del ion principal.

$$E = E^0 - 59.16 \cdot \log \left(\frac{1}{C_0} + \sum K_I^{pot} \cdot (X^-)_i \right) \quad (4.22)$$

Siendo E^0 el potencial estándar del (M/M+), en este caso Ag/Ag+ (555 mV, con respecto a una referencia SCE); $1/C_0$ es la actividad del ion principal en la superficie del electrodo (Ag^+); $(X^-)_i$, que es la actividad del ion interferente.

Aplicando a nuestro sistema el modelo descrito se obtiene la siguiente expresión:

$$E = E_0 - 59.16 \cdot \log \left(\left(\frac{1}{C_0} \right) + \frac{(OH^-)}{K_{ps}^{AgOH}} + \frac{(Cl^-)}{K_{ps}^{AgCl}} \right) \quad (4.23)$$

En las Fig. 4.36, Fig. 4.37, Fig. 4.38 y Fig. 4.39 se muestra el ajuste de los datos experimentales al modelo descrito para las diferentes disoluciones empleadas pudiéndose observar que la correlación de los datos es elevada.

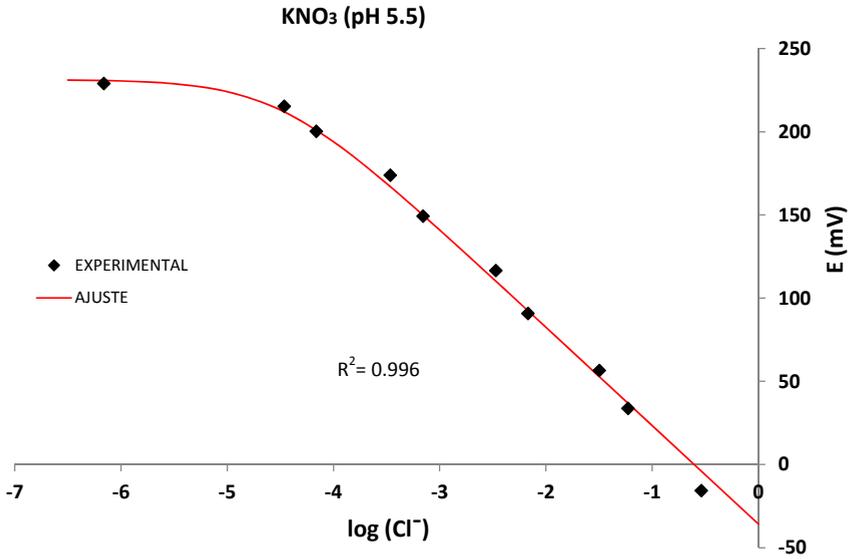


Fig. 4.36. Log (Cl⁻) frente a E (mV), representación de los datos experimentales y ajuste al modelo de interferentes para la disolución de KNO₃ 0.1M (pH 5.5).

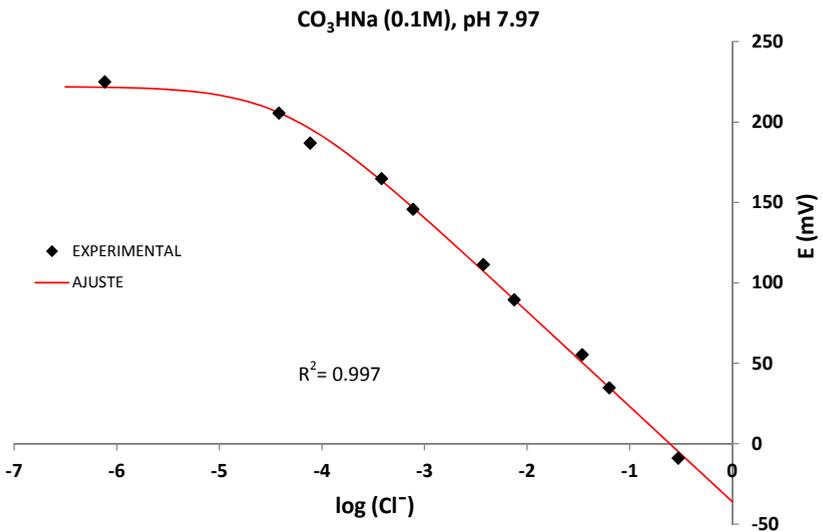


Fig. 4.37. Log (Cl⁻) frente a E (mV), representación de los datos experimentales y ajuste al modelo de interferentes para la disolución de NaHCO₃ 0.1M (pH 7.97).

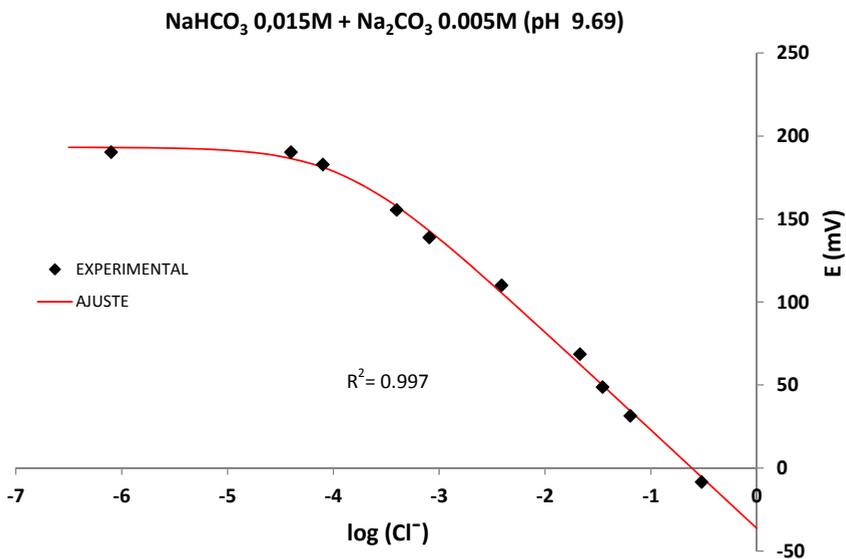


Fig. 4.38. Log (Cl⁻) frente a E (mV), representación de los datos experimentales y ajuste al modelo de interferentes para la disolución de 0.015M NaHCO₃ + 0.005M Na₂CO₃ (pH 9.69).

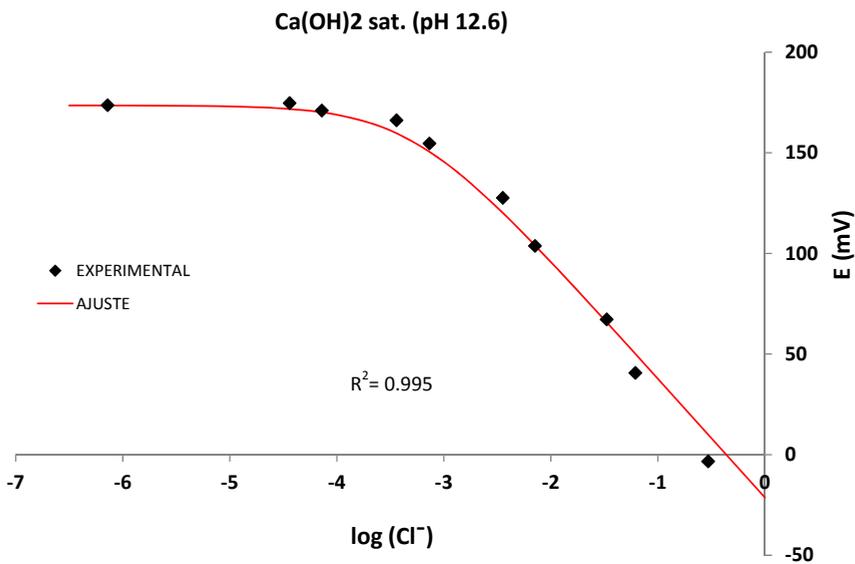


Fig. 4.39. Log (Cl⁻) frente a E (mV), representación de los datos experimentales y ajuste al modelo de interferentes para la disolución de Ca(OH)₂ saturado pH (12.6).

La constante de interferencia (K_i) del OH^- obtenida tras el análisis de los resultados es de $1.32 \cdot 10^{-2}$, la $\text{p}K_i$ ($-\log(K_i)$) que se obtiene es 1.88. Los resultados muestran la idoneidad del modelo para el estudio o seguimiento de la respuesta potenciométrica de los electrodos estudiado.

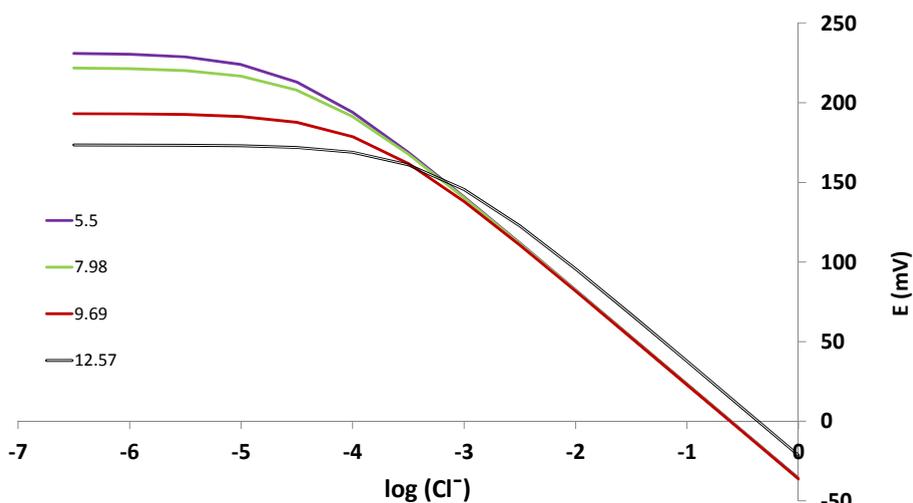


Fig. 4.40. Ajustes al modelo de los diferentes valores de pH estudiados.

4.3.2.7. Estudio de interferentes

Se ha realizado un estudio de interferencias para comprobar qué especies y en qué rango de pH afectarán al potencial del electrodo.

Siguiendo las recomendaciones de la IUPAC²⁰, el estudio se llevó a cabo mediante el método del ion primario fijo. El estudio se realizó manteniendo la concentración de cloruros fija, concretamente 10^{-3} M, y variando la concentración

²⁰ Commission on Analytical Nomenclature, Pure & Applied Chemistry. 48 1975, 129-135.

del interferente desde 10^{-6} M hasta 10^{-1} M o hasta el momento en que una determinada concentración de interferente genera una variación del potencial.

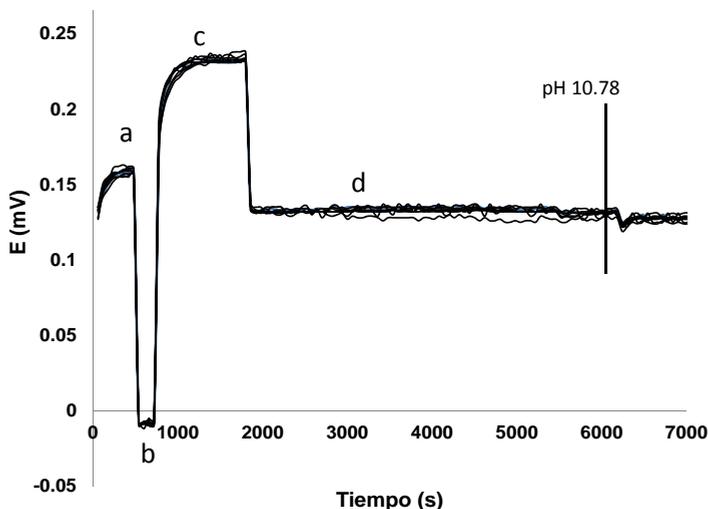


Fig. 4.41. Estudio de interferencias OH^- en una disolución de NaHCO_3 0.1M

La Fig. 4.41 muestra la respuesta de 8 sensores en una disolución de NaHCO_3 0.1M donde inicialmente se realiza un pequeño acondicionamiento, se introduce en disoluciones con concentraciones de $10^{-3.5}$ M (a), 1M (b) y 10^{-6} M (c) para pasar a una concentración fija de 10^{-3} M (d) e ir variando la concentración de OH^- detectándose un cambio significativo al pasar de pH 10.2 a pH 10.78.

Se ha estudiado también la interferencia de los aniones SO_4^{2-} , CO_3^{2-} y NO_3^- pero no se han observado alteraciones en las medidas.

Los bromuros no se han estudiado pero en bibliografía se describe cómo este anión afecta de forma sensible a este tipo de sensores al formar AgBr .^{21,17}

²¹ C.P Atkins, M.A Carter, J.D Scantlebury, Sources of error in using silver/silver chloride electrodes to monitor chloride activity in concrete, Cement and Concrete Research, Volume 31, Issue 8, August 2001, Pages 1207-1211.

4.3.3. Medidas en hormigón. Reversibilidad de la respuesta

Tras fabricar las probetas se han curado en cámara húmeda al 100% H.R durante 7 días. Transcurrido ese tiempo, se realizaron una serie de ensayos que tenían como objetivo evaluar la capacidad de respuesta del sensor en hormigones endurecidos, analizar la influencia que puede tener el proceso de secado y determinar si la sensibilidad del sensor se ve afectada al año de la fabricación de la probeta.

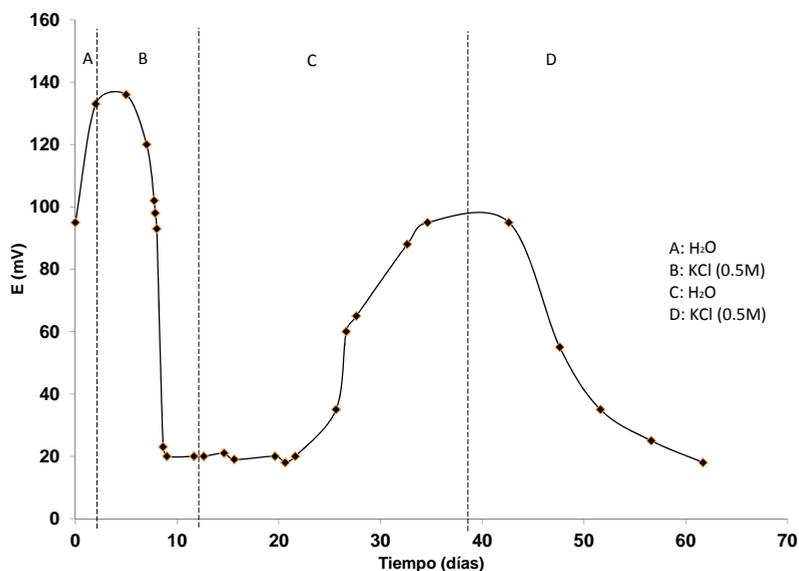


Fig. 4.42. Variación del potencial de un sensor de Ag/AgCl durante 60 días.

La Fig. 4.42 muestra la evolución del potencial de un sensor embebido en una probeta de hormigón donde se ha realizado un estudio de reversibilidad. El sensor se colocó a una profundidad de 2.5 cm dispuesto de forma paralela a la cara por donde se produce la difusión de los cloruros. Tras el proceso de curado, se secó en estufa durante dos días a 40°C y posteriormente introdujo agua destilada ($t=0$) alcanzando un potencial estable a las 24 horas cercano a 140mV. A continuación se sustituyó el agua destilada del depósito por una disolución de KCl con una

concentración de 0.5M. Al avanzar el frente de cloruros el potencial disminuye progresivamente hasta que se estabiliza después de 192h en 20mV. Para ver si la respuesta era reversible en estas condiciones se vuelve a introducir agua destilada para producir el arrastre y reducir la concentración de cloruros detectándose un aumento del potencial progresivo que se estabiliza después de 25 días en 90mV. Finalmente se vuelve a introducir la disolución de KCl y el potencial vuelve a descender hasta alcanzar valores cercanos a los 20mV.

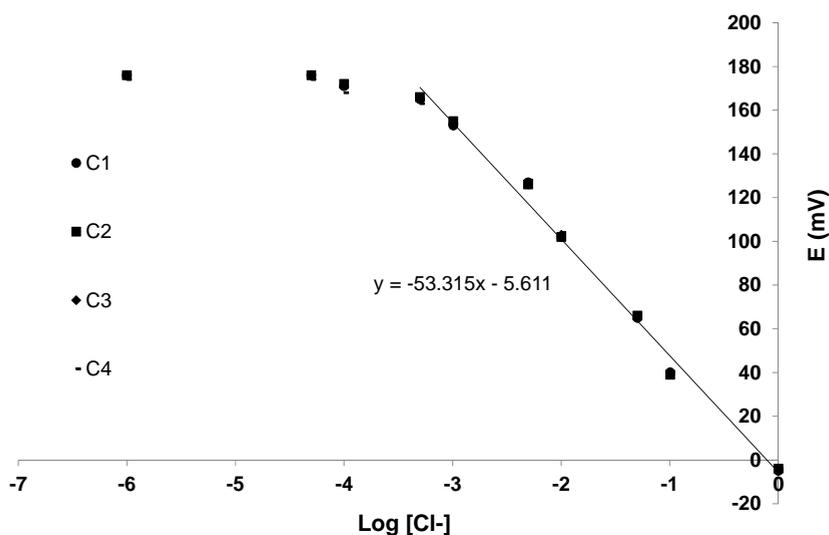


Fig. 4.43. Potencial (mV) frente al logaritmo de la concentración de cloruros en disolución de Ca(OH)_2 saturada.

La Fig. 4.43 representa la recta de calibrado en una disolución de Ca(OH)_2 saturada. Para una lectura de potencial de 20 mV corresponde a una concentración teórica de -0.49M, concentración muy parecida a la concentración utilizada.

4.3.4. Medidas en hormigón. Efectos del secado sobre el potencial eléctrico del sensor

Otro aspecto que se ha estudiado ha sido el efecto del secado de la probeta sobre el potencial eléctrico del sensor. Al igual que ocurría con los sensores de pH, la variación del contenido de humedad de la probeta tiene una influencia notable en el potencial del sensor debido al cambio en la actividad del agua.

Éste, es un aspecto a tener en cuenta en los casos en los que el hormigón ataque es aéreo, y por tanto, la red de poros en las proximidades del sensor no se encuentre saturada de agua.

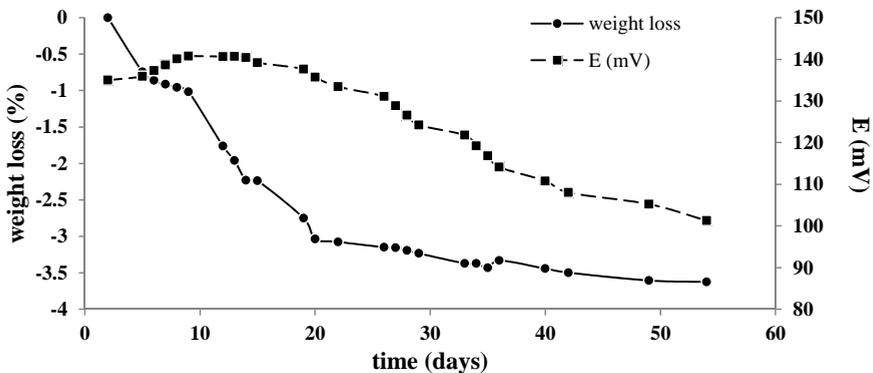


Fig. 4.44. Evolución del peso de una probetas 10x10x10 cm y del potencial (vs SCE) frente al tiempo (días) del sensor de Ag/AgCl embebido en una probeta durante el secado en condiciones ambientales de laboratorio.

En la Fig. 4.44 se muestra la pérdida de peso en gramos de una probeta de 10x10x10 cm que tras el curado fue expuesta en el laboratorio para que se secase de forma natural. Se puede apreciar que la pérdida de peso durante los 35 primeros días es importante.

Cuando se analiza la evolución del potencial del sensor, se observa que existe una variación significativa del potencial. Se produce un cambio en el potencial de unos 30 mV, este hecho tiene que ver con los cambios de actividad del agua en las proximidades del sensor.

Si se estudia la evolución a largo plazo, se observa que durante los primeros 90 días se producen cambios significativos, pasado ese tiempo, la señal tiende a estabilizarse y el potencial varía relativamente poco.

Una vez que la probeta queda en equilibrio con el ambiente al que está expuesta (en nuestro caso, el laboratorio) las variaciones de potencial son pequeñas y posiblemente tengan que ver con la H.R ambiental o la temperatura a las que se realiza la medida. (Fig. 4.45).

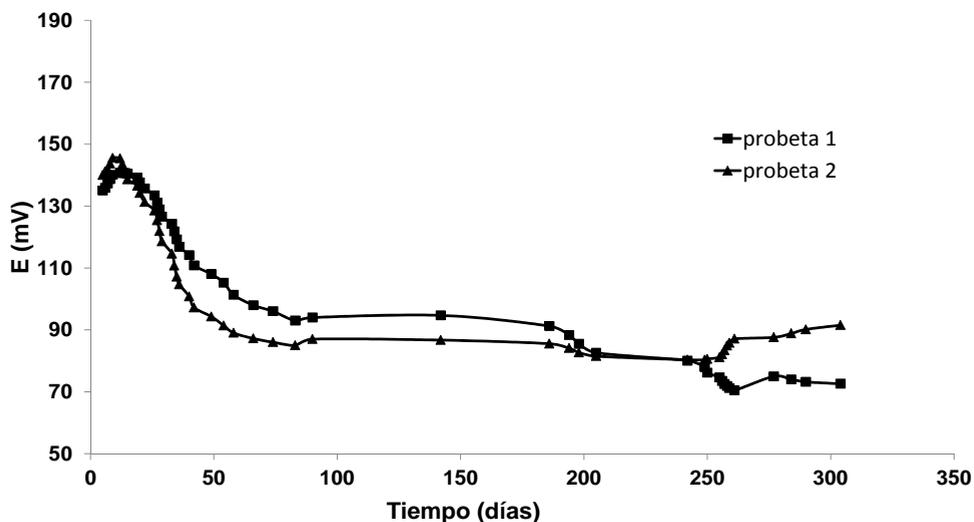


Fig. 4.45. Potencial (vs SCE) frente al tiempo (días) de los sensores embebidos en dos probetas no dopadas con Cl^- de $10 \times 10 \times 10 \text{ cm}$. Exposición en condiciones de laboratorio durante 10 meses.

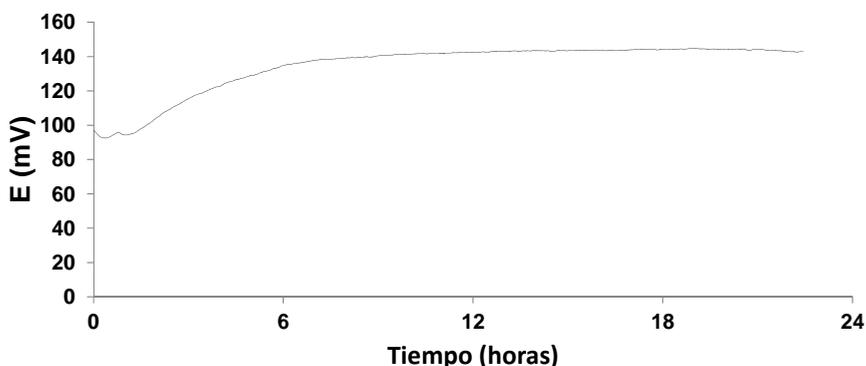


Fig. 4.46. Respuesta del sensor (probeta 1) al hidratarse después de un año.

La influencia de la humedad queda nuevamente justificada en la Fig. 4.46 donde se muestra la respuesta de un sensor de la probeta 2 después de un año, al colocar agua destilada en el depósito y estudiar su respuesta. A las 24 horas el potencial del sensor se estabiliza.

Cuando se estudia la evolución del potencial de la probeta que había sido dopadas con Cl^- de forma cíclica (Fig. 4.42) se observa que, después de vaciar el depósito que contenía la disolución 0.5M de cloruros, el potencial también sigue la misma tendencia que en los sensores de las probetas no dopadas. Llega un momento en que el potencial se estabiliza, aproximadamente a los 90 días (Fig. 4.47).

Cuando a la probeta se le vuelve a colocar H_2O destilada en el depósito vuelve a cambiar la señal aumentando el potencial (Fig. 4.48). En este caso se ha observado que el tiempo de estabilización ha sido mucho mayor que en las probetas a las que no se les había introducido disoluciones en cloruros, del orden de 9 días (216 h). Dede tenerse en cuenta que en este caso simultáneamente se estaba produciendo un fenómeno de arrastre y lavado que hace que disminuya la concentración de cloruros próxima al sensor.

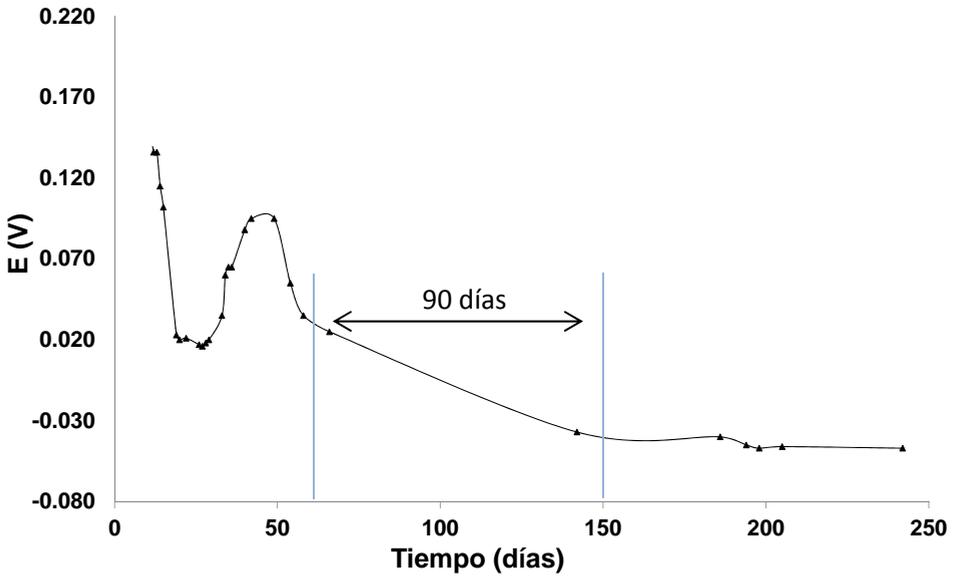


Fig. 4.47. Potencial (vs SCE) del sensor embebido en la probetas dopada con Cl^- (0.5M) Exposición en condiciones de laboratorio durante 240 días.

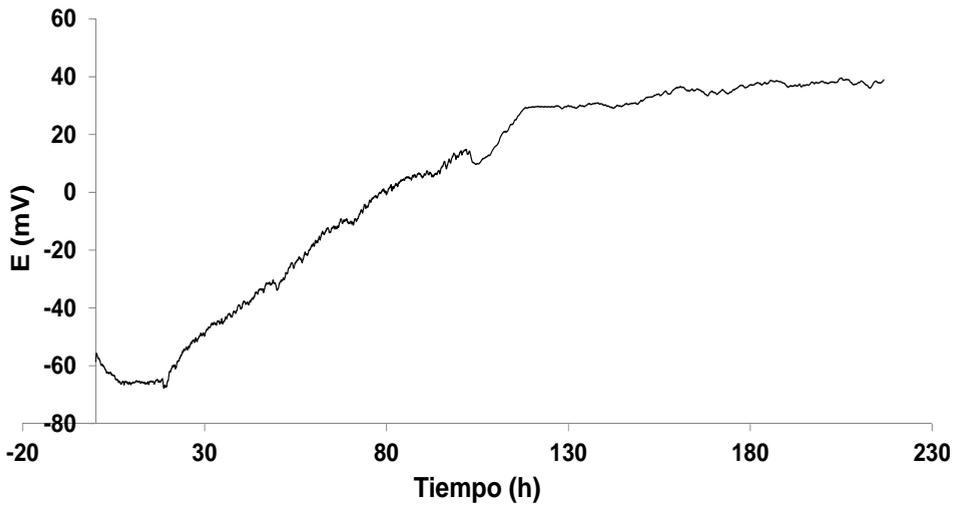


Fig. 4.48. Evolución del potencial (vs SCE) del sensor embebido en la probeta dopada inicialmente con Cl^- (0.5M).

4.3.5. Medidas en hormigón. Sensibilidad del sensor

Con el fin de evaluar la respuesta del sensor en estado sólido, se fabricaron una serie de probetas a las que se añadieron distintas concentraciones de cloruros al agua de amasado y se realizó un calibrado para diferentes actividades de cloruros. Las probetas se mantuvieron desde su fabricación en cámara con una humedad controlada del 95%.

Las medidas se realizaron en condiciones de saturación de humedad con el fin de evitar la pérdida del agua libre por evaporación ya que como se comentó con anterioridad puede afectar al potencial.

En la Fig. 4.49 se muestran las curvas de calibrado obtenidas a partir de las medidas potenciométricas de las 13 probetas fabricadas a los 2, 7, 14 y 28 días. En color magenta y rojo se muestran las curvas de calibrado ajustadas a partir del modelo descrito en el apartado 4.3.2.6 para disoluciones de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturadas.

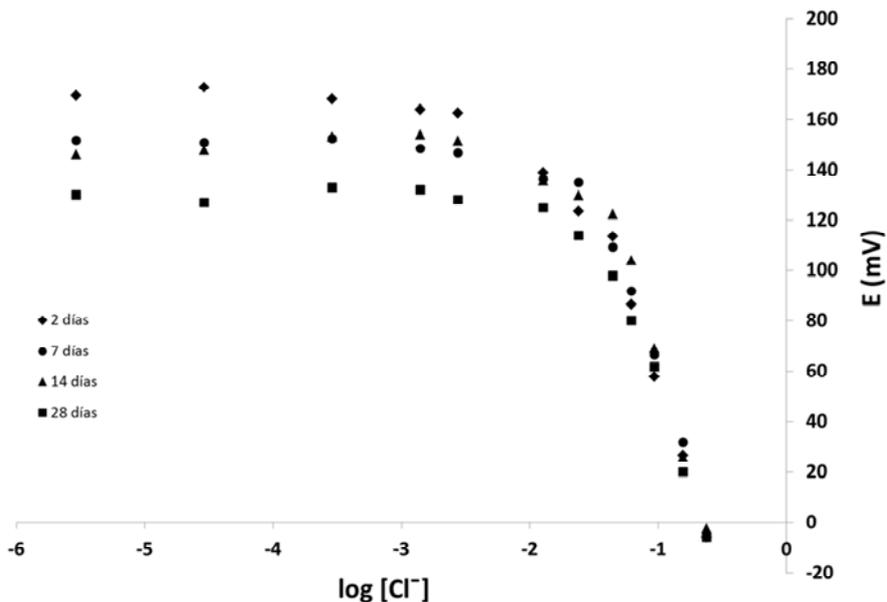


Fig. 4.49. Calibrado en estado sólido (probetas de hormigón).

Llama la atención el aumento de pendiente del tramo lineal, este hecho puede ser atribuido a dos procesos antagónicos:

- El primero de ellos consiste en la fijación química de parte de los cloruros (absorción por la portlandita o formación de la sal de Friedl)^{22,23,24} lo que conlleva una disminución de los cloruros libres.
- El segundo proceso tiene que ver con los procesos de hidratación del hormigón que hacen que disminuya la cantidad de agua libre en el sistema poroso provocando un aumento significativo de la concentración de cloruros libres en la disolución intersticial de poro.

Estos dos procesos hacen que no se puedan asumir los valores de actividad calculados a partir de las concentraciones de cloruros introducidas inicialmente a cada probeta. Como consecuencia de lo expuesto, aparece una especie de punto isobéptico definido por el cruce de las curvas teóricas con las de los valores experimentales obtenidos.

Paralelamente, y como consecuencia del incremento progresivo del pH durante el fraguado y endurecimiento, se observa además, una disminución del potencial del tramo horizontal de las curvas de calibración.

Durante el proceso de fabricación se midió el pH de pasta con la lechada con un electrodo de vidrio y una referencia de calomelanos con un puente salino de KNO_3 0.1 M obteniendo un valor de pH de 12.8. Al tratarse de un hormigón

²² M.V.A. Florea, H.J.H. Brouwers, Chloride binding related to hydration products: Part I: Ordinary Portland Cement, Cement and Concrete Research, Volume 42, Issue 2, February 2012, Pages 282-290.

²³ U.A. Birnin-Yauri, F.P. Glasser, Friedel's salt, $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6(\text{Cl},\text{OH})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$: its solid solutions and their role in chloride binding, Cement and Concrete Research, Volume 28, Issue 12, December 1998, Pages 1713-1723.

²⁴ Hirao, H. Yamada, K. Takahashi, H. Zibara, H. Chloride binding of cement estimated by binding isotherms of hydrates. Journal of Advanced Concrete Technology, Volume 3, Issue 1, February 2005, Pages 77-84.

convencional y de acuerdo con la bibliografía consultada se podría asumir para un hormigón de características parecidas al nuestro (utilizando un cemento portland y 20°C), valores de pH próximos a 13.6.²⁵

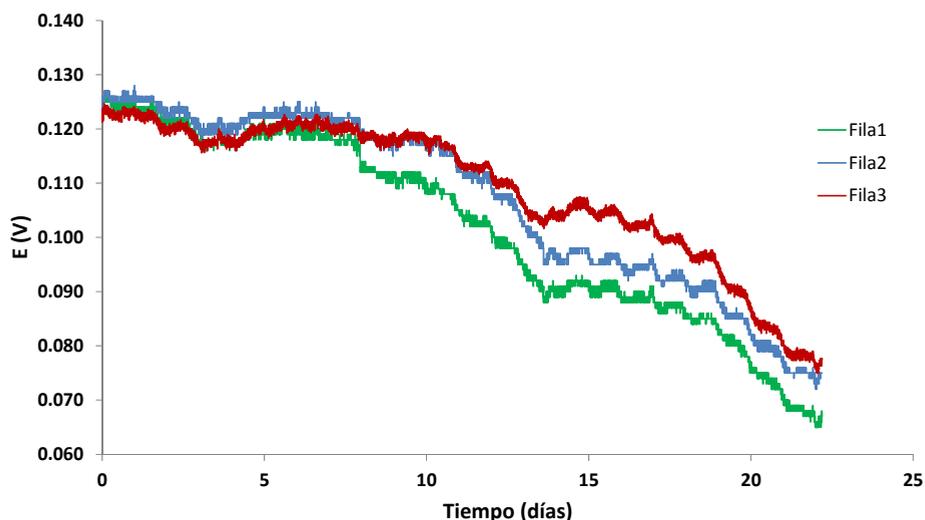


Fig. 4.50. Evolución de los potenciales (vs SCE) de varios sensores.

En la Fig. 4.50 se muestra la respuesta de varios sensores TFCS embebidos en una probeta de hormigón en la que los cloruros tienen acceso por la cara superior. En el depósito se colocó una disolución de KCl a una concentración de 0.5 M y la disposición del sensor con respecto a la por la que se produce la difusión era perpendicular. Las diferencias de potencial registradas en cada momento para cada serie están relacionadas con las concentraciones de cloruros existentes en cada una de las profundidades. El rizado de la señal tiene que ver con las oscilaciones de temperatura cíclicas diarias.

²⁵ Fraay, A.L.A., Bijen, J.M., de Haan, Y.M. The reaction of Fly Ash i concrete. A critical examination. Cement and Concrete Research, Vol. 19, 1989, Pages 235-246.

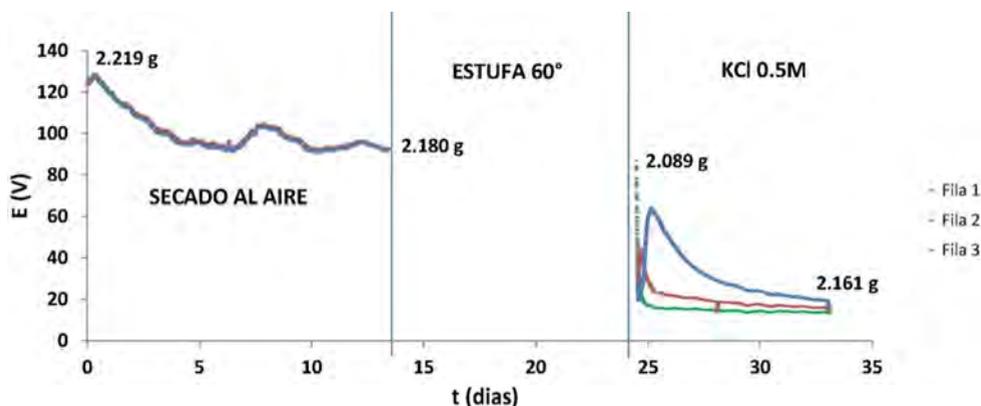


Fig. 4.51. Probeta sometida a un ciclo de secado.

La Fig. 4.51 muestra la respuesta potenciométrica de los sensores en una probeta que tras 14 días de curado, se deja secar al aire. Trece días después, y tras la pérdida de agua inicial por evaporación, la probeta se mete en estufa para forzar el proceso de secado y a continuación se introduce una disolución en el depósito superior de KCl 0.5 M.

Cuando el agua con los cloruros va penetrando en la probeta, los potenciales registrados empiezan a aumentar (hidratación y aumento de la actividad del agua) pero simultáneamente se produce el acceso de los cloruros y por tanto se pasa en rápidamente a una evolución decreciente de los valores de potencial.

La línea de sensores más próxima a la superficie corresponde con el color verde, la segunda fila con el color rojo y la tercera fila con el color azul (los potenciales representados corresponden con los valores promedio de los tres sensores de cada nivel).

Con el fin de evaluar la sensibilidad de los sensores a medio plazo (365 días), se prepararon diferentes disoluciones con concentraciones de cloruros crecientes.

Tras una primera fase de hidratación para estabilizar la señal se procede a registrar la evolución del potencial.

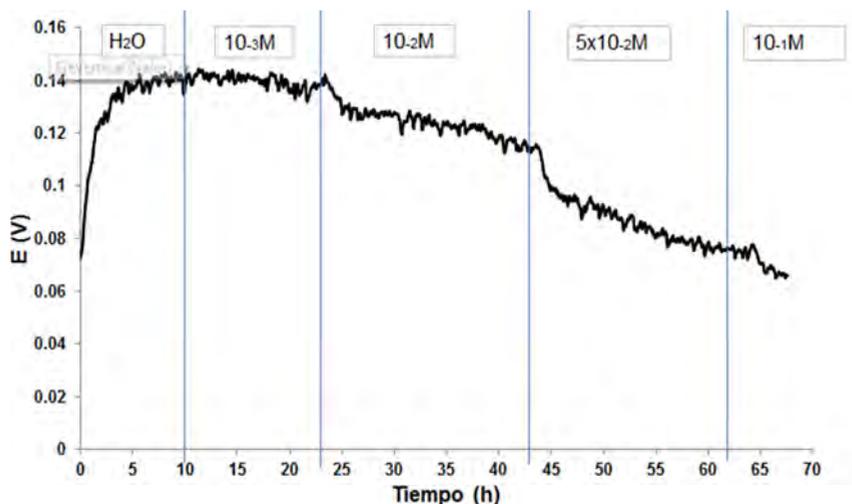


Fig. 4.52. Potencial (vs SCE) del sensor después de un año.

Como se aprecia en la Fig. 4.52, con concentraciones superiores a 10^{-2} M, el sensor sigue respondiendo con una buena sensibilidad después de 365 días. La evolución del potencial tiende a una forma escalonada, correspondiendo las variaciones progresivas del potencial con el cambio de la disolución del depósito.

