



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Esta tesis doctoral contiene un índice que enlaza a cada uno de los capítulos de la misma.

Existen asimismo botones de retorno al índice al principio y final de cada uno de los capítulos.

[Ir directamente al índice](#)

Para una correcta visualización del texto es necesaria la versión de [Adobe Acrobat Reader 7.0](#) o posteriores

Aquesta tesi doctoral conté un índex que enllaça a cadascun dels capítols. Existeixen així mateix botons de retorn a l'índex al principi i final de cadascun dels capítols .

[Anar directament a l'índex](#)

Per a una correcta visualització del text és necessària la versió d' [Adobe Acrobat Reader 7.0](#) o posteriors.



Ingreso de cloruros en hormigón. Métodos de análisis, detección no destructiva y modelización del transporte tras un aporte inicial limitado

Tesis Doctoral

Guillem de Vera Almenar

Septiembre de 2000





Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

Contenidos

1	Introducción	1
1.1	Objetivos	2
1.2	Hormigón	3
1.2.1	Composición del cemento Portland	4
1.2.1.1	Materias primas	4
1.2.1.2	Componentes del clinker Portland	5
1.2.2	Hidratación del cemento Portland	7
1.2.3	Tipos de cementos	9
1.2.4	Composición de la disolución interna de los poros del hormigón	10
1.2.5	Durabilidad	11
1.2.5.1	Ataques por agentes químicos	12
1.2.5.2	Ataques por agentes físicos	14
1.2.5.3	Ataques por agentes biológicos	14
1.3	Corrosión	14
1.3.1	Pasividad	15
1.3.2	Corrosión generalizada	16
1.3.3	Corrosión localizada	17
1.3.4	Determinación de cloruros en hormigones	20
2	Métodos de determinación de cloruros en hormigón	23
2.1	Extracción de cloruros	24
2.1.1	Métodos de extracción de los cloruros totales	24
2.1.2	Métodos de extracción de cloruros libres	25
2.2	Métodos de determinación de cloruros	26
2.2.1	Método de Volhard	26
2.2.1.1	Descripción del método	27
2.2.1.2	Reactivos	28
2.2.1.3	Procedimiento operativo y calculo del % de Cl ⁻	28
2.2.2	Valoraciones potenciométricas	30
2.2.2.1	Método de Gran	30

2.2.2.1.1	Descripción del método	30
2.2.2.1.2	Reactivos	34
2.2.2.1.3	Procedimiento operativo	34
2.2.2.1.4	Tratamiento matemático de los datos: método de linearización de Gran	35
2.2.2.2	Valoración potenciométrica con detección del punto de equivalencia por el método de la primera derivada	41
2.2.2.2.1	Descripción del método	41
2.2.2.2.2	Reactivos	42
2.2.2.2.3	Procedimiento operativo	43
2.2.2.2.4	Obtención del volumen equivalente por el método de la primera derivada y cálculo del % Cl^-	44
2.2.3	Potenciometría directa	48
2.2.3.1	Descripción del método	48
2.2.3.2	Reactivos	49
2.2.3.3	Procedimiento operativo	49
2.2.3.4	Cálculo del porcentaje de cloruros	50
2.3	Eliminación del paso de filtración en el método de análisis de Gran	53
2.4	Comparación de los distintos métodos de análisis	61
3	Monitorización no destructiva del contenido de cloruros del hormigón mediante sensores	79
3.1	Preparación de los electrodos	79
3.1.1	Preparación por electrolisis	80
3.1.1.1	Electrodos de Ag/AgCl	80
3.1.1.2	Electrodos de $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{O}$	83

CONTENIDOS

v

3.1.2	Preparación de electrodos de Ag/AgCl por inmersión en sales fundidas	84
3.1.3	Preparación de electrodos de Ag/AgCl por electrolisis e inmersión en sales fundidas	85
3.2	Comportamiento de los electrodos de Ag/AgCl en probetas de mortero	85
3.2.1	Introducción	85
3.2.2	Respuesta potenciométrica de los electrodos de Ag/AgCl embebidos en probetas de mortero	86
3.3	Detección del ingreso de cloruros en probetas de mortero mediante sensores embebidos	90
3.3.1	Experimental	91
3.3.1.1	Preparación de las probetas	91
3.3.1.2	Experiencias de difusión de cloruros	94
3.3.2	Resultados y discusión	94
3.4	Comportamiento de los electrodos de Ag/AgCl en disolución	96
3.4.1	Comparación de los distintos sensores de cloruro	96
3.4.2	Estabilidad	99
3.4.2.1	Deterioro de los electrodos	99
3.4.2.2	Factores que afectan a la estabilidad de los electrodos de Ag/AgCl	104
3.4.2.2.1	La luz	104
3.4.2.2.2	El oxígeno	107
3.4.2.2.3	La agitación	107
3.4.2.2.4	El pH	108
3.4.2.2.5	La concentración de cloruro	112
3.4.2.2.6	La preparación de los electrodos	113
3.4.2.2.6.1	Preparación por electrolisis	113
3.4.2.2.6.2	Preparación por inmersión en AgCl	115
3.4.3	Posibles mecanismos de deterioro de los electrodos	116
4	Determinación de coeficientes de actividad de ion cloruro en disoluciones de los poros del hormigón	127
4.1	Fundamentos	128
4.1.1	Calibrado de la célula	129
4.1.2	Cálculo del potencial de unión líquida	129
4.1.3	Determinación de los coeficientes de actividad	130
4.1.4	Metodos teóricos de cálculo de coeficientes de actividad individuales	130

4.2	Determinación experimental de los coeficientes de actividad en disoluciones que simulan el electrolito interno de los poros del hormigón	131
4.2.1	Cálculo del potencial de unión líquida	132
4.2.2	Calibrado de la célula	132
4.2.3	Coeficientes de actividad	133
4.3	Determinación experimental de los coeficientes de actividad en disoluciones reales de los poros	135
4.3.1	Procedimiento experimental	136
4.3.2	Cálculo del potencial de unión líquida	137
4.3.3	Calibrado de la célula	140
4.3.4	Coeficientes de actividad	143
5	Modelización del transporte de cloruros en hormigón tras interacción con los gases de combustión del PVC	151
5.1	Desarrollo experimental	152
5.1.1	Hormigones estudiados	152
5.1.2	Exposición de las probetas a los gases de combustión del PVC	157
5.1.3	Análisis de las probetas expuestas a los gases de descomposición del PVC	160
5.2	Resultados experimentales	160
5.2.1	Notación utilizada para las probetas	160
5.2.2	Perfiles de concentración de cloruros en las probetas tras exposición a los gases de combustión del PVC	163
5.2.3	Dependencia experimental de los perfiles de cloruro con los parámetros estudiados	164
5.3	Modelización del transporte de Cl^- en hormigones sin considerar la unión de los cloruros	189
5.4	Modelización del transporte de Cl^- en hormigones considerando la unión de los cloruros	192
5.4.1	El modelo de transporte de cloruros en el hormigón	192
5.4.1.1	La ecuación de difusión	193
5.4.1.2	La isoterma	198
5.4.1.2.1	Isoterma de Langmuir	198
5.4.1.2.2	Isoterma de Freundlich	200
5.4.1.2.3	Isoterma de Frumkin	201
5.4.1.2.4	Isoterma de la forma $C_F = C_F(C_T)$	202
5.4.1.3	Ecuación de difusión en diferencias finitas	203
5.4.1.4	Condiciones de contorno	206
5.4.2	Ajuste de los parámetros del modelo	208

CONTENIDOS

5.4.2.1	Caso general: ajuste de p parámetros	208
5.4.2.2	Ajuste de la isoterma y el coeficiente de difusión	211
5.4.2.3	Ajuste del coeficiente de difusión	211
5.5	Resultados de la modelización sin considerar la unión de los cloruros al hormigón	213
5.6	Resultados de la modelización considerando la unión de los cloruros al hormigón	226
5.6.1	Interpretación de los máximos observados en los perfiles experimentales	243
A	Cálculo termodinámico sobre el equilibrio del cloruro de plata en medio alcalino	249
B	Programas FORTRAN para la modelización del transporte de cloruro	257
	Conclusiones	291
	Agradecimientos	295
	Bibliografía	297



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

Lista de figuras

1.1	Fabricación del cemento Portland	4
1.2	Diagrama de Pourbaix del Fe	15
1.3	Factores que provocan corrosión localizada	17
1.4	Determinación de cloruro en hormigones	21
2.1	Representación de Gran antes y después del punto de equivalencia	31
2.2	Ejemplo de valoración potenciométrica con detección del punto de equivalencia por el método de Gran. Gráfico del calibrado	38
2.3	Ejemplo de valoración potenciométrica con detección del punto de equivalencia por el método de Gran. Representación gráfica de Gran	41
2.4	Ejemplo de valoración potenciométrica con detección del punto de equivalencia por el método de la primera derivada. Gráfico de los datos experimentales	46
2.5	Ejemplo de valoración potenciométrica con detección del punto de equivalencia por el método de la primera derivada. Gráfico de la primera derivada	47
2.6	Ejemplo de valoración potenciométrica con detección del punto de equivalencia por el método de la primera derivada. Gráfico de la segunda derivada	48
2.7	Comparación de la exactitud de los distintos métodos de determinación de cloruros totales	72
2.8	Comparación de la exactitud de los distintos métodos de determinación de cloruros libres	73
2.9	Comparación de la precisión de los distintos métodos de determinación de cloruros totales	74
2.10	Comparación de la precisión de los distintos métodos de determinación de cloruros libres	75
2.11	Comparación de la reproducibilidad de los distintos métodos de determinación de cloruros totales	76

2.12	Comparación de la reproducibilidad de los distintos métodos de determinación de cloruros libres	76
3.1	Micrografía electrónica de la superficie de un electrodo de Ag/AgCl ($\times 2500$)	81
3.2	Micrografía electrónica de la superficie de un electrodo de Ag/AgCl ($\times 400$)	82
3.3	Voltagrama de la plata en NaOH 0.1M, tomado de la ref. [1] .	84
3.4	Evolución con el tiempo del potencial de los electrodos de Ag/AgCl embebidos en probetas de mortero con diferente contenido de Cl^-	87
3.5	Concentración de cloruro libre en probetas de mortero con diferente contenido de Cl^- , determinada potenciométricamente	88
3.6	Concentración de cloruro libre en probetas con diferente contenido de Cl^-	89
3.7	Potencial de los sensores embebidos en la probeta de mortero fabricada con cemento portland	94
3.8	Potencial de los sensores embebidos en la probeta de mortero fabricada con cemento de aluminato de calcio	95
3.9	Comparación de los distintos sensores de Cl^-	97
3.10	Desconchamiento de un electrodo de Ag/AgCl después de su deterioro.	100
3.11	Difractograma del material desprendido de un electrodo de Ag/AgCl deteriorado	104
3.12	Influencia de la luz en el potencial de los electrodos de Ag/AgCl	105
3.13	Influencia del O_2 y de la agitación en el potencial de los electrodos de Ag/AgCl	108
3.14	Potencial de los electrodos de Ag/AgCl en disoluciones de diferente alcalinidad	109
3.15	Influencia del pH en el tiempo necesario para pasar del potencial inicial al final	110
3.16	Dependencia de los potenciales inicial y final con el pH	111
3.17	Potenciales de electrodos de Ag y Ag/AgCl en KOH 0.5M + $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sat.	112
3.18	Influencia de la concentración de Cl^- en el deterioro de los electrodos de Ag/AgCl (en ausencia de luz)	113
3.19	Influencia de la concentración de Cl^- en el deterioro de los electrodos de Ag/AgCl (en presencia de luz)	114
3.20	Efecto de la carga pasada durante la preparación de los electrodos de Ag/AgCl en su deterioro	115

LISTA DE FIGURAS

xi

3.21	Efecto de la densidad de corriente durante la preparación de los electrodos de Ag/AgCl en su deterioro	116
3.22	Efecto del número de inmersiones en AgCl sobre el potencial de los electrodos de Ag/AgCl	117
3.23	Potenciales de Nernst de las reacciones 3.23 y 3.24 en disolución KOH 0.5M + NaCl	119
3.24	Voltagrama de un electrodo de Ag en NaOH 1M + NaCl 0.1M, tomado de la ref. [2]	120
3.25	Concentración superficial de OH ⁻ y O ²⁻ de un electrodo de Ag en NaOH 1M + NaCl 0.1M. El espesor de la capa de óxido Ag ₂ O correspondiente a la concentración superficial de iones óxido O ²⁻ se muestra en el gráfico interior. Tomado de la ref. [2]	121
3.26	Concentración superficial de Cl ⁻ de un electrodo de Ag en NaOH 1M + NaCl 0.1M, tomado de la ref. [2]	121
3.27	Densidad de corriente en una experiencia en la que se cortocircuita un electrodo de Ag/AgCl con otro de Ag en KOH 0.5M + Ca(OH) ₂ sat.	122
3.28	Potencial en una experiencia en la que se cortocircuita un electrodo de Ag/AgCl con otro de Ag en KOH 0.5M + Ca(OH) ₂ sat.	123
3.29	Resistencia de polarización medida para electrodos de Ag/AgCl	125
4.1	Potencial de unión líquida calculado mediante la ecuación de Henderson. Disoluciones que simulan el electrolito interno de los poros	133
4.2	Potencial de un electrodo de Ag/AgCl en NaCl 4m	135
4.3	Coefficientes de actividad individuales de ion cloruro determinados experimentalmente y calculados teóricamente en disoluciones de NaCl + KOH 0.5m	137
4.4	Coefficientes de actividad individuales de ion cloruro determinados experimentalmente y calculados teóricamente en disoluciones de NaCl + KOH 0.5m + Ca(OH) ₂ sat.	140
4.5	Actividades de ion cloruro determinadas experimentalmente y calculadas teóricamente en disoluciones de KOH 0.5m + NaCl	142
4.6	Actividades de ion cloruro determinadas experimentalmente y calculadas teóricamente en disoluciones de KOH 0.5m + Ca(OH) ₂ sat. + NaCl	143
4.7	Potencial de unión líquida calculado mediante la ecuación de Henderson. Calibrado del electrodo y disoluciones reales del electrolito interno de los poros	145

4.8	Coefficientes de actividad individuales de ion cloruro determinados experimentalmente y calculados teóricamente en disoluciones reales de los poros	146
4.9	Actividades de ion cloruro determinadas experimentalmente y calculadas teóricamente en disoluciones reales de los poros . .	146
4.10	Comparación de los coeficientes de actividad de ion cloruro determinados experimentalmente en disoluciones sintéticas y en disoluciones reales de los poros	147
4.11	Coefficientes de actividad de ion cloruro en las disoluciones intersticiales de las probetas de mortero determinados a partir de la ecuación 4.12	148
4.12	Actividades de ion cloruro en las disoluciones intersticiales de las probetas de mortero determinadas a partir de la ecuación 4.12	149
5.1	Granulometría de los áridos utilizados para la fabricación de los hormigones H-25 y H-35	154
5.2	Variación de los perfiles de cloruro con el tiempo en probetas de H-25 con $PVC/S = 40 \text{ mg/cm}^2$ y HR del 98%	172
5.3	Variación de los perfiles de cloruro con el tiempo en probetas de H-25 con $PVC/S = 40 \text{ mg/cm}^2$ y HR del 86%	172
5.4	Variación de los perfiles de cloruro con el tiempo en probetas de H-25 con $PVC/S = 40 \text{ mg/cm}^2$ y HR del 75%	173
5.5	Variación de los perfiles de cloruro con el tiempo en probetas de H-25 con $PVC/S = 40 \text{ mg/cm}^2$ y HR del 54%	173
5.6	Variación de los perfiles de cloruro con el tiempo en probetas de H-25 con $PVC/S = 10 \text{ mg/cm}^2$ y HR del 98%	174
5.7	Variación de los perfiles de cloruro con el tiempo en probetas de H-35 con $PVC/S = 40 \text{ mg/cm}^2$ y HR del 98%	174
5.8	Variación de los perfiles de cloruro con el tiempo en probetas de H-35 con $PVC/S = 40 \text{ mg/cm}^2$ y HR del 54%	175
5.9	Efecto de la HR en la difusión de los cloruros en probetas de H-25 con $PVC/S = 40 \text{ mg/cm}^2$ y 1 día de conservación	176
5.10	Efecto de la HR en la difusión de los cloruros en probetas de H-25 con $PVC/S = 40 \text{ mg/cm}^2$ y 20 días de conservación . . .	176
5.11	Efecto de la HR en la difusión de los cloruros en probetas de H-25 con $PVC/S = 40 \text{ mg/cm}^2$ y 60 días de conservación . . .	177
5.12	Efecto de la HR en la difusión de los cloruros en probetas de H-25 con $PVC/S = 40 \text{ mg/cm}^2$ y 180 días de conservación . .	177
5.13	Efecto de la HR en la difusión de los cloruros en probetas de H-25 con $PVC/S = 40 \text{ mg/cm}^2$ y 365 días de conservación . .	178

LISTA DE FIGURAS

xiii

5.14	Efecto de la HR en la difusión de los cloruros en probetas de H-35 con $PVC/S = 40 \text{ mg/cm}^2$ y 1 día de conservación	178
5.15	Efecto de la HR en la difusión de los cloruros en probetas de H-35 con $PVC/S = 40 \text{ mg/cm}^2$ y 20 días de conservación . . .	179
5.16	Efecto de la HR en la difusión de los cloruros en probetas de H-35 con $PVC/S = 40 \text{ mg/cm}^2$ y 60 días de conservación . . .	179
5.17	Efecto de la HR en la difusión de los cloruros en probetas de H-35 con $PVC/S = 40 \text{ mg/cm}^2$ y 180 días de conservación . .	180
5.18	Efecto de la HR en la difusión de los cloruros en probetas de H-35 con $PVC/S = 40 \text{ mg/cm}^2$ y 365 días de conservación . .	180
5.19	Efecto de la relación PVC/S en la difusión de los cloruros en probetas de H-25 con una HR del 98% y 1 día de conservación	181
5.20	Efecto de la relación PVC/S en la difusión de los cloruros en probetas de H-25 con una HR del 98% y 60 días de conservación	181
5.21	Efecto de la relación PVC/S en la difusión de los cloruros en probetas de H-25 con una HR del 98% y 180 días de conservación	182
5.22	Efecto de la relación PVC/S en la difusión de los cloruros en probetas de H-25 con una HR del 98% y 365 días de conservación	182
5.23	Efecto del tipo de hormigón en la difusión de los cloruros en probetas con $PVC/S = 40 \text{ mg/cm}^2$, HR del 98% y 1 día de conservación	183
5.24	Efecto del tipo de hormigón en la difusión de los cloruros en probetas con $PVC/S = 40 \text{ mg/cm}^2$, HR del 98% y 3 días de conservación	184
5.25	Efecto del tipo de hormigón en la difusión de los cloruros en probetas con $PVC/S = 40 \text{ mg/cm}^2$, HR del 98% y 10 días de conservación	184
5.26	Efecto del tipo de hormigón en la difusión de los cloruros en probetas con $PVC/S = 40 \text{ mg/cm}^2$, HR del 98% y 20 días de conservación	185
5.27	Efecto del tipo de hormigón en la difusión de los cloruros en probetas con $PVC/S = 40 \text{ mg/cm}^2$, HR del 98% y 60 días de conservación	185
5.28	Efecto del tipo de hormigón en la difusión de los cloruros en probetas con $PVC/S = 40 \text{ mg/cm}^2$, HR del 98% y 180 días de conservación	186
5.29	Efecto del tipo de hormigón en la difusión de los cloruros en probetas con $PVC/S = 40 \text{ mg/cm}^2$, HR del 98% y 365 días de conservación	186

5.30	Efecto del tipo de hormigón en la difusión de los cloruros en probetas con $PVC/S = 40 \text{ mg/cm}^2$, HR del 54% y 1 día de conservación	187
5.31	Efecto del tipo de hormigón en la difusión de los cloruros en probetas con $PVC/S = 40 \text{ mg/cm}^2$, HR del 54% y 20 días de conservación	187
5.32	Efecto del tipo de hormigón en la difusión de los cloruros en probetas con $PVC/S = 40 \text{ mg/cm}^2$, HR del 54% y 60 días de conservación	188
5.33	Efecto del tipo de hormigón en la difusión de los cloruros en probetas con $PVC/S = 40 \text{ mg/cm}^2$, HR del 54% y 180 días de conservación	188
5.34	Efecto del tipo de hormigón en la difusión de los cloruros en probetas con $PVC/S = 40 \text{ mg/cm}^2$, HR del 54% y 365 días de conservación	189
5.35	Volumen de referencia para obtener la ecuación de difusión	194
5.36	División de la probeta en porciones para el modelo de diferencias finitas	204
5.37	Comparación de los perfiles experimentales con los calculados con el modelo de transporte de cloruros sin unión a las fases sólidas del hormigón. Probetas de H-25 con $PVC/S = 40\text{mg/cm}^2$ y HR del 98%	215
5.38	Comparación de los perfiles experimentales con los calculados con el modelo de transporte de cloruros sin unión a las fases sólidas del hormigón. Probetas de H-25 con $PVC/S = 40\text{mg/cm}^2$ y HR del 86%	216
5.39	Comparación de los perfiles experimentales con los calculados con el modelo de transporte de cloruros sin unión a las fases sólidas del hormigón. Probetas de H-25 con $PVC/S = 40\text{mg/cm}^2$ y HR del 75%	216
5.40	Comparación de los perfiles experimentales con los calculados con el modelo de transporte de cloruros sin unión a las fases sólidas del hormigón. Probetas de H-25 con $PVC/S = 40\text{mg/cm}^2$ y HR del 54%	217
5.41	Comparación de los perfiles experimentales con los calculados con el modelo de transporte de cloruros sin unión a las fases sólidas del hormigón. Probetas de H-25 con $PVC/S = 10\text{mg/cm}^2$ y HR del 98%	217

LISTA DE FIGURAS

xv

- 5.42 Comparación de los perfiles experimentales con los calculados con el modelo de transporte de cloruros sin unión a las fases sólidas del hormigón. Probetas de H-35 con PVC/S = 40mg/cm² y HR del 98% 218
- 5.43 Comparación de los perfiles experimentales con los calculados con el modelo de transporte de cloruros sin unión a las fases sólidas del hormigón. Probetas de H-35 con PVC/S = 40mg/cm² y HR del 54% 219
- 5.44 Variación con el tiempo del coeficiente de difusión en el modelo de transporte de cloruros sin unión a las fases sólidas del hormigón 219
- 5.45 Representación del logaritmo del porcentaje de cloruro frente al cuadrado de la profundidad para la probeta A4A. 220
- 5.46 Representación del logaritmo del porcentaje de cloruro frente al cuadrado de la profundidad para la probeta A3F 221
- 5.47 Comparación de los perfiles experimentales con los calculados mediante el ajuste mejorado con el modelo de transporte de cloruros sin unión a las fases sólidas del hormigón. Probetas de H-25 con PVC/S = 40mg/cm² y HR del 98% 223
- 5.48 Comparación de los perfiles experimentales con los calculados mediante el ajuste mejorado con el modelo de transporte de cloruros sin unión a las fases sólidas del hormigón. Probetas de H-25 con PVC/S = 40mg/cm² y HR del 86% 224
- 5.49 Comparación de los perfiles experimentales con los calculados mediante el ajuste mejorado con el modelo de transporte de cloruros sin unión a las fases sólidas del hormigón. Probetas de H-25 con PVC/S = 40mg/cm² y HR del 75% 225
- 5.50 Comparación de los perfiles experimentales con los calculados mediante el ajuste mejorado con el modelo de transporte de cloruros sin unión a las fases sólidas del hormigón. Probetas de H-25 con PVC/S = 40mg/cm² y HR del 54% 226
- 5.51 Comparación de los perfiles experimentales con los calculados mediante el ajuste mejorado con el modelo de transporte de cloruros sin unión a las fases sólidas del hormigón. Probetas de H-35 con PVC/S = 40mg/cm² y HR del 98% 227
- 5.52 Comparación de los perfiles experimentales con los calculados mediante el ajuste mejorado con el modelo de transporte de cloruros sin unión a las fases sólidas del hormigón. Probetas de H-35 con PVC/S = 40mg/cm² y HR del 54% 228

5.53	Efecto del porcentaje de saturación sobre el coeficiente de difusión en el modelo de transporte de cloruros sin unión a las fases sólidas del hormigón	229
5.54	Isoterma utilizada para la modelización del transporte de cloruros con unión a las fases sólidas del hormigón	230
5.55	Suma de los cuadrados de las diferencias para la modelización del transporte de cloruros con unión a las fases sólidas del hormigón en probetas de H-25, con $PVC/S = 40\text{mg}/\text{cm}^2$ y 98% de HR	231
5.56	Derivada de la suma de los cuadrados de las diferencias para la modelización del transporte de cloruros con unión a las fases sólidas del hormigón en probetas de H-25, con $PVC/S = 40\text{mg}/\text{cm}^2$ y 98% de HR	233
5.57	Comparación de los perfiles experimentales con los obtenidos con el modelo de transporte de cloruros con unión a las fases sólidas del hormigón. Probetas de H-25 con $PVC/S = 40\text{mg}/\text{cm}^2$ y HR del 98%	234
5.58	Comparación de los perfiles experimentales con los obtenidos con el modelo de transporte de cloruros con unión a las fases sólidas del hormigón. Probetas de H-25 con $PVC/S = 40\text{mg}/\text{cm}^2$ y HR del 86%	235
5.59	Comparación de los perfiles experimentales con los obtenidos con el modelo de transporte de cloruros con unión a las fases sólidas del hormigón. Probetas de H-25 con $PVC/S = 40\text{mg}/\text{cm}^2$ y HR del 75%	235
5.60	Comparación de los perfiles experimentales con los obtenidos con el modelo de transporte de cloruros con unión a las fases sólidas del hormigón. Probetas de H-25 con $PVC/S = 40\text{mg}/\text{cm}^2$ y HR del 54%	236
5.61	Comparación de los perfiles experimentales con los obtenidos con el modelo de transporte de cloruros con unión a las fases sólidas del hormigón. Probetas de H-25 con $PVC/S = 10\text{mg}/\text{cm}^2$ y HR del 98%	236
5.62	Comparación de los perfiles experimentales con los obtenidos con el modelo de transporte de cloruros con unión a las fases sólidas del hormigón. Probetas de H-35 con $PVC/S = 40\text{mg}/\text{cm}^2$ y HR del 98%	237
5.63	Comparación de los perfiles experimentales con los obtenidos con el modelo de transporte de cloruros con unión a las fases sólidas del hormigón. Probetas de H-35 con $PVC/S = 40\text{mg}/\text{cm}^2$ y HR del 54%	238

LISTA DE FIGURAS

xvii

5.64	Variación con el tiempo del coeficiente de difusión en el modelo de transporte de cloruros con unión a las fases sólidas del hormigón	238
5.65	Efecto del porcentaje de saturación sobre el coeficiente de difusión en el modelo de transporte de cloruros sin unión a las fases sólidas del hormigón	239
5.66	Profundidad a la cual se alcanza una concentración de cloruro capaz de iniciar la corrosión en hormigón armado	241
5.67	Profundidad a la cual se alcanza una concentración de cloruro capaz de iniciar la corrosión en hormigón pretensado	241
5.68	Profundidad a la cual se alcanza una concentración de cloruro capaz de iniciar la corrosión en hormigón H-25 armado, expuesto a una relación PVC/S = 10 mg/cm ² y al 98% de HR. El recuadro muestra la zona donde aparecen máximos en los perfiles simulados	244
5.69	Perfil simulado mediante el modelo de transporte de cloruros con unión a las fases sólidas. Hormigón H-25, PVC/S = 40 mg/cm ² , HR del 98% y tiempo tras la combustión de 2000 días. En el recuadro se muestra aumentado el máximo que aparece en los primeros milímetros	244
5.70	Perfil simulado mediante el modelo de transporte de cloruros con unión a las fases sólidas. Hormigón H-35, PVC/S = 40 mg/cm ² , HR del 98%. Isoterma de Langmuir con $C_C = 4.2$ kg/m ³ y $k = 1.2$ m ³ /kg. $D = 2 \cdot 10^{-7}$ cm ² /s	245
5.71	Perfil simulado mediante el modelo de transporte de cloruros con unión a las fases sólidas. Hormigón H-35, PVC/S = 40 mg/cm ² , HR del 98%. Isoterma de Freundlich con $a = 2.89$ y $b = 1.80$. $D = 5.88 \cdot 10^{-7}$ cm ² /s	246
A.1	Composición de la disolución de KOH 0.5M + Ca(OH) ₂ sat. en el equilibrio tras introducir el electrodo de Ag/AgCl	255



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Lista de tablas

1.1	Nomenclatura abreviada de los óxidos que componen el cemento Portland	5
1.2	Composición en óxidos del cemento Portland	6
1.3	Principales componentes minerales del cemento Portland	6
2.1	Ejemplo de valoración potenciométrica con detección del punto de equivalencia por el método de Gran. Datos relativos al calibrado del electrodo	37
2.2	Ejemplo de valoración potenciométrica con detección del punto de equivalencia por el método de Gran. Datos relativos al análisis de la muestra	40
2.3	Ejemplo de valoración potenciométrica con detección del punto de equivalencia por el método de la primera derivada. Datos experimentales y cálculos	45
2.4	Ejemplo de análisis de cloruros por potenciometría directa. Datos relativos al calibrado del electrodo	51
2.5	Ejemplo de análisis de cloruros por potenciometría directa. Datos relativos al análisis de las muestras	53
2.6	Denominación de las muestras de cemento analizadas	55
2.7	Contenidos de Cl^- en las muestras de cemento analizadas	56
2.8	Conténidos determinados de Cl^- (como % respecto al peso total) para las dos series de morteros con cantidades crecientes de cloruro añadido	59
2.9	Contenidos determinados de Cl^- (como % respecto al peso total) de las muestras estudiadas de hormigón	59
2.10	Reproducibilidad de los resultados obtenidos en diferentes muestras con la valoración potenciométrica propuesta sin filtración	60
2.11	Concentraciones nominales de cloruro de las muestras de hormigón proporcionadas por la RILEM para su análisis por distintos métodos	62
2.12	Comparación de los métodos de análisis. Porcentaje de cloruros totales determinados por el método de Volhard	63

2.13	Comparación de los métodos de análisis. Porcentaje de cloruros totales determinados por el método de Gran	64
2.14	Comparación de los métodos de análisis. Porcentaje de cloruros totales determinados por el método de la primera derivada	65
2.15	Comparación de los métodos de análisis. Porcentaje de cloruros totales determinados por potenciometría directa	66
2.16	Comparación de los métodos de análisis. Porcentaje de cloruros libres determinados por el método de Volhard	67
2.17	Comparación de los métodos de análisis. Porcentaje de cloruros libres determinados por el método de Gran	68
2.18	Comparación de los métodos de análisis. Porcentaje de cloruros libres determinados por el método de la primera derivada	69
2.19	Comparación de los métodos de análisis. Porcentaje de cloruros libres determinados por potenciometría directa	70
2.20	Comparación de los métodos de análisis. Tabla resumen de resultados	71
2.21	Tabla resumen de la valoración de los distintos métodos de determinación de cloruros	77
3.1	Condiciones de electrolisis para la preparación de electrodos de Ag/AgCl	82
3.2	Dosificaciones empleadas en las probetas de la figura 3.6	90
3.3	Análisis químico y composición potencial del clinker del cemento CEM I 52.5/R	92
3.4	Análisis químico y otras propiedades del cemento CAC/R	93
3.5	Comparación de los distintos sensores de Cl^-	98
3.6	Principales picos en los espectros de difracción de rayos X de Ag, AgCl y Ag_2O	103
4.1	Datos relativos al calibrado de las células electroquímicas	134
4.2	Coefficientes de actividad individuales de ion cloruro determinados experimentalmente y calculados teóricamente en disoluciones de $\text{NaCl} + \text{KOH} 0.5\text{m}$	136
4.3	Coefficientes de actividad individuales de ion cloruro determinados experimentalmente y calculados teóricamente en disoluciones de $\text{NaCl} + \text{KOH} 0.5\text{m} + \text{Ca}(\text{OH})_2 \text{ sat.}$	138
4.4	Potencial electroquímico y pH medidos en las disoluciones extraídas de los poros	139
4.5	Composición de la disoluciones extraídas de los poros	139

LISTA DE TABLAS

xxi

4.6	Datos necesarios para el cálculo del potencial de unión líquida de las interfases KNO_3 10% // NaCl y KNO_3 10% // disolución intersticial	141
4.7	Datos relativos al calibrado de la célula electroquímica. Disoluciones reales de los poros	144
4.8	Coefficientes de actividad individuales de ion cloruro determinados experimentalmente y calculados teóricamente en disoluciones reales de los poros	144
4.9	Comparación de los coeficientes de actividad de ion cloruro en disoluciones intersticiales determinados según las ecuaciones 4.9 y 4.12 y calculados mediante el modelo de Pitzer	149
5.1	Características de los áridos utilizados para la fabricación de los hormigones H-25 y H-35	153
5.2	Dosificación para la fabricación de los hormigones H-25 y H-35	155
5.3	Resistencia a compresión de los hormigones fabricados H-25 y H-35	155
5.4	Densidad, porosidad y grado de saturación de los hormigones H-25 y H-35	157
5.5	Disoluciones salinas saturadas para mantener una HR constante en la atmósfera de un recinto cerrado	158
5.6	Probetas ensayadas y nomenclatura utilizada	162
5.7	Porcentaje de cloruros totales referidos al peso de muestra, determinados en las probetas de hormigón H-25 con PVC/S = 40 mg/cm ² y HR del 98%	165
5.8	Porcentaje de cloruros totales referidos al peso de muestra, determinados en las probetas de hormigón H-25 con PVC/S = 40 mg/cm ² y HR del 86 y 75%	166
5.9	Porcentaje de cloruros totales referidos al peso de muestra, determinados en las probetas de hormigón H-25 con PVC/S = 40 mg/cm ² y HR del 54% y en probetas de hormigón H-25 con PVC/S = 10 mg/cm ² y HR del 98%	167
5.10	Porcentaje de cloruros totales referidos al peso de muestra, determinados en las probetas de hormigón H-35 con PVC/S = 40 mg/cm ² y HR del 98%	168
5.11	Porcentaje de cloruros totales referidos al peso de muestra, analizados en las probetas de hormigón H-35 con PVC/S = 40 mg/cm ² y HR del 54%	169
5.12	Porcentaje de cloruros libres referidos al peso de muestra, determinados en las probetas A2F, A3F y C1F	170

5.13	Porcentaje relativo de absorción total de cloruro de las probetas ensayadas	170
5.14	Número de derivadas y simulaciones que se deben calcular en el método de Newton	211
5.15	Simulaciones y derivadas para ajustar la isoterma y el coeficiente de difusión	212
5.16	Resultados del ajuste de los perfiles experimentales al modelo de difusión sin unión de los cloruros al hormigón	214
5.17	Resultados del ajuste mejorado de los perfiles experimentales al modelo de difusión sin unión de los cloruros al hormigón	222
5.18	Coefficientes de difusión que se obtienen al ajustar los perfiles experimentales al modelo de difusión con unión de los cloruros al hormigón	232
A.1	Energías libres estandar de formación de las especies de la reacción 4.4	250
A.2	Equilibrios considerados para el cálculo termodinámico de un electrodo de Ag/AgCl en una disolución que simula el electrolito de los poros del hormigón.	251
A.3	Composición de la disolución de KOH 0.5M + Ca(OH) ₂ sat. en el equilibrio tras introducir el electrodo de Ag/AgCl	254
A.4	Valores críticos de q en el cálculo termodinámico de un electrodo de Ag/AgCl en medio alcalino	255



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Capítulo 1

Introducción

Los hormigones armado y pretensado son dos materiales compuestos utilizados de manera prácticamente ubicua en la construcción, en los que se complementan las propiedades del acero y del hormigón. El primero posee gran resistencia a la tracción, mientras que el segundo presenta una alta resistencia a la compresión. Por otra parte el hormigón ejerce una acción protectora contra la corrosión del acero debido al efecto de barrera física y a la capa pasivante que recubre al acero en las condiciones electroquímicas impuestas por el contacto con el electrolito interno de la red de poros del hormigón ($pH > 12$).

La pasividad natural del acero embebido en un hormigón bien fabricado puede perderse por reacciones químicas que disminuyen el pH del medio, por ejemplo la carbonatación debida al CO_2 atmosférico, o por la presencia de especies químicas despasivantes tales como los iones cloruro Cl^- , que suelen destruir localmente la capa pasivante conduciendo a corrosión de tipo localizado [3]. Por lo que la concentración de Cl^- en el hormigón situado en las inmediaciones del acero es uno de los parámetros más interesantes a la hora de evaluar el riesgo de corrosión de una estructura. No obstante hoy en día se sabe que los productos de hidratación del cemento, especialmente los aluminatos cálcicos hidratados, tienen cierta capacidad de fijar a los iones cloruro; por lo que solamente la fracción de estos últimos que permanezca libre en el electrolito interno del hormigón resulta agresiva para el acero. La única técnica que permite estudiar directamente la disolución existente en la red de poros del hormigón es la denominada *pore solution expression* [4, 5, 6], basada en la utilización de una prensa hidráulica para aplicar presiones muy elevadas a probetas de hormigón, con lo que se consigue extraer porciones de dicha disolución. Los inconvenientes de este procedimiento, aparte de la complejidad del utillaje, residen en que sólo es aplicable si el hormigón tiene un elevado grado de saturación de agua y en su carácter destructivo.

Por otro lado, las sustancias capaces de despasivar el acero embebido en el hormigón armado o pretensado no se encuentran presentes normalmente durante la fabricación del hormigón. Dichas sustancias acceden desde el exterior de la estructura de hormigón armado o pretensado hacia su interior cuando ésta se halla expuesta a un ambiente químico agresivo como puede ser, por ejemplo, el ambiente marino. La despasivación de la armadura por acción de los cloruros no se producirá hasta que se alcance una cierta concentración crítica de cloruro en las inmediaciones de la armadura. La acción protectora, tanto de carácter químico como físico, que ejerce el recubrimiento de hormigón sobre la armadura retarda el acceso de los cloruros a dicha armadura, de forma que su despasivación se producirá sólo tras un periodo de tiempo más o menos prolongado de contacto de la estructura de hormigón armado o pretensado con el medio ambiente agresivo. El adecuado conocimiento de los fenómenos que operan en el transporte de los cloruros hacia el interior del hormigón armado o pretensado resulta muy deseable para evaluar los riesgos de corrosión de las armaduras embebidas y para predecir el tiempo que tardará en producirse la despasivación de la armadura de un hormigón armado o pretensado que ha resultado contaminado con cloruros.

1.1 Objetivos

Los objetivos planteados en el presente trabajo son los siguientes:

- Realizar una revisión y valoración de los distintos métodos de determinación de cloruros en hormigones disponibles en la actualidad.
- Estudiar la posibilidad de utilización de un nuevo método para la determinación de ion cloruro en hormigones basado en el uso de electrodos selectivos iónicos embebidos en el hormigón [7]. El desarrollo de estos sensores electroquímicos sería muy deseable, ya que supone la determinación in-situ de la concentración de cloruro mediante una técnica no destructiva.
- Determinar coeficientes de actividad de ion Cl^- en disoluciones sintéticas que simulan el electrolito interno de la red capilar del hormigón y en disoluciones reales extraídas de dicha red capilar. Esto nos aportará un mejor conocimiento de la química del ion Cl^- en el hormigón.
- Estudiar y modelizar el transporte de cloruro hacia el interior del hormigón tras un aporte inicial limitado de cloruro. Resulta de especial interés el estudio del efecto del grado de saturación de agua de la red capilar sobre el transporte de cloruro en el hormigón.

1.2. HORMIGÓN

1.2 Hormigón

El hormigón es un material de construcción que se obtiene de la mezcla de agua, cemento, arena y grava. De la distinta mezcla de estas materias primas se obtienen también otros materiales de construcción afines:

Pasta de cemento: Proviene de la mezcla de agua y cemento.

Mortero: Proviene de la mezcla de agua, cemento y arena.

Hormigón: Proviene de la mezcla de agua, cemento, arena y grava.

A estos materiales, en el momento de su amasado, se les puede añadir otros productos para mejorar algunas características determinadas.

El que al hormigón se le considere hoy como el rey universal de los materiales de construcción se debe a sus indiscutibles ventajas [8]:

1. Es un material que permite conseguir piezas de cualquier forma, debido al carácter plástico que posee en estado fresco.
2. Posee elevada resistencia mecánica a la compresión y, aunque posea menor resistencia a la tracción, permite aumentarla embebiendo acero en su interior.
3. Proporciona piezas de gran monolitismo, prescindiendo de juntas o uniones, que suelen ser zonas débiles. Desde este punto de vista es mejor que las construcciones pétreas, de ladrillo o de acero laminado.
4. Está formado por materiales abundantes y baratos.

Pero no todo son ventajas en el hormigón, pues a este material se le pueden poner serios inconvenientes:

1. Es un material pesado con una relación peso/resistencia elevada.
2. Presenta anisotropía (por ejemplo, en su resistencia mecánica).
3. Es sensible a determinados agentes agresivos, tanto de tipo físico como químico.

1.2.1 Composición del cemento Portland

1.2.1.1 Materias primas

El cemento Portland está formado [8], básicamente, por la molienda conjunta del producto resultante de la cocción, hasta sinterización, de una mezcla de caliza y arcilla, que recibe el nombre de *clinker* y de un material empleado como regulador de fraguado que, generalmente, es yeso dihidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). La fabricación del cemento Portland se esquematiza en la figura 1.1. El clinker, componente básico del cemento, está formado por una mezcla de silicatos, aluminato y ferrito aluminato de cal, esto hace que en la composición de las materias primas que van a formar el *crudo*, es decir, el material que se cuece en el horno, han de estar los óxidos de silicio, aluminio, hierro y calcio en proporciones muy concretas. Acompañando a estos óxidos aparecen en las materias primas otros que no son tan deseables a pesar de estar en menores proporciones. Son los de magnesio, sodio, potasio y otros. Estos óxidos suelen designarse y representarse de forma abreviada de acuerdo a las indicaciones de la tabla 1.1.

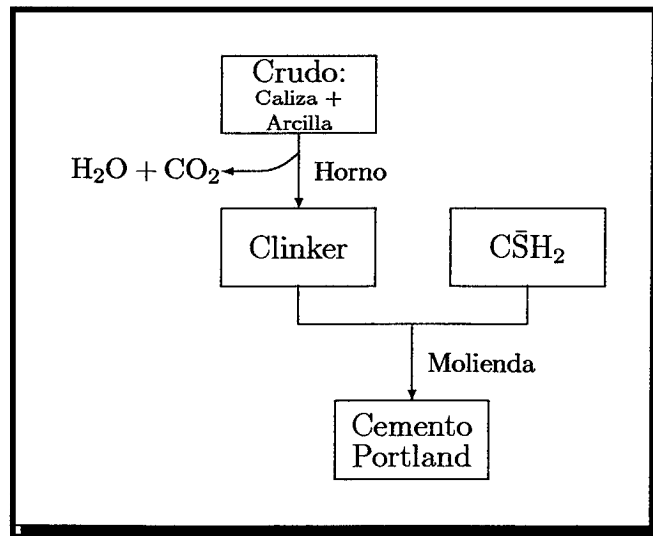


Figura 1.1: Fabricación del cemento Portland

Los límites aproximados entre los que oscila la composición en óxidos de un cemento Portland son los que figuran en la tabla 1.2. Los cuatro primeros óxidos dan lugar a los componentes activos o principales del cemento Portland mientras que los restantes se consideran como componentes secundarios o no deseables.

1.2. HORMIGÓN

Nombre	Óxido	P. M. (g/mol)	Abreviatura
Cal	CaO	56	C
Sílice	SiO ₂	60	S
Alúmina	Al ₂ O ₃	102	A
Óxido férrico	Fe ₂ O ₃	160	F
Agua	H ₂ O	18	H
Anhídrido sulfúrico [†]	SO ₃	80	S̄
Anhídrido carbónico [‡]	CO ₂	44	C̄
Magnesia	MgO	40	M
Óxido de sodio	Na ₂ O	62	N
Óxido de potasio	K ₂ O	94	K

[†]Nunca se encuentra como tal, sino combinado como por ejemplo en el yeso añadido como regulador de fraguado $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{CSH}_2$.

[‡]Nunca se encuentra como tal, sino combinado como por ejemplo en el carbonato cálcico formado tras la carbonatación del cemento $\text{CaCO}_3 = \text{C}\bar{\text{C}}$.

Tabla 1.1: Nomenclatura abreviada de los óxidos que componen el cemento Portland

1.2.1.2 Componentes del clinker Portland

Los componentes minerales principales o activos del clinker son [8] los que aparecen representados en la tabla 1.3. Estos están formados por la composición de dos o más óxidos principales y forman cristales mixtos en los que entran compuestos de otras fases en cantidades reducidas. Los componentes principales se encuentran en el clinker en estado cristalino aunque no en su totalidad pues de un 2 a un 12% de ellos se encuentra en fase amorfa.

De los cuatro componentes principales del clinker, los silicatos suman del 60 al 80% de ellos y son los responsables de las resistencias mecánicas del cemento. Estos componentes son:

Silicato tricálcico (C₃S) o alita: Este componente se puede considerar como el principal o decisivo del clinker, confiriendo altas resistencias iniciales al hormigón.

Silicato bicálcico (C₂S) o belita: Este componente, que es metaestable, da pocas resistencias en los primeros días pero luego las va desarrollando progresivamente hasta alcanzar al silicato tricálcico. Durante el enfriamiento parte del silicato se transforma en la forma metaestable

Óxido	Contenido (% en peso)
C	60-67
S	17-25
A	3-8
F	0.5-6
M	0.1-4
N+K	0.4-1.3
\bar{S}	0.1-2.5
TiO ₂	0-0.5
Mn ₂ O ₃	0-0.3

Tabla 1.2: Composición en óxidos del cemento Portland

Nombre	Composición	P. M. (g/mol)	Calor de hidratación (cal/g)	Fórmula abreviada	Nombre del mineral
Silicato tricálcico	3CaO · SiO ₂	228	120	C ₃ S	Alita
Silicato bicálcico	2CaO · SiO ₂	172	60	C ₂ S	Belita
Aluminato tricálcico	3CaO · Al ₂ O ₃	270	207	C ₃ A	
Ferrito aluminato tetracálcico	4CaO · Al ₂ O ₃ · Fe ₂ O ₃	486	100	C ₄ AF	Celita

Tabla 1.3: Principales componentes minerales del cemento Portland

β -C₂S y si el enfriamiento es lento esta variedad se transforma en la estable γ -C₂S que es hidráulicamente inactiva.

Aluminato tricálcico (C₃A): Este componente por sí solo contribuye muy poco a la resistencia del cemento pero, en presencia de los silicatos, desarrolla unas resistencias iniciales buenas. Su hidratación es rapidísima al tomar contacto con el agua. Para retrasar su actividad se utiliza el yeso que actúa como regulador de fraguado. Hay que tener también presente que los clinkerres que poseen un contenido alto de aluminato tricálcico dan lugar a pastas, morteros y hormigones muy sensibles al ataque por sulfatos y otros agresivos. No obstante, este componente tiene la capacidad de fijar al cloruro, reduciendo el riesgo de corrosión de las armaduras.