4.4. CONCLUSIONES

El multisensor thick film ha sido caracterizado en disoluciones con diferentes actividades de cloruros a diferentes valores de pH y en probetas de hormigón, a continuación se detallan las conclusiones más relevantes del estudio:

1. Utilizar un proceso electroquímico, anodizado de alambres de plata para fabricar sensores implica una dificultad añadida en el proceso de fabricación de los sensores que puede afectar a la reproducibilidad y a la sensibilidad de éstos.
2. Los espesores de las capas de óxido que se pueden obtener por anodizado son relativamente pequeñas, pudiendo variar de nm a pocos μm por lo que la durabilidad del sensor puede verse afectado por la difusión de los aluros, lo que afecta notablemente a la sensibilidad del mismo.
3. La respuesta de los sensores TFCS en las diferentes disoluciones empleadas ha sido de tipo nernstiano. La reproducibilidad y la sensibilidad de los sensores thick film es superior a la que proporcionan los sensores AAW obtenidos por anodizado.
4. La fabricación de los sensores TFCS se hace con materiales comerciales y mediante un proceso estandarizado, lo que asegura la uniformidad de sus propiedades.
5. Los resultados del trabajo muestran que los sensores permiten determinar con un elevado nivel de fiabilidad las concentraciones de Cl^- en disoluciones mediante medidas potenciométricas.
6. El límite de detección de los sensores TFCS mejora con respecto a los AAW lo que permite detectar concentraciones de cloruros por debajo del umbral crítico de cloruros establecido en disoluciones de poro un pH próximo a 11.
7. La respuesta del sensor en hormigones endurecidos es buena. Debe tenerse en cuenta la influencia que tiene sobre la señal la actividad del agua y la capacidad de fijación de los cloruros. Si se quiere asociar a una concentración o actividad concreta de cloruros, hay que estudiar en profundidad cómo afectan estos dos aspectos.

8. La respuesta del sensor es reversible a la presencia de iones cloruro.
9. El sensor presenta una buena respuesta a medio-largo plazo, la composición de las pastas resistivas de Ag/AgCl incluyen matrices de tipo orgánico que aglutinan las sales y colaboran en la retención de las sales limitando los procesos de difusión.
10. La disposición matricial de los electrodos en un mismo soporte permite controlar la velocidad de avance de los cloruros al disponerse a 3 profundidades diferentes, además, proporciona tres medidas para un mismo nivel de profundidad mejorando el grado de confianza.
11. El bajo coste de fabricación por la tecnología empleada, su pequeño tamaño, su buena sensibilidad y su robustez hace viable su implementación para el control del acceso de iones cloruro en estructuras de nueva planta.

CAPÍTULO 5: SENSORES PARA LA MEDIDA DE LA CONDUCTIVIDAD

5.1. INTRODUCCIÓN

Un parámetro característico relacionado con la composición de los sistemas es el valor de su resistividad eléctrica. La determinación de la resistividad o de la conductividad eléctrica es un tipo de control realizado de forma rutinaria en multitud de actividades.¹

La Fig. 5.1 muestra un esquema tipo de circuito de medida de conductividad utilizado en disoluciones. **V1** y **V2** son los terminales por los que se aplica la tensión (**V**), la señal debe aplicarse en corriente alterna (senoidal, o de onda cuadrada) para evitar que se produzcan procesos de electrólisis, **R_p** es una resistencia de valor conocido y **R_x** es la resistencia de la disolución. A partir de la determinación de la conductancia, **G** y conociendo la constante de celda **k** es posible determinar la resistividad. Veremos como en hormigón aplicar estos principios sin analizar una serie de aspectos puede llevar a errores de interpretación.

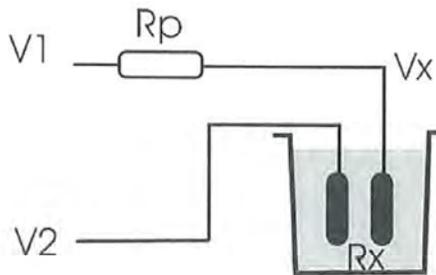


Fig. 5.1. Circuito de medida de conductividad para disoluciones.²

¹ Muinul H. Banna, Homayoun Najjaran, Rehan Sadiq, Syed A. Imran, Manuel J. Rodriguez, Mina Hoorfar, Miniaturized water quality monitoring pH and conductivity sensors, Sensors and Actuators B: Chemical, Volume 193, 31 March 2014, Pages 434-441, ISSN 0925-4005.

² Eduardo García Breijo. Tesis doctoral: Diseño de un Sistema multisensor en tecnología thick-film; fabricación, caracterización y estudio de su aplicabilidad a la medida de parámetros físico-químicos, Universidad Politécnica de Valencia, 2004.

Para la evaluación de un hormigón es habitual extraer muestras o testigos para realizar ensayos de caracterización, siendo los más habituales los de resistencia mecánica, que tienen un carácter destructivo.

Existen otros ensayos no destructivos que pueden ayudar a realizar estimaciones de la resistencia mecánica o de la durabilidad, como los ultrasonidos^{3,4} o el esclerómetro.^{5,6}

La medida de la resistividad resulta también de interés en los estudios de caracterización no destructivos realizados sobre el hormigón o mortero.

Se ha demostrado que existe una buena relación entre la resistencia mecánica a compresión de los hormigones y su resistividad eléctrica. Esta relación depende del grado de porosidad del hormigón, que a su vez depende fundamentalmente de la relación a/c utilizadas en la dosificación, el curado y la compactación.⁷

Por otro lado, la pérdida de agua que se produce en las fases iniciales tras la puesta en obra (durante el fraguado y endurecimiento) tiene efectos en las propiedades eléctricas del material por lo que monitorizar la evolución de la resistividad del hormigón a edades tempranas permite controlar de forma

³ J. Alexandre Bogas, M. Glória Gomes, Augusto Gomes, Compressive strength evaluation of structural lightweight concrete by non-destructive ultrasonic pulse velocity method, *Ultrasonics*, Volume 53, Issue 5, July 2013, Pages 962-972.

⁴ Vincent Garnier, Bogdan Piwakowski, Odile Abraham, Géraldine Villain, Cédric Payan, Jean François Chaix, Acoustic techniques for concrete evaluation: Improvements, comparisons and consistency, *Construction and Building Materials*, Volume 43, June 2013, Pages 598-613.

⁵ Katalin Szilágyi, Adorján Borosnyói, István Zsigovics, Extensive statistical analysis of the variability of concrete rebound hardness, *Construction and Building Materials*, Volume 53, 28 February 2014, Pages 333-347.

⁶ Katalin Szilágyi, Adorján Borosnyói, István Zsigovics, Rebound surface hardness of concrete: Introduction of an empirical constitutive model, *Construction and Building Materials*, Volume 25, Issue 5, May 2011, Pages 2480-2487.

⁷ Xiaosheng Wei, Lianzhen Xiao, Zongjin Li, Prediction of standard compressive strength of cement by the electrical resistivity measurement, *Construction and Building Materials*, Volume 31, June 2012, Pages 341-346.

indirecta este proceso y adoptar medidas de control que aseguren la calidad del material.⁸

El valor de la resistividad eléctrica del hormigón también es función del curado por lo que se puede realizar un control de dicho proceso realizando medidas periódicas de la resistividad del material⁹. Un buen curado asegura el aporte de agua necesaria para la hidratación del cemento, mejorando notablemente su resistencia mecánica y reduciendo su porosidad.^{10,11,12.}

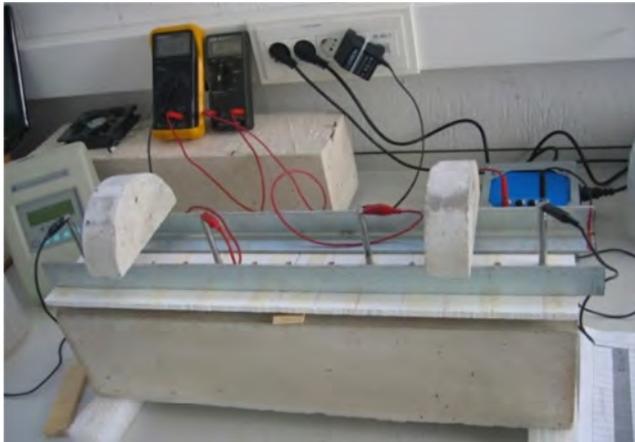


Fig. 5.2. Medida de la resistividad de una probeta de hormigón con el método de cuatro puntas o Wenner.

⁸ Youyuan Lu, Jinrui Zhang, Zongjin Li, Study on hydration process of early-age concrete using embedded active acoustic and non-contact complex resistivity methods, *Construction and Building Materials*, Volume 46, September 2013, Pages 183-192.

⁹ F. Presuel-Moreno, Y.-Y. Wu, Y. Liu, Effect of curing regime on concrete resistivity and aging factor over time, *Construction and Building Materials*, Volume 48, November 2013, Pages 874-882.

¹⁰ A.A. Ramezani-pour, M.H. Khazali, P. Vosoughi, Effect of steam curing cycles on strength and durability of SCC: A case study in precast concrete, *Construction and Building Materials*, Volume 49, December 2013, Pages 807-813.

¹¹ Fernando López Gayarre, Carlos López-Colina Pérez, Miguel A. Serrano López, Alberto Domingo Cabo, The effect of curing conditions on the compressive strength of recycled aggregate concrete, *Construction and Building Materials*, Volume 53, 28 February 2014, Pages 260-266.

¹² Benkhadda Benammar, Bouzidi Mezghiche, Salim Guettala, Influence of atmospheric steam curing by solar energy on the compressive and flexural strength of concretes, *Construction and Building Materials*, Volume 49, December 2013, Pages 511-518.

Además, el valor de la resistividad eléctrica de los hormigones es también un parámetro determinante a la hora de estimar la velocidad de corrosión de las armaduras de acero corrugado embebidas en su interior^{13,14,15}, estimar la penetración de iones que puedan afectar a la durabilidad del mismo^{16,17} o incluso controlar la mezcla de los materiales durante la fabricación.¹⁸

Para asegurar la fiabilidad de la medida, existen diferentes normas que regulan de forma precisa la metodología de trabajo¹⁹. Una de las técnicas más utilizadas para la determinación de la resistividad eléctrica es el denominado método de las cuatro puntas. Se trata de una técnica desarrollada originalmente Lord Kelvin y más tarde perfeccionada por Frank Wenner a principios del S. XX, que la utilizó para medir la resistividad de muestras de tierra. Este método también es muy útil para la determinación de la resistividad de materiales muy conductores como metales o aleaciones metálicas (Ver Fig. 5.3).

Por otro lado, la medida a dos electrodos o método directo es el método de referencia para la determinación de la resistividad. Sigue siendo ampliamente

¹³ Karla Hornbostel, Claus K. Larsen, Mette R. Geiker, Relationship between concrete resistivity and corrosion rate – A literature review, *Cement and Concrete Composites*, Volume 39, May 2013, Pages 60-72.

¹⁴ W Morris, A Vico, M Vazquez, S.R de Sanchez, Corrosion of reinforcing steel evaluated by means of concrete resistivity measurements, *Corrosion Science*, Volume 44, Issue 1, January 2002, Pages 81-99.

¹⁵ Alonso, C., Andrade, C., González, J.A. (1988) 'Relation between concrete resistivity and corrosion rate of the reinforcements in carbonated mortar made with several cement types', *Cement and Concrete Res.* Vol. 18, Pages 687-698.

¹⁶ Carmen Andrade, Renata d'Andrea, Nuria Rebolledo, Chloride ion penetration in concrete: The reaction factor in the electrical resistivity model, *Cement and Concrete Composites*, Volume 47, March 2014, Pages 41-46.

¹⁷ S.E. Hussain, M. Maslehuddin, Effect of moisture, chloride and sulphate contamination on the electrical resistivity of Portland cement concrete, *Construction and Building Materials*, Volume 10, Issue 3, April 1996, Pages 209-214.

¹⁸ Lian-zhen Xiao, Zong-jin Li, Xiao-sheng Wei, Selection of superplasticizer in concrete mix design by measuring the early electrical resistivities of pastes, *Cement and Concrete Composites*, Volume 29, Issue 5, May 2007, Pages 350-356.

¹⁹ ASTM Standard WK37880, New Test Method for Measuring the Surface Resistivity of Hardened Concrete Using the Wenner Four-Electrode Method, ASTM International, PA, 2012.

utilizado. Para la medida, se disponen electrodos enfrentados de la misma sección que la muestra.^{19,20.}

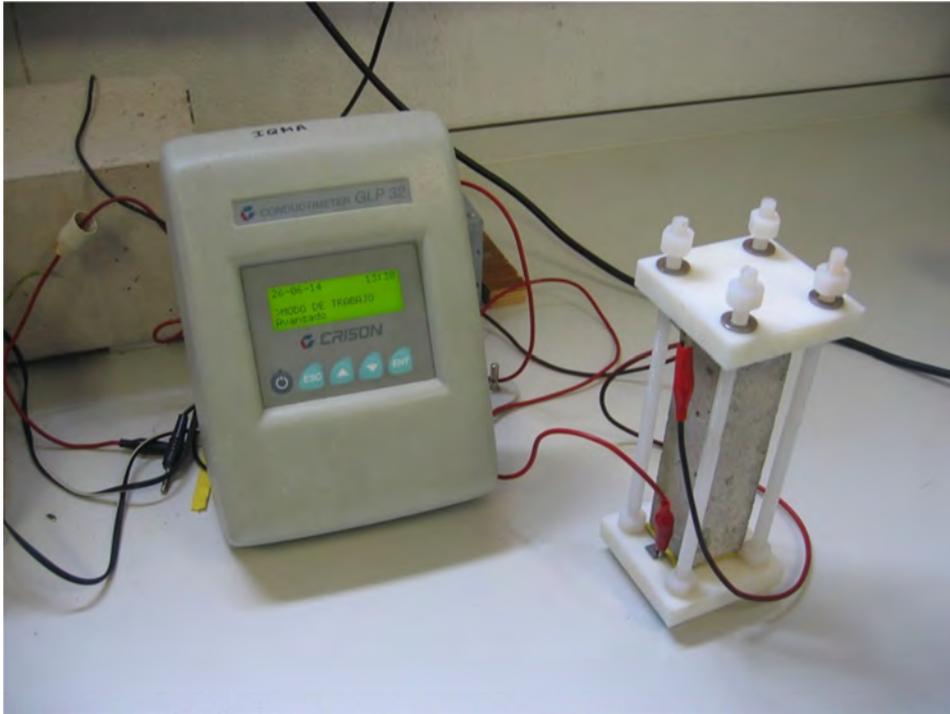


Fig. 5.3. Medida de la resistividad eléctrica de una probeta de mortero. Método directo.

Para la determinación de la resistividad eléctrica de los hormigones es necesario asegurar que los electrodos metálicos tengan un contacto eléctrico óptimo con el material estudiado. Además hay que conseguir una relación fiable entre el valor medido y la resistividad propia del material. Esta relación, viene afectada por diversos factores como la temperatura, la humedad de la pieza, por el tamaño y

²⁰ Wenner, F. A method of measuring earth resistivity. Bureau of Standardas, Bull 12-4-258, 1915, Pages. 478, 496.

forma de los electrodos, etc. Todos ellos, condicionan notablemente la distribución de las líneas del campo eléctrico.²¹

Los últimos trabajos llevados a cabo en nuestro grupo están orientados al control de diferentes parámetros de interés fisicoquímico para la caracterización de materiales mediante sensores. Uno de los parámetros de control que se pretende implementar es la determinación de la resistividad eléctrica introduciendo sensores de bajo coste y robustos.

Es importante señalar que sólo en la situación en la que la superficie de los electrodos (**Se**) coincida con la sección de la celda (**Sc**), la resistencia se puede determinar a partir de relación:

$$\rho = \frac{R_T \cdot S_c}{\ell} \quad (5.1)$$

donde ρ es la resistividad eléctrica ($\Omega \cdot \text{cm}$), R_T es la resistencia eléctrica del material (Ω), ℓ es la distancia entre los electrodos utilizados para realizar la medida (cm) y S_c la sección del conductor (cm^2).

El cociente entre la sección del conductor y la distancia define la constante de celda k :

$$k = \frac{S_c}{\ell} \quad (5.2)$$

En ocasiones, no es posible conseguir instrumentar con electrodos del mismo tamaño que la sección conductora (**Se**≠**Sc**). Para poder aplicar la expresión (5.1), se realizan calibrados previos en disoluciones de resistividad conocida con el fin de determinar un factor corrector que permitan realizar un ajuste (factor de distorsión de flujo, f , ver Fig. 5.4). En este caso k es:

²¹ Rob B Polder, Test methods for on-site measurement of resistivity of concrete — a RILEM TC-154 technical recommendation, Construction and Building Materials, Volume 15, Issues 2–3, March–April 2001, Pages 125-131.

$$k = \frac{Sc}{l} \cdot f \quad (5.3)$$

Esto no siempre es correcto ya que la corrección no es de tipo lineal, la distancia que recorren las líneas de campo de los electrodos depende de la resistividad intrínseca del medio y de su naturaleza (sólido o medio acuoso). Como se aprecia en la Fig. 5.4, si la conductividad del medio es baja, se produce el efecto de dispersión de las líneas de campo. Cuando la conductividad del medio es alta, las líneas de campo aparecen más confinadas. Este hecho, tiene especial importancia si los electrodos son planos.

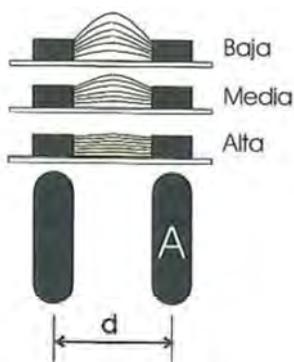


Fig. 5.4. Distribución de campos en electrodos.²²

En un trabajo reciente, se ha estudiado la geometría óptima de las celdas de medida de conductividad en disolución acuosa²². El estudio se realizó en con una celda cilíndrica de sección de 1.41 cm². Se comprobó de forma experimental, que no es posible aplicar la expresión 5.1 para determinar la resistencia cuando $S_e \neq S_c$.

²² Roman Bataller, Inmaculada Campos, Jose Manuel Gandia, Juan Soto. Un Nuevo método para la determinación de la conductividad de las disoluciones electrolíticas. VI Workshop on sensor and molecular recognition. Universidad de Valencia. 2012.

En la Fig. 5.5 se muestra un ejemplo genérico realizado en una probeta de hormigón con dos pares de electrodos (**Sc=Se** y **Sc≠Se**). La morfología de la gráfica que se obtiene en el sólido se corresponde con los resultados obtenidos por Bataller²² en la disolución con la celda de 1.41 cm². Al representar la resistencia en función de la distancia cuando **Sc=Se** los datos experimentales se ajustan a una recta. Cuando **Sc≠Se**, aparece un tramo curvilíneo inicial seguido de un tramo rectilíneo.

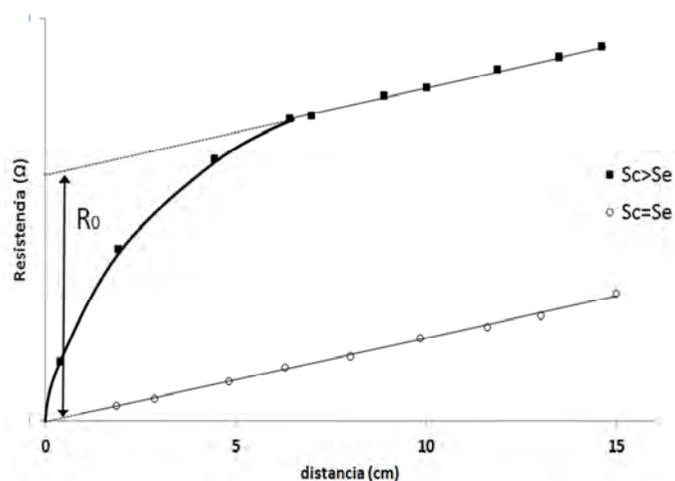


Fig. 5.5. Ejemplo de la variación de la resistencia eléctrica en función de la distancia.

El desplazamiento R_0 (Fig. 5.5), para disoluciones acuosas se demostró que correspondía con la siguiente expresión:

$$R_0 = A \cdot \frac{(\phi_c - \phi_e)}{\phi_c \cdot \phi_e} \cdot \rho \quad (5.6)$$

La relación matemática empírica más simple que permitía ajustar la resistencia de la disolución en función de la distancia para todo el rango de distancias estudiado en la celda cilíndrica es la siguiente:

$$R_T = R_i + \left(A \cdot \frac{(\phi_c - \phi_e)}{\phi_c \cdot \phi_e} \cdot \frac{B \cdot \ell}{1 + B \cdot \ell} + \frac{\ell}{S_c} \right) \cdot \rho \quad (5.7)$$

donde R_T es la resistencia experimental medida, R_i es la que hemos denominado resistencia interfacial o de contacto, A es un valor que depende del diseño geométrico de la celda y electrodos, ϕ_c es el diámetro del conducto que forma la celda de medida, ϕ_e es el diámetro del electrodo metálico y finalmente, B está relacionada con la forma de propagación del campo eléctrico a través del material. Estos tres parámetros (R_i , A y B), deben ser determinados por el ajuste de los datos experimentales de R_T frente a la distancia l .

El término $B \ell / (1 + B \ell)$ se definió como una función que define la forma de la curva inicial de resistencia que se produce a distancias cortas cuando se utilizan electrodos de sección inferior a la de la pieza estudiada. El interés de esta función radica en que define la forma de la curva solamente en base al valor de B .

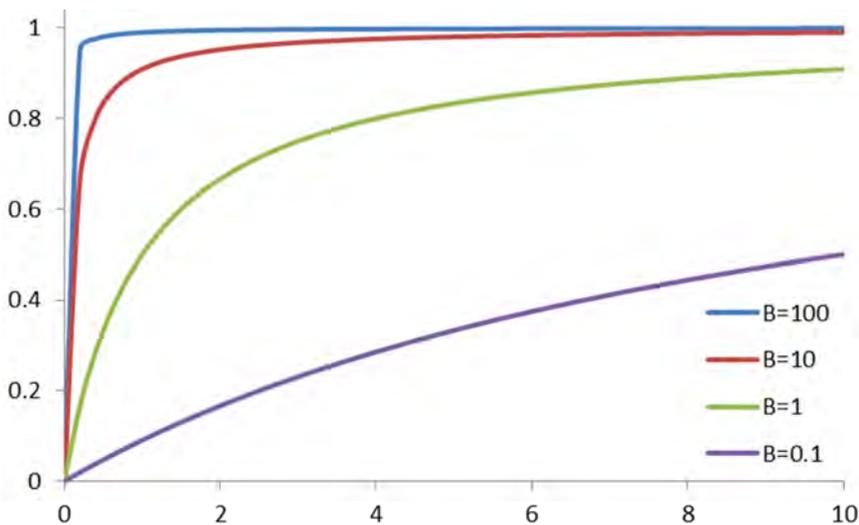


Fig. 5.6. Función de forma del escalón para diferentes valores de $B \cdot R$ (Ω) vs l (cm).

Por otra parte, es interesante indicar que la pendiente de ambas rectas paralelas coincide con el cociente entre la resistividad eléctrica de la disolución y la sección del conducto cilíndrico que la contiene. Es decir:

$$pendiente = \rho / S_c \quad (5.8)$$

En este trabajo, se presentan los resultados de la determinación de la resistividad eléctrica de una serie de probetas de hormigón de geometría prismática con distintas relaciones agua-cemento. Para ello, se ha realizado una adaptación del procedimiento presentado en nuestro anterior trabajo para geometrías cilíndricas.²²

El objetivo es estudiar la validez de la expresión 5.7 determinada a partir de la variación de la resistencia eléctrica de una disolución acuosa 0.25 molal de KCl en función de la distancia entre los electrodos (celda de sección de 1.41 cm² y utilizando dos parejas diferentes de electrodos, de superficie 0.0707 cm² y 1.41 cm²).

Para analizar la validez del modelo en disolución en otro tipo de geometrías de celda se construyeron celdas de tipo cilíndrico y prismático de mayor tamaño.

Posteriormente se estudia su aplicabilidad a elementos de hormigón ya que permitiría utilizar una nueva metodología para determinar la resistividad en morteros y hormigones endurecidos. Para ello, se estudian probetas prismáticas y cilíndricas. Se evalúan los parámetros de ajuste A y B. Seguidamente, se determinan los valores de la resistencia interfacial de contacto R_i y se estudia su dependencia. Finalmente se analizan los resultados obtenidos con sensores

embebidos aplicando la expresión 5.8 y se plantea un nuevo método de medida que deriva de la expresión 5.7 y de su análoga para piezas prismáticas.

5.2. EXPERIMENTAL.

5.2.1. Disoluciones y celdas para ensayos en disolución

Se ha preparado una disolución acuosa 0.01molal de K_2SO_4 y dos celdas, una cilíndrica y otra prismática para realizar las medidas de resistividad en disolución.



Fig. 5.7. Celda Cilíndrica y electrodo móvil.

La primera celda tiene geometría cilíndrica, 12 cm de diámetro y 18 cm de altura (Fig. 5.7). Para determinar los valores de resistencia a distintas distancias, uno de los electrodos se fijó sobre una de las caras mientras que el segundo electrodo era el que se iba desplazando. El desplazamiento del electrodo móvil se conseguía al quedar fijado interiormente sobre una plancha de PVC. En la parte exterior de la plancha se colocaron tacos de poliestireno extruido, de esta forma, se consigue que flote y se pueda medir de forma precisa la resistividad a una distancia concreta entre los electrodos. Las medidas se realizaron desde la posición de contacto con el electrodo fijo hasta 15 cm de distancia.

Para realizar las medidas se han fabricado un total de 6 parejas de electrodos de acero inoxidable. Esto permite estudiar la relación existente entre la resistencia medida experimentalmente para diferentes distancias en función de la relación S_e (Superficie Electrodo)/ S_c (Sección de Celda). Las superficies seleccionadas han sido de 0.01, 0.38, 0.55, 0.77, 1.32 y 1.88 cm².

Las disoluciones de las celdas de medida fueron previamente termostatadas a la temperatura de 25°C para realizar las medidas de resistencia.

La segunda celda tiene forma prismática. Se ha fabricado con PVC y sus dimensiones son 15x15x20 cm. Uno de los electrodos está fijo sobre una de las caras mientras el segundo electrodo es móvil y puede desplazarse desde la posición de contacto con electrodo fijo hasta un máximo de 14.6 cm de distancia. Se han preparado un total de 6 parejas de electrodos de acero inoxidable intercambiables (con diferentes superficies) para estudiar el efecto sobre la resistencia medida experimentalmente para diferentes distancias en función de la relación S_e/S_c . Las superficies seleccionadas han sido de 225 cm² (15x15), 100 cm² (10x10), 16 cm² (4x4), 4 cm² (2x2) y 1 cm² (1x1). (Ver Fig. 5.88).

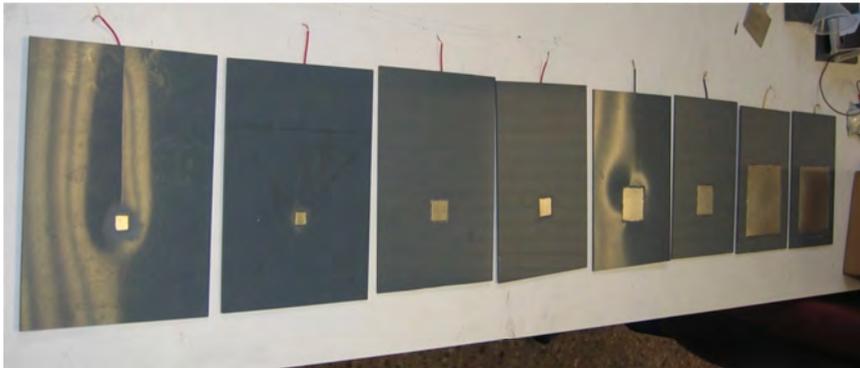


Fig. 5.8. Celda cúbica (arriba) y electrodos de diferentes secciones para medidas en disolución (abajo).

5.2.2. Fabricación de muestras de hormigón: materiales

Con el fin de analizar las propiedades eléctricas de hormigones de diferente permeabilidad, se han diseñado distintas dosificaciones, concretamente tres relaciones a/c (0.45, 0.55 y 0.65). Para la fabricación de los hormigones se ha utilizado un cemento CEM II / B-M (S-L) 42,5 R y dos tipos de áridos calizos (machaqueo), un árido grueso 4/6 y un árido fino 0/4.

Las curvas granulométricas están representadas en la Fig. 5.9. Las características de cada dosificación están recogidas en la Tabla 5.1.

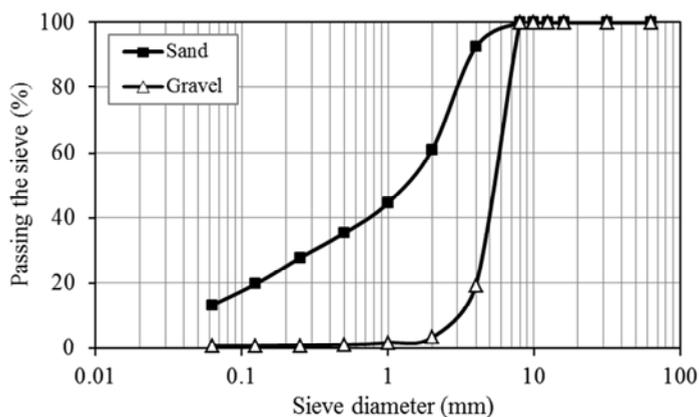


Fig. 5.9. Curvas granulométricas. Diámetro de tamiz (mm) frente al % de árido que pasa el tamiz.

Tabla 5.1. Dosificaciones empleadas

Tipo	Cemento (kg/m ³)	Agua (l/m ³)	a/c	Aditivo* (kg/m ³)	A. Grueso (kg/m ³)	A. Fino (kg/m ³)
A-45	400	180.4	0.45	3.49	596.8	1189.4
A-55	361	198.6	0.55	1.44	598.7	1193.9
A-65	310	201.5	0.65	0.62	613.8	1123.9

(* Aditivo superplastificantes, Sika viscocrete 3425)

5.2.3. Fabricación de muestras de hormigón: probetas

Probetas Tipo I

Para la realización de los ensayos se ha fabricado probetas prismáticas de sección cuadrada de 160 cm de longitud y 4 cm de lado²³.



Fig. 5.10. Fabricación de probetas de 16x4x4 cm

Las probetas se desmoldaron a las 48 horas de su hormigonado y tras ser identificadas se almacenaron sumergidas en agua en cubetas en una cámara termostática a $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}$.



Fig. 5.11. Almacenamiento probetas tras el desmoldado

²³ UNE 80-101-88 y norma europea EN 196-1

Para cada dosificación se han realizado 2 amasadas, de cada amasada se han fabricado 3 probetas de cada relación a/c. Señalar que tras el periodo de curado y antes de proceder a realizar las medidas las testas de las probetas se recortaron con una sierra de disco de diamante con el fin de eliminar la capa superficial de hormigón en las zonas donde se va a hacer contacto con los electrodos. Esta capa es más rica en pasta cementante que el resto de la probeta debido al efecto pared que se produce en las zonas en contacto con el encofrado²⁴.

Como método de referencia se ha utilizado el método directo pero para comprobar la reproducibilidad de las medidas simultáneamente se han realizado medidas por el método de Wenner o 4 puntas.

Las medidas se realizaron entre los 28 y los 35 días posteriores a la fabricación del hormigón. Para asegurar el contacto eléctrico entre la probeta y los electrodos se ha utilizado la prensa descrita en el apartado 5.2.4. La medida de intensidad efectiva que atraviesa la probeta ha sido determinada para cada pieza tres veces, a 12, 18 y 24 voltios y se han utilizado los valores promedio de resistencia.

Para determinar la resistividad de las probetas de mortero a diferentes distancias se ha procedido al corte secuencial de las mismas a partir de la medida directa con electrodos de 4x4 cm y 2x2 cm. Es decir, se tomaron medidas sobre probetas de las siguientes longitudes aproximadas: 15, 13, 11, 9, 7, 5, 3 y 1 cm, a estas medidas hay que añadir los fragmentos correspondientes a los extremos.

El corte de las probetas de hormigón se ha realizado utilizando una máquina radial TR 100 Evolution de Remet provista de disco de diamante.

²⁴ W.X. Xu, Z. Lv, H.S. Chen, Effects of particle size distribution, shape and volume fraction of aggregates on the wall effect of concrete via random sequential packing of polydispersed ellipsoidal particles, *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, Volume 392, Issue 3, 1 February 2013, Pages 416-426.

Teniendo en cuenta que también se midió la resistencia eléctrica en cada una de las rodajas resultantes de cada corte, el total de muestras medidas por cada uno de los tres tipos de hormigón ha sido de 90 (9 unidades x 10 longitudes). Antes de cada medida, se determinó la longitud real de la muestra con un pie de rey de 0,1 mm de precisión. (ver Fig. 5.12)



Fig. 5.12. Izquierda: Sierra circular para el corte de las probetas. Derecha: comprobación con pie de rey de las dimensiones de las piezas.

Probetas Tipo II

Se han fabricado cuatro probetas con una relación a/c 0.65 con el fin de poder determinar si la metodología planteada permite realizar el seguimiento y la determinación de la resistividad mediante sensores embebidos. El planteamiento es embeber sensores en diferentes posiciones que permitan obtener al menos tres valores de resistencia a tres distancias. Con los datos experimentales se obtiene de la pendiente de la recta de regresión para esos puntos (resistencia vs distancia) y se determina la resistividad aplicando la expresión 5.8.

Se han realizado dos estudios para evaluar cuál es la mejor configuración de electrodos a la hora de implementar este tipo de sensores en hormigón. Para cada uno de los estudios se han utilizado dos probetas, una con los sensores embebidos y la otra se ha mantenido en las mismas condiciones para ser utilizadas como probeta de referencia ya que en ésta última se determinaba la resistencia a partir del método directo.

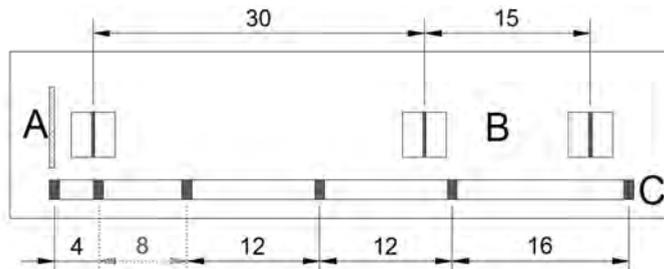
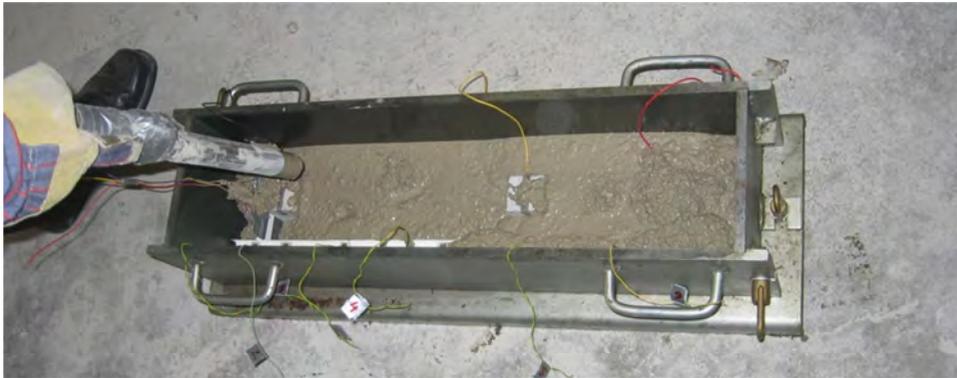


Fig. 5.13. Disposición de las sensores en la probeta de hormigón S1

En una de las probetas con sensores embebidos (S1) se han colocado los sensores con tres configuraciones: La configuración tipo A, incluye un sensor Thick Film, la configuración tipo B, incluye tres sensores de tipo lineal de acero inoxidable de espesor de 2 mm y 4 cm de ancho y dispuestos entre ellos a las distancias de 15 y

30 cm. Los sensores del tipo C se distribuyen en una regleta con la configuración indicada en la Fig. 5.13.

En la otra probeta (S2), los electrodos se han dispuesto próximos a la cara superior. Se han colocado cuatro sensores de 4x4 cm paralelos a las testas de la probeta con la configuración que se indica en la Fig. 5.14. En la Tabla 5.2 quedan recogidas las distancias entre los electrodos.

Tabla 5.2. Distancias entre electrodos de la probeta S2

sensor	d (cm)
1-2	25.2
1-3	44.74
1-4	59.60
2-3	24.20
2-4	35.23
3-4	15.97

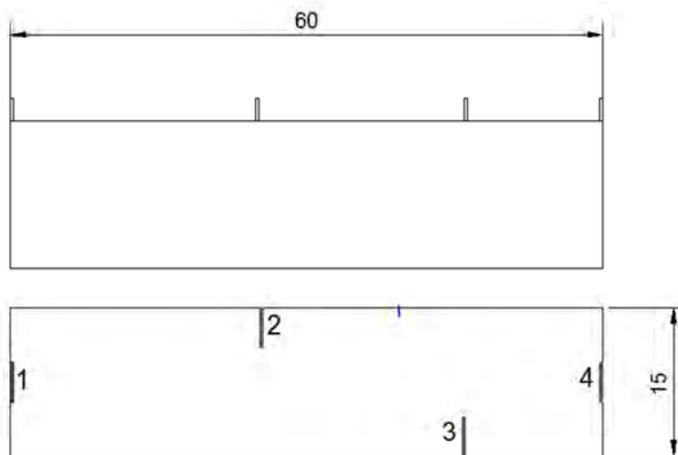


Fig. 5.14. Disposición de los electrodos en la probeta S2.

5.2.4. Prensas para la determinación de la resistencia eléctrica en probetas.

Para asegurar un buen contacto eléctrico al realizar las medidas de resistencia es necesario introducir esponjas humedecidas de la misma superficie que los electrodos entre la pieza de hormigón y los electrodos.

Por otro lado, para asegurar un buen contacto entre el electrodo - superficie de hormigón y que la presión sea homogénea se han fabricado prensas (ver Fig. 5.15 y Fig. 5.3).

La pieza se coloca en la prensa y antes de realizar el ajuste se disponen los electrodos con las esponjas en los dos extremos. Tanto las varillas roscadas como las bases fija y móvil se han fabricado en nylon para evitar problemas asociados a contactos de tipo eléctrico.

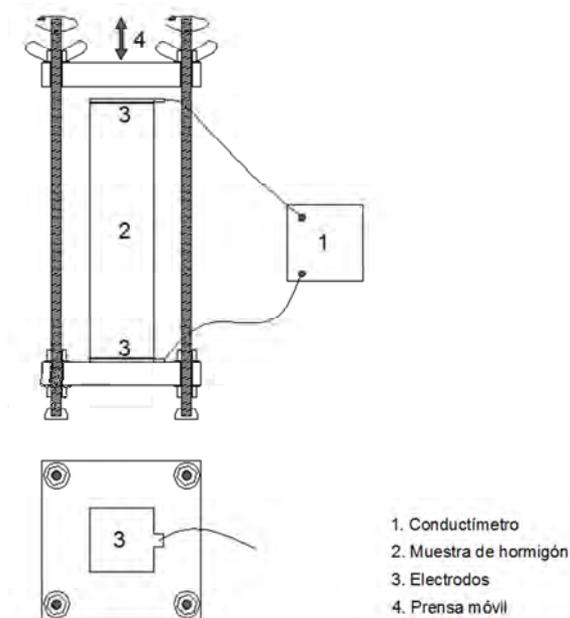


Fig. 5.15. Esquema de la prensa para probetas de 4x4x16 cm.

5.2.5. Métodos e instrumentación para la determinación de resistividad de las muestras.

Se han empleado métodos diferentes de trabajo para la determinación de la resistividad eléctrica de las probetas de hormigón:

Para la medida directa de la conductancia de las muestras (2000 Hz) se ha utilizado un Conductímetro Crison *GLP32*. A partir de los valores de resistencia obtenidos y teniendo en cuenta la geometría de la probeta (longitud, l y sección, S_c) se determinó el valor de la resistividad del material.