1.2. HORMIGÓN

7

Ferrito aluminato tetracálcico (C_4AF) o celita: Apenas tiene importancia en la resistencia del cemento. El óxido de hierro tiene la finalidad de actuar como fundente durante la cocción del crudo.

La composición en componentes principales de un cemento se puede estimar a partir de su composición en óxidos. Es lo que se conoce como composición potencial de Bogue.

Los otros componentes que forman parte del clinker se consideran como secundarios. Aunque entran en reducidas proporciones en la composición del clinker no por eso dejan de tener importancia debido a los efectos negativos a que pueden dar lugar. Estos componentes secundarios son fundamentalmente:

Cal libre (CaO) y óxido de magnesio (MgO): Su hidratación es expansiva pudiendo dar lugar a fisuras superficiales en el hormigón e incluso al debilitamiento y destrucción del mismo.

Álcalis (K_2O y Na_2O): Pueden presentar varios problemas. Destacamos la reacción expansiva que pueden tener con determinados áridos silíceos (reacción árido-álcali, véase apartado 1.2.5.1).

Trióxido de azufre (SO_3): Este componente* puede dar problemas de expansión al reaccionar con las sales hidratadas del C_3A .

1.2.2 Hidratación del cemento Portland

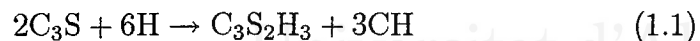
Cuando se mezcla el cemento Portland con agua, los silicatos y aluminatos se hidratan dando lugar a una masa rígida y dura conocida con el nombre de cemento endurecido [8]. A este proceso se le conoce como *fraguado*.

Se puede considerar la hidratación del cemento como un proceso en el cual se produce una disolución con reacción de sus componentes con el agua, seguida de una difusión y precipitación de los componentes hidratados. La hidratación continúa produciéndose después del fraguado. De ahí la importancia de mantener un ambiente de elevada humedad después del fraguado. A este tratamiento se le llama *curado*. Durante el curado va aumentando progresivamente la resistencia mecánica del hormigón al ir precipitando sus componentes hidratados.

La hidratación separada de cada componente del cemento ocurre de la siguiente forma:

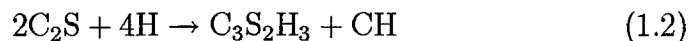
*Véase la nota al pie de la tabla 1.1

Silicato tricálcico: Reacciona rápidamente con el agua produciéndose *tobermorita* $C_3S_2H_3$ y *portlandita* CH:

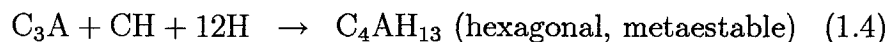
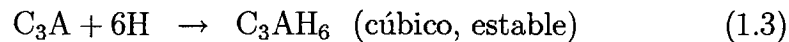


La tobermorita tiene carácter coloidal y se le conoce también como *gel CSH*. Tiene la capacidad de adsorber cloruro, reduciendo el riesgo de corrosión de las armaduras del hormigón.

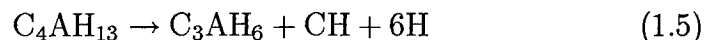
Silicato bicálcico: Reacciona más lentamente según:



Aluminato tricálcico: Forma aluminatos cálcicos cristalinos, algunos son estables (los que cristalizan en el sistema cúbico) y otros metaestables (hexagonales):

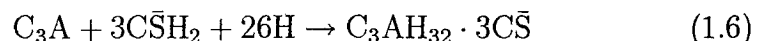


Una relación agua/cemento elevada favorece la formación de aluminatos hexagonales y un valor bajo la formación de los cúbicos. Los aluminatos hexagonales pueden experimentar a largo plazo una conversión en la que se transforman en cúbicos y liberan agua:



Los aluminatos cúbicos son menos voluminosos que los hexagonales debido a la pérdida de agua. Esto hace que esta conversión venga acompañada de una disminución del volumen ocupado por los sólidos en el hormigón y por tanto una pérdida de compacidad, aumento de la porosidad y disminución de las resistencias mecánicas. En el hormigón de cemento aluminoso se puede producir también una conversión similar que es la causa principal del proceso de deterioro conocido como *aluminosis*.

La reacción del C_3A con el agua es muy rápida, dando lugar a un endurecimiento rápido de la pasta conocido como *fraguado relámpago* [8]. Para evitarlo y hacer la mezcla trabajable se añade al clinker un regulador de fraguado que normalmente es yeso dihidrato ($C\bar{S}H_2$). El yeso y el aluminato reaccionan para formar sulfoaluminato cálcico hidratado insoluble, también conocido como *ettringita* o *sal de Candlot*, que bloquea superficialmente las partículas de C_3A impidiendo su hidratación a una velocidad excesiva:



1.2. HORMIGÓN

9

El C_3A contribuye poco a la resistencia mecánica del hormigón y es, además, indeseable por ser atacado por los sulfatos de forma expansiva. Sin embargo, es necesario ya que los óxidos de aluminio actúan como fundente en la cocción del crudo.

Ferrito aluminato tetracálcico: Produce aluminatos cálcicos y ferritos cálcicos:



Óxidos de calcio y magnesio libres: Los productos hidratados dan lugar a un aumento de volumen:



1.2.3 Tipos de cementos

Además del cemento Portland descrito en los apartados anteriores existen otros tipos de cementos [8]. Todos ellos, excepto el cemento aluminoso, consisten en modificaciones del cemento Portland para proporcionarle determinadas características. Estos cementos son:

Cementos puzolánicos: Proviene de la adición al cemento Portland de puzolanas, que son materias de naturaleza silíceo aluminosa, naturales o artificiales, que mejoran la resistencia química frente a determinados agresivos.

Cementos siderúrgicos: Proviene de la adición al cemento Portland de escorias de alto horno. Tienen características especiales que los hacen adecuados en determinadas aplicaciones.

Cemento blanco: Consiste en cemento Portland con bajo contenido en óxido férrico. Este es el responsable de la coloración del cemento, por lo que con su ausencia se consiguen cementos de color blanco. La preparación de estos cementos requiere mayor temperatura durante la cocción, ya que el óxido férrico actúa como fundente. La utilidad de estos cementos es de tipo estético, pudiéndose colorear con distintos aditivos.

Cementos de bajo calor de hidratación: Son cementos Portland con bajos contenidos en C_3S y C_3A . Esto les confiere un menor calor de hidratación (véase la tabla 1.3). La utilización de estos cementos es importante cuando se trabaja con grandes cantidades de hormigón (construcción de presas, etc.).

Cementos resistentes a los sulfatos y al agua de mar: Son cementos Portland con bajo contenido en C_3A y C_4AF , para evitar los efectos perniciosos de los sulfatos (véase apartado 1.2.5.1).

Cemento aluminoso: Este tipo de cemento forma un conglomerante totalmente diferente al Portland, no sólo por la naturaleza de las materias primas y el proceso de fabricación, sino, también, por sus características entre las que cabe destacar sus altas resistencias iniciales, su carácter refractario y el ser más expansivo que los cementos Portland. Se obtiene de la cocción de bauxita y caliza.

Cementos sin retracción: Son aquellos que, una vez mezclados con el agua, forman una pasta que después de fraguar aumenta de volumen de tal forma que compensa la retracción e incluso, llega a crear una expansión que genera compresiones en el hormigón. Estos cementos están basados en la formación controlada de ettringita.

1.2.4 Composición de la disolución interna de los poros del hormigón

En el amasado del hormigón es necesario añadir una cantidad de agua superior a la necesaria para formar los cristales hidratados de los aluminatos y silicatos del cemento. Este exceso de agua se añade para obtener una pasta plástica y trabajable. Tras el fraguado, el agua sobrante queda atrapada en el interior de la masa, formando una red de poros y capilares [9]. Las burbujas de aire ocluido también participan en la formación de esta red de poros, cuyos tamaños varían desde pocos nanómetros (microporos) a micrómetros (capilares) o incluso milímetros (grandes poros o poros de aire). Estos poros pueden estar interconectados entre sí (porosidad abierta) o no (poros cerrados).

Las complejas reacciones que tienen lugar durante la hidratación del cemento, en la que se forman nuevas fases sólidas así como especies solubles, dan lugar a una compleja disolución acuosa encerrada en la red de poros. El conocimiento de la composición de esta disolución es fundamental para la comprensión de los procesos químicos que se dan en el hormigón. Desgraciadamente la determinación experimental de esta composición tropieza con el problema de la accesibilidad de la disolución.

La mejor técnica disponible hoy en día para analizar dicha disolución es la conocida como *pore solution expression* o *pore pressing* [4, 6]. Esta se basa en la aplicación, mediante una prensa hidráulica, de enormes presiones (300–500 MPa) a la muestra de hormigón. Se produce en primer lugar la rotura

de la muestra, seguida de la consolidación de los fragmentos y, por último, la exudación de la disolución contenida en la red de poros del hormigón. Esta es recogida y analizada mediante los métodos convenientes.

El análisis de esta disolución [4, 10, 11, 12, 13, 14] muestra, si bien no existe un claro acuerdo entre los distintos autores [15, 16], que está formada principalmente por hidróxidos alcalinos (KOH sobre todo y en menor cantidad NaOH). Existen también otras especies en menor concentración: SO_4^{2-} , Ca^{2+} , AlO_2^- , ... [4, 10].

La concentración de ion hidróxido encontrada en pastas de cemento Portland es alta, variando desde 0.1M a 0.7M [4, 10, 11, 12, 13, 14], mientras que las pastas de cementos con adiciones suelen proporcionar menores concentraciones de OH^- , variando entre 0.04M y 0.3M [14, 5, 17]. La contaminación con cloruro sódico provoca un aumento de la concentración de OH^- [14, 5, 17], llegándose a valores de 0.4M a 0.55M en ciertos morteros de cemento Portland contaminados con Cl^- [17].

La consideración de todos estos hechos nos permite preparar disoluciones sintéticas que simulen la disolución interna de la red de poros del hormigón. Estas disoluciones serán utilizadas en la sección 3.4 para estudiar el comportamiento de los electrodos de Ag/AgCl y en el capítulo 4 para determinar coeficientes de actividad de ion cloruro.

1.2.5 Durabilidad

En condiciones normales el hormigón es un material de larga durabilidad, no obstante la acción de diversos agresivos puede reducirla notablemente [9]. A pesar de su aspecto denso y pétreo el hormigón es poroso y resulta relativamente permeable a líquidos y gases. La permeabilidad del hormigón supone una vía de acceso de los agentes agresivos que pueden dañar tanto al propio hormigón como a las armaduras embebidas en él.

El deterioro de las armaduras (corrosión) se trata en el apartado siguiente. Los agresivos que atacan al hormigón se pueden clasificar según:

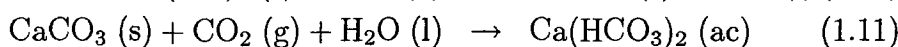
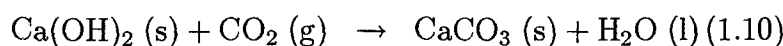
- Ataques por agentes químicos
 - Deslavado o lixiviación
 - Ácidos
 - Sulfatos
 - Agua de mar
 - Reacción árido-álcali
 - Sales amoniacales y magnésicas

- Ataques por agentes físicos
 - Fisuración
 - Hielo–deshielo
 - Recristalización de sales
 - Erosión
 - Cambios de temperatura
- Ataques por agentes biológicos
 - Bacterias

1.2.5.1 Ataques por agentes químicos

Deslavado o lixiviación: Consiste, básicamente, en la descalcificación de las fases del cemento por el efecto de un lavado continuo con aguas puras o carbónicas.

Ácidos: Al ser el hormigón un material de naturaleza alcalina, los ácidos reaccionan con los hidróxidos (cálcico, sódico y potásico) para formar sales y agua. Cabe destacar la acción de los gases de carácter ácido presentes en ambientes urbanos e industriales como el CO_2 y los distintos óxidos de azufre y nitrógeno. En el caso del CO_2 se pueden dar fenómenos de disolución y precipitación dada la solubilidad de los bicarbonatos



No obstante en las condiciones de exposición naturales, la única reacción que se da en el hormigón es la primera, conocida como reacción de carbonatación, y que tiene como consecuencia una disminución de la basicidad del hormigón, detectable mediante el ensayo de la fenolf-taleína, y que puede despasivar las armaduras de acero embebidas.

Sulfatos: Provocan la formación de ettringita o trisulfatoaluminato de calcio hidratado a partir de la reacción de los iones sulfato con los aluminatos del cemento. Este compuesto es muy expansivo, por lo que se produce la disgregación de toda la masa con pérdidas de resistencia muy notables. También se produce expansión por formación de yeso a partir de sulfatos no cálcicos (véase a continuación la acción de agua de mar).

Agua de mar: Contiene sulfatos e ion magnesio, además de contener cloruro sódico y otros componentes de menor importancia en relación al ataque del hormigón. Puede contener anhídrido carbónico agresivo. En principio, podría esperarse de la composición del agua de mar, que fuera muy agresiva para el hormigón, sin embargo, los cloruros rebajan la agresividad de los sulfatos, y el magnesio precipita como hidróxido, pudiendo colmatar los poros e impermeabilizando el material. La acción de las diversas especies disueltas en el agua de mar es la siguiente:

- Acción del CO_2 :



El CaCO_3 precipita como un recubrimiento protector

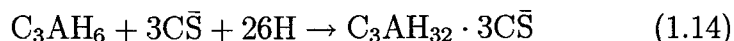
- Acción del sulfato magnésico:

– Intercambio iónico:



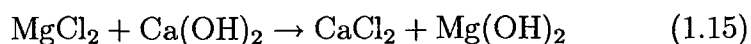
El $\text{Mg}(\text{OH})_2$ precipita como un recubrimiento protector, pero el CaSO_4 tiene dos efectos nocivos. Por un lado, al ser soluble (1.2 g/l) se produce el deslavado. Por otro lado, la formación del sólido (que se le conoce como *yeso secundario*) es expansiva

– Acción del yeso secundario: Se produce la formación expansiva de ettringita



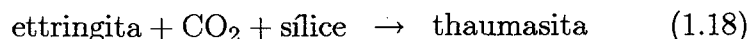
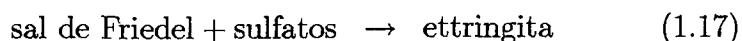
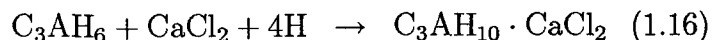
- Acción del cloruro:

– Intercambio iónico:



El $\text{Mg}(\text{OH})_2$ precipita como un recubrimiento protector, pero el CaCl_2 es soluble, produciéndose un deslavado.

– Acción del CaCl_2 : Produce la formación expansiva de la *sal de Friedel* o cloroaluminato cálcico ($\text{C}_3\text{AH}_{10} \cdot \text{CaCl}_2$), la cual en presencia de sulfatos produce de forma expansiva ettringita. Esta última en presencia de dióxido de carbono y sílice provoca la formación expansiva de *thaumasita* $\text{C}_3\text{SH}_{15}\text{S}^-$



Reacción árido-álcali: Consiste básicamente en la reacción de los álcalis del cemento (hidróxidos de sodio y potasio) con algunos tipos de áridos que contienen sílice pobremente cristalizada o amorfa. Se forman en esta reacción unos silicatos (geles) expansivos que absorben agua y que provocan el desmoronamiento progresivo y cuarteamiento de toda la masa. No se conoce todavía el mecanismo de reacción y hay muchas teorías al respecto.

Sales amoniacaes y magnésicas: Atacan al hormigón mediante intercambio iónico. Las sales de magnesio o amoniacaes reaccionan con el hidróxido cálcico o las fases del cemento, dando sales cálcicas que, en general, precipitan produciendo la progresiva descalcificación del cemento. Las reacciones particulares varían en función del tipo de anión.

1.2.5.2 Ataques por agentes físicos

Tal como se ha indicado previamente el hormigón se puede deteriorar por la acción de ciclos de hielo-deshielo, recristalización de sales, erosión de los distintos agentes meteorológicos, cambios bruscos de temperatura o fisuraciones producidas por retracción durante el fraguado o por la aplicación de cargas excesivas.

1.2.5.3 Ataques por agentes biológicos

Las bacterias ferruginosas atacan a las fases ferríticas del cemento. En aguas residuales y en condiciones anaeróbicas las tiobacterias también pueden atacar al hormigón. En condiciones aeróbicas y presencia de proteínas se pueden producir compuestos de azufre, sulfatos o ácido sulfúrico.

1.3 Corrosión

A pesar de la variedad de procesos nocivos para el hormigón descritos anteriormente, el problema más importante para las estructuras mixtas hormigón-acero es la corrosión de las armaduras de acero embebidas en el hormigón. Esta supone un elevado coste económico. Se ha estimado que en Estados Unidos los costes anuales causados por la corrosión son de treinta mil millones de dólares [18], la mayor parte de los cuales son debidos a la corrosión de armaduras embebidas en hormigón [19].

1.3. CORROSIÓN

1.3.1 Pasividad

La elevada alcalinidad de la disolución de los poros del hormigón asegura que las barras metálicas de su interior no se corroan. En estas condiciones éstas se encuentran recubiertas por una capa de óxido suficientemente compacta e impermeable para impedir que continúe la oxidación del metal.

El potencial de las barras de acero es normalmente superior a 100 mV vs. SHE [3] y el pH impuesto por el hormigón se encuentra entre 12 y 14. El diagrama de Pourbaix para el hierro (figura 1.2) muestra que en estas condiciones la especie termodinámicamente estable (responsable de la pasividad) es el hidróxido férrico.

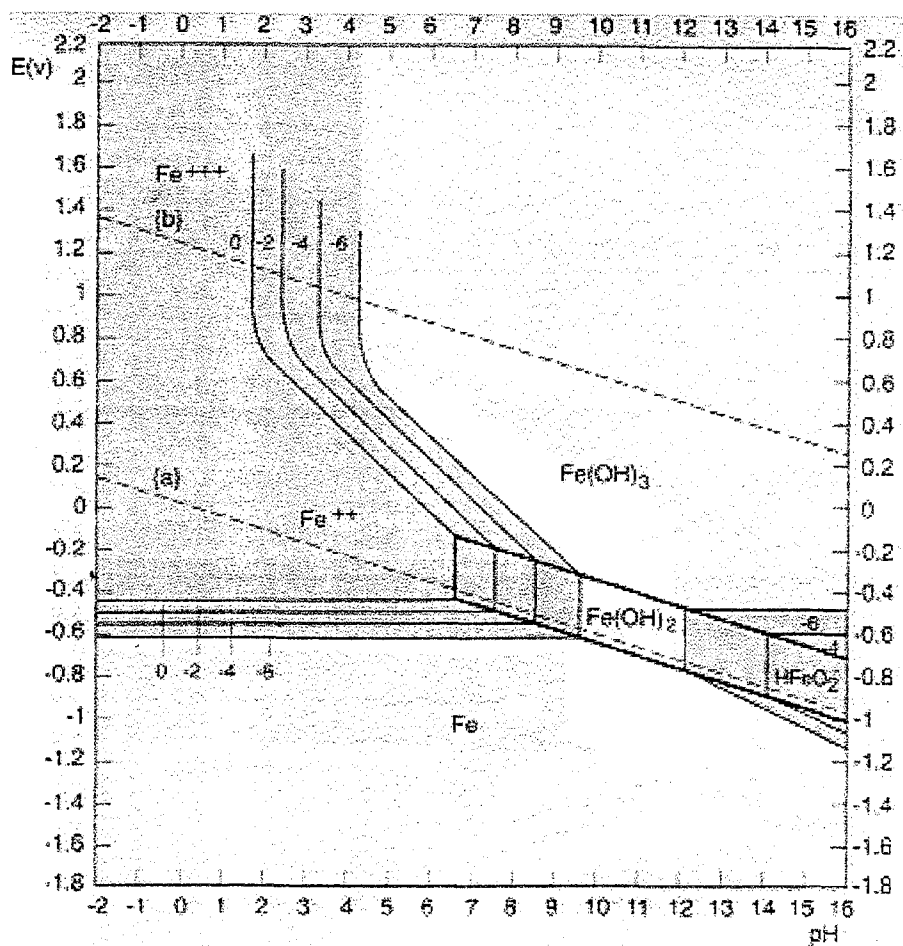


Figura 1.2: Diagrama de Pourbaix del Fe

Las zonas sombreadas son aquellas en las que se produce la corrosión.

No obstante, un diagrama de Pourbaix supone una simplificación. La naturaleza exacta de la capa pasiva del hierro no se conoce bien todavía [20]. Probablemente está formada por un óxido de hierro polimérico e hidratado, en el que el agua forma parte de la capa pasiva manteniendo al óxido de forma amorfa y sosteniendo la integridad de la capa pasiva.

Esta pasividad natural protege a la armadura de la corrosión de forma indefinida. No obstante, existen ambientes agresivos o sustancias que se añaden durante el amasado, que pueden provocar la corrosión de las armaduras [21].

Esencialmente son dos las causas que pueden dar lugar a la destrucción de la capa pasivante del acero:

- La presencia de una cantidad suficiente de cloruro, u otros iones despasivantes en contacto con la armadura.
- La disminución de la alcalinidad del hormigón por reacción con sustancias ácidas del medio.

Los iones despasivantes dan lugar a una corrosión de tipo localizado, mientras que la reducción del pH permite la disolución completa de la capa pasivante dando lugar a una corrosión de tipo generalizado. También se puede producir la corrosión fisurante de las armaduras en hormigones pretensados o postensados.

1.3.2 Corrosión generalizada

Esta es debida a una disminución del pH del medio. Tal como se puede apreciar en el diagrama de Pourbaix (figura 1.2) una disminución del pH haría termodinámicamente estable la especie soluble Fe^{2+} , produciéndose la corrosión.

Este descenso de la alcalinidad del hormigón se debe a un deslavado por circulación de aguas puras o ligeramente ácidas o por reacción de los compuestos de carácter básico NaOH, KOH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ de la fase acuosa del hormigón con los componentes ácidos de la atmósfera CO_2 y SO_2 para dar carbonatos o sulfatos y agua. El que más abunda es el CO_2 , por lo que a este proceso de reducción de la alcalinidad se le llama genéricamente *carbonatación*. Una característica de este proceso es la existencia de un frente de avance del proceso que separa las dos zonas con pH muy diferente, una con $\text{pH} > 13$ y la otra con $\text{pH} < 8$. La velocidad de avance de la carbonatación es un proceso lento que se atenúa con el tiempo, ajustándose a una ley parabólica del tipo $x = k\sqrt{t}$, siendo x la profundidad carbonatada.

1.3. CORROSIÓN

1.3.3 Corrosión localizada

La presencia de cloruro es la principal responsable de la corrosión localizada de las armaduras, si bien no es la única causa tal como muestra la figura 1.3.

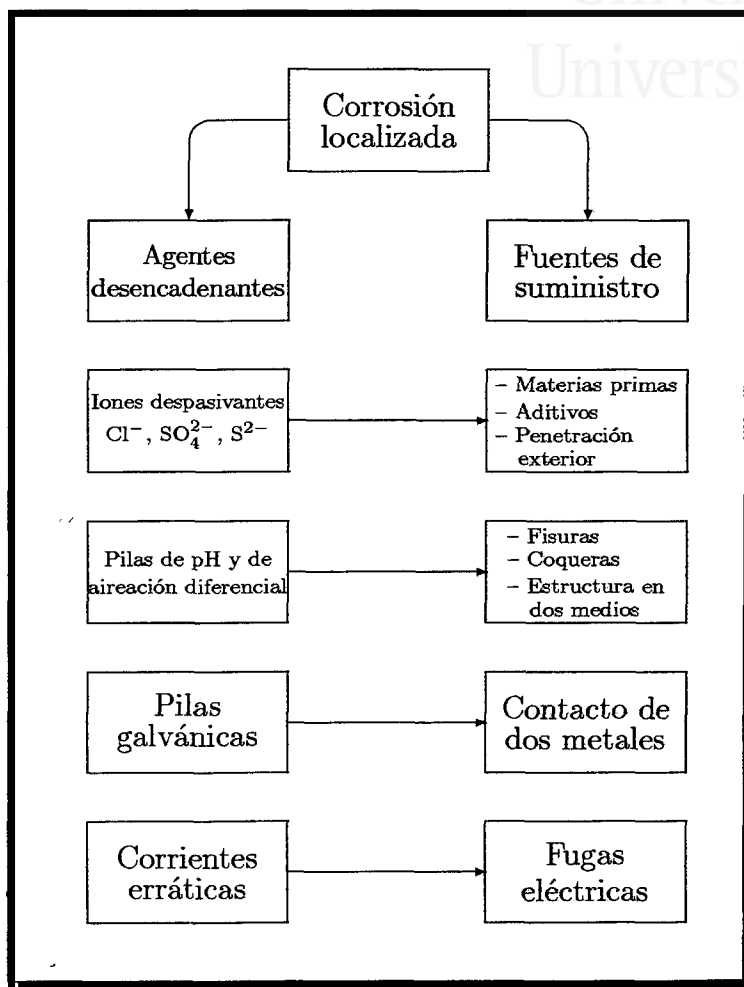


Figura 1.3: Factores que provocan corrosión localizada

El cloruro produce un tipo de corrosión conocida como *corrosión por picadura*. Una vez que el cloruro alcanza la armadura se inicia la corrosión, que sucede en dos fases:

Iniciación: procesos que conducen a la destrucción localizada de la capa pasiva, formándose unos poros microscópicos.

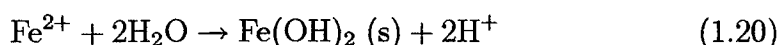
Propagación: procesos de crecimiento de los poros formados en la etapa de iniciación.

Los procesos de iniciación de la corrosión por picadura no se conocen bien todavía, existiendo muchos modelos que intentan explicarlos [20]. El que mejor parece explicar los hechos experimentales es el propuesto por Okamoto y O'Grady [20]. En este modelo, el cloruro difunde desde la disolución al interior de la capa pasiva, desplazando las moléculas de agua que contiene. Estos cloruros forman complejos con los cationes Fe^{2+} y difunden desde el seno de la capa pasiva a la disolución.

Una vez desaparecida la capa pasiva, el metal queda expuesto a la disolución y se corroe:

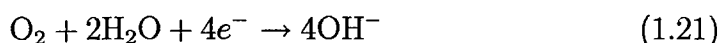


El catión metálico se hidroliza para formar el hidróxido:



Por tanto, el pH disminuye. En medio ácido el óxido del metal no es termodinámicamente estable (véase el diagrama de Pourbaix, figura 1.2), evitándose la repasivación. Así, la picadura puede crecer indefinidamente.

Puesto que existe una reacción de oxidación en el poro, debe existir otra de reducción. Esta se produce en la superficie no atacada del metal, alrededor del poro. El oxidante que participa en esta reacción es el oxígeno atmosférico:



El crecimiento del poro ha sido modelizado [22] mostrando que, con poros tan pequeños como 10^{-6} cm, los fenómenos de transporte aseguran que en el fondo del poro se mantenga un pH suficientemente ácido para impedir la repasivación. El poro crece entonces indefinidamente.

El cloruro puede estar en el hormigón bien porque se añade con sus componentes (aditivos, agua, etc.), bien porque penetre desde el exterior a través de la red de poros. Esta última situación se da en ambientes marinos o cuando se utilizan sales de deshielo en carreteras o puentes, en climas fríos.

Resulta difícil establecer el límite de concentración de cloruro en el hormigón a partir del cual se desencadena la corrosión de las armaduras, ya que este depende de muchos factores. Un valor medio generalmente aceptado es el de 0.4% en relación al peso de cemento o 0.05 a 0.1% en relación al peso de hormigón [23].

Es importante destacar que el hormigón tiene cierta capacidad para fijar a los cloruros químicamente o por adsorción. Sólo el cloruro que quede disuelto en la disolución de los poros será capaz de despasivar la armadura e iniciar

1.3. CORROSIÓN

19

la corrosión. Por esto, cuando se determina la concentración de cloruro de un hormigón se suele distinguir entre:

Cloruro libre: aquel que se encuentra disuelto en la disolución de los poros del hormigón.

Cloruro ligado: aquel que se encuentra unido (químicamente o por adsorción) a las fases sólidas del hormigón.

Cloruro total: la cantidad total de cloruro del hormigón, es decir, la suma de las dos anteriores.

La unión química del cloruro se debe principalmente al aluminato tricálcico, que es capaz de reaccionar con estos para formar el monocloroaluminato hidrato o sal de Friedel $C_3AH_{10} \cdot CaCl_2$ (véase página 13) y el tricloroaluminato hidrato $C_3AH_3 \cdot 3CaCl_2$

El cloruro también puede ligarse a las fases sólidas mediante adsorción. En este caso la principal fase sólida responsable es la tobermorita o gel CSH (véase apartado 1.2.2) que precipita en forma coloidal y presenta por tanto una gran área superficial. Tang y Nilsson [24] determinaron isotermas de adsorción de Cl^- en pastas de cemento y morteros, encontrando isotermas de Langmuir a bajas concentraciones de Cl^- e isotermas de Freundlich a elevadas concentraciones de Cl^- :

$$\frac{1}{c_b} = \frac{1}{k c_{bm}} \cdot \frac{1}{c} + \frac{1}{c_{bm}} \quad c < 0.05 \text{ mol/l} \quad (1.22)$$

$$\log c_b = a \log c + b \quad c > 0.01 \text{ mol/l} \quad (1.23)$$

donde

- c_b es la concentración de cloruro ligado
- c es la concentración de cloruro libre
- c_{bm} es el contenido de Cl^- de la monocapa de adsorción
- k , a y b son constantes de adsorción

Si bien el cloruro ligado no pueden inducir la corrosión de las armaduras, sí que puede ser liberado en determinadas circunstancias. Por ejemplo, la carbonatación del hormigón produce la liberación del cloruro ligado [3], pasando éste a ser cloruro libre e incrementando, por tanto, el riesgo de corrosión.

El cloruro puede entrar en el hormigón endurecido desde el exterior, a través de su red de poros, mediante varios mecanismos:

Absorción: se trata de la succión capilar de aguas con cloruro.

Difusión: Cuando la superficie del hormigón está en contacto con cloruro este difunde hacia el interior debido a la diferencia de concentraciones existente. Los perfiles de concentración desarrollados se ajustan bastante bien a la ecuación teórica que se obtiene aplicando las leyes de Fick a una difusión plana seminfinita:

$$c(x, t) = c_s \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (1.24)$$

donde

- c es la concentración de Cl^-
- x es la profundidad
- t es el tiempo
- c_s es la concentración en la superficie
- D es el coeficiente de difusión
- erfc es el complemento de la función error $\operatorname{erfc}(x) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-u^2} du$

Esta ecuación implica un avance del cloruro que se ajusta a una ley del tipo $x = k\sqrt{t}$, igual que sucede en la carbonatación (véase apartado anterior).

Permeación: movimiento de aguas con Cl^- debido a diferencias de presión hidrostática.

Electromigración: movimiento de los iones Cl^- bajo un campo eléctrico.

1.3.4 Determinación de cloruros en hormigones

La cantidad de Cl^- presente en un hormigón puede ser determinada mediante diferentes técnicas analíticas (figura 1.4). Estas se basan en la obtención de una disolución a partir de la muestra sólida. Este proceso es siempre destructivo. Posteriormente, la disolución obtenida es analizada. El procedimiento de obtención de la disolución determinará que el cloruro determinado sea el total o el libre. El cloruro ligado se calcula como la diferencia de estos dos.

Para la determinación de cloruro total se pulveriza la muestra y se ataca en medio ácido y en caliente. La disolución resultante se filtra y se analiza. Para la determinación de cloruro libre existen dos posibilidades. Una es la

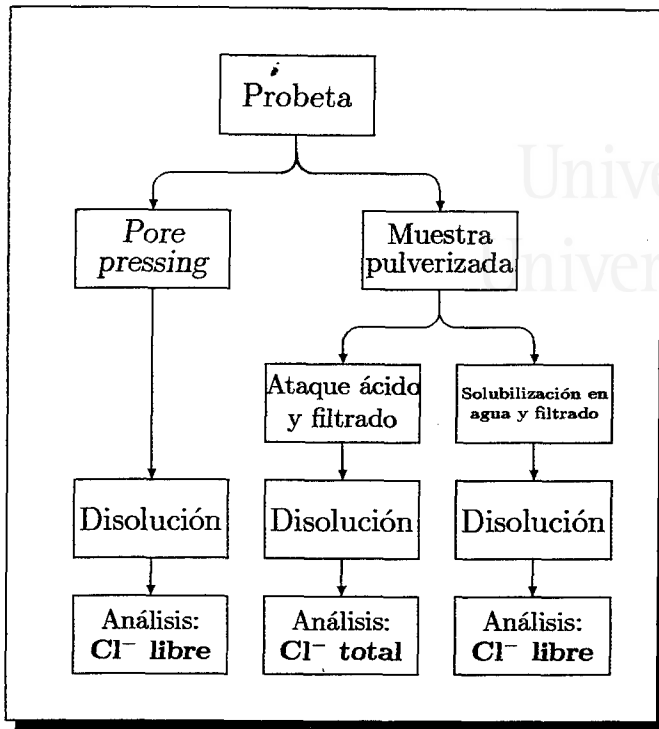
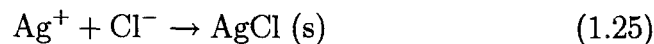


Figura 1.4: Determinación de cloruro en hormigones

extracción de la disolución interna de los poros del hormigón mediante la técnica conocida como *pore pressing* (véase apartado 1.2.4). La otra posibilidad consiste en pulverizar la muestra y extraer el cloruro con agua destilada. La disolución resultante se filtra y analiza.

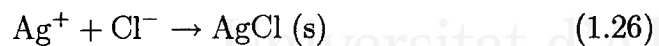
La determinación de Cl^- en la disolución resultante puede realizarse mediante diversas técnicas analíticas. Las principales son el método de Volhard y la valoración potenciométrica.

Método de Volhard: Se trata de una valoración por retroceso. A la disolución a analizar se le añade una cantidad conocida de disolución de AgNO_3 . El Cl^- precipita con la Ag^+ :



El AgNO_3 se añade en exceso, de forma que quede Ag^+ en la disolución. Esta se filtra y se valora con NH_4SCN para determinar la cantidad de Ag^+ que ha quedado en la disolución. El SCN^- forma un complejo con la Ag^+ , de forma que este no quedará libre en la disolución hasta que se consuma toda la plata. Como indicador se utiliza Fe^{3+} , que forma un complejo coloreado con el SCN^- .

Valoración potenciométrica: La disolución a analizar se valora con AgNO_3 , precipitando el Cl^- con la Ag^+ :



La valoración se sigue potenciométricamente con un electrodo selectivo iónico (ISE) de Ag^+ o de Cl^- . Se registra el potencial leído frente al volumen añadido de AgNO_3 . El punto de inflexión de la curva obtenida corresponde con el volumen estequiométrico de AgNO_3 . Para determinarlo se deriva la curva respecto al volumen añadido de AgNO_3 . El máximo de esta curva corresponde con el volumen buscado. A esta manera de determinar el punto de equivalencia se le conoce como *método de la primera derivada*.

El uso de sensores de Cl^- embebidos en el hormigón para la determinación de la concentración de esta especie por potencimetría directa supondría un método de análisis nuevo no destructivo, rápido y sencillo.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Capítulo 2

Métodos de determinación de cloruros en hormigón

En este capítulo describimos los métodos más utilizados para la determinación de cloruros en materiales de construcción. También se propondrá una mejora (eliminación del paso de filtración) en uno de los métodos analíticos (valoración potenciométrica con detección del punto de equivalencia por el método de Gran). Posteriormente se realiza un estudio comparativo de estos métodos, señalando las ventajas e inconvenientes de cada uno de ellos. Todos los métodos aquí descritos son destructivos, requiriendo de una muestra en polvo para su análisis.

El procedimiento analítico consta de dos fases bien diferenciadas:

En primer lugar se realiza la extracción de cloruros, consistente en obtener a partir de la muestra sólida de partida una disolución o una suspensión en la que los cloruros se encuentran disueltos en la fase líquida. Dependiendo del procedimiento utilizado obtendremos en la disolución la totalidad de los cloruros presentes en la muestra original (cloruros totales) o bien extraeremos tan solo los cloruros presentes en la disolución interna de los poros de la muestra original (cloruros libres).

En segundo lugar se procede a la determinación de los cloruros existentes en la disolución obtenida en el paso anterior. Dependiendo de cual haya sido el procedimiento llevado a cabo en la extracción, el resultado obtenido en el análisis será el de los cloruros totales o el de los cloruros libres. La cantidad de cloruros unidos a las fases sólidas (cloruros ligados) se determina por diferencia de ambas determinaciones (cloruros totales y cloruros libres).

Describimos en primer lugar los procedimientos de extracción de cloruros y a continuación los procedimientos de análisis de los cloruros extraídos.

2.1 Extracción de cloruros

La extracción de cloruros totales en el hormigón se realiza mediante la solubilización de la muestra en medio ácido. El hormigón es un *material compuesto* formado por piedras o áridos de determinados tamaños y por pasta de cemento que une estos áridos. La pasta de cemento está constituida principalmente por compuestos básicos hidratados como el hidróxido cálcico y silicatos y aluminatos cálcicos que son solubles en ácidos. Los áridos pueden ser de naturaleza caliza o silícea, siendo los primeros solubles en ácidos mientras que los segundos no lo son. Así, la extracción de cloruros totales se realiza mediante ataque ácido, lo que permite disolver casi toda la muestra y estabilizar a los cloruros en disolución.

La extracción de cloruros libres se realiza mediante lixiviado de la muestra sólida en agua [25] o en una disolución alcalina que simula al electrolito interno de los poros [26]. Según el procedimiento utilizado, la muestra se halla en polvo o granulada. Es posible incluso no destruir la muestra, sino realizar en ella un pequeño agujero en el que se introduce la disolución lixivante [27] (técnica conocida como “*in-situ leaching*”). Un procedimiento de extracción de cloruros libres completamente distinto a estos es la técnica de “*pore pressing*” [4] mediante la cual obtenemos una porción de la disolución interna de los poros.

Por último, es posible estimar el contenido de cloruros libres sin realizar una extracción, mediante el uso de electrodos selectivos embebidos [7] (véase capítulo 3).

2.1.1 Métodos de extracción de los cloruros totales

Se han propuesto y se utilizan diferentes procedimientos experimentales [28, 29, 30, 31, 32], si bien todos ellos se basan en el ataque de la muestra en medio ácido y en caliente. Se utiliza generalmente un ácido oxidante — como es el ácido nítrico— para eliminar la materia orgánica y los sulfuros, que pueden interferir en el posterior determinación de los cloruros de la disolución.

El procedimiento operativo para la extracción de cloruros totales que presentamos es una muestra representativa de los procedimientos propuestos por los distintos autores. Consideramos que este es un procedimiento muy adecuado, ya que minimiza el número de operaciones a realizar. Esto reduce las posibilidades de contaminación y de pérdida de parte de los cloruros durante la operación.

Se parte de la muestra en polvo y se deben seguir los siguientes pasos:

1. Secar la muestra en estufa a 110°C durante varias horas.

2.1. EXTRACCIÓN DE CLORUROS

25

2. Pesar 2 g de muestra en un vaso de precipitados de 250 ml.
3. Añadir 25 ml de HNO_3 4.4 M (1 volumen de HNO_3 concentrado en 2 volúmenes de agua), tapar con un vidrio de reloj y esperar a que cese la efervescencia.
4. Hervir durante 1 min con agitación magnética y dejar enfriar a temperatura ambiente.
5. Lavar sobre la disolución las paredes del vaso y el vidrio de reloj con agua destilada y neutralizar con NaOH 2M hasta $\text{pH} = 2$, utilizando agitación magnética y controlando el pH mediante un pH -metro con electrodo de vidrio combinado.
6. Lavar el electrodo de pH sobre la disolución con agua destilada una vez neutralizada esta.

2.1.2 Métodos de extracción de cloruros libres

Estos se basan en poner en contacto la muestra en polvo con una disolución neutra [25] o alcalina [26]. Esta forma de proceder supone que la interacción del hormigón con la disolución con la que se extraen los cloruros de la disolución interna de los poros no afectará a la cantidad de cloruros ligados a las fases sólidas.

Es importante en estos métodos cumplir estrictamente los tiempos y volúmenes de disoluciones establecidos en el procedimiento, ya que de otro modo podríamos extraer también parte de los cloruros ligados.

Tampoco deberán secarse las muestras en estufa, ya que una temperatura superior a 50°C destruye los cloroaluminatos del cemento [17], liberando cloruros ligados a la disolución interna de los poros. El porcentaje de cloruro obtenido estará referido al peso de muestra húmeda. Si se requiere referirlo al peso de muestra seca (tal y como se obtiene en la determinación de cloruros totales) será necesario determinar el porcentaje de agua con una porción de muestra distinta y posteriormente corregir el resultado obtenido en la determinación de cloruros.

El procedimiento experimental es el siguiente, partiendo de la muestra en polvo sin secar:

1. Pesar 5 g de muestra en un vaso de precipitados de 100 ml.
2. Añadir 50 ml de agua y agitar durante 3 min.

3. Filtrar a vacío con doble papel de filtro utilizando solo 10 ml de agua para recoger y lavar el precipitado.
4. Pasar el líquido del kitasato a un vaso de precipitados de 250 ml y lavar varias veces el kitasato con porciones de agua destilada que se recogerán en el vaso de precipitados.
5. Introducir el electrodo de pH en la disolución y neutralizarla con gotas de HNO_3 4.4 M hasta $pH = 2$, utilizando agitación magnética.
6. Lavar el electrodo de pH sobre la disolución con agua destilada una vez neutralizada esta.

2.2 Métodos de determinación de cloruros

Una vez extraídos los cloruros de la muestra se pueden utilizar diferentes métodos para analizar la disolución resultante. Los que presentamos aquí son de tres tipos.

En el método de Volhard [33] se realiza una valoración por retroceso. Se añade plata en exceso que precipitará a todos los cloruros en forma de $AgCl$ y se valora la plata en exceso con sulfocianuro. El punto final se determina por la aparición de color rojo-anaranjado en presencia de un indicador de $Fe(III)$.

En las valoraciones potenciométricas se utiliza Ag^+ para precipitar los cloruros y se sigue la valoración con un electrodo selectivo de plata o de cloruro. Los dos métodos presentados —Gran [34] y primera derivada [29]— difieren en la forma de determinar el punto de equivalencia y en el intervalo de potenciales en el que se realiza la adquisición de datos.

En la potenciometría directa [31] calculamos la concentración de cloruro en la disolución a partir del potencial leído de un electrodo selectivo de ion cloruro.

2.2.1 Método de Volhard

Este es el método de referencia de determinación de cloruros en materiales de construcción recogido por la normativa española [35, 36, 37]. Las normas UNE que describen este método de análisis son:

- UNE 80-217-91, para la determinación de cloruros en cementos.
- UNE 83-124-90, para la determinación de cloruros en áridos utilizados en la fabricación de hormigón.

- UNE 112-010-94, para la determinación de cloruros en hormigones.

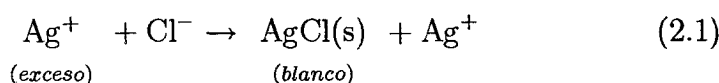
2.2.1.1 Descripción del método

El contenido de cloruros del material analizado se determina en la disolución que resulta del ataque de la muestra con ácido nítrico diluido, por medio de una volumetría por retroceso (esta valoración se hace en un medio ácido). Para ello, la muestra se trata con ácido nítrico diluido y se calienta hasta ebullición para facilitar el ataque y eliminar toda traza de sulfuros; los cloruros presentes en la disolución nítrica se precipitan a cloruro de plata por adición de un volumen determinado, en exceso con relación al contenido de cloruros, de una disolución de nitrato de plata de normalidad conocida. El cloruro de plata es eliminado de la disolución mediante filtración a vacío.

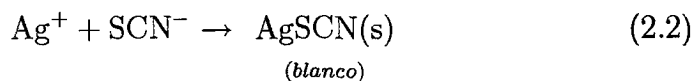
El exceso de catión plata (de la disolución de nitrato de plata añadida) se valora con otra disolución de sulfocianuro de amonio, utilizando como indicador una sal de hierro (III); por ejemplo $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (alumbre de hierro).

Las reacciones que tienen lugar son:

- a) Reacción de precipitación del cloruro con plata



- b) Reacción de valoración del exceso de plata con sulfocianuro



- c) Reacción del sulfocianuro con el indicador de hierro (III)



El precipitado de AgSCN es más estable que el complejo de FeSCN^{2+} , por lo que el color rojo-anaranjado no aparecerá hasta que se haya consumido toda la Ag^+ .

Debe tenerse en cuenta que en esta valoración interfieren ciertas especies:

- a) Los iones que precipitan, en medio nítrico diluido, con el catión Ag^+ , tales como: CN^- , SCN^- , Br^- , I^- y S^{2-} .

- b) Los oxidantes para el sulfocianuro.
- c) Los reductores para el Fe(III).
- d) Los iones formadores de complejos con el cloruro, como son Cr(III), Tl(III).
- e) Los iones que precipitan en medio nítrico diluido, por ejemplo Sn(IV), Sb(III), etc.

2.2.1.2 Reactivos

Los productos químicos utilizados serán de calidad *Reactivos para análisis* y el agua deberá ser destilada o de pureza equivalente. Los reactivos que se deben preparar son:

- i) HNO₃ diluido 4.4 M
- ii) HNO₃ diluido 0.13 M (1 volumen de HNO₃ concentrado en 100 volúmenes de agua)
- iii) AgNO₃ 0.05M

Esta disolución se conserva en frasco de vidrio de color topacio, protegida de la luz. También debe ser valorada para conocer su concentración exacta. Se puede utilizar como patrón primario una disolución de NaCl preparada por pesada a partir de la sal secada en estufa a 110°C durante varias horas.

- iv) NH₄SCN 0.05M aproximadamente
- v) Indicador de Fe(III)

Se preparan 100 ml de disolución acuosa saturada, en frío, de alumbre de hierro Fe(NH₄)(SO₄)₂ · 12H₂O, a los que se añaden 10 ml de HNO₃ diluido 0.13 M.

2.2.1.3 Procedimiento operativo y calculo del % de Cl⁻

El procedimiento operativo varía ligeramente según el tipo de muestra a analizar, pero básicamente es el que se describe a continuación.

Partiendo de la muestra pulverizada y secada en estufa a 110°C seguir los siguientes pasos:

1. Pesar 1g de muestra en un vaso de 250 ml.

2.2. MÉTODOS DE DETERMINACIÓN...

29

2. Añadir 50 ml de HNO_3 4.4 M y tapar el vaso con un vidrio de reloj.
3. Calentar hasta que hierva durante un minuto con agitación magnética en todo momento.
4. Añadir 5 ml de AgNO_3 0.05M medidos con pipeta y volver a tapar con el vidrio de reloj (aparecerá precipitado blanco de AgCl).
5. Llevar de nuevo a ebullición durante un minuto.
6. Filtrar a vacío con doble papel de filtro en un kitasato de 250 ml.
7. Lavar repetidamente el precipitado con HNO_3 diluido 0.13 M.
8. Descartaremos el sólido, quedándonos con el líquido filtrado al que le añadiremos 1 ml (15 a 20 gotas) de indicador y lo valoraremos con NH_4SCN 0.05M. Aparecerá precipitado blanco de AgSCN . El punto final de la valoración nos lo indica la aparición de un color rojo oscuro (de FeSCN^{2+}) que persiste (durante 1 min) tras la adición de la última gota de NH_4SCN .
9. Repetir los pasos 2 a 8 para obtener un blanco. La disolución a tratar en este caso consiste, por tanto, en 50 ml de HNO_3 4.4 M + 5 ml AgNO_3 0.05 M hervido y filtrado.

El % de Cl^- de la muestra vendrá dado por

$$\% \text{Cl}^- = \frac{100 M_{\text{Cl}^-} v_{\text{AgNO}_3} c_{\text{AgNO}_3} (v_b - v_m)}{m \cdot v_b} \quad (2.4)$$

donde

- M_{Cl^-} es el peso atómico del cloruro ($M_{\text{Cl}^-} = 35.453$ g/mol).
- v_{AgNO_3} es el volumen añadido de AgNO_3 ($v_{\text{AgNO}_3} = 5$ ml).
- c_{AgNO_3} es la concentración exacta de la disolución de AgNO_3 .
- v_b es el volumen de NH_4SCN gastado en la valoración del blanco.
- v_m es el volumen de NH_4SCN gastado en la valoración de la muestra.
- m es la masa de la muestra analizada.

Sustituyendo valores en esta fórmula queda la siguiente expresión, en la que v_b y v_m se deben expresar en ml, m en g y c_{AgNO_3} en mol/l:

$$\% \text{Cl}^- = \frac{17.7265 c_{\text{AgNO}_3} (v_b - v_m)}{m \cdot v_b} \quad (2.5)$$

Al tratarse de una valoración por retroceso no es posible analizar muestras cuyo contenido en moles de ion cloruro sea superior a $v_{\text{AgNO}_3} c_{\text{AgNO}_3}$, que son los moles añadidos de Ag^+ . Para una muestra de 1g que contenga dicha cantidad de moles de ion cloruro, el $\% \text{Cl}^-$ será de 0.886%. Por tanto, si una muestra tiene más del 0.8% de Cl^- se deberá repetir el análisis con menor cantidad de muestra.

2.2.2 Valoraciones potenciométricas

En ellas valoramos la disolución de Cl^- con Ag^+ y seguimos la valoración con un electrodo selectivo de plata o de cloruro. Presentamos dos métodos que difieren principalmente en el intervalo de potenciales en que se realiza la adquisición de datos. En el método de la primera derivada ésta se realiza en torno al punto de equivalencia, mientras que en el método de Gran la adquisición de datos se realiza después del punto de equivalencia. Esto tiene la ventaja de que las lecturas de potencial son mucho más estables, necesitándose un tiempo menor para realizar el análisis. El tratamiento matemático requerido en ambos casos es diferente.

2.2.2.1 Método de Gran

Este método fue propuesto por Gran [34] en 1952. Clemeña y otros [38] lo aplicaron al análisis de hormigones, destacando las notables ventajas de este método de análisis poco conocido. Posteriormente se ha demostrado que el método puede ser aplicado a la determinación de los cloruros totales en cementos, morteros y hormigones [30], eliminando las etapas de filtración necesarias en los procedimientos de análisis normalizados [29, 36, 37]. El procedimiento aquí descrito corresponde a la versión mejorada en la que se ha eliminado el paso de filtración.

2.2.2.1.1 Descripción del método

El método de Gran consiste en una valoración potenciométrica que se sigue con un electrodo selectivo iónico. Esta valoración se basa en una reacción de precipitación entre el analito A y el valorante V



2.2. MÉTODOS DE DETERMINACIÓN...

31

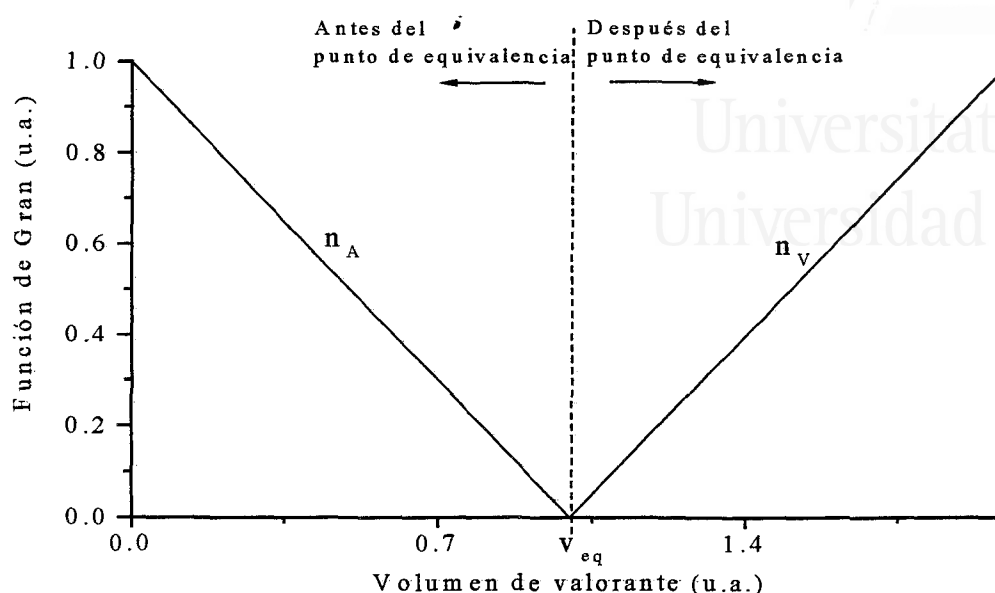


Figura 2.1: Representación de Gran antes y después del punto de equivalencia

Existen dos variantes del método dependiendo de que la adquisición de datos (volumen – potencial) se realice antes o después del punto de equivalencia. Se representa gráficamente la función de Gran frente al volumen añadido de valorante. Esta función es proporcional al número de moles de analito en disolución si trabajamos antes del punto de equivalencia o proporcional al número de moles de valorante en disolución tras el punto de equivalencia (figura 2.1). Tanto el número de moles de analito como el de valorante se anularán en el punto de equivalencia, por lo que la extrapolación de la función de Gran hasta que corte al eje de las abscisas nos proporciona el volumen equivalente, del cual calculamos la concentración de analito.

Si se utiliza el método de Gran antes del punto de equivalencia se deberá usar un electrodo selectivo del analito, mientras que tras el punto de equivalencia se deberá usar un electrodo selectivo del valorante. Si no se realiza de esta manera, la concentración del ion indicado será muy baja y las lecturas de potencial no serán suficientemente estables.

Antes del punto de equivalencia, el potencial del electrodo selectivo del analito vendrá dado por:

$$E = E^{\circ} + S \log c_A \quad (2.7)$$

de donde

$$c_A = \frac{10^{E/S}}{10^{E^0/S}} \quad (2.8)$$

El número de moles del analito será:

$$n_A = c_A (v_A + v_V) = \frac{10^{E/S}}{10^{E^0/S}} (v_A + v_V) = \underbrace{const \cdot 10^{E/S}}_{\text{Función de Gran}} (v_A + v_V) \quad (2.9)$$

donde v_A es el volumen de la disolución de analito y v_V es el volumen añadido de la disolución de valorante. La representación de la función de Gran $10^{E/S} (v_A + v_V)$ frente a v_V se anulará en el punto de equivalencia, ya que entonces $n_A = 0$ (véase figura 2.1).

Análogamente, tras el punto de equivalencia, el potencial del electrodo selectivo del valorante vendrá dado por:

$$E = E^0 + S \log c_V \quad (2.10)$$

de donde

$$c_V = \frac{10^{E/S}}{10^{E^0/S}} \quad (2.11)$$

$$n_V = c_V (v_A + v_V) = \frac{10^{E/S}}{10^{E^0/S}} (v_A + v_V) = \underbrace{const \cdot 10^{E/S}}_{\text{Función de Gran}} (v_A + v_V) \quad (2.12)$$

De nuevo la función de Gran $10^{E/S} (v_A + v_V)$ se anulará en el punto de equivalencia (véase figura 2.1).

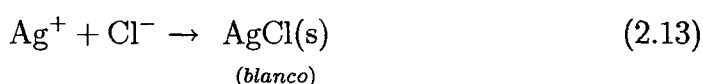
En cualquier caso es necesario conocer el valor de la pendiente del electrodo selectivo S para calcular la función de Gran, por lo que se debe realizar un calibrado del electrodo.

Se puede utilizar cualquiera de las dos variantes del método de Gran, sin embargo la adquisición de datos tras el punto de equivalencia presenta dos ventajas:

- Si trabajamos antes del punto de equivalencia con muestras donde el analito esté muy diluido puede no alcanzarse inicialmente el producto de solubilidad. Los datos que se tomen antes de la aparición del precipitado no serán válidos. Tras el punto de equivalencia sí que existirá precipitado y no se dará este problema.

- Tras el punto de equivalencia el ion indicado es el valorante, por lo que se puede utilizar para realizar las adiciones pertinentes en el calibrado del electrodo, véase sección 2.2.2.1.3, la misma disolución que se utiliza para el análisis de las muestras. Antes del punto de equivalencia el ion que se indica es el analito, por lo que se debe preparar una disolución de analito de concentración conocida para realizar dichas adiciones durante el calibrado del electrodo.

La determinación de cloruros por el método de Gran se basa en la reacción de precipitación de los cloruros con plata en medio ácido:



Describimos a continuación el método de Gran para la determinación de cloruros realizando la adquisición de datos después del punto de equivalencia.

En la determinación de cloruros por el método de Gran se utiliza AgNO_3 como valorante y la valoración se sigue con un electrodo selectivo de plata. La toma de datos se realiza después del punto de equivalencia, lo que hace que las lecturas de potencial sean más estables. Sin embargo, el tratamiento matemático requerido, que se describe más adelante (método de linearización de Gran), es algo más complejo que en otras técnicas analíticas.

El método es aplicable tanto al análisis de cloruros totales como de cloruros libres. La extracción de los cloruros totales se realiza con ácido nítrico en caliente, mientras que los cloruros libres se extraen en agua (véase sección 2.1).

En esta valoración potenciométrica interferirán ciertas especies:

- a) Los iones que precipitan, en medio nítrico diluido, con el catión Ag^+ , tales como: CN^- , SCN^- , Br^- , I^- y S^{2-} .
- b) Los iones formadores de complejos con el cloruro, como son Cr(III) , Tl(III) .
- c) Los iones que precipitan en medio nítrico diluido, por ejemplo Sn(IV) , Sb(III) , etc.
- d) Los iones que interfieran en el potencial del ESI, como los del apartado a).

2.2.2.1.2 Reactivos

Los productos químicos utilizados serán de calidad *Reactivos para análisis* y el agua deberá ser destilada o de pureza equivalente. Los reactivos que se deben preparar son:

- i) HNO_3 diluido 4.4 M
- ii) NaOH 2M aproximadamente
- iii) AgNO_3 0.01M

Esta disolución se conserva en frasco de vidrio de color topacio, protegida de la luz. También se debe valorar para conocer su concentración exacta. Se puede utilizar como patrón primario una disolución de NaCl preparada por pesada a partir de la sal secada en estufa a 110°C durante varias horas.

- iv) NaNO_3 0.5M

2.2.2.1.3 Procedimiento operativo

Partiremos de la muestra pulverizada y sin secar. Si se realiza la extracción de cloruros libres es muy importante no calentar la muestra, ya que por encima de los 50°C se destruyen los cloroaluminatos, liberando cloruros ligados a la disolución de los poros. No se debe tampoco prolongar la extracción durante más de tres minutos, ya que podríamos extraer parte de los cloruros ligados. El método de extracción de cloruros es el indicado en la sección 2.1.

Se debe realizar el calibrado del electrodo antes del análisis de las muestras. Si la pendiente del electrodo (véase más adelante para el cálculo de esta) difiere en más de tres milivoltios del valor teórico (59.15 mV) deberemos repetir el calibrado, ya que esto es indicativo de contaminación del material de laboratorio con cloruros.

El procedimiento a seguir es el siguiente:

1. Extracción de los cloruros de la muestra

Según los procedimientos descritos en 2.1.1 (cloruros totales) o 2.1.2 (cloruros libres).

2. Calibrado del electrodo*

* Alternativamente a los puntos 2.1 y 2.2 se puede preparar un blanco siguiendo los pasos 3 a 6 del apartado 2.1.1 o 2 a 6 del apartado 2.1.2 y realizar en esta disolución el calibrado (puntos 2.3 y 2.4).

2.2. MÉTODOS DE DETERMINACIÓN...

35

- 2.1. Poner 50 ml de disolución de NaNO_3 0.5M en un vaso de precipitados de 100 ml.
- 2.2. Añadir 2 gotas de HNO_3 4.4 M.
- 2.3. Introducir en la disolución el ESI y el electrodo de referencia y conectar la agitación magnética.
- 2.4. Realizar nueve adiciones de AgNO_3 0.01M tomando nota del volumen añadido y del potencial del ESI, barriendo un intervalo de potenciales de 310 a 365 mV[†].

3. Análisis de las muestras

- 3.1. Introducir en la disolución el ESI y el electrodo de referencia y conectar la agitación magnética.
- 3.2. Realizar nueve adiciones de AgNO_3 0.01M tomando nota del volumen añadido y del potencial del ESI, barriendo el mismo intervalo de potenciales que en el calibrado.
- 3.3. Medir el volumen final de la disolución con una probeta.

2.2.2.1.4 Tratamiento matemático de los datos: método de linealización de Gran

La concentración de ion cloruro de la disolución analizada se determina mediante el método de linealización de Gran. Este requiere el conocimiento de la pendiente del electrodo selectivo, por lo que se realiza el calibrado para determinarla.

Calibrado

El potencial del ESI de plata en la disolución vendrá dado por

$$E = E^\circ + S \log a_{\text{Ag}^+} \quad (2.14)$$

donde E° y S son constantes y a_{Ag^+} es la actividad del catión plata. S es la pendiente del electrodo cuyo valor determinaremos con el calibrado. Puesto que la concentración de Ag^+ es baja en todo momento y la fuerza iónica del medio permanece aproximadamente constante, su coeficiente de

[†]El intervalo de potencial barrido depende del electrodo de referencia y del ESI utilizados, pero en cualquier caso debe hallarse tras el punto de equivalencia. Se puede determinar el potencial correspondiente al punto de equivalencia leyendo el potencial del ESI en un blanco (ver nota al pie anterior).

actividad permanece constante y la lectura de potencial del electrodo E se puede expresar como

$$E = E' + S \log c_{\text{Ag}^+} \quad (2.15)$$

donde E' es una constante y c_{Ag^+} es la concentración de Ag^+ .

Si a una disolución de volumen v_0 que no contiene ni Ag^+ ni Cl^- le añadimos un volumen v_s de disolución de AgNO_3 de concentración c_s , la concentración de Ag^+ será

$$c_{\text{Ag}^+} = \frac{c_s v_s}{v_0 + v_s} \quad (2.16)$$

y el potencial del electrodo

$$E = E' + S \log \left(\frac{c_s v_s}{v_0 + v_s} \right) \quad (2.17)$$

Una representación gráfica del potencial E frente al logaritmo de la concentración de plata $\log[c_s v_s / (v_0 + v_s)]$ nos proporcionará una línea recta cuya pendiente es el valor buscado de la pendiente del electrodo S .

De acuerdo al procedimiento operativo, E y v_s serán los valores leídos del potencial y del volumen añadido respectivamente durante el calibrado y será $v_0 = 50$ ml.

Ilustramos a continuación con un ejemplo como realizar el calibrado. En la tabla 2.1 se muestran los datos relativos al calibrado. Las columnas primera y tercera son el volumen añadido de valorante y el potencial leído respectivamente. En la segunda columna se ha calculado el logaritmo de la concentración de Ag^+ . La regresión lineal de la columna tercera frente a la segunda proporciona la ordenada en el origen E' y la pendiente S . En la cuarta columna se muestran los valores calculados del potencial con los parámetros obtenidos de la regresión. Los datos del calibrado se han representado también gráficamente en la figura 2.2.

Método de linearización de Gran

Supóngase un volumen v_x de disolución problema de concentración desconocida de ion cloruro c_x , que está siendo valorada con una disolución normalizada de AgNO_3 de concentración conocida c_s . El potencial del electrodo vendrá dado por

$$E = E' + S \log c_{\text{Ag}^+} \quad (2.18)$$

Tras el punto de equivalencia de la valoración, cuando se ha añadido un volumen de valorante v_s , E vendrá dado por

$$E = E' + S \log \left(\frac{v_s c_s - v_x c_x}{v_s + v_x} \right) \quad (2.19)$$

2.2. MÉTODOS DE DETERMINACIÓN...

v_s (ml)	$\log \frac{c_s v_s}{v_0 + v_s}$	E (exp.) (mV)	E (reg.) (mV)
0.602	-3.925	314.6	314.5
0.726	-3.844	319.4	319.3
0.886	-3.759	324.3	324.4
1.156	-3.646	331.1	331.2
1.588	-3.512	339.1	339.2
2.076	-3.399	345.8	345.9
2.866	-3.266	353.8	353.8
3.640	-3.168	359.7	359.7
5.006	-3.041	367.4	367.3

Otros datos	
c_s	0.01000 mol/l
v_0	50 ml
E'	548.9 mV
S	59.73 mV
r	0.99999

Tabla 2.1: Ejemplo de valoración potenciométrica con detección del punto de equivalencia por el método de Gran. Datos relativos al calibrado del electrodo

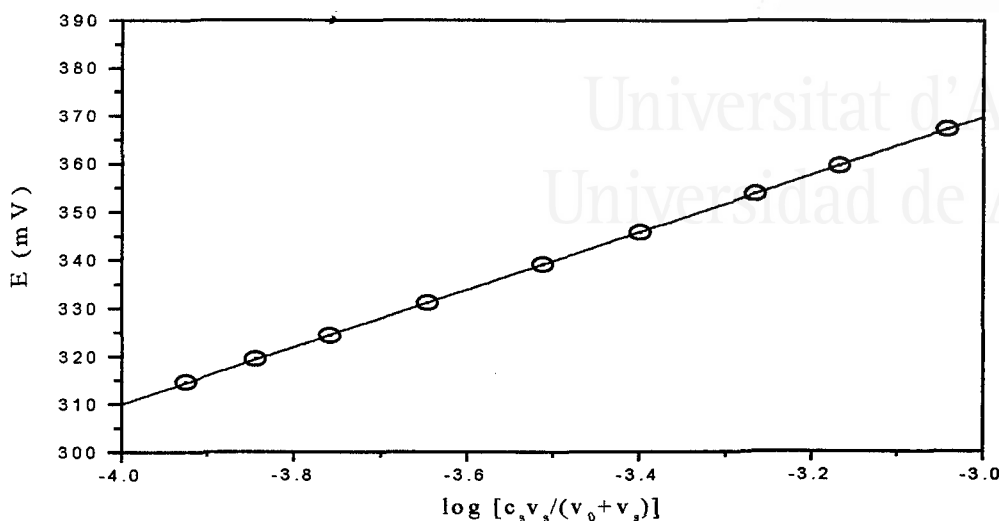


Figura 2.2: Ejemplo de valoración potenciométrica con detección del punto de equivalencia por el método de Gran. Gráfico del calibrado

ya que la reacción 2.13 es cuantitativa y ha precipitado todo el cloruro en forma de AgCl.

Operando se obtiene

$$(v_s + v_x)10^{E/S} = 10^{E'/S} c_s v_s - 10^{E'/S} c_x v_x = Bv_s - A \quad (2.20)$$

donde $B = 10^{E'/S} c_s$ y $A = 10^{E'/S} c_x v_x$ son constantes. Una representación de la función de Gran $(v_s + v_x)10^{E/S}$ frente al volumen añadido de valorante v_s nos proporcionará una línea recta.

En el punto de equivalencia, cuando el volumen añadido de valorante v_s es igual al volumen equivalente v_{eq} , la función de Gran se anula según la ecuación 2.20, es decir que el punto de corte con el eje x en la representación de Gran corresponde con el volumen equivalente v_{eq} . Una vez hallado v_{eq} gráficamente se calcula c_x :

$$v_{eq} c_s = v_x c_x \quad \rightarrow \quad c_x = \frac{v_{eq} c_s}{v_x} \quad (2.21)$$

Otra manera de calcular c_x es dividiendo las constantes A y B que proporciona la regresión lineal de la función de Gran frente al volumen añadido de valorante v_s :

$$\frac{A}{B} = \frac{10^{E'/S} c_x v_x}{10^{E'/S} c_s} = \frac{c_x v_x}{c_s} \quad \rightarrow \quad c_x = \frac{A c_s}{B v_x} \quad (2.22)$$

De acuerdo al procedimiento operativo previamente descrito, E y v_s son el potencial leído del electrodo y el volumen añadido de valorante durante el análisis de la muestra respectivamente, S se ha determinado en el calibrado y v_x se calcula como la diferencia del volumen medido de la disolución (paso 3.3) y el volumen total de valorante añadido (correspondiente a la última adición del punto 3.2).

Una vez conocido el valor de c_x calculamos el porcentaje de ion cloruro en la muestra analizada como:

$$\%Cl^- = \frac{100M_{Cl^-} c_x v_x}{m} \quad (2.23)$$

donde M_{Cl^-} es el peso atómico del ion cloruro ($M_{Cl^-} = 35.453 \text{ g/mol}$) y m es la masa de la muestra analizada. Sustituyendo valores en esta expresión queda:

$$\%Cl^- = \frac{3.5453 c_x v_x}{m} \quad (2.24)$$

donde c_x se debe expresar en mol/l, v_x en ml y m en g.

En la tabla 2.2 mostramos los datos relativos a un ejemplo de valoración por el método de Gran.

La primera y segunda columnas son el volumen añadido de valorante y el potencial leído respectivamente. En la tercera columna se ha calculado el valor de la función de Gran. El volumen inicial v_x se calcula como la diferencia entre el volumen final medido de la disolución v_{final} y el último valor del volumen añadido de valorante:

$$v_x = 206 - 21.08 = 185 \text{ ml}$$

La representación gráfica de la tercera columna frente a la primera (figura 2.3) proporciona una línea recta de pendiente B y ordenada en el origen $-A$. La concentración de cloruro en la disolución será:

$$c_x = \frac{2.84 \cdot 10^7 \text{ ml} \times 0.01000 \text{ mol/l}}{1.32 \cdot 10^7 \times 185 \text{ ml}} = 1.17 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

Y el porcentaje de cloruros será entonces:

$$\%Cl^- = \frac{3.5453 \times 1.17 \cdot 10^{-4} \times 185}{2.0143} = 0.0380\%$$

Alternativamente podemos calcular el volumen equivalente

$$v_{eq} = \frac{A}{B} = \frac{2.84 \cdot 10^7 \text{ ml}}{1.32 \cdot 10^7} = 2.16 \text{ ml}$$

v_s (ml)	E (mV)	$(v_s + v_x) \cdot 10^{E/S}$ (ml)
5.050	315.8	$3.68 \cdot 10^7$
5.500	319.6	$4.27 \cdot 10^7$
6.008	323.7	$5.02 \cdot 10^7$
7.212	330.9	$6.66 \cdot 10^7$
8.632	337.3	$8.59 \cdot 10^7$
11.08	345.3	$1.18 \cdot 10^8$
13.51	351.5	$1.52 \cdot 10^8$
17.38	358.2	$2.01 \cdot 10^8$
21.08	363.0	$2.46 \cdot 10^8$

Otros datos			
$S =$	59.73	mV	$v_{eq} =$ 2.16 ml
$v_{final} =$	206	ml	$c_s =$ 0.01000 mol/l
$v_x =$	185	ml	$c_x = 1.17 \cdot 10^{-4}$ mol/l
$A = 2.84 \cdot 10^7$		ml	$m =$ 2.0143 g
$B = 1.32 \cdot 10^7$			
$r =$	0.9998		$\%Cl^- =$ 0.0380 %

Tabla 2.2: Ejemplo de valoración potenciométrica con detección del punto de equivalencia por el método de Gran. Datos relativos al análisis de la muestra

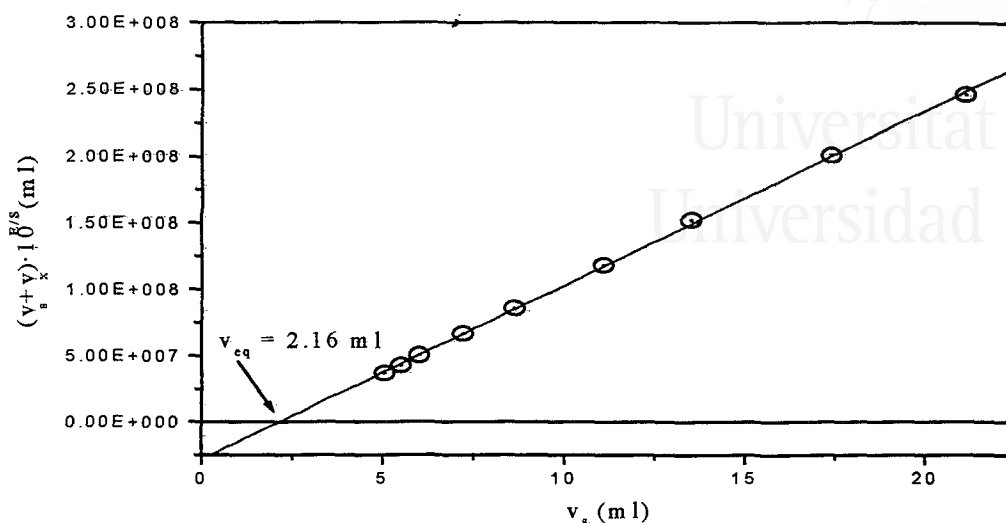


Figura 2.3: Ejemplo de valoración potenciométrica con detección del punto de equivalencia por el método de Gran. Representación gráfica de Gran

O leerlo en el punto de corte de la función de Gran con el eje x (figura 2.3):

$$\%Cl^- = \frac{100M_{Cl^-} \cdot v_{eq}c_s}{m} = \frac{100 \times 35.453 \text{ g/mol} \times 2.16 \cdot 10^{-3} \text{ l} \times 0.01000 \text{ mol/l}}{2.0143 \text{ g}} = 0.0380\%$$

2.2.2.2 Valoración potenciométrica con detección del punto de equivalencia por el método de la primera derivada

Este es el método de detección del punto de equivalencia más usado en las valoraciones potenciométricas [33]. Es el procedimiento recomendado por la *American Society for Testing and Materials* (ASTM) [29].

2.2.2.2.1 Descripción del método

Al igual que en el método de Gran nos basamos en la reacción de precipitación del anión cloruro con el catión plata (reacción 2.13), siguiendo la valoración potenciométrica con un electrodo selectivo de plata o de cloruro. La adquisición de datos (potencial del ESI E – volumen añadido de valorante v_s) se realiza en torno al punto de equivalencia. Una representación gráfica de estos datos muestra una curva que posee una inflexión (cambio en

el signo de la segunda derivada) en el punto de equivalencia de la valoración. La derivada de esta curva respecto al volumen añadido de valorante v_s presentará un máximo en el punto de equivalencia. La detección del punto de equivalencia se realiza localizando este máximo. No se requiere un calibrado del electrodo selectivo.

El método es aplicable tanto a la determinación de cloruros totales como a la de cloruros libres, siguiendo el procedimiento de extracción de cloruros indicado en la sección 2.1.

Cuando el contenido de cloruros de la muestra es muy bajo no es aplicable este método. En este caso se debe añadir una cantidad conocida de Cl^- a la disolución a analizar, que posteriormente se restará del resultado obtenido en el análisis.

Los mismos iones que interfieren en el método de Gran, lo harán en este también.

2.2.2.2.2 Reactivos

Los reactivos que se utilizan son los mismos que en el método de Gran, a excepción del NaNO_3 0.5M que en este método de análisis es innecesario ya que no se realiza el calibrado del electrodo.

Los productos químicos utilizados serán de calidad *Reactivos para análisis* y el agua deberá ser destilada o de pureza equivalente. Los reactivos que se deben preparar son:

- i) HNO_3 diluido 4.4 M
- ii) NaOH 2M aproximadamente
- iii) NaCl 0.01M

La disolución se prepara a partir de NaCl de calidad p.a. o preferiblemente especie química primaria, previamente secada a 110°C . A partir de la masa de NaCl disuelto, medido con precisión de 0.1 mg, se puede calcular exactamente su concentración.

- iv) AgNO_3 0.01M

Esta disolución se debe conservar en frasco de vidrio de color topacio, protegida de la luz. También se debe valorar para conocer su concentración exacta, pudiéndose utilizar para ello la disolución preparada de NaCl 0.01M .

2.2.2.2.3 Procedimiento operativo

La extracción de cloruros se realiza tal como se indicó en la sección 2.1.

La toma de datos se realiza en un intervalo de 50 mV en torno al punto de equivalencia, por lo que es necesario determinar el potencial del punto de equivalencia antes de analizar las muestras.

El procedimiento a seguir es el siguiente:

1. Extracción de los cloruros de la muestra

Según los procedimientos descritos en 2.1.1 (cloruros totales) o 2.1.2 (cloruros libres).

2. Determinación del potencial del punto de equivalencia

2.1. Preparar un blanco siguiendo los pasos 3 a 6 del apartado 2.1.1 (extracción de cloruros totales) o 2 a 6 del apartado 2.1.2 (extracción de cloruros libres).

2.2. Añadir una pequeña cantidad de AgCl sólido.

2.3. Introducir en la disolución el ESI y el electrodo de referencia y conectar la agitación magnética.

2.4. Esperar a que se estabilice el potencial[‡] y tomar nota de la lectura. Este será el potencial aproximado del punto de equivalencia.

3. Análisis de las muestras

3.1. Introducir en la disolución el ESI y el electrodo de referencia y conectar la agitación magnética.

3.2. Si el potencial leído difiere en menos de 25 mV del potencial del punto de equivalencia, añadir a la disolución 10 ml de NaCl 0.01M medidos con pipeta.

3.3. Añadir AgNO₃ 0.01M hasta alcanzar un potencial inferior en 25 mV al del punto de equivalencia.

3.4. Esperar a que se estabilice el potencial y tomar nota de éste y del volumen añadido de valorante. Este será el primer dato de la curva de valoración.

3.5. Realizar adiciones sucesivas de AgNO₃ 0.01M de 0.2 ml. Esperar en cada adición a que se estabilice la lectura de potencial y tomar nota de este y del volumen añadido de valorante. Las adiciones

[‡]Un posible criterio de estabilización es que el potencial no varíe en más de 0.1 mV durante 15 s.

se deben realizar hasta que se alcance un potencial superior en 25 mV al del punto de equivalencia.

2.2.2.2.4 Obtención del volumen equivalente por el método de la primera derivada y cálculo del % Cl^-

La representación gráfica de los valores obtenidos potencial – volumen añadido de valorante ($E - v_s$) proporciona una curva que posee una inflexión en el punto de equivalencia. Si derivamos esta curva respecto a v_s obtendremos una curva (dE/dv_s) que posee un máximo en el punto de equivalencia. El volumen v_s correspondiente a este punto será el volumen de equivalencia de la valoración v_{eq} . Podemos obtener el valor del volumen de equivalencia v_{eq} de forma más precisa derivando la curva dE/dv_s . Obtenemos así otra curva d^2E/dv_s^2 que se hará nula en el punto de equivalencia. El punto de corte de esta curva con el eje x nos marca el volumen de equivalencia v_{eq} . Este último lo localizamos por interpolación entre los dos puntos sucesivos donde se produce el cambio de signo de d^2E/dv_s^2 .

Ilustraremos con un ejemplo la forma de proceder. En la tabla 2.3 se muestran los datos relativos al análisis de cloruros totales de una muestra de hormigón. La primera y segunda columnas son los datos de volumen añadido de valorante y potencial tomados durante el análisis. Estos se representan en la figura 2.4.

En la cuarta columna tenemos la derivada, que se ha calculado como cociente incremental, por ejemplo para el primer valor:

$$\frac{dE}{dv_s} = \frac{264.9 - 259.8}{23.22 - 23.00} = 23.18 \text{ mV/ml} \quad (2.25)$$

‘A cada valor de esta columna le corresponde un volumen (calculado en la tercera columna) que es el valor medio del intervalo utilizado para calcular la derivada:

$$v = \frac{23.00 + 23.22}{2} = 23.11 \text{ ml} \quad (2.26)$$

En la figura 2.5 se muestra la gráfica de los valores de la derivada así obtenidos (columnas tercera y cuarta). En esta observamos el máximo cerca de 24 ml.

Para determinar el volumen de equivalencia v_{eq} de forma más precisa, derivamos esta curva, aplicando a las columnas tercera y cuarta el mismo procedimiento que hemos aplicado a las columnas primera y segunda. Obtenemos así las columnas quinta y sexta. Estas se han representado gráficamente en la figura 2.6.

2.2. MÉTODOS DE DETERMINACIÓN...

v_s (ml)	E (mV)	v_s (ml)	dE/dv_s (mV/ml)	v_s (ml)	d^2E/dv_s^2 (mV/ml ²)
23.00	259.8	23.11	23.18	23.21	14.64
23.22	264.9	23.31	26.11	23.40	20.46
23.40	269.6	23.50	30.00	23.60	10.00
23.60	275.6	23.70	32.00	23.80	6.504
23.80	282.0	23.90	33.33	24.00	-6.140
24.01	289.0	24.10	32.11	24.20	-8.232
24.20	295.1	24.30	30.50	24.40	-22.50
24.40	301.2	24.50	26.00	24.60	-15.00
25.60	306.4	24.70	23.00	—	—
24.80	311.0	—	—	—	—

Otros datos	
m	1.0009 g
c_s	0.01022 mol/l
v_{NaCl}	0 ml
c_{NaCl}	—
v_{eq}	23.91 ml
% Cl ⁻	0.865 %

Tabla 2.3: Ejemplo de valoración potenciométrica con detección del punto de equivalencia por el método de la primera derivada. Datos experimentales y cálculos

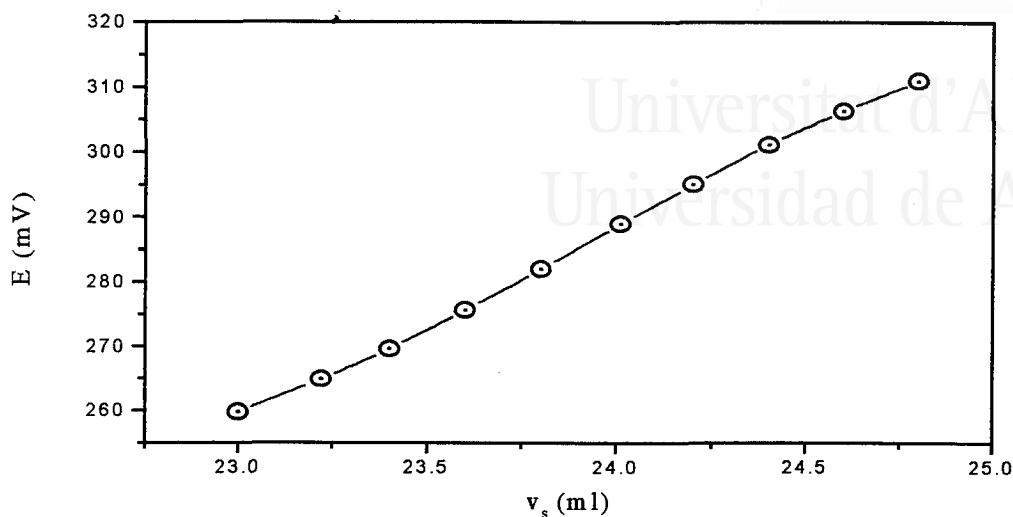


Figura 2.4: Ejemplo de valoración potenciométrica con detección del punto de equivalencia por el método de la primera derivada. Gráfico de los datos experimentales

En la tabla 2.3 se han marcado en negrita los dos puntos entre los cuales se produce el cambio de signo de la segunda derivada d^2E/dv_s^2 . Interpolando entre ellos obtenemos el volumen equivalente v_{eq} :

$$v_{eq} = 23.80 + \frac{24.00 - 23.80}{-6.140 - 6.504}(0 - 6.504) = 23.91 \text{ ml} \quad (2.27)$$

Una vez conocido el volumen equivalente v_{eq} calculamos el % Cl^- con la fórmula:

$$\% \text{Cl}^- = \frac{100 M_{\text{Cl}^-} (v_{eq} c_s - v_{\text{NaCl}} c_{\text{NaCl}})}{m} \quad (2.28)$$

donde

- M_{Cl^-} es el peso atómico del ion cloruro ($M_{\text{Cl}^-} = 35.453 \text{ g/mol}$).
- v_{eq} es el volumen de equivalencia.
- c_s es la concentración exacta del AgNO_3 utilizado como valorante.
- v_{NaCl} es el volumen de NaCl añadido (solo si es necesario, $v_{\text{NaCl}} = 10 \text{ ml}$).

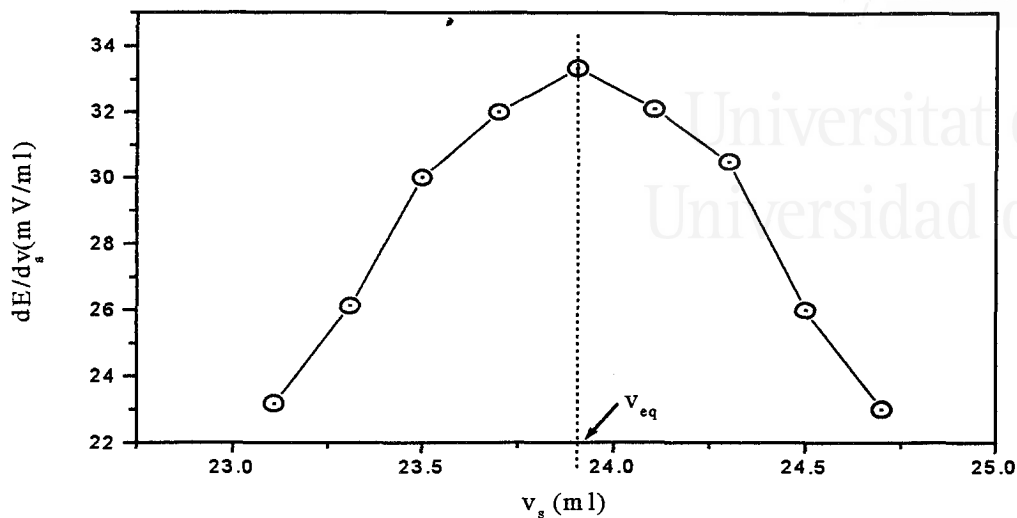


Figura 2.5: Ejemplo de valoración potenciométrica con detección del punto de equivalencia por el método de la primera derivada. Gráfico de la primera derivada

- c_{NaCl} es la concentración exacta del NaCl añadido.
- m es la masa de la muestra analizada.

Sustituyendo valores queda

$$\% \text{Cl}^- = \frac{3.5453(v_{eq}c_s - 10c_{\text{NaCl}})}{m} \quad (2.29)$$

donde v_{eq} se debe expresar en ml, c_s y c_{NaCl} en mol/l y m en g. En caso de que no se haya añadido NaCl queda

$$\% \text{Cl}^- = \frac{3.5453v_{eq}c_s}{m} \quad (2.30)$$

Y para el ejemplo que presentamos será

$$\% \text{Cl}^- = \frac{3.5453 \times 23.91 \times 0.01022}{1.0009} = 0.865\% \quad (2.31)$$

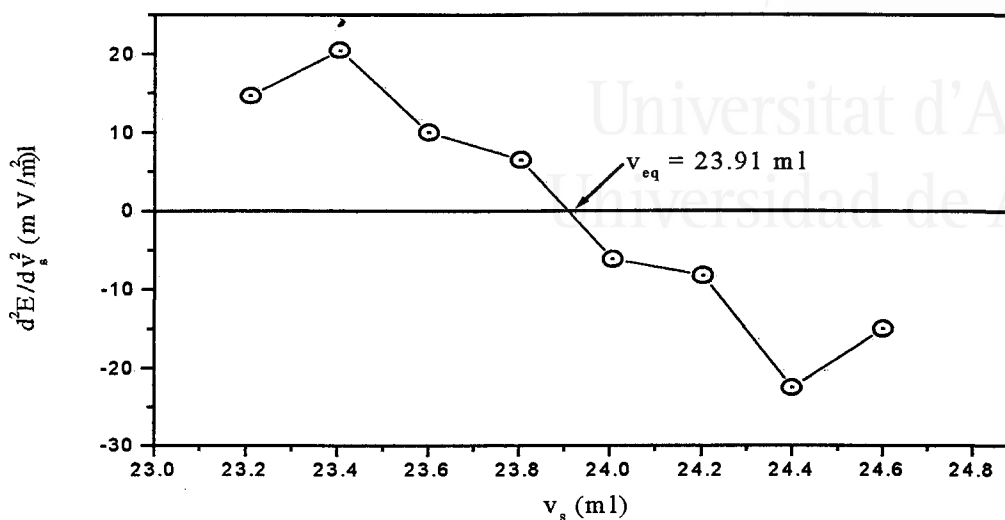


Figura 2.6: Ejemplo de valoración potenciométrica con detección del punto de equivalencia por el método de la primera derivada. Gráfico de la segunda derivada

2.2.3 Potenciometría directa

En la potenciometría directa determinamos la concentración de cloruro de una disolución a partir de una sola medida de potencial de un electrodo selectivo. Esto hace que el método sea muy sencillo de aplicar y de hecho es el único método cuantitativo de análisis de cloruros que se utiliza en medidas de campo. No obstante tiene el problema de que puede ser muy impreciso, pudiendo dar errores incluso de un orden de magnitud.

2.2.3.1 Descripción del método

En la potenciometría directa se determina la concentración de cloruro a partir del potencial leído de un electrodo selectivo de ion cloruro. El potencial de este electrodo medido respecto a un electrodo de referencia será:

$$E = E^\circ - S \log a_{\text{Cl}^-} - E_{ref} \quad (2.32)$$

donde E° , S y E_{ref} (potencial del electrodo de referencia) son constantes y a_{Cl^-} es la actividad de ion cloruro en la disolución. Esta ecuación la podemos escribir como

$$E = E' - S \log c_{\text{Cl}^-} \quad ; \quad E' = E^\circ - E_{\text{ref}} - S \log \gamma_{\text{Cl}^-} \quad (2.33)$$

donde γ_{Cl^-} es el coeficiente de actividad del cloruro y c_{Cl^-} es su concentración.

Si la fuerza iónica de la disolución varía poco, el coeficiente de actividad será aproximadamente constante y podremos considerar a E' como una constante. En este caso el potencial leído E variará linealmente con el logaritmo de la concentración de cloruro.

Realizamos un calibrado leyendo el potencial E en disoluciones de concentración c_{Cl^-} conocida. Una regresión de E frente a $\log c_{\text{Cl}^-}$ nos proporciona las constantes E' y S . Leyendo ahora el potencial del electrodo en la disolución a analizar podemos determinar su concentración de cloruro como

$$c_{\text{Cl}^-} = 10^{(E' - E)/S} \quad (2.34)$$

Nótese que en esta ecuación el potencial aparece en una exponencial. De aquí que este método pueda dar grandes errores, un pequeño error en la lectura del potencial supone una variación muy grande en la concentración.

2.2.3.2 Reactivos

Los reactivos utilizados son HNO_3 4.4 M y NaOH 2M para la extracción y NaCl 0.01M para la obtención de la curva de calibrado.

Los productos químicos utilizados serán de calidad *Reactivos para análisis* y el agua deberá ser destilada o de pureza equivalente. Los reactivos que se deben preparar son:

- i) HNO_3 diluido 4.4 M
- ii) NaOH 2M aproximadamente
- iii) NaCl 0.01M

Preparar según lo indicado en el apartado 2.2.2.2.2.

2.2.3.3 Procedimiento operativo

La extracción de cloruros la realizaremos tal y como se ha descrito previamente (sección 2.1), para cloruros totales o para cloruros libres. El análisis de las muestras [31] es tan sencillo como leer el potencial del electrodo sumergido en la disolución. Se debe también medir el volumen de la muestra, o trabajar con una porción alícuota tras enrasar la disolución obtenida en un matraz aforado. Se debe realizar un calibrado con unos patrones que sean lo más parecidos posible a las muestras a analizar. El procedimiento a seguir es el siguiente:

1. Extracción de los cloruros de la muestra

Según los procedimientos descritos en 2.1.1 (cloruros totales) o 2.1.2 (cloruros libres).

2. Calibrado del electrodo

- 2.1. Preparar un blanco siguiendo los pasos 3 a 6 del apartado 2.1.1 (cloruros totales) o 2 a 6 del apartado 2.1.1 (cloruros libres).
- 2.2. Tomar 50 ml del blanco en un vaso de precipitados de 100 ml.
- 2.3. Introducir el electrodo selectivo y el electrodo de referencia y conectar la agitación magnética.
- 2.4. Realizar al menos cinco adiciones de NaCl 0.01M esperando en cada una a que se establezca la lectura de potencial y tomar nota del volumen añadido y del potencial leído.

3. Análisis de las muestras

- 3.1. Introducir el electrodo selectivo y el electrodo de referencia y conectar la agitación magnética.
- 3.2. Esperar a que se establezca la lectura del potencial y tomar nota de este.
- 3.3. Medir el volumen de la disolución con una probeta.
- 3.4. Repetir los pasos 3.1 a 3.3 con cada una de las muestras a analizar.
- 3.5. Comprobar que los potenciales leídos en las disoluciones de las muestras caen dentro del intervalo de potenciales barrido en el calibrado. De no ser así se deberá repetir el calibrado cubriendo un intervalo de potenciales dentro del cual se encuentren todas las muestras analizadas.

2.2.3.4 Cálculo del porcentaje de cloruros

Ilustraremos con un ejemplo la forma de proceder para calcular el porcentaje de cloruro de las muestras. Recuérdese que si se determinan los cloruros totales este porcentaje se refiere al peso de muestra seca, mientras que si se determinan los cloruros libres se refiere al peso de muestra húmeda.

2.2. MÉTODOS DE DETERMINACIÓN...

v_{NaCl} (ml)	$\log \frac{v_{\text{NaCl}}c_{\text{NaCl}}}{v_0+v_{\text{NaCl}}}$	E (mV)
0.4	-4.013	234.9
1.2	-3.542	214.9
3.3	-3.120	192.0
4.1	-3.033	185.2
8.2	-2.763	169.4

Otros datos	
v_0	50 ml
c_{NaCl}	0.01224 ml
E'	26.42 mV
S	52.48 mV
r	0.996

Tabla 2.4: Ejemplo de análisis de cloruros por potenciometría directa. Datos relativos al calibrado del electrodo

Calibrado

El potencial del electrodo selectivo de ion cloruro en la disolución de calibrado será:

$$E = E' - S \log c_{\text{Cl}^-} \quad (2.35)$$

donde E' y S son las constantes a determinar y c_{Cl^-} es la concentración de cloruro en la disolución. Esta vendrá dada por:

$$c_{\text{Cl}^-} = \frac{v_{\text{NaCl}}c_{\text{NaCl}}}{v_0 + v_{\text{NaCl}}} \quad (2.36)$$

donde v_{NaCl} y c_{NaCl} son el volumen añadido y la concentración de la disolución de NaCl respectivamente y v_0 es el volumen tomado del blanco.