La medida de la resistividad eléctrica por el método de cuatro puntas ha sido realizada mediante una fuente alimentación. Se ha trabajado aplicando tensiones efectivas 12, 18 y 24 Voltios AC a 60 Hz de frecuencia entre los electrodos de 4x4 cm colocados en las testas de la pieza y dos multímetros digitales Keithley para la medida de tensión y corriente.

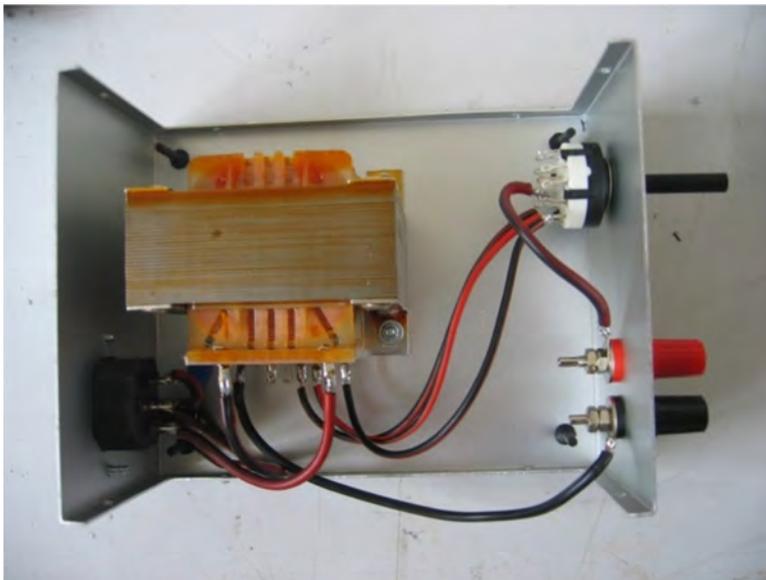


Fig. 5.16. Fuentes de alimentación fabricadas en el laboratorio para la medida de la resistividad por el método de Wenner.

A partir de las medidas de la tensión aplicada E (V), de los valores de los valores de intensidad de corriente, i (A) y de la diferencia de potencial entre los electrodos centrales E_1 (V) y teniendo en cuenta la geometría de la probeta se determinó el valor de la resistividad del material.

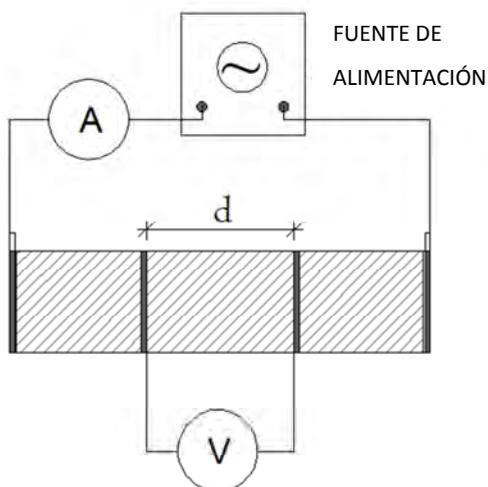


Fig. 5.17. Esquema tipo para para la medida de la resistividad por el método de Wenner.

Para las disoluciones se ha aplicado la técnica de espectroscopía de impedancia. Se ha utilizado un equipo *Metrohm Autolab B.V.* Potentiostato PGSTAT100 con el módulo FRA2 y Multi Autolab con PGSTAT101 y el módulo FRA32. Este equipamiento permite realizar Espectroscopías de Impedancia y medidas voltamétricas. Las medidas se han realizado a partir de una perturbación de amplitud de 10 mV para minimizar los fenómenos de polarización y el rango de frecuencias ha comprendido 50 puntos en el rango entre 100 Hz and 1 MHz. Todas las medidas se han realizado en caja de Faraday. (Ver Fig. 5.18)

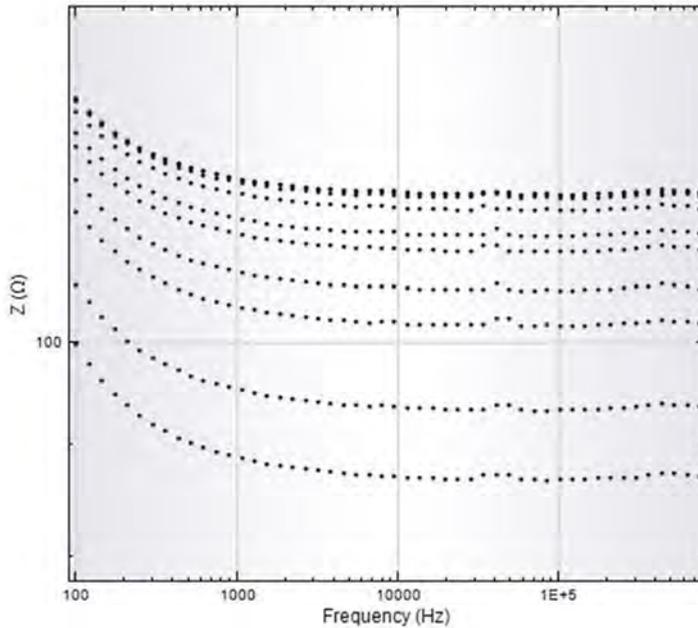


Fig. 5.18. Representación “Bode” obtenida por espectroscopía de impedancia con electrodos de 4x4 cm a diferentes distancias en la celda prismática.

Los valores de resistencia eléctrica calculados utilizando estos métodos, se han comparado con los valores obtenidos de resistividad a partir de la expresión 5.8 (obtención de la pendiente a partir de la variación de la resistencia en función de la distancia).

De cada medida se ha realizado dos repeticiones y en el caso de las probetas de 16x4x4 cm, para compensar estadísticamente la variabilidad generada por las diferencias de tamaño del árido, las medidas de cada fase experimental se han realizado en tres probetas.

5.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.3.1. Ensayos en disolución: Determinación de la resistencia en celdas cilíndricas y prismáticas

Para verificar la validez de la expresión 5.7 en morteros y hormigones era necesario evaluar si podía tener aplicabilidad a celdas de geometría diferente a la estudiada inicialmente (sección de 1.41 cm^2 y parejas de electrodos de 0.0707 cm^2 y 1.41 cm^2). Se definieron las celdas cilíndrica y prismática por ser geometrías habituales en probetas de hormigón.

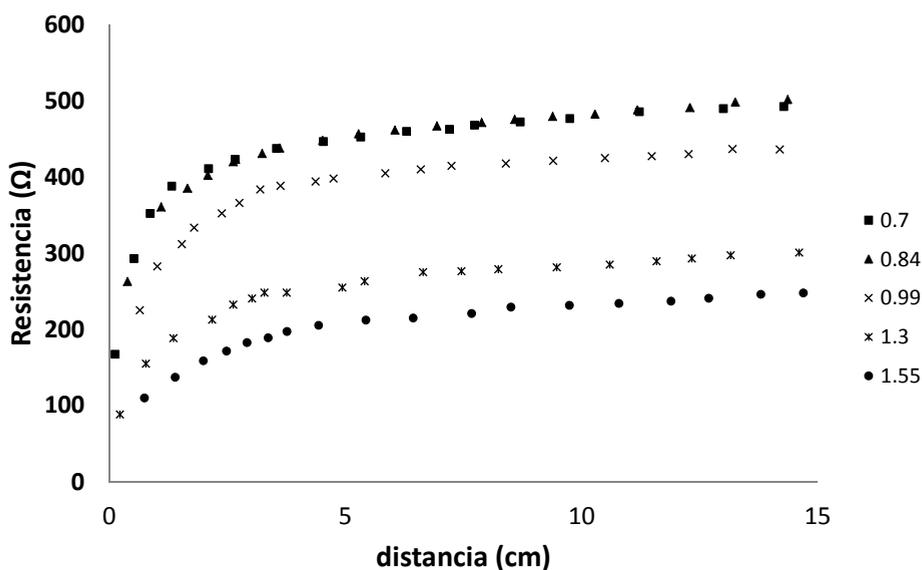


Fig. 5.19. Variación de la resistencia eléctrica de una disolución acuosa 0.01 molal de K_2SO_4 , en función de la distancia entre los electrodos. Celda de sección de 112.43 cm^2 y dos parejas diferentes de electrodos, de diámetros 0.7 , 0.84 , 0.99 , 1.3 y 1.55 cm .

En la Fig. 5.19 se muestra, la variación de la resistencia eléctrica de una disolución acuosa 0.01 molal de K_2SO_4 , en una celda cilíndrica en función de la distancia entre los electrodos.

Dicha disolución proporciona una sección conductora de 112.43 cm^2 . Se han utilizado electrodos de diámetro 0.7, 0.84, 0.99, 1.3 y 1.55 cm. Esta es la razón de que se presenten 5 agrupaciones diferentes de puntos.

La serie de puntos muestra dos tramos claramente diferenciados: Un primer tramo curvilíneo, que aparece para distancias menores de 5 cm aproximadamente y un segundo tramo lineal que se presenta para distancias mayores de 5 cm.

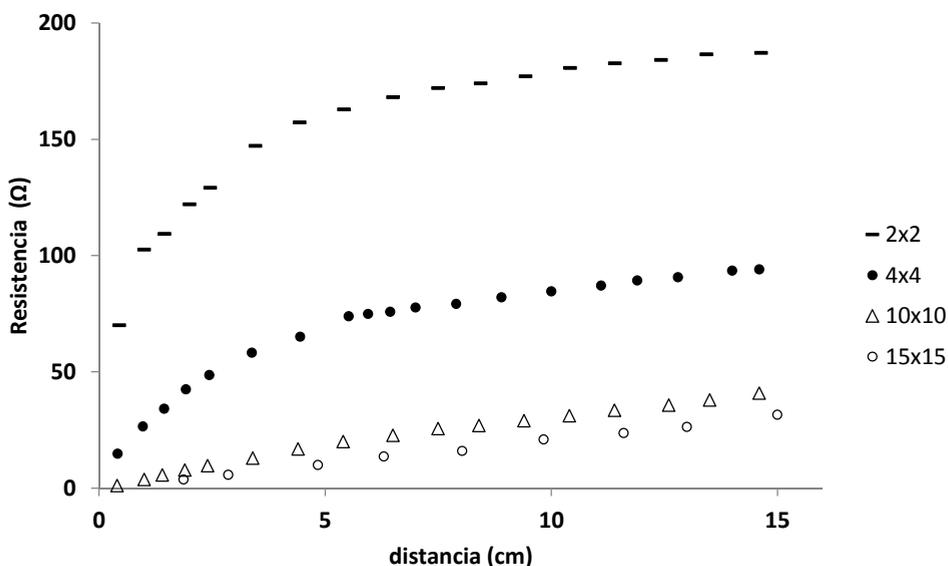


Fig. 5.20. Representación de la resistencia frente a la distancia utilizando una celda prismática y parejas de electrodos de distinto tamaño, 2x2, 4x4, 10x10 y 15x15 cm.

En la Fig. 5.20 se muestra, la variación de la resistencia eléctrica de una disolución acuosa 0.01molal de K_2SO_4 en función de la distancia entre los electrodos. Se utiliza en este caso una celda prismática y electrodos de forma cuadrada. La disolución medida en la celda proporciona en este caso una sección conductora de 225 cm^2 (15x15 cm). La serie de puntos sigue mostrando dos tramos claramente diferenciados: Un primer tramo curvilíneo, que aparece para

distancias menores de 5.5 cm aproximadamente y un segundo tramo lineal que se presenta para distancias mayores de 5.5 cm.

En ambas celdas, cilíndrica y prismática se reproducen los resultados obtenidos en celdas cilíndricas de pequeña sección (1.41 cm^2), aunque en ésta el tramo curvo aparecía a 1 cm de distancia aproximadamente. Ahora, el tramo curvo se presenta a distancias cercanas a 5 cm (Fig. 5.19 y Fig. 5.20). Si se comparan teniendo en cuenta la sección de los electrodos utilizados para realizar la medida, observamos que la pendiente del tramo recto se mantiene prácticamente constante mientras que la extrapolación de la recta al origen disminuye a medida que la superficie del electrodo se aproxima a la sección de la celda utilizada para realizar el estudio.

La relación matemática más simple que hemos encontrado que permite ajustar la resistencia en función del rango de distancias estudiados en la celda cilíndrica sigue siendo la expresión 5.7. Para el caso de la celda prismática se define una nueva ecuación, 5.9. Al cambiar la geometría de los electrodos de circulares a cuadrados, la expresión más simple y con la que mejores aproximaciones se obtuvieron fue la siguiente:

$$R_T = R_i + \left(A \cdot \frac{(L_c - L_e)}{L_c \cdot L_e} \cdot \frac{B \cdot \ell}{1 + B \cdot \ell} + \frac{\ell}{S_c} \right) \cdot \rho \quad (5.9)$$

Donde R_T es la resistencia experimental medida, R_i es la que hemos denominado resistencia interfacial o de contacto que para disolución es prácticamente nula, A es un valor que depende del diseño geométrico de la celda y electrodos, L_c es lado la sección conductora que forma la celda de medida, L_e es el lado del electrodo metálico. B está relacionada con la forma de propagación del campo eléctrico a través del material. Estos tres parámetros (R_i , A y B), deben ser determinados por el ajuste de los datos experimentales de R_T frente a la distancia l (se ha empleado el software solver como herramienta matemática de ajuste).

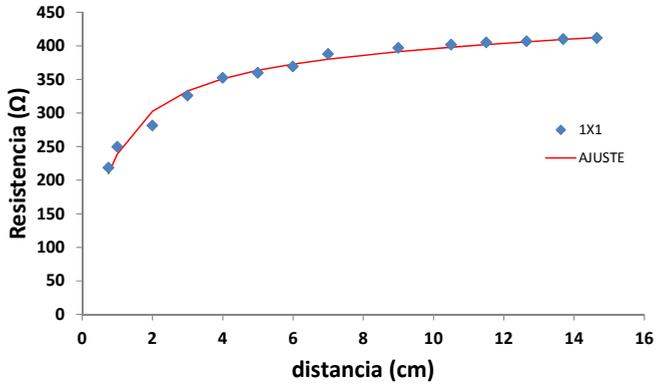


Fig. 5.21. Resistencia (Ω) vs Distancia (cm) en una celda de $15 \times 15 \text{ cm}^2$ en una disolución $0.01 \text{ M K}_2\text{SO}_4$, medidas realizadas con electrodos de $1 \times 1 \text{ cm}$.

En la Fig. 5.21 se muestra el ajuste de los datos experimentales a la ecuación propuesta para un electrodo de $1 \times 1 \text{ cm}$. Se observa que el ajuste es bueno, los coeficientes A y B obtenidos son 1.05 y 1.42 respectivamente.

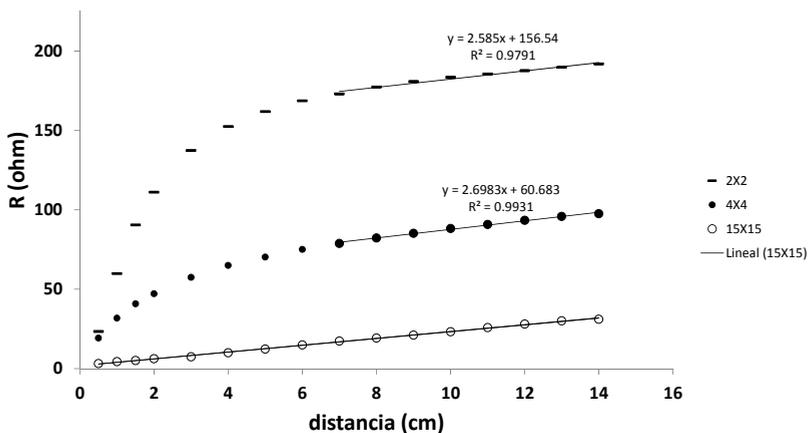


Fig. 5.22. Representación de la resistencia frente a la distancia utilizando una celda prismática y parejas de electrodos de distinto tamaño (2×2 , 4×4 , 10×10 y $15 \times 15 \text{ cm}$).

Como se observa en la Fig. 5.22, la pendiente de las rectas es paralela y la pendiente obtenida con los electrodos de 2x2 y 4x4 es muy parecida (2.58 y 2.69 respectivamente). La pendiente, tal y como se había comentado anteriormente coincidiría con el cociente entre la resistividad eléctrica de la disolución y la sección del conducto prismático que la contiene.

Un aspecto interesante que se deduce de las expresiones 5.7 y 5.9 es que si se utilizan electrodos de distinta superficie a una distancia fija, es posible determinar el valor de la resistencia de la muestra a partir de la recta de regresión que se obtiene. A continuación se justifica el razonamiento para celdas prismáticas, en el caso de celdas cilíndricas L_c pasa a ser ϕ_c y L_e sería ϕ_e

$$R_T = R_i + \left(A \cdot \frac{(L_c - L_e)}{L_c \cdot L_e} \cdot \frac{B \cdot \ell}{1 + B \cdot \ell} + \frac{\ell}{S_c} \right) \cdot \rho$$

$$R_T = R_i + \left(A \cdot \frac{(L_c - L_e)}{L_c \cdot L_e} \cdot \frac{B \cdot \ell}{1 + B \cdot \ell} \right) \cdot \rho + \left(\frac{\ell}{S_c} \right) \cdot \rho \quad (5.10)$$

$$R_T = \underbrace{\frac{A \cdot B \cdot \ell}{1 + B \cdot \ell} \cdot \rho}_{m} \cdot \underbrace{\left(\frac{1}{L_e} - \frac{1}{L_c} \right)}_x + \underbrace{\left(\frac{\ell}{S_c} \right) \cdot \rho + R_i}_n \quad (5.11)$$

Si L_c es del mismo tamaño que L_e , el término A tiende a 0 y el término n corresponde con la ordenada en el origen, es decir, corresponde con la resistencia real de la celda.

Si se utiliza una serie de electrodos de distinto tamaño, y se representan los valores de resistencia frente a $1/L_e - 1/L_c$ los datos se deben ajustar a una recta cuya pendiente queda definida por el término m. La ecuación de la recta de

regresión proporciona el valor de la resistencia real de la muestra ya que se corresponde con el valor del término independiente.

En la Fig. 5.23 se muestran los datos experimentales obtenidos en la celda cúbica con los electrodos de 1x1, 2x2, 4x4, 10x10 y 15x15 cm a una distancia de 14 cm. Experimentalmente, el valor de la variable independiente obtenida de la regresión de los datos es de 26.16Ω , cuando se utilizó el electrodo de 15x15 se obtienen 29.86Ω .

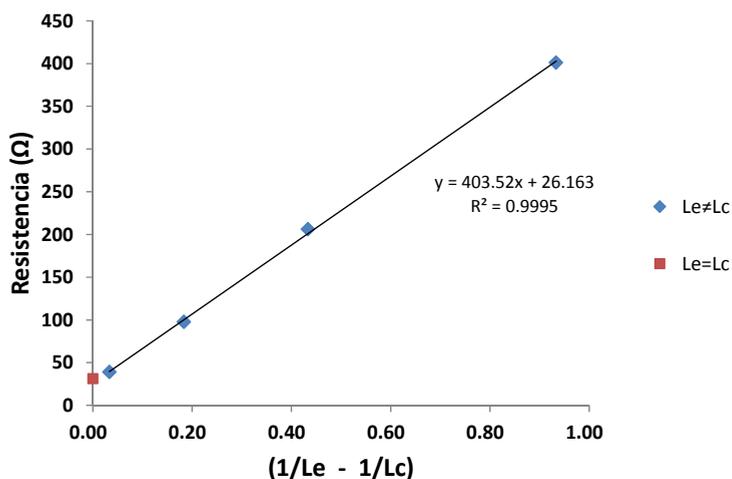


Fig. 5.23. Resistencia (Ω) frente a $(1/L_e)-(1/L_c)$ en una disolución de $K_2S_4O_4$ en una celda prismática.

Este hecho es de gran interés en el ámbito que nos ocupa, ya que permite determinar la resistencia de una muestra a partir de la medida a una distancia fija entre electrodos sin necesidad de disponer de una sección de electrodo similar a sección del conductor.

5.3.2. Resistencia eléctrica de las probetas de hormigón por el método Directo y por el método de Wenner.

Con el fin de obtener valores de referencia que permitiesen comparar los resultados obtenidos con la medida de resistividad a partir de electrodos de distinto tamaño y a diferentes distancias se realizó la medida sobre una serie de probetas de cada relación a/c. A una distancia aproximada de 5.0 cm de los electrodos de inyección de corriente se ha colocado una pareja de sondas distantes entre sí 6.0 cm con las que se determina la diferencia de potencial.

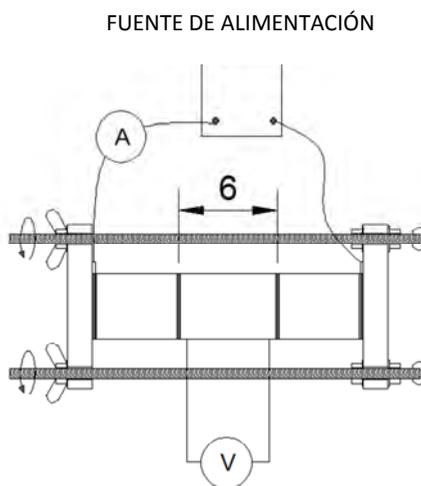


Fig. 5.24. Esquema de la instrumentación. Método Wenner

El cociente entre el potencial leído a 6.0 cm de distancia y la intensidad de corriente, proporciona el valor de la resistencia. El valor de la resistividad se calcula teniendo en cuenta la distancia entre sondas (6.0 cm) y la sección de la pieza (16 cm²). El cociente entre el potencial leído y la intensidad de corriente, proporciona el valor de la resistencia. El valor de la resistividad se calcula teniendo en cuenta la distancia entre sondas (6.0 cm) y la sección de la pieza (16 cm²). (Ver Fig. 5.24 y Fig. 5.25)



Fig. 5.25. Medida de una de las probetas

Los resultados obtenidos trabajando con el método Directo y de Wenner para las repeticiones de cada tipo de probeta medida, quedan reflejados en la Tabla 5.3.

Tabla 5.3. Valores de resistividad en $\Omega\cdot\text{cm}$ obtenidos experimentalmente empleando el Método Directo (M.D) y el de Wenner.

W/C	Probeta	long.(cm)	ρ (Directo)	ρ (Wenner)
0.45	1	14.42	5792	5820
	2	14.11	5641	5715
	3	14.08	5502	5540
0.55	1	14.23	4984	4870
	2	13.75	4760	4790
	3	14.55	4841	4905
0.65	1	14.26	4495	4500
	2	14.29	4443	4470
	3	14.28	4418	4408

Para el método Directo, la resistividad ha sido calculada teniendo en cuenta las dimensiones particulares de las diferentes probetas.

Es destacable el parecido entre los valores de resistividad obtenidos aplicando ambas técnicas ya que las diferencias máximas no llegan al 3%.

La Fig. 5.26 muestra de forma gráfica la variación de la resistividad obtenida partir del método directo a los 28 días de la fabricación de las probetas en función de la relación a/c y después del curado permaneciendo sumergidas en agua.

Los valores más elevados de resistividad de las relaciones a/c menores son lógicas ya que las probetas desde la fabricación permanecieron sumergidas por lo que la red de poros de las probetas con mayores relaciones a/c permanecen saturadas.

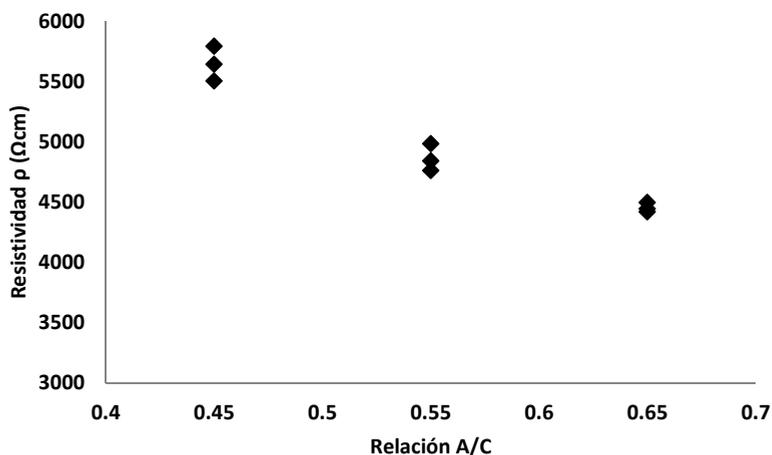


Fig. 5.26. Variación de la resistividad del hormigón en función de la relación agua-cemento utilizada a la edad de 28 días tras permanecer en cámara a $20\pm 2^\circ\text{C}$ sumergidas en agua.

5.3.3. Variación de la Resistencia eléctrica de probetas de hormigón en función del espesor de la muestra.

Se ha realizado la medida de la resistencia eléctrica de las probetas fabricadas utilizando las parejas de electrodos de 4x4 (**Se=Sc**) y 2x2 cm (**Se≠Sc**) (16 y 4 cm²) en iguales condiciones de temperatura y humedad relativa que en el apartado 5.3.2. La reducción del tamaño de las probetas tras medir su resistencia eléctrica, se ha realizado por corte secuencial con disco de diamante tal y como se indicó anteriormente.

Las Fig. 5.27, Fig. 5.28 y Fig. 5.29 muestra los valores de resistencia obtenidos de una de las probetas de hormigón preparadas con la relación a/c 0.45, 0.55 y 0.65 respectivamente. La resistencia ha sido medida para cada una de piezas resultantes del corte obtenidas por el corte de la probeta original.

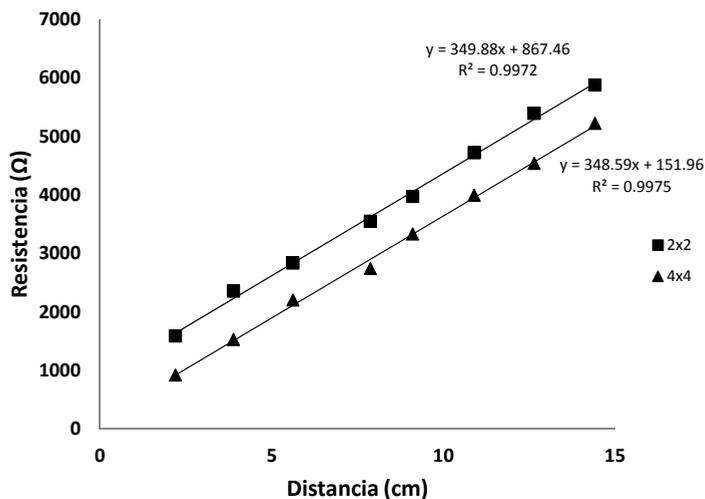


Fig. 5.27. Variación de la resistencia de una probeta de relación a/c 0.4 en función de la distancia entre electrodos de 2x2 cm y 4x4 cm sobre probetas de 16 cm² de sección a 20±2 °C.

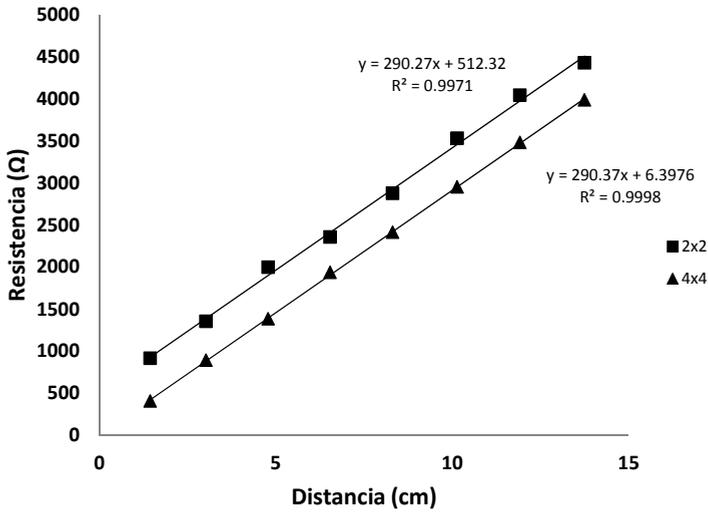


Fig. 5.28. Variación de la resistencia de una probeta de relación a/c 0.55 en función de la distancia entre electrodos de 2x2 cm y 4x4 cm sobre probetas de 16 cm² de sección a 20±2°C .

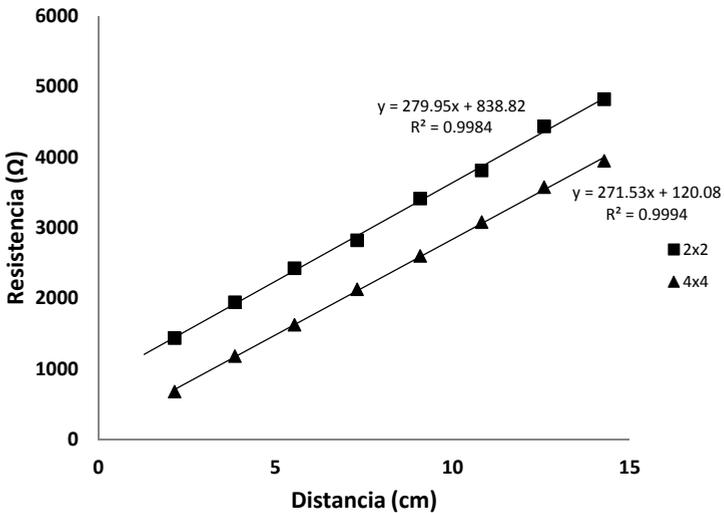


Fig. 5.29. Variación de la resistencia de una probeta de relación a/c 0.7 en función de la distancia entre electrodos de 2x2 cm y 4x4 cm sobre probetas de 16 cm² de sección a 20±2°C.

Al igual que en el estudio realizado en disolución, en las Fig. 5.27, Fig. 5.28 y Fig. 5.29 se observa que las dos agrupaciones de puntos son prácticamente paralelas. El ajuste por mínimos cuadrados de las series de datos experimentales para los electrodos de 4x4 cm y de 2x2 cm proporciona pendientes similares dentro del error experimental (ver Tabla 5.4). Aplicando la ecuación 5.8, a partir de los valores de la pendiente multiplicada por la sección de la pieza (16 cm²), se obtiene la resistividad del material estudiado.

$$pendiente = \rho / S_c$$

Tabla 5.4. Valores de Rc+Ro y resistividades y calculadas para las distintas relaciones agua/cemento utilizando electrodos de 4x4 cm y 2x2 cm (16 cm² y 4 cm²).

a/c	Se(cm ²)	Ordenada	Pendiente	Resistividad (Ωcm)	promedio	Desviación Estándar
0.45	16	152.0	348.6	5577.4	5494.6	105.3
	16	58.7	345.6	5530.2		
	16	106.0	336.0	5376.2		
0.45	4	867.5	349.9	5598.1	5525.1	240.4
	4	674.6	357.5	5720.5		
	4	855.1	328.5	5256.6		
0.55	16	89.5	303.4	4853.9	4855.4	210.2
	16	66.4	290.4	4645.9		
	16	79.3	316.6	5066.2		
0.55	4	810.5	295.8	4732.2	4810.5	216.2
	4	512.3	290.3	4644.3		
	4	749.3	315.9	5054.9		
0.65	16	54.1	274.6	4394.2	4352.0	39.0
	16	138.8	269.8	4317.3		
	16	120.1	271.5	4344.5		
0.65	4	638.4	283.5	4535.4	4522.8	38.9
	4	809.2	284.6	4553.9		
	4	838.8	280.0	4479.2		

Los valores que se obtienen son muy parecidos a los valores obtenidos a partir del método directo, cabe señalar que el máximo error que se comete es del 5% con respecto al método de referencia o método directo.

Hay un aspecto importante que debe ser tenido en cuenta cuando se realiza el método directo, como se observa al obtener la regresión lineal, la ordenada en el origen de la recta obtenida a partir de los valores de la resistencia en función de la distancia cuando el electrodo de trabajo posee la misma superficie que la sección de la pieza (16 cm^2) no es cero. Esto puede estar motivado por varios factores:

- la distribución superficial de poros.
- la resistencia eléctrica asociada con el contacto creado entre el electrodo y el hormigón a través de la esponja húmeda.
- las pequeñas imperfecciones que se producen en las aristas tras el corte, generando pequeñas imperfecciones que pueden ser desfavorables para que exista un contacto óptimo entre el electrodo y la pieza.
- a factores aleatorios relacionados con la distribución superficial granulométrica del árido. En el caso de las probetas de composición w/c 0.55 tienen un valor medio próximo a 80 Ohm.

La Fig. 5.30 muestra la fotografía de dos cortes de una misma pieza 3.5 cm de espesor. Como se aprecia en la imagen, la distribución del árido grueso es mucho mayor en el corte de la pieza de la derecha (B) que en la izquierda (A). La resistencia de contacto eléctrico es diferente a causa de ese hecho. Los valores experimentales obtenidos de resistividad para las piezas A y B para una relación $W/C=0.55$, han sido: $4500 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ y $5100 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ respectivamente. La diferencia entre los dos valores (900 Ohm) ilustra la importancia de la dispersión de los áridos en el valor de la resistencia medida.



Fig. 5.30. Fotografía de dos piezas cortadas de la misma probeta donde se pueden apreciar las diferencias en la distribución de árido superficial.

El valor de la ordenada en el origen de las diferentes probetas estudiadas por la técnica de corte siempre ha sido mayor que cero cuando se utilizan electrodos de la misma superficie que la sección de la probeta tal y como puede observarse en la Tabla 5.4. Este hecho no puede justificarse en base a la resistencia del contacto eléctrico entre los electrodos y la pieza de hormigón, que es inferior a 2 Ohm para las esponjas y un valor de resistencia despreciable para el cableado utilizado. Los valores promedio del valor de la resistencia en el origen (R_0), son francamente mayores: 105 Ω para a/c 0.45, 78.4 Ω para a/c 0.55 y 104 Ω para a/c 0.65.

Este hecho se observa también en disolución acuosa, los valores son mucho menores y en ese caso puede ser atribuido a las diferencia de técnica utilizada para la medida de conductividad o a la adsorción iónica sobre los electrodos.

Por tanto, se observa una mayor variación de los puntos experimentales respecto a la dispersión que se observa cuando se trabaja en disolución. Este hecho puede estar asociado a la distribución granulométrica superficial.

La distribución de azar del árido hace que circunstancialmente se presenten agrupaciones granulométricas que cambian sensiblemente la resistencia de contacto entre el electrodo y la pieza estudiada.

Hay que indicar que la dispersión no afecta a la fiabilidad de la medida de la resistencia ya que la variación de la pendiente es mínima al hacer la regresión. En las Fig. 5.31, Fig. 5.32 y Fig. 5.33 se muestra la serie de datos de resistencia frente a distancia de las tres probetas de relación a/c 0.45, 0.55 y 0.65 respectivamente.

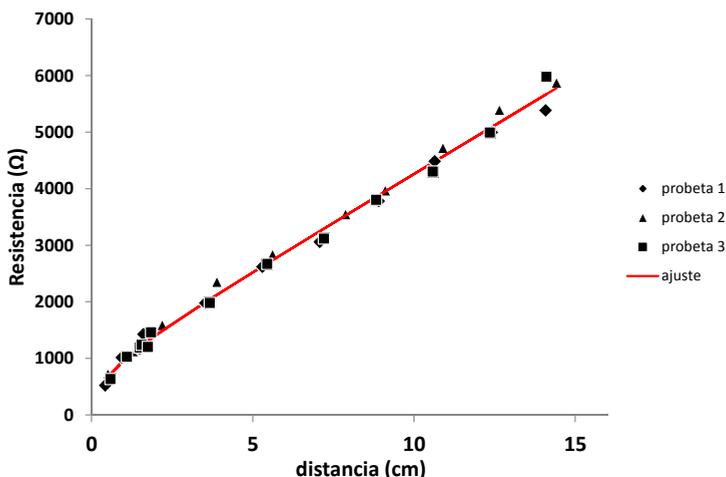


Fig. 5.31. Variación de la resistencia en función de la distancia entre electrodos de 2x2 cm y ajuste de los datos experimentales sobre probetas de relación a/c 0.45

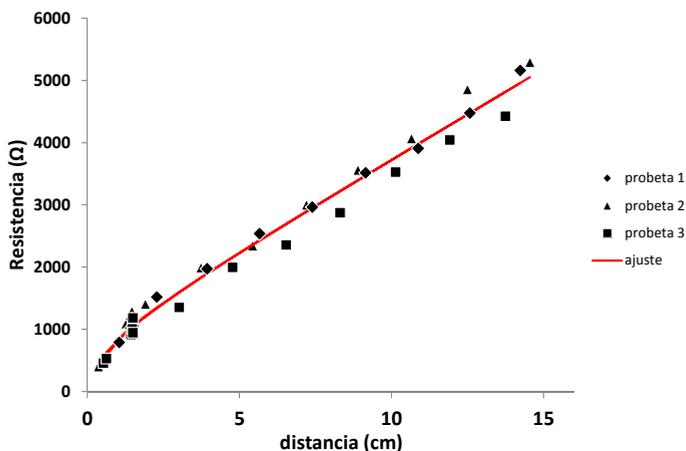


Fig. 5.32. Variación de la resistencia en función de la distancia entre electrodos de 2x2 cm y ajuste de los datos experimentales sobre probetas de relación a/c 0.55.

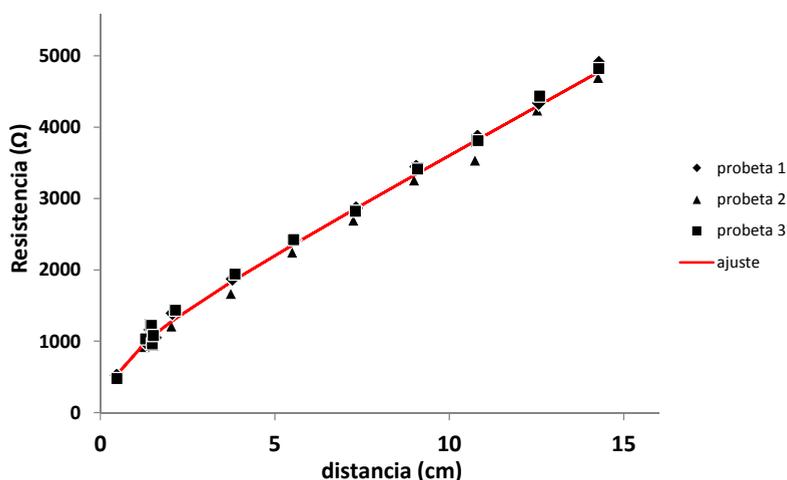


Fig. 5.33. Variación de la resistencia en función de la distancia entre electrodos de 2x2 cm y ajuste de los datos experimentales sobre probetas de relación a/c 0.65.

En color rojo se muestra el ajuste de la ecuación empírica de la resistencia en función de la distancia para los valores experimentales de una de las series de datos para las 12 repeticiones de las relaciones a/c 0.45, 0.55 y 0.65.

La Tabla 5.5 muestra los valores obtenidos del ajuste por minimización del error cuadrático medio de las lecturas de resistencia conducen a un valor de la resistividad media de las piezas a 28 días.

Tabla 5.5. Parámetros de ajuste A, B y resistividad aplicando la ecuación 5.7

a/c	A (cm ⁻¹)	B (cm ⁻¹)	ρ (Ω)
0.45	0.64	2.59	5465
0.55	0.76	1.63	4633
0.65	0.90	1.50	4314

Los valores obtenidos de resistividad obtenidos a partir del ajuste de los datos en las composiciones estudiadas coinciden dentro del error experimental ($\leq 5\%$) con los valores obtenidos utilizando los métodos de Wenner o el Método Directo.

5.3.4. Medida de la resistividad con sensores embebidos en probetas

El estudio en estado sólido se plantea en base a la determinación de la resistividad mediante la implementación de sensores a diferentes distancias (Probeta A) y establecer por comparación con el método directo (Probeta B) si los resultados son aceptables.

Las probetas A y B del tipo II se fabricaron en la misma amasada y en todo momento se mantuvieron en las mismas condiciones de curado ambiental en el laboratorio (20 ± 2 °C).

Las seis distancias susceptibles de medida de acuerdo con la disposición de los electrodos en la probeta y los valores de resistencia obtenidos se muestran a continuación. (Ver Fig. 5.34 y Tabla 5.6).

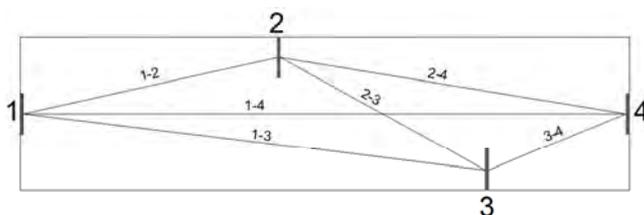


Fig. 5.34. Distancias y disposición de los electrodos-sensores de 4x4 cm

Tabla 5.6. Valores de resistencia a siete días obtenidos 6 distancias

PROBETA A (SENSORES 4x4 cm)		
PUNTOS	Distancia d(cm)	PROBETA A RESISTENCIA (Ω) EDAD 7 DIAS
1-2	25.20	700.77
1-3	44.74	938.97
1-4	59.60	1231.53
2-3	24.20	518.67
2-4	35.23	811.69
3-4	15.97	595.59

A priori, los datos obtenidos con los sensores de 4x4cm colocados a diferentes distancias y embebidos en la cara superior de la probeta de 60x15x15 cm, deben generar una agrupación de puntos que se ajusten a una recta. Hay que destacar que al analizar los resultados obtenidos se encontró que existía una dispersión considerable si se utilizaban todas las distancias posibles tal y como se aprecia en la Fig. 5.35.

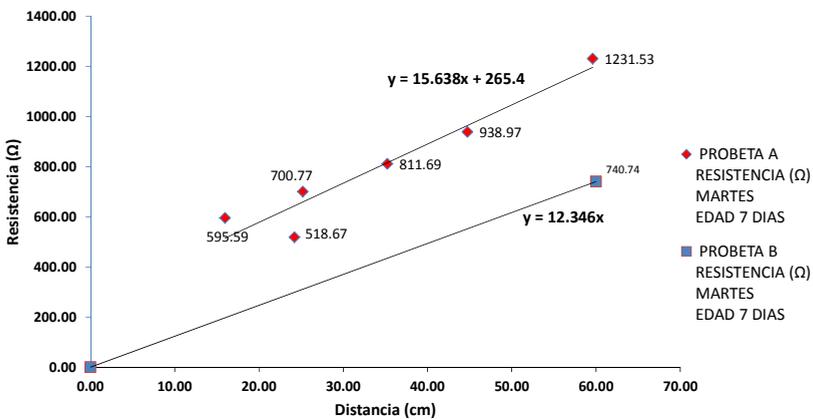


Fig. 5.35. Valores de resistencia de la probeta “B” (electrodos de 15x15 cm², método directo) y de la probeta “A” a 6 distancias (electrodos de 4x4, método propio) a los 7 días.

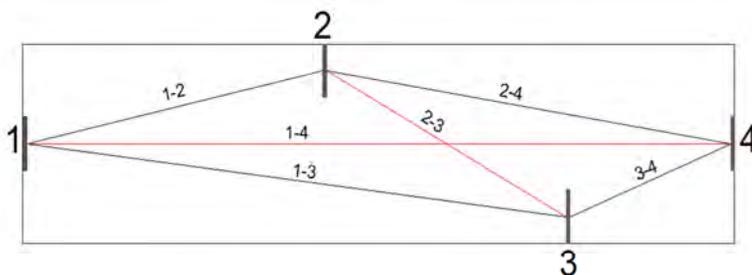


Fig. 5.36. Distancias y disposición de los electrodos-sensores de 4x4 cm.

Si se eliminan los datos correspondientes a las medidas entre electrodos (1-4) y (2-3) (Ver Fig. 5.36) el ajuste que se obtiene a partir de los resultados es más que aceptable tal y como se ve en la Tabla 5.7 y en la Fig. 5.37.

Tabla 5.7. Valores de resistencia a siete días obtenidos 4 distancias

PROBETA A (4 SENSORES 4x4 cm)

PUNTOS	Distancia d(cm)	PROBETA A RESISTENCIA (Ω) EDAD 7 DIAS
1-2	25.20	700.77
1-3	44.74	938.97
2-4	35.23	811.69
3-4	15.97	595.59

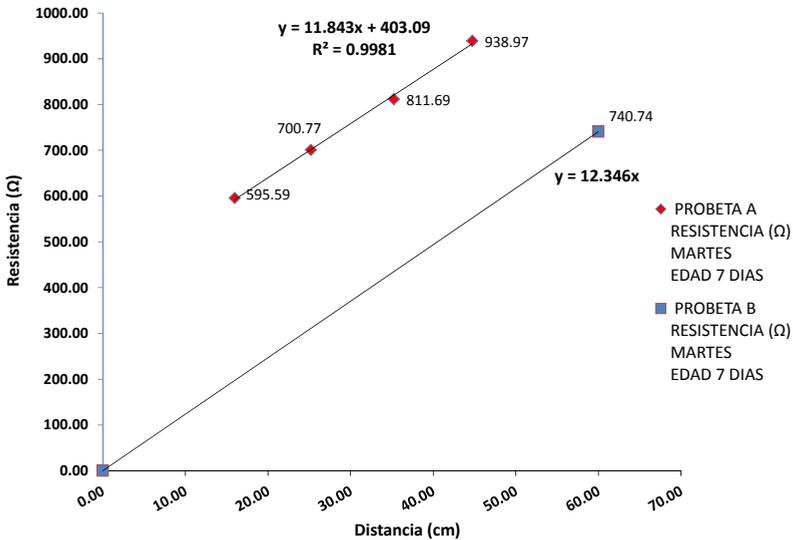


Fig. 5.37. Valores de resistencia de la probeta “B” (electrodos de 15x15 cm², método directo) y de la probeta “A” a 4 distancias (electrodos de 4x4, método propio) a los 7 días.

La anomalía que se produce en la trayectoria 1-4 (d=60 cm) parece estar justificada en las posibles distorsiones que puedan producir en las líneas de campo los electrodos intermedios (2 y 3) tal y como se muestra en la Fig. 5.38. La medida entre los puntos 2 y 3 (d= 24.20) no está afectada por la condición anterior por lo que es posible que la distorsión de la lectura esté motivada por la distribución interna de los áridos o algún defecto interno.

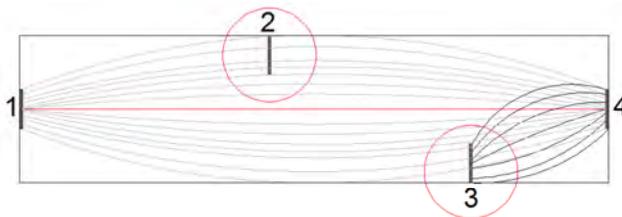


Fig. 5.38. Esquema de la probeta

Descartando las trayectorias 1-4 y 2-3 y determinando las pendientes a partir de las distancias 1-2 (25.20 cm), 1-3 (44.74 cm), 2-4 (35.23 cm), 3-4 (15.97 cm) se han obtenido resultados aceptables del seguimiento de la resistividad de la probeta con sensores embebidos. En la Tabla 5.8 se muestran los resultados de las medidas de resistividad a partir de las medidas con método directo (probeta B) y con el método propio (probeta A). Durante los primeros días el ajuste es correcto pero conforme se produce el secado progresivo de la probeta los ajustes empeoran relativamente al aumentar sensiblemente la resistencia (Fig. 5.40).

Tabla 5.8. Valores de resistividad de las probetas por método propio (A) y método directo (B)

DÍA	PROBETA A				PROBETA B	
	AJUSTE (4 DISTANCIAS)	R ²	PENDIENTE	ρ (Ω -cm)	PENDIENTE	ρ (Ω -cm)
6	$y = 9.17x + 249.85$	98.99	9.17	2063	9.36	2107
7	$y = 11.84x + 403.09$	99.81	11.84	2664	12.35	2778
8	$y = 13.70x + 494.52$	99.78	13.70	3083	14.05	3162
9	$y = 15.36x + 586.48$	99.79	15.36	3456	15.80	3555
10	$y = 16.35x + 625.65$	99.34	16.35	3679	16.84	3788
13	$y = 20.83x + 876.73$	98.42	20.83	4687	21.93	4934
14	$y = 23.25x + 940.89$	97.02	23.25	5231	23.47	5282
15	$y = 23.75x + 1005.42$	98.16	23.75	5344	24.88	5597
16	$y = 26.27x + 1107.73$	96.39	26.27	5911	26.04	5859
17	$y = 26.75x + 1159.95$	97.01	26.75	6019	27.01	6078
20	$y = 33.82x + 1466.15$	93.2	33.82	7610	31.75	7143
21	$y = 38.02x + 1525.74$	84.54	38.02	8555	33.07	7440
22	$y = 33.85x + 1514.33$	94.92	33.85	7616	33.13	7455
62	$y = 75.08x + 5192.03$	84.97	75.08	16893	73.10	16447
63	$y = 72.61x + 5061.76$	84.7	72.61	16337	69.44	15625
64	$y = 72.39x + 5310.01$	85.6	72.39	16288	72.15	16233
66	$y = 85.11x + 6179.86$	77.9	85.11	19150	80.91	18203
69	$y = 72.59x + 6001.63$	88.28	72.59	16333	77.88	17523
70	$y = 79.35x + 6385.95$	84.25	79.35	17854	78.62	17688
71	$y = 80.29x + 6506.95$	83.55	80.29	18065	80.91	18203

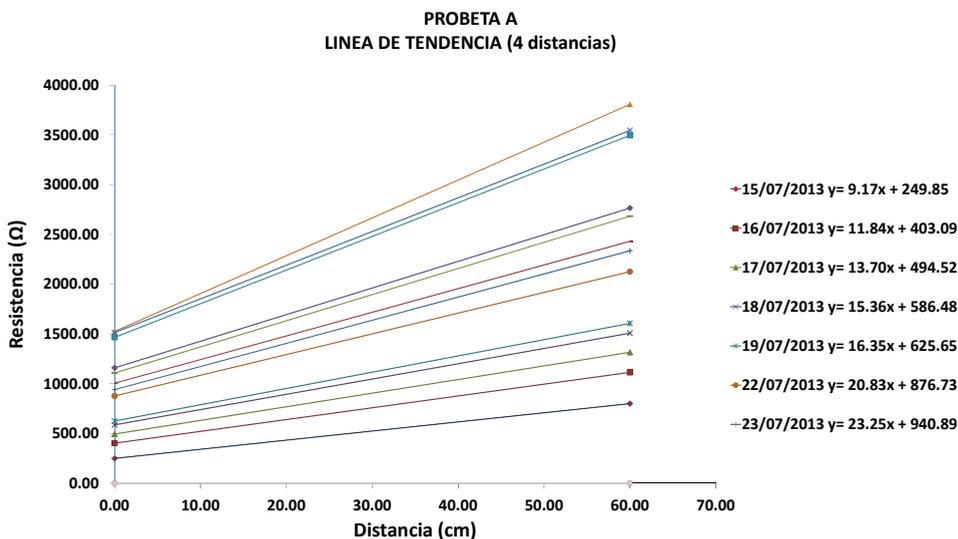


Fig. 5.39. Evolución de la pendiente de la probeta “A” obtenida a partir de las 4 distancias (electrodos de 4x4, método propio) durante siete días consecutivos.

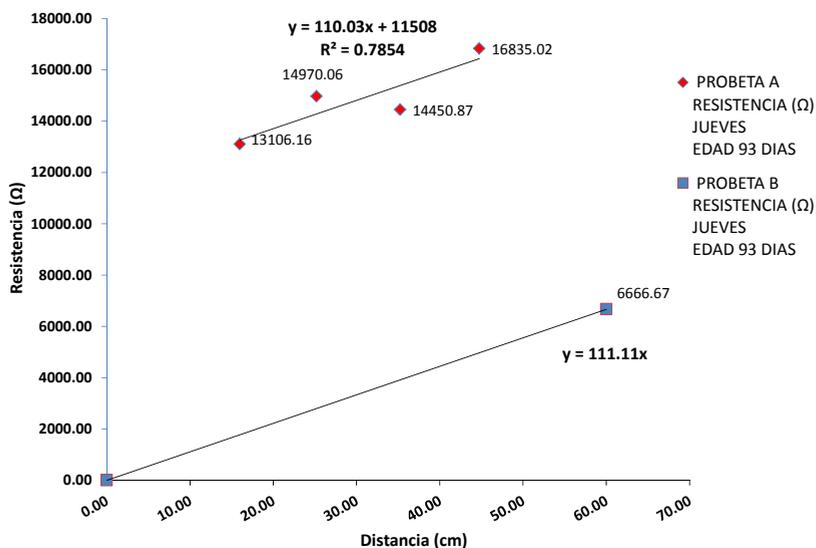


Fig. 5.40. Valores de resistencia de la probeta “B” (electrodos de 15x15 cm², método directo) y de la probeta “A” a 4 distancias (electrodos de 4x4, método propio) a la edad de 93 días.

Si se analiza la evolución de la resistividad con los datos obtenidos a partir de los sensores y comparándolos con las medidas obtenidas con el método directo se observa que el ajuste de los datos es muy aceptable. A partir de los 100 días, cuando se alcanzan resistividades superiores a 20.000 $\Omega\cdot\text{cm}$ sí se observan diferencias mayores. Hay que tener en cuenta que las probetas se mantuvieron fuera de las cámaras en el laboratorio y que se estaban obteniendo resistividades elevadas. (Fig. 5.41)

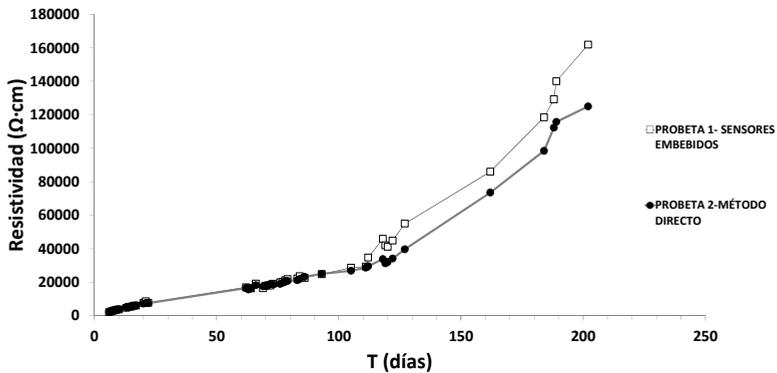


Fig. 5.41. Evolución de la pendiente de la probeta “A” obtenida a partir de las 4 distancias (electrodos de 4x4, método propio) durante siete días consecutivos.

A continuación se analizan los resultados obtenidos a partir de sensores embebidos para determinar la resistividad de la probeta a partir de la determinación de la pendiente (pendiente= ρ/S). La Fig. 5.42 muestra la configuración y disposición de los sensores.



Fig. 5.42. Disposición de los sensores en la probeta

Hay que señalar que con las configuraciones A y C no se han obtenido resultados aceptables. Cuando se calcula en un momento dado la resistividad de la probeta se observa que las pendientes obtenidas con las distintas configuraciones son muy diferentes, Fig. 5.43. Para el sensor A y para el C se obtuvieron valores que difieren mucho de los obtenidos por el método de referencia. Solamente la configuración del sensor B era reproducible. A modo de ejemplo, la resistividad obtenida en la Fig. 5.43 a partir de la pendiente (10.949) era de 2229 Ωcm , que es muy próxima a la determinada con el método directo, 2201 Ωcm , y a la obtenida por el método de cuatro puntas, 2131 Ωcm .

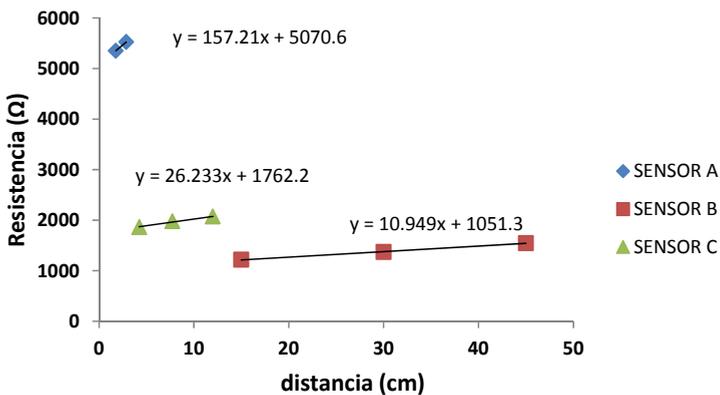


Fig. 5.43. Datos experimentales obtenidos con los sensores embebidos.

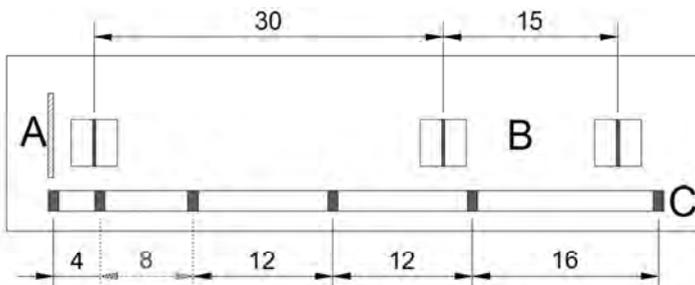


Fig. 5.44. Esquema de la disposición de los sensores

Los deficientes resultados obtenidos con las configuraciones A y C parece estar justificado en que las distancias y la zona donde se está realizando la medida no representativa, es muy pequeña en relación con la probeta. Además, son disposiciones planares (la superficie de los electrodos no queda enfrentada). Hay que tener en cuenta también, que los sensores tipo C se disponen alineados y al tener una superficie considerable se pueden producir distorsiones en las líneas de campo al quedar electrodos en medio de las trayectorias.

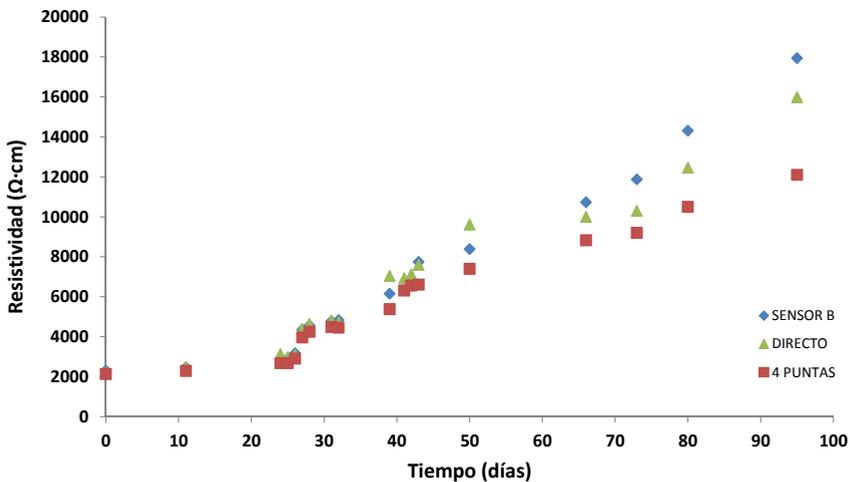


Fig. 5.45. Seguimiento de la resistividad de la probeta con sensores a través del método directo y con los sensores embebidos tipo B (tacos).

La Fig. 5.45 representa el seguimiento que se ha hecho sobre las probetas con los sensores del tipo B, determinando la resistividad a partir de la pendiente (Fig. 5.43), las medidas obtenidas a través del método directo y las realizadas con el método de cuatro puntas. Los resultados muestran que con la configuración de sensores B se obtienen buenos resultados, muy parecidos a los que se obtienen por el método de cuatro puntas y con el método directo hasta que la resistividad de la probeta es muy elevada.

A continuación se exponen los resultados de las medidas realizadas sobre probetas cilíndricas y prismáticas a distancia fija utilizando electrodos de distinto tamaño.



Fig. 5.46. Probeta cilíndrica con las bases para la presa (arriba) y electrodos empleados para realizar las medida (abajo).

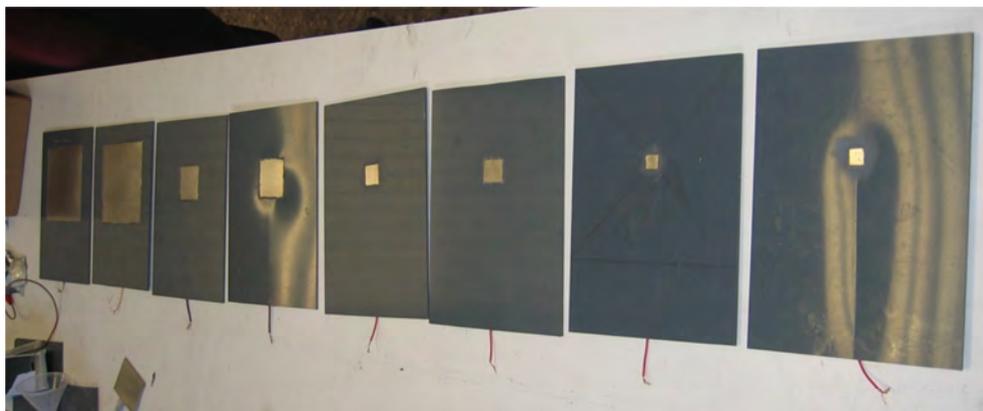


Fig. 5.47. Probeta prismática (arriba) y electrodos empleados para realizar las medida (abajo).

$$R_T = \underbrace{\frac{A \cdot B \cdot \ell}{1 + B \cdot \ell} \cdot \rho}_{m} \cdot \underbrace{\left(\frac{1}{\phi_e} - \frac{1}{\phi_c} \right)}_A + \underbrace{\left(\frac{\ell}{S_c} \right) \cdot \rho + R_I}_n \quad (5.12)$$

Tal y como vimos en el apartado dedicado al estudio en disolución, a partir de la expresión 5.11 es posible calcular la resistencia y por tanto la resistividad de la probeta. La expresión 5.12 es la correspondiente a la probeta cilíndrica.

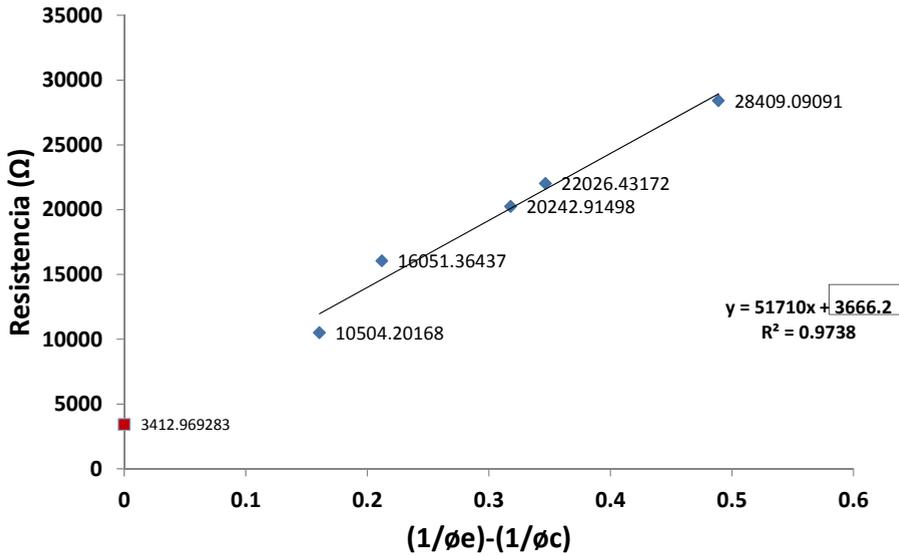


Fig. 5.48. Resistencia frente a $(1/\varnothing_e)-(1/\varnothing_c)$ en probeta cilíndrica de hormigón de $\varnothing 15 \times 30$ cm de altura.

Tabla 5.9. Datos y resultado del ensayo en probeta cilíndrica

\varnothing_e cm	\varnothing_c cm	(μS)	$(1/\varnothing_e)-(1/\varnothing_c)$	Ω
1.8	15	35.2	0.488888889	28 409
2.42	15	45.4	0.346556474	22 026
2.6	15	49.4	0.317948718	20 243
3.59	15	62.3	0.211884865	16 051
4.4	15	95.2	0.160606061	10 504
15	15	293	0	3 413

Como se muestra en la Tabla 5.9 se obtiene una resistencia de 3666 Ω y a través del método directo la resistencia que se obtiene es de 3412 Ω (7 % de desviación respecto al método de referencia).

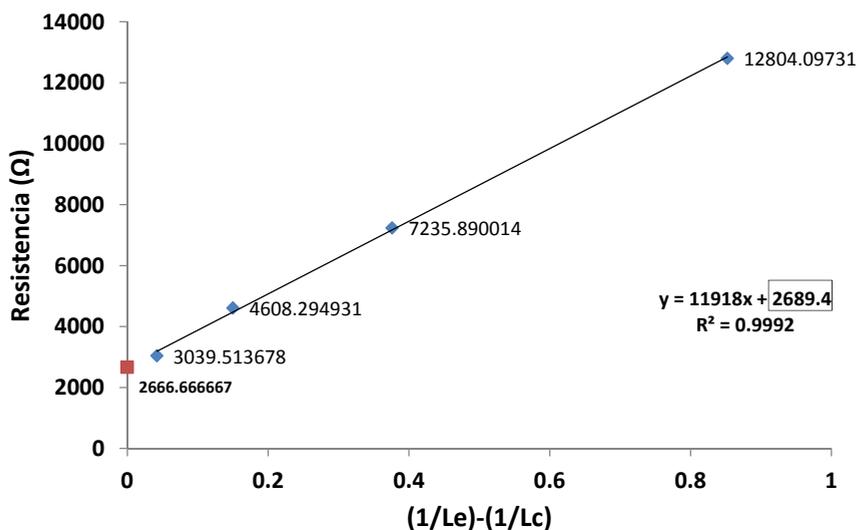


Fig. 5.49. Resistencia frente a $(1/L_e) - (1/L_c)$ en probeta cilíndrica de hormigón de 10x10x10 cm.

Tabla 5.10. Datos y resultado del ensayo en probeta prismática

L_e	L_c	μS	$(1/L_e) - (1/L_c)$	Ω
1.05	10	78.1	0.852	12804
2.1	10	138.2	0.376	7235
4	10	217	0.150	4608
7.04	10	329	0.042	3039
10	10	375	0	2666

Experimentalmente se obtiene una resistencia a través del método planteado de **2689 Ω** y a con el método directo la resistencia que se obtiene es de 2666 Ω (1 % de desviación respecto al método de referencia).

Los resultados muestran la viabilidad la metodología planteada para la determinación de la resistividad en probetas de hormigón, tanto cilíndricas como prismáticas.

La posibilidad de determinar con un nivel de fiabilidad elevado la resistividad en elementos de hormigón utilizando una técnica conductimétrica resulta de gran interés en el ámbito que nos ocupa ya que se puede determinar la resistividad del material sin la necesidad de disponer de electrodos de la misma sección que la pieza. Además, se evalúa la sección transversal del elemento, cosa que no ocurre cuando se utiliza el método de 4 puntas con instrumentación portátil, porque la disposición de los electrodos y la distribución de las líneas de campo hacen que se evalúe fundamentalmente la zona del recubrimiento.

5.4. CONCLUSIONES

En este trabajo se describen dos metodologías para determinar la resistividad eléctrica de los hormigones. Existe una relación cuantificable entre la resistencia eléctrica medida de un material y la resistividad del mismo que no siempre sigue la relación propuesta por Ohm entre la resistencia y la resistividad eléctrica.

1. Cuando se utilizan electrodos de menor sección que la de la pieza, la representación de la variación de la resistencia eléctrica en función de la distancia presenta un tramo curvilíneo inicial que a partir de una distancia característica se vuelve rectilíneo.

2. Con electrodos de menor tamaño que la sección de una pieza, es posible determinar la resistividad del material. A partir de las curvas de resistencia (Ω) frente a distancia (cm), obteniendo la pendiente del tramo rectilíneo, es posible

determinar la resistividad. Se ha comprobado experimentalmente que la pendiente es igual a la ρ (resistividad)/ S_c (sección del conductor).

3. Determinar la resistividad a través de la pendiente permite obtener un valor de la resistividad que no está afectado ni por la resistencia de contacto interfacial ni por la resistencia motivada por la relación entre la sección del conductor y de los electrodos.

4. Los datos experimentales se ajustan de forma satisfactoria a la ecuación empírica propuesta en la que se incluyen diferentes términos:

- la resistencia óhmica del contacto eléctrico.

- la variable asociada a la relación geométrica de superficies.

- la variable que parece estar asociada a los siguientes factores: la facilidad de propagación del campo a través del material, la sección de la pieza estudiada y la superficie de los electrodos utilizados.

5. La ordenada en el origen extrapolada a partir del tramo lineal de la resistencia frente a la distancia se asocia a la suma de dos contribuciones, la de la no linealidad del campo eléctrico aplicado sobre la pieza y la de la resistencia del contacto eléctrico electrodo-la probeta.

6. Existe una resistencia asociada al contacto de las piezas con el electrodo sensor que depende de la superficie y de la distribución granulométrica local.

7. A partir de las ecuaciones empíricas planteadas, es posible determinar la resistividad de una pieza a partir de la utilización de diferentes secciones de electrodos manteniendo la distancia fija entre ellos.

8. Es necesario estudiar cómo puede afectar a las medidas la existencia de armaduras.

**CAPÍTULO 6: EL PCA COMO
HERRAMIENTA PARA EL ESTUDIO DE LA
CORROSIÓN DEL ACERO**

6.1. INTRODUCCIÓN

Para estudiar la corrosión del acero al carbono en medios acuosos se han aplicado técnicas potenciométricas como la determinación del potencial a circuito abierto (E_{corr}), y voltamperométricas: resistencia a la polarización lineal (LPR) y la voltametría cíclica (CV). El estudio se ha realizado en diferentes disoluciones acuosas con valores de pH que oscilan entre 7 y 12 en presencia de diferentes aniones: NaCl, Na₂SO₄, Na₂CO₃, NaNO₂ and NaNO₃.

Los datos obtenidos de la voltametría cíclica se han utilizado para realizar un análisis de componentes principales (PCA). Finalmente se han comparado los valores del potencial de corrosión y las densidades de corrosión obtenidas con técnicas tradicionales con los datos que proporciona el análisis estadístico multivariante del PCA. Los resultados obtenidos demuestran la capacidad de PCA como herramienta complementaria para la evaluación y diagnóstico de los procesos de corrosión.

Las aleaciones y los materiales metálicos se utilizan habitualmente como material de construcción ya sea de forma aislada o formando parte de materiales compuestos como el de hormigón armado.

El mecanismo más importante de deterioro que afecta a la durabilidad de estos elementos es la corrosión. A edades tempranas la capa de óxido superficial de naturaleza electroquímica los protege y es poco probable que los metales se corroan ya que les proporciona estabilidad.

Para mantener el acero en estado pasivo y mejorar su durabilidad es habitual incorporar revestimientos (pinturas o procesados superficiales para depositar electroquímicamente otros metales), sistemas de protección (protección anódica, protección catódica) o utilizar inhibidores.

El diagnóstico de la corrosión ha sido ampliamente estudiado. Los métodos tradicionales utilizados para evaluarla incluyen el control de la pérdida de peso^{1,2}, la detección de las corrientes galvánicas^{3,4} y las medidas electroquímicas^{5,6,7}.

Dentro de los métodos electroquímicos, los más habituales son:

- la medida de los potenciales de corrosión E_{corr} que sirven para clasificar el riesgo de corrosión.
- la resistencia a la polarización lineal y la espectroscopía de impedancia electroquímica, EIS, que permiten determinar la velocidad de corrosión y cuantificar el proceso.^{2,8}
- y la voltametría cíclica que se utiliza para estudiar la cinética del proceso (potenciales de ruptura, de nucleación de picaduras...).

En este trabajo se han utilizado métodos electroquímicos hidrodinámicos que simulan los procesos que se llevan a cabo en elementos sumergidos donde existe circulación de agua y estáticos, para simular procesos donde no hay ningún

¹ Tan, Y.J.; Fwu, Y.; Bhardwaj, K.; Bailey, S.; Gubner, R. Review of critical issues in CO₂ corrosion testing and monitoring techniques. *Corrosion Science*, Volume 10, 2010, Page 155.

² Andrade, C.; Alonso, C. Corrosion rate monitoring in the laboratory and on-site. *Construction and Building Materials*, Volume 10, 1996, Pages 315-328.

³ Andrade, C.; Garcés, P.; Martínez, I. Galvanic currents and corrosion rates of reinforcements measured in cells simulating different pitting areas caused by chloride attack in sodium hydroxide. *Corrosion Science*. Volume 50, 2008, Pages 2959-2964.

⁴ Nasser, A.; Clément, A.; Laurens, S.; Castel, A. Influence of steel-concrete interface condition on galvanic corrosion currents in carbonated concrete. *Corrosion Science*. Volume 52, 2010, Pages 2878-2890.

⁵ Collazo, A.; Nóvoa, X.R.; Pérez, C. Corrosion behavior of cermet coatings in artificial seawater. *Electrochimica Acta*, Volume 44, 1999, Pages 4289-4296.

⁶ Elsener, B. Corrosion rate of steel in concrete - Measurements beyond the Tafel Law. *Corrosion Science*, Volume 47, 2005, Pages 3019-3033.

⁷ Chang, Z.T.; Cherry, B.; Marosszeki, M. Polarisation behaviour of steel bar samples in concrete in seawater. Part 1: Experimental measurement of polarisation curves of steel in concrete. *Corrosion Science*, Volume 50, 2008, Pages 357-364.

⁸ ASTM G61-86. Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron-, Nickel-, or Cobalt-Based Alloys. 2009.

movimiento de las aguas circundantes en el entorno de los elementos metálicos sumergidos.

Entre los metales y sus aleaciones, el material más comúnmente utilizado es el acero, por esta razón, se ha estudiado la corrosión del acero y la cinética del proceso en diferentes disoluciones: neutras (NO_3^-), de carácter inhibitorio (NO_2^-)⁹ y agresivas (Cl^- y SO_4^{-2}).¹⁰



Fig. 6.1. Celda electroquímica. Configuración a 3 electrodos (WE-RE-CE).

Mientras que en física, química e incluso en las ciencias sociales se han utilizado ampliamente las técnicas de análisis multivariante^{11,12}, en el campo de la

⁹ Al-Dulaijan, S.U.; Maslehuddin; M.; Shameem, M.; Ibrahim, M.; Al-Mehthel, M. Corrosion protection provided by chemical inhibitors to damaged FBEC bars. *Construction and Building Materials*. 29, 2012, 487-495.

¹⁰ Meira, G.R.; Padaratz, I.J.; Alonso, C.; Andrade, C. Effect of distance from sea on chloride aggressiveness in concrete structures in Brazilian coastal site. *Materiales de Construcción*, Volume 53, 2003, Pages 179-188.

¹¹ Mardia, K.; Kent, J. Bibby. *Multivariate Analysis*, Academic Press, London, 1989.

¹² Pomerantsev, A. L.; Rodionova, O.Y. Chemometric view on comprehensive chemometrics. *Chemometrics Intell. Lab. Syst.* Volume 103, 2010, Pages 19-24.

corrosión su uso no es extenso y sólo unos pocos ejemplos pueden encontrarse en la literatura. El PCA se ha utilizado para estudiar los factores que provocan la corrosión de aluminio-bronce en materiales y equipos industriales¹³, para clasificar los productos de corrosión según el ambiente de exposición¹⁴ o para determinar la existencia de daños en puentes a partir del análisis de imágenes.¹⁵ Algunos autores han descrito la posible aplicación de estas técnicas a estudios de corrosión¹⁶, y se ha utilizado la técnica para evaluar la efectividad de inhibidores de la corrosión aplicados a diferentes tipos de acero¹⁷. Recientemente, el PCA se ha aplicado al análisis de los procesos de daños o corrosión de armaduras en estructuras de hormigón utilizando técnicas de emisión acústica.^{18,19,20}

El algoritmo PCA es una sencilla herramienta para la reducción de la dimensión de un sistema. En la práctica se utiliza como un método para el procesamiento y clasificación de datos. La forma más común de presentar los resultados es a través de una representación bidimensional de un conjunto de medidas para que

¹³ Hajeer, M. Estimating corrosion: a statistical approach. *Mater. Des.* 24, 2003, Pages 509-518.

¹⁴ Polikreti, K.; Argyropoulos, V.; Charalambous, D.; Vossou, A.; Perdikatsis, V.; Apostolaki, C. Tracing correlations of corrosion products and microclimate data on outdoor bronze monuments by Principal Component Analysis. *Corrosion Science*. Volume 51, 2009, Pages 2416-2422.

¹⁵ Abdel-Qader, I.; Pashaie-Rad, S.; Abudayyeh, O.; Yehia, S. PCA-Based algorithm for unsupervised bridge crack detection. *Advances in Engineering Software*, Volume 37, 2006, Pages 771-778.

¹⁶ Luciano, G.; Traverso, P.; Letardi, P. Applications of chemometric tools in corrosion studies. *Corrosion Science*. Volume 52, 2010, Pages 2750-2757.

¹⁷ Queiroz Baddini, A.L.; Pressentin Cardoso, S.; Hollauer, E.; da Cunha Ponciano Gomes, J.A. Statistical analysis of a corrosion inhibitor family on three steel surfaces (duplex, super-13 and carbon) in hydrochloric acid solutions. *Electrochimica Acta*, Volume 53, 2007, Pages 434-446.

¹⁸ Calabrese, L.; Campanella, G.; Proverbio, E. Noise removal by cluster analysis after long time AE corrosion monitoring of steel reinforcement in concrete. *Construction and Building Materials*. Volume 34, 2012, Pages 362-371.

¹⁹ Lu, Y.; Li, J.; Ye, L.; Wang, D. Guided waves for damage detection in rebar-reinforced concrete beams. *Construction and Building Materials*. Volume 47, 2013, Pages 370-378.

²⁰ Calabrese, L.; Campanella, G.; Proverbio, E. Identification of corrosion mechanisms by univariate and multivariate statistical analysis during long term acoustic emission monitoring on a pre-stressed concrete beam. *Corrosion Science*, Volume 73, 2013, Pages 161-171.

aquellas que tienen rasgos comunes lleguen a formar grupos (también llamados *clusters*) que permitan clasificar el conjunto de muestras. El algoritmo PCA es la técnica más utilizada en Quimiometría para reconocimiento de no paramétrico patrones y para clasificaciones no supervisadas^{21,22}. La finalidad del PCA^{15,16} es reducir el conjunto de datos para reducir las dimensiones del sistema a dos o tres dimensiones también denominadas componentes principales.

El objetivo del trabajo es estudiar el comportamiento electroquímico de acero al carbono utilizado comúnmente en construcción en disoluciones con nitritos, cloruros, sulfatos, carbonatos y nitratos con diferentes valores de pH. Posteriormente, se ha realizado un PCA para determinar si el método permite identificar los agentes implicados en el proceso de corrosión.

6.2. EXPERIMENTAL

6.2.1. Preparación de muestras.

Los estudios se llevaron a cabo utilizando cinco sales inorgánicas que pueden estar presentes en aguas subterráneas, es decir, NaCl, Na₂SO₄, Na₂CO₃, NaNO₂, NaNO₃. Todas estas muestras fueron preparadas a una concentración de 0.1 M en agua destilada. Cada disolución se preparó a cuatro valores de pH diferentes: 7, 9, 11 y 12. Aunque el rango de pH habitual en las aguas subterráneas va de 7 a 9, la gama estudiada se ha extendido hasta pH 12 para beneficiar la estabilidad de los óxidos de origen electroquímico que se forman sobre la superficie del acero y ver

²¹ Jackson, J. E. A User's Guide to Principal Components, Wiley, New York, 1991.