Una regresión de E frente a $\log \frac{v_{\text{NaCl}}c_{\text{NaCl}}}{v_0+v_{\text{NaCl}}}$ proporcionará una línea recta de pendiente $-S$ y ordenada en el origen E' . En la tabla 2.4 se muestran los datos relativos al calibrado. La primera columna es el volumen añadido de NaCl y la tercera el potencial leído del ESI. En la segunda columna se ha calculado el logaritmo de la concentración de cloruro.

Análisis de las muestras

Mediante la ecuación 2.34 calculamos la concentración de cloruro en la disolución de la muestra analizada c_{Cl^-} . El porcentaje de cloruro vendrá dado por:

$$\% \text{Cl}^- = \frac{100M_{\text{Cl}^-}vc_{\text{Cl}^-}}{m} \quad (2.37)$$

donde

- M_{Cl^-} es el peso atómico del ion cloruro ($M_{\text{Cl}^-} = 35.453 \text{ g/mol}$).
- v es el volumen de la disolución analizada (paso 3.3 del procedimiento operativo).
- c_{Cl^-} es la concentración de cloruro en la disolución analizada, calculada mediante la ecuación 2.34.
- m es la masa de muestra analizada.

Sustituyendo valores queda:

$$\% \text{Cl}^- = \frac{3.5453vc_{\text{Cl}^-}}{m} \quad (2.38)$$

donde se debe expresar v en ml, c_{Cl^-} en mol/l y m en g.

En la tabla 2.5 se muestran los datos relativos al análisis de varias muestras. En la primera columna se identifica la muestra. La segunda columna es la masa de muestra analizada. La tercera y cuarta columna son el volumen de la disolución y el potencial leído respectivamente. En la quinta columna se ha calculado la concentración de cloruro según la ecuación 2.34. Por ejemplo, para la primera muestra:

$$c_{\text{Cl}^-} = 10^{(26.42-210.1)/52.48} = 3.159 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l} \quad (2.39)$$

Por último en la sexta columna se ha calculado el porcentaje de cloruro según la ecuación 2.38. Por ejemplo, para la primera muestra:

$$\% \text{Cl}^- = \frac{3.5453 \times 140 \times 3.159 \cdot 10^{-4}}{2.0205} = 0.078\% \quad (2.40)$$

Muestra	m (g)	v (ml)	E (mV)	c_{Cl^-} (mol/l)	%Cl ⁻
1.1	2.0205	140	210.1	$3.159 \cdot 10^{-4}$	0.078
1.2	2.0147	131	218.4	$2.195 \cdot 10^{-4}$	0.051
2.1	2.1032	135	195.7	$5.943 \cdot 10^{-4}$	0.135
2.2	2.0787	171	200.0	$4.921 \cdot 10^{-4}$	0.144
3.1	2.0145	159	179.7	$1.199 \cdot 10^{-3}$	0.336
3.2	2.0010	169	183.5	$1.015 \cdot 10^{-3}$	0.304

Otros datos		
E'	26.42	mV
S	52.48	mV

Tabla 2.5: Ejemplo de análisis de cloruros por potenciometría directa. Datos relativos al análisis de las muestras

2.3 Eliminación del paso de filtración en el método de análisis de Gran

En estudios de durabilidad de grandes estructuras de hormigón armado o pretensado normalmente se deben analizar un gran número de muestras y se deben tomar decisiones sobre caras reparaciones en base a las cantidades de cloruro medidas. Este hecho ha llevado a un considerable esfuerzo en el desarrollo y mejora de métodos analíticos tanto de laboratorio [38, 39, 40] como in-situ [41, 42, 43, 44] para la determinación de cloruros totales en el hormigón.

Pretendemos determinar si la eliminación del paso de filtración en la determinación de Cl⁻ solubles en ácido en cementos y hormigones es compatible con un método tan exacto como la valoración potenciométrica. Esta eliminación sería deseable para la simplificación de los procedimientos de laboratorio, reduciendo los riesgos de obtención de resultados erróneos debidos a una filtración incompleta o a un lavado insuficiente de los precipitados. La exactitud de un método analítico está fuertemente influenciada por las separaciones llevadas a cabo [33]. Además la eliminación del paso de filtración puede ayudar a la automatización del análisis. El residuo sólido presente en la suspensión resultante del ataque ácido del hormigón puede afectar a la actividad de los iones en la disolución, por ejemplo por adsorción iónica. En caso de que se produzca esta interferencia afectaría sobre todo a las lecturas

de potencial cercanas al punto de equivalencia, donde las concentraciones de iones Cl^- y Ag^+ son muy bajas. Teniendo en cuenta esta consideración, la mejor elección para el procedimiento de detección del punto de equivalencia sería el método de Gran que implica tomar los datos relevantes pasada la zona del punto de equivalencia. La precisión y la exactitud de la valoración potenciométrica propuesta sin paso de filtración ha sido comprobada frente a un método estandar como es el de Volhard [36, 37].

En el estudio realizado se analizaron distintas muestras de materiales de construcción mediante el método propuesto de valoración potenciométrica sin paso de filtración (sección 2.2.2.1) y mediante un método de referencia de laboratorio como es el método de Volhard (sección 2.2.1), comparando los resultados obtenidos mediante ambos métodos. Los materiales analizados fueron los siguientes:

- Distintos tipos de cemento suministrados por varios fabricantes.
- Morteros preparados con distintas cantidades de cloruro añadido y con arena silícea o caliza.
- Hormigones obtenidos de testigos sacados de estructuras reales expuestas a un ambiente marino.

Las muestras de cemento analizadas fueron suministradas por varios fabricantes de cemento españoles, junto con su contenido propio de Cl^- medido (tablas 2.6 y 2.7); estos resultados analíticos se obtuvieron principalmente mediante fluorescencia de rayos X (XRF), a no ser que se indique otra cosa. Cada muestra de cemento fue analizada por lo menos dos veces por el procedimiento de valoración potenciométrica propuesto (sección 2.2.2.1) y por el método de Volhard (sección 2.2.1). Los resultados analíticos presentados son la media de los valores obtenidos.

Se prepararon dos series de probetas de mortero ($4 \times 4 \times 16$ cm) mezclando agua destilada, un cemento Portland ordinario español y una arena caliza (C) para la primera serie y una arena silícea (S) para la segunda. El tamaño máximo de árido fue de 2 mm. Las proporciones en masa de agua, cemento y arena fueron: 270:450:1350 (relación A/C de 0.6) para la serie de mortero C y 225:450:1350 (A/C de 0.5) para la serie de morteros S. Se mezcló NaCl (p.a.) con los morteros para obtener las siguientes concentraciones de Cl^- : 0, 0.010, 0.025, 0.050, 0.100, 0.150, 0.200, 0.400 y 0.625% respecto al peso total. El contenido de cemento y la relación A/C se mantuvo constante en toda la serie. El contenido inicial de cloruro del cemento es de 0.019% y el de las arenas es 0.005% (C) y 0.0005% (S). Tras un curado húmedo en una cámara con una humedad relativa del 98% durante 28 días, se obtuvieron

2.3. ELIMINACIÓN DEL PASO DE FILTRACIÓN....

55

nº	Tipo de cemento	Denominación según ref. [45]
1	Portland	I / 45
2		I / 35
3		I / 45 SR-MR (a)
4		I - B / 55 (b)
5	Portland con escoria de alto horno	II - S / 35 A
6	Portland con puzolana	II - Z / 45 A
7	Portland con puzolana	II - Z / 35
8	Portland con cenizas volantes	II - C / 35 A
9	Portland con caliza	II - F / 35 A
10	Portland mixto	II - B / 45 A (b)
11	Cemento de escoria de alto horno	III - 1 / 45 SR-MR (a)
12		III - 1 / 35 SR-MR (a)
13		III - 2 / 35 SR-MR-BC (c)
14		III - 2 / 35 SR-MR-BC (c)
15	Cemento puzolánico	IV / 35 A
16	Cemento compuesto	V / 35
17		V - B / 20 (b)
18	Cemento aluminoso	VI
19	Desconocido	EI / 5394 (d)
20		EI / 5494 (d)
21		ATILH 1994 (d)
22	Materia prima de Portland	

(a): Resistente a sulfatos y agua de mar. (b): Cemento blanco. (c): Cemento resistente a los sulfatos y al agua de mar y con bajo calor de hidratación. (d): Denominaciones especiales (no normativas).

Tabla 2.6: Denominación de las muestras de cemento analizadas

n°	Valoración potenciomét. (%Cl ⁻)	Método de Volhard (%Cl ⁻)	Análisis del fabricante (%Cl ⁻)
1	0.019	0.020	0.016
2	0.007	0.005	0.011
3	0.015	0.016	0.017
4	0.023	0.023	0.024
5	0.016	0.013	0.014 ^(*)
6	0.020	0.016	0.019
7	0.020	0.019	0.02
8	0.012	0.009	0.015
9	0.034	0.039	0.032
10	0.020	0.017	0.021
11	0.046	0.045	0.036 ^(*)
12	0.070	0.071	0.07 ^(*)
13	0.045	0.044	0.04 ^(*)
14	0.072	0.075	0.08 ^(*)
15	0.034	0.030	0.033
16	0.035	0.034	0.029
17	0.014	0.014	0.015
18	0.002	0.001	0.008
19	0.005	0.007	0.001
20	0.048	0.048	0.046
21	0.001	0.003	0.000
22	0.015	0.013	0.013

(*) Analizados por el método de Volhard.

Tabla 2.7: Contenidos de Cl⁻ en las muestras de cemento analizadas

muestras de mortero en polvo (unos 100 g) taladrando en seco en diferentes puntos de la probeta. Se observaron durante el curado pequeñas eflorescencias blancas sobre las superficies de las probetas con mayor cantidad de Cl^- . Las muestras en polvo, sin más molido, fueron etiquetadas y guardadas en botes de plástico hasta su análisis.

Se obtuvieron muestras en polvo de hormigón de testigos sacados de estructuras reales expuestas a un ambiente marino. Estas muestras de hormigón se analizaron todas por el método propuesto de valoración potenciométrica y algunas muestras seleccionadas se analizaron también por el método de Volhard.

Cada muestra de mortero y hormigón fue analizada por lo menos dos veces por cada uno de los métodos mencionados en el párrafo anterior. Los resultados analíticos presentados son la media de los valores obtenidos, expresados siempre como $\% \text{Cl}^-$ respecto al peso total.

Los resultados de las determinaciones de cloruro llevados a cabo en las muestras de cemento estudiadas se muestran en la tabla 2.7, junto con el contenido de Cl^- determinado por cada fabricante. Se observa un buen acuerdo entre los resultados obtenidos por ambas técnicas usadas en este trabajo, valoración potenciométrica sin paso de filtración y método de Volhard: la máxima diferencia encontrada entre los valores mostrados en las columnas segunda y tercera de la tabla 2.7 es de 0.005% Cl^- . Los contenidos de cloruro medidos mediante estos métodos también se correlacionan bien con los datos del fabricante (obtenidos principalmente por FRX): la máxima diferencia encontrada entre los valores mostrados en las columnas segunda, tercera y cuarta de la tabla 2.7 es de 0.010% Cl^- . El acuerdo encontrado entre resultados obtenidos por métodos de carácter esencialmente diferente, tales como valoración y FRX, se puede considerar como indicativo de la ausencia de grandes errores sistemáticos [33]. Se debe destacar que las recomendaciones de la ASTM [29] para cualificar a un método de análisis para la determinación de cloruros en el cemento, establece una diferencia máxima permitida del 0.02% entre análisis duplicados de la misma muestra para por lo menos el 77% de los Materiales Estandar de Referencia (SRM, *Standard Reference Materials*), y el doble de este valor, es decir 0.04%, para el resto, en el caso de que se analicen más de siete SRM. Tal y como se puede apreciar también en la tabla 2.7 la exactitud y reproducibilidad de la valoración potenciométrica propuesta es independiente de la naturaleza del cemento analizado, y que el método es también aplicable al análisis de Cl^- en mezclas de materias primas de cemento Portland (crudo de cemento Portland).

Las tablas 2.8 y 2.9 muestran los resultados comparativos de los análisis de los cloruros solubles en ácido para las dos series de morteros preparadas y para las muestras de hormigón respectivamente. Se observa una buena con-

cordancia entre los resultados obtenidos mediante las dos técnicas, valoración potenciométrica sin paso de filtración y método de Volhard. Las diferencias encontradas para muestras duplicadas analizadas por ambas técnicas son muy pequeñas, especialmente en el intervalo de concentración crítico entre 0.01 y 0.1%, donde suelen situarse los valores de concentración de Cl^- críticos para la corrosión de las armaduras. Sólo se han encontrado diferencias entre ambas técnicas de un 0.010 y 0.020% para concentraciones de Cl^- superiores a 0.15% respecto al peso total en el caso de los morteros y superior a 0.4% en el caso de los hormigones, y 3 de 29 muestras (un 10%) mostraron diferencias entre 0.020 y 0.030%. Estas últimas muestras corresponden a los contenidos de cloruro más altos tanto en morteros como en hormigones, que pueden considerarse concentraciones de cloruro excesivas desde el punto de vista de la corrosión de las armaduras. El contenido de Cl^- medido en las dos probetas de mortero de control (sin Cl^- añadido) coincide con la suma de cloruros aportados por las materias primas del mortero. Otro punto interesante es la diferencia entre las concentraciones de cloruro encontradas experimentalmente y las esperadas de la cantidad añadida de NaCl en los morteros con % Cl^- mayor de 0.15%. Estas discrepancias se pueden achacar a la pérdida de cloruros observado en los morteros con mayor contenido de Cl^- . También se puede observar en la tabla 2.8 que la distinta naturaleza del árido (calizo o silíceo) no limita la aplicabilidad del procedimiento propuesto de valoración potenciométrica sin filtración.

También es importante en los métodos analíticos conocer la precisión que se puede conseguir en un procedimiento práctico, ya que éste muestra el grado de incertidumbre de los resultados obtenidos con este método. La tabla 2.10 muestra los resultados de múltiples análisis llevados a cabo con el método de valoración potenciométrica propuesto de diferentes muestras con diversas concentraciones de Cl^- . Cada muestra ha sido analizada al menos cuatro veces. Las desviaciones estándar de los resultados obtenidos con muestras con concentraciones de Cl^- inferiores a 0.1% son siempre menores o iguales que 0.003%; mientras que para concentraciones mayores de Cl^- las desviaciones estándar caen en el intervalo entre 0.005 y 0.007%, excepto dos muestras que muestran una mayor desviación (0.02 y 0.05%). Estas dos desviaciones anormalmente elevadas son debidas probablemente a errores accidentales. Se debe destacar que no se ha descartado ningún dato de los resultados de este trabajo. Teniendo en cuenta las desviaciones estándar obtenidas el porcentaje de cloruros medido se debe expresar redondeando a 0.001% para muestras con concentraciones de Cl^- inferiores a 0.1% y redondeando a 0.01% para muestras con mayor contenido de Cl^- , si las condiciones experimentales son similares a las de este trabajo. El grado de precisión alcanzado con el método analítico propuesto puede considerarse satisfactorio; aunque parece

2.3. ELIMINACIÓN DEL PASO DE FILTRACIÓN...

59

Cloruro añadido	Árido calizo		Árido silíceo	
	Valoración potenciométrica	Método de Volhard	Valoración potenciométrica	Método de Volhard
%Cl ⁻	%Cl ⁻	%Cl ⁻	%Cl ⁻	%Cl ⁻
0	0.008	0.012	0.005	0.005
0.010	0.015	0.013	0.009	0.009
0.025	0.025	0.022	0.025	0.025
0.050	0.051	0.048	0.044	0.046
0.100	0.106	0.105	0.085	0.083
0.150	0.150	0.131	0.137	0.138
0.200	0.198	0.199	0.145	0.127
0.400	0.392	0.365	0.381	0.378
0.625	0.542	0.531	0.536	0.560

Los resultados mostrados de las probetas con cloruro añadido han sido corregidos restando el valor encontrado en la probeta de control (sin Cl⁻ añadido).

Tabla 2.8: Contenidos determinados de Cl⁻ (como % respecto al peso total) para las dos series de morteros con cantidades crecientes de cloruro añadido

Valoración potenciométrica	Método de Volhard
%Cl ⁻	%Cl ⁻
0.015	0.020
0.030	0.026
0.048	0.046
0.084	0.084
0.128	0.134
0.203	0.206
0.464	0.463
0.610	0.630
0.827	0.847
1.157	1.182
1.537	1.555

Tabla 2.9: Contenidos determinados de Cl⁻ (como % respecto al peso total) de las muestras estudiadas de hormigón

Muestra	%Cl ⁻				Valor Medio %Cl ⁻	Desviación Estandar %Cl ⁻
Hormigón	0.0138	0.0146	0.0154	0.0154	0.0148	0.0008
Cemento I / 45	0.0160	0.0180	0.0181	0.0184	0.0186	0.001
	0.0187	0.0194	0.0198	0.0203		
Hormigón	0.0294	0.0294	0.0302	0.0303	0.0298	0.0005
Hormigón	0.0455	0.0473	0.0481	0.0489	0.0475	0.002
Hormigón	0.0804	0.0832	0.0856	0.0858	0.0838	0.003
Hormigón	0.122	0.128	0.131	0.132	0.128	0.005
Hormigón	0.198	0.178	0.203	0.210	0.203	0.005
Hormigón	0.440	0.462	0.468	0.484	0.464	0.02
Hormigón	0.602	0.606	0.615	0.615	0.610	0.007
Hormigón	0.728	0.736	0.739	0.742	0.736	0.006
Hormigón	1.49	1.52	1.53	1.54	1.54	0.05
	1.61					

Tabla 2.10: Reproducibilidad de los resultados obtenidos en diferentes muestras con la valoración potenciométrica propuesta sin filtración

que se puede obtener alguna mejora en la precisión mediante un refinamiento del método experimental para minimizar los errores accidentales.

De acuerdo a los resultados obtenidos en este trabajo se puede decir que los cloruros solubles en ácido de cementos, morteros y hormigones pueden ser determinados mediante valoración potenciométrica con detección del punto de equivalencia a través del método de Gran obviando los pasos de filtración. La precisión y exactitud del método propuesto es al menos similar a la de un procedimiento estandar de laboratorio tal como el método de Volhard.

La principal ventaja del procedimiento de valoración potenciométrica propuesto, a parte de la eliminación del paso de filtración, es la facilidad de la adquisición de datos debido a la estabilidad de las lecturas del potencial del ESI tras el punto de equivalencia. Sus desventajas son la necesidad de obtener la pendiente del ESI y unos cálculos más complicados que los llevados a cabo en el método de la primera derivada para la detección del punto de equivalencia. Sin embargo, la medida de la pendiente del ESI antes de cada sesión es una prueba efectiva del funcionamiento del electrodo y de la contaminación por cloruros del material de laboratorio y de los reactivos, ya que la pendiente del ESI es muy sensible a este tipo de contaminación. De

forma que esta determinación se puede considerar un medio de ayuda para mantener un control de la calidad del trabajo de laboratorio. Por otro lado, el cálculo de los valores de la función de Gran a partir de los datos experimentales y la regresión lineal de la representación final puede realizarse fácilmente con una calculadora programable o con un ordenador. También se puede evitar este último paso usando papel para la representación de Gran disponible comercialmente.

2.4 Comparación de los distintos métodos de análisis

La determinación de cloruros en hormigón fresco o endurecido y de sus materias primas es de gran importancia debido al carácter promotor de la corrosión del acero que tiene el ion Cl^- .

A pesar de que no hay un total acuerdo acerca del contenido crítico de Cl^- por debajo del cual el riesgo de despasivación del acero pueda ser asumible, las normativas suelen limitar su concentración en el hormigón fresco y en sus materias primas. Por ejemplo, los contenidos máximos de Cl^- total para el hormigón armado y pretensado en España están actualmente establecidos en 0.4 y 0.2% referido al peso de cemento respectivamente [23, 46]. Esto significa que el intervalo de concentración crítica de Cl^- en el hormigón se halla entre 0.025 y 0.1% referido al peso de hormigón aproximadamente, y que cualquier método analítico para determinación de Cl^- debería proporcionar resultados exactos y precisos en este intervalo de concentraciones. Sin embargo, el contenido de cloruro de los hormigones reales expuestos a medios agresivos puede variar desde menos del 0.01% a más del 1%, lo que supone más de dos ordenes de magnitud. El intervalo de concentración práctica en cementos se limita normalmente a menos del 0.1%, debido a las restricciones impuestas por la normativa [45]. Existe también actualmente una controversia sobre la conveniencia de determinar en hormigones los cloruros solubles en ácido (totales) o solubles en agua (libres).

Se hizo un estudio comparativo de los métodos de análisis anteriormente descritos. Para ello se aprovechó el estudio realizado por el *Comité Técnico TC-178 TMC (Testing and Modeling Chloride Ingress into Concrete)* de la *Reunion Internationale des Laboratoires d'Essais et de Recherches sur les Materiaux et les Constructions (RILEM)* sobre métodos de análisis y en el que participó el Departamento de Ingeniería de la Construcción de la Universitat d'Alacant. El organismo anteriormente citado proporcionó a distintos laboratorios tres muestras de hormigón con distinto contenido

Muestra n°	%Cl ⁻ totales	%Cl ⁻ libres
1	0.050	0.008
2	0.150	0.050
3	0.300	0.170

Tabla 2.11: Concentraciones nominales de cloruro de las muestras de hormigón proporcionadas por la RILEM para su análisis por distintos métodos

en cloruro para ser analizadas por distintos métodos. La concentración de cloruro de estas muestras fue facilitada por la RILEM a los laboratorios participantes una vez concluido el estudio, y son las que se muestran en la tabla 2.11. Los porcentajes de cloruro en esta tabla se refieren a la cantidad de muestra. En el caso de los cloruros libres el dato que se proporciona corresponde al porcentaje de cloruros libres determinados experimentalmente mediante la técnica de *pore pressing*.

Los métodos de análisis utilizados en nuestro laboratorio fueron:

- Método de Volhard.
- Valoración potenciométrica con detección del punto de equivalencia por el método de Gran.
- Valoración potenciométrica con detección del punto de equivalencia por el método de la primera derivada.
- Potenciometría directa.

Los análisis realizados mediante el método de Volhard fueron posibles gracias a la colaboración del Instituto Técnico de la Construcción.

Se realizaron extracciones tanto de cloruros libres como de totales. Para que los resultados fueran estadísticamente significativos se realizaron tres extracciones tanto para cloruros libres como totales y en cada una de estas extracciones se realizaron tres determinaciones por cada método analítico. Esto supone un total de 216 análisis.

En la tabla 2.12 se presentan los resultados obtenidos de cloruros totales con el método de Volhard. En este caso se realizó un único análisis de cada extracción, ya que el método establecido en la norma (véase referencia [37] o sección 2.2.1) sólo permite realizar una determinación de cada extracción.

En el método de Gran sin etapa de filtración para el análisis de cloruros totales (sección 2.3) no es posible tampoco realizar varias determinaciones

Tipo de extracción: Cloruros totales			
Método de análisis: Volhard			
n° extr.	Muestra n° 1	Muestra n° 2	Muestra n° 3
1	0.048	0.146	0.292
2	0.049	0.146	0.295
3	0.050	0.149	0.296
4	0.056	0.151	0.301
5	0.057	0.154	0.307
6	0.059	—	—
Media	0.053	0.149	0.298
Desv. est.	0.005	0.003	0.006
N° análisis	6	5	5

Tabla 2.12: Comparación de los métodos de análisis. Porcentaje de cloruros totales determinados por el método de Volhard

en una misma extracción. Se realizó por tanto, un único análisis de cada extracción tal como muestra la correspondiente tabla 2.13.

Los otros dos métodos de análisis estudiados sí permiten realizar varias determinaciones de una misma extracción, y así lo reflejan las correspondientes tablas de resultados, que para el caso de los cloruros totales son las tablas 2.14 y 2.15 para los métodos de análisis de la primera derivada y potenciometría directa respectivamente.

En la tabla 2.16 se presentan los resultados obtenidos de cloruros libres con el método de Volhard. Este método, tal y como se describe en la normativa [37], es aplicable sólo a la determinación de cloruros totales. Para determinar los cloruros libres por este método es necesario adaptar el procedimiento operativo. El procedimiento adaptado que utilizamos queda de la siguiente manera:

1. Extracción de los cloruros libres de la muestra

- 1.1. Seguir los pasos 1 a 6 del apartado 2.1.2 (extracción de cloruros libres).
- 1.2. Pasar a un matraz aforado de 250 ml lavando varias veces el vaso de precipitados con agua y recogiendo el agua de lavado en el matraz aforado.
- 1.3. Enrasar el matraz con agua hasta la marca del aforo.

Tipo de extracción: Cloruros totales			
Método de análisis: Gran			
n° extr.	Muestra n° 1	Muestra n° 2	Muestra n° 3
1	0.050	0.148	0.291
2	0.052	0.148	0.296
3	0.052	0.150	0.296
4	0.053	0.151	0.298
5	0.054	0.152	0.301
Media	0.052	0.149	0.296
Desv. Est.	0.002	0.003	0.004
N° análisis	5	5	5

Tabla 2.13: Comparación de los métodos de análisis. Porcentaje de cloruros totales determinados por el método de Gran

2. Análisis de la muestra

- 2.1. Tomar 50 ml de la disolución obtenida en la extracción de cloruros en un vaso de 250 ml y tapar con un vidrio de reloj.
- 2.2. Seguir los pasos 3 a 8 del procedimiento operativo del método de Volhard (apartado 2.2.1.3).

3. Análisis del blanco

- 3.1. Tomar 50 ml de agua en un vaso de precipitados de 250 ml y tapar con un vidrio de reloj. Esto constituirá el blanco.
- 3.2. Seguir los pasos 3 a 8 del procedimiento operativo del método de Volhard (apartado 2.2.1.3) para analizar el blanco.
- 3.3. Se debe analizar al menos dos blancos. Para realizar los cálculos se tomará como volumen de NH_4SCN gastado en el blanco la media de los volúmenes gastados en cada blanco.

Si se procede de esta forma el porcentaje de cloruros de la muestra vendrá dado por la expresión:

$$\% \text{Cl}^- = \frac{100 M_{\text{Cl}^-} \cdot c_{\text{AgNO}_3} v_{\text{AgNO}_3} (v_b - v_m) v_{\text{tot}}}{m v_b v_{\text{al}}} \quad (2.41)$$

donde el significado de cada símbolo es el que se explicó previamente en la descripción del método de Volhard (véase ecuación 2.4) y v_{tot} es el volumen

2.4. COMPARACIÓN DE LOS DISTINTOS MÉTODOS...

65

Tipo de extracción: Cloruros totales				
Método de análisis: Primera derivada				
n° extr.	n° deter.	Muestra n° 1	Muestra n° 2	Muestra n° 3
1	1	0.059	0.164	0.311
	2	0.062	0.155	0.308
	3	—	0.168	0.307
2	1	0.061	0.152	0.297
	2	0.070	0.156	0.310
	3	—	0.166	0.305
3	1	0.064	0.159	0.309
	2	0.062	0.152	0.306
	3	—	0.162	0.303
1	Media	0.061	0.162	0.309
	Desv. est.	0.002	0.007	0.002
2	Media	0.066	0.158	0.304
	Desv. est.	0.006	0.007	0.006
3	Media	0.063	0.157	0.306
	Desv. est.	0.001	0.005	0.003
Media		0.063	0.159	0.306
Desv. est.		0.004	0.006	0.004
n° analisis		6	9	9

Tabla 2.14: Comparación de los métodos de análisis. Porcentaje de cloruros totales determinados por el método de la primera derivada

Tipo de extracción: Cloruros totales				
Método de análisis: Potenciometría directa				
n° extr.	n° deter.	Muestra n° 1	Muestra n° 2	Muestra n° 3
1	1	0.035	0.105	0.23
	2	0.060	0.102	0.26
	3	0.038	0.104	0.26
2	1	0.033	0.115	0.24
	2	0.034	0.122	0.24
	3	0.033	0.119	0.24
3	1	0.031	0.108	0.25
	2	0.032	0.109	0.25
	3	0.032	0.109	0.25
1	Media	0.04	0.104	0.25
	Desv. est.	0.01	0.002	0.02
2	Media	0.0335	0.119	0.239
	Desv. est.	0.0007	0.003	0.002
3	Media	0.0319	0.108	0.251
	Desv. est.	0.0008	0.0007	0.004
Media		0.037	0.110	0.25
Desv. est.		0.009	0.007	0.01
n° analisis		9	9	9

Tabla 2.15: Comparación de los métodos de análisis. Porcentaje de cloruros totales determinados por potenciometría directa

Tipo de extracción: Cloruros libres				
Método de análisis: Volhard				
n° extr.	n° deter.	Muestra n° 1	Muestra n° 2	Muestra n° 3
1	1	0.022	0.072	0.180
	2	0.023	0.072	0.171
	3	0.018	0.063	0.180
2	1	0.020	0.063	0.180
	2	0.020	0.063	0.180
	3	0.022	0.072	0.180
3	1	0.014	0.072	0.184
	2	0.027	0.072	0.180
	3	0.018	0.072	0.180
1	Media	0.021	0.069	0.177
	Desv. est.	0.003	0.005	0.005
2	Media	0.021	0.066	0.180
	Desv. est.	0.001	0.005	0
3	Media	0.020	0.072	0.181
	Desv. est.	0.007	0	0.002
Media		0.020	0.069	0.179
Desv. est.		0.004	0.005	0.003
n° analisis		9	9	9

Tabla 2.16: Comparación de los métodos de análisis. Porcentaje de cloruros libres determinados por el método de Volhard

al que se enrasa la muestra en el paso 1.3 del procedimiento operativo ($v_{tot} = 250$ ml) y v_{al} es el volumen de la alícuota tomada para análisis (punto 2.1 del procedimiento operativo, $v_{al} = 50$ ml). Sustituyendo valores esta ecuación queda como:

$$\%Cl^{-} = \frac{88.6325C_{AgNO_3}(v_b - v_m)}{mw_b} \quad (2.42)$$

Esta forma de proceder permite efectuar varias determinaciones en cada extracción de cloruros libres realizada.

Los resultados de las determinaciones de cloruros libres por los métodos de Gran, primera derivada y potenciometría directa se muestran en las tablas 2.17, 2.18 y 2.19 respectivamente. En la tabla 2.20 se resumen todos los

Tipo de extracción: Cloruros libres				
Método de análisis: Gran				
n° extr.	n° deter.	Muestra n° 1	Muestra n° 2	Muestra n° 3
1	1	0.011	0.0696	0.177
	2	0.011	0.0617	0.180
	3	0.013	0.0645	0.177
2	1	0.009	0.0613	0.178
	2	0.011	0.0628	0.180
	3	0.013	0.0623	0.178
3	1	0.010	0.0654	0.175
	2	0.010	0.0693	0.145
	3	—	—	0.176
1	Media	0.011	0.0653	0.178
	Desv. est.	0.001	0.004	0.002
2	Media	0.011	0.0621	0.179
	Desv. est.	0.002	0.0008	0.001
3	Media	0.0098	0.0674	0.175
	Desv. est.	0.00007	0.003	0.0005
Media		0.011	0.0646	0.177
Desv. est.		0.001	0.003	0.002
n° analisis		8	8	9

Tabla 2.17: Comparación de los métodos de análisis. Porcentaje de cloruros libres determinados por el método de Gran

resultados obtenidos.

La exactitud de los métodos se compara en las figuras 2.7 y 2.8 para cloruros totales y cloruros libres respectivamente. Entendemos en este sentido que un método de análisis es más exacto cuanto más se acerca el valor determinado al valor nominal de la muestra. Se ha representado el valor medio del porcentaje de cloruros analizado de cada muestra comparándolo con el valor nominal de la concentración de cloruro proporcionada por el Comité TC-178 TMC de la RILEM (tabla 2.11). Para los cloruros totales el valor nominal es el porcentaje de cloruros con el que se preparó la muestra, mientras que en los cloruros libres el valor nominal se refiere al porcentaje de cloruros determinado en la disolución que se obtiene al someter las probetas a *pore pressing*.

2.4. COMPARACIÓN DE LOS DISTINTOS MÉTODOS...

Tipo de extracción: Cloruros libres				
Método de análisis: Primera derivada				
n° extr.	n° deter.	Muestra n° 1	Muestra n° 2	Muestra n° 3
1	1	—	—	0.179
	2	—	—	—
	3	—	—	—
2	1	0.0121	0.0663	0.180
	2	0.0115	0.0648	0.197
	3	0.0106	0.0651	0.178
3	1	0.0112	0.0660	0.176
	2	0.0104	0.0655	0.176
	3	—	0.0660	0.176
1	Media	—	—	0.179
	Desv. est.	—	—	—
2	Media	0.0114	0.0654	0.185
	Desv. est.	0.0008	0.0008	0.01
3	Media	0.0108	0.0658	0.176
	Desv. est.	0.0006	0.0003	0.0002
Media		0.0112	0.0656	0.180
Desv. est.		0.0007	0.0006	0.008
n° analisis		5	6	7

Tabla 2.18: Comparación de los métodos de análisis. Porcentaje de cloruros libres determinados por el método de la primera derivada

Tipo de extracción: Cloruros libres				
Método de análisis: Potenciometría directa				
n° extr.	n° deter.	Muestra n° 1	Muestra n° 2	Muestra n° 3
1	1	0.018	0.09	0.25
	2	0.020	0.10	0.23
	3	0.022	0.08	0.23
2	1	0.024	0.10	0.34
	2	0.034	0.10	0.33
	3	0.020	0.08	0.21
3	1	0.014	0.08	0.20
	2	0.015	0.07	0.21
	3	—	0.15	0.21
1	Media	0.020	0.09	0.227
	Desv. est.	0.002	0.01	0.002
2	Media	0.026	0.09	0.30
	Desv. est.	0.007	0.01	0.07
3	Media	0.0140	0.10	0.208
	Desv. est.	0.0007	0.04	0.007
Media		0.021	0.09	0.24
Desv. est.		0.007	0.02	0.05
n° analisis		8	9	9

Tabla 2.19: Comparación de los métodos de análisis. Porcentaje de cloruros libres determinados por potenciometría directa

2.4. COMPARACIÓN DE LOS DISTINTOS MÉTODOS...

71

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Tipo extracción	Muestra n°	Valor	Método de análisis			
			Volhard	Gran	1ª Deriv.	Pot. Dir.
Cloruros totales	1	Media	0.053	0.052	0.063	0.037
		Desv. Est.	0.005	0.002	0.004	0.009
		Nº análisis	6	5	6	9
	2	Media	0.149	0.149	0.159	0.110
		Desv. Est.	0.003	0.003	0.006	0.007
		Nº análisis	6	5	9	9
	3	Media	0.298	0.296	0.306	0.25
		Desv. Est.	0.006	0.004	0.004	0.01
		Nº análisis	5	5	9	9
Cloruros libres	1	Media	0.020	0.011	0.011	0.021
		Desv. Est.	0.004	0.001	0.0007	0.007
		Nº análisis	9	8	5	8
	2	Media	0.069	0.065	0.066	0.10
		Desv. Est.	0.005	0.003	0.0006	0.02
		Nº análisis	9	8	6	9
	3	Media	0.179	0.175	0.180	0.24
		Desv. Est.	0.003	0.002	0.008	0.05
		Nº análisis	9	9	7	9

Tabla 2.20: Comparación de los métodos de análisis. Tabla resumen de resultados

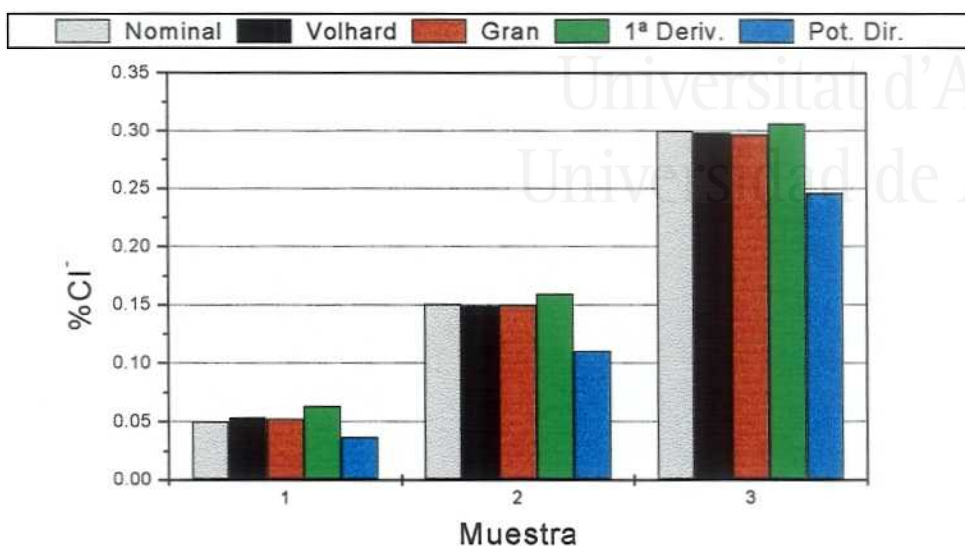


Figura 2.7: Comparación de la exactitud de los distintos métodos de determinación de cloruros totales

La figura 2.7 muestra que en el análisis de cloruros totales, a excepción de la potenciometría directa, todos los métodos proporcionan valores muy parecidos y cercanos al valor nominal. La mayor diferencia respecto al valor nominal observada para estos tres métodos es de 0.013%, que corresponde a la muestra 1 analizada por el método de la primera derivada. La diferencia menor es de 0.0001% que corresponde a la muestra 2 analizada por el método de Gran. Tanto el método de Volhard como el de Gran proporcionan unos valores prácticamente iguales a los nominales, mientras que con el método de la primera derivada se obtienen valores muy ligeramente superiores a los nominales. La potenciometría directa proporciona unos valores que son inferiores a los de los demás métodos y al valor nominal. La diferencia con respecto al valor nominal aumenta con el porcentaje de cloruro variando ésta desde 0.013% a 0.054%.

Un comportamiento muy parecido se observa en la determinación de cloruros libres (figura 2.8). La mayor diferencia respecto al valor nominal observada entre los tres primeros métodos es de 0.019%, que corresponde a la muestra 2 analizada por el método de Volhard. La diferencia menor es de 0.003%, que corresponde a las muestra 1 analizada por el método de Gran. El método que en este caso proporciona valores más cercanos a los nomi-

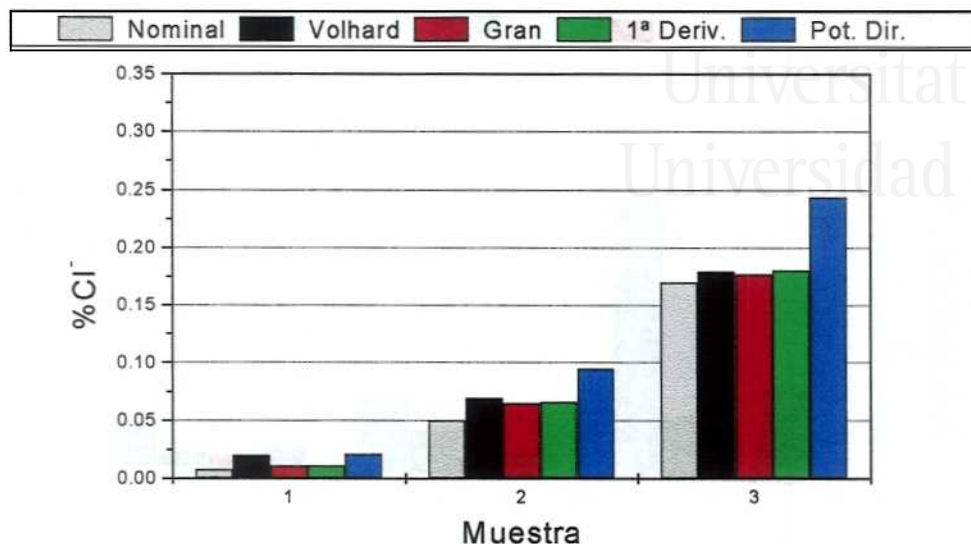


Figura 2.8: Comparación de la exactitud de los distintos métodos de determinación de cloruros libres

nales es el de Gran, si bien tampoco se aprecian diferencias significativas con el método de la primera derivada. El método de Volhard proporciona unos valores muy ligeramente superiores. Los porcentajes de cloruros libres determinados por potenciometría directa son superiores a los valores nominales. La diferencia aumenta con el porcentaje de cloruro variando ésta desde 0.013% a 0.074%.

La precisión de los métodos se compara en las figuras 2.9 y 2.10 para cloruros totales y cloruros libres respectivamente. El análisis de una muestra será más preciso cuanto más agrupados estén los valores de todas las determinaciones realizadas en torno al valor medio. Se ha representado la desviación estandar relativa del porcentaje de cloruros analizado, es decir la desviación estandar dividida entre el valor medio, de cada muestra.

En ambas figuras se puede apreciar que la desviación estandar relativa aumenta al disminuir el porcentaje de cloruros, independientemente del tipo de extracción y del método de análisis utilizado. Para los cloruros totales (figura 2.9) ésta se mantiene siempre por debajo del 10% excepto para la muestra de menor concentración analizada por potenciometría directa (24.5%). La diferencia en la precisión de los distintos métodos se hace más pequeña al aumentar la concentración de cloruros, variando entre el 2.9% y el 21.1%. El

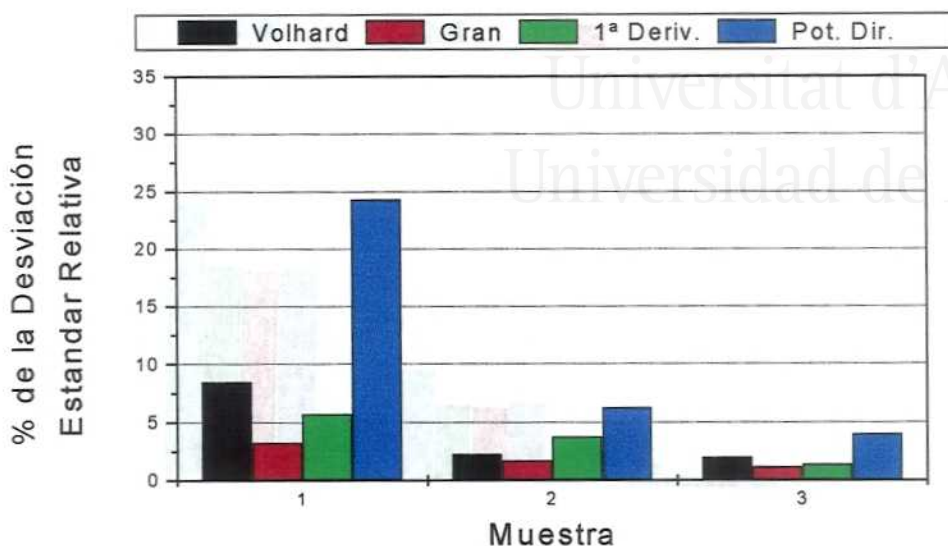


Figura 2.9: Comparación de la precisión de los distintos métodos de determinación de cloruros totales

método de Gran es el más preciso y la potenciometría directa el de menor precisión. En todos los casos la desviación estandar relativa está en torno al 5% o inferior, excepto para la muestra de menor concentración analizada por los métodos de Volhard y potenciometría directa. Los métodos se pueden ordenar por orden decreciente de precisión como: Gran, primera derivada, Volhard y potenciometría directa.

La determinación de cloruros libres (figura 2.10) es de menor precisión que la de cloruros totales. Destaca la gran imprecisión de la potenciometría directa. La desviación estandar relativa de este método varía entre 22.3% y 31.7%. En los otros tres métodos de análisis el comportamiento es similar al de los cloruros totales. Para la muestra con menor porcentaje de cloruros sólo con el método de la primera derivada se consigue una desviación estandar relativa menor al 10%, con el método de Gran la desviación estandar relativa es cercana a este valor.

La reproducibilidad inherente al procedimiento de extracción y separación de los cloruros de los métodos de análisis se compara en la figura 2.11 para los cloruros totales y en la figura 2.12 para los cloruros libres. Entendemos que el análisis de una muestra será más reproducible cuanto menos difieran entre sí los valores medios del porcentaje de cloruros determinado en cada extracción

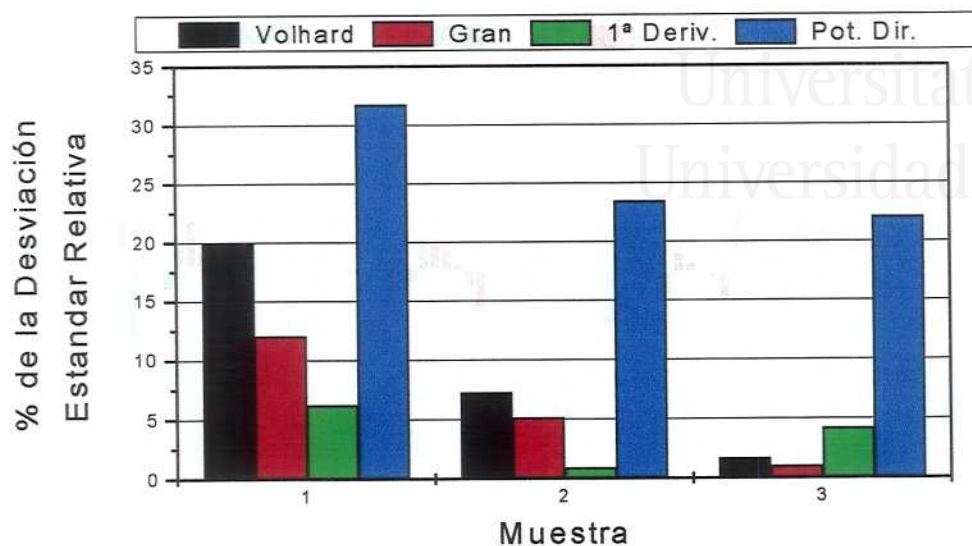


Figura 2.10: Comparación de la precisión de los distintos métodos de determinación de cloruros libres

de la muestra. Una forma adecuada de comparar la reproducibilidad es representar para cada muestra la diferencia entre el valor medio del porcentaje de cloruros de cada extracción y el valor medio de todos los análisis de la muestra (los nueve análisis correspondientes a las tres determinaciones de cada una de las tres extracciones). Esto es lo que se ha representado en las figuras 2.11 y 2.12.

En la figura 2.11 apreciamos que en general la reproducibilidad en el análisis de cloruros totales es buena para los cuatro métodos. En ningún caso la diferencia entre dos extracciones supera el 0.02% de Cl^- . Esta es independiente también de la concentración de cloruro de la muestra analizada. Aunque la reproducibilidad de los cuatro métodos es comparable se puede establecer el siguiente orden decreciente de reproducibilidad de los métodos: primera derivada, Gran, Volhard y potenciometría directa.