²² Martens, H.; Naes, T. Multivariate calibration, Wiley, London, 1989.

el comportamiento en ese rango. Todas las sales utilizadas eran de grado analítico y fueron suministrados por Sigma-Aldrich.

Para ajustar los valores de las soluciones de pH se utilizó NaOH y HNO₃, cada disolución se ajustaba y se guardaba en recipiente hermético para que no se carbonatase la disolución. El pH se comprobó antes de realizar cada ensayo. Estos aniones y estos valores de pH se seleccionaron porque podrían intervenir en los procesos naturales electroquímicos en la interfase agua-acero.



Fig. 6.2. Recipientes para preparar las disoluciones.



Fig. 6.3. Balanza de precisión (izquierda) y pH-metro (derecha).

6.2.2. Preparación de los electrodos.

Para realizar los ensayos correspondientes se fabricaron electrodos de acero. Los electrodos se unen a un terminal o casquillo de conexión que permite la unión roscada al electrodo de trabajo(WE) rotatorio (RDE) fabricado por Metrohm Autolab B.V para poder conectarse al electrodo de disco rotatorio en los ensayos hidrodinámicos. Las dimensiones del casquillo eran 20 mm de largo, 8 mm de diámetro exterior y 3 mm de diámetro interno. La Fig. 6.4 muestra el esquema del electrodo de trabajo.

Para la fabricación de los electrodos se utilizó una barra de acero S355 J2 (UNE EN 10027-1-2006) de 45 mm de largo y 8 mm de diámetro. El diámetro original de las barras de acero se modificó a partir de un mecanizado con un torno (Ver Fig. 6.4-izquierda). Las dimensiones de los electrodos finales fueron 0,47 cm de diámetro y 0.166 cm² (superficie).



Fig. 6.4. Mecanizado del electrodo (izquierda) y casquillo de conexión (derecha).

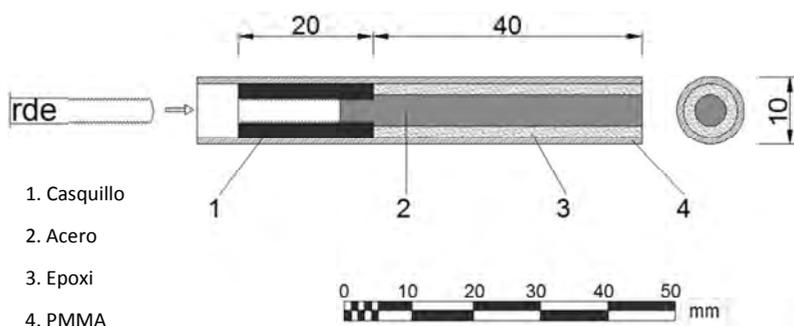


Fig. 6.5. Detalle y dimensiones de los electrodos de acero.

Tal y como se había indicado anteriormente, para conectar los electrodos con el eje de rotación del electrodo de trabajo era necesario unir el electrodo con un casquillo de acero compatible con el eje rotor de Autolab (Ver Fig. 6.4-derecha). Finalmente, después de colocar y conectar el casquillo con el electrodo de acero, y tras un decapado químico del acero previo con H_3PO_4 , se introdujo en el cilindro Polimetacrilato de Metilo (PMMA). El espacio interior entre el electrodo y el PMMA se rellenó con la resina epoxi inerte de dos componentes, referencia RS 199-1468 para aislar esa superficie y que no se viera afectada durante los ensayos. La resina fue curada durante 2 días a 40 ° C. (Ver Fig. 6.7).



Fig. 6.6. Casquillo de conexión y resina epoxi bicomponente.



Fig. 6.7. Relleno interior con resina y curado en horno.

Antes de realizar los ensayos, la superficie del electrodo se preparó para obtener una superficie uniforme y obtener la máxima reproducibilidad en los resultados. La preparación de la superficie del electrodo consistió en pulir mecánicamente con un papel de lija y lavar con agua destilada. En una segunda fase se pulió en una superficie de fieltro con alúmina de BAS 0.05 μm y tras un lavado con agua destilada se pulió otra vez sobre una almohadilla de nylon con pulimento de diamante de 1, 3 y 15 μm . Con esta secuencia de pulido se obtuvo una superficie lisa y brillante del electrodo.



Fig. 6.1. Pulido del electrodo (izquierda) y superficies de un electrodo pulido y sin pulir.

6.2.3. Técnicas electroquímicas



Fig. 6.2. Potenciostato-Galvanostato Autolab PGSTAT100.

Los experimentos electroquímicos se realizaron utilizando un equipo Autolab PGSTAT100. Las disoluciones acuosas 0.1 M de NaCl, Na₂SO₄, NaNO₃, Na₂CO₃, NaNO₂ se prepararon a cuatro valores de pH: 7, 9, 11 y 12.

Tabla 6.1. Diseño experimental con electrodo estático

NaCl												12
pH 7			pH 9			pH 11			pH 12			
E1	E2	E3	E1	E2	E3	E1	E2	E3	E1	E2	E3	
Na₂CO₃												12
pH 7			pH 9			pH 11			pH 12			
E1	E2	E3	E1	E2	E3	E1	E2	E3	E1	E2	E3	
Na₂SO₃												12
pH 7			pH 9			pH 11			pH 12			
E1	E2	E3	E1	E2	E3	E1	E2	E3	E1	E2	E3	
NaNO₃												12
pH 7			pH 9			pH 11			pH 12			
E1	E2	E3	E1	E2	E3	E1	E2	E3	E1	E2	E3	
NaNO₂												12
pH 7			pH 9			pH 11			pH 12			
E1	E2	E3	E1	E2	E3	E1	E2	E3	E1	E2	E3	
Total											60	

La Tabla 6.1 corresponde al diseño experimental de la fase realizada con electrodo estático donde se realizaron un total de 60 ensayos (5 aniones x 4 valores de pH x 3 repeticiones). Con electrodo rotatorio se realizaron un total de 84 ensayos (5 aniones x 4 valores de pH x 4 repeticiones + 4 repeticiones de una disolución mixta a pH7).

Al realizarse los ensayos con electrodo estático y con electrodo giratorio (RDE), y dado el carácter destructivo de la Voltametría Cíclica, se realizó el diseño de experimental dos veces, resultando un total de 144 ensayos.

Todas las mediciones se realizaron bajo aire sintético, a una temperatura de 25.0 ± 0.1 °C usando un baño de circulación (PolyScience 9106). Los experimentos electroquímicos se llevaron a cabo en una celda de tres electrodos convencional. Los tres electrodos fabricados de acero fueron utilizados como electrodos de trabajo para cada repetición. Un electrodo de alambre de platino y un electrodo de calomelanos saturado con KCl (SCE, +242 mV vs NHE) fueron utilizados como contraelectrodo y electrodo de referencia respectivamente.

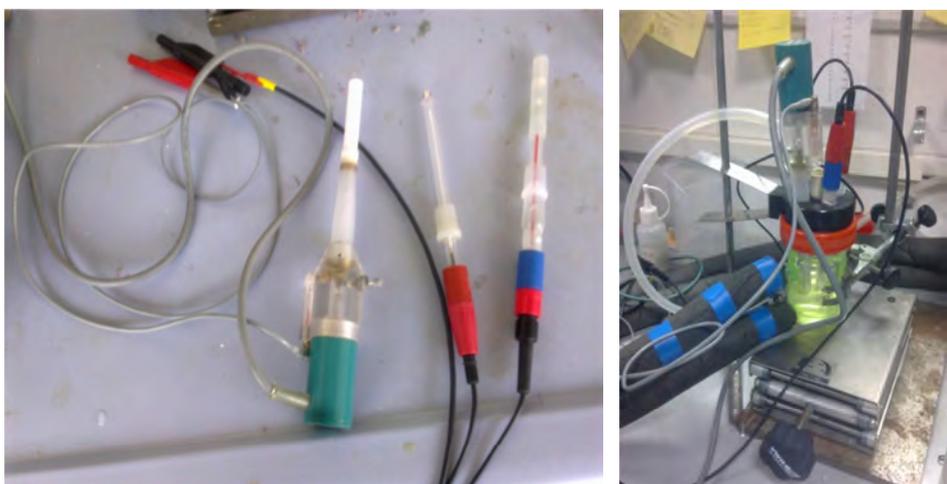


Fig. 6.3. Electrodo de trabajo (WE), contraelectrodo (CE) y Electrodo de Referencia (RE).

6.2.4. Potencial de Corrosión y Resistencia de polarización lineal

Para evaluar la corrosión de los electrodos de acero mediante medidas electroquímicas de carácter no destructivo (potencial de corrosión y resistencia a la polarización lineal) se utilizaron dos equipos diferentes. Para el seguimiento del E_{corr} se utilizó un equipo de potenciometría realizado en el IDM de 16 canales, para las medidas de R_p y voltametría cíclica se utilizó un potenciostato PGSTAT100 con el módulo FRA2. El potencial de corrosión (E_{corr}) del electrodo de cada muestra fue obtenido después de un tiempo de estabilización (la estabilidad se alcanzaba cuando la deriva del potencial respecto del tiempo era menor de $0.1 \mu\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$).

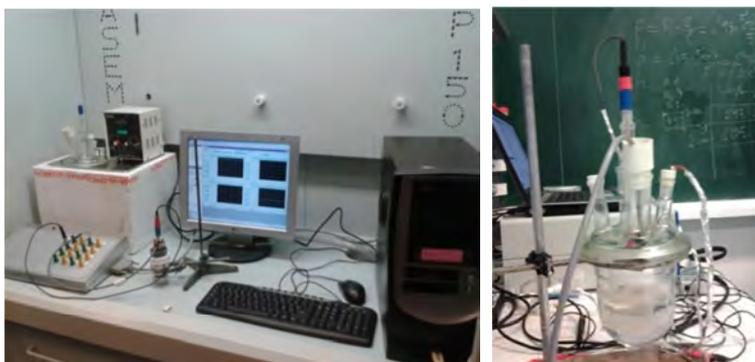


Fig. 6.4. Control de los tiempos de estabilización con el equipo de potenciometría (izquierda) y celda electroquímica (derecha).

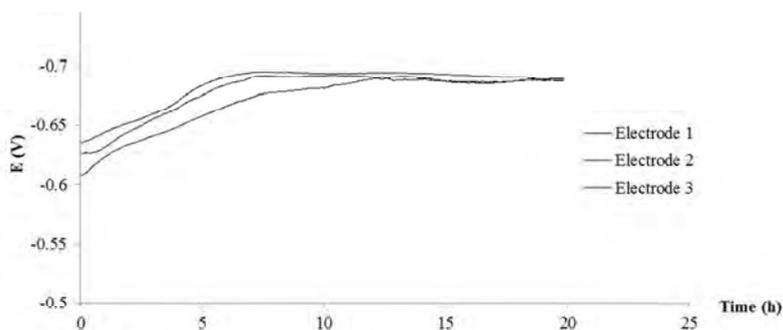


Fig. 6.5. Tiempo de estabilización de los 3 electrodos. Na_2SO_4 , 0.1M a pH 7.

En algunos casos, el tiempo de estabilización fue alcanzado después de muchas horas tal y como se muestra en la Fig. 6.5. Era necesario asegurar la estabilización de cada uno de los electrodos para obtener reproducibilidad en los resultados. La celda fue termostatada y el trabajo se realizó bajo aire sintético para evitar que la disolución se carbonatase.

Después de alcanzar el equilibrio se aplicaba al electrodo de trabajo una pequeña polarización que se definía con respecto al potencial de corrosión ($E_{corr} \pm 10\text{mV}$, a una velocidad de barrido de $0.05\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$) y se registraba la variación de corriente para los diferentes valores de potencial (la cual, en el rango de $\pm 10\text{mV}$, varía con una tendencia lineal respecto al E_{corr}).

La densidad de corriente de corrosión (i_{corr} , $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) está relacionada con la Resistencia a la Polarización Lineal, LPR, por la ecuación de Stern – Geary:

$$i_{corr} = \frac{\beta_{ox,M} \cdot \beta_{red,X}}{2.3 \cdot R_p \cdot (\beta_{ox,M} + \beta_{red,X})} = \frac{B}{R_p} \quad (6.1)$$

B es el coeficiente de Stern – Geary (que depende de las pendientes de Tafel anódica y catódica) que asume un valor de aproximadamente de 13 mV para el acero en estado activo y de 52 mV si está pasivo, respectivamente. Si se utiliza $B=26\text{mV}$, el factor de error debería ser menor de 2 por lo que esta simplificación proporciona una buena estimación del i_{corr} a partir de las medidas de R_p .

Las mediciones se realizaron polarizando 10 mV anódica y catódicamente en el entorno del E_{corr} . Se aplicó una velocidad de barrido de $0.05\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. La caída óhmica era pequeña al estar realizados los ensayos en disolución, pese a ello se ha

tenido en cuenta en los cálculos. Se ha asumido $B=26$ mV para el cálculo de las densidades de corrosión en todos los casos estudiados.²³

El valor de la resistencia de la disolución que produce la caída óhmica para las diferentes disoluciones ha sido determinado a partir de la medida del valor de la conductividad entre un electrodo de platino y un electrodo de grafito con la misma superficie que los electrodos de aceros empleados en el estudio. La determinación conductimétrica ha sido realizada en la misma celda electroquímica a 25°C. La medida se ha realizado con un conductímetro Crison GLP32.

6.2.5. Voltametría Cíclica

Tras evaluar la LPR se realizaron las pruebas de voltametría cíclica. Previamente se controló de nuevo el período de estabilización de acero en la celda termostataada a 25°C bajo aire sintético. Se realizaron experimentos con electrodos estáticos y con configuraciones de electrodos (RDE) disco giratorio.

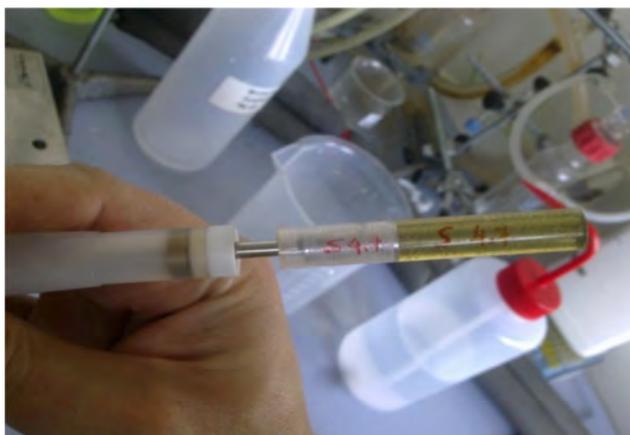


Fig. 6.6. Electrodo de trabajo (WE) conectado al sistema RDE.

²³ M. Stern and A. L. Geary, Electrochemical Polarization: I. A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves, *J. of the Electrochemical Society*, 1957, Volume 104, Page 56.

Como se mencionó anteriormente, los electrodos de acero fabricados fueron utilizados como electrodos de trabajo. Una frecuencia de barrido de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ se aplicó en todos los ensayos y una velocidad de rotación de 1.500 rpm para los ensayos hidrodinámicos.

Para estos estudios voltamperométricos se hicieron dos barridos consecutivos comenzando el barrido en el E_{corr} . En el análisis estadístico, sólo los datos correspondientes a la segunda exploración fueron utilizados por su mayor reproducibilidad.



Fig. 6.7. Aspecto de los electrodos WE tras realizar una Voltametría cíclica.

6.2.6. Análisis multivariante

Para el tratamiento de los datos obtenidos de los ensayos de Voltametría Cíclica se utilizaron técnicas de análisis multivariante de datos (MVDA). El PCA es un ejemplo de MVDA que explica la variación en los datos experimentales²⁴. El PCA proporciona una gráfica de donde se puede visualizar las diferencias entre los experimentos realizados. Esta herramienta puede ser usada para la clasificación no supervisada de datos experimentales. La primera componente principal (PC1)

²⁴ Chatfield, C.; Collins, A.J. Introduction to Multivariate Analysis, Chapman & Hall, London, 1980.

es la dimensión donde se obtiene la mayor varianza de las observaciones, la segunda componente principal (PC2) es la combinación lineal de la anterior con la máxima varianza de datos en una dirección ortogonal a la primera componente principal y así sucesivamente²⁵.

Para analizar los datos obtenidos experimentalmente se creó una matriz de datos $A \times B$. La matriz se establece por el número de experimentos (A) y las variables medidas, en nuestro caso se utilizaron los valores de intensidad registrados en función del potencial aplicado (B).²⁶

La aplicación Solo fue utilizada como software para realizar los análisis estadísticos (versión 6.5, Eigenvector Research, Inc.). Antes de hacer el análisis se hizo un preprocesado de datos para utilizar un rango común de variables y así asegurar que cada variable tiene la misma influencia en la estimación de las componentes.

6.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.3.1. Análisis LPR y Ecorr.

El método LPR permite analizar la variación de la corriente frente a las variaciones de potencial. Este análisis proporciona información sobre las características del sistema por medio de dos datos básicos; el valor del potencial del equilibrio y el valor actual de la corrosión electroquímica. Las Fig. 6.8 y Fig. 6.9 muestran la evolución de la corriente durante la aplicación del potencial en presencia de cloruros, sulfatos, nitratos y carbonato de sodio a una concentración de 0.1M y

²⁵ Hardle, W.; Simar, L. Applied Multivariate Statistical Analysis, Springer, Berlin, 2007.

²⁶ Ivarsson, P.; Holmin, S.; Hojer, N.E.; Krantz-Rulcker, C.; Winquist, F. Discrimination of tea by means of a voltammetric electronic tongue and different applied waveforms. Sensors and Actuators B: Chem. Volume 76, 2000, Pages 449–454.

valores de pH de 7 y 9. Hay un pequeño ciclo de histéresis producido por los procesos de carga y descarga de la doble capa eléctrica durante el escaneo.²⁷

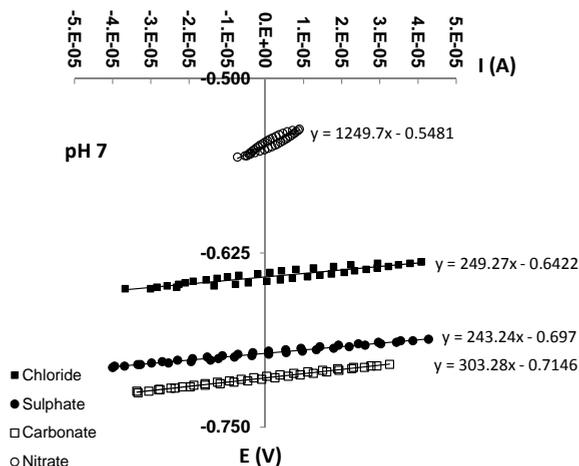


Fig. 6.8. Voltagramas de pequeña amplitud. I vs E para diferentes aniones a pH 7.

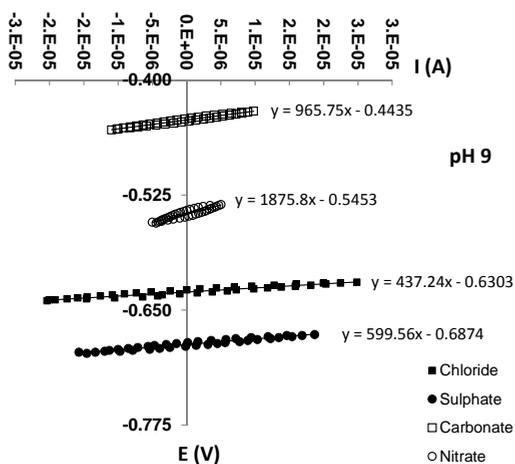


Fig. 6.9. Voltagramas de pequeña amplitud. I vs E para diferentes aniones a pH 9.

²⁷ D.D. Macdonald: 'An Impedance Interpretation of Small Amplitude Cyclic Voltammetry. I. Theoretical Analysis for a Resistive-Capacitive System', Journal Electrochemical. Soc. 1978, Volume 125, Page 1443.

La Tabla 6.2 proporciona los valores de R_{Ω} normalizados para 1 cm^2 de superficie de las diferentes disoluciones estudiadas. Como se puede observar, el rango de valores está entre 9 y $20 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$. Aunque los valores obtenidos son pequeños han sido considerados en los cálculos de R_p .

Tabla 6.2. Valores de caída Ohmica (R_{Ω}) de las disoluciones en presencia de los distintos aniones (0.1 M) a los cuatro valores de pH.

pH	$R_{\Omega} (\Omega \cdot \text{cm}^2)$			
	7	9	11	12
Cl^-	10.2	13.7	13.8	13.9
SO_4^{-2}	9.1	9.1	9.3	9.4
CO_3^{-2}	14.5	13.2	12.8	10.7
NO_3^-	12.6	12.7	12.7	14.2
NO_2^-	18.8	19.2	19.6	12.6

La Tabla 6.3 contiene los promedios normalizados de R_p para una superficie de 1 cm^2 . Los valores obtenidos para los diferentes sistemas estudiados están entre $0.244 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ y $221 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$

Tabla 6.3. Valores de $R_p (\Omega \cdot \text{cm}^2)$ de las disoluciones en presencia de los distintos aniones (0.1 M) a los cuatro valores de pH.

pH	$R_p (\Omega \cdot \text{cm}^2)$			
	7	9	11	12
Cl^-	351	502	697	18417
SO_4^{-2}	244	686	2085	15786
CO_3^{-2}	302	1063	19217	18417
NO_3^-	1619	1826	2177	8840
NO_2^-	88400	49111	88403	221000

La Tabla 6.4 y la Tabla 6.5 muestran los valores medios de los potenciales de corrosión, E_{corr} (mV) y las densidades de corrosión, i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$), respectivamente.

Tabla 6.4. Valores de E_{corr} (mV) promedio de los electrodos de acero en presencia de diferentes aniones (0.1 M) a los cuatro valores de pH estudiados.

pH	E_{corr} (mV/SCE)			
	7	9	11	12
Cl^-	-645	-637	-628	-294
SO_4^{-2}	-699	-680	-560	-500
CO_3^{-2}	-712	-434	-250	-183
NO_3^-	-550	-530	-549	-285
NO_2^-	-111	-166	-273	-233

Tabla 6.5. Densidades de corrosión ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) en presencia de diferentes aniones (0.1M) a los 4 valores de pH.

pH	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)			
	7	9	11	12
Cl^-	74.1	51.8	37.3	1.4
SO_4^{-2}	106.6	37.9	12.5	1.6
CO_3^{-2}	86.2	24.5	1.4	1.4
NO_3^-	16.1	14.2	11.9	2.9
NO_2^-	0.29	0.53	0.29	0.12

La Fig. 6.10 muestra la variación en el promedio de potenciales de corrosión (E_{corr}) de los electrodos de acero contra el pH para los aniones estudiados en una concentración de 0.1 M.

Los valores obtenidos nos permiten proponer que hay tres distintos comportamientos en los electrodos de acero cuando los aniones estudiados están presentes:

1. el primer tipo de comportamiento se corresponde con los aniones que muestran una curva convexa al representar potencial vs pH (NO_3^- , Cl^- y SO_4^{2-}).
2. el segundo tipo está formado por CO_3^{2-} , que muestran una curva cóncava.
3. el tercer comportamiento aparece con los NO_2^- . Este ion muestra una variación del potencial eléctrico vs pH casi lineal.

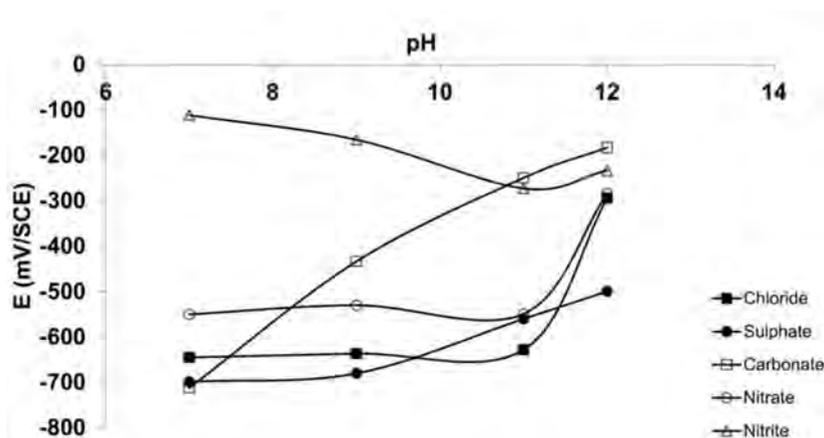


Fig. 6.10. Potencial de corrosión (mV/SCE) frente a pH para los diferentes aniones estudiados.

Teniendo en cuenta que el ion nitrato generalmente tiene una pobre reactividad química (por ejemplo no se considera como un ion precipitante o coordinación) se puede considerar que la curva de potencial vs pH de este ion puede servir como modelo para el estudio de la corrosión del acero en presencia de otros iones.

Los iones cloruro y sulfato, que están incluidos en el primer grupo, conducen el potencial de corrosión de los electrodos de acero para convertirse en más catódico a pH 7 (-645 mV y -699 mV respectivamente) con un incremento de -95 mV y -149 mV respectivamente en comparación con el potencial de corrosión de los aniones nitrato.

El valor potencial de corrosión permanece prácticamente constante en el rango de pH entre 7 y 9, pero aumenta significativamente al llegar a pH 12, en esta situación la tasa de corrosión se puede considerar despreciable.

La presencia de los aniones cloruro y sulfato provocan la corrosión del acero que es confirmado por las densidades de corrosión obtenidas²⁸.

La disminución en el potencial de corrosión en el caso de los cloruros puede interpretarse como una reducción de la actividad interfacial de Fe^{+2} debido a la formación de hierro-clorocomplejos. La disminución significativa del potencial de corrosión en el sistema de acero-sulfatos cuando se compara con el sistema acero-nitrato puede deberse a la formación de la especie compleja FeSO_4 , o la posible formación de pares iónicos^{29,30} como $\text{Fe}^{+2}\text{-SO}_4^{-2}$.

Cualquiera de estos procesos reduce la actividad química del hierro. Además, la Tabla 6.5 muestra que la densidad de corriente de la corrosión en presencia de aniones cloruro y sulfato es mucho mayor que en presencia de las otras especies como el carbonato (que se discutirá más adelante).

En el rango de pH entre 7 y 11; en pH 12.5 la diferencia de tasas de corrosión es insignificante^{31,32}.

El segundo grupo corresponde al de los aniones carbonato. Son capaces de formar compuestos insolubles con los iones ferrosos, Fe^{+2} , o férricos, Fe^{+3} , que parece ser

²⁸ Marchand, J.; Samson, E.; Maltais, Y.; Beaudoin, J.J. (2002) Theoretical analysis of the effect of weak sodium sulfate solutions on the durability of concrete. *Cement and Concrete Composites*, Volume 24, Pages 317-329.

²⁹ Martell, A.E.; Smith, R.M. (1977) *Critical Stability Constants*, Plenum Press, New York, 1977.

³⁰ Ciavatta, L.; De Tommaso, G.; Iuliano, M. (2002) Stability constants of iron (II) sulfate complexes. *Ann. Chim. Volume 95*, Pages 513-520.

³¹ Martell A.E, Smiyh R.M. *Critical Stability Constants*, Plenum Press, New York, 1977.

³² Ciavatta L, De Tommaso G, Iuliano M. Stability constants of iron(II) sulfate complexes. *Ann. Chim.* 2002, Volume 95, Pages 513-520.

el factor determinante para abordar el comportamiento electroquímico de estos sistemas frente a pH.

Sin embargo, a pH 7 la formación de precipitados FeCO_3 no es favorable, lo que parece justificar una corrosión similar a la de los aniones del primer grupo.

Cuando los aniones carbonato están en un pH claramente básico, forman compuestos insolubles o escasamente solubles como el carbonato de hierro. Estos productos quedan adheridos a la superficie del acero y producen un cambio drástico en el potencial de corrosión en comparación con los aniones del primer grupo. De hecho, alrededor de pH 9, el carbonato muestra una variación significativa en el E_{corr} (cerca de 250 mV con respecto al valor medido a pH 7) y de este valor, hay un progresivo aumento al aumentar el pH hasta llegar a un valor final de -200 mV contra SCE a pH 12.

El tercer comportamiento es exhibido por el anión nitrito. Este ion muestra una variación potencial eléctrica casi lineal, 30 mV por unidad de pH, para todo el rango de pH. Este comportamiento se puede atribuir a la polarización del electrodo acero, causado por el ion nitrito provocando la reducción electroquímica.

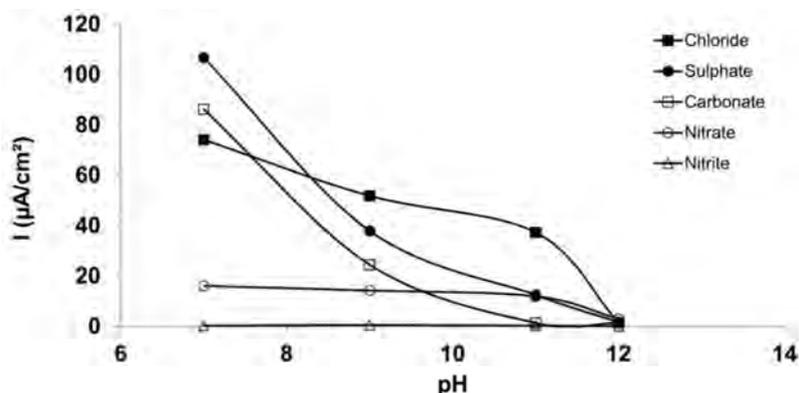


Fig. 6.11. Densidades de corrosión de los electrodos de acero en $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ en diferentes pH.

La Fig. 6.11 muestra la variación media del valor I_{corr} para los electrodos de acero estudio en $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ contra el pH para cada uno de los aniones estudiados en una concentración de 0,1 M y 25 ° C.

Los aniones sulfato, cloruro y carbonato exhiben una tasa apreciable de corrosión dentro del rango de pH 7 y 11. El anión nitrato muestra un comportamiento similar pero su velocidad de corrosión es menor y menos dependiente al pH.

Finalmente, ninguno de estos cuatro aniones presenta corrosión significativa a pH 12. Finalmente, el acero en presencia del anión nitrito muestra pequeñas densidades de corriente por lo que se pueden considerar pasivos para los rangos de pH estudiados.

6.3.2. Datos Voltamétricos

El segundo objetivo de este trabajo es estudiar la influencia del pH en la estabilidad de estos sistemas de iones-metal y tratar de utilizar esta información para determinar si una especie química en particular puede producir un proceso de corrosión bajo ciertas condiciones. Para lograr esto, se ha estudiado el comportamiento de los sensores electroquímicos a diferentes valores de pH en presencia de los diferentes aniones seleccionados mediante el uso de la Voltametría Cíclica como herramienta de electroquímica.

Con el fin de evaluar la velocidad de corrosión y el efecto que tiene sobre este parámetro el movimiento de las aguas que rodean el acero, se realizaron dos estudios paralelos de voltametría cíclica:

- en el primero la disolución se mantuvo inmóvil.

- en el segundo estudio, la disolución fue forzada a fluir uniformemente hacia la superficie del electrodo, la intención de emular a una situación donde el agua fluye en contacto con el acero. Para este segundo estudio se ha utilizado un RDE, porque permite el control preciso de la velocidad del fluido simplemente modificando la velocidad de rotación del dispositivo. En este caso la velocidad rotacional de trabajo ha sido 1500 rpm.

Estos dos escenarios de trabajo (con líquido estático y dinámico) permiten mostrar el efecto de las variaciones de pH local o la importancia en la variación de velocidad de transporte de materia como consecuencia de la disminución de la capa de difusión causada por la rotación del electrodo.

A continuación, en las Fig. 6.12, Fig. 6.13, Fig. 6.14, Fig. 6.15 y Fig. 6.16 se representan los voltagramas cíclicos RDE de los cuatro electrodos de acero a diferentes valores de pH (7, 9, 11 y 12), en presencia de los aniones estudiados (NaCl , NaHCO_3 , Na_2SO_4 , NaNO_3 y NaNO_2) a concentración 0,1M. Los ensayos voltamperométricos hidrodinámicos fueron realizadas con electrodo giratorio a 1500 rpm y a una velocidad de barrido de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

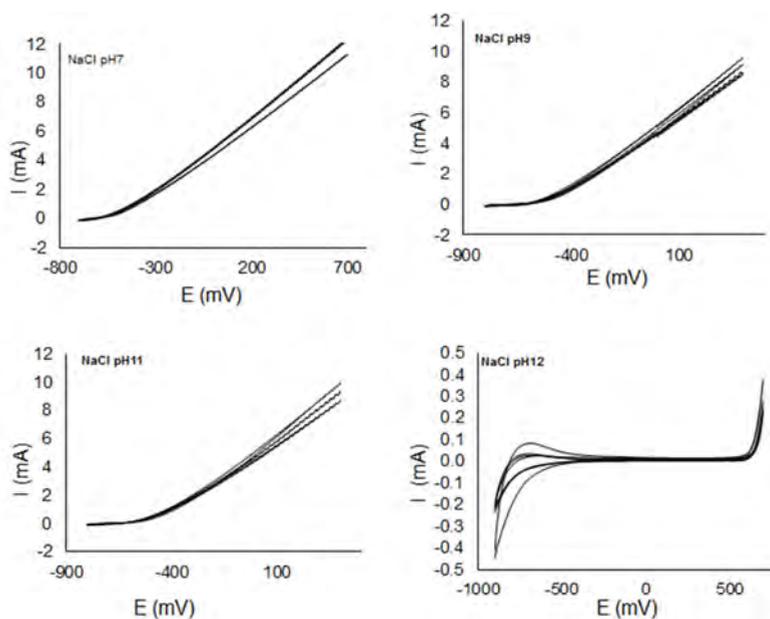


Fig. 6.12. Voltametrías Cíclicas con RDE a 1500 rpm a pH 7, 9, 11 y 12 en presencia de NaCl 0.1M. T=25 °C.

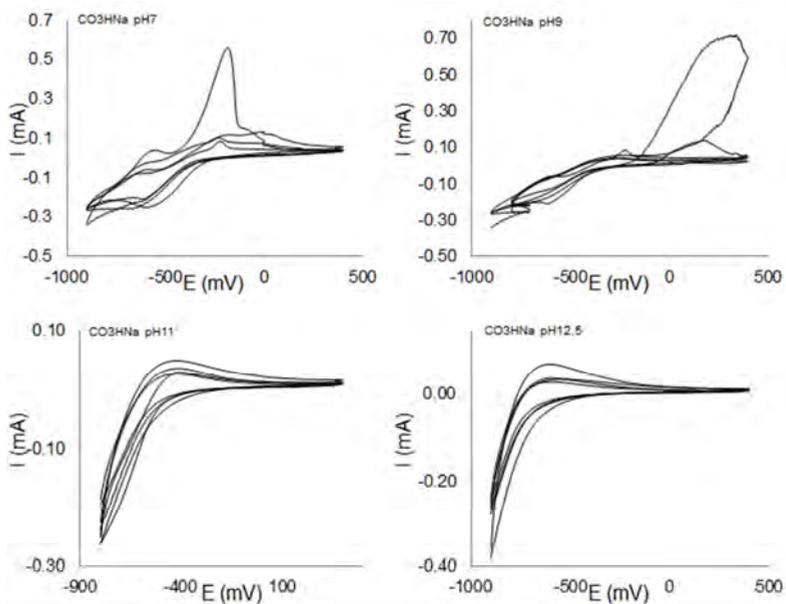


Fig. 6.13. Voltametrías cíclicas con RDE a 1500 rpm a pH 7, 9, 11 y 12 en presencia de NaHCO₃ 0.1M. T=25 °C.

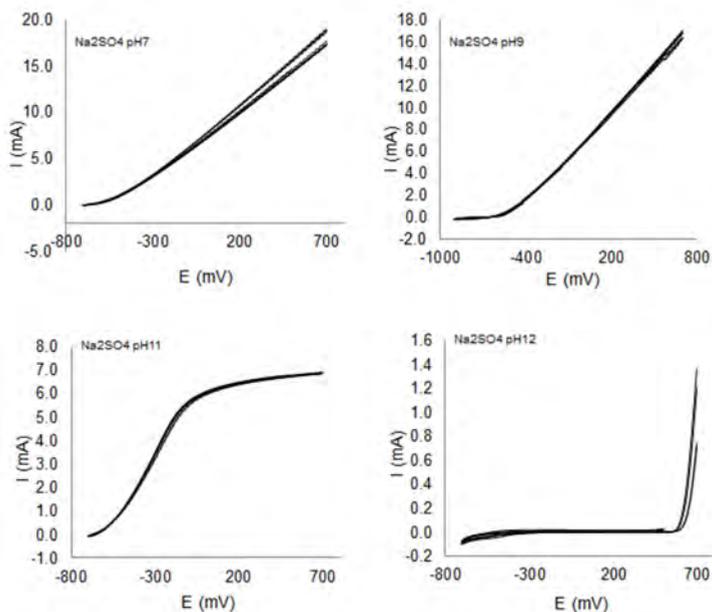


Fig. 6.14. Voltametrías cíclicas con RDE a 1500 rpm a pH 7, 9, 11 y 12 en presencia de Na_2SO_4 0.1M. T=25 °C.

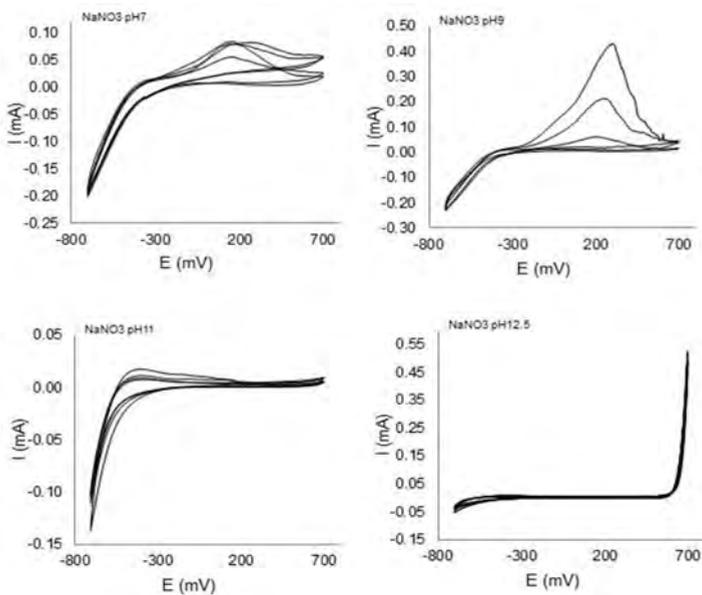


Fig. 6.15. Voltametrías cíclicas con RDE a 1500 rpm a pH 7, 9, 11 y 12 en presencia de NaNO_3 0.1M. T=25 °C.

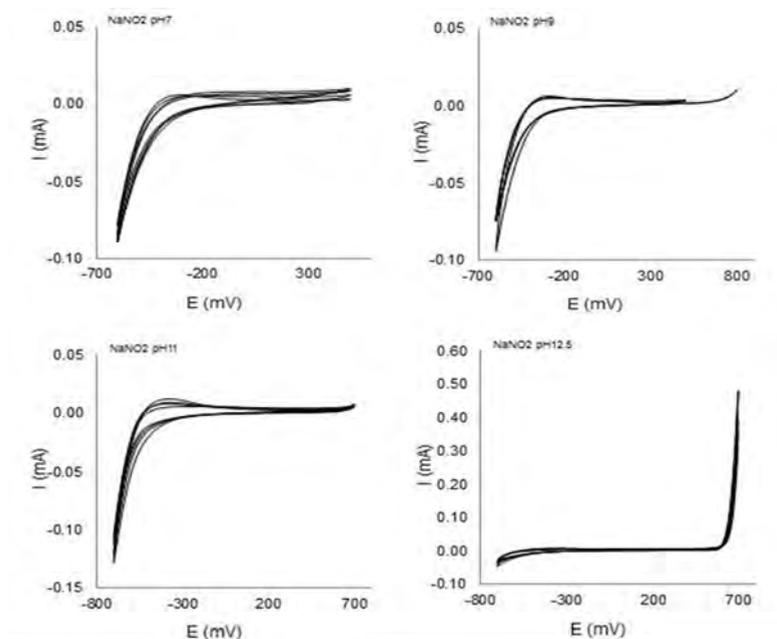


Fig. 6.16. Voltametrías cíclicas con RDE a 1500 rpm a pH 7, 9, 11 y 12 en presencia de NaNO₂ 0.1M. T=25 °C.

La reproducibilidad de los resultados obtenidos con los cuatro electrodos diferentes para un mismo valor de pH fue satisfactoria tal y como se muestra en las figuras anteriores. Las pequeñas diferencias observadas pueden atribuirse a diferencias en la composición local de barras de acero industriales. La secuencia de pulido mecánico de los electrodos generalmente homogeneiza estas pequeñas diferencias en la superficie del acero y en su respuesta electroquímica.

El valor máximo para el potencial anódico y catódico fue seleccionado según el anión y el pH de cada experimento. Los voltamperogramas se han realizado a partir de la E_{corr} . Los análisis comienzan en dirección catódica hasta alcanzar el potencial definido en la ventana electroquímica, entonces se invierte la dirección de barrido para producir la oxidación de la superficie del metal.

Los voltagramas obtenidos por el anión sulfato (Fig. 6.14) muestran una respuesta similar a la que se muestra por el anión cloruro (Fig. 6.12) para valores de pH inferiores a 11, en los restantes aniones aparecen intensidades de corrosión notablemente inferiores a los valores obtenidos en presencia de cloruros. Por ejemplo, en los nitratos (Fig. 6.15), los voltagramas obtenidos para pH 7, 9 y 11 muestran el inicio de los procesos de corrosión en un potencial cercano a -550 mV medido vs SCE. Los valores de I_{corr} para pH 9 y 11 en presencia de cloruros cuando el potencial del electrodo vs SCE es cero voltios, son de $8.81 \mu A$ y de $6.34 \mu A$ respectivamente, mientras que para pH 12.5 la I_{corr} es insignificante en el mismo potencial. Por otra parte, cabe destacar que en los voltagramas a pH 12.5 y en el rango potencial que va de -300 a 600 mV la corriente es muy cercana a cero.

Para valores de pH entre 7 y 11, cuando los voltagramas alcanzan un valor de potencial de -600 mV, comienza el proceso de oxidación de los electrodos de acero que experimentalmente se caracteriza por la aparición de un precipitado marrón naranja de hidróxido de hierro en la solución tal y como se aprecia en la Fig. 6.17.



Fig. 6.17. Disolución y electrodos tras el ensayo de Voltametría Cíclica en disolución con Na_2SO_4 a pH11.

6.3.3. Análisis de PCA.

La información electroquímica obtenida de los voltogramas cíclicos se procesó mediante un análisis de componentes principales. El número de variables debe ser el mismo para todas las muestras. Se han utilizado para la matriz de datos los valores de intensidad correspondientes a un rango que va de -0,6 a 0.4 V ya que En este rango de tensión se disponía de los valores de intensidad-potencial de todos los aniones a los diferentes valores de pH.

El análisis del PCA proporciona el peso o carga de información para cada componente (%), generalmente se utilizan dos o tres componentes. Tras el análisis y a partir de la información obtenida se crea la representación de las componentes principales. Este tipo de representación muestra la agrupación espontánea de las muestras basadas en las semejanzas fundamentales o las diferencias detectadas entre ellos.

Los voltogramas cíclicos se realizaron para cada muestra proporcionando 821 valores de Intensidad-Potencial dando una matriz de datos de 64 muestras x 821 datos de Intensidad para electrodo estático y 84 muestras x 821 datos para electrodo rotatorio.

Tests de calibración y validación

Para poder asumir que el modelo que proporciona el PCA es correcto se ha procedido a validarlo mediante el análisis de los resultados obtenidos. Se ha utilizado un algoritmo que integra el software SOLO para separar las muestras en dos grupos, un set de calibración y un set de validación. El software permite elegir entre diferentes algoritmos o métodos. Se ha utilizado el método "Onion" que permite que el usuario decida el porcentaje de muestras que va a cada uno de los sets, en nuestro caso se ha asignado 2/3 al set de calibración y 1/3 al set de

validación. En la Fig. 6.18 se muestra el resultado de la calibración-validación del estudio en RDE. Se aprecia que las agrupaciones o clusters son similares a las obtenidas cuando se integran todas las muestras en el modelo tal y como veremos más adelante lo que permite indicar que el modelo es válido.

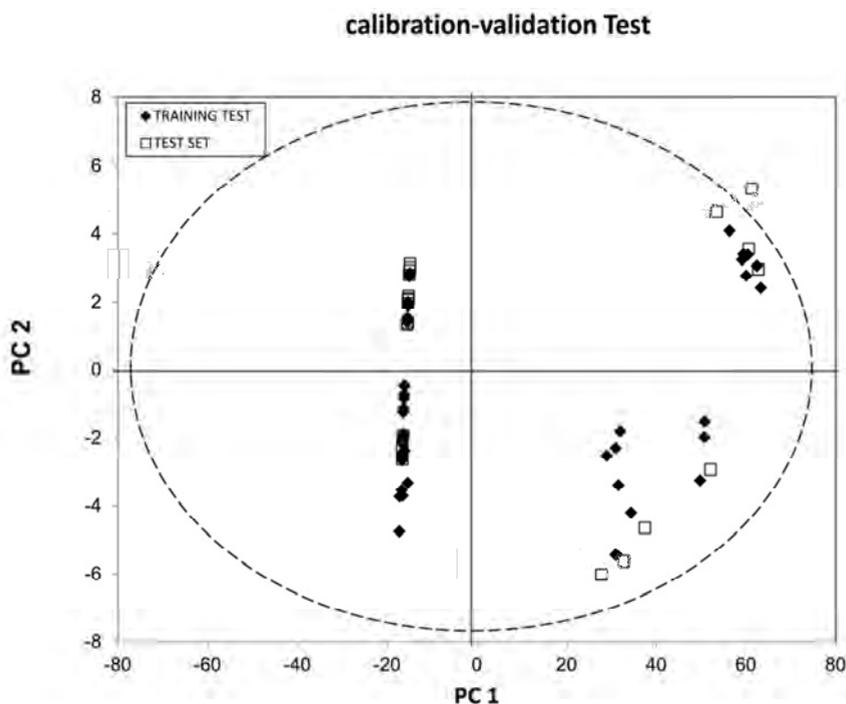


Fig. 6.18. Representación de los grupos de entrenamiento (training test) y validación (test set).

Estudio de voltametría cíclica con electrodo estático. Análisis PCA

La Fig. 6.19 muestra la trama de la PCA de datos voltamétricos con electrodos de acero estáticos a pH 7, 9, 11 y 12 para todos los aniones estudiados.

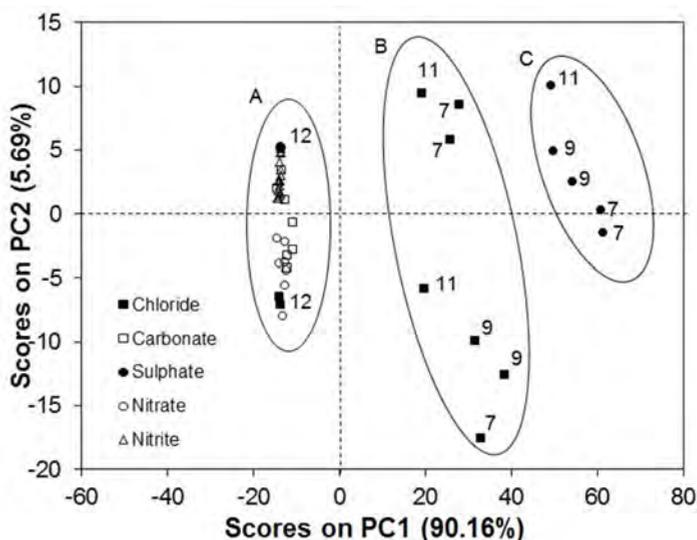


Fig. 6.19. Representación PCA de los aniones estudiados. El número junto al símbolo representa el pH de la disolución.

Las “scores” (puntuaciones en %) del PCA muestran que la varianza de los datos de la primera componente principal (PC1) es 90.16% lo que indica que contiene información esencial y establece las bases fundamentales de la discriminación y la clasificación del sistema. El PC2 contiene 5.69% de la información. La varianza de datos representada por los dos primeros componentes es 95.85%, indicando que estos dos componentes contienen la información necesaria para realizar el estudio del sistema y la interpretación de los resultados.

Como puede verse en la Fig. 6.19, todas las muestras se pueden agrupar en tres grupos diferentes. Un primer grupo (grupo A) aparece en la zona de los valores más negativos de la primera componente PC1 mientras que los dos grupos restantes se encuentran en los valores positivos de la PC1. El grupo C, que muestra los valores más positivos en PC2 está formado por el anión sulfato con valores de pH diferentes (7, 9 y 11). Este anión genera elevadas tasas corrosión en acero. En una agrupación más grande con respecto al PC2 aparece el grupo B, que

se compone de cloruros en valores de pH de 7, 9 y 11. También en estas condiciones el proceso de corrosión presenta tasas importantes de corrosión. Este proceso de corrosión puede ser considerado severo debido a que la presencia de aniones cloruro favorece la oxidación de Fe (II) a Fe (III) para formar el complejo FeCl_3 termodinámicamente más estable.

El hecho de que las agrupaciones de cloruros y sulfatos estén diferenciadas es muy interesante porque permitiría el diagnóstico de la causa original del proceso de corrosión, lo que permitiría definir la estrategia de protección.

Finalmente, en la región negativa de PC1 contiene los restantes aniones, NO_3^- , NO_2^- , CO_3^{2-} , en los valores de pH estudiados. Los aniones cloruros y sulfatos también aparecen dentro del clúster, pero sólo a pH 12.

Un zoom de este grupo está representado en la Fig. 6.20. Este grupo puede dividirse en dos nuevas agrupaciones, un subgrupo A1 que contiene todas las muestras de nitrito, carbonatos en sulfatos a pH 12 y pH de 11 y 12.

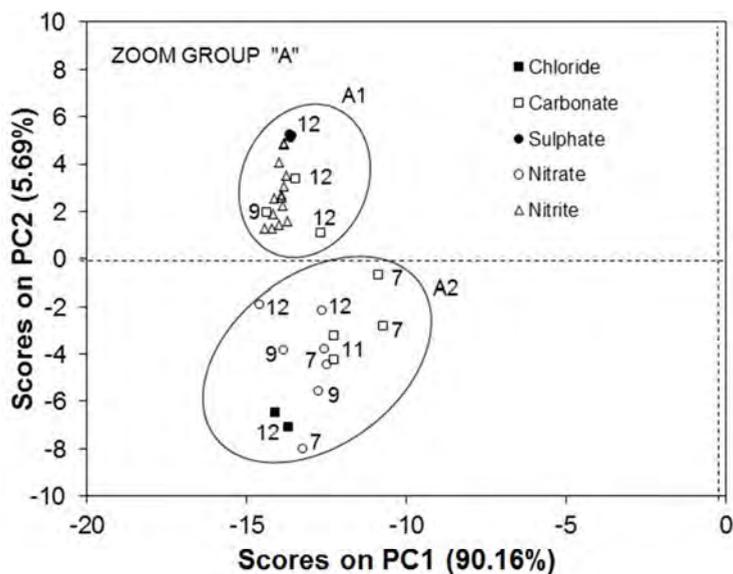


Fig. 6.20. Zoom del PCA en la zona del grupo A de la Fig. 6.19.

La densidad de corrosión obtenida para estas muestras es muy baja, siendo posible que los electrodos de acero estén pasivados. Por otra parte, subgrupo que A2 está formado por los aniones nitrato a pH 7-12, carbonatos con valores de pH de 7-11 y cloruros a pH 12, que corresponden a procesos de corrosión menos significativos que con Cl^- o SO_4^{2-} en condiciones de pH equivalentes.

Voltametría Cíclica en RDE

La Fig. 6.21 corresponde a la gráfica PCA de los datos obtenidos con los electrodos en RDE (1500 rpm) a pH 7,9,11 y 12 para los aniones estudiados y un grupo extra que corresponde a una mezcla de Cloruros y Sulfatos a 0.05M respectivamente.

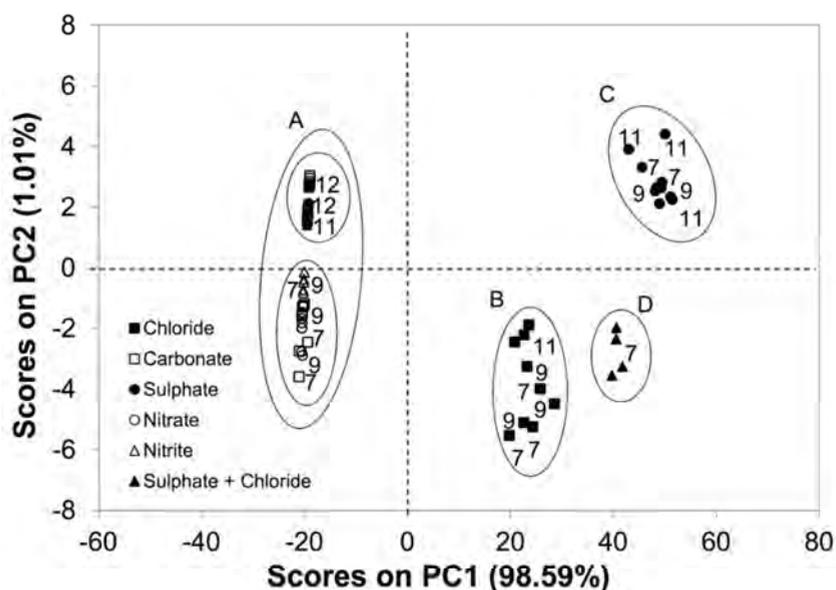


Fig. 6.21. Representación PCA de los aniones estudiados. El número junto al símbolo representa el pH de la disolución (R.D.E. - 1500 rpm).

Las "scores" del PCA muestran que la varianza de los datos de la primera componente principal (PC1) es 98.59% lo que indica que contiene información

esencial y establece las bases fundamentales de la discriminación y la clasificación del sistema, mientras que el PC2 contiene 1.01% de la información.

La varianza de datos representada por los dos primeros componentes es 99.6 %, indicando, al igual que pasaba en la gráfica anterior, que estos dos componentes contienen la información necesaria para realizar el estudio del sistema y la interpretación de los resultados.

Como puede verse en la Fig. 6.21, todas las muestras se agrupan en cuatro grupos diferentes.

El grupo A aparece de nuevo en la zona negativa de la primera componente PC1 mientras que los tres grupos restantes se encuentran en los valores positivos. El grupo C, que muestra los valores más positivos en PC2 está formado por el anión sulfato con valores de pH diferentes (7, 9 y 11). En una región diferente del PC2 aparece el grupo B conformado por cloruros a pH 7, 9 y 11. Estos resultados son muy similares a los obtenidos de los electrodos estáticos.

Dado que el sistema distinguía individualmente la corrosión por cloruros y sulfatos, se ha realizado un estudio para analizar la respuesta del sistema a un ataque producido por una mezcla de estos dos aniones.

Estas disoluciones se prepararon de la siguiente manera: $\text{SO}_4^{-2} + \text{Cl}^-$ en una relación 1:1 a pH 7 y a una concentración 0,05 M de cloruros y sulfatos. La molaridad total del estudio anterior (0,1 M) se mantuvo constante. El grupo D en la Fig. 6.21 se compone de estas muestras que se colocan entre los grupos correspondientes a los aniones corrosivos individuales (B y C).

Al igual que en el PCA con la disolución estática, el grupo A contiene los aniones NO_3^- , NO_2^- y CO_3^{-2} de los cuatro valores de pH estudiados. Los cloruros y sulfatos también aparecen dentro de este grupo a pH 12.

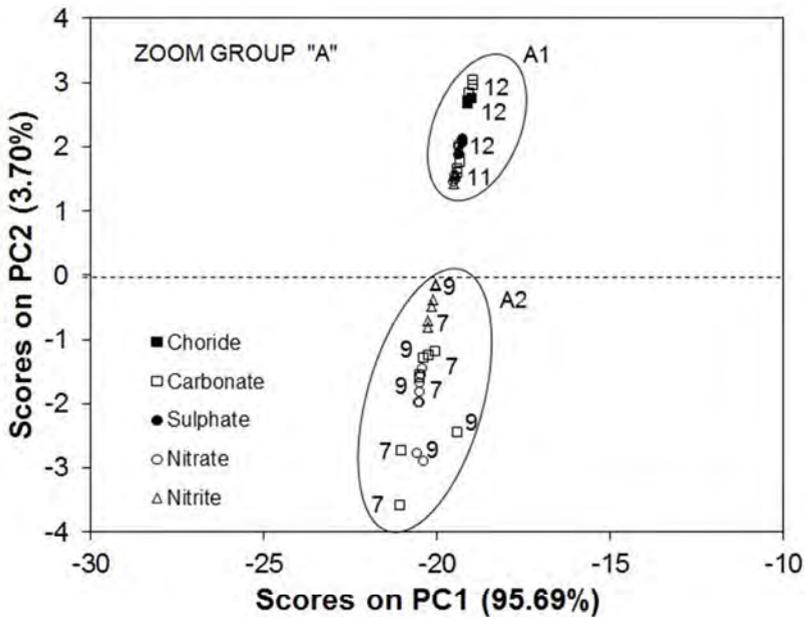


Fig. 6.22. Zoom del PCA en la zona del grupo A de la Fig. 6.21.

Un zoom de este grupo está representado en la Fig. 6.22. Como puede verse, este grupo otra vez puede dividirse en dos nuevos sub grupos, subgrupo A1 que contiene aniones carbonato, nitrato y nitrito a pH 11 y 12 y cloruros y sulfatos a pH 12. La densidad de corrosión obtenida para esta situación es muy baja, así se puede afirmar que los electrodos de acero negros están pasivados. Por otra parte, el grupo A2 está formado por el nitrito de aniones a pH 7-9 y el nitrato y carbonato a valores de pH de 7, 9. Este agrupamiento no alcanza la discriminación total de inhibición de pH.

Para concluir, se puede afirmar que el PCA es capaz de distinguir diferentes sistemas basándose en sus respuestas tras la polarización. Los resultados indican que el PCA tiene una gran capacidad para identificar la existencia de procesos de corrosión inducida por cloruros o sulfatos en comparación con otros aniones como carbonatos.

El PCA parece distinguir claramente distintas formas de corrosión, por esta razón esta técnica debería ser explorada más a fondo debido a su potencial prometedora su factible aplicación a estudios de corrosión metálica.

El análisis de los “loadings” que proporcionan los PCA permite establecer algunas correlaciones entre las componentes principales y las variables medidas. La Fig. 6.23 corresponde a los “loading plots” que permiten representar el porcentaje de peso de las variables en cada una de las componentes. Es importante tener en cuenta el orden con el que se han introducido las variables al programa. En nuestro caso, el potencial va desde 0.4V (variable 1) \rightarrow -0.6V (variable 411) \rightarrow y el retorno a 0.4V (variable 821).

En la figura se observa que la mayor variabilidad para PC1 se obtiene de las variables 1 a 340 y de la variable 481 a la 821), en las variables intermedias (potenciales entre -0.43 y -0.6) el peso de las intensidades es relativamente menor.

En la segunda componente PC2 (Fig: 3), sólo tienen un peso apreciable las variables correspondientes a las intensidades del “pozo”, esta componente parece estar relacionada con la forma de la curva de polarización cercana a -0.6V.

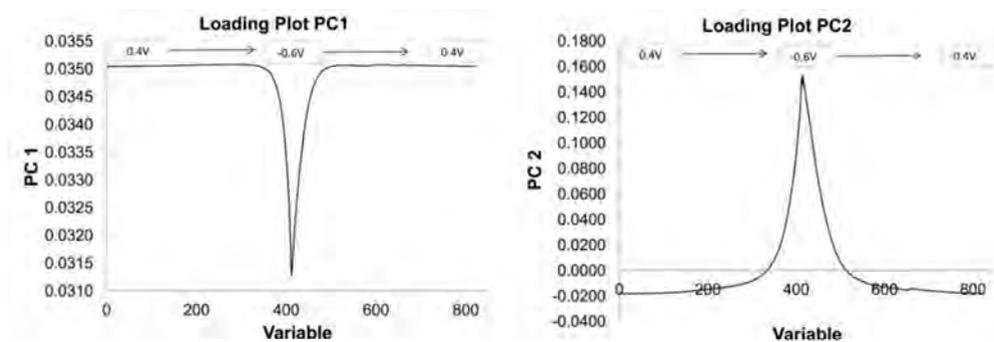


Fig. 6.23. Loading Plots.

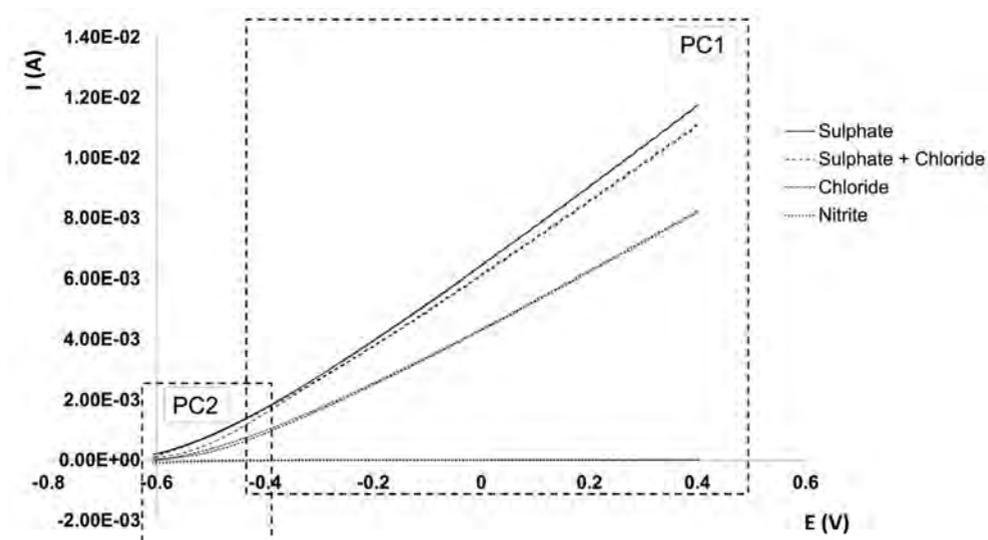


Fig. 6.24. Voltagramas cíclicos, SO_4^{2-} , NO_2^- , Cl^- 0.1M y la mezcla de SO_4^{2-} (0.05M) y Cl^- (0.05M) a pH 7.

La Fig. 6.24 muestra los voltagramas correspondientes a las disoluciones de SO_4^{2-} , NO_2^- , Cl^- 0.1M y la mezcla de SO_4^{2-} (0.05M) con Cl^- (0.05M) a pH 7. Un recuadro señala cuales son las variables del voltagrama que tienen mayor peso estadístico en cada una de las componentes.

De la figura puede interpretarse que el PC1 está relacionado con las corrientes de la región anódica del voltagrama mientras que en el rango de potencial que va entre -0.43V y -0.6V tiene un mayor peso en la segunda componente, lo que parece estar relacionados con la forma de la curva en los valores más catódicos del rango estudiado.

Este trabajo es sólo una aplicación de una metodología, el objetivo final sería utilizar sensores de acero de características análogas al del material empleado para monitorizar los procesos de corrosión y para determinar los agentes causantes de este fenómeno.

6.4. CONCLUSIONES

1. Los resultados muestran que análisis PCA puede ser una herramienta útil para evaluar procesos de corrosión del acero cuando el metal está en contacto directo con el medio acuoso.
2. Los resultados del análisis PCA de los datos obtenidos a través de técnicas hidrodinámicas son mejores que los resultados obtenidos con electrodos estáticos.
3. La información obtenida mediante R_p permite observar la tendencia a la corrosión del sistema, pero no puede discernir las especies que causan. El análisis PCA de la matriz creada a partir de los datos voltamétricos, potencial-corriente, permite en aquellos casos de ataque severo diagnosticar el tipo de ion y el pH.
5. El PCA también demuestra que la disposición de las muestras tiene que ver con la forma del voltagrama. La primera componente tiene que ver con el proceso de oxidación y la segunda componente con los procesos que tienen lugar en las proximidades del E_{corr} y en la zona donde tienen lugar los fenómenos de reducción.
6. Los diagramas permiten evaluar la capacidad de las diferentes especies químicas que actúan como inhibidores de la corrosión mediante la observación de su posición en la trama del PCA.
7. A partir de la creación de un modelo robusto sería posible aplicar esta técnica para determinar las especies que intervienen en un proceso de corrosión severo.

CAPÍTULO 7: CONCLUSIONES GENERALES

1. Se han obtenido sensores serigrafados para su futura implementación en estructuras de hormigón armado con una buena sensibilidad, elevada reproducibilidad y rápida respuesta.
2. La utilización de pastas resistivas comerciales y la propia tecnología de fabricación aseguran la homogeneidad de las propiedades de los elementos que se integran en el soporte.
3. La tecnología thick film permite integrar en un único soporte varios sensores del mismo tipo o diferentes. La disposición alineada a distintas profundidades proporciona información del avance del frente de carbonatación o del frente de cloruros y de la velocidad a la que se produce.
4. La composición de las pastas resistivas incluyen matrices de tipo orgánico o inorgánico que aglutinan los elementos activos, colaboran en la retención de los mismos limitando los procesos de difusión y aumentando su vida útil. Deben realizarse estudios de la respuesta de los sensores a largo plazo.
5. Los ensayos realizados con los sensores thick film en disoluciones que simulan la disolución existente en los poros de hormigón han presentado una respuesta potenciométrica de tipo nernstiano a las variaciones de pH y de actividad de cloruros.
7. La respuesta de los sensores potenciométricos en hormigones endurecidos está influida por la actividad del agua, debe estudiarse en profundidad cómo afecta este aspecto a la respuesta del sensor ya que pueden producirse errores de interpretación de resultados.
8. Es necesario realizar un correcto acondicionamiento de los sensores de pH para conseguir la activación de los óxidos. El acondicionamiento es fundamental de cara a obtener una respuesta rápida y una buena sensibilidad.

9. La sensibilidad del sensor de pH está muy condicionada por las fracciones molares de los óxidos metálicos presentes en la pasta resistiva y el tipo de óxido. Es necesario seleccionar la pasta más adecuada realizando un estudio de su composición.

10. De los tres tipos de pastas comerciales utilizadas en el estudio del sensor de pH (Ag_2O , TiO_2 y RuO_2), la que ha tenido una respuesta más nernstiana ha sido la de Ag_2O por haber tenido una elevada fracción molar de óxidos que tienen un intercambio monoeléctrico en su equilibrio redox y por presentar una respuesta adecuada en los rangos de pH alcalinos.

11. Debe tenerse en cuenta la interferencia de los cloruros para el sensor de pH de Ag_2O .

12. La sensibilidad de los sensores de Ag/AgCl serigrafados es mejor que la obtenida a partir del anodizado de alambres de plata. Los límites de detección de los sensores TFCS mejoran al detectar menores actividades de cloruros.

13. La respuesta de los sensores potenciométricos de Ag/AgCl en hormigones endurecidos está influida por el pH.

14. La tecnología de microelectrónica de capa gruesa es una de las más susceptibles de trasladar a la fabricación industrial por lo que la posibilidad de desarrollar multisensores que ofrecen una buena sensibilidad, miniaturizados, de bajo coste y lo suficientemente robustos para ser embebidos en hormigón haría viable su implementación futura.

15. Se han desarrollado ecuaciones de tipo semiempírico para determinar mediante sensores la resistividad eléctrica en diferentes geometrías y medios utilizando electrodos de menor tamaño que la sección de la pieza.

16. A partir de las curvas de resistencia (Ω) frente a distancia (cm), obteniendo la pendiente del tramo rectilíneo, es posible determinar la resistividad. Se ha comprobado experimentalmente que la pendiente es igual a la ρ (resistividad)/ S_c (sección del conductor).

17. Determinando la resistividad a través de la pendiente, se obtiene un valor de la resistividad que no está afectado ni por la resistencia de contacto interfacial ni por la resistencia existente por la relación entre la sección del conductor y de los electrodos.

18. Manteniendo una distancia fija y utilizando pares de electrodos de menor tamaño que la sección de la pieza es posible obtener el valor de la resistencia de una pieza de hormigón.

19. Existe una resistencia asociada al contacto de las piezas con el electrodo sensor que depende de la superficie y de la distribución granulométrica local del mortero o del hormigón.

20. La aplicación de métodos estadísticos de análisis multivariante es poco habitual en los estudios de corrosión metálica. El trabajo realizado demuestra que estas técnicas tienen un gran potencial en dicho campo.

21. El análisis PCA de los datos obtenidos por técnicas voltamétricas proporciona información acerca de la mayor o menor tendencia de un sistema a la corrosión.

22. Los diagramas permiten evaluar la capacidad de las diferentes especies químicas que actúan como inhibidores o potenciadores de la corrosión mediante la observación de su posición en la trama del PCA.

23. El PCA realizado ha proporcionado información del agente que causa la corrosión en procesos severos y del pH del medio.

ANEXO 1: CARBONATACIÓN DEL HORMIGÓN

A1.1. CONSIDERACIONES PREVIAS

En este anexo se describe el proceso de carbonatación en hormigones endurecidos y se identifican aquellos factores que determinan la velocidad con la que tiene lugar. Se indican también los distintos tipos de ensayos que pueden utilizarse para su evaluación.

La alcalinidad elevada del hormigón se debe principalmente a la portlandita - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - y a los hidróxidos de sodio - NaOH - y potasio - KOH - formados durante la hidratación de los compuestos anhidros del cemento. Esta alta alcalinidad hace que el pH de la solución de poros alcance valores próximos a 14 lo que favorece la formación de una capa de óxido pasivante de naturaleza electroquímica sobre el acero que lo protege de la corrosión.

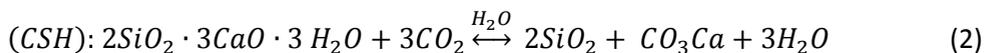
Esta protección puede perderse al neutralizarse la alcalinidad por efecto de la penetración de dióxido de carbono de la atmósfera a través de los poros del hormigón y reaccionar con la portlandita, con los geles C-S-H y con los aluminatos.¹

El descenso progresivo del pH del hormigón provoca la disolución de la capa de óxidos en la interfase hormigón-acero pasando a un estado activo. Finalmente, si las condiciones termodinámicas son favorables pueden desencadenarse procesos de corrosión generalizada de las armaduras.

¹ EHE-08. Instrucción de Hormigón Estructura. Art. 37.4 Corrosión de las armaduras (Comentarios). Ministerio de fomento. 2008.

A1.2. EFECTOS SOBRE EL HORMIGÓN ARMADO

El CO_2 disuelto en el H_2O de la disolución de poros reacciona con la portlandita, con los silicatos de calcio hidratados y con los aluminatos. Estas reacciones son las responsables del descenso del pH:



El potencial estándar del Fe es -0.44V con respecto al electrodo de hidrógeno, el del acero es algo menor aunque podemos tomar los valores del Fe como referencia. El estado energético de un metal está muy influenciado por el pH y por los iones presentes en la solución de poros, por lo que el potencial puede cambiar en un momento dado.

Para el caso del hormigón², el diagrama muestra que el valor de un pH 8-9, que correspondería a un hormigón carbonatado hace que nos encontremos fuera de la zona de pasividad (Fig. A1.1). El estar por encima de estos valores de pH no nos asegura la estabilidad de la armadura ya hay que tener en cuenta que se trata de un sistema complejo. Las condiciones del sistema hormigón – acero pueden hacer que la estabilidad de la capa pasiva puede verse alterada con pH's de 11, incluso con valores próximos a 11.4.^{3,4,5,6.}

² Gállego Estevez, J.M; Los procesos de corrosión de las armaduras, CEDEX. 1998.

³ Cobo Escamilla, A.; Corrosión de armaduras en estructuras de Hormigón Armado: Causas y procedimientos de rehabilitación. Escuela de la Edificación. 2001. Página 19.

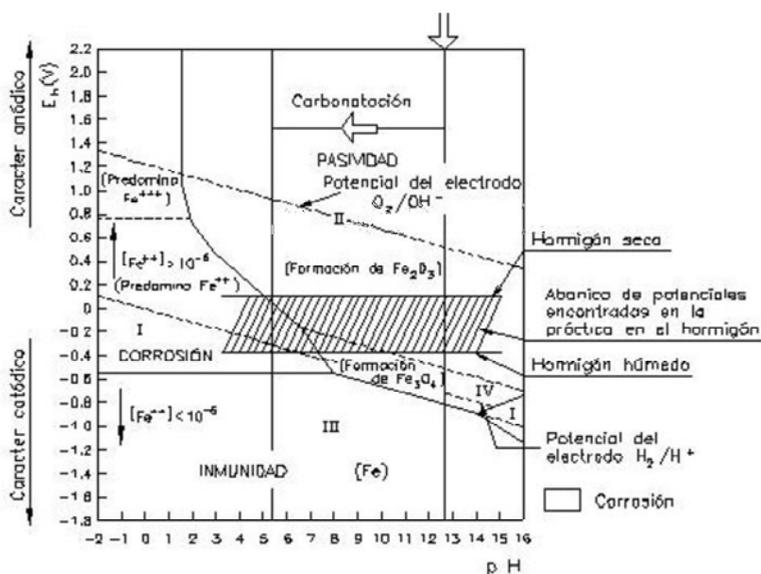


Fig. A1.1 Diagrama de Pourbaix para el acero embebido en el hormigón.
Fuente: Gállego Estevez.

A1.3. FACTORES QUE INFLUYEN EN LA CARBONATACIÓN

La cinética del proceso de carbonatación depende de muchos factores⁷. A continuación se incluyen algunos de los más relevantes:

- **Contenido de CO₂**: En la Fig. A1.2 se representa un gráfico en el que se representa la evolución del contenido del CO₂ en los últimos 50 años. El contenido de CO₂ presente en la atmósfera ha ido incrementándose significativamente. Hace 200 años la atmósfera contenía 275 ppm de CO₂, en el

⁵ O.E. Gjorv "Steel corrosion in reinforced and prestressed concrete structures" Nordisk Betong, nº 2-4. 1982. 147-151.

⁶ N.Saeki, N.Takada, Y.Fujita. "Influence of carbonation and sea water of steel in concrete". Transport Japanese Concrete Institute, Volume 6. 1984,Pages 155-162.

⁷ Venuat, M; Rowe, R. E.; Carbonation of Concrete. Cement and Concrete Association. 1976.

2013 eran casi 400 ppm. La carbonatación se produce aunque las concentraciones sean muy bajas. En zonas rurales podemos encontrarnos con valores cercanos al 0,03% en volumen, en zonas urbanas pueden alcanzar el 0,1%.^{8,9}

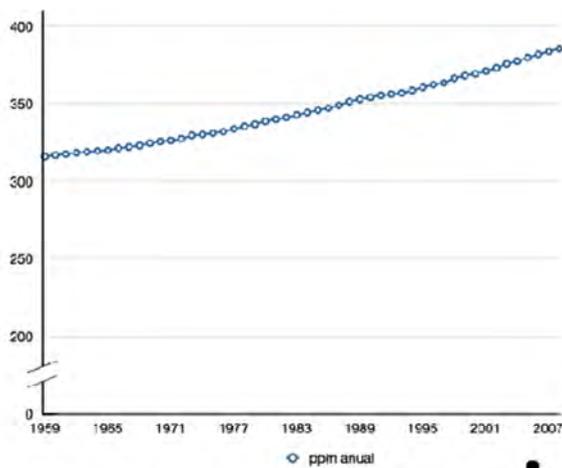


Fig. A1.2 Gráfica de la evolución del contenido de CO₂ (ppm anual).
Fuente: Observatorio Mauna Loa

Recientemente se han estimado las consecuencias que el aumento de los niveles de CO₂ atmosférico tendría en el proceso¹⁰. En la Fig. A1.3 se representan estimaciones para los casos en que el contenido de CO₂ ambiental permaneciese constante y para aquellos donde la tendencia actual se mantuviese durante los próximos años.

⁸ Sirvent Casanova, I. , Tecnología y terapéutica del hormigón armado. Tomo I, ITC, Alicante, 1997, cap. VIII, pp.749-823.

⁹ Norma ACI 201.2R-01. Guía para la durabilidad de hormigón. Comité ACI 201.

¹⁰ Yoon, In-Seok ; Çopuroğlu, Oğuzhan ; Park, Ki-Bong, Effect of global climatic change on carbonation progress of concrete, Atmospheric Environment, 2007, Vol.41(34), p.7274 – 7285.

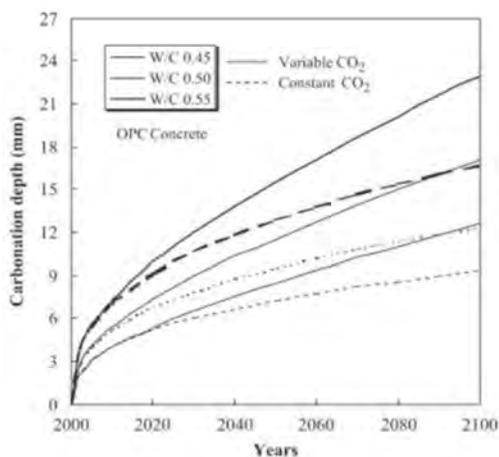


Fig. A1.3 Efecto de la [CO₂] en la carbonatación del hormigón.

Fuente: Yoon, In-Seok

- **Porosidad del Hormigón:** propiedad directamente relacionada con la relación a/c, la colocación, el compactado, el tiempo de curado, etc. En la Fig. A1.4 , se observa como relaciones a/c elevadas presentan las mayores profundidades de carbonatación para un mismo periodo de exposición.

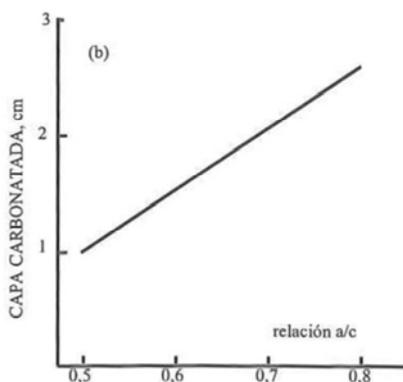


Fig. A1.4 Influencia en la cinética de la corrosión de la relación A/C.

Fuente: M. Venuat

- **Humedades relativas (H.R):** El grado de humedad determina la saturación de agua en los poros. Valores entre el 40% y el 70% de humedad relativa (H.R.) son cinéticamente favorables, H.R. superiores al 70% reducen la velocidad del proceso de difusión del CO₂ por la saturación de la red de poros y por debajo del 40% se dificulta el transporte del mismo.