La situación es diferente en la determinación de cloruros libres (figura 2.12). Si exceptuamos la potenciometría directa, la reproducibilidad es incluso mejor que en el análisis de cloruros totales. Sin embargo, ésta depende de la concentración de cloruro. La diferencia máxima entre extracciones aumenta con el porcentaje de cloruro, variando entre 0.0004% (muestra 2, primera derivada) y 0.009% (muestra 3, primera derivada). Aunque la re-

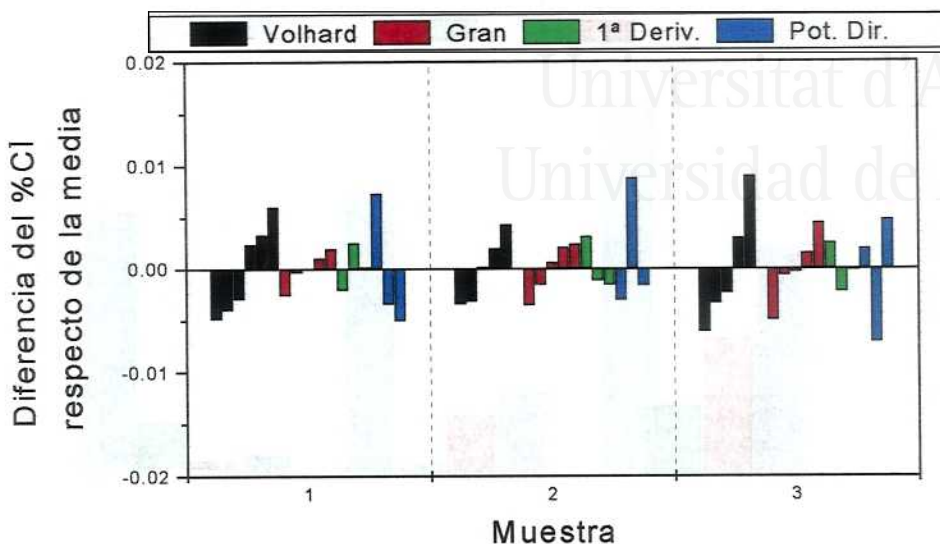


Figura 2.11: Comparación de la reproducibilidad de los distintos métodos de determinación de cloruros totales

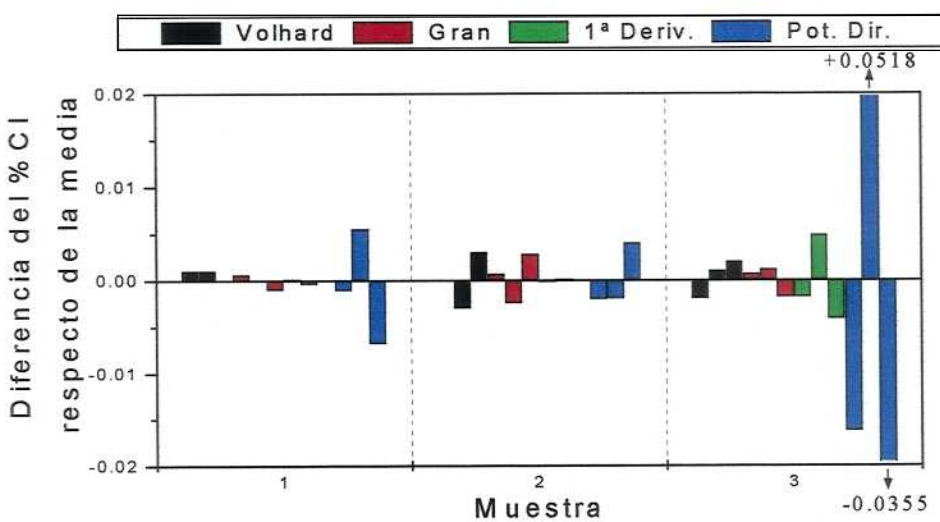


Figura 2.12: Comparación de la reproducibilidad de los distintos métodos de determinación de cloruros libres

2.4. COMPARACIÓN DE LOS DISTINTOS MÉTODOS...

77

Determinación de cloruros totales					
Método	Exactitud	Precisión	Reproduc.	Operación	Cálculo
Volhard	Buena	Buena	Buena	Rápida Difícil	Sencillo
Gran	Buena	Buena	Buena	Rápida	Complejo
1ª Derivada	Buena	Buena	Buena	Lenta	Complejo
Pot. Directa	Mala (Error por defecto)	Buena(*)	Buena	Rápida	Sencillo

Determinación de cloruros libres					
Método	Exactitud	Precisión	Reproduc.	Operación	Cálculo
Volhard	Buena	Buena(*)	Buena	Rápida Difícil	Sencillo
Gran	Buena	Buena	Buena	Rápida	Complejo
1ª Derivada	Buena	Buena	Buena	Lenta	Complejo
Pot. Directa	Mala (Error por exceso)	Mala	Mala	Rápida	Sencillo

(*)Excepto a baja concentración de cloruro.

Tabla 2.21: Tabla resumen de la valoración de los distintos métodos de determinación de cloruros

producibilidad de estos tres métodos es comparable se puede establecer el siguiente orden decreciente de reproducibilidad de los métodos: primera derivada, Gran y Volhard. La reproducibilidad de la potenciometría directa es mucho peor que la de los otros tres métodos. Sobre todo en la muestra de mayor concentración donde la diferencia entre las extracciones es muy elevada. La diferencia máxima entre extracciones en este método varía entre 0.006% (muestra 2) y 0.087% (muestra 3).

Teniendo en cuenta todo lo expuesto podemos hacer una valoración de los distintos métodos de análisis de cloruros. Ésta se resume en la tabla 2.21. La valoración se basa en los criterios de exactitud, precisión y reproducibilidad. Además se consideran otros factores como la facilidad de operación o la complejidad de los cálculos implicados.

Atendiendo a los criterios de exactitud, precisión y reproducibilidad, los métodos de Volhard, Gran y primera derivada son buenos en ambos tipos de extracciones, siendo recomendable el uso de cualquiera de ellos, si bien el método de Volhard puede resultar impreciso al determinar cloruros a bajas

concentraciones. Ello se debe fundamentalmente a la propia naturaleza del método de Volhard que, al ser una volumetría por retroceso, implica calcular un término pequeño como diferencia de dos magnitudes grandes, para bajas concentraciones de cloruro. Aparte de ello la detección visual del cambio de color en el punto final es particularmente difícil a bajas concentraciones. La potenciometría directa es un método de análisis cuya operación es fácil y rápida, sobre todo cuando se trabaja con gran cantidad de muestras. Sin embargo, se desaconseja su uso debido a su inexactitud, tanto en la determinación de cloruros libres como totales. Ello se debe por una parte a la inestabilidad de las lecturas de potencial observada en ocasiones al efectuar una medida potenciométrica única con un electrodo selectivo iónico; y a la dependencia del potencial con la composición de la disolución. Esta última puede variar considerablemente en las disoluciones resultantes de la digestión ácida o lixiviado con agua de las muestras de hormigón, con lo cual se dificulta mucho la elección de la composición más adecuada para la calibración del electrodo selectivo. La operación en el método de Volhard es rápida, pero la detección visual del punto final es difícil. Consideramos que este método debe ser usado sólo por personal experimentado en la detección del punto final.

Los dos métodos de valoración potenciométrica proporcionan una detección inequívoca del punto de equivalencia, aunque los cálculos implicados en el análisis son de una mayor complejidad. No obstante, este problema se puede subsanar fácilmente con el empleo de un ordenador o de una calculadora programable. La adquisición de datos en el método de la primera derivada es muy lenta debido a la inestabilidad del potencial, mientras que en el método de Gran es muy rápida debido a que los datos se toman después del punto de equivalencia. Además, con este método no es necesaria la filtración, con lo que se evitan posibles errores experimentales y la operación resulta más rápida. El método de Gran tiene una ventaja adicional: la determinación de la pendiente del electrodo constituye una comprobación de la ausencia de contaminación por cloruro del material de laboratorio. Por tanto consideramos más recomendable el uso del método de Gran frente al de la primera derivada.

En conclusión consideramos que los métodos de Volhard y Gran son los más adecuados, debiéndose elegir el segundo de ellos cuando se carece de la experiencia necesaria para la detección visual del punto final en el método de Volhard.



Capítulo 3

Monitorización no destructiva del contenido de cloruros del hormigón mediante sensores

Los métodos de análisis presentados en el capítulo anterior son todos ellos destructivos: se requiere de una muestra en polvo. Sería muy deseable disponer de un método de análisis no destructivo que nos proporcione in-situ la concentración de cloruros presente en el hormigón o mortero analizado. La posibilidad de utilizar un sistema de este tipo se estudia en el presente capítulo. Esta se basa en el empleo de sensores electroquímicos de cloruros embebidos en el hormigón. Estos sensores electroquímicos consisten en electrodos de Ag/AgCl, que son selectivos al ion cloruro.

En primer lugar describimos la forma de preparar estos sensores. A continuación se estudia la respuesta potenciométrica de estos sensores en probetas de mortero. En tercer lugar se aplica esta técnica al estudio de la resistencia al ingreso de cloruros en probetas de mortero. Por último se estudian los sensores en disolución acuosa para conocer los fenómenos que se producen en el medio fuertemente alcalino que constituye la disolución interna de los poros del hormigón y que limitan la vida útil de estos sensores y por tanto su aplicabilidad en estructuras reales.

3.1 Preparación de los electrodos

Los electrodos estudiados como posibles sensores de cloruro fueron de Ag, Ag/AgCl y Ag/Ag₂O. En esta sección se describe la forma en que fueron preparados todos ellos.

Se prepararon electrodos de Ag/AgCl depositando AgCl sobre alambre

de Ag mediante dos métodos: anodizado de la Ag en medio clorurado y recubrimiento a partir de la sal fundida. Los electrodos de Ag/Ag₂O se obtuvieron anodizando alambre de Ag en medio alcalino.

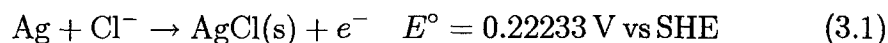
En todos los casos se utilizó alambre de Ag de 0.5 mm o de 1 mm de diámetro. Este alambre se limpió previamente en disolución de NH₃ concentrado durante tres horas y en agua destilada durante un día.

3.1.1 Preparación por electrolisis

Mediante el anodizado de alambre de Ag se prepararon electrodos de Ag/AgCl y de Ag/Ag₂O. La electrolisis para los electrodos de cloruro de plata se llevó a cabo galvanostáticamente, mientras que la electrolisis para los electrodos de óxido de plata se llevó a cabo potencioestáticamente.

3.1.1.1 Electrodos de Ag/AgCl

Se realiza la electrolisis [47] galvanostática en HCl 0.1 M. Tanto ánodo como cátodo consisten en alambre de Ag de 0.5 mm o de 1 mm de diámetro y 4.5 cm de longitud. Se sumergen tres centímetros de electrodo en la disolución. La reacción anódica es el depósito de AgCl(s) sobre el alambre de Ag:



En el cátodo se desprende hidrógeno



Se mantiene una densidad de corriente constante de $j = 0.4 \text{ mA/cm}^2$ durante 30 min, por lo que la carga pasada es de $q = 720 \text{ mC/cm}^2$.

Podemos estimar el espesor de AgCl depositado:

$$\delta = \frac{qM}{n\mathcal{F}\rho} = 1.92 \mu\text{m} \quad (3.3)$$

donde

- q es la carga pasada por unidad de área ($q = 720 \text{ mC/cm}^2$)
- M es el peso molecular del AgCl ($M = 143.32 \text{ g/mol}$)
- n es el número de electrones de la reacción ($n = 1$)
- \mathcal{F} es la constante de Faraday ($\mathcal{F} = 96484.56 \text{ C/mol}$)

3.1. PREPARACIÓN DE LOS ELECTRODOS

- ρ es la densidad del AgCl, que supondremos igual a la que se encuentra tabulada [48] ($\rho = 5.56 \text{ g/cm}^3$)

Las micrografías de barrido electrónico (*SEM, Scanning Electron Microscopy*) de estos electrodos muestran que el AgCl cristaliza en granos de unos $2 \mu\text{m}$ de diámetro (figura 3.1) y que la superficie muestra irregularidades (figura 3.2).

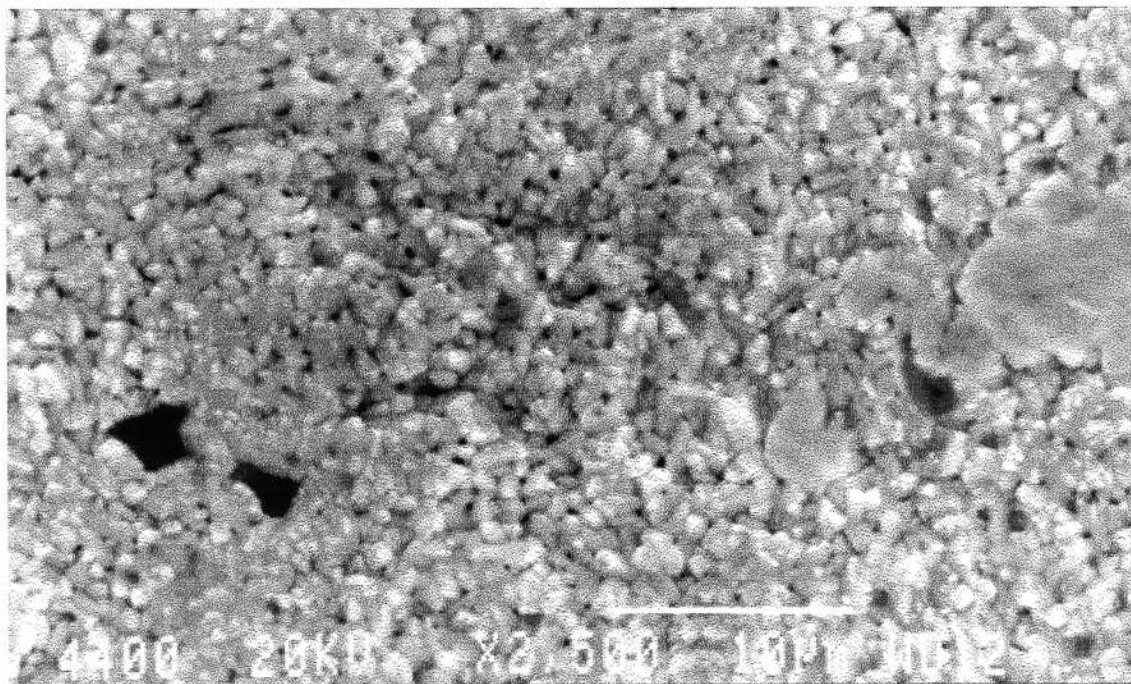


Figura 3.1: Micrografía electrónica de la superficie de un electrodo de Ag/AgCl ($\times 2500$)

Las condiciones de electrolisis anteriormente indicadas fueron las más usadas, no obstante, también se prepararon electrodos bajo otras condiciones electrolíticas, tal como se indica en la tabla 3.1.

Para electrolisis en las que se pasa mayor carga es conveniente tener en cuenta la geometría cilíndrica del electrodo para estimar el espesor de AgCl depositado. En este caso podemos calcular δ mediante la ecuación

$$\delta = \frac{\phi_0}{2} \left\{ \left[1 + \frac{q}{q_{max}} \left(\frac{M_{AgCl} \cdot \rho_{Ag}}{M_{Ag} \cdot \rho_{AgCl}} - 1 \right) \right]^{1/2} - \left[1 - \frac{q}{q_{max}} \right]^{1/2} \right\} \quad (3.4)$$

$$q_{max} = \frac{n\mathcal{F}\phi_0\rho_{Ag}}{4M_{Ag}}$$

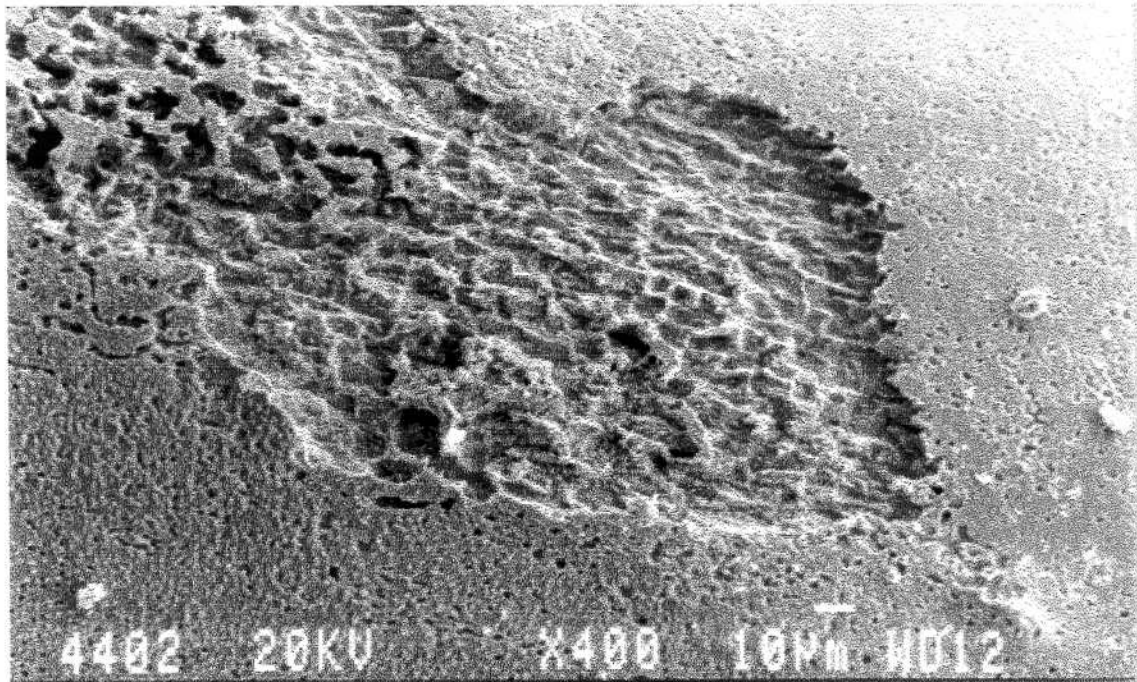


Figura 3.2: Micrografía electrónica de la superficie de un electrodo de Ag/AgCl ($\times 400$)

ϕ_0 (mm)	j (mA/cm ²)	q (C/cm ²)	$t_{elec.}$ (h:m:s)	δ (μ m)	q_{max} (C/cm ²)	q/q_{max} (%)
0.5	0.4	0.72	00:30:00	1.92	117.40	0.61
1	2	1	00:08:20	2.67	234.79	0.43
1	2	10	01:23:20	26.58	234.79	4.26
1	2	150	20:50:00	400.26	234.79	63.89
1	0.4	10	06:56:40	26.58	234.79	4.26
1	10	10	00:16:40	26.58	234.79	4.26
1	1	20	05:33:20	52.94	234.79	8.52

Tabla 3.1: Condiciones de electrolisis para la preparación de electrodos de Ag/AgCl

donde

- δ es el espesor estimado de AgCl depositado
- ϕ_0 es el diámetro (inicial) del alambre de Ag

3.1. PREPARACIÓN DE LOS ELECTRODOS

83

- q es la carga pasada por unidad de área de electrodo
- q_{max} es la carga por unidad de área de electrodo teórica máxima que se puede pasar, que es la necesaria para anodizar completamente toda la plata del alambre
- \mathcal{F} es la constante de Faraday ($\mathcal{F} = 96484.56 \text{ C/mol}$)
- n es el número de electrones de la reacción ($n = 1$)
- M es el peso molecular ($M_{Ag} = 107.87 \text{ g/mol}$, $M_{AgCl} = 143.32 \text{ g/mol}$)
- ρ es la densidad, que suponemos igual a la que se encuentra tabulada [48] ($\rho_{Ag} = 10.50 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{AgCl} = 5.56 \text{ g/cm}^3$)

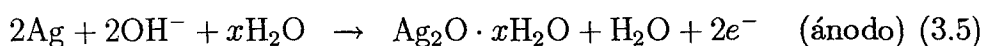
Para el electrodo de mayor carga ($q = 150 \text{ C/cm}^2$) fue necesario introducirlo durante un día en disolución saturada de KCl para obtener lecturas potenciométricas estables [49].

3.1.1.2 Electrodo de Ag/Ag₂O

La plata en medio alcalino muestra una electroquímica complicada [1]. La voltametría cíclica de barrido lineal aplicada a un electrodo de plata en NaOH 0.1 M muestra el voltagrama de la figura 3.3, estabilizado tras varios ciclos. Los picos I, II y III se asocian a la formación de especies oxigenadas de Ag(I), algunas de ellas solubles. El pico IV corresponde a la formación de óxido de plata(II). En la zona comprendida entre los picos III y IV el electrodo se encuentra recubierto por una película de óxido de plata(I) hidratada.

Debido a este comportamiento electroquímico de la plata se decidió realizar la preparación de electrodos potencioestáticamente a un potencial de $E = 465 \text{ mV vs. SCE}$, que se encuentra entre los picos III y IV. El procedimiento experimental fue el siguiente:

Se realizó la electrolisis con un potencioestato a $E = 465 \text{ mV vs SCE}$ durante 1h 30min. Tanto ánodo (electrodo de trabajo) como cátodo (contraelectrodo) consisten en alambre de Ag. Se introducen 3 cm de alambre en la disolución de NaOH 0.1 M. Se utilizó un electrodo de calomelanos saturado (SCE) como electrodo de referencia. En estas condiciones los procesos que se dan en el ánodo y en el cátodo se pueden expresar como:



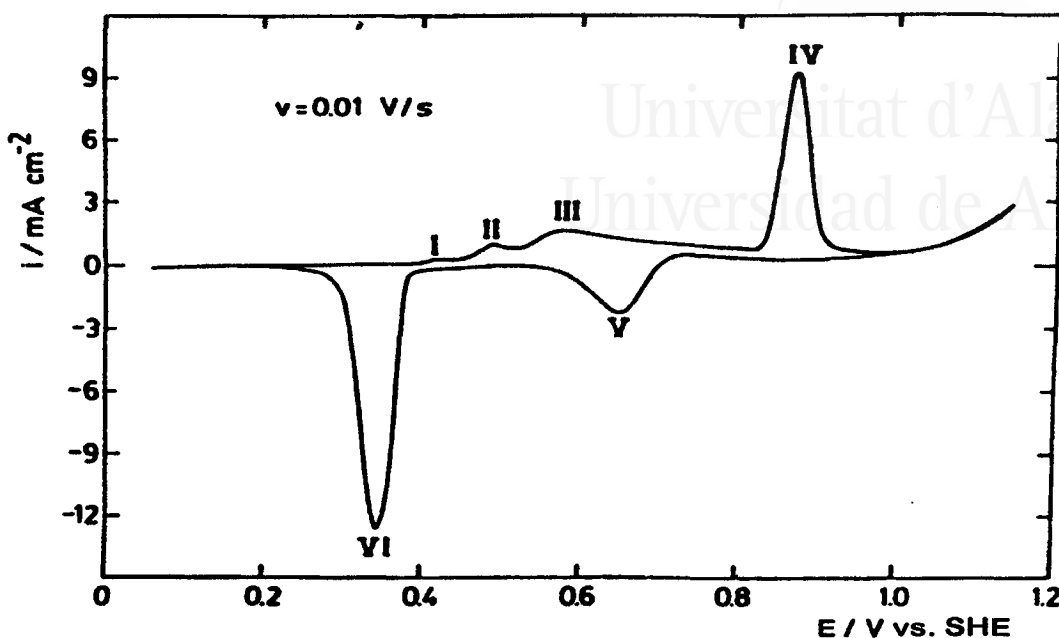


Figura 3.3: Voltagrama de la plata en NaOH 0.1M, tomado de la ref. [1]

3.1.2 Preparación de electrodos de Ag/AgCl por inmersión en sales fundidas

En una mufla se funde AgCl dentro de un tubo de cuarzo. El electrodo se prepara mediante inmersión en esta sal fundida [47] del alambre de Ag. La temperatura óptima es de 480°C. A esta temperatura se obtiene un electrodo de 1 mm de diámetro. A temperaturas mayores se obtienen electrodos de menor diámetro y a temperaturas menores se corre el riesgo de que la sal se solidifique durante el proceso de inmersión, ya que ésta se realiza fuera de la mufla. En la tabla se muestra el diámetro obtenido de electrodo a diferentes temperaturas

T (°C)	460	470	480	490	500	550
ϕ (mm)	1.20	1.00	1.00	0.85	0.90	0.50

Mediante repetidas inmersiones en la sal fundida se obtienen electrodos de mayor grosor, no obstante, se ha encontrado que estos electrodos no poseen un comportamiento electroquímico adecuado (véase apartado 3.4.1). En la tabla se muestra el diámetro máximo de electrodo obtenido a 480°C en función del número de inmersiones en AgCl

n° inmersiones	1	2	4	6
ϕ (mm)	1.00	1.25	2.10	4.70

Una vez preparado el electrodo se sumerge durante un día en una disolución saturada de KCl para obtener lecturas potenciométricas estables [49].

Para mejorar el comportamiento electroquímico de los electrodos se prepararon también mediante inmersión en una mezcla de AgCl con 3% en peso de KCl, ya que este hace aumentar la conductividad del cristal [50], no obstante, estos electrodos no mejoraron el comportamiento electroquímico (véase apartado 3.4.1).

3.1.3 Preparación de electrodos de Ag/AgCl por electrolisis e inmersión en sales fundidas

En este caso combinamos los métodos descritos en los apartados 3.1.1.1 y 3.1.2. Realizamos en primer lugar una electrolisis tal como se explica en el apartado 3.1.1.1. El electrodo resultante se recubre a continuación con AgCl según lo expuesto en el apartado 3.1.2. Las condiciones elegidas para este paso son:

- Inmersión del electrodo en AgCl fundido
- Temperatura de 480°C
- Se realiza una sola inmersión del electrodo

Estos electrodos tampoco resultaron satisfactorios (apartado 3.4.1).

3.2 Comportamiento de los electrodos de Ag/AgCl en probetas de mortero

3.2.1 Introducción

El seguimiento in-situ de la concentración de Cl^- en hormigones sería muy deseable en un gran número de campos relacionados con la corrosión de armaduras y su prevención:

- Detección temprana del riesgo de corrosión de estructuras existentes.
- Estudios de modelización de los procesos de entrada del cloruro en hormigones.

- Prueba de la efectividad de los recubrimientos como barreras de cloruros, etc.

Las características más interesantes de estos sensores de Cl^- serían:

1. Carácter no destructivo del proceso de medida, permitiendo seguir la variación de concentración de cloruro con el tiempo.
2. Alta sensibilidad
3. Amplio intervalo operativo de concentraciones, incluyendo el valor crítico de concentración de Cl^- para que se desencadene la corrosión de las armaduras
4. Límite de detección bajo
5. Estabilidad a largo plazo de la respuesta del sensor

Los electrodos de Ag/AgCl [47] responden potenciométricamente a las actividades de los iones Ag^+ y Cl^- y, en principio, podrían ser embebidos en el hormigón debido a su estabilidad mecánica. Se conoce muy poco sobre el comportamiento y la estabilidad de tales electrodos en contacto con el medio alcalino que supone la disolución interna de los poros del hormigón. Sin embargo, Gurusamy [49] ha demostrado que electrodos de Ag/AgCl embebidos en mortero rico en Cl^- son estables como electrodos de referencia durante un periodo de servicio de $4\frac{1}{2}$ años. Elsener [51, 52] aplicó los electrodos embebidos de Ag/AgCl a la detección de Cl^- absorbidos por hormigones. Dicho autor estudió la estabilidad de estos sensores sumergidos en una disolución de NaCl 1M, encontrando potenciales estables. Atkins [16] utilizó electrodos como los descritos en este trabajo para medir la concentración de cloruro en pastas endurecidas de cemento. Por último, en el capítulo 4 se presenta otra aplicación de los electrodos de Ag/AgCl [53]. Se trata de la determinación de coeficientes de actividad de ion cloruro en disoluciones que simulan el electrolito interno de los poros del hormigón.

En esta sección estudiaremos la respuesta potenciométrica de electrodos de Ag/AgCl embebidos en morteros de cemento Portland con diferente contenido de Cl^- .

3.2.2 Respuesta potenciométrica de los electrodos de Ag/AgCl embebidos en probetas de mortero

Se prepararon probetas de mortero (de $4 \times 4 \times 16$ cm) con agua destilada, cemento Portland (tipo I-45) y arena caliza de 2 mm de tamaño máximo en

las proporciones (en peso) 0.6:1:3. El contenido de Cl^- del cemento y de la arena fueron 0.019 y 0.005% respectivamente. Se añadió NaCl en cantidades de 0, 0.04, 0.1, 0.2, 0.4, 0.8 y 1.6% de Cl^- respecto al peso de cemento. El contenido de cemento y la relación agua/cemento se mantuvieron constantes. Se embebieron electrodos de Ag/AgCl preparados por electrolisis ($j = 0.4 \text{ mA/cm}^2$, $q = 0.72 \text{ C/cm}^2$) en estas probetas y se siguió su potencial con el tiempo (figura 3.4).

Se observa una buena respuesta potenciométrica hasta unos 40 días después de la preparación de las probetas (lineas A y B de la figura 3.4). Una regresión lineal de estos datos proporciona una pendiente de 85 mV/década.

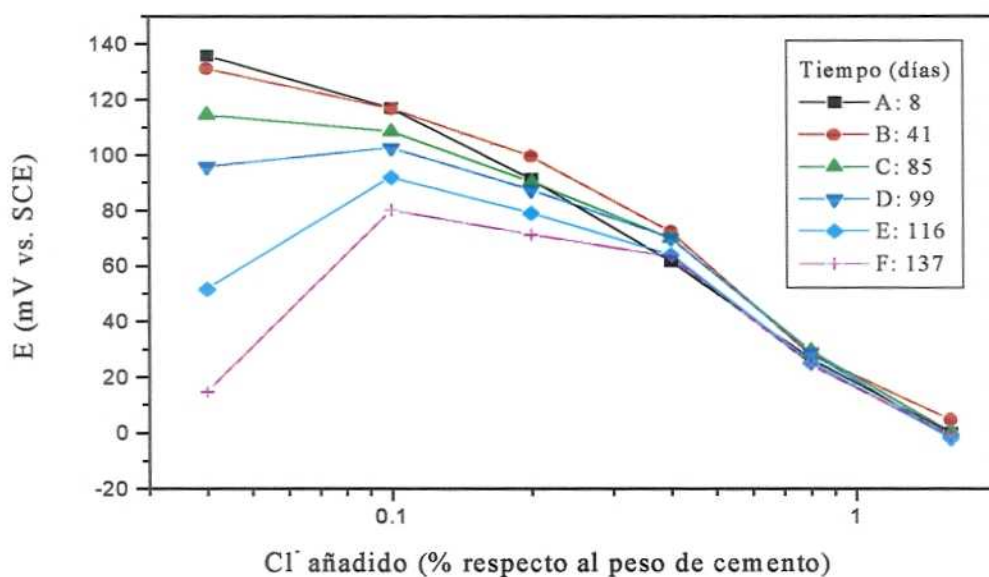


Figura 3.4: Evolución con el tiempo del potencial de los electrodos de Ag/AgCl embebidos en probetas de mortero con diferente contenido de Cl^-

Sin embargo el electrodo embebido debe responder potenciométricamente a la concentración de cloruro libre y no a la concentración de cloruro total. De los potenciales de la línea A de la figura 3.4 podemos calcular la concentración de cloruro libre en función de la concentración total de cloruro (figura 3.5). Para esto es necesario disponer de un calibrado del electrodo. En el capítulo 4 han sido medidos de forma cuidadosa los potenciales de un electrodo de Ag/AgCl en disoluciones que simulan el electrolito interno de los poros del hormigón: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sat. + KOH 0.5m con concentraciones

crecientes de NaCl. Una regresión de estos potenciales frente al logaritmo de la concentración de cloruro proporciona el calibrado necesario:

$$E = -8.9 - 58.59 \log \left(\frac{[\text{Cl}^-]}{\text{M}} \right) \text{ mV vs. SCE} \quad r = 0.998 \quad (3.7)$$

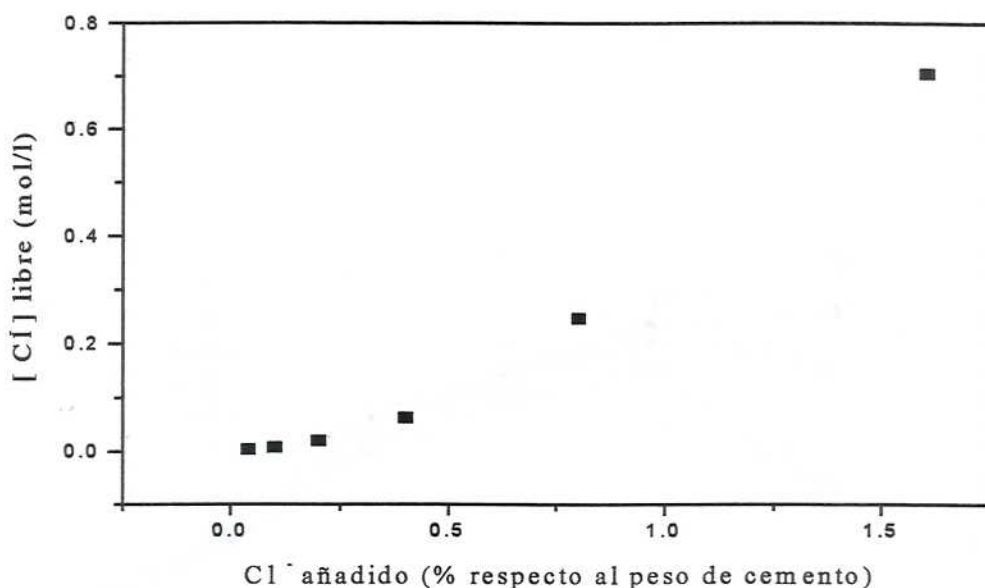


Figura 3.5: Concentración de cloruro libre en probetas de mortero con diferente contenido de Cl^- , determinada potenciométricamente

Este procedimiento supone un nuevo método para determinar la relación entre cloruro libre y total. Diversos autores han estudiado esta relación utilizando la técnica de *pore pressing* [14, 15, 16, 5]. Una comparación de ambos resultados sería muy deseable, pero esta se ve dificultada por:

1. La distinta dosificación empleada por los autores en la preparación de las probetas hace que los resultados no sean comparables.
2. La reproducibilidad de los resultados no es buena, ya que aún utilizando dosificaciones parecidas, los distintos autores encuentran diferente concentración de cloruro libre.

En la figura 3.6 se ha representado la concentración de cloruro libre en función de la concentración de cloruro total encontrada por diferentes autores.

3.2. COMPORTAMIENTO DE LOS ELECTRODOS...

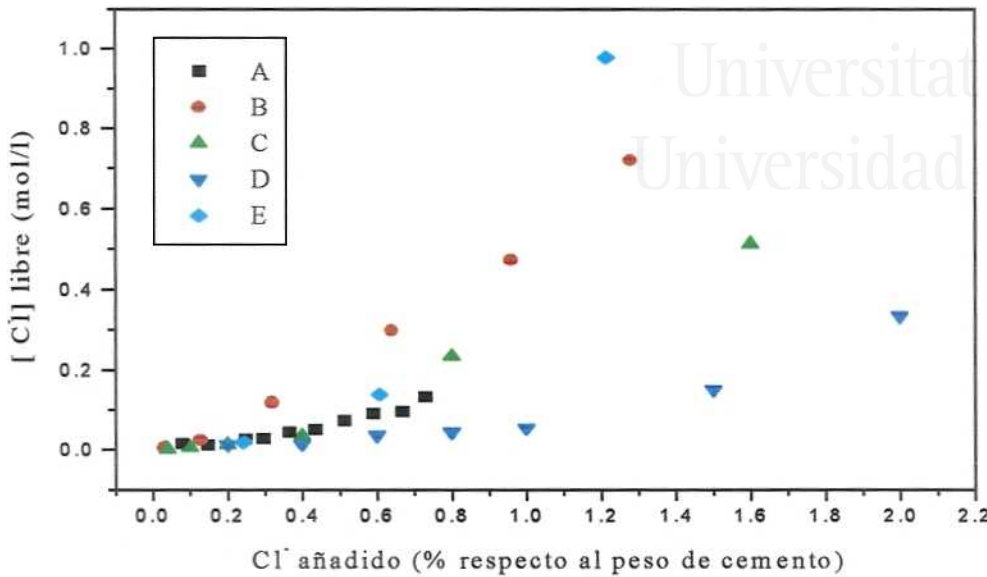


Figura 3.6: Concentración de cloruro libre en probetas con diferente contenido de Cl^- .

Las dosificaciones empleadas por cada autor y las referencias bibliográficas se encuentran en la tabla 3.2.

En la figura 3.6 se puede observar la disparidad de resultados antes mencionada. No obstante, para valores de cloruro total inferiores al 0.6% la disparidad de resultados es menor. Cabe destacar que los resultados obtenidos potenciométricamente por nosotros son concordantes con los de *potre pressing* en esta zona.

La concentración crítica de cloruro considerada arbitrariamente como capaz de desencadenar la corrosión de las armaduras suele ser del orden de 0.4% respecto al peso de cemento [23]. La figura 3.5 muestra que a partir de este valor la concentración de Cl^- libre crece rápidamente. Este rápido incremento de la concentración de cloruro libre puede explicarse en base al agotamiento de la capacidad de las fases sólidas del hormigón para retener al cloruro por combinación química y por adsorción.

La respuesta de los electrodos de Ag/AgCl frente a la concentración total de Cl^- cambia sólo ligeramente durante los 85 primeros días (líneas A, B y C de la figura 3.4) excepto para la probeta con menor contenido de Cl^- , cuyo potencial disminuye. Para periodos de tiempo mayores la pendiente

Probeta	Relación w:c:s:a*	Clave en fig. 3.6	Referencia bibliográfica
Pasta de cemento	0.45:1	A	[16]
	0.5:1	B	[15]
Mortero	0.6:1:3	C	Este trabajo
Hormigón	0.65:1:2.25:4.1	D	[5]
	0.5:1:1.95:2.25	E	[14]

* w = agua; c = cemento; s = arena; a = grava

Tabla 3.2: Dosificaciones empleadas en las probetas de la figura 3.6

de la gráfica se hace positiva en la zona de menor concentración total de cloruro. Esto quiere decir que se puede estimar en aproximadamente 3 meses el periodo de estabilidad de la respuesta potenciométrica de los electrodos de Ag/AgCl, especialmente si no se requiere una elevada sensibilidad a bajas concentraciones totales de Cl^- . Los potenciales medidos en probetas con más de 0.4% de Cl^- son estables durante al menos 4 meses y medio.

En principio, se podría pensar que el descenso de potencial observado es debido a un cambio en la concentración de cloruro libre. Esta variaría al producirse la unión (química o mediante adsorción) del cloruro a las fases sólidas del mortero (cloruro ligado) o a cambios en la humedad de la probeta. No obstante, esto produciría un descenso de la concentración de cloruro libre y por tanto un incremento del potencial. En realidad, este comportamiento no es debido a una interacción entre el mortero y el cloruro, ya que ha sido observado también en disolución (véase apartado 3.4.2.1). Se trata de un proceso de deterioro de los electrodos al someterlos a un medio alcalino. Esto se estudiará con detalle en la sección 3.4.

3.3 Detección del ingreso de cloruros en probetas de mortero mediante sensores embebidos

En la sección anterior se ha mostrado que los electrodos de Ag/AgCl embebidos en probetas de mortero no son estables a largo plazo. No obstante, sí que pueden ser utilizados como sensores de cloruros a corto plazo (menos de tres meses).

En esta sección aplicaremos los sensores embebidos en morteros para de-

tectar el ingreso de cloruros en probetas sometidas a experiencias de difusión natural de cloruros, también conocidas como *ponding tests*.

3.3.1 Experimental

Se prepararon probetas de mortero con dos tipos de cemento: un cemento portland común y un cemento de aluminato de calcio y se pusieron en contacto con una disolución de cloruros. Se compara la resistencia de ambos morteros al ingreso de cloruros.

3.3.1.1 Preparación de las probetas

Se utilizaron los siguientes cementos:

- Cemento Portland CEM I 52.5/R según la RC-97, suministrado por Valenciana de Cementos Portland (Sant Vicent del Raspeig, Alacant). Su análisis químico y composición potencial del clinker, suministrados por la fábrica, son los de la tabla 3.3.
- Cemento de aluminato de calcio CAC/R según la RC-97, suministrado por Cementos Molins (Sant Vicenç dels Horts, Barcelona). Su análisis químico y otras propiedades, suministrados por la fábrica, son los de la tabla 3.4.

El árido utilizado es arena silíceo normalizada según la norma EN 196-1:1996 proporcionada por el Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja (CSIC, Madrid).

Los sensores utilizados consisten en electrodos de Ag/AgCl obtenidos mediante anodizado de alambre de Ag de 1 mm de diámetro con una densidad de corriente de 1 mA/cm² y una carga pasada de 20 C/cm². Se utilizó un cátodo de acero cilíndrico de 5 cm de diámetro para obtener una mejor distribución del campo eléctrico. El ánodo se sitúa en el centro del cilindro hueco.

Se preparó una probeta con cada tipo de cemento mezclando en cada amasada 450 g de cemento, 1350 g de arena y 225 g de agua destilada (relación agua/cemento = 0.5).

El procedimiento utilizado para la preparación de las probetas es el siguiente:

1. La amasada se vierte en un molde cilíndrico de PVC de 10 cm de diámetro y se vibra con aguja vibratoria modelo VPAM de 1100 W de potencia y 2800 rpm. A través de unos orificios previamente practicados

Análisis químico (%)	
Pérdida al fuego	2.9
SiO ₂	19.4
Al ₂ O ₃	5.1
Fe ₂ O ₃	3.0
CaO	61.3
MgO	2.3
SO ₃	3.4
Na ₂ O	0.20
K ₂ O	0.83
Cl ⁻	0.016

Composición potencial (%)	
C ₃ S	61.3
C ₂ S	13.3
C ₃ A	8.5
C ₄ AF	9.6

Tabla 3.3: Análisis químico y composición potencial del clinker del cemento CEM I 52.5/R

3.3. DETECCIÓN DEL INGRESO...

Análisis químico (%)	
SiO ₂	2.9
Al ₂ O ₃	40.9
Fe ₂ O ₃	15.5
CaO	38.4
Cl ⁻	< 0.01
Humedad	0.2

Densidad (g/cm ³)	
Real	3.2
Aparente	1.1
Tiempo fraguado (min)	
Inicio	155
Final	180

Tabla 3.4: Análisis químico y otras propiedades del cemento CAC/R.

en el molde se insertan cinco sensores de Ag/AgCl a las profundidades de 1, 2, 3, 4 y 5 cm respecto a la superficie que será expuesta a los cloruros.

2. La probeta se desmoldea a las 24 h y se cura en cámara húmeda (98% HR) durante 7 días.
3. Una vez curada la probeta se pega a esta un tubo de PVC de 10 cm de altura y 10 cm de diámetro con masilla Sikaflex-II FC de la marca Sika.
4. La probeta se satura de agua de la siguiente manera:
 - (a) Se somete 1 h a vacío sin agua.
 - (b) Sin romper el vacío se sumerge durante 7 h en agua destilada.
 - (c) Se rompe el vacío y la probeta permanece sumergida durante 12 h más.
5. Se vierte 300 ml de NaCl 1M en el tubo de PVC y se tapa para evitar que se modifique su concentración. La probeta se guarda en cámara húmeda (98% HR, 20° C).

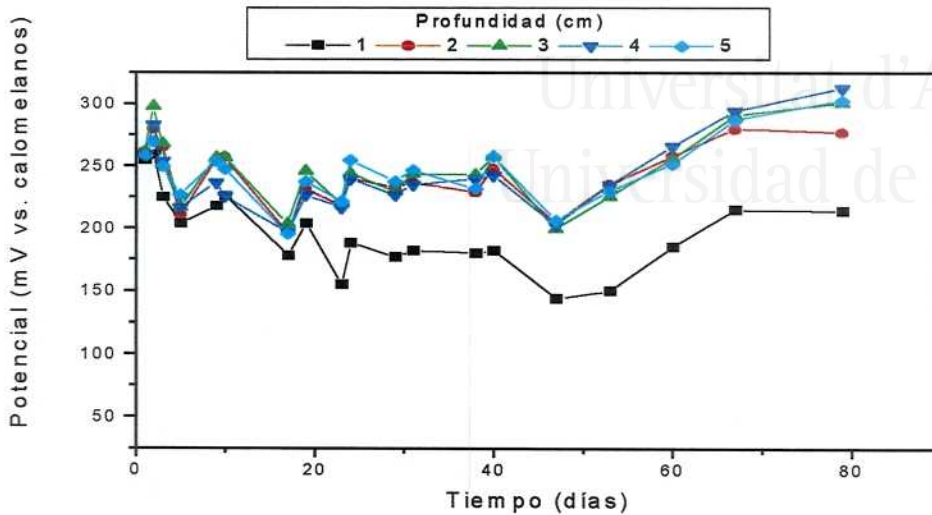


Figura 3.7: Potencial de los sensores embebidos en la probeta de mortero fabricada con cemento portland

3.3.1.2 Experiencias de difusión de cloruros

Las probetas fabricadas según se ha descrito en el apartado anterior permanecen en contacto por su cara superior con una disolución de NaCl 1 M. El cloruro de esta disolución entra en la probeta por difusión y avanza hacia su interior. La llegada de los cloruros a las profundidades de 1, 2, 3, 4 y 5 cm es detectada por la respuesta potenciométrica de los sensores embebidos.

Inicialmente se realizaron lecturas del potencial cada dos días y posteriormente cada semana. El potencial del sensor se mide respecto a un electrodo de referencia de calomelanos que se sitúa junto al sensor. El electrodo de referencia contacta con el mortero a través de un trozo de papel de filtro empapado en una disolución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. La lectura del potencial se toma un minuto después de hacer la conexión, para obtener una lectura estable.

3.3.2 Resultados y discusión

Las figuras 3.7 y 3.8 muestran la evolución con el tiempo del potencial de los sensores embebidos en las probetas de mortero fabricadas con cemento portland y con cemento de aluminato de calcio respectivamente.