- **Resistencia del hormigón:** A mayores cantidades de cemento por m³ de hormigón se obtienen profundidades de penetración menores motivadas no solo por el efecto que tiene sobre la porosidad del hormigón, sino porque tiene mayor capacidad de fijarlo¹¹. Véase la Fig. A1.5

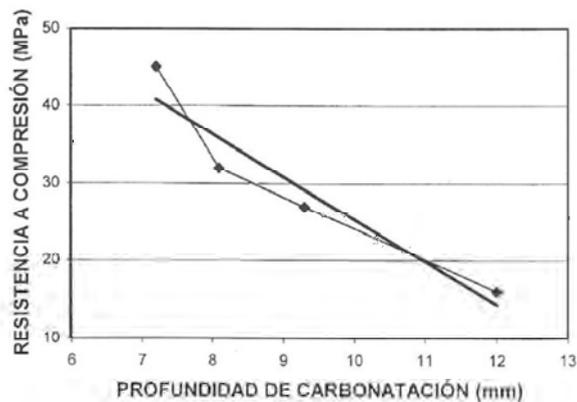


Fig. A1.5 Influencia en la cinética de la corrosión de la H.R A/C.
Fuente: Al-Khaiat

- **Composición del cemento:** El contenido en aluminatos y álcalis de las adiciones puede modificar la velocidad de avance del frente. El humo de sílice, (también

¹¹ H. Al-Khaiat, M.n. Haque Carbonation of some coastal concrete structures in Kuwait, ACI Materials Journal, Volume 94, Issue 6, 1997, Pages 602-607.

denominado microsílíce), por su extremada finura y riqueza en óxido silicio, tiene una elevada actividad y permite obtener hormigones elevada compacidad y resistencia mecánica, pero debe tenerse en cuenta en el caso de ambientes que induzcan a una importante carbonatación del hormigón que la reserva alcalina queda reducida.¹²

A1.4. MÉTODOS PARA LA DETERMINACIÓN DEL pH EN HORMIGONES

Para la determinación de la profundidad de carbonatación en hormigones endurecidos se utilizan procedimientos normalizados. A partir de estos ensayos es posible conocer a la profundidad que ha llegado.

En los estudios de carbonatación, es habitual realizar la exposición controlada de probetas en cámaras con una concentración controlada de CO₂ para posteriormente determinar la profundidad y la velocidad de avance del frente carbonatado.^{13,14}

El ensayo de fenolftaleína es el más habitual para determinar la profundidad de carbonatación en hormigones endurecidos.^{15,16,17}

¹² EHE-08. Instrucción de Hormigón Estructura. Art. 30 Adiciones. Ministerio de fomento. 2008.

¹³ UNE 83993-2. Durabilidad del hormigón. Métodos de ensayo. Determinación de la velocidad de penetración de la carbonatación en el hormigón endurecido. Parte 2: Método acelerado. 2013

¹⁴ UNE 83993-1. Determinación de la velocidad de penetración de la carbonatación en el hormigón endurecido. Parte1: Método natural.2013

¹⁵ UNE-EN 13295. Determinación de la resistencia a la carbonatación. AEN/CTN 83

¹⁶ UNE-EN 14630. Determinación de la profundidad de carbonatación en un hormigón endurecido por el método de la fenolftaleína. AEN/CTN 83

¹⁷ UNE-EN 112011. Determinación de la profundidad de carbonatación en hormigones endurecidos y puestos en. AEN/CTN 112

La fenolftaleína se disuelve en alcohol etílico y agua destilada en las proporciones que indica la norma UNE¹⁶. Al aplicarse en la superficie del hormigón la porción no carbonatada se tiñe de un color rojo púrpura para valores superiores a 9,5 (Hormigón no carbonatado), se vuelve incolora para valores inferiores a 8 (hormigón carbonatado) y para valores intermedios entre 8 y 9,5 adopta una coloración rosácea, ver Fig. A1.6



Fig. A1.6 Ensayo de fenolftaleína en probeta de hormigón parcialmente carbonatada.

La información que proporciona este ensayo debe complementarse con otros ensayos a la hora de evaluar la pasividad de la armadura, ya que como se ha citado anteriormente valores de pH próximos a 11 pueden alterar la estabilidad de la capa pasiva. Hay estudios que cuestionan la fiabilidad de profundidad

determinada con este método y hablan de una profundidad real mayor.¹⁸

Experiencias realizadas recientemente en el CSIC demuestran que la inclusión de aditivos¹⁹ puede mitigar la cinética del proceso de corrosión, pese a que la armadura se encuentre en estado activo y el pH sea bajo. La incorporación de nitritos, NaNO_2 , que hace que se produzcan modificaciones del valor de E_{corr} (potencial de corrosión) y de las i_{corr} (densidades de corrosión).

Además de la fenoftaleína se pueden utilizar otras técnicas para estudiar la carbonatación como la difracción de rayos X (XRD), el análisis termogravimétrico (TGA), el análisis térmico diferencial (DTA), la microscopía electrónica de barrido (SEM) y la cromatografía de gases o la espectroscopia de impedancia (EI).

A1.5. PREDICCIÓN DEL AVANCE DEL FRENTE CARBONATADO

Existen diferentes modelos de predicción para estimar el periodo necesario para que se produzca la carbonatación a una distancia determinada respecto a la superficie de un elemento de hormigón. Al tratarse de un proceso de difusión, se puede estimar el avance del frente carbonatado a través de la expresión:

$$x_c = K_c \cdot t^{1/2} \quad (4)$$

Siendo:

x_c la profundidad de la capa carbonatada (mm)

K_c , la constante de carbonatación, también llamada velocidad ($\text{mm/año}^{1/2}$)

¹⁸ Chang, C.F. and Chen, J.W, The experimental investigation of concrete carbonation. Cement and Concrete Research, 2006. 36(9): p.1760-1767

¹⁹ J. A. González-Fernández, J. M. Miranda-Vidales. Corrosion en las estructuras de hormigón armado: fundamentos, medida, diagnosis y prevención. Ed. CSIC, Madrid 2007, p. 148-161.

T, el tiempo en años

La constante de carbonatación (K_c) es un valor que se obtiene experimentalmente a partir de la medida de la profundidad del frente carbonatado en un periodo de exposición conocido.^{20, 21}

Tabla 1.1. Valores de K_c

K_c (mm/año ^{1/2})	Tipo de hormigón
$2 \leq K_c \leq 6$	Compactos, contenidos de cemento > 350 Kg/m ³
$6 < K_c \leq 9$	Compacidad media
$K_c > 9$	Baja calidad

Algunos autores han planteado expresiones que permiten estimar la constante de carbonatación (K_c) en función de parámetros como la resistencia, la concentración de CO₂, la temperatura, el tiempo de curado, el tipo de cemento y la humedad relativa.^{22,23,24,25,26}

²⁰ Castro Borges, P. Corrosión en estructuras de concreto armado: Teoría, inspección, diagnóstico, vida útil y reparaciones. Instituto Mexicano del Cemento y del Concreto. IMCYC, 2001

²¹ Cobo Escamilla, A. Tesis Doctoral: Comprobación de la eficacia de la recalcinación y de la extracción electroquímica de coloruros como métodos de rehabilitación de las estructuras corroidas de Hormigón Armado. UPM. 2001

²² Smolczyk, H. Physical and Chemical phenomena of carbonation. Carbonation of concrete. RILEM. International Symposium. Cement and Concrete Association. 1976.

²³ Häkkinen, T., The influence of slag content on the microstructure, permeability and mechanical properties of concrete: Part 2 technical properties and theoretical examinations. Cement and Concrete Research, 1993. 23(3):p.518 – 530.

²⁴ Loo, Y.H. ,et al., Carbonation prediction model for accelerated carbonation testing of concrete. Magazine of Concrete Research, 1994. 46 (168): p.191-200.

²⁵ Tuutti, K., Corrosion of steel in concrete, PhD, in CBI Swedish Cement and Concrete Research Institute.1982: Stockholm,Sweden.

La EHE-08 proporciona también en su Anejo 9, artículo 1.2.2.1 un modelo para la predicción del avance del frente carbonatado en hormigones endurecidos.

Para su determinación utiliza la expresión 5:

$$t = \left(\frac{d}{K_c} \right)^2 \quad (5)$$

Siendo:

t, el tiempo en años

d, la profundidad en mm

K_c , el coeficiente de carbonatación que se obtiene a partir de la expresión 6:

$$K_c = c_{env} \cdot c_{air} \cdot a \cdot f_{cm}^b \quad (6)$$

Donde:

f_{cm} , es la resistencia media del hormigón a compresión en N/mm^2 que puede obtenerse a partir de la resistencia característica especificada ($f_{cm} = f_{ck} + 8$).

c_{env} , es el coeficiente de ambiente, según la tabla A.9.1.

c_{air} , el coeficiente de aireantes, según la tabla A.9.2.

a y b, parámetros función del tipo de conglomerante, según la tabla A.9.3.

²⁶ Bob, C., Probabilistic assesment of reinforcement corrosion in existing structures. Concrete, repair, rehabilitation and protection. 1996, London: E&FN Spon.

ANEXO 2: ION CLORURO

A2.1. CONSIDERACIONES PREVIAS Y ASPECTOS NORMATIVOS

En el anexo se describen algunos aspectos recogidos en normativas relacionados con los iones cloruro (materiales y tipos de ambiente). A continuación se indican aquellos factores que pueden tener más importancia en la cinética de los procesos de difusión de iones cloruro. Se incluyen también los métodos que se pueden utilizar para determinar y estimar la difusión de cloruros en hormigones endurecidos.

La acción de iones despasivantes es el principal factor desencadenante de la corrosión de las armaduras junto con la carbonatación del hormigón. Existen distintos agentes que pueden afectar a la durabilidad del hormigón armado, produciendo diferentes mecanismos de degradación en las armaduras y/o en el propio hormigón.

Tanto la instrucción EHE 08, como las diferentes normativas y reglamentos (Eurocódigo 2, ACI, AS, CSA, etc.) han recogido de forma precisa aquellos aspectos que deben ser tenidos en cuenta a la hora de diseñar y materializar una estructura para evitar problemas de durabilidad asociados a la acción de este ion.

La Instrucción EHE-08 prohíbe expresamente en su Título 3, *“Propiedades tecnológicas de los materiales” Art. 37.4*, el empleo de materiales componentes que contengan iones despasivantes como cloruros Cl^- , sulfuros S^{-2} y sulfatos SO_4^{-2} en proporciones superiores a los límites especificados en su articulado tal y como veremos a continuación (Ver Tabla A2.1 y Tabla A2.2).

Existe un conjunto de condiciones físicas y químicas que definen el ambiente al que está expuesta la estructura. El ataque por cloruros tiene lugar generalmente en ambientes marinos y para asegurar la durabilidad del hormigón armado deben tenerse en cuenta una serie prescripciones relativas a los recubrimientos, a la

relación A/C, al contenido mínimo de cemento, al tipo de cemento utilizable...etc. Se han elaborado normas y reglamentos que definen las prescripciones y establecen dentro del ambiente marino los distintos tipos de exposición que pueden producir diferentes mecanismos de ataque. Para la corrosión inducida por cloruros de agua marina la *EHE-08* define las siguientes clases generales de exposición IIIa, IIIb, IIIc y IV¹, el Eurocódigo 2, *EN 1992-1-1:2004* conforme a la norma *EN 206-1*, establece las clases de exposición XS1, XS2 y XS3, la norma americana *ACI 218-08* establece tres categorías para el ataque por cloruros, C0, C1 y C2, la australiana *AS 3600* la B2 y C, la canadiense *CSA A23.1: 2004* define la clase C1 y C3, la India *IS 456:2000* la Cr3 y Cr4 y. Ver Fig. A2.1

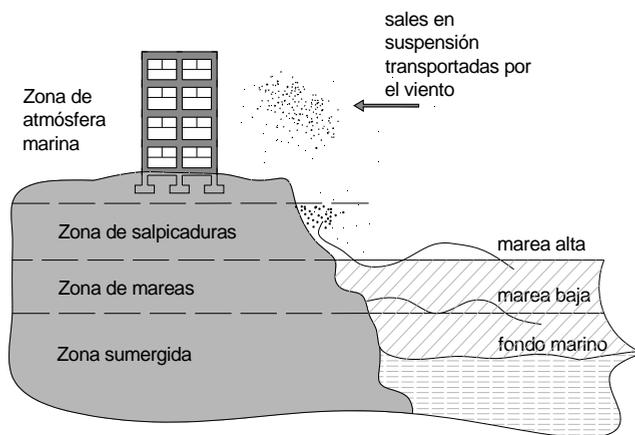


Fig. A2.1 Esquema con las zonas de exposición marina. Fuente CEB.²

¹ EHE-08. Instrucción de Hormigón Estructural. Capítulo 2. Artículo 8.2.2. Ministerio de fomento. 2008

² Comité Euro-Internacional du Beton CEB. Boletín nº 243 "Strategies for testing and assessment of concrete Structures" 1998, cap V.

Los cloruros entran en contacto con el hormigón en la mayoría de los casos por encontrarse en ambientes marinos. Por otro lado, existe la posibilidad de que, sin tratarse de un ambiente marino, entre en contacto con sales utilizadas para deshielo o el que el hormigón esté en contacto con suelos en los que hay Cl⁻. Es fundamental definir correctamente el ambiente si se quiere definir una correcta estrategia de durabilidad.

Tabla A2.1. Tabla-resumen de los contenidos límite de cloruros en agua, áridos, adiciones y hormigón según la EHE-08.

EHE- 08	Agua (Art. 27)	Áridos (Art. 28.7)	Adiciones (Art. 30) C.Volantes
H. Pretensado	≤ 1g/l (1000 ppm)	≤ 0,03 % masa árido	≤ 0,10 %
H. Armado	≤ 3g/l (3000 ppm)	≤ 0,05 % masa árido	≤ 0,10 %
H. Masa	-	≤ 0,15 % masa árido*	-
EHE- 08	Adiciones (Art. 30) H. .Sílice	Hormigón (Art. 31) ³	
H. Pretensado	< 0,10 %	≤ 0,20 % p. cemento	
H. Armado	< 0,10 %	≤ 0,40 % p. cemento	
H. Masa	-	-	

También hay que tener en cuenta que los cloruros pueden penetrar en el hormigón a través de los materiales utilizados para su fabricación. Es necesario establecer las limitaciones del contenido de cloruros en las materias primas así

³ UNE-EN 206-1:2008, Hormigón. Parte 1: Especificaciones, prestaciones, producción y conformidad.

como los procedimientos normalizados para determinarlos^{4,5,6,7,8,9}. A modo de ejemplo se incluyen la Tabla A2.1 y Tabla A2.2 con las limitaciones al contenido de cloruros según la Instrucción EHE-08 y según la ACI 222-R.

Tabla A2.2. Tabla-resumen de los contenidos límite de cloruros en el hormigón la ACI-222-R

ACI 222-R	Límite de cloruros en el Hormigón (en % del peso del cemento)	
	Solubles en ácido	Solubles en agua
	ASTM C 1152	ASTM C 1218
H. Pretensado	≤ 0,08 % p. cemento	≤ 0,06% p. cemento
H. Armado en condiciones húmedas	≤ 0,10 % p. cemento	≤ 0,08 % p. cemento
H. Armado en condiciones secas	≤ 0,20 % p. cemento	≤ 0,15 % p. cemento

A2.2. EFECTOS SOBRE EL HORMIGÓN ARMADO

Las reacciones que se producen son las siguientes:

⁴ UNE-7178. Determinación de los cloruros contenidos en el agua para la fabricación de morteros y hormigones. AENOR. 1960.

UNE-EN 480-10. Aditivos para hormigones, morteros y pastas: Determinación del contenido de cloruros solubles en agua. AENOR. 2010.

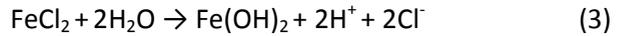
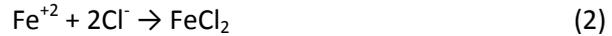
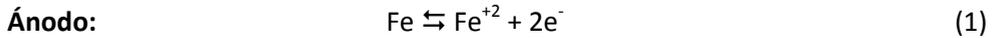
⁵ UNE-EN 1744-5 Ensayos para determinar las propiedades químicas de los áridos: Determinación del contenido de cloruros soluble en ácido. AENOR. 2007.

⁶ UNE-EN 83492 EX Adiciones al hormigón: Escorias de alto horno. Determinación del contenido de cloruros. AENOR. 2007.

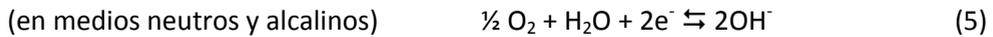
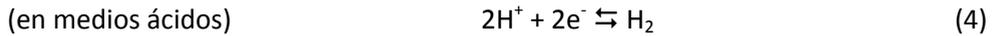
⁷ UNE-80213. Métodos de ensayo de cementos: Determinación potenciométrica de cloruros. AENOR. 2010.

⁸ UNE-EN 196-2. Métodos de ensayo de cementos. Parte 2: Análisis químico de cementos. AENOR 2006.

⁹ UNE-112010. Determinación de cloruros en hormigones endurecidos y puestos en servicio. AENOR. 2011.



Cátodo:



Una vez iniciada la corrosión, la velocidad con la que se desarrolla tiene mucho que ver con la acidificación del medio. En las zonas próximas a las picaduras el pH puede llegar a ser muy bajo con lo que el medio ácido favorece cinéticamente la corrosión siendo la disolución ácida del acero mucho más rápida que la corrosión electroquímica. Los iones cloruro forman complejos solubles con el Fe^{+2} favoreciendo la disolución de los óxidos de hierro provocando la destrucción local de capa pasiva. La corrosión se acelera en presencia de O_2 y H_2O ya que los complejos de cloro y hierro, $\text{Fe}(\text{III})$, son menos estables que los de $\text{Fe}(\text{II})$ produciéndose la disolución de los mismos y una progresiva acidificación del entorno:

$$4\text{FeCl}_2(\text{aq}) + \text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{FeO}(\text{OH}) + 8\text{HCl}(\text{aq}).$$

A2.3. UMBRAL CRÍTICO DE CLORUROS

Son muchos los estudios que han tratado de establecer un nivel de concentración crítica de cloruros, denominada “umbral de cloruros” o “contenido crítico de cloruros”, a partir del cual se pueda iniciar la destrucción de capa pasiva. La Tabla A2.3 incluye niveles críticos de cloruros obtenidos a partir de diferentes experiencias.¹⁰

¹⁰ Alonso, C; Andrade, C; Castellote, M; Castro, P. Chloride threshold values to depassivate reinforcing bars embedded in a standardized OPC mortar. Volume 30, Issue 7, July 2000, p. 1047–1055.

Tabla A2.3. Niveles críticos de cloruros necesarios para iniciarse la corrosión.

			VALORES O INTERVALOS			
			Cl libres	Cl totales	CI/OH	
CONDICIONES	REFERENCIA	AMBIENTE	% peso cemento			
Soluciones simulando hormigón	Hausmann	Disolución			0,6	
Soluciones simulando hormigón	Gouda	Disolución			0,35	
Acero en soluciones alcalinas con cloruros	Goni y Andrade	Disoluciones			0,25-0,8	
Losas de hormigón con un 10% de Cl	Petterson	Hormigón			1,8-2,9	
Hormigón expuesto a ambientes con Cl	Lambert	Hormigón			3.00	
Hormigón con cloruros	Gouda y Halaka	OPC		3,04		
		BFSC		1,01		
Cemento con diferentes % de A3C	Hussain et al	Hormigones				
			Contenido de C3A: 2,43%	0,14	0,35	
			Contenido de C3A: 7,59%	0,17	0,62	
			Contenido de C3A: 14%	0,22	1.00	
Hormigón mezclado con Cl y expuesto a Cl	Schiesl and Breit	OPC		0,5-1		
		BFSC		1-1,5		
		FA		1-1,5		

A2.4. CLORUROS LIBRES Y CLORUROS TOTALES

Los cloruros disueltos en los poros del hormigón pueden encontrarse en varios estados:

- **Combinados:** o cloruros ligados, quedando inmovilizados por enlaces físicos como la adsorción a los silicatos cálcicos amorfos o ligados químicamente. Cuando se incorporan a los productos resultantes de las reacciones de hidratación reaccionando químicamente con el aluminato tricálcico A_3C forman la sal de Friedl:



El A_3C está presente en el Clinker, de modo que los cementos con un elevado contenido de A_3C tienen una buena capacidad para fijar los cloruros. Los cloruros también pueden combinarse con otras fases del cemento como el C_4AF y el gel SCH (silicato de calcio hidratado).

- **Libres:** permaneciendo en la disolución de poros. Estos cloruros son los que representan un mayor peligro para la corrosión de las armaduras. Son los llamados “cloruros solubles en agua”.

Los porcentajes de cloruros libres sobre el total de cloruros es variable como referencia podemos tomar que oscilan entre el 50%-90%¹¹, ya que depende fundamentalmente del tipo de cemento utilizado. Hay que tener en cuenta otros factores condicionantes como el grado de hidratación, la saturación de la red de

¹¹ Mohammed, T.U; Hamada, H. Relationship between free chloride and total chloride contents in concrete. Cement and Concrete Research. Volume 33, 2003, Pages 1487-1490.

poros, la relación A/C, la existencia de otros iones, el tipo de adiciones y la temperatura, etc.¹²

Los cloruros totales son la cantidad global de cloruros existentes sin distinguir entre cloruro libre y combinado, se les llama también “cloruros solubles en ácido”¹³. Para determinar el contenido de cloruros y poder obtener un perfil de penetración hay que obtener una muestras mediante perforaciones a diferentes profundidades, triturarlas y obtener el contenido de cloruros con respecto al peso del cemento de los cloruros solubles en ácido, estimando el contenido de los cloruros solubles en agua entre el 75% y el 80% de los solubles en ácido.

A2.5. LA DIFUSIÓN DE CLORUROS EN EL HORMIGÓN

La penetración de los cloruros desde el exterior al interior se produce por mecanismos que dependen de la humedad y del grado de saturación del hormigón:

- difusión: cuando hay diferencias de concentración entre dos zonas
- absorción y succión capilar: cuando se producen ciclos de humedad-secado.

En estructuras sumergidas el transporte se produce por difusión, que es un proceso más lento que el que se produce en estructuras aéreas donde se combina la difusión con la absorción y la succión capilar. En hormigones no sumergidos los cloruros penetran a través de la superficie por succión capilar y acceden con mayor rapidez por aquellas zonas en las que la estructura de la red de poros es

¹² Mangat, P.S.; Mohillo. B.T. Chloride binding in concrete containing pfa, gbs or silica fume Ander sea water exposure. Magazine of Concrete Research. Vol. 47, 1995, Pages. 129-141.

¹³ UNE 112010 : 2011. Corrosión en armaduras. Determinación de cloruros en hormigones endurecidos y puestos en servicio. AENOR.

favorable o por donde existen fisuras o defectos. La penetración a mayores profundidades es por difusión que es un proceso más lento^{14,15,16}. Esta circunstancia produce diferencias zonificadas de concentración que tienen como consecuencia la formación de pilas de concentración o gradientes de concentración que hacen que las sales se desplacen por difusión hacia zonas de menor concentración. En el caso en que los cloruros son incorporados al hormigón a través de las materias primas¹⁷ que utilizamos para su fabricación nos encontramos con distribuciones más uniformes lo que dificulta la formación de pilas de concentración, además parte de los cloruros se combinan químicamente con lo que de forma general se puede decir que es menos nocivo en las mismas condiciones que en caso anterior.

El transporte en el interior del hormigón se realiza a través de la estructura de poros, los factores fundamentales que condicionan cinéticamente el proceso de corrosión de las armaduras son:¹⁸

- el espesor y la calidad del **recubrimiento**¹⁹ de las armaduras
- **la exposición** y la concentración de cloruros existente en el ambiente es un factor fundamental ya que a mayor concentración ambiental obtendremos

¹⁴ Costa, A.; Appleton, J. Case studies of concrete deterioration in a marine environment in Portugal. Cement and Concrete Composites. Volume 24, Pages 169-179.

¹⁵ Song, G.; Shayan, A. Corrosion of Steel in Concrete: Causes, detection and prediction. State of the art. ARRB Transport Research Ltd, Review Report 4.

¹⁶ González, J.A. Control de la Corrosión. Estudio y medida por técnicas electroquímicas. CSIC. 1989. P. 323-325.

¹⁷ ACI. Protection of Metals in Concrete Against Corrosion. ACI 222R. Manual of Concrete Practice 2002 Part 1. Materials and Properties of Concrete. Ed. American Concrete Institute. p. 202.

¹⁸ Costa, A.; Appleton, J. Chloride penetration into concrete in marine environment- Part I: Main parameters affecting chloride penetration. Materials and structures. Volume 32, Issue 218, 1999, Pages 252-260.

¹⁹ EHE-08. Instrucción de Hormigón Estructural. Comentarios. Artículo 37.2.7. Ministerio de fomento. 2008.

mayores coeficientes de difusión y por lo tanto mayores velocidades de corrosión.²⁰

- **el contenido de humedad.** Los ciclos de humedad y secado en la superficie del hormigón provocan que el agua penetre con cloruros disueltos a través de la estructura de poros. Los cloruros disueltos quedan en el interior de los poros y, si no están saturados, en el próximo ciclo de humectación penetra de nuevo agua con nuevos cloruros disueltos. Al repetirse el proceso cíclicamente aparecen elevadas concentraciones de cloruros superficialmente. La concentración superficial disminuye progresivamente hacia el interior del hormigón²³; en este sentido hay que señalar también que se producen efectos de lavado superficial con lo que la relación de cloruros con respecto al peso del hormigón tiende a estabilizarse en un periodo de tiempo considerable²¹. Hay que indicar que los valores estimados de contenido de cloruros utilizados para el cálculo de los coeficientes de difusión varían mucho en función del ambiente y la posición del elemento - sumergido, salpicaduras, mareas...etc.

En cementos con adiciones más activas (escorias de altos horno, cenizas volantes, puzolanas naturales...) la penetración por difusión se reduce considerablemente al obtenerse matrices menos porosas.^{22,23,24}

²⁰ Zhang, T. ; Gjorb, O.E. Effect of Chloride Source Concentration on Chloride Diffusivity in Concrete. ACI Materials Journal. Volume 102, Issue 5, 2005, Pages 295-298.

²¹ Ferreira, R.M. Probability-based durability análisis of concrete structures in marine enviroment. Tesis Doctoral. Universidade do Minho. Escola de Engenharia. 2004.

²² Cramer, S.D.; Covino, B.S., Bullard, S.J. et al ; Corrosion prevention and remediation strategies for reinforced concrete coastal Bridges. Cement and Concrete Composites. Volume 24, 2002, Pages 101-117.

²³ Shanfiq, N. Effects of fly ash chloride migration in concrete and calculation of cover depth required against the corrosion of embedded steel reinforcement. Structural Concrete, Volume 5, 2004, Pages 6-7.

²⁴ Sagües, A.A.; Krank, S.C Corrosion forecasting for 75 year durability design of reinforced concrete. Department of Transportation. 2001. University of south Florida.

- **El cemento:** Al disminuir la relación A/C disminuye la difusión. Por otro lado, tal y como hemos comentado anteriormente, los cementos que contienen mayor cantidad de C₃A tienen mayor capacidad de fijación química de cloruros ya que forman la sal de Friedl. La incorporación de adiciones en el cemento y la repercusión en los procesos de corrosión por cloruros es objeto de estudio por lo que es necesario acudir a los artículos relacionados. Una correcta selección y dosificación de la adición mejora considerablemente la resistencia a la difusión de cloruros.²⁵

- **la Temperatura.** Influye de forma considerable en los coeficientes de difusión de cloruros. Hay estudios que demuestran que el coeficiente de difusión de cloruros es relación directa del incremento de temperatura.²⁶

- **la estructura de poros.** Es fundamental el tamaño y la distribución de la red de poros (Fig. A2.2) que permite a los cloruros ser transportados a través del hormigón y llegar a la armadura con una velocidad determinada. Debe prestarse especial atención a relación a/c, la selección de materiales componentes, la dosificación, la puesta en obra del hormigón, la compactación y el curado la para conseguir un hormigón de elevada compacidad y evitar en la medida de lo posible la formación de huecos rellenos de aire próximos a la armadura.

Otro aspecto que influye es la posición que ocupa la barra en la pieza de hormigón respecto a la dirección de hormigonado (Posición I de adherencia buena y Posición II de adherencia deficiente)²⁷; En las armaduras colocadas

²⁵ Xianming Shi, Ning Xie, Keith Fortune, Jing Gong .Durability of steel reinforced concrete in chloride environments: An overview. Construction and Building Materials, Volume 30, 2012, Pages 125–138.

²⁶ Du, Y.G.; Clark, L.A. y Chan, H.C Residual Capacity of corroded reinforcing bars. Magazine of Concrete Research. Volume 57, Issue 3, 2005, Pages 135-147

²⁷ Instrucción EHE-08: Art. 69.5.1.1 Generalidades.

perpendicularmente al vertido del hormigón, es decir, en posición horizontal y próximas a la cara superior de la pieza hormigonada (Posición II) tienden a formarse huecos en la parte inferior motivadas por el asiento plástico y la exudación.²⁸

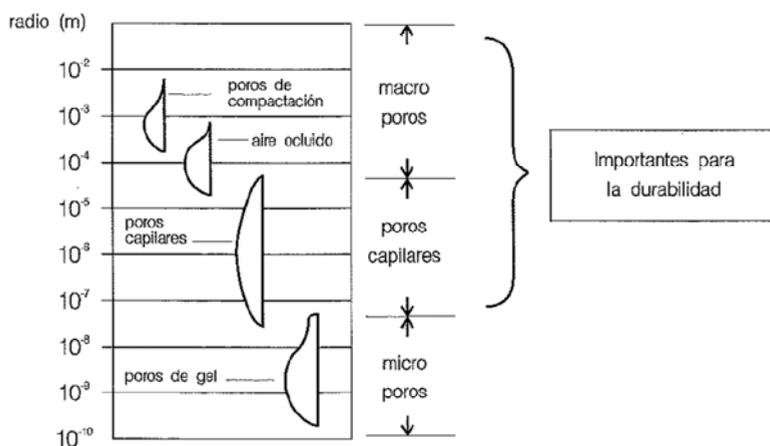


Fig. A2.2 Estructura de poros del hormigón según Setter. Fuente:CEB

- **La fisuración.** Facilita el acceso del oxígeno y del agua que puede transportar disueltos los iones cloruro hasta la armadura de una forma rápida. Debe controlarse tanto en la fase de diseño como durante la ejecución de la estructura.

²⁸ Petterson, K.H. Factors influencing chloride induced corrosion of reinforcement in concrete. Durability of building materials and components. Volume 1, 1996, Pages 334-341.

A2.6. MÉTODOS PARA LA DETERMINACIÓN DE CLORUROS Y MODELOS PARA LA ESTIMACIÓN DE LA DIFUSIÓN DE CLORUROS

Sobre un hormigón endurecido podemos estimar cualitativamente la presencia de cloruros aplicando una disolución de Nitrato de Plata a una concentración del 1%, una vez pulverizada la disolución si existen cloruros adquiere un color blanquecino.



Fig. A2.3 Ensayo de penetración de cloruros con AgNO_3 . Pelkon . Dinamarca²⁹

La norma UNE 112010:1994 indica de forma precisa la metodología que se debe seguir para poder determinar de forma cuantitativa los cloruros en hormigones endurecidos y puestos en servicio.

Existen además diferentes métodos que permiten modelizar la difusión de cloruros. De forma simplificada se puede decir que sigue una ley proporcional a la raíz cuadrada del tiempo:

$$X = Kc \cdot \sqrt{t} \quad (7)$$

²⁹ <http://www.pelcon.dk>

Siendo:

X: La profundidad alcanzada por los cloruros (mm)

Kc: Constante dependiente del hormigón utilizado y de la exposición

T: tiempo en años

En la actualidad se utilizan modelos más complejos que pueden tener en cuenta numerosas variables como la concentración de cloruros, la temperatura, el recubrimiento, el % de cloruros respecto al peso del cemento, etc^{14,30,31,32}. Un modelo muy utilizado para predecir la velocidad de penetración de cloruros y ajustarlo a las concentraciones reales encontradas en la pieza es la 2ª ley de Fick:

$$Cx - Cb = (Cs - Cb) \cdot \left[1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2 \cdot \sqrt{D \cdot t}} \right] \quad (8)$$

Siendo:

Cx: Contenido de cloruros a una profundidad x

Cs: Contenido de cloruros a una profundidad en la superficie

Cb: Contenido de cloruros iniciales (de los materiales componentes del Hormigón)

D: Coeficiente de difusión efectiva de los cloruros

t: tiempo de exposición

erf: función de error

³⁰ Bre Centre for Concrete Construction. Corrosion of Steel in concrete. CRC.Londres. 2000.

³¹ FIB. Model Code for Service Life Design. 2006. Bulletin 34. Lausanne. Switzerland.

³² Izquierdo, D. Bases de diseño para un tratamiento probabilista de los procesos de corrosión de las armaduras en el hormigón. Tesis Doctoral. 2003. ICCP. Madrid.

Los modelos existentes para predecir la difusión de cloruros son modelos aproximados ya que la naturaleza heterogénea de la matriz del hormigón y las numerosas variables que pueden intervenir en el proceso hacen que la modelización del proceso sea compleja.

Hay que señalar que el modelo de Fick se desarrolló suponiendo una estructura del hormigón homogénea, isotrópica e inerte. Considera además el movimiento de los iones en una disolución cuando en realidad se trata de un medio poroso y no tiene en cuenta que los iones se mueven a distinta velocidad y que pueden ser fijados físicamente o químicamente. Por ello, se obtienen estimaciones aproximadas y podemos obtener dispersiones considerables cuando se compara con los obtenidos a partir de los ensayos realizados sobre probetas o piezas de estructuras en servicio.

De forma general a partir de resultados experimentales podemos señalar que para un hormigón de baja calidad se pueden obtener valores del coeficiente de difusión de $7,5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ y en un hormigón de buena calidad se puede llegar a $0,1 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$.

La EHE-08 en su Anejo 9 (1.2.2.2) establece también un modelo para estimar la penetración de cloruros.

Tal y como se ha visto, los cloruros tienen un efecto importante sobre la durabilidad por varios motivos: destruyen la capa pasiva de las armaduras, provocan descensos locales del pH, tienen un efecto higroscópico, aumentan la conductividad del electrolito y provocan la aparición de pilas de corrosión.

Es por tanto fundamental, tener presente aquellos aspectos que de forma inequívoca mejoran el comportamiento del hormigón armado frente al ataque por cloruros:

- Seleccionar y dosificar adecuadamente los materiales (EHE Cap. 6 y 7).
- Control del vertido del hormigón y colocación (EHE Art. 71.5.1).
- Realizar una correcta compactación (EHE Art. 71.5.2).
- Utilizar relaciones A/C bajas (EHE Art. 37.3).
- Realizar un correcto curado (EHE Art. 71.6).
- Asegurar el recubrimiento de armaduras (EHE Art. 37.2.4).
- Controlar la fisuración (EHE Art. 49 y 37.4.1).

ANEXO 3: ION SULFATO

A3.1. CONSIDERACIONES PREVIAS Y ASPECTOS NORMATIVOS

Se exponen en este apartado algunos aspectos recogidos en normativas relacionados con los iones sulfato (materiales y tipos de ambiente) y se describen brevemente los efectos que pueden producir en la propia matriz y en las armaduras.

Los sulfatos, SO_4^{-2} , al igual que los cloruros y los sulfuros son iones despasivantes del acero y aunque el ataque por sulfatos es menos habitual que el ataque por cloruros debe tenerse en cuenta la presencia de este tipo de iones en determinados ambientes.¹

La presencia de sulfatos afecta considerablemente a la durabilidad del hormigón armado ya que no solo es capaz de iniciar procesos de corrosión de las armaduras y también ataca al propio hormigón endurecido dado que reacciona químicamente con los compuestos de la matriz cementante formando productos expansivos.

Los sulfatos de sodio, potasio, calcio o magnesio pueden encontrarse en el suelo formando minerales o disueltos en agua adyacente a las estructuras de hormigón armado. Los sulfatos de origen natural se encuentran en suelos orgánicos, suelos que contengan turbas, suelos arcillosos o aguas freáticas de estos mismos suelos, que pueden producir sales sulfatadas. Los que forman las sales más agresivas son el sulfato de amonio, NH_4SO_4 , el sulfato de calcio, $CaSO_4$, el sulfato de magnesio, $MgSO_4$, y el sulfato de sodio, Na_2SO_4 . Otra fuente natural de sulfatos, es el agua de mar, que aparte de contener sales de sulfatos, está compuesta de otras sales:

¹ EHE-08. Instrucción de Hormigón Estructura. Capítulo 7. Durabilidad. Ministerio de fomento. 2008. Art. 37.4

cloruro de sodio NaCl, cloruro de magnesio MgCl₂, sulfato de magnesio, MgSO₄, sulfato de calcio CaSO₄, cloruro de potasio KCl, y sulfato de potasio K₂SO₄.

Para la corrosión inducida por sulfatos la *EHE-08* define los tipos de exposición Qa, Qb y Qc², el Eurocódigo 2, *EN 1992-1-1:2004* conforme a la norma *EN 206-1*, establece las clases de exposición XA1, XA2 y XA3, la norma americana *ACI 218-08* establece tres categorías para el ataque por sulfatos, S1, S2, S3 y S4, la australiana *AS 3600* la B1 y U, la canadiense *CSA A23.1: 2004* define la clase S1, S2 y S3 y la India *IS 456:2000* la S1, S2, S3 y S4.

Tabla A3.1. Tabla-resumen de los contenidos límite de cloruros en agua, áridos, adiciones y hormigón según la EHE-08.

EHE- 08	Agua (Art. 27)	Áridos (Art. 28.7) cont. max. soluble en ácido	Adiciones (Art. 30) C.Volantes
	≤ 1g/l (1000 ppm)* ¹	≤ 0,08 % masa árido* ²	≤ 3 %

*¹Excepto en el cemento SR que se eleva este límite a 5g/l (5000ppm)

*² En el caso de escorias de alto horno enfriadas por aire será 1%

Las normas tratan de limitar también los contenidos de iones sulfato en los materiales componentes. A continuación se incluye la Tabla A3.1, tabla resumen de la limitación que establece la EHE-08 que además nos referencia en su articulado las normas UNE que permiten determinarlos.^{3,4,5}

² EHE-08. Instrucción de Hormigón Estructura. Capítulo 2. Criterios de seguridad y bases de cálculo. Ministerio de fomento. 2008. Art. 8.2.2. (tablas 8.2.3 a y 8.2.3 b).

³ UNE 83956 Durabilidad del hormigón. Aguas de amasado y aguas agresivas. Determinación del contenido en ion sulfato. 2008.

Para la fabricación de hormigones los cementos deben ser específicos (SR), con características adicionales de resistencia a sulfatos siempre que el contenido sea mayor a 600 mg/l en el caso de aguas o igual o superior a 3000 mg/kg en el caso de suelos (excepto cuando se trate de agua de mar o cuando existan simultáneamente contenidos de cloruros superiores a 5000 mg/l).

Existen artículos que centran su atención en la corrosión de las armaduras en presencia de sulfatos pero son relativamente escasos si se compara con los estudios realizados en base a las consecuencias que tienen estos iones sobre el hormigón y efectos que producen sobre la matriz cementante^{6,7,8}

A3.2. EFECTOS SOBRE EL HORMIGÓN ARMADO

La existencia de sulfatos en el hormigón puede provocar un deterioro considerable de la masa de hormigón⁹ debido a la formación de:

- Yeso, a partir de la reacción con los hidróxidos de calcio formando sulfatos de calcio dihidratados ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) provocando un ablandamiento y una pérdida de

⁴ UNE 1744-1. Ensayos para determinar las propiedades químicas de los áridos. Parte 1: Análisis químico. 1999.

⁵ UNE-EN 196-2. Métodos de ensayo de cementos. Parte 2: Análisis químico de cementos. AENOR 2006.

⁶ Skalny, Jan; Odler Ivan ; Marchand Jacques Sulfate attack on concrete, E & FN Spon, London 2002.

⁷ Xiao-Bao Zuo, Wei Sun, Cheng Yu, Numerical investigation on expansive volume strain in concrete subjected to sulfate attack, Construction and Building Materials, Volume 36, November 2012, Pages 404-410, ISSN 0950-0618.