3.3. DETECCIÓN DEL INGRESO...

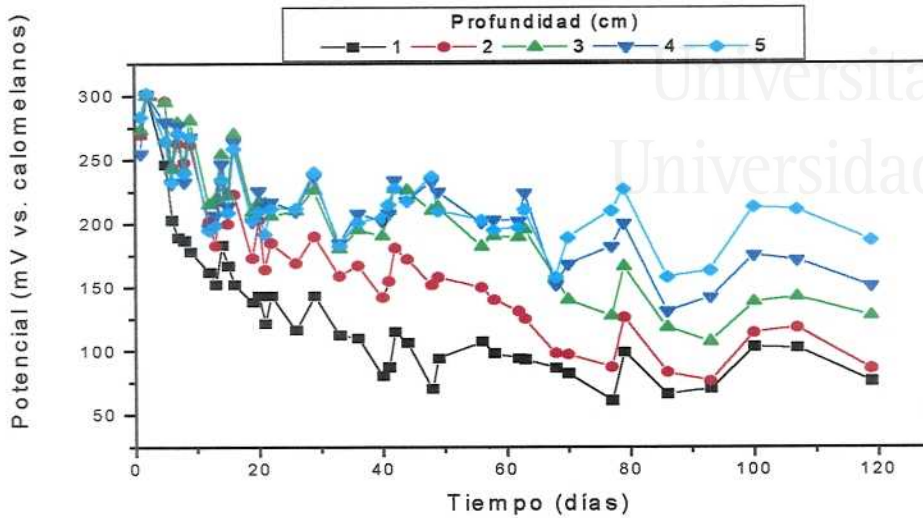


Figura 3.8: Potencial de los sensores embebidos en la probeta de mortero fabricada con cemento de aluminato de calcio

En ambas figuras, el potencial de los cinco sensores es muy parecido inicialmente. El potencial disminuye al llegar el frente de cloruros al sensor. El descenso del potencial se produce antes y es más acusado en los sensores más cercanos a la superficie, indicando que a menores profundidades se alcanzan mayores concentraciones de cloruro.

En la probeta fabricada con cemento portland sólo los dos primeros sensores muestran unas lecturas que se separan del resto, indicando que los iones cloruro han penetrado aproximadamente 2 cm en 80 días. La presencia de cloruros a 1 cm se detecta tras un periodo de 18 días, mientras que a 2 cm se detecta a los 68 días.

En la probeta fabricada con cemento de aluminato de calcio se aprecia el descenso de potenciales en todos los sensores, indicando que en un periodo de 120 días los cloruros han penetrado al menos 5 cm. El descenso de potencial es más acusado que en la probeta de cemento portland. Las lecturas de potencial del sensor situado a 1 cm se empiezan a separar del resto tras unos 5 días de difusión y después van bajando progresivamente hasta valores situados entre 60 y 100 mV. Las lecturas del segundo sensor comienzan a diferenciarse tras unos 20 días de difusión y también van disminuyendo. Las del tercero y cuarto comienzan a diferenciarse tras unos 70 y 100 días aproximadamente.

Estos resultados muestran que el mortero de cemento portland es más resistente al ingreso de cloruros que el mortero de cemento de aluminato de calcio. Además los sensores de Ag/AgCl pueden utilizarse para la detección, al menos cualitativamente, del ingreso de cloruro en probetas de mortero u hormigón saturadas de agua durante periodos cortos de ensayo.

3.4 Comportamiento de los electrodos de Ag/AgCl en disolución

Tal como se ha visto en la sección 3.2, los electrodos de Ag/AgCl embebidos en probetas de mortero no son estables, modificando su respuesta potenciométrica con el tiempo. Es necesario estudiar cuáles son las causas y los mecanismos de este proceso para poder evitarlo. Este es el tema que se aborda en esta sección, estudiando los electrodos en disoluciones que simulan el electrolito de los poros del hormigón. En disolución se ha observado un comportamiento similar al de las probetas de mortero.

En primer lugar, se comparan varios tipos de electrodos* como posibles sensores de cloruro. Esto es posible debido a la estabilidad a corto plazo que presentan estos electrodos.

En segundo lugar, se estudia el proceso de deterioro de los electrodos de Ag/AgCl. Buscaremos qué factores afectan a la estabilidad e intentaremos determinar los posibles mecanismos.

3.4.1 Comparación de los distintos sensores de cloruro

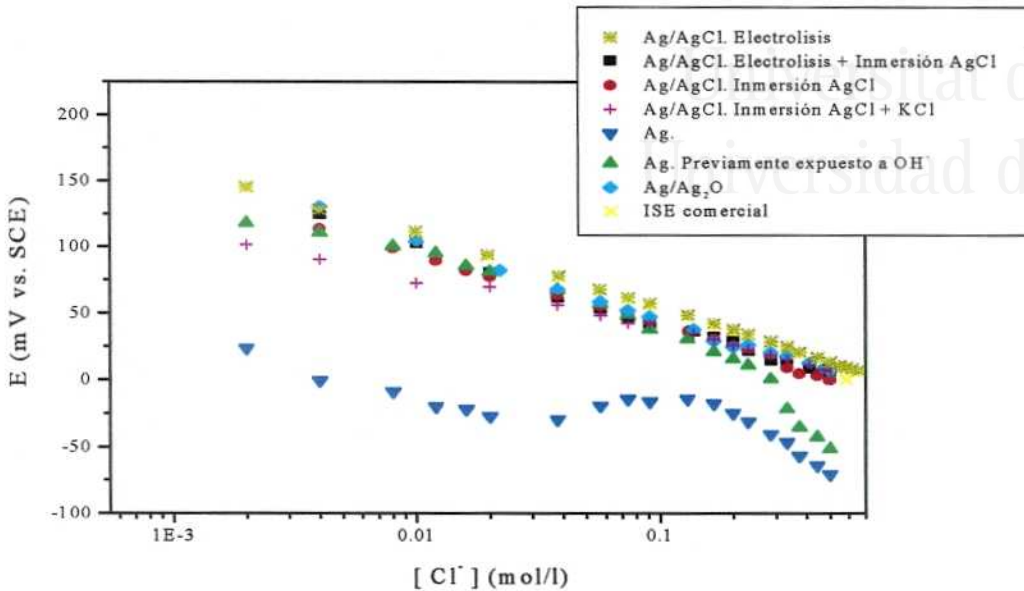
Para comparar la respuesta de los distintos sensores preparados a la concentración de Cl^- en disoluciones que simulan el electrolito de los poros del hormigón se llevó a cabo la siguiente experiencia:

Se realizaron medidas potenciométricas del sensor de cloruro respecto a un electrodo de referencia SCE en una disolución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a la que se va añadiendo NaCl 1M. Mediante una regresión buscamos una dependencia lineal del potencial con el logaritmo de la concentración de cloruro. Los electrodos estudiados fueron:

- Electrodos de Ag
 - Electrodo de Ag
 - Electrodo de Ag previamente expuesto a un medio alcalino

*No solo de Ag/AgCl, sino también de Ag y Ag/Ag₂O, ya que hemos observado que estos también son sensibles a la concentración de cloruro.

3.4. COMPORTAMIENTO DE LOS ELECTRODOS...

Figura 3.9: Comparación de los distintos sensores de Cl^-

- Electrodo de $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{O}$
- Electrodos de Ag/AgCl
 - Preparado por electrolisis
 - Preparado por inmersión en AgCl (l)
 - Preparado por inmersión en $\text{AgCl} + \text{KCl}$ (l)
 - Preparado por electrolisis + inmersión en AgCl (l)
- Electrodo Selectivo Iónico de Cl^- comercial Ingold 15 213 3000

En todos los casos se observa una buena correlación lineal (tabla 3.5 y figura 3.9), excepto para el electrodo de Ag . Sin duda, la mejor correlación se obtiene para el electrodo de Ag/AgCl preparado por electrolisis y para el ISE comercial.

Muestran todos también una pendiente cercana a la teórica (59 mV), excepto el de Ag/AgCl preparado por inmersión en $\text{AgCl} + \text{KCl}$. En este caso la pendiente es menor.

Datos de regresión $E = a - b \log ([Cl^-] / M)$				
Electrodo	Preparación	a	b	r
		(mV vs. SCE)	(mV/década)	(Coef. correl.)
Ag/AgCl	Electrolisis	-1.6	55.46	0.9993
Ag/AgCl	Electrolisis + + Inmersión AgCl	-13.5	56.30	0.9968
Ag/AgCl	Inmersión AgCl	-13.0	53.81	0.9979
Ag/AgCl	Inmersión AgCl + KCl	-1.4	39.15	0.9963
Ag ^(*)	Previamente expuesto a OH ⁻	-19.5	56.23	0.9859
Ag/Ag ₂ O	Electrolisis	-11.1	57.55	0.9981
ISE comercial		-2.1	55.65	0.9995

(*) Regresión para $[Cl^-] < 0.3M$

Tabla 3.5: Comparación de los distintos sensores de Cl^-

Los electrodos de Ag/Ag₂O presentan una buena correlación, no obstante, se han observado cambios en la naturaleza del recubrimiento tras la experiencia. La presencia de cloruro deteriora el recubrimiento de Ag₂O.

En cuanto a los electrodos de Ag, observamos que no son sensibles a la concentración de Cl^- . No obstante, si este ha sido expuesto previamente a un medio alcalino, su potencial presenta una buena correlación lineal con el logaritmo de la concentración de Cl^- para concentraciones $[Cl^-] < 0.3M$. A concentraciones mayores, su potencial disminuye para acercarse a los valores observados con un electrodo de Ag que no ha sido sometido al medio alcalino. Podríamos justificar estas observaciones de la siguiente manera. En medio alcalino la plata puede haber formado superficialmente Ag₂O (ignoramos mediante qué mecanismo), el cual hace que el electrodo sea sensible a la concentración de Cl^- (tal como ha sido observado para electrodos de Ag/Ag₂O). A elevadas concentraciones de Cl^- este óxido superficial resulta destruido, quizá por la formación de complejos clorurados de plata solubles, y el electrodo pasa a comportarse como uno de plata.

De acuerdo a todo lo expuesto, podríamos descartar como sensores de Cl^- los siguientes electrodos:

- Electrodos de Ag
- Electrodos de Ag/Ag₂O
- Electrodos de Ag/AgCl preparados por inmersión en AgCl + KCl

3.4. COMPORTAMIENTO DE LOS ELECTRODOS...

3.4.2 Estabilidad

Los electrodos de Ag/AgCl se deterioran en disoluciones que simulan el electrolito de los poros del hormigón. Veremos en primer lugar en qué consiste este deterioro y en segundo lugar los factores que afectan al mismo.

3.4.2.1 Deterioro de los electrodos

Si bien los electrodos de Ag/AgCl presentan una buena respuesta a la concentración de cloruro en las disoluciones estudiadas (véase apartado 3.4.1), se deterioran tras estar varios días sumergidos en la disolución. Este deterioro se evidencia mediante distintos hechos experimentales dependiendo del modo de preparación del electrodo.

Para electrodos de Ag/AgCl preparados por electrolisis se observa

- Una caída del potencial (figura 3.14), cuya magnitud y velocidad depende de las condiciones experimentales.
- Un desconchamiento del recubrimiento, tal como se puede apreciar en la micrografía de la figura 3.10 o a simple vista.
- Un enturbiamiento de la disolución debido al desprendimiento de pequeñas partículas negras.

Para electrodos preparados por inmersión en Ag/AgCl tan solo se observa un enturbiamiento de la disolución si el electrodo ha sido preparado mediante una única inmersión en AgCl. Para electrodos preparados por inmersión reiterada en AgCl se produce también una variación del potencial con el tiempo, aunque no necesariamente una disminución como la observada en electrodos de electrolisis (apartado 3.4.2.2.6.2).

En la bibliografía [47] se explican diversos factores que afectan al potencial de los electrodos de Ag/AgCl. Existe una marcada diferencia entre los hechos experimentales referidos en la bibliografía y los encontrados por nosotros. Es necesario destacar que la bibliografía consultada se refiere siempre a electrodos sumergidos en disoluciones ácidas o neutras, mientras que nosotros trabajamos en medio alcalino. No existe, por tanto, ninguna contradicción. Se trata de fenómenos diferentes.

Ives [47] habla de un proceso de envejecimiento, según el cual, los electrodos viejos son ligeramente negativos respecto a los nuevos ($\simeq 0.1$ mV), independientemente de la exposición o no a la luz natural o artificial, e independientemente de la ausencia o presencia de oxígeno disuelto. Nosotros hemos observado que los electrodos viejos son unos 200 mV más negativos

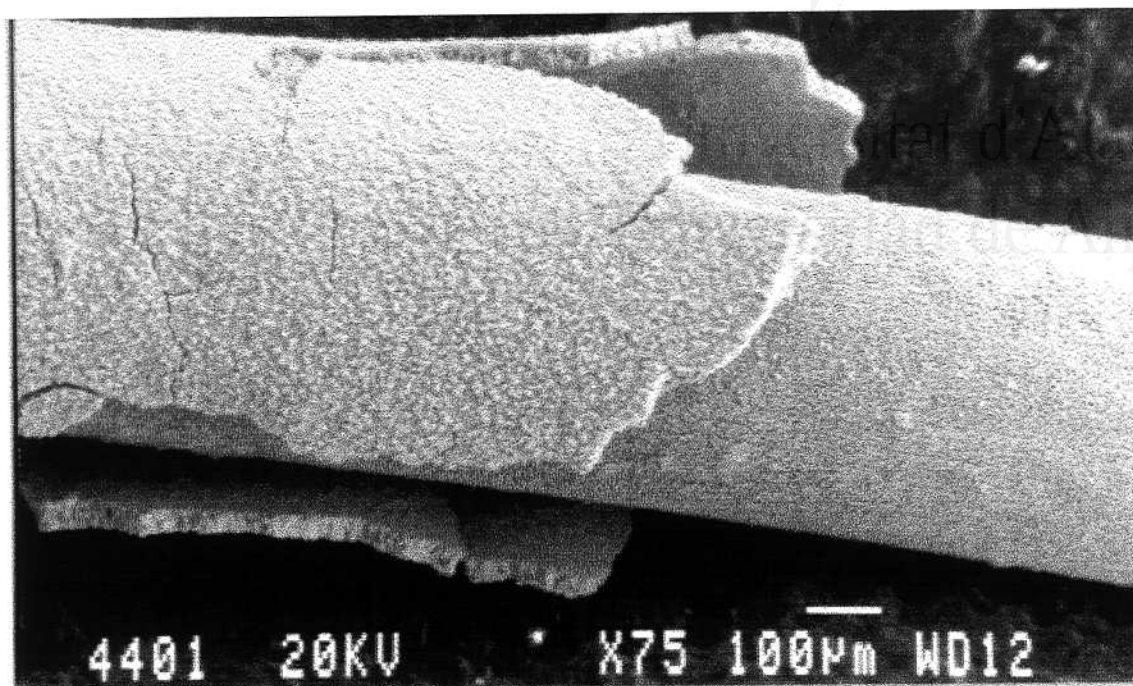
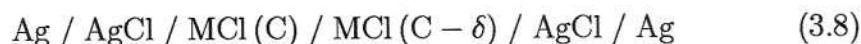


Figura 3.10: Desconchamiento de un electrodo de Ag/AgCl después de su deterioro.

que los nuevos, y que además esta caída de potencial depende de la exposición a la luz (véase apartado 3.4.2.2.1) y de la presencia de oxígeno disuelto (véase apartado 3.4.2.2.2).

Smith y Taylor [54] han propuesto que el comportamiento observado en medio ácido o neutro es debido a la formación de una pila de concentración en la anodización, durante la preparación del electrodo. En los últimos pasos de este proceso, la reacción del electrodo puede ocurrir bajo el depósito poroso de AgCl, cuyo grosor aumenta. En los poros de este depósito la lenta difusión puede causar que el electrolito se diluya enormemente. Esta dilución puede persistir cuando el electrodo se transfiere a la célula donde se compara su potencial con el de un electrodo viejo. Esta célula será, por tanto, una pila de concentración:



donde δ es el defecto de concentración en los poros del electrodo nuevo. El potencial de esta célula será

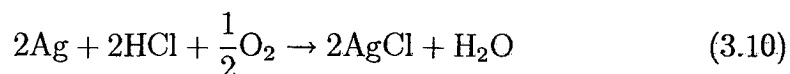
$$E = \frac{2t_+RT}{\mathcal{F}} \ln \frac{C}{C - \delta} \quad (3.9)$$

donde t_+ es el número de transporte de M^+ . En esta ecuación se puede observar que el potencial de un electrodo nuevo será positivo respecto a uno viejo ($E > 0$).

Otro fenómeno tratado en la bibliografía es el efecto de la luz sobre el potencial del electrodo de plata-haluro de plata. Al ser iluminado, su potencial disminuye en varios milivoltios para recuperar su valor original en un segundo aproximadamente. Nosotros hemos observado un fenómeno bien diferente en medio alcalino (apartado 3.4.2.2.1). En varios días el potencial disminuye varios cientos de milivoltios de forma irreversible.

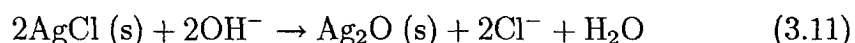
En AgBr, sin Ag metálica, el mecanismo es probablemente la descomposición fotoquímica [47], con la liberación de átomos de bromo y electrones. El bromo libre puede difundir a la disolución hidrolizándose a BrO^- y Br^- , mientras que los electrones pueden reaccionar para formar átomos de Ag o simplemente difundir en la red cristalina. Para los electrodos de plata-haluro de plata el mecanismo es más complicado. Los electrones fotoconductores al principio tienden a cargar negativamente la fase metálica de Ag. Posteriormente se produce el ataque químico del bromo a la plata metálica, que produciría un movimiento opuesto de los electrones.

Un ligero efecto del oxígeno disuelto también es apreciable sobre el potencial de los electrodos en medio ácido. Es debido probablemente a una lenta reacción de oxidación



Nosotros observamos en medio alcalino un marcado efecto del oxígeno sobre el potencial del electrodo (apartado 3.4.2.2.2).

Todas estas diferencias encontradas entre el medio alcalino y el medio ácido o neutro, así como los demás hechos experimentales expuestos en el presente trabajo, nos sugieren que en medio alcalino los electrodos de Ag/AgCl se deterioran debido a una reacción en la que el ion hidróxido de la disolución sustituye al cloruro en el precipitado, formándose el óxido de plata:



De hecho, un cálculo termodinámico (véase apéndice A) muestra que en las condiciones de trabajo habitualmente utilizadas se disolverá todo el AgCl y parte de la Ag^+ precipitará en forma de Ag_2O .

El desconchamiento de los electrodos (figura 3.10) puede ser fácilmente explicado en función de esta reacción. El Ag_2O tiene un volumen molar mucho menor que el AgCl [48] ($25.8 \text{ cm}^3/\text{mol Ag}$ y $16.2 \text{ cm}^3/\text{mol Ag}$ para el AgCl y el Ag_2O respectivamente). Al producirse la sustitución del AgCl por

el Ag_2O aparecerán en el precipitado tensiones mecánicas responsables de su fractura.

Para demostrar la presencia de Ag_2O tras el deterioro de los electrodos se realizaron análisis de Microscopía de barrido electrónico-Energía dispersiva de rayos X (*SEM-EDX*) y de difracción de rayos X (*DRX*).

El análisis de la energía dispersiva de rayos X [55] es una técnica de alto vacío en la que se bombardea una pequeña zona de la muestra[†] con un haz de electrones. Esto produce una excitación de los electrones de las capas internas de los átomos que, al regresar a su estado original, emiten fotones en la región de los rayos X. El espectro de rayos X es registrado y analizado para determinar la composición de la muestra. Al implicar esta técnica transiciones electrónicas de las capas internas, no aporta información sobre el estado de oxidación o la combinación química de los elementos presentes.

Los análisis EDX sobre la superficie de electrodos de Ag/AgCl nuevos muestran, como es de esperar, la presencia de Ag y Cl en una proporción aproximada de 60:40[‡]. Los resultados para electrodos ya deteriorados, es decir que han experimentado el desconchamiento (figura 3.10), fueron independientes del tratamiento a que fue sometido el electrodo. El análisis en la zona que queda expuesta tras el desconchamiento mostró, como cabía esperar, la presencia de Ag exclusivamente. En el desconchado es de esperar que encontremos Ag y O (ya que debe ser de Ag_2O). Pero desgraciadamente, el equipo utilizado no es capaz de detectar el oxígeno[§]. El análisis mostró la presencia de Ag exclusivamente. Cabe destacar que no existía Cl .

Puesto que los análisis EDX no dieron pruebas concluyentes de la sustitución del AgCl por el Ag_2O tras el deterioro de los electrodos, se realizaron también análisis de difracción de rayos X. En esta técnica cualitativa [55] se irradia la muestra con radiación X monocromática ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ en este caso). Se obtienen espectros registrando la intensidad difractada en función del ángulo θ que forma el rayo incidente con la superficie de la muestra. El ángulo θ de los picos obtenidos se puede relacionar con la distancia entre planos atómicos paralelos d mediante la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad n = 1, 2, \dots \quad (3.12)$$

Cada compuesto cristalino posee un espectro característico, así podemos identificar las especies cristalinas presentes en la muestra analizada.

Se recogió el desconchado de varios electrodos de Ag/AgCl ya deteriorados hasta tener suficiente muestra para ser analizada por difracción de rayos X.

[†]Se precisa de un microscopio óptico o electrónico para localizar la zona de análisis.

[‡]Esta debería ser de 50:50, pero téngase en cuenta que la técnica es tan solo semicuantitativa.

[§]Detecta aquellos elementos con número atómico superior o igual al del sodio.

En la figura 3.11 se muestra el espectro obtenido y en la tabla 3.6 se muestran los picos más intensos para cristales de Ag, AgCl y Ag₂O. El espectro muestra un pico intenso a $2\theta = 32.8^\circ$ y otros dos menos intensos a $2\theta = 38^\circ$ y $2\theta = 54.8^\circ$. Las intensidades relativas (altura de pico) son respectivamente 100:37:26.

Cristal	d (Å)	2θ (°)	Intens. relativa	Plano (hkl)
Ag	2.359	38.1	100	111
	2.044	44.3	40	200
AgCl	2.774	32.2	100	200
	3.203	27.8	50	111
	1.962	46.2	50	220
	1.673	54.8	16	311
	1.602	57.5	16	222
Ag ₂ O	2.729	32.8	100	111
	2.362	38.1	28	200
	1.6709	54.9	13	220
	3.342	26.7	2	110
	1.9295	47.1	< 1	211

Tabla 3.6: Principales picos en los espectros de difracción de rayos X de Ag, AgCl y Ag₂O

El pico a 38° podría corresponder al pico más intenso de la plata, no obstante no se observa el segundo pico a 44.3° . Además, el pico a 38° se podría asignar también al plano 200 del Ag₂O. Por tanto, descartamos la presencia de Ag. En cuanto al AgCl, podríamos asignar los picos a 54.8° y 32.8° a los planos 311 y 200 respectivamente. No obstante, se deberían observar dos picos intensos a 27.8° y 46.2° y otro de menor intensidad a 57.5° que no aparecen. Además, los picos a 54.8° y 32.8° son asignables también al Ag₂O, por tanto descartamos también la presencia de AgCl. La interpretación puede clarificarse cuando comparamos el espectro con el del Ag₂O. Los tres picos observados a 32.8° , 38° y 54.8° coinciden en posición y aproximadamente en intensidad con los planos 111, 200 y 220 respectivamente, que son los tres picos más intensos del Ag₂O. No observamos los otros dos picos del Ag₂O (a 26.7° y 47.1°). Estos son de muy baja intensidad y no se pueden distinguir del ruido.

Podemos concluir de forma clara que el depósito de AgCl sobre los elec-

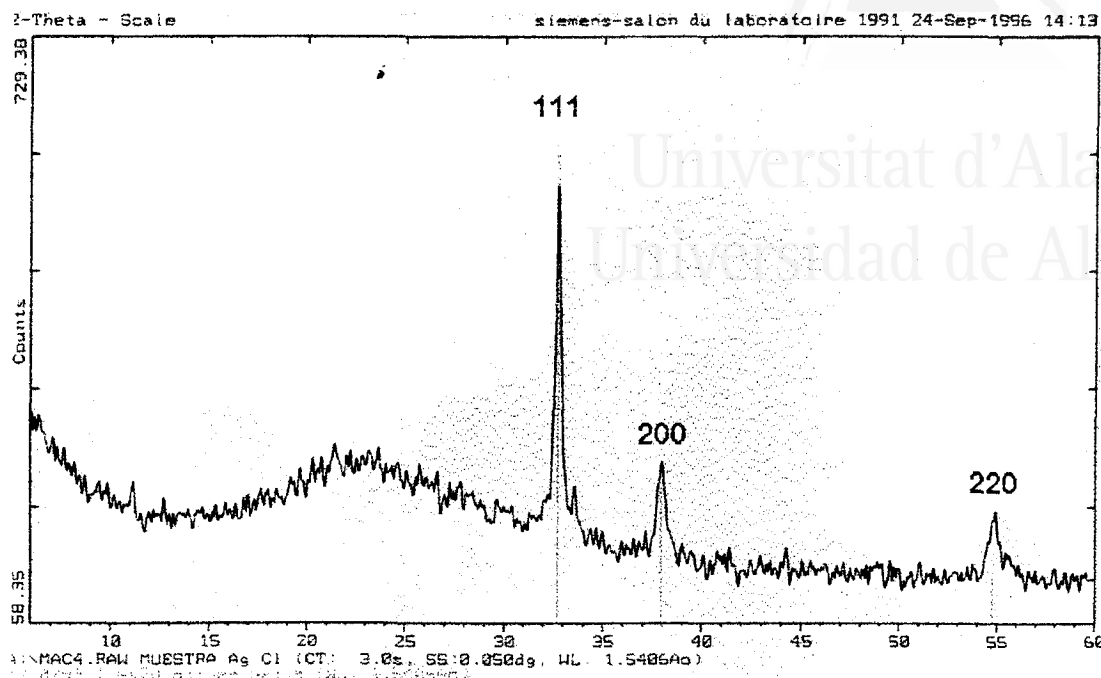


Figura 3.11: Difractograma del material desprendido de un electrodo de Ag/AgCl deteriorado

En negro el espectro experimental, en verde el espectro del Ag_2O

trodos de Ag/AgCl preparados por electrolisis se transforma en Ag_2O tras el deterioro del electrodo en medio alcalino.

3.4.2.2 Factores que afectan a la estabilidad de los electrodos de Ag/AgCl

Se estudiaron los factores que influyen en el proceso de deterioro anteriormente explicado. Los factores estudiados fueron la presencia de luz, la presencia de oxígeno, la agitación de la disolución, el pH, la concentración de cloruro presente en la disolución y el modo de preparación de los electrodos.

3.4.2.2.1 La luz

Los haluros de plata sufren una descomposición fotoquímica [56]



Debemos determinar si la exposición a la luz de los electrodos produce algún efecto sobre ellos.

Para comprobarlo se pusieron electrodos de Ag/AgCl preparados por electrolisis en disolución de KOH 0.5M + Ca(OH)₂ sat. en recipiente opaco y en recipiente transparente, que quedó expuesto a la luz ambiental. Se midieron sus potenciales frente a un SCE en función del tiempo.

Tal como muestra la figura 3.12, existe un marcado efecto de la luz sobre el potencial del electrodo. Los electrodos expuestos a la luz ambiental sufren un rápido descenso de su potencial desde unos 130 mV hasta unos -180 mV vs. SCE a una velocidad de aproximadamente 30 mV/día. Cuando el potencial del electrodo llega a $\simeq -180$ mV se mantiene alrededor de este valor.

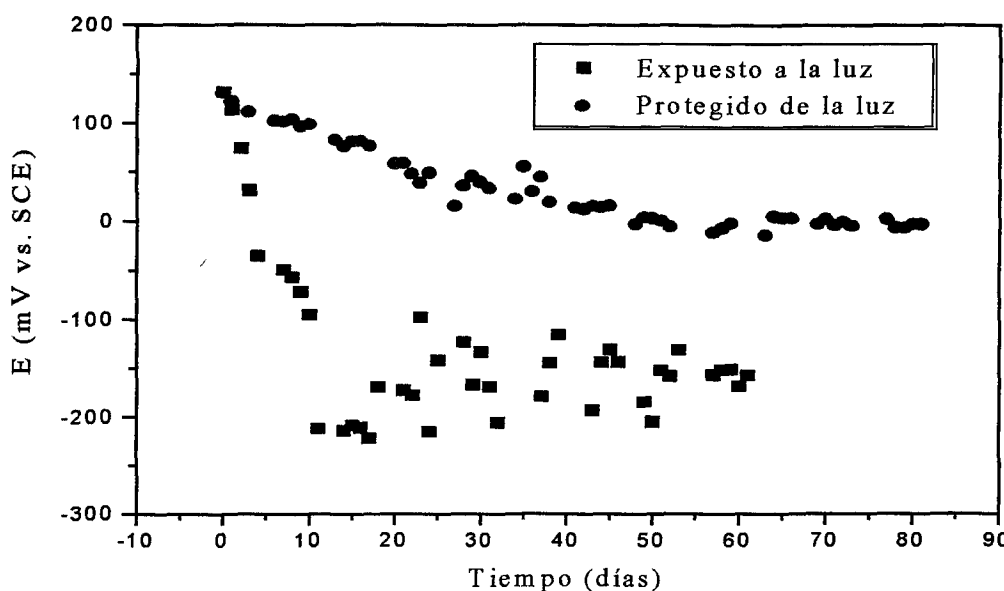


Figura 3.12: Influencia de la luz en el potencial de los electrodos de Ag/AgCl

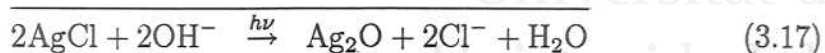
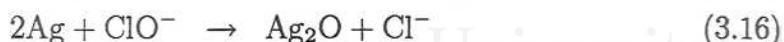
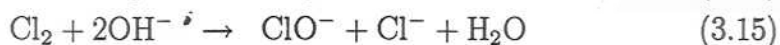
Los electrodos que han sido protegidos de la luz experimentan también un descenso de su potencial, aunque a una velocidad mucho menor, de 2 mV/día aproximadamente.

Estos resultados inducen a pensar en un mecanismo de deterioro del electrodo como el que se indica en el párrafo siguiente, si bien, no sería este el único que se da, ya que en ausencia de luz también se produce el deterioro del electrodo. Existen también, como se verá más adelante, otros factores que influyen en el deterioro de los electrodos y que sugieren la presencia de otros mecanismos de deterioro que se producen simultáneamente.

En presencia de luz el deterioro de los electrodos se puede producir de la siguiente manera: la luz provoca la formación de Cl_2 en la disolución, tal como se ha indicado previamente (reacción 3.13). En el medio alcalino en el que nos encontramos, el cloro formado se hidroliza para dar hipoclorito. En el último paso es el hipoclorito el que oxida la plata formada en el primer paso, pero ahora para formar el óxido en vez del cloruro. Esto queda resumido como

3.4. COMPORTAMIENTO DE LOS ELECTRODOS...

107



Estas reacciones rinden como reacción global la sustitución del cloruro de plata por el óxido de plata, que es la reacción que propusimos en el apartado 3.4.2.1 como responsable del deterioro de los electrodos.

En probetas de mortero resulta evidente que no puede ser la luz la responsable del deterioro de los electrodos.

3.4.2.2.2 El oxígeno

Se observó que la presencia de O_2 influye en el proceso de deterioro. La experiencia realizada consistió en burbujear aire en la disolución de KOH 0.5M + $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sat. en la que se encuentra el electrodo. La célula utilizada fue opaca para evitar el deterioro debido a la luz. Los potenciales leídos en función del tiempo se comparan con los de un electrodo sometido a las mismas condiciones a excepción del burbujeo de aire.

Los resultados obtenidos (figura 3.13) son similares a los del apartado anterior. Se observa un brusco descenso del potencial a razón de $\simeq 30$ mV/día hasta llegar a un potencial de $\simeq -70$ mV. Existe claramente una influencia de oxígeno, si bien, no está claro cuál es su papel.

En probetas de mortero, el oxígeno podría tener una gran importancia en el deterioro de los electrodos, ya que la red de poros del mortero constituye una vía de acceso del oxígeno atmosférico a la superficie de los electrodos embebidos.

En electrodos ya deteriorados se ha observado un desconchamiento del recubrimiento. Se podría pensar que los resultados obtenidos en este apartado son debidos no a la presencia de oxígeno sino a la agitación producida en la disolución por el burbujeo, el cual, produciría mecánicamente el desconchamiento del AgCl depositado sobre el electrodo. Para descartar esta posibilidad es necesario estudiar el efecto de la agitación.

3.4.2.2.3 La agitación

Para determinar si la caída de potencial del apartado anterior es debida a la presencia de O_2 o a la agitación se repitió la experiencia en ausencia de oxígeno y con agitación de la siguiente forma:

Se introdujo un electrodo de Ag/AgCl en una disolución de KOH 0.5M + Ca(OH)₂ sat. en un recipiente opaco y se midió su potencial frente a un SCE en función del tiempo. La disolución fue burbujeada con nitrógeno para eliminar el oxígeno y agitada magnéticamente de forma vigorosa.

En la figura 3.13 se comparan los resultados obtenidos con los de la disolución burbujeada con aire y con los de la disolución no burbujeada. El potencial para la disolución burbujeada con nitrógeno coincide con el de la disolución no burbujeada. Podemos concluir, por tanto, que la caída de potencial observada en la disolución burbujeada con aire es debida al oxígeno y no a la agitación.

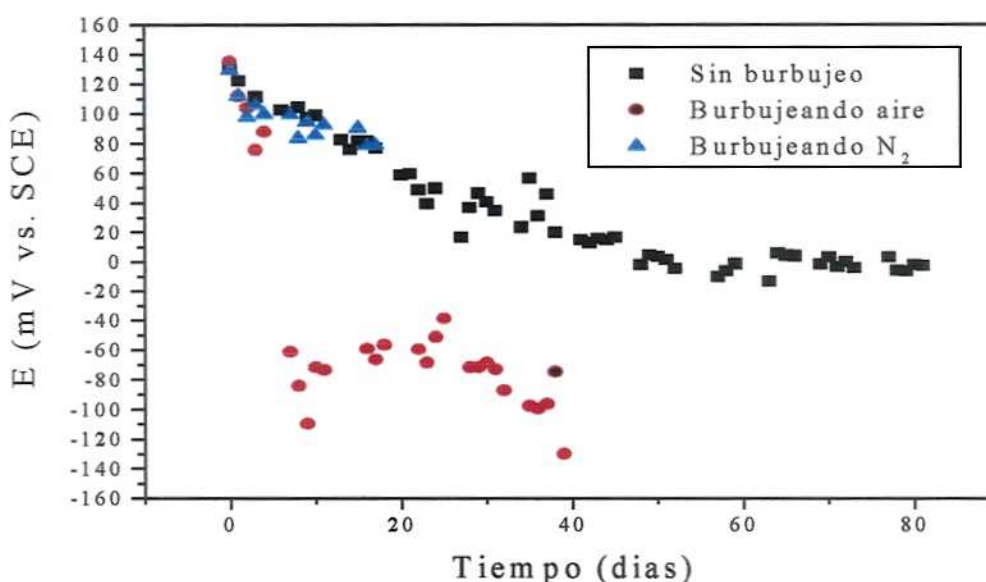


Figura 3.13: Influencia del O₂ y de la agitación en el potencial de los electrodos de Ag/AgCl

3.4.2.2.4 El pH

Se prepararon disoluciones de diferente alcalinidad (Ca(OH)₂ sat. + KOH) en recipiente transparente y se siguió el potencial de electrodos de Ag/AgCl preparados por electrolisis en función del tiempo. Se puede observar en la figura 3.14 que en todos los casos el potencial disminuye con el tiempo hasta un cierto valor en el cual permanece constante. Tanto los

3.4. COMPORTAMIENTO DE LOS ELECTRODOS...

109

potenciales iniciales y finales como el tiempo transcurrido para pasar de uno al otro dependen de la alcalinidad.

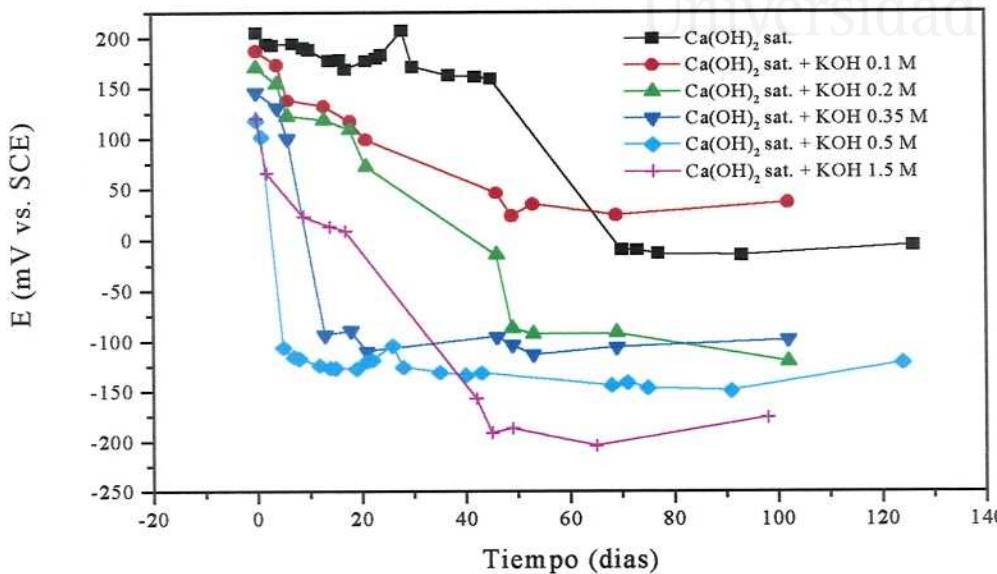


Figura 3.14: Potencial de los electrodos de Ag/AgCl en disoluciones de diferente alcalinidad

En la figura 3.15 se ha representado el tiempo necesario para pasar del potencial inicial al final en función del pH de la disolución. Se observa claramente que el tiempo disminuye con el pH. Un aumento de la alcalinidad acelerará, por tanto, el proceso de deterioro. Esto se debe tener en cuenta en probetas de mortero, dada su elevada alcalinidad.

Resulta interesante también observar la dependencia de los potenciales inicial y final con el pH (figura 3.16). Ambos disminuyen claramente con el pH.

La respuesta del potencial inicial al pH podría ser explicada de dos maneras. En las disoluciones alcalinas ausentes de cloruro en las que nos encontramos, podría formarse rápidamente una fina capa de Ag_2O . La respuesta potenciométrica del electrodo vendrá entonces determinada por el equilibrio $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{O}$ a través de su ecuación de Nernst:

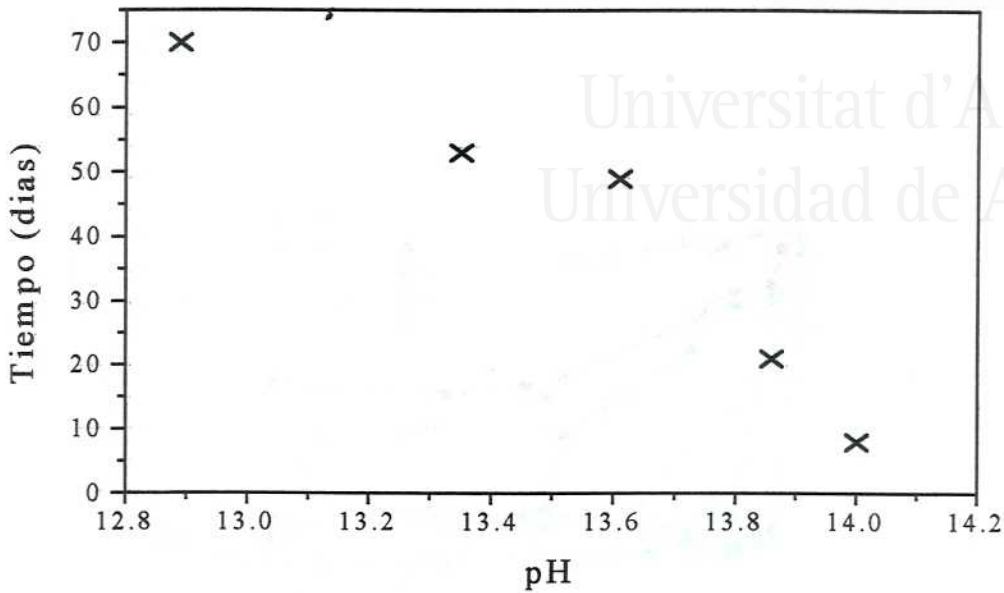
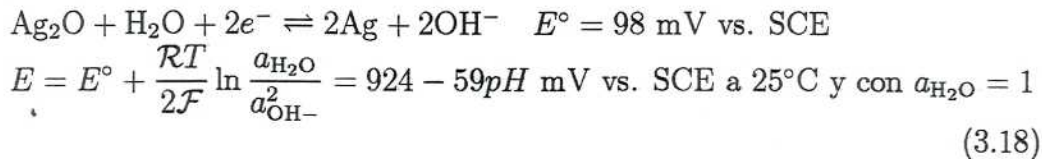


Figura 3.15: Influencia del pH en el tiempo necesario para pasar del potencial inicial al final



En la figura 3.16 se representa esta ecuación (línea A), mostrando unos valores similares a los potenciales iniciales observados experimentalmente.

Por otra parte, los electrodos selectivos de Cl^- basados en cloruro de plata son también sensibles al ion OH^- , aunque dicha sensibilidad es unas 40 veces menor que la que presentan frente al Cl^- [57]. La respuesta potenciométrica de un ISE sensible a un ion i que sufre la interferencia de otro ion j viene dada por

$$E_{ISE} = E^\circ \pm \frac{\mathcal{R}T}{\mathcal{F}} \ln (a_i + K_{ij}^{Pot} a_j) \quad (3.19)$$

donde K_{ij}^{Pot} es la constante de selectividad. El signo $+$ se aplica a ISE de cationes y el $-$ a ISE de aniones. Para el caso concreto de un ISE de Cl^- en

3.4. COMPORTAMIENTO DE LOS ELECTRODOS...

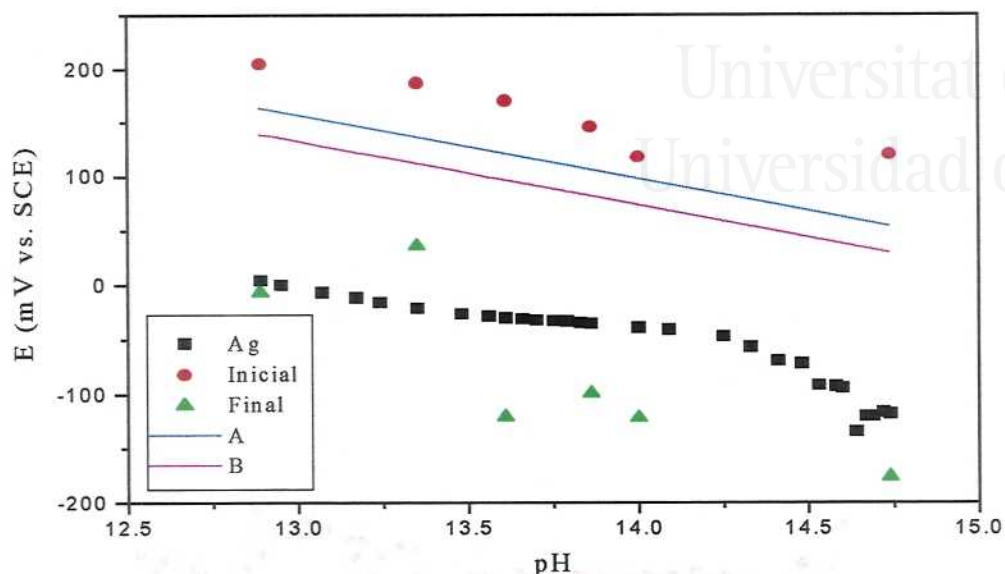


Figura 3.16: Dependencia de los potenciales inicial y final con el pH

el que interfiere el OH^- esta ecuación resulta:

$$E_{ISE} = -22 - 59 \log(a_{\text{Cl}^-} + 0.024 a_{\text{OH}^-}) \quad \text{mV vs. SCE} \quad (3.20)$$

Esta ecuación se ha representado en la figura 3.16 (línea B), mostrando unos valores similares a los potenciales iniciales y a los de la ecuación de Nernst 3.18. Cualquiera de los dos razonamientos podría explicar la respuesta potenciométrica observada. No obstante, sería razonable sugerir que la sensibilidad de un ISE de Cl^- al ion OH^- podría deberse a la incipiente formación de Ag_2O sobre su superficie.

Para electrodos ya deteriorados, se observa desconchamiento, quedando la Ag expuesta a la disolución. Resulta por tanto interesante comparar los potenciales finales con la respuesta de un electrodo de Ag al pH. A tal efecto, se preparó una disolución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a la que se le fue añadiendo otra disolución de KOH 2M mientras se leía el potencial de un electrodo de Ag en función del pH. En la figura 3.16 se puede observar que, efectivamente, los electrodos ya deteriorados (potencial final) se comportan como el de Ag.

Esto último se puede comprobar también en la figura 3.17, en la que se representa el potencial en función del tiempo para un electrodo de Ag y otro de Ag/AgCl preparado por electrolisis en disoluciones de KOH 0.5M

+ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sat. Los recipientes en este caso permitían el paso de luz. El potencial del electrodo de Ag/AgCl desciende hasta el valor del electrodo de Ag .

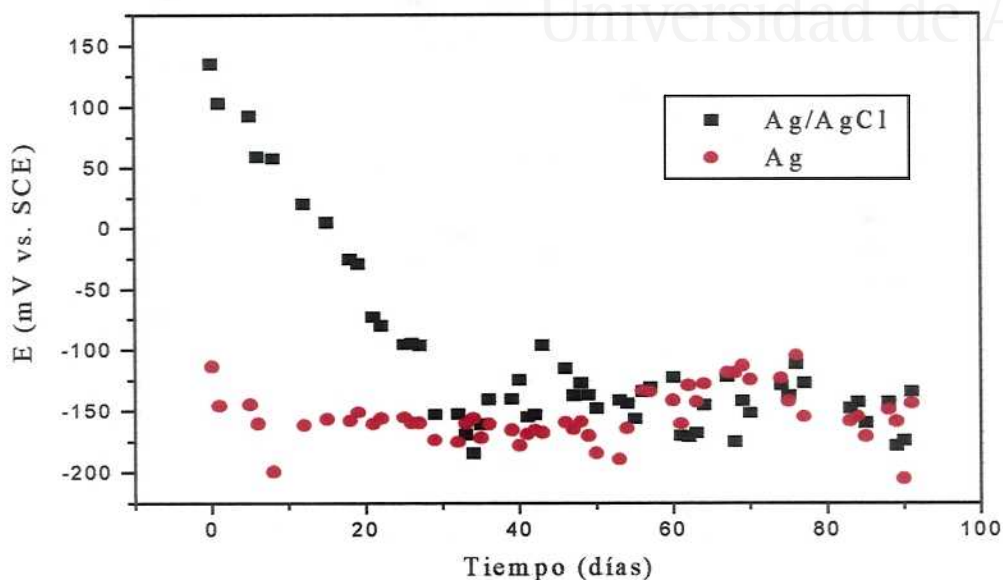


Figura 3.17: Potenciales de electrodos de Ag y Ag/AgCl en KOH 0.5M + $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sat.

3.4.2.2.5 La concentración de cloruro

Para determinar la influencia de la concentración de cloruro en el proceso de deterioro de los electrodos, se siguieron sus potenciales vs. SCE en función del tiempo para disoluciones KOH 0.5M + NaCl , donde las concentraciones de NaCl fueron de 0.005M, 0.05M y 0.5M. Las tres disoluciones se protegieron de la luz.

Tal como muestra la figura 3.18, el potencial desciende más rápidamente para menores concentraciones de Cl^- , lo cual coincide con lo observado en probetas de mortero [7]. El potencial final alcanzado, de $\simeq -80$ mV vs. SCE, no depende de la concentración de cloruro.

Un comportamiento similar se observa si los electrodos están expuestos a la luz ambiental (figura 3.19), aunque en este caso la caída de potencial es más rápida. Las disoluciones estudiadas en este caso fueron de KCl +

3.4. COMPORTAMIENTO DE LOS ELECTRODOS...

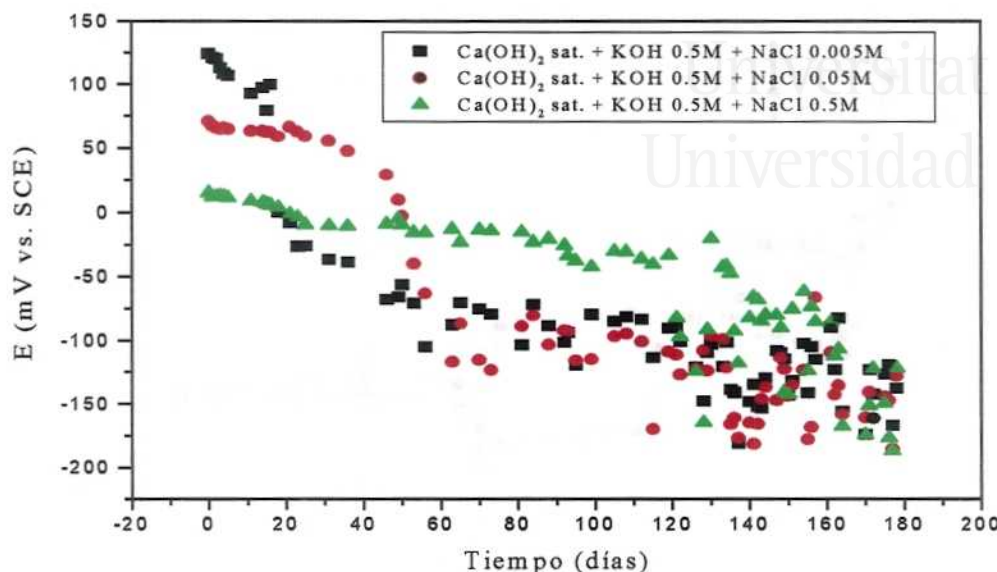


Figura 3.18: Influencia de la concentración de Cl^- en el deterioro de los electrodos de Ag/AgCl (en ausencia de luz)

KOH 0.5M + $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sat., siendo las concentraciones de KCl 0M, 0.005M y 0.7M.

3.4.2.2.6 La preparación de los electrodos

Para electrodos de Ag/AgCl preparados por electrolisis o preparados por inmersión en AgCl (1) se observan distintos hechos experimentales durante el proceso de deterioro. Esto ya se ha indicado en el apartado 3.4.2.1.

3.4.2.2.6.1 Preparación por electrolisis

Estamos interesados en estudiar como afecta al proceso de deterioro la cantidad de AgCl depositado y la densidad de corriente utilizada en la preparación. Para ello se prepararon electrodos con diferentes condiciones de electrolisis (las de la tabla 3.1 con electrodos de 1 mm de diámetro) y se siguió su potencial frente al tiempo en disoluciones de KOH 0.5M + $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sat. Los electrodos se protegieron de la luz

La carga pasada

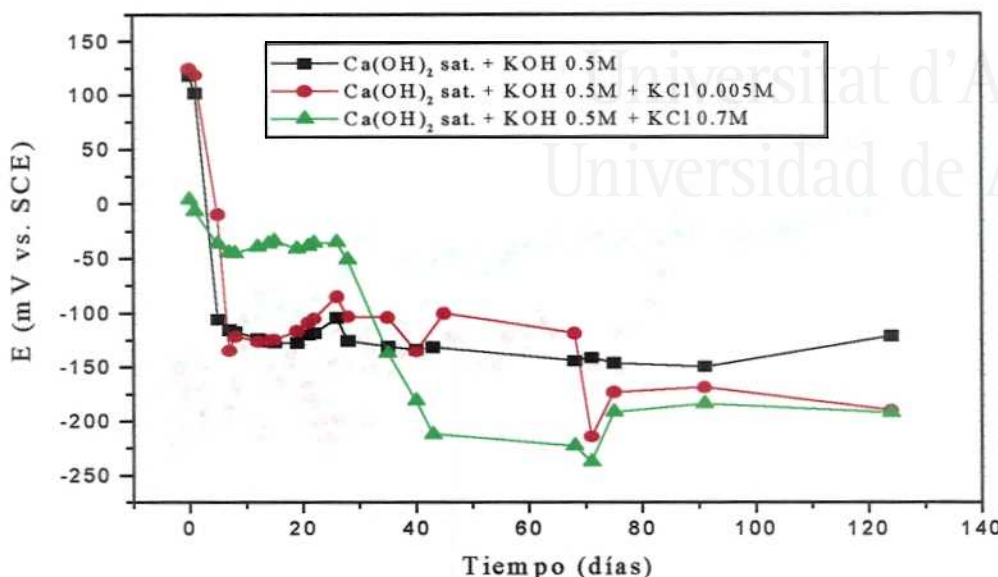


Figura 3.19: Influencia de la concentración de Cl^- en el deterioro de los electrodos de Ag/AgCl (en presencia de luz)

El parámetro utilizado para cuantificar la cantidad de AgCl depositado en el electrodo fue la carga pasada durante la electrolisis. Manteniendo la misma densidad de corriente ($j = 2 \text{ mA/cm}^2$) se prepararon tres electrodos con carga creciente (1, 10 y 150 C/cm^2). Los potenciales leídos se muestran en la figura 3.20.

De acuerdo a las consideraciones termodinámicas del apéndice A es de esperar que una vez alcanzado el equilibrio se tenga para estos electrodos:

- $q = 1 \text{ C/cm}^2$: desaparecerá el precipitado.
- $q = 10 \text{ C/cm}^2$: el precipitado de AgCl será sustituido por uno de Ag_2O , aunque cinéticamente esto podría ser muy lento.
- $q = 150 \text{ C/cm}^2$: coexistirán el AgCl y el Ag_2O .

Una vez alcanzado el equilibrio estos electrodos deberían comportarse como electrodos de Ag, Ag/Ag₂O y Ag/AgCl respectivamente. Según lo explicado en el apartado 3.4.2.1 (véase también la figura 3.9) esto quiere decir que sólo para el electrodo de menor carga disminuirá el potencial. Esto es

3.4. COMPORTAMIENTO DE LOS ELECTRODOS...

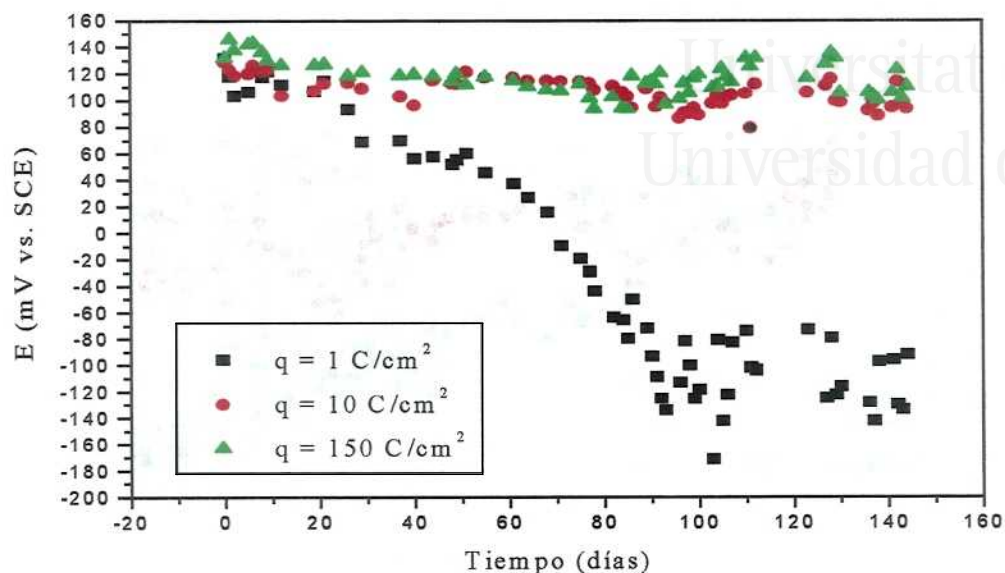


Figura 3.20: Efecto de la carga pasada durante la preparación de los electrodos de Ag/AgCl en su deterioro

precisamente lo que muestran los resultados experimentales (figura 3.20).

La densidad de corriente

Las propiedades de la capa de AgCl formada en la preparación de los electrodos dependen de la densidad de corriente [58]. Así, su resistencia específica disminuye al aumentar la densidad de corriente. Esto ha sido explicado en términos de la porosidad de la capa, si bien la naturaleza del problema es más complicada. En cualquier caso es de interés determinar de qué manera afecta esto al deterioro de los electrodos.

Los electrodos estudiados en este caso fueron de carga constante ($q = 10 \text{ C/cm}^2$) y densidad de corriente creciente (0.4, 2 y 10 mA/cm^2). Los resultados se muestran en la figura 3.21. Se aprecia que el potencial disminuye más rápidamente para mayores densidades de corriente, indicando que a menores densidades de corriente tendremos una capa mejor formada [58].

3.4.2.2.6.2 Preparación por inmersión en AgCl

Se prepararon electrodos con diferente número de inmersiones en AgCl y

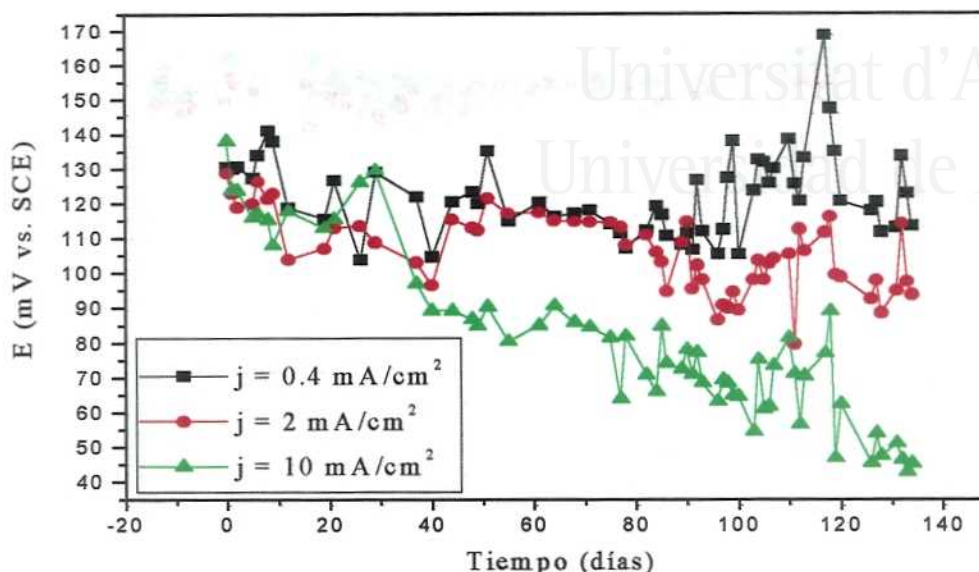


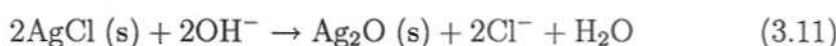
Figura 3.21: Efecto de la densidad de corriente durante la preparación de los electrodos de Ag/AgCl en su deterioro

se siguió su potencial en una disolución de KOH 0.5M + Ca(OH)₂ sat. en función del tiempo.

La figura 3.22 muestra los primeros días una variación compleja de los potenciales sin ninguna tendencia clara. Tan solo el electrodo preparado mediante una única inmersión en la sal fundida muestra un potencial relativamente estable en torno al valor que se espera para un electrodo de Ag/AgCl en esta disolución. Transcurrido suficiente tiempo (más de un mes), todos los potenciales se estabilizan en torno al valor de 100 mV.

3.4.3 Posibles mecanismos de deterioro de los electrodos

En el apartado 3.4.2.1 se justificó que el comportamiento anómalo de los electrodos de Ag/AgCl es debido a la reacción 3.11



En este apartado propondremos posibles mecanismos de esta reacción.

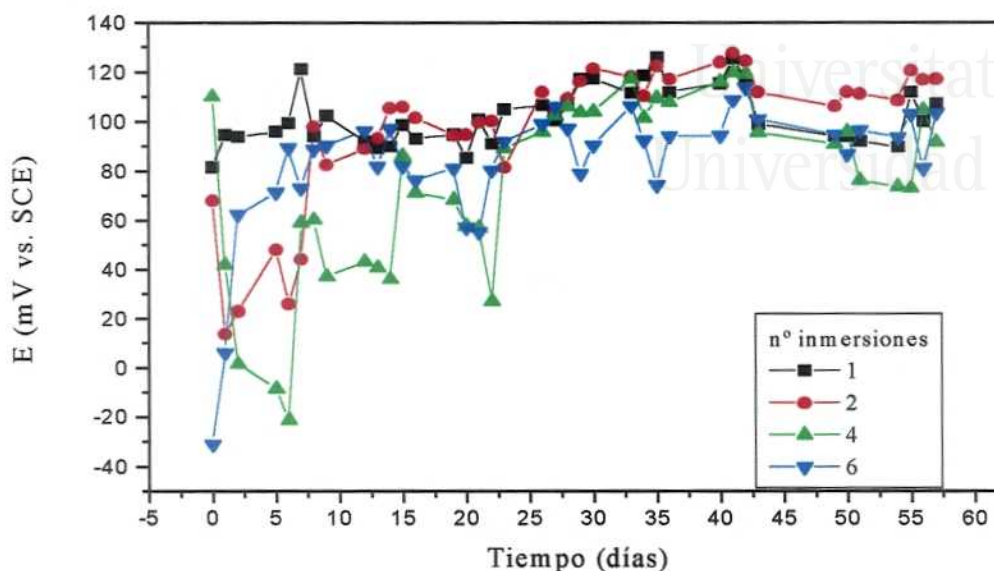
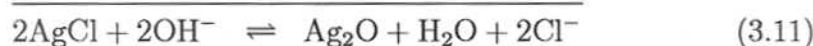
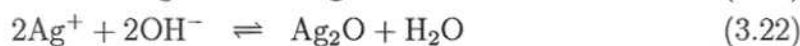


Figura 3.22: Efecto del número de inmersiones en AgCl sobre el potencial de los electrodos de Ag/AgCl

Los mecanismos propuestos no son excluyentes. Al contrario, los hechos experimentales del apartado 3.4.2.2 indican que ocurren simultáneamente varios procesos que rinden la misma reacción global 3.11. La veracidad de los mecanismos propuestos debería ser comprobada en investigaciones posteriores.

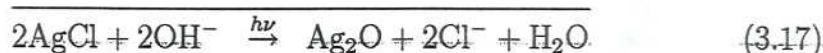
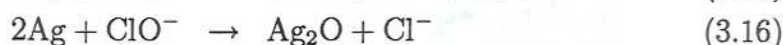
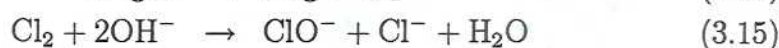
En primer lugar, podríamos pensar en un mecanismo de conversión “directa”, ya que la reacción 3.11 se puede expresar como la suma de las reacciones de solubilidad del AgCl (s) y del Ag₂O (s):



Según el cálculo termodinámico del apéndice A esta reacción se desplazará hacia la formación del Ag₂O cuando $a_{\text{OH}^-} > 109 a_{\text{Cl}^-}$. Esto en un hormigón (donde el pH varía entre 12 y 14) implica que el AgCl se transformará al menos parcialmente para actividades de Cl⁻ inferiores a 10⁻⁴–10⁻².

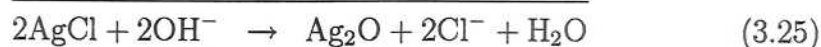
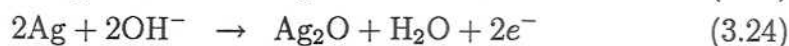
Este mecanismo de conversión "directa" no podría explicar el proceso de deterioro de los electrodos de Ag/AgCl observado incluso en disoluciones de concentración de Cl^- elevadas (apartado 3.4.2.2.5).

En el apartado 3.4.2.2.1 ya se propuso un mecanismo cuando se discutía el efecto de la luz. Tan solo recordaremos aquí los pasos de que consta



Existe otro posible mecanismo, en el que suponemos que el AgCl no cubre completamente al alambre de Ag. Esto es cierto al menos con los electrodos preparados por electrolisis y con poca carga pasada. El depósito de AgCl no está bien formado, dejando a veces algunas zonas de plata expuestas a la disolución.

Se trata de un proceso de tipo electroquímico, en el que la plata sería oxidada a Ag_2O por reacción con los iones hidróxido de la disolución. El par asociado a esta oxidación sería el AgCl reduciéndose a Ag. Así, la plata consumida en el ánodo se regenera en el cátodo, siendo su presencia necesaria tan solo en cantidades catalíticas.



Si consideramos los potenciales de Nernst teóricos para las dos semirreacciones (ecuaciones 3.23 y 3.24) el proceso sería termodinámicamente no espontáneo para actividades de Cl^- $a_{\text{Cl}^-} > 5 \cdot 10^{-3}$, según se puede apreciar en la figura 3.23, donde se han representado ambos potenciales de Nernst en función de la actividad de Cl^- en disolución de KOH 0.5M + NaCl.

Hecht y Strehblow [2] han estudiado la doble capa electroquímica de un electrodo de Ag en disolución NaOH 1 M + NaCl 0.1M mediante voltametría cíclica y XPS (espectroscopía de fotoelectrones de rayos X ex-situ). En esta técnica de alto vacío se irradia la muestra con rayos X, los cuales extraen

3.4. COMPORTAMIENTO DE LOS ELECTRODOS...

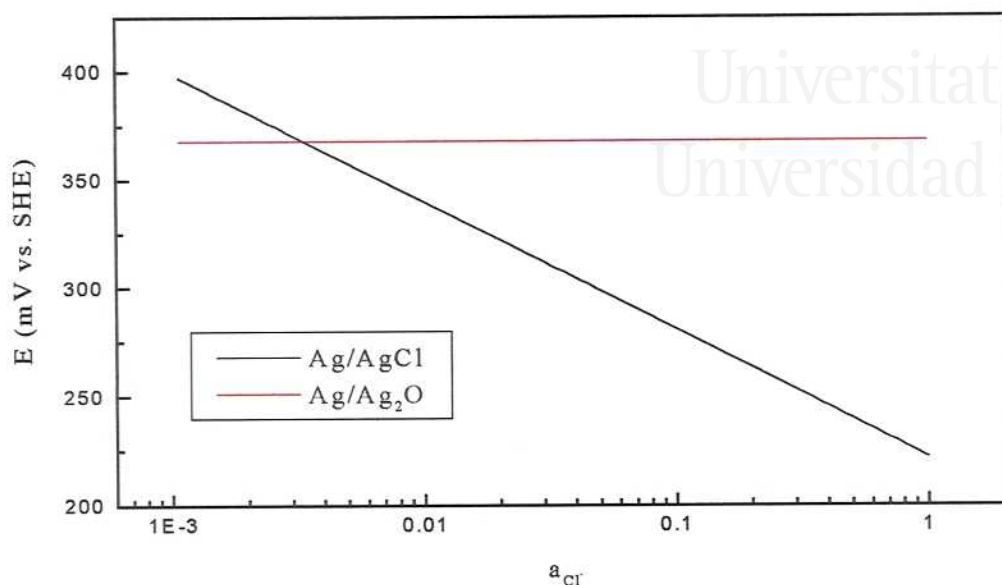


Figura 3.23: Potenciales de Nernst de las reacciones 3.23 y 3.24 en disolución KOH 0.5M + NaCl

los electrones de las capas internas de los átomos. El espectro energético de estos electrones es registrado y analizado.

En el voltagrama de la figura 3.24 se muestran punteados los potenciales de Nernst de formación del $AgCl$ (+0.28 V vs. SHE) y el del Ag_2O (+0.34 V vs. SHE). Sin embargo la formación de una capa compacta de $AgCl$ no se produce hasta potenciales mayores de +0.33V vs. SHE, lo que indicaría un sobrepotencial de $\eta \simeq +0.05V$ para la formación del $AgCl$ masivo. El voltagrama muestra dos picos de reducción, uno ancho a mayor potencial (c_1) y otro agudo (c_2) que se solapa con el primero. El potencial de este último coincide prácticamente con el potencial de Nernst del par $Ag/AgCl$.

La utilización de la técnica XPS arroja más luz sobre los procesos electroquímicos que tienen lugar en dicha doble capa

La figura 3.25 muestra la concentración superficial de OH^- y O^{2-} indicando que para potenciales mayores de +0.1V vs. SHE se deposita una fina capa de óxido de $Ag(I)$ que además parece actuar como intercambiador iónico: incorpora preferiblemente OH^- a la doble capa, repeliendo a los iones Cl^- . Esto se puede apreciar en la figura 3.26 en la que se ha representado la concentración superficial de Cl^- en función del potencial. Conforme nos

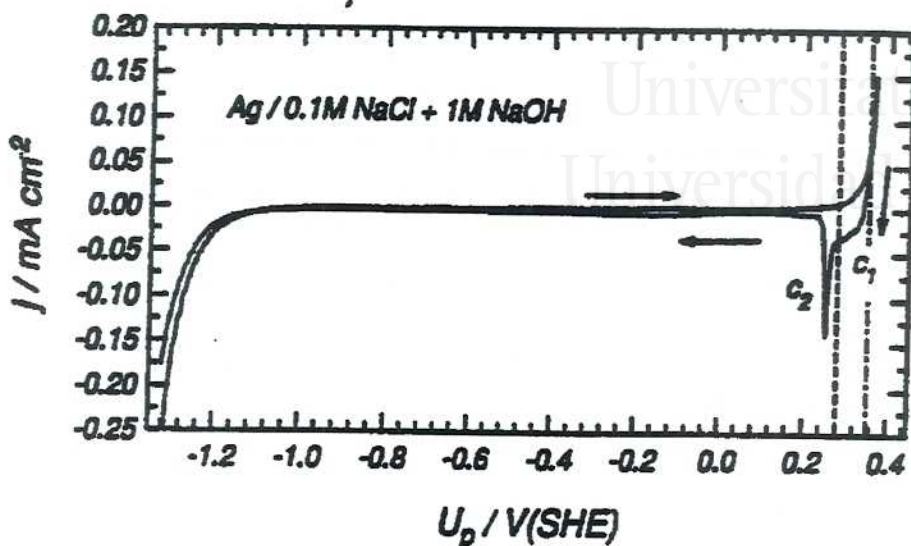


Figura 3.24: Voltagrama de un electrodo de Ag en NaOH 1M + NaCl 0.1M, tomado de la ref. [2]

desplazamos hacia potenciales mayores aumenta la concentración superficial de Cl^- , pero al llegar a los potenciales en los que se forma la capa de óxido, la concentración de Cl^- disminuye debido a la capacidad intercambiadora de ésta. En la figura se puede apreciar también que en medio ácido —en el que no se forma la capa de óxido— este fenómeno no se da, sino que la concentración superficial de Cl^- aumenta con el potencial en todo el intervalo de potenciales estudiado. Este hecho podría explicar el sobrevoltaje observado en medio alcalino para la formación de AgCl.

Los resultados de Hecht y Strehblow pueden explicar que los electrodos de Ag adopten potenciales tan bajos como los observados en la figura 3.16 ya que el Ag_2O comienza a formarse incipientemente a subpotencial. Al mismo tiempo este hecho permite que existan unas diferencias de potencial considerables entre las zonas recubiertas de AgCl y aquellas descubiertas en los sensores obtenidos en este trabajo. Dicha diferencia de potencial sería suficiente para el funcionamiento de la pila espontánea (ecuación 3.25), incluso para concentraciones elevadas de Cl^- .

Para probar si es posible un mecanismo como el descrito (ecuaciones 3.23 y 3.24) se introdujo un electrodo de Ag y otro de Ag/AgCl preparado por

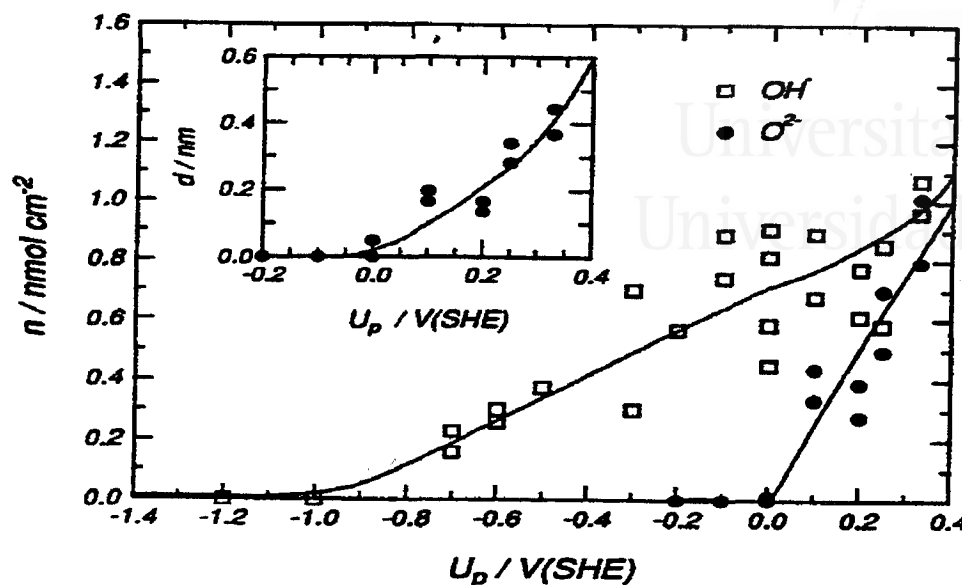


Figura 3.25: Concentración superficial de OH^- y O^{2-} de un electrodo de Ag en NaOH 1M + NaCl 0.1M. El espesor de la capa de óxido Ag_2O correspondiente a la concentración superficial de iones óxido O^{2-} se muestra en el gráfico interior. Tomado de la ref. [2]

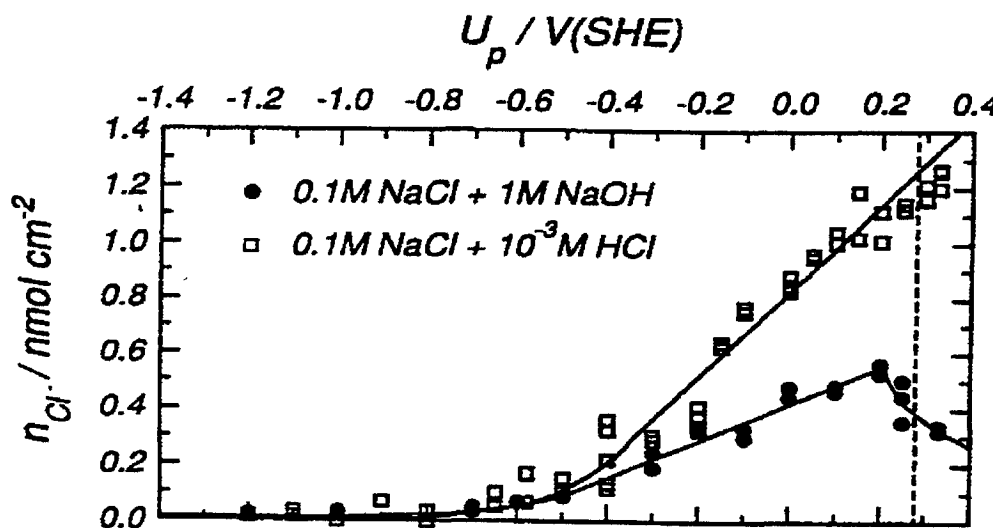


Figura 3.26: Concentración superficial de Cl^- de un electrodo de Ag en NaOH 1M + NaCl 0.1M, tomado de la ref. [2]

electrolisis ($q = 0.72 \text{ C/cm}^2$ y $j = 0.4 \text{ mA/cm}^2$) en una disolución $\text{KOH } 0.5\text{M} + \text{Ca(OH)}_2 \text{ sat}$. Los electrodos se protegieron de la luz y se cortocircuitaron. Se registró en función del tiempo la corriente que circula entre ambos electrodos y su potencial respecto a un SCE (figuras 3.27 y 3.28).

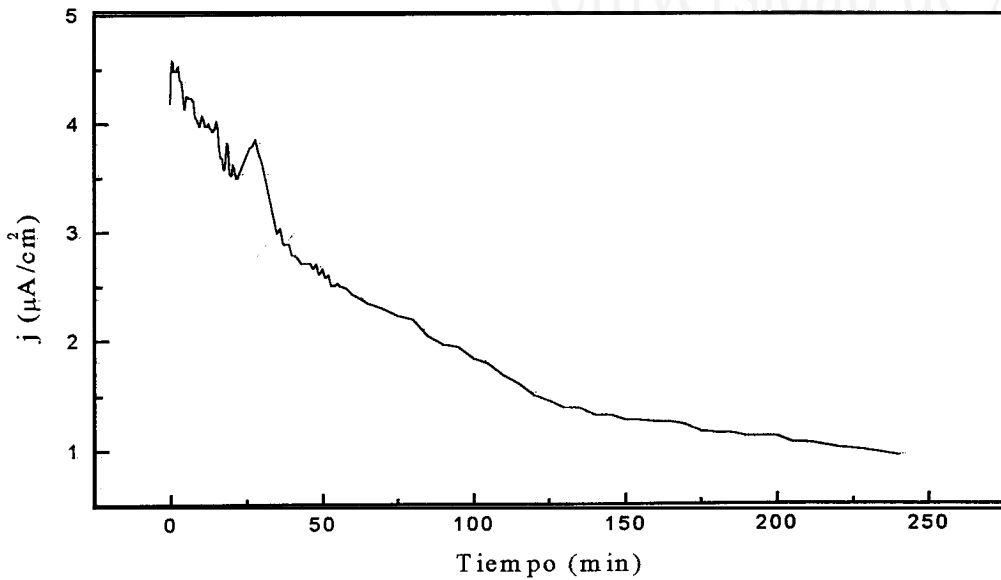


Figura 3.27: Densidad de corriente en una experiencia en la que se cortocircuita un electrodo de Ag/AgCl con otro de Ag en $\text{KOH } 0.5\text{M} + \text{Ca(OH)}_2 \text{ sat}$.

El sentido de circulación de la corriente es el esperado, anódico para el electrodo de Ag y catódico para el electrodo de Ag/AgCl . El potencial leído del sistema cortocircuitado es cercano al de un electrodo de Ag/AgCl en este medio y superior en unos 300 mV al de un electrodo de Ag . Por tanto, la reacción anódica se polariza mucho más que la catódica, indicando una cinética lenta en el electrodo de Ag . El paso de corriente persiste durante 75 h . La integración de la densidad de corriente durante este periodo rinde una carga pasada de 145.8 mC/cm^2 , que no permitiría explicar la conversión total de la capa anódica de AgCl en Ag_2O .

El proceso propuesto (reacciones 3.23 y 3.24) es del mismo tipo que se da en corrosión, en el sentido que no se pueden separar físicamente ánodo y cátodo. Esto dificulta la medida de la corriente que circula entre ellos. Utilizaremos una técnica clásica usada en los estudios de corrosión, la resis-

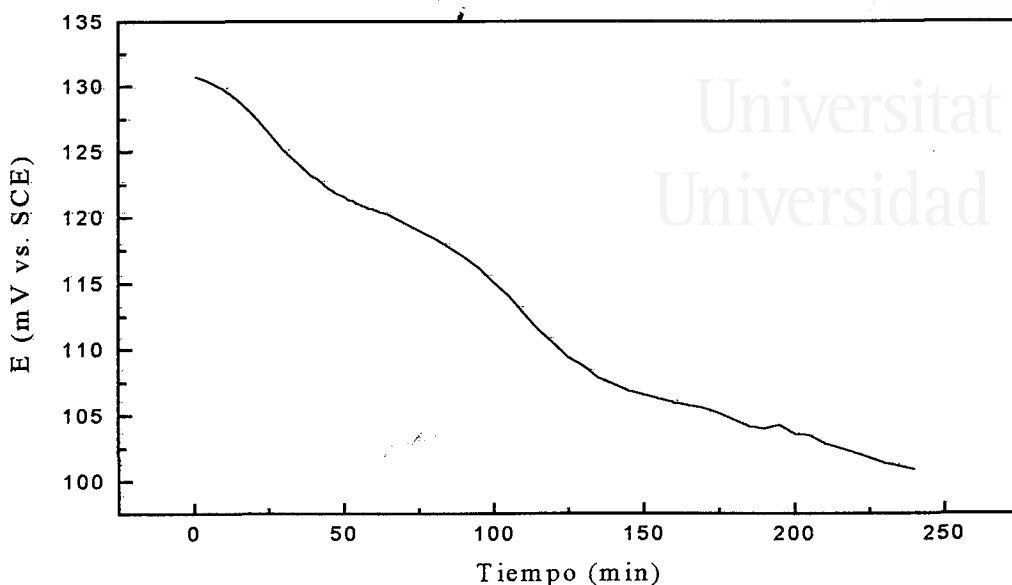


Figura 3.28: Potencial en una experiencia en la que se cortocircuita un electrodo de Ag/AgCl con otro de Ag en KOH 0.5M + Ca(OH)₂ sat.

tencia de polarización [59], para medir esta corriente o *velocidad de corrosión* durante el proceso de deterioro.

Cuando en un electrodo se dan simultáneamente una reacción de reducción y otra de oxidación, este adquiere un cierto potencial. No es un potencial de equilibrio, sino de estado estacionario que depende de la cinética de ambas reacciones. A este potencial se le conoce como potencial de corrosión E_{corr} . La corriente anódica y la catódica son iguales (en valor absoluto) y reciben el nombre de corriente de corrosión I_{corr} . En el método de la resistencia de polarización se aplica un lento barrido de potencial al electrodo en torno a E_{corr} y se registra la corriente que circula I . A la pendiente de la curva E vs. I en $E = E_{corr}$ se le llama resistencia de polarización R_p . Esta se puede relacionar con la corriente de corrosión I_{corr} suponiendo que:

1. Tan solo existen dos reacciones, una anódica y otra catódica.
2. Ambas reacciones están bajo control de activación, siendo válida la ley de Tafel, es decir, la corriente varía exponencialmente con el potencial.

Con estas consideraciones se demuestra que

$$R_p = \frac{B}{I_{corr}} \quad B = \frac{\beta_a \beta_c}{(\beta_a + \beta_c) \ln 10} \quad (3.26)$$

donde

- R_p es la resistencia de polarización en Ω
- B es una constante en mV que depende de la cinética de ambas reacciones
- I_{corr} es la corriente de corrosión en mA
- β_a y β_c son las pendientes de Tafel en mV/década para las reacciones anódica y catódica respectivamente

De esta ecuación podemos escribir

$$R_p = \frac{B}{j_{corr} A} \quad \rightarrow \quad j_{corr} \propto \frac{1}{R_p A} \quad (3.27)$$

donde

- j_{corr} es la densidad de corriente de corrosión en mA/cm²
- A es el área del electrodo en cm²

Es decir, la densidad de corriente de corrosión es inversamente proporcional al producto $R_p A$.

La experiencia realizada consistió en medir R_p de electrodos de Ag/AgCl en KOH 0.5M + Ca(OH)₂ sat. Se estudiaron electrodos expuestos a la luz ambiental (preparados por electrolisis y por inmersión en AgCl) y protegidos de la luz (preparados por electrolisis).

La figura 3.29 muestra los valores medidos de $1/R_p A$ frente al tiempo. Como no disponemos de las pendientes de Tafel β_a y β_c no podemos calcular la corriente de corrosión, pero sí que podemos comparar los distintos electrodos, ya que el eje de ordenadas de la figura 3.29 será proporcional a j_{corr} .

En primer lugar cabe destacar que los valores de $1/R_p A$ son mucho menores para los electrodos preparados por inmersión en AgCl. Esto era de esperar, ya que son los electrodos de electrolisis los que presentan un depósito que no está bien formado y deja zonas de plata expuestas a la disolución. Los electrodos de electrolisis muestran un valor inicial muy alto de $1/R_p A$,

3.4. COMPORTAMIENTO DE LOS ELECTRODOS...

125

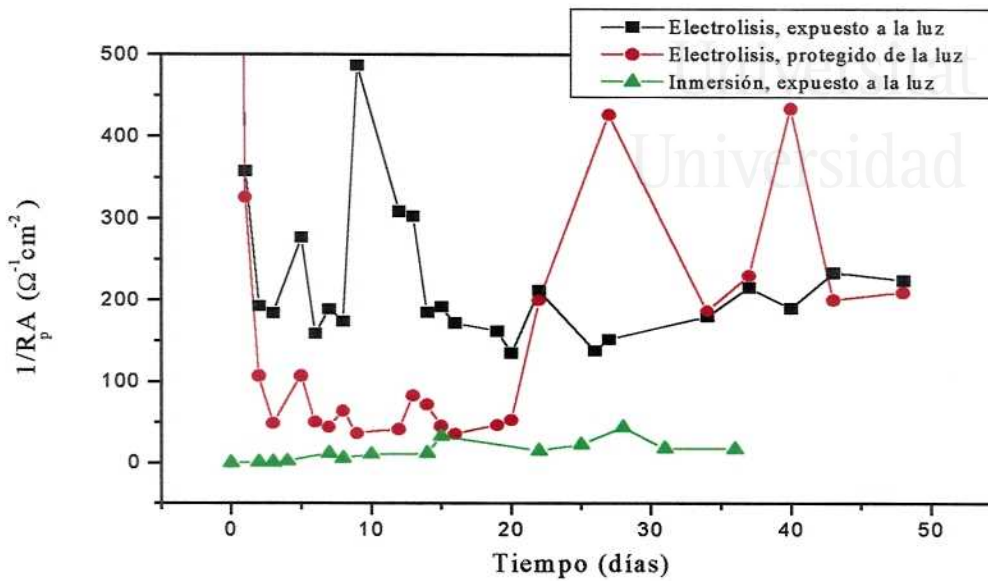
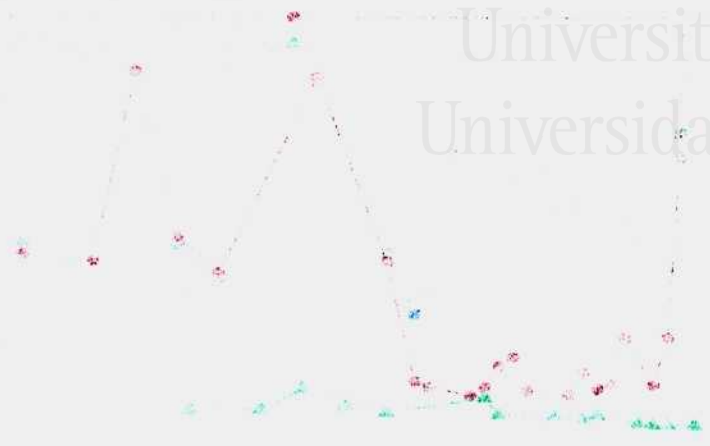


Figura 3.29: Resistencia de polarización medida para electrodos de Ag/AgCl

de 3472 y $3774 \Omega^{-1}\text{cm}^{-2}$ para electrodos protegidos o expuestos a la luz respectivamente. Esto indica que la reacción se produce muy rápidamente al principio. Por último, se observa que la presencia de luz aumenta la *velocidad de corrosión* para los electrodos de electrolisis, si bien a partir de los veinte días vuelve a crecer $1/R_p A$ para los electrodos de electrolisis protegidos de la luz.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante





Capítulo 4

Determinación de coeficientes de actividad de ion cloruro en disoluciones de los poros del hormigón

La inestabilidad de los electrodos de Ag/AgCl en medio alcalino impide su uso como sensores de cloruro embebidos en hormigón en estudios a largo plazo. No obstante, los electrodos pueden ser usados en medio alcalino durante periodos de hasta tres meses (véase apartado 3.2.2). Como ejemplo de las aplicaciones que pueden tener estos electrodos, presentamos en este capítulo la determinación de coeficientes de actividad de ion cloruro tanto en disoluciones que simulan el electrolito interno de los poros del hormigón [53] como en disoluciones reales obtenidas de probetas de pasta de cemento mediante la técnica de *pore pressing* [4, 6].

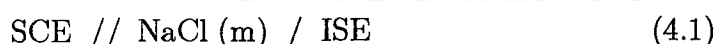
Dada la elevada fuerza iónica de la disolución de los poros del hormigón es necesario considerar las actividades y no las concentraciones al estudiar los equilibrios químicos y electroquímicos que tienen lugar entre el electrolito y las fases sólidas del hormigón o el acero embebido.

El conocimiento de los coeficientes de actividad de ion cloruro en medio alcalino puede ser interesante para aquellos que estudien las interacciones entre el cloruro y el hormigón armado, por ejemplo:

- La unión (química o por adsorción) del cloruro a las fases sólidas del hormigón (cloruro ligado).
- Determinación de los contenidos críticos de cloruro libre que inducen la corrosión de las armaduras, etc.

4.1 Fundamentos

El electrodo de Ag/AgCl es un electrodo selectivo iónico (ISE, *Ionic Selective Electrode*) cuyo potencial depende de la actividad de ion cloruro. Esto nos permite determinar coeficientes de actividad individuales de ion cloruro. Nos basamos en la célula electroquímica [60]



en la que medimos el potencial de un electrodo de Ag/AgCl frente a un SCE en una disolución que contiene NaCl de molalidad m .

En primer lugar se debe recordar que es necesario elegir una escala de concentraciones (molar, molal, fracción molar, ...). Tanto actividad como coeficientes de actividad, que son magnitudes adimensionales, estarán referidos a esta escala de concentración. La elección es arbitraria. Nosotros hemos escogido la escala molal (mol soluto / kg disolvente) debido a que es en esta en la que se pueden encontrar mayor cantidad de datos calculados y experimentales en la bibliografía.

El potencial medido en la célula 4.1 vendrá dado por [60]:

$$E_{obs} = E_{ISE}^{\circ} - E_{ref} - \frac{RT}{\mathcal{F} \log e} \log a_{\text{Cl}^-} - E_j \quad (4.2)$$

donde

- E_{obs} es la diferencia de potencial medida entre el electrodo selectivo (electrodo de Ag/AgCl) y el electrodo de referencia (SCE)
- E_{ISE}° es el potencial estandar del electrodo selectivo, que tomamos como el potencial estandar del par redox AgCl/Ag ($E_{ISE}^{\circ} = 0.22233$ V vs. SHE)
- E_{ref} es el potencial del electrodo de referencia ($E_{ref} = 0.2412$ V vs. SHE)
- \mathcal{R} es la constante de los gases ($\mathcal{R} = 8.31441$ J mol⁻¹K⁻¹)
- T es la temperatura ($T = 298$ K)
- \mathcal{F} es la constante de Faraday ($\mathcal{F} = 96484.56$ C/mol)
- a_{Cl^-} es la actividad de ion cloruro en la escala molal
- E_j es el potencial de unión líquida existente en la interfase entre la disolución del electrodo de referencia (KCl sat.) y la disolución estudiada

4.1.1 Calibrado de la célula

La historia previa del electrodo selectivo puede afectar considerablemente su respuesta potenciométrica [61]. Por esto, introducimos en la ecuación 4.2 la constante de normalización N y la pendiente S :

$$E_{obs} + E_j = (E_{ISE}^{\circ} - E_{ref} + N) - S \log a_{Cl^-} \quad (4.3)$$

Determinamos S y N experimentalmente mediante una regresión de $E_{obs} + E_j$ frente a $\log a_{Cl^-}$ en disoluciones donde la actividad de ion cloruro es conocida. Si el electrodo se comporta idealmente encontraremos una constante de normalización nula ($N = 0$ V) y una pendiente igual a la teórica ($S = \frac{RT}{F \log e} = 59.15$ mV). El potencial de unión líquida E_j se calcula tal como se explica en el apartado siguiente.

4.1.2 Cálculo del potencial de unión líquida

Cuando dos fases líquidas se hallan separadas por una membrana que permite el paso de los iones, las especies disueltas difunden de una fase a la otra. La diferente movilidad de los iones provoca la aparición de una diferencia de potencial entre ambas fases. Se le conoce como potencial de unión líquida E_j . Este es debido a la difusión de los iones y no es, por tanto, un potencial de equilibrio. No obstante, se puede calcular aplicando criterios de tipo termodinámico, ya que este proceso se da con un cambio de energía libre nulo [62].

El potencial de unión líquida entre dos fases α y β se puede calcular de forma aproximada aceptando las simplificaciones:

1. Se consideran equivalentes las actividades y las concentraciones de los iones a lo largo de toda la interfase.
2. La concentración de cada ion varía linealmente desde el seno de una fase hasta el seno de la otra.

Con estas consideraciones el potencial de unión líquida viene dado por la ecuación de Henderson:

$$E_j = \phi^{\beta} - \phi^{\alpha} = \frac{\sum_i \frac{|z_i| u_i}{z_i} (C_i^{\beta} - C_i^{\alpha})}{\sum_i |z_i| u_i (C_i^{\beta} - C_i^{\alpha})} \cdot \frac{RT}{F} \ln \frac{\sum_i |z_i| u_i C_i^{\alpha}}{\sum_i |z_i| u_i C_i^{\beta}} \quad (4.4)$$

donde

- E_j es el potencial de unión líquida

- el subíndice i se extiende a todos los iones en disolución
- z_i es la carga de la especie i
- u_i es la movilidad de la especie i , o velocidad límite por unidad de campo eléctrico. Sus unidades son $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$
- C_i^α y C_i^β son las concentraciones molares de la especie i en las fases α y β respectivamente
- \mathcal{R} , T y \mathcal{F} son la constante de los gases, la temperatura y la constante de Faraday respectivamente

4.1.3 Determinación de los coeficientes de actividad

Una vez conocidos S y N mediante el calibrado podemos calcular la actividad de ion cloruro de disoluciones que simulan el electrolito de los poros del hormigón. Despejando la actividad de cloruro de la ecuación 4.3:

$$a_{\text{Cl}^-} = \exp\left(\frac{E_{\text{ISE}}^\circ - E_{\text{ref}} + N - E_{\text{obs}} - E_j}{S} \ln 10\right) \quad (4.5)$$

E_{obs} es el potencial leído en la disolución de interés. E_j se calcula de acuerdo al apartado anterior. N y S se han determinado previamente en el calibrado y E_{ISE}° y E_{ref} son constantes conocidas.

El coeficiente de actividad individual del cloruro γ_{Cl^-} vendrá dado por

$$\gamma_{\text{Cl}^-} = \frac{a_{\text{Cl}^-}}{m_{\text{NaCl}}} \quad (4.6)$$

donde m_{NaCl} es la molalidad de NaCl de la disolución.