⁸ Paul Brown, R.D. Hooton, Ettringite and thaumasite formation in laboratory concretes prepared using sulfate-resisting cements, Cement and Concrete Composites, Volume 24, Issues 3-4, June-August 2002, Pages 361-370, ISSN 0958-9465.

⁹ NORMA ACI 201.2R . Guía para la durabilidad del Hormigón. Comité ACI 201. p 13.

resistencia del hormigón debido a la pérdida de cohesión de la matriz cementante por pérdida de adherencia entre la pasta y las partículas de agregado¹⁰.

- Ettringita a partir de la combinación con los aluminatos de calcio hidratados formando aluminato de calcio trisulfato 32-hidratado ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$) que provoca un aumento de volumen del sólido y por lo tanto expansiones y fisuraciones.

- Sulfato de magnesio, si existe, además de los compuestos anteriores se produce la Brucita $\text{Mg}(\text{OH})_2$ que es muy expansiva y genera grandes presiones de cristalización.

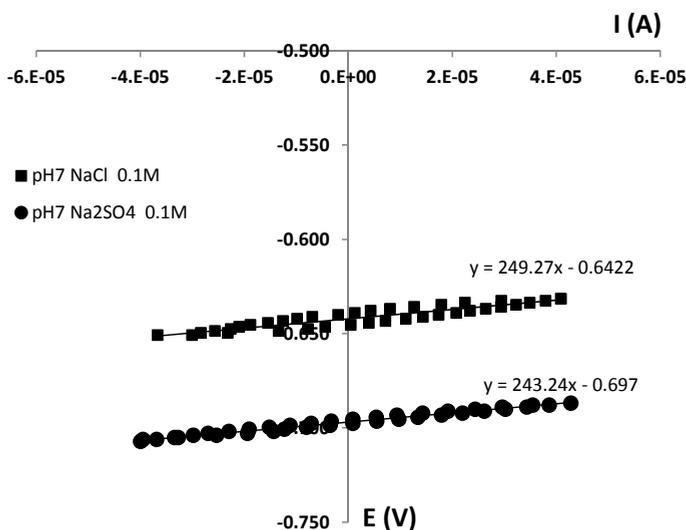


Fig. A3.1. Polarizaciones de un electrodo de $0,17 \text{ cm}^2$ de superficie en disolución acuosa a $0,1\text{M}$ de NaCl y Na_2SO_4 . El valor de la pendiente coincide con R_p (Ω) y la ordenada al origen coincide con (E_{corr}).

¹⁰ Rivva-Lopez, E; Durabilidad del Concreto. Ataque químico por sulfatos. Instituto de la Construcción y Gerencia. ICG. 2011. Cap. IV. P. 1-29.

Por otro lado, es importante señalar que los iones sulfato, SO_4^{-2} , son capaces de atacar al acero al igual que ocurría con los cloruros ver (Fig. A3.1). Aunque el pH sea elevado, es capaz de afectar a la estabilidad de la capa de óxido pasivo y provocar la despasivación de la armadura y la corrosión de la misma¹¹. El acceso directo a las armaduras de aguas con sulfatos se puede ver favorecida por los procesos expansivos que se producen en la matriz cementante al formarse la ettringita. En este caso los daños que pueden provocar los sulfatos en las armaduras pueden ser más severos que los que producen los cloruros¹².

El ataque que producen los iones sulfato a las armaduras embebidas en el hormigón armado ha sido menos estudiado. La corrosión de las armaduras por iones sulfato es un mecanismo de ataque menos habitual que el ataque por cloruros por varios motivos:

- al reaccionar los sulfatos con la matriz cementante, tal y como hemos visto anteriormente, se forma compuestos (ettringita....) y se limita su accesibilidad a la armadura al quedar retenidos.
- En ambientes marinos puede ser transportado de forma aérea. Es un ion que se encuentra en aguas de mar en concentraciones relativamente bajas. El ion sulfato en % de residuo sólido del soluto del agua representa un 7,75% del total mientras que los cloruros representan el 55%.

¹¹ P. Ghods, O.B. Isgor, G. McRae, T. Miller, The effect of concrete pore solution composition on the quality of passive oxide films on black steel reinforcement, Cement and Concrete Composites, Volume 31, Issue 1, January 2009, Pages 2-11.

¹² E.E. Abd El Aal, S. Abd El Wanees, A. Diab, S.M. Abd El Haleem, Environmental factors affecting the corrosion behavior of reinforcing steel III. Measurement of pitting corrosion currents of steel in $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solutions under natural corrosion conditions, Corrosion Science, Volume 51, Issue 8, August 2009, Pages 1611-1618.

- Al ser un ion que tiene un tamaño mayor que los Cl^- y tener mayor carga, su interacción física es mayor y tiene una velocidad de difusión menor¹³.

La protección frente a los ataques de sulfatos se logra retrasando el acceso, la difusión de los mismos mediante el uso de los componentes adecuados para fabricar el hormigón. Es por tanto fundamental controlar la relación a/c, colocar el hormigón correctamente, compactarlo, realizar un curado adecuado y utilizar cementos con bajo contenido en aluminato tricácico (A_3C)¹⁴.

¹³ A.B Yilmaz, B Yazici, M Erbil, The effects of sulphate ion on concrete and reinforced concrete, Cement and Concrete Research, Volume 27, Issue 8, August 1997, Pages 1271-1279.

¹⁴ Mather, B; Field and Laboratory Studies of the Sulphate Resistance of Concrete. Proceeding of the Thovorldson Symposium. 1968. University of Toronto. Pages 66-76.

ANEXO 4: SENSORES Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES

A4.1 LOS SENSORES QUÍMICOS

Se han incluido en este anexo algunos apartados que complementan la información proporcionada en el capítulo 2 referida a los tipos de sensores electroquímicos. Se incluyen clasificaciones y definiciones que permiten entender mejor aspectos relacionados con las técnicas de medida y los tipos de electrodo empleados.

Los sensores químicos comenzaron a desarrollarse a principios del S. XX a partir del desarrollo del electrodo de vidrio, aunque fue a partir de 1950 cuando la aplicación de este tipo de sensores adquiere un gran auge.¹

Los sensores químicos son dispositivos capaces de responder selectivamente a una muestra y transformar la información química en una señal analítica útil. La información se origina a partir de reacciones químicas o de cambios en sus propiedades físicas.²

Tienen 2 elementos básicos: el elemento de reconocimiento químico o **receptor (R)** que se encuentra inmovilizado sobre un **transductor (T)**. En ocasiones pueden incluir membranas entre la muestra y el receptor o entre el receptor y el transductor. Al interactuar el receptor con el analito se produce una señal primaria que puede consistir en un cambio de color (óptica), un cambio de potencial en su superficie (electroquímica), un cambio de temperatura, (térmica), etc... que el transductor convierte en una señal medible (señal secundaria), generalmente de tipo eléctrica.

¹ W. Göpel, J. Hesse, J.N. Zernel, Sensors. A comprehensive survey. Vol 2, VCH, Weinheim, 1991.

² A. Hulanicki, S. Glabn, F. Igman, Chemical sensors definitions and classification, Pure and Applied Chemistry Volume 63, 1991, Pages 1247-1250.

La señal secundaria se procesa, pudiéndose amplificar, se registra y se presenta en forma de dato. Esta forma de utilización del sensor químico posibilita la integración temporal y espacial del proceso de medida al realizar las medidas a tiempo real.³

Las dos funciones básicas y complementarias asignadas a un sensor químico corresponden a los procesos de reconocimiento y transducción, que pueden tener lugar simultáneamente o de forma consecutiva en función de las características del sensor.⁴

Durante la etapa de reconocimiento del analito (iones, moléculas, microorganismos...), el material receptor es el responsable del proceso y determinará las características de selectividad del dispositivo. El material receptor puede aparecer integrado, acoplado o inmovilizado sobre un soporte.⁵

Existe una gran variedad de materiales utilizados como receptores que podemos clasificar de acuerdo a su origen en inorgánicos, orgánicos y biológicos. Para las estructuras de hormigón armado se utilizan habitualmente materiales receptores de tipo inorgánico, que en ocasiones pueden aparecer aglutinados en matrices orgánicas (por ejemplo, determinadas pastas resistivas comerciales utilizadas para fabricar sensores thick-film).

El reconocimiento molecular o iónico se lleva a cabo mediante interacciones de carácter químico, físico o mixto (enlaces covalentes, puentes de hidrógeno,

³ S. Alegret, Els sensors químics: un nou concept en instrumentació analítica, Arxius de les Seccions de Ciències, I.E.C. 100, 1995, Pages 385-397.

⁴ S. Alegret, Els sensors químics com a exemple de Sistema analític integrat, Cicle de Conferències: Els nous Horitzons de la química: El terrenys interdisciplinaris, Societat Catalana de Química (Institut d'Estudis Catalans). Barcelona, 2000.

⁵ R. W. Cattrall, Chemical Sensors. Oxford University Press, New York, 1977.

fuerzas de Van der Waals, procesos de fisisorción, quimisorción, etc...). Estas interacciones producen un cambio energético en el entorno del sistema sensor que el transductor se encarga de transformar en señales de tipo analítico.

En ocasiones, entre la muestra y el receptor se introducen membranas semipermeables. Su finalidad principal es aumentar la selectividad del sensor químico y excluir determinadas especies químicas. La membrana impide el acceso al receptor por el tamaño (acetato de celulosa, nylon...) o por su carga (Naflón). A veces, lo que se persigue con la membrana es proteger el receptor, el transductor o ambos materiales, mejorando su vida útil. También es habitual utilizar membranas para obtener señales más estables.⁶

Los materiales transductores son los que se encargan de transformar la energía generada en la etapa de reconocimiento del receptor en una señal secundaria de dominio fácilmente tratable, habitualmente de tipo eléctrico. Esta información cuantitativa permite a través del análisis de la magnitud determinar la concentración o la actividad de dicha especie reconocida en las etapas previas de calibrado del sensor. Los tipos de materiales transductores son de tipo electroquímico (conductores como Pt, Au, Cu), ópticos (dispositivos fotoeléctricos), másicos (cuarzos piezoeléctricos como BaTiO₃, ZnO...), térmicos (termistores), magnéticos.

A4.2 CLASIFICACIÓN DE LOS SENSORES

Hay muchos tipos de sensores por lo que las podemos encontrar multitud de clasificaciones: en base a su mecanismo de respuesta, al material empleado como receptor, a la tecnología empleada en su construcción, etc.

⁶ W. Göpel, J. Hesse y J.N. Zernel. Sensors. A comprehensive Survey. Volume1. VCH, Weinheim, 1989.

Las clasificaciones más habituales son aquellas que se fundamentan en el mecanismo de transducción, en el tipo de especie detectada y en la metodología experimental implementada.

La IUPAC (Internacional Union of Pure and Applied Chemistry) establece la siguiente clasificación de sensores basada en el principio de funcionamiento del transductor y diferencia los siguientes:

- Óptico: Transforman el cambio en los fenómenos ópticos resultantes de la interacción del analito con el receptor. Se subdividen de acuerdo al tipo de propiedad óptica de que se trate: absorbancia, reflectancia, luminiscencia, índice de refracción, efecto optotérmico y dispersión de la luz.
- Electroquímico: Transforman el efecto de la interacción electroquímica analito-electrodo. El efecto puede ser estimulado eléctricamente o ser el resultado de una interacción espontánea. Se subdividen en los siguientes subgrupos: voltamétricos, conductimétricos, potenciométricos, transistores de efecto de campo sensibilizados químicamente y potenciométricos de electrolito sólido para gases.
- Eléctrico: Se basan en la medida del cambio de las propiedades eléctricas como consecuencia de la interacción analito-receptor sin que se produzca ningún proceso electroquímico. A este grupo pertenecen los sensores que se basan en semiconductores de óxidos metálicos, semiconductores orgánicos, conductividad electrolítica y permeabilidad eléctrica.
- Másico: Transforman el cambio de masa de una superficie modificada especialmente en un cambio de las propiedades del material soporte. Existen dos tipos, de onda acústica en el volumen (BAW) y de onda acústica superficial (SAW).
- Magnético: se basan en el cambio de propiedades paramagnéticas resultantes

de la acción analito-receptor.

- Térmico: basado en la medida del calor producidos del efecto de las reacciones químicas o adsorciones con el analito.
- Otros: Serían aquellos dispositivos que emplean otras propiedades físicas en la determinación de la composición química.

A4.3 CARACTERÍSTICAS EXIGIBLES A UN SENSOR

Es posible que obtengamos sensores que en laboratorio funcionen correctamente pero que en su aplicación real existan factores que puedan condicionar su funcionamiento (presión, la temperatura, posición y configuración de los electrodos...). Es fundamental establecer las condiciones necesarias para la correcta caracterización del sensor y realizar los ensayos adecuados que permitan evaluar la aptitud del sensor al servicio que va destinado.

Sensores ideales no existen, pero hay una serie de características que debemos exigir a un sensor químico como:

- Economía: La economía del sensor está básicamente ligada a la tecnología y materiales empleados en su fabricación.^{7,8}

⁷ J.P. Hart, S.A. Wring. Recent developments in the design and application of screen-printed electrochemical sensors for biomedical, environmental and industrial analysis. Trends Anal. Chem. Volume 16, Issue 2, 1997, Pages 89-103.

⁸ M. Albareda-Sirvent, A. Merkoçi, S. Alegret. Congratulations used in the design of screenprinted enzymatic biosensors. A review. Sensors and actuators B, Volume 69, 2000, Pages 153-163.

- Construcción sencilla: Poder fabricar los dispositivos en un laboratorio propio mediante tecnologías sencillas y seguras por un grupo de investigación es un factor fundamental (coste y a la optimización de los sistemas sensores).^{9,10}
- Resistencia: El dispositivo debe tener una robustez adecuada a su aplicación futura.¹¹
- Tamaño: Lo ideal es que sea de pequeñas dimensiones, portátil y de manipulación sencilla.
- Fiabilidad, reproducibilidad, sensibilidad y límites de detección adecuados a su uso.
- Durabilidad: determinadas aplicaciones requieren que los sensores sean estables a largo plazo.

Al realizar medidas con sensores químicos, ya sea realizada en laboratorio o en campo, podemos cometer distintos tipos de errores. Los datos que obtenemos son estimaciones del valor real de medida.

Las causas más comunes por las que se cometen errores suelen ser de tipo químico: interferencias iónicas, fallos en el procedimiento de calibración, pérdida de componente en la interfase química, potenciales de contacto o por efectos de matriz.

⁹ A.A.S.C. Machado. Conductive epoxy-based ion-selective electrodes. *Analyst*, Volume 119, 1994, Pages 2263-2274.

¹⁰ A. Galán-Vidal, J. Muñoz, C. Domínguez, S. Alegret. Thick-film biosensors. Cap. 17, Academic/Plenum Publishers, New York, 1999.

¹¹ S. Alegret. Sobre senyals, sensors i altres aspectes de l'anàlisi química. Discurs de la sessió inaugural del curs 1992-1993. Institut d'Estudis Catalans, Barcelona, 1992.

Por otro lado, factores como la temperatura o la existencia de campos electromagnéticos o el correcto funcionamiento de los equipos deben ser tenidos en cuenta.¹²

A4.4 INSTRUMENTACIÓN: TIPOS DE ELECTRODOS-SENSORES

Para realizar una potenciometría son necesarios los siguientes elementos¹³:

- Electrodo de referencia (RE – Reference Electrode).
- Electrodo de trabajo o electrodo indicador (WE – Working Electrode).
- Dispositivo de medida de potencial.

Para la realización de medidas de potencial controlado o corriente controlada es necesario incorporar un tercer electrodo:

- Contraelectrodo (CE- Counter Electrode – Auxiliary Electrode).

(RE) Electrodo de Referencia:

Como ya se indicó al describir las técnicas potenciométricas en el capítulo 2, las referencias deben tener un potencial estable. Esta condición hace que el número de electrodos que podemos utilizar como electrodos de referencia sea limitado. En los últimos años, el interés de los investigadores se ha centrado en obtener electrodos de referencia compactos, robustos y fiables.

¹² <http://www.mdpi.net/sensors> (A. Dybko. Errors in Chemical sensor measurements. Sensors 1, 2001, Pages 29-37.

¹³ Brunatti, C.; De Napoli, H. Métodos Potenciométricos. Facultad de Ciencias. UCV.

A continuación se detallan los electrodos de referencia clásicos, que a su vez son los más utilizados.

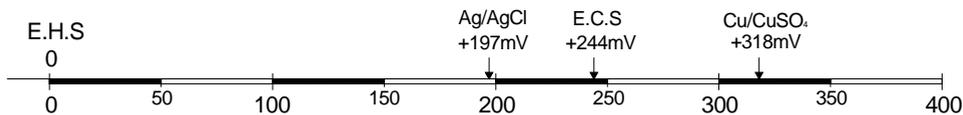


Fig. A4.1 Potenciales de los electrodos de referencia respecto al estándar de Hidrógeno (EHS)

- *EHS: Electrodo estándar de hidrógeno*, no se utiliza en montajes prácticos debido a lo complejo que resulta instrumentar con este tipo de electrodos. Es el electrodo que se utiliza por convenio como electrodo de referencia para establecer el potencial estándar de los demás electrodos siendo su potencial por definición 0 V a cualquier temperatura. El electrodo se compone de un alambre platinado inmerso en una disolución en la que la actividad del protón H^+ es 1,00 y en la que se burbujea gas H_2 a una presión de 1 atmósfera. (Fig. A4.2)

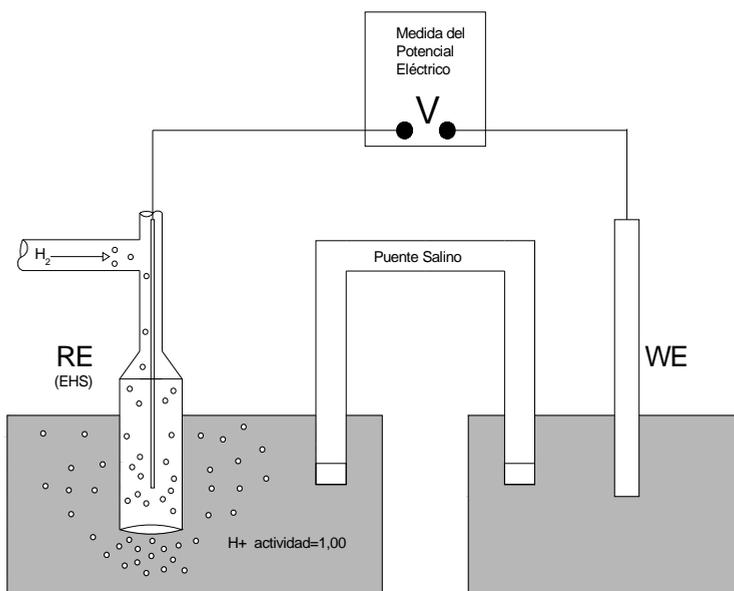


Fig. A4.2 Celda con el esquema del funcionamiento de un Electrodo Estándar de Hidrógeno.

Para determinar el potencial de semipila estándar de un electrodo determinado (E_0), se disponen dos disoluciones acuosas separadas por un puente salino para evitar su mezcla. Por un lado, se dispone el electrodo del metal en una disolución 1M de sus iones a 25°C. El voltímetro se conecta a los dos electrodos, para obtener el potencial normal de reducción del electrodo.

El potencial medido en electrodos compuestos por metales con mayor tendencia a oxidarse que el hidrógeno tiene signo negativo.

- *ECS: Electrodo de Calomelanos* es un electrodo muy utilizado como electrodo de referencia para medir el potencial en disoluciones dado que es muy fácil de implementar y su mantenimiento es sencillo.

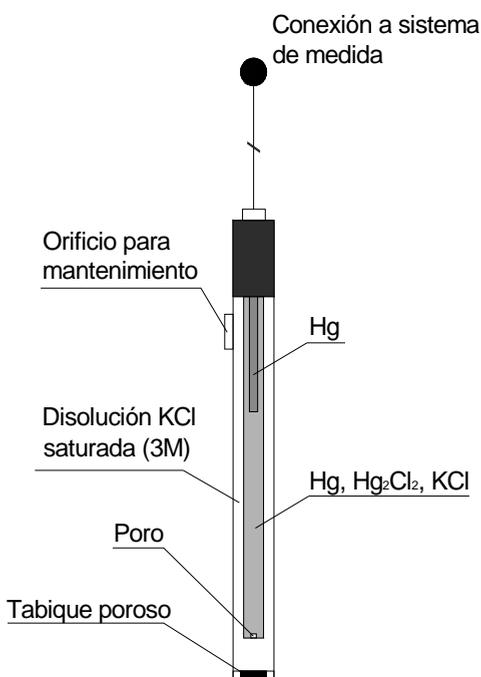


Fig. A4.3 Esquema de un electrodo de Calomelanos

El electrodo de calomelanos está formado por un doble encapsulado de vidrio. Tiene un tubo interior de vidrio que contiene una pasta con Hg y Hg_2Cl_2 que queda rodeada por otro tubo en el que hay una disolución de KCl saturada, $\approx 3\text{M}$, (Fig. A4.3). Un pequeño orificio conecta ambos tubos y en el extremo inferior se encuentra un tabique poroso que permite el contacto eléctrico con el analito. El potencial de este electrodo comparado con el EHS a 25°C es de $+0,244\text{ V}$ y se mantiene estable a esa temperatura siempre que la disolución de KCl del tubo exterior este saturada. Es recomendable realizar un mantenimiento periódico añadiéndole KCl y almacenarlo siempre sumergiéndolo en disoluciones de KCl saturadas para evitar que se deteriore el tabique poroso y que los iones pasen a la disolución exterior provocando que la disolución interior deje de estar saturada. Un incorrecto mantenimiento puede afectar a la estabilidad del electrodo y por tanto a la fiabilidad de las medidas.

El mayor problema que plantean este tipo de electrodos es que contienen mercurio y que la solubilidad del KCl es sensible a la temperatura, por lo que no puede ser utilizado a altas temperaturas.

- *Electrodo de Plata-Cloruro de Plata:* El electrodo de Plata/Cloruro de Plata (Ag/AgCl) está formado una capsula de vidrio en cuyo interior se aloja un hilo de plata recubierto por una fina capa de AgCl. Este hilo está sumergido en una disolución de KCl (Fig. A4.4). En el extremo del electrodo existe un puente salino de vidrio poroso. Su potencial con respecto al EHS cuando la disolución de KCl está saturada es de $+0,197\text{ V}$. Este electrodo tiene la ventaja de ser operativo a altas temperaturas pero es más propenso a que reacciones con la muestra produzcan complejos insolubles de plata que pueden bloquear tabique poroso.

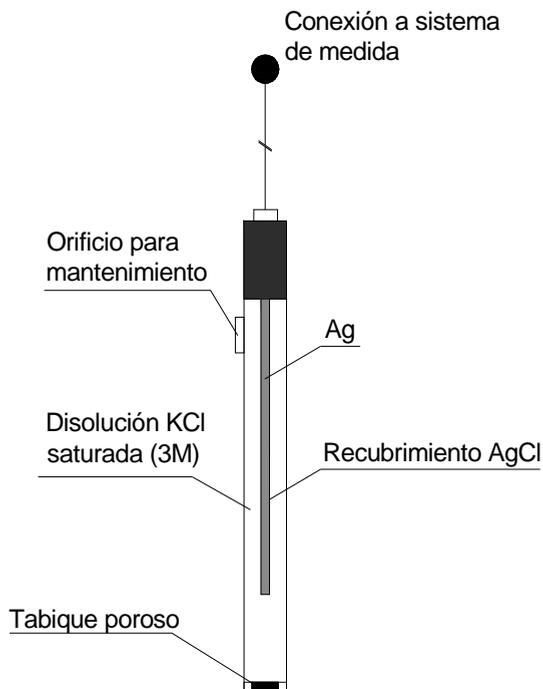
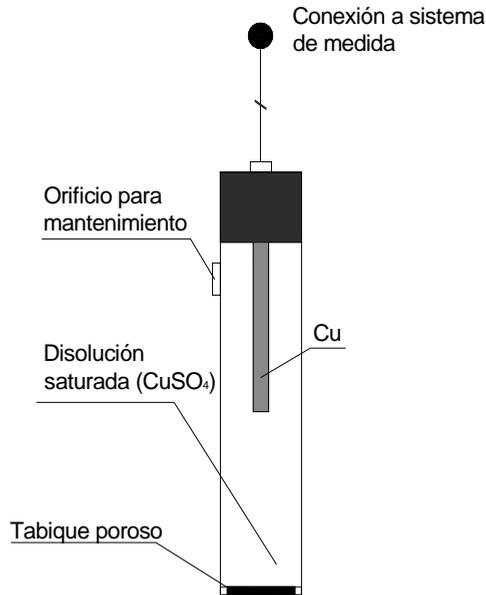


Fig. A4.4 Esquema de un electrodo de Ag/AgCl.

- *Electrodo de Cobre-Sulfato de Cobre*: El electrodo de Cobre/Sulfato de Cobre (Cu/CuSO_4) está formado una capsula de vidrio, plástico o material cerámico en cuyo interior se aloja un hilo o varilla de cobre puro sumergido en una disolución saturada de Sulfato de Cobre (Fig. A4.5). En el extremo del electrodo existe un tabique poroso.

Su potencial con respecto al EHS cuando la disolución de CuSO_4 está saturada es de +0,318 V. Este electrodo tiene la ventaja de ser bastante robusto lo que lo hace ideal para medidas de campo.

Fig. A4.5 Esquema de un electrodo de Cu/CuSO₄

(CE) Contraelectrodos o electrodos auxiliares:

El electrodo auxiliar o contraelectrodo que es el que permite la circulación de corriente hacia el electrodo de trabajo, debe ser un material conductor y poco polarizable. Puede ser utilizado como contraelectrodo una barra de grafito, platino, acero inoxidable, etc. Es recomendable que su superficie sea mucho más grande que la del electrodo de trabajo.

A4.5 CLASIFICACIÓN DE LOS SENSORES POTENCIOMÉTRICOS

Los sensores electroquímicos de tipo potenciométrico se subdividen en 2 grandes

grupos, los electrodos convencionales o metálicos, y los electrodos ion selectivos (ISE's)¹⁴.

Los electrodos metálicos se clasifican en:¹⁵

- Clase 0: Metales inertes usados en celdas electroquímicas redox. Se les llama también electrodos REDOX ya que idealmente intercambian electrones con los componentes de las soluciones reversiblemente (ej: Pt)
- Clase 1: Metal/Ion Metálico. Se basan en el intercambio reversible de iones metálicos de un metal sumergido en una disolución que contiene sus iones (ej: Ag/Ag⁺).
- Clase 2: Metal/Sal insoluble de Metal, Óxido/Óxido de metal (MMO). Sistema reversible que responde a reversiblemente tanto a los iones metálicos y al ion de la sal (ej: Ag/AgCl, Ti/TiO₂).
- Clase 3: Metal/Sal metálica/Sal o complejo del segundo metal/Catión del segundo metal.

Algunos elementos metálicos han sido y continúan siendo utilizados como electrodos potenciométricos dada su facilidad para interactuar con especies químicas en cualquier medio que les rodea, alterando significativa y espontáneamente su potencial.

Entre las aplicaciones que ha generado el uso de electrodos metálicos (o también electrodos derivados tipo metal-metal sal/óxido (M/MX o M/MO) se pueden

¹⁴ R. Kellner, J.M. Mermet, M. Otto, H.M. Widner, Analytical Chemistry. Cap 7. Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 1998.

¹⁵ D.C. Harris, Exploring Chemical Analysis, 2ªed. W.H. Freeman and Company, New York, 2001.

mencionar las medidas de pH, el uso como electrodos de referencia y las determinaciones iónicas.

En las dos primeras aplicaciones, los electrodos metálicos han tenido gran éxito, no obstante, el papel de electrodos como sensores de iones se ha visto afectado muy frecuentemente debido a la facilidad de reacción, a la capacidad de formar compuestos insolubles con otras especies distintas al analito que se mide.

Electrodos selectivos de Iones (ISE):

El principio operacional de los ISE se basa en el cambio su potencial contra un electrodo de referencia cuando no circula corriente por el sistema (condiciones de corriente 0).

El potencial del ISE es una función de la actividad de las especies iónicas existentes en la disolución, estableciéndose una diferencia de potencial que entre las dos caras de su membrana como consecuencia de su permeabilidad selectiva logrando de ese modo el reconocimiento del analito.

Pese a la gran capacidad de discriminación de ciertos cationes y aniones, es habitual que este tipo de sensores no sean solamente sensibles a un solo ion, por lo que la respuesta del sensor puede verse afectada por otros iones presentes en la muestra (interferentes) y por ello deben estudiarse y definir los coeficientes de selectividad.

Los primeros sensores de este tipo incorporaban un electrodo sumergido en una disolución interna y quedaba inmerso en una membrana separadora que es la que separa la muestra de la disolución interior, posteriormente se desarrollaron los sensores poliméricos de contacto sólido consistentes en hilos metálicos

recubiertos de membranas selectivas de iones lo que ha permitido fabricar electrodos de menor tamaño.

Se suelen clasificar estos electrodos en función de la composición de la membrana^{16,17, 18} que separa la solución del analito de la solución de referencia (electrodos de membrana de vidrio, electrodos de membrana cristalina y electrodos de membrana líquida).

Para la medida del pH de disoluciones se realiza la medida del potencial que se desarrolla a través de una membrana de vidrio que separa dos soluciones con diferente concentración de ion hidrógeno.

Además, actualmente se han desarrollado electrodos de membrana selectivos de iones (ISE) que permiten la cuantificación potenciométrica directa de varios iones como por ejemplo, K^+ , Na^+ , Li^+ , F^- , y Ca^{+2} .

(Ver Tabla 1.1)

¹⁶ P. T. Kissinger, W. R. Heineman. Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry. Marcel Dekker, Inc. 2003.

¹⁷ D. Harvey. Modern Analytical Chemistry. The McGraw-Hill Companies, Inc. 2000 .

¹⁸ C. G. Zoski. Handbook of Electrochemistry. Elsevier 2007.

Tabla 1.1. Tabla Principales sensores electroquímicos (para líquidos).

Métodos electroquímicos aplicados	Tipos de sensor	Naturaleza del elemento sensible	Especie de medida
Potenciométrico	<p>Electrodo Redox</p> <p>Electrodo de pH</p> <p>Electrodos específicos</p>	<p>Pt, grafito, carbono vitrificado</p> <p>Vidrios especiales</p> <p>Metal/óxido: Sb/Sb₂O₃/Sb₂O₃H⁺</p> <p>Membrana catiónica</p> <p>Si₃N₄</p> <p>Vidrios especiales</p> <p>Membrana de intercambiador líquido o polímero cargado</p> <p>Monocristal LaF₃ Membranas policristalinas</p> <p>Membranas de la fusión gaseosa +, electrodo pH</p>	<p>Todos los sistemas Redox: Fe²⁺/Fe³⁺, I₃/I⁻...</p> <p>Na⁺, K⁺</p> <p>Ca²⁺, K⁺, Na⁺, NH₄⁺, NO₃⁻, ClO₄⁻, BF₄⁻</p> <p>Ag⁺, Cu²⁺, Ca²⁺, Tl⁺, Cl⁻, Br⁻, I⁻, CN⁻, SCN⁻, S²⁻, O²⁻</p> <p>NH₃, CO₂, SO₂, N_xO₄, H₂S</p>
Polarográfico	<p>Electrodos Redox</p> <p>Electrodo enzimático</p> <p>Electrodo Oxígeno (Clark)</p>	<p>Hg, Pt, C, Au.</p> <p>Membrana con enzimas inmovilizadas. Electrodo Redox (PT)</p> <p>Membrana de difusión gaseosa, electrodo Redox Pt o Au</p>	<p>Especies oxidables o reducibles en disolución</p> <p>Glucosa</p> <p>Urea</p> <p>O₂</p>
Conductimetría	Células de medida de conductividad o resistividad	Pt, Pt platinizado, inoxidable, grafito	Todas las especies ionizables en disolución

Los electrodos ion selectivos se clasifican en: ¹⁹

- ISE's Primarios: Cristalinos de membrana homogénea o heterogénea y no cristalinos de matriz rígida (vidrio) o portador móvil (positivo, negativo y neutro)
- ISE's modificados sensibles a gases de membrana semipermeable o de substrato enzimático.

En un tercer grupo tendríamos los ISFET's (*Ion Sensitive Field Effect Transistor*) ya que aunque sea un sensor selectivo a iones de membrana existen diferencias con los anteriores en la tecnología de preparación, en el sistema de transducción y en la metodología de trabajo. Los más utilizados son los ISFET sensibles a pH.

A4.6 CLASIFICACIÓN DE LAS TÉCNICAS VOLTAMÉTRICAS

En este tipo de técnicas, para simular procesos electroquímicos, se aplica un potencial que hace que se produzcan reacciones no espontáneas ($\Delta G > 0$), es decir, se convierte la energía eléctrica en energía química lo que permite estudiar la respuesta del sistema a partir del análisis de la respuesta en intensidad de corriente.

A continuación se clasifican las principales técnicas voltamétricas en base al tipo de potencial que se aplica durante la medida.

A. Voltametría de barrido lineal (Linear Sweep Voltammetry LSV): Se aplica un potencial al electrodo de trabajo que aumenta de forma lineal a una velocidad

¹⁹ J. Inczédy, T. Lengyel, A.M. Ure, Electrochemical analysis, Cap 8, International Union of Pure and Applied Chemistry: Compendium of analytical nomenclature. Blackwell Science. 1997.

que suele variar entre 0.1mV/s y 10mV/s entre los rangos de potencial establecidos. Se mide la corriente resultante para obtener una cronoamperometría en la que se representa la evolución de la corriente en función del potencial aplicado frente al tiempo. A este tipo de representación gráfica se la denomina voltagrama o voltamograma. Cuando en el electrodo de trabajo se alcanza el potencial de reacción de alguna de las especies presentes en la muestra se produce un aumento significativo de la corriente. Sin embargo, puede ocurrir que la corriente empezara a caer si conforme la reacción transcurre se forman óxidos, complejos estables o la concentración de la especie que reacciona disminuye. Este último proceso producirá un pico de corriente en el voltagrama (ver Fig. A4.6).

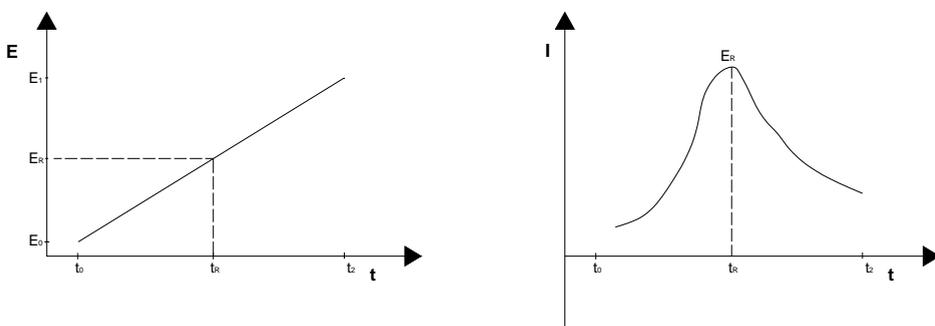


Fig. A4.6 Voltametría de barrido lineal. Izq.: Potencial aplicado vs tiempo. Dcha.: Respuesta, intensidad vs tiempo.

Existe una variante de la voltametría de barrido lineal que es la llamada Voltametría de redisolución (Stripping Voltammetry, SV), se trata de una técnica similar a la de barrido lineal pero que consta de una etapa inicial en la que se aplica al electrodo un potencial constante provocando la oxidación o la reducción del analito que provoca su deposición sobre la superficie del electrodo, tras esta

primera etapa hay un periodo de reposo y finalmente se lleva a cabo barrido lineal.

B. Voltametría cíclica (Cyclic Voltammetry CV): Se trata de una técnica parecida a la técnica de barrido lineal pero en este caso se genera una rampa de potencial que una vez alcanza el potencial máximo continúa hasta llegar al potencial inicial (ver Fig. A4.7).

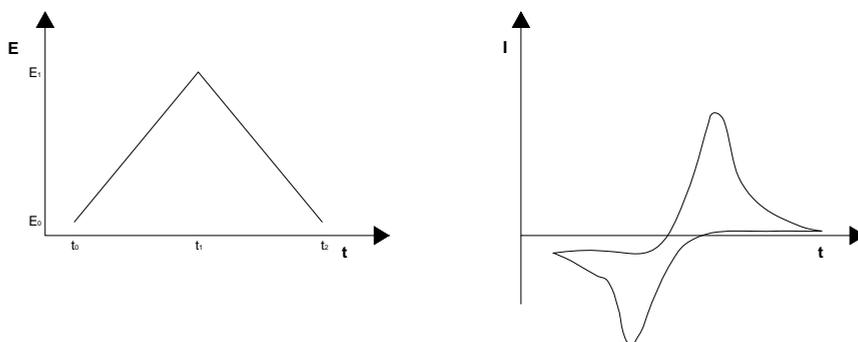


Fig. A4.7 Voltametría Cíclica. Izq.: Potencial aplicado vs tiempo. Dcha.: Respuesta, intensidad vs tiempo.

C. Técnicas Voltamétricas de Pulsos (Pulse Voltammetry):

Existen dentro de este grupo distintas técnicas y dependiendo de la variable a medir se utilizará una técnica u otra. Es por tanto muy importante la elección de la técnica voltamétrica de pulsos más adecuada y el diseño de los pulsos. Entre las variables que podemos medir con estas técnicas están la concentración de analito, el coeficiente de difusión, las características de la doble capa eléctrica y el potencial de oxidación-reducción.

Este tipo de técnica se puede clasificar en función de su amplitud en:

- Voltametría de pulsos de pequeña amplitud. Dentro de este grupo se integran la Voltametría de escalera o *Staircase Voltammetry SV* (se incrementa la tensión aplicada al electrodo en pequeños escalones), la Voltametría de onda cuadrada o

Square Wave Voltammetry SWV (la generación de pequeños pulsos que van aumentando progresivamente) y Voltametría de pulso diferencial o *Differential Pulse Voltammetry DPV* al tiempo que se mide la corriente resultante. El potencial aplicado para este tipo de técnicas se representa en la Fig. A4.8, en la que los puntos indican los instantes en los que se mide la corriente.

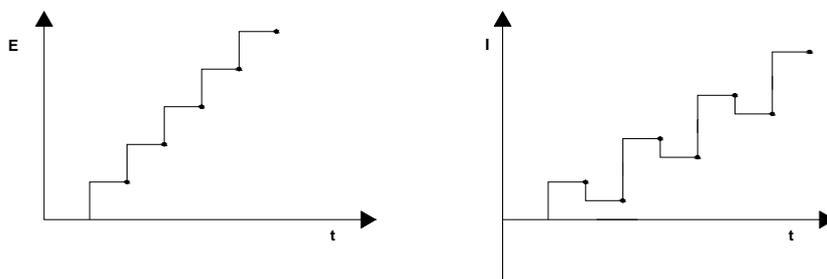


Fig. A4.8 Voltametría de Pulsos de pequeña amplitud. Izq.: SV – Dcha.: SWV.

- Voltametría de pulsos de gran amplitud: en este tipo de técnicas la amplitud del pulso es mayor y permiten estudiar tanto los procesos no farádicos de la doble capa eléctrica como los procesos farádicos. Entre las técnicas utilizadas dentro de este grupo tenemos la *NPV Normal Pulse Voltammetry*

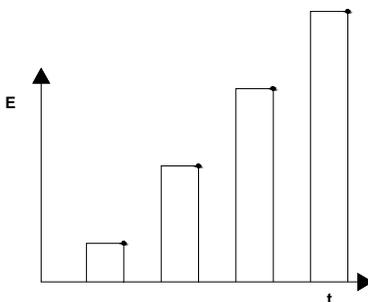


Fig. A4.9 Voltametría de Pulsos normal.