4.1.4 Metodos teóricos de cálculo de coeficientes de actividad individuales

El calibrado de la célula (apartado 4.1.1) requiere el conocimiento de la actividad de ion cloruro de las disoluciones utilizadas. Estas se calcularon utilizando un modelo teórico. El cálculo teórico se realizó tanto con las disoluciones usadas en el calibrado, como con las disoluciones estudiadas como representativas de los poros del hormigón. Así, disponemos de una forma de validación mutua de ambos métodos (teórico y experimental) de obtención de coeficientes de actividad.

Bates [63] calculó coeficientes de actividad individuales en disoluciones acuosas de cloruros alcalinos y alcalinotérreos con concentraciones de hasta

6m. Utilizó la teoría de hidratación desarrollada por Stokes y Robinson [64]. Esta teoría tiene en cuenta la interacción ion-disolvente en terminos de “hidratación” de los iones, además de las interacciones culombianas consideradas por Debye y Hückel [65]. El modelo de Pitzer [66] —o teoría de la interacción iónica específica— desarrollada inicialmente por Guggenheim [67], tiene en cuenta multitud de interacciones:

- Fuerzas electrostáticas de largo y corto alcance (atractivas y repulsivas).
- El efecto de la solvatación.
- Fuerzas de dispersión de London y otras interacciones similares, como por ejemplo dipolos permanentes o multipolos.

Este modelo es el primero en tener en cuenta la formación de pares iónicos entre el cloruro y los iones de los metales alcalinos y alcalinotérreos. Ha demostrado además, ser útil en el cálculo de coeficientes de actividad en mezclas de electrolitos.

Gracias a la colaboración del Instituto de Ciencias de la Construcción “Eduardo Torroja” (C.S.I.C.), se calcularon los coeficientes de actividad de ion cloruro de todas las disoluciones haciendo uso del modelo de Pitzer (tablas 4.1, 4.2 y 4.3).

4.2 Determinación experimental de los coeficientes de actividad en disoluciones que simulan el electrolito interno de los poros del hormigón

Teniendo en cuenta la composición de la disolución de los poros del hormigón (apartado 1.2.4) se eligieron como representativas de este electrolito las siguientes disoluciones

- NaCl + KOH 0.5m
- NaCl + KOH 0.5m + Ca(OH)₂ sat.

Para el calibrado de la célula se usaron disoluciones de NaCl. En los tres casos las molalidades de NaCl fueron 0.001, 0.01, 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 4 y 5.

Se utilizaron dos electrodos selectivos de cloruro

- Electrodo comercial Ingold 15 213 3000 (ISE A)

- Electrodo de Ag/AgCl preparado por electrolisis con $j = 0.4 \text{ mA/cm}^2$ y $q = 0.72 \text{ C/cm}^2$ (ISE B)

Las medidas de potencial se llevaron a cabo en un vaso termostatzado a $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$. Las disoluciones se saturaron con AgCl para obtener lecturas estables [60, 61]. Para evitar una posible contaminación con cloruro, el electrodo de referencia contactaba con la disolución a través de un capilar *Luggin* relleno con la disolución en estudio.

4.2.1 Cálculo del potencial de unión líquida

El potencial de unión líquida existente entre la disolución interna del electrodo de referencia (KCl sat., fase β) y la disolución estudiada (fase α) se calculó mediante la ecuación de Henderson 4.4.

El uso de esta ecuación implica el conocimiento de las movilidades iónicas u_i . Dado que existen pocos datos de movilidad iónica en la bibliografía, hicimos uso de la práctica común de sustituir estas por las conductividades iónicas molares a dilución infinita [62]. Este procedimiento ha mostrado dar resultados adecuados para disoluciones de haluros con concentraciones iguales a las estudiadas en este trabajo [60].

Las concentraciones en la ecuación 4.4 deben expresarse en la escala molar. Las disoluciones estudiadas se prepararon en la escala molal. Para aplicar la ecuación 4.4 se expresaron las concentraciones de las disoluciones en la escala molar haciendo uso de las tablas de conversión de concentraciones [48].

En la figura 4.1 se muestran los potenciales de unión líquida calculados para las tres interfases:

- KCl sat. // NaCl
- KCl sat. // NaCl + KOH 0.5m
- KCl sat. // NaCl + KOH 0.5m + Ca(OH)₂ sat.

Dada la escasa solubilidad del Ca(OH)₂ y la elevada alcalinidad de las disoluciones de NaCl + KOH 0.5m + Ca(OH)₂ sat., se consideró despreciable la concentración de Ca²⁺ en estas disoluciones. Los potenciales de unión líquida resultaron, por tanto, idénticos para las dos últimas interfases.

4.2.2 Calibrado de la célula

Se utilizaron disoluciones de NaCl para el calibrado de la célula. Las actividades del cloruro se calcularon mediante el modelo de Pitzer. Estas

4.2. DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL...

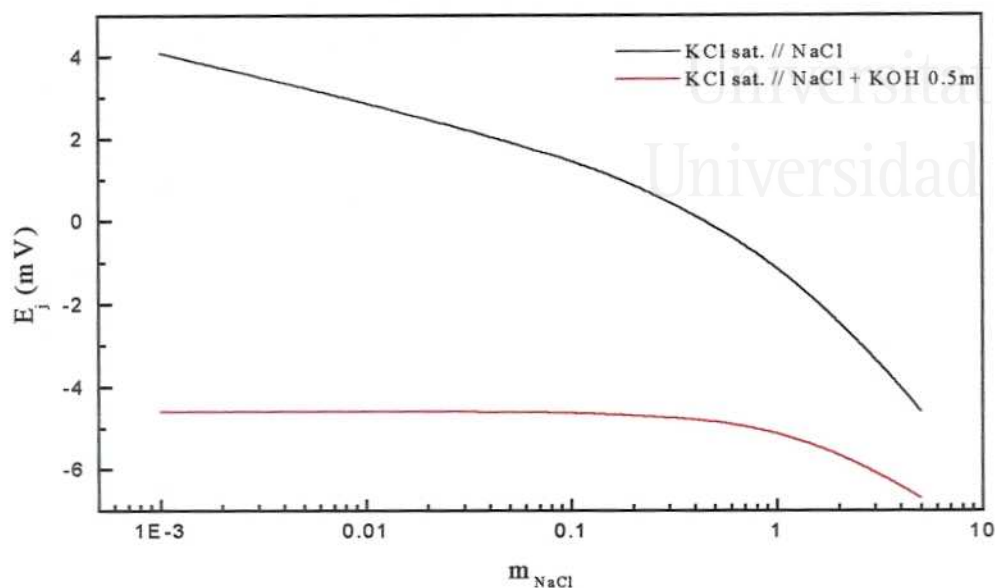


Figura 4.1: Potencial de unión líquida calculado mediante la ecuación de Henderson. Disoluciones que simulan el electrolito interno de los poros

coinciden con las que obtuvieron Bates, Staples y Robinson [63] aplicando la teoría de hidratación.

En la tabla 4.1 se muestran los resultados de la regresión de la ecuación 4.3. Se realizó una estimación del error con un intervalo de confianza del 95%. Ambos electrodos muestran un comportamiento casi ideal y una correlación muy buena.

El ISE B no es estable en disoluciones concentradas de NaCl ($m > 2$). Muestra un rápido proceso de deterioro que se evidencia por una caída del potencial (figura 4.2) y un cambio de su habitual color oscuro a blanco. Este deterioro es debido a la formación de complejos clorurados de plata solubles [60].

4.2.3 Coeficientes de actividad

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 4.2 y la figura 4.3 para disoluciones de NaCl + KOH 0.5m y en la tabla 4.3 y la figura 4.4 para disoluciones de NaCl + KOH 0.5m + Ca(OH)₂ sat.

Los coeficientes de actividad calculados y los obtenidos experimental-

m_{NaCl}	$-\log a_{\text{Cl}^-}$ (teórico)	E_j (mV)	E_{obs} (mV vs. SCE)		$-\log a_{\text{Cl}^-}$ (exp.)		
			(ISE A)	(ISE B)	(ISE A)	(ISE B)	
0.001	3.016	4.1	158.3	155.0	2.99 ± 0.02	2.99 ± 0.03	
0.01	2.045	2.9	103.5	101.5	2.07 ± 0.02	2.07 ± 0.02	
0.1	1.115	1.5	47.8	47.3	1.13 ± 0.01	1.13 ± 0.02	
0.2	0.844	0.9	30.6	31.2	0.84 ± 0.01	0.85 ± 0.02	
0.5	0.489	-0.1	10.5	11.5	0.49 ± 0.01	0.50 ± 0.02	
1	0.220	-1.1	-4.7	-4.6	0.22 ± 0.01	0.21 ± 0.02	
2	-0.059	-2.4	-19.6	-21.2	-0.05 ± 0.01	-0.09 ± 0.02	
4	-0.363	-4.0	-37.5	—	-0.37 ± 0.01	—	
5	-0.470	-4.6	-43.7	—	-0.48 ± 0.01	—	
			S	60.6 ± 0.7	59 ± 1		
			N	0.2 ± 0.9	0 ± 2		
			r	0.99992	0.99982		

Tabla 4.1: Datos relativos al calibrado de las células electroquímicas

mente con el ISE A coinciden en ambos medios, excepto para las disoluciones más diluidas ($m \leq 0.01$). En estos casos el coeficiente de actividad medido es mucho mayor que el calculado. Esto es debido a que el electrodo selectivo de cloruro es sensible también al ion hidróxido. Los ISE comerciales de cloruro basados en membranas de estado sólido son unas 40 veces más sensibles al Cl^- que al OH^- [57]. Esta interferencia llega a ser importante en estas disoluciones alcalinas con poco cloruro (tablas 4.2 y 4.3). Esto se debe tener en cuenta cuando se analicen potenciométricamente disoluciones obtenidas por *pore pressing* de hormigones con bajo contenido de cloruro.

En las tablas 4.2 y 4.3 se puede apreciar que el ISE B proporciona sistemáticamente potenciales menores que el ISE A. Esto provoca que los coeficientes de actividad determinados con este electrodo sean mayores (véase ecuaciones 4.5 y 4.6) que los calculados con el modelo de Pitzer y los obtenidos con el ISE A (figuras 4.3 y 4.4). Este comportamiento anómalo es debido seguramente al proceso de deterioro de los electrodos de Ag/AgCl ampliamente tratado en este trabajo. Para comprobar el posible deterioro de los electrodos, se midió su potencial en una disolución de NaCl 1m antes y después de la determinación de los coeficientes de actividad. Las diferencias observadas fueron de 2 y 5 mV para el ISE A y B respectivamente, indicando que el ISE A prácticamente no fue afectado, mientras que el ISE B lo fue sólo ligeramente.

En las figuras 4.5 y 4.6 se ha representado la actividad de ion cloruro

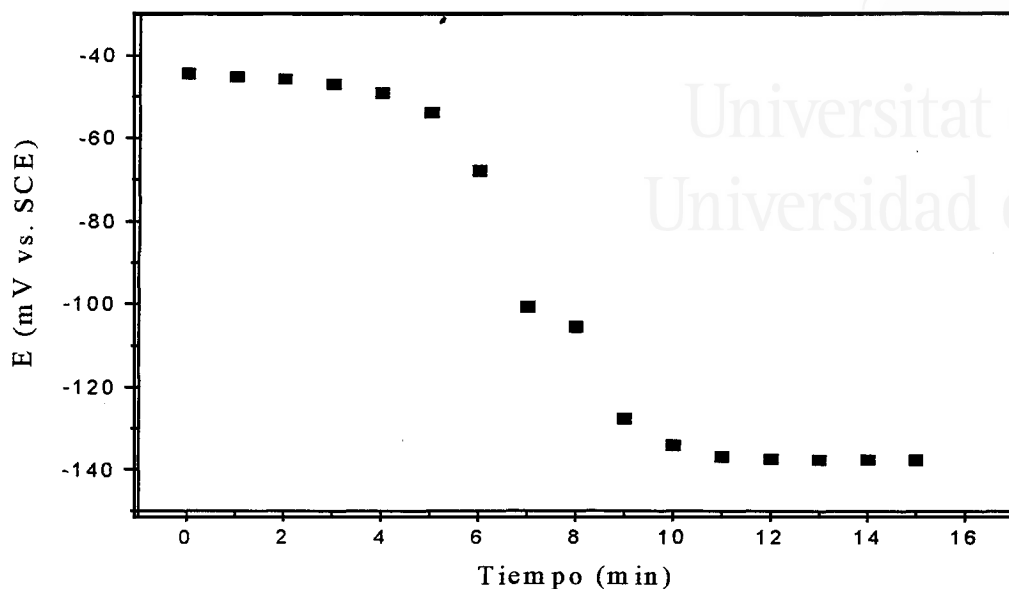


Figura 4.2: Potencial de un electrodo de Ag/AgCl en NaCl 4m

frente a su molalidad en las disoluciones de KOH 0.5m + NaCl y KOH 0.5m + Ca(OH)₂ sat. + NaCl respectivamente. En estas gráficas se pueden apreciar los mismos hechos observados en las gráficas 4.3 y 4.4, es decir, un buen acuerdo entre los resultados experimentales y los teóricos, una lectura elevada de la actividad a bajas concentraciones debida a la interferencia del OH⁻ y una mejor respuesta del ISE A que del ISE B.

4.3 Determinación experimental de los coeficientes de actividad en disoluciones reales de los poros

La determinación experimental de los coeficientes de actividad de ion cloruro en disoluciones reales de los poros fue posible gracias a la colaboración del Instituto de Ciencias de la Construcción “Eduardo Torroja”.

Estas disoluciones se obtuvieron aplicando la técnica de *pore pressing* a probetas de pasta de cemento que fueron amasadas con distintas cantidades de NaCl. De esta forma se obtuvieron disoluciones reales de los poros con

m_{NaCl}	E_j (mV)	E_{obs} (mV vs. SCE)		γ_{Cl^-} (experimental)		γ_{Cl^-} (teórico)
		ISE A	ISE B	ISE A	ISE B	
0.001	-4.6	146.0	139.7	2.25±0.09	2.6± 0.2	0.6389
0.01	-4.6	117.7	112.2	0.66±0.02	0.75±0.04	0.6377
0.1	-4.6	61.6	50.2	0.56±0.02	0.84±0.04	0.6272
0.2	-4.7	42.1	31.8	0.58±0.01	0.86±0.03	0.6176
0.5	-4.8	18.6	6.8	0.57±0.01	0.91±0.03	0.5974
1	-5.1	4.0	-2.1	0.50±0.01	0.65±0.02	0.5791
2	-5.6	-14.2	-22.1	0.51±0.01	0.72±0.03	0.5679
4	-6.4	-34.8	—	0.58±0.01	—	0.5854
5	-6.7	-41.3	—	0.60±0.01	—	0.6063

Tabla 4.2: Coeficientes de actividad individuales de ion cloruro determinados experimentalmente y calculados teóricamente en disoluciones de NaCl + KOH 0.5m

concentraciones crecientes de ion cloruro. El procedimiento experimental llevado a cabo fue el que se indica a continuación.

4.3.1 Procedimiento experimental

Se prepararon probetas de pasta de cemento con cemento Portland (CEM I) de alto contenido en álcalis y aluminato tricálcico. Los cloruros se añadieron al cemento durante el amasado como sigue: se mezclaron 100 g de cemento con 40 ml de disolución de NaCl con diferentes concentraciones ($[\text{NaCl}]_0$): 0.001, 0.01, 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 4 y 5 molal. Las probetas se curaron durante dos meses en cámara húmeda a $20\pm 2^\circ\text{C}$ y al 98% de HR.

Posteriormente se sometieron a la técnica de *pore pressing* (máxima presión de 483 MPa) para extraer la disolución de los poros. Esta se recogió para su análisis. Los cationes Na^+ , K^+ , Fe^{3+} , Mg^{2+} y Al^{3+} se analizaron por Espectrometría de Absorción Atómica. Ca^{2+} y Si^{4+} se analizaron por un método fotométrico utilizando EGTA y molibdato amónico respectivamente como complejantes. El SO_4^{2-} se analizó gravimétricamente con BaCl_2 . Además se midió el *pH* y se analizó el Cl^- por valoración potenciométrica.

En las disoluciones intersticiales obtenidas se midió el potencial electroquímico (E_{obs}) mediante un ISE de doble unión líquida marca Orion (el electrodo medidor es de estado sólido y el de referencia lleva en la cámara interna una compleja disolución compuesta principalmente de KNO_3 y KCl y en la cámara externa una disolución al 10% de KNO_3). Los resultados

4.3. DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL...

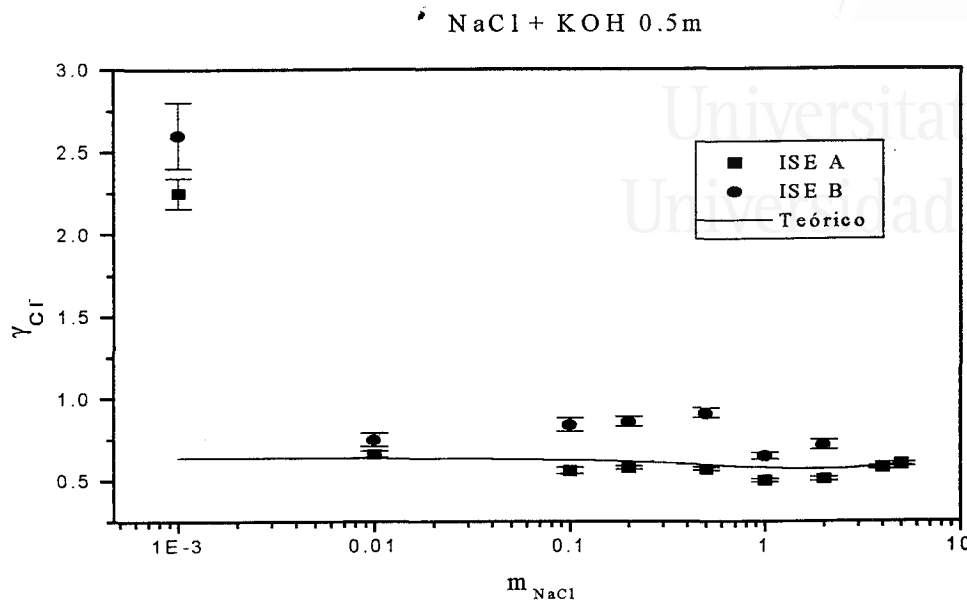


Figura 4.3: Coeficientes de actividad individuales de ion cloruro determinados experimentalmente y calculados teóricamente en disoluciones de NaCl + KOH 0.5m

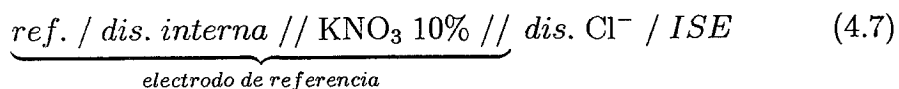
obtenidos se hallan en las tablas 4.4 y 4.5.

También se calcularon los coeficientes de actividad de ion cloruro mediante el modelo de Pitzer (tabla 4.8).

4.3.2 Cálculo del potencial de unión líquida

De igual manera que con las disoluciones que simulan el electrolito interno de los poros, en este caso el potencial de unión líquida E_j se calculó mediante la ecuación de Henderson 4.4 y sustituyendo en esta las movilidades iónicas u_i por las conductividades iónicas molares a dilución infinita λ_i° .

Nótese que en este caso la célula electroquímica es ligeramente diferente:



Y existen en ella dos potenciales de unión líquida:

m_{NaCl}	E_j (mV)	E_{obs} (mV vs. SCE)		γ_{Cl^-} (experimental)		γ_{Cl^-} (teórico)
		ISE A	ISE B	ISE A	ISE B	
0.001	-4.6	138.1	123.4	3.0 ± 0.1	4.9 ± 0.3	0.6389
0.01	-4.6	114.5	110.9	0.74 ± 0.03	0.79 ± 0.05	0.6377
0.1	-4.6	59.0	49.0	0.61 ± 0.02	0.88 ± 0.04	0.6272
0.2	-4.7	42.0	27.3	0.59 ± 0.01	1.02 ± 0.04	0.6176
0.5	-4.8	18.7	7.8	0.57 ± 0.01	0.87 ± 0.03	0.5974
1	-5.1	1.7	-8.7	0.55 ± 0.01	0.84 ± 0.03	0.5791
2	-5.6	-15.5	-23.1	0.54 ± 0.01	0.74 ± 0.03	0.5679
4	-6.4	-33.9	—	0.56 ± 0.01	—	0.5854
5	-6.7	-42.1	—	0.62 ± 0.01	—	0.6063

Tabla 4.3: Coeficientes de actividad individuales de ion cloruro determinados experimentalmente y calculados teóricamente en disoluciones de NaCl + KOH 0.5m + Ca(OH)₂ sat.

- Potencial de unión líquida entre la disolución interna del electrodo de referencia y la de KNO₃ 10%.
- Potencial de unión líquida entre la disolución de KNO₃ 10% y la disolución de Cl⁻ estudiada.

El primero será siempre el mismo y por tanto no es necesario calcularlo (vease el Calibrado, sección 4.3.3), mientras que el segundo es el que calcularemos.

Debemos por tanto calcular los potenciales de unión líquida E_j correspondientes a las interfases:

- KNO₃ 10% // NaCl, para el calibrado.
- KNO₃ 10% // disolución real de los poros, para las disoluciones estudiadas.

Para calcular el potencial de unión líquida de la segunda interfase se utilizó la composición de la tabla 4.5. La concentración de iones hidróxido se calculó a partir del pH según $[\text{OH}^-] = 10^{pH - pK_w}$ (donde hemos asumido que el coeficiente de actividad del OH⁻ vale la unidad). La concentración de H₃O⁺ se consideró despreciable (el medio es fuertemente alcalino). La concentración de Mg²⁺ (10⁻⁹ M) también se consideró despreciable. En cuanto a los iones Al³⁺ y Si⁴⁺ debemos tener en cuenta que estos se presentarán

4.3. DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL...

Prob. n°	[NaCl] ₀ (molal)	%Cl ⁻ (ref. cem.)	E _{obs} (mV)	pH
0	0	0	—	13.53
1	0.001	0.0014	138.1	13.50
2	0.01	0.014	137.9	13.52
3	0.1	0.142	99.8	13.53
4	0.2	0.283	85.4	13.53
5	0.5	0.708	55.4	13.51
6	1	1.41	26.1	13.44
7	2	2.83	5.0	13.33
8	4	5.65	-15.1	13.21
9	5	7.03	-23.9	13.08

Tabla 4.4: Potencial electroquímico y *pH* medidos en las disoluciones extraídas de los poros

Prob. n°	Concentración (mol/l)							
	[Cl ⁻]	[Na ⁺]	[K ⁺]	[Ca ²⁺]	[Al ³⁺]	[Mg ²⁺]	[SO ₄ ²⁻]	[Si ⁴⁺]
0	—	$3.48 \cdot 10^{-2}$	0.248	$5.5 \cdot 10^{-4}$	$5.0 \cdot 10^{-5}$	$1.0 \cdot 10^{-9}$	0.0105	$1.25 \cdot 10^{-3}$
1	$7.32 \cdot 10^{-4}$	$5.74 \cdot 10^{-2}$	0.251	$7.0 \cdot 10^{-4}$				
2	$1.29 \cdot 10^{-3}$	$6.52 \cdot 10^{-2}$	0.258	$1.0 \cdot 10^{-3}$				
3	$9.62 \cdot 10^{-3}$	$1.14 \cdot 10^{-1}$	0.267	$2.5 \cdot 10^{-3}$				
4	$2.16 \cdot 10^{-2}$	$1.40 \cdot 10^{-1}$	0.267	$2.6 \cdot 10^{-3}$				
5	$1.67 \cdot 10^{-1}$	$3.27 \cdot 10^{-1}$	0.270	$2.3 \cdot 10^{-3}$				
6	$5.46 \cdot 10^{-1}$	$6.63 \cdot 10^{-1}$	0.277	$2.6 \cdot 10^{-3}$				
7	1.31	1.29	0.295	$3.0 \cdot 10^{-3}$				
8	2.63	2.55	0.309	$3.1 \cdot 10^{-3}$				
9	3.20	3.31	0.336	$3.1 \cdot 10^{-3}$				

Tabla 4.5: Composición de la disoluciones extraídas de los poros

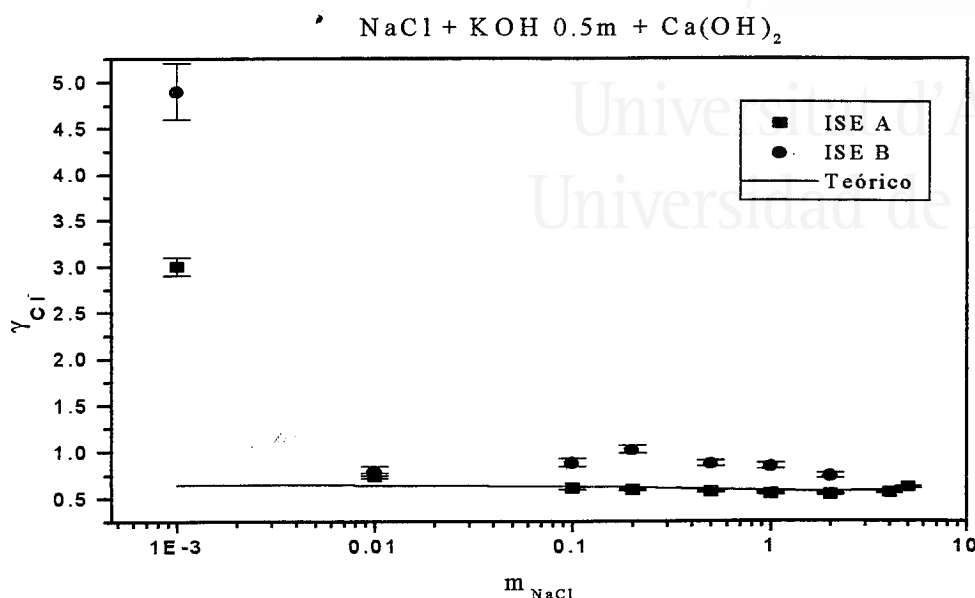


Figura 4.4: Coeficientes de actividad individuales de ion cloruro determinados experimentalmente y calculados teóricamente en disoluciones de NaCl + KOH 0.5m + Ca(OH)₂ sat.

en la disolución como aluminatos y silicatos AlO_2^- , H_3SiO_4^- , ... Desgraciadamente desconocemos cual será la distribución de estos dos cationes en cada una de sus formas, la cual además dependerá del pH . Cada especie contribuirá de forma distinta al potencial de unión líquida. No disponemos tampoco de los valores de λ° de las especies cargadas que formarán estos dos cationes. Su concentración no es elevada, de forma que su contribución a E_j será pequeña. Por todas estas razones no se han tenido en cuenta el Al^{3+} y el Si^{4+} para calcular el potencial de unión líquida E_j .

En la tabla 4.6 se muestran los datos necesarios para el cálculo del potencial de unión líquida de ambas interfases y en la figura 4.7 se representan los resultados obtenidos.

4.3.3 Calibrado de la célula

Ya se ha indicado previamente que la célula utilizada para la determinación de coeficientes de actividad en disoluciones reales de los poros es ligeramente diferente a la utilizada en disoluciones que simulan el electrolito interno de los

4.3. DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL...

141

		KNO ₃ 10% // NaCl				
		K ⁺	NO ₃ ⁻	Na ⁺	Cl ⁻	
λ° (S·cm ² /mol)		73.48	71.42	50.08	76.31	
z		+1	-1	+1	-1	
C_β (mol/l)		1.051	1.051	0	0	E_j (mV)
C_α (mol/l)		0	0	0.001	0.001	-2.6
		0	0	0.01	0.01	-2.0
		0	0	0.1	0.1	-2.2
		0	0	0.199	0.199	-2.7
		0	0	0.495	0.495	-3.9
		0	0	0.980	0.980	-5.2
		0	0	1.923	1.923	-7.0
		0	0	3.694	3.694	-9.1
		0	0	4.523	4.523	-9.8

		KNO ₃ 10% // disolución intersticial							
		K ⁺	NO ₃ ⁻	Na ⁺	Cl ⁻	OH ⁻	Ca ²⁺	SO ₄ ²⁻	
λ° (S·cm ² /mol)		73.48	71.42	50.08	76.31	198	118.94	160	
z		+1	-1	+1	-1	-1	+2	-2	
C_β (mol/l)		1.051	1.051	0	0	0	0	0	E_j (mV)
C_α (mol/l)	Prob. 1	0.251	0	0.0574	0.000732	0.3162	$7.0 \cdot 10^{-4}$	0.0105	-9.7
	Prob. 2	0.258	0	0.0652	0.00129	0.3311	$1.0 \cdot 10^{-3}$	0.0105	-10.0
	Prob. 3	0.267	0	0.114	0.00962	0.3388	$2.5 \cdot 10^{-3}$	0.0105	-9.4
	Prob. 4	0.267	0	0.140	0.0216	0.3388	$2.6 \cdot 10^{-3}$	0.0105	-9.3
	Prob. 5	0.270	0	0.327	0.167	0.3236	$2.3 \cdot 10^{-3}$	0.0105	-8.4
	Prob. 6	0.277	0	0.663	0.546	0.3236	$2.6 \cdot 10^{-3}$	0.0105	-7.7
	Prob. 7	0.295	0	1.29	1.31	0.2138	$3.0 \cdot 10^{-3}$	0.0105	-8.0
	Prob. 8	0.309	0	2.55	2.63	0.1622	$3.1 \cdot 10^{-3}$	0.0105	-8.6
	Prob. 9	0.336	0	3.31	3.20	0.1202	$3.1 \cdot 10^{-3}$	0.0105	-7.4

Tabla 4.6: Datos necesarios para el cálculo del potencial de unión líquida de las interfases KNO₃ 10% // NaCl y KNO₃ 10% // disolución intersticial

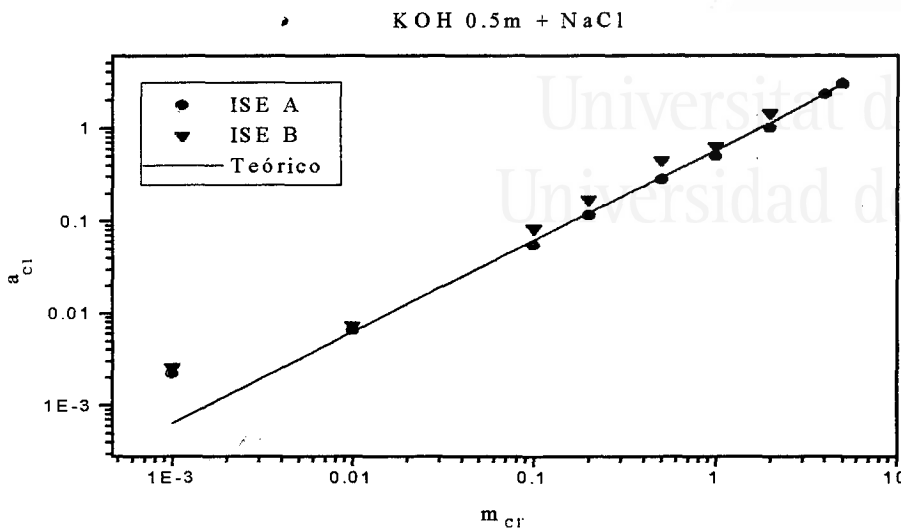


Figura 4.5: Actividades de ion cloruro determinadas experimentalmente y calculadas teóricamente en disoluciones de KOH 0.5m + NaCl

poros. Por tanto, el potencial de esta célula no vendrá dado por la ecuación 4.2 sino por:

$$E_{obs} = E_{ISE}^{\circ} - E_{ref} - \frac{RT}{\mathcal{F} \log e} \log a_{Cl^-} - E_j - E'_j \quad (4.8)$$

donde E_j es el potencial de unión líquida de la interfase KNO_3 10% // Disolución de Cl^- estudiada y E'_j es el potencial de unión líquida de la interfase Disolución interna del electrodo de referencia // KNO_3 10%. El potencial de unión líquida E_j cambiará con las distintas disoluciones estudiadas, pero el potencial E'_j no, ya que las disoluciones existentes a cada lado de la interfase son siempre las mismas. Por tanto E'_j es una constante. Esto quiere decir que una representación gráfica de $E_{obs} + E_j$ frente a $\log a_{Cl^-}$ será una línea recta, tal como sucedía en la célula de las disoluciones que simulan el electrolito de los poros. Podemos por tanto escribir para el calibrado

$$E_{obs} + E_j = K - S \log a_{Cl^-} \quad (4.9)$$

donde

$$K = E_{ISE}^{\circ} - E_{ref} + N - E'_j = const. \quad (4.10)$$

En la tabla 4.7 se encuentran los datos relativos al calibrado de la célula

4.3. DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL...

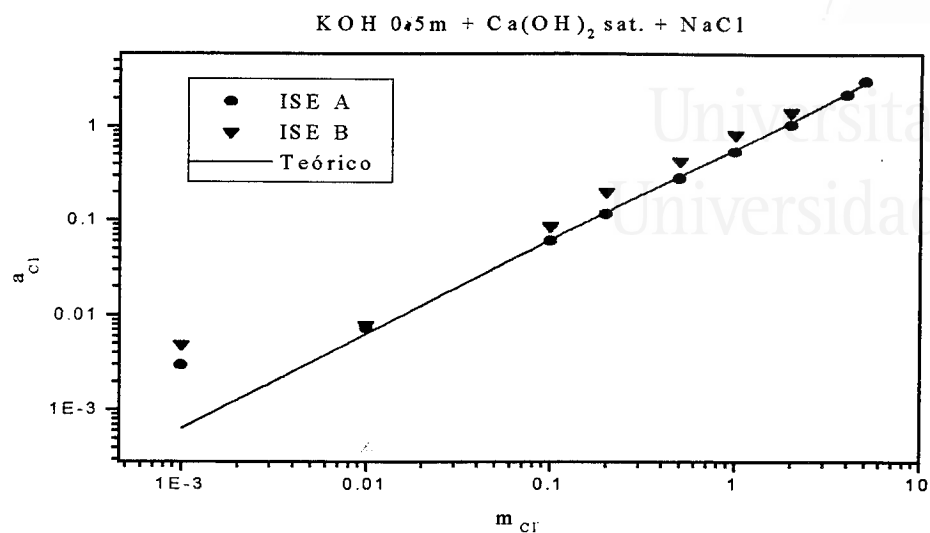


Figura 4.6: Actividades de ion cloruro determinadas experimentalmente y calculadas teóricamente en disoluciones de KOH 0.5m + Ca(OH)₂ sat. + NaCl

electroquímica. Se observa una buena correlación y una pendiente del electrodo cercana a la teórica. No podemos determinar en este caso el valor de N , ya que desconocemos el potencial de unión líquida de la cámara interna del electrodo de referencia E'_j .

4.3.4 Coeficientes de actividad

En la tablá 4.8 y la figura 4.8 se muestran los coeficientes de actividad de ion cloruro obtenidos experimentalmente en las disoluciones intersticiales de las probetas de mortero, así como los coeficientes de actividad calculados con el modelo de Pitzer. En la figura 4.9 se muestra la actividad de ion cloruro determinada en la disolución interna de los poros de las probetas de mortero.

El comportamiento observado es similar al que se encontró en disoluciones que simulan el electrolito interno de los poros. Existe una buena concordancia entre los coeficientes experimentales y los calculados para concentraciones de cloruro superiores a 0.02 M. A concentraciones inferiores a este valor se observa un fuerte aumento del coeficiente de actividad experimental atribuible al error alcalino que sufre la lectura de potencial del electrodo selectivo en

m_{NaCl}	$-\log a_{\text{Cl}^-}$ (teórico)	E_j (mV)	E_{obs} (mV)	$-\log a_{\text{Cl}^-}$ (exper.)
0.001	3.016	-2.6	157.0	2.96 ± 0.09
0.01	2.045	-2.0	103.8	2.06 ± 0.07
0.1	1.115	-2.2	52.1	1.18 ± 0.05
0.2	0.844	-2.7	33.8	0.85 ± 0.05
0.5	0.489	-3.9	14.8	0.51 ± 0.04
1	0.220	-5.2	0.9	0.25 ± 0.04
2	-0.059	-7.0	-16.9	-0.09 ± 0.04
4	-0.363	-9.1	-33.5	-0.41 ± 0.04
5	-0.470	-9.8	-37.7	-0.49 ± 0.04
		S	58 ± 2	
		K	-19 ± 2	
		r	0.9995	

Tabla 4.7: Datos relativos al calibrado de la célula electroquímica. Disoluciones reales de los poros

Prob. n°	m_{Cl^-}	E_{obs} (mV)	E_j (mV)	γ_{Cl^-}	
				Experimental	Teórico
1	$7.32 \cdot 10^{-4}$	138.1	-9.7	4.14 ± 0.81	0.6658
2	$1.29 \cdot 10^{-3}$	137.9	-10.0	2.39 ± 0.47	0.6624
3	$9.62 \cdot 10^{-3}$	99.8	-9.4	1.41 ± 0.21	0.6551
4	$2.16 \cdot 10^{-2}$	85.4	-9.3	1.10 ± 0.15	0.6519
5	0.167	55.4	-8.4	0.45 ± 0.05	0.6310
6	0.546	26.1	-7.7	0.42 ± 0.03	0.6034
7	1.31	5.0	-8.0	0.41 ± 0.02	0.5783
8	2.63	-15.1	-8.6	0.46 ± 0.03	0.5680
9	3.20	-23.9	-7.4	0.51 ± 0.03	0.5716

Tabla 4.8: Coeficientes de actividad individuales de ion cloruro determinados experimentalmente y calculados teóricamente en disoluciones reales de los poros

4.3. DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL...

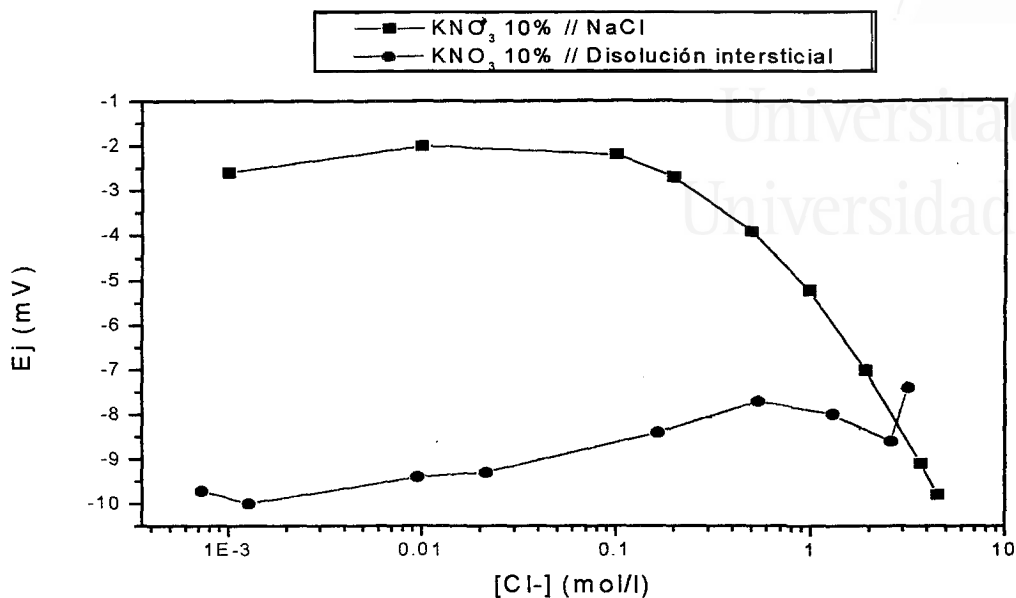


Figura 4.7: Potencial de unión líquida calculado mediante la ecuación de Henderson. Calibrado del electrodo y disoluciones reales del electrolito interno de los poros

este medio (interferencia del ion OH^-). Los coeficientes determinados en las disoluciones de los poros son ligeramente inferiores a los determinados en las disoluciones sintéticas y la interferencia del OH^- es más marcada, tal y como se puede apreciar en la figura 4.10, en la que se comparan los coeficientes de actividad determinados en las disoluciones sintéticas con los determinados en las disoluciones intersticiales de las probetas de mortero.

El potencial de un electrodo selectivo del ion i que sufre la interferencia de los iones j ($j = 1 \dots n$) viene dado por la expresión [57]:

$$E_{ISE} = E_{ISE}^{\circ} \pm \frac{RT}{z_i F} \ln \left(a_i + \sum_{j=1}^n k_{ij} a_j \right) \quad (4.11)$$

donde se aplica el signo positivo cuando el ion indicado i es un catión y el negativo cuando se trata de un anión. z_i es la carga del ion indicado y a_i y a_j son las actividades del ion indicado y de los iones interferentes respectivamente. Las constantes k_{ij} se conocen como coeficientes de selectividad. Los electrodos selectivos de ion cloruro son sensibles también a los iones hidróxido

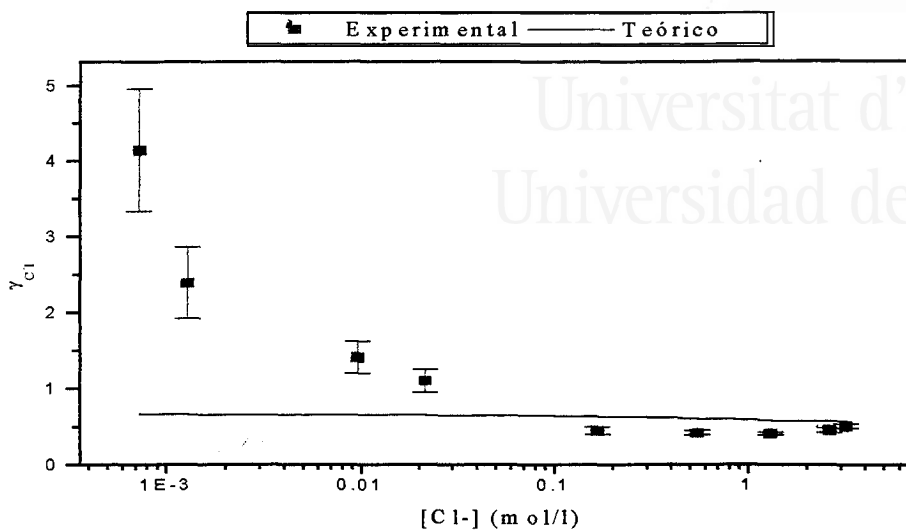


Figura 4.8: Coeficientes de actividad individuales de ion cloruro determinados experimentalmente y calculados teóricamente en disoluciones reales de los poros

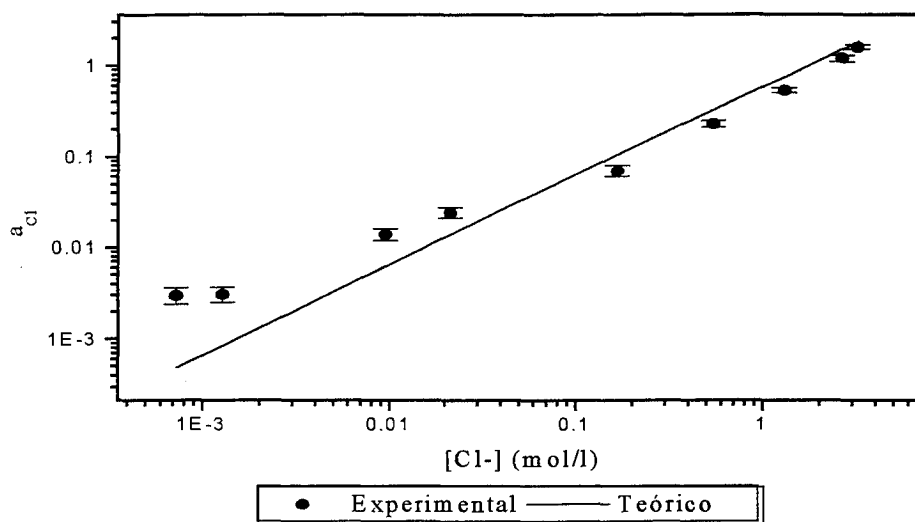


Figura 4.9: Actividades de ion cloruro determinadas experimentalmente y calculadas teóricamente en disoluciones reales de los poros

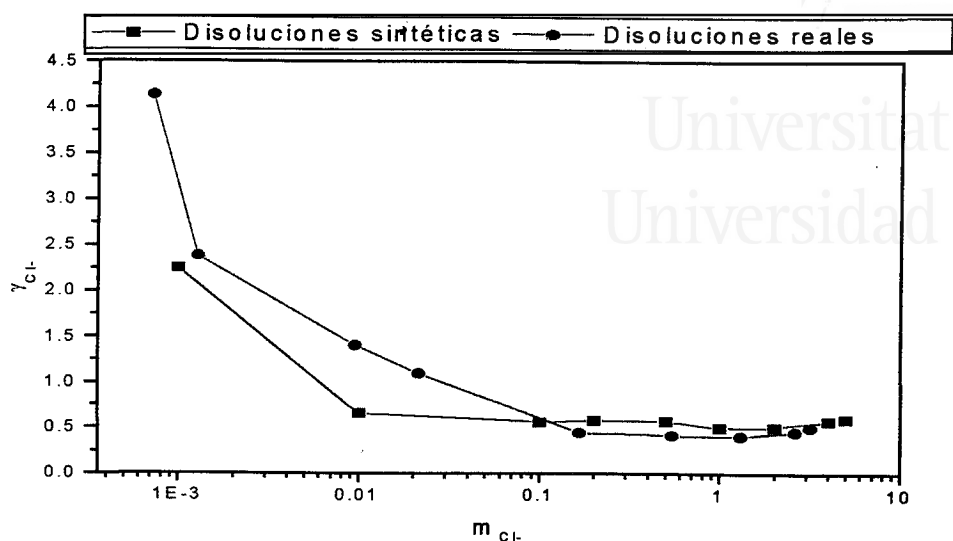


Figura 4.10: Comparación de los coeficientes de actividad de ion cloruro determinados experimentalmente en disoluciones sintéticas y en disoluciones reales de los poros

[57]. Teniendo esto en cuenta y de acuerdo a la ecuación 4.11, la diferencia de potencial observada en nuestra célula electroquímica se debería expresar como sigue para dar cuenta de la sensibilidad del electrodo selectivo a los iones OH^- :

$$E_{obs} + E_j = K - S \log(a_{Cl^-} + ka_{OH^-}) \quad (4.12)$$

El conocimiento del coeficiente de selectividad k nos permitiría una determinación más exacta de los coeficientes de actividad de ion cloruro a bajas concentraciones haciendo uso de esta ecuación. Sin embargo el valor de k depende de la naturaleza del electrodo selectivo utilizado. Los electrodos selectivos de cloruro basados en membranas sólidas de $AgCl$ son aproximadamente unas 80 veces más sensibles al ion Cl^- que al ion OH^- [57]. Es decir, $1/k \simeq 80$ para estos electrodos. Desconocemos el valor del coeficiente de selectividad k del electrodo que hemos utilizado, sin embargo podemos hacer una estimación de su valor. Ajustamos por un método de mínimos cuadrados los coeficientes de actividad determinados mediante la ecuación 4.12 a los coeficientes calculados con el modelo de Pitzer de la tabla 4.8, tomando k como el parámetro a ajustar. El valor que se obtiene de esta manera es $1/k = 128.46$,

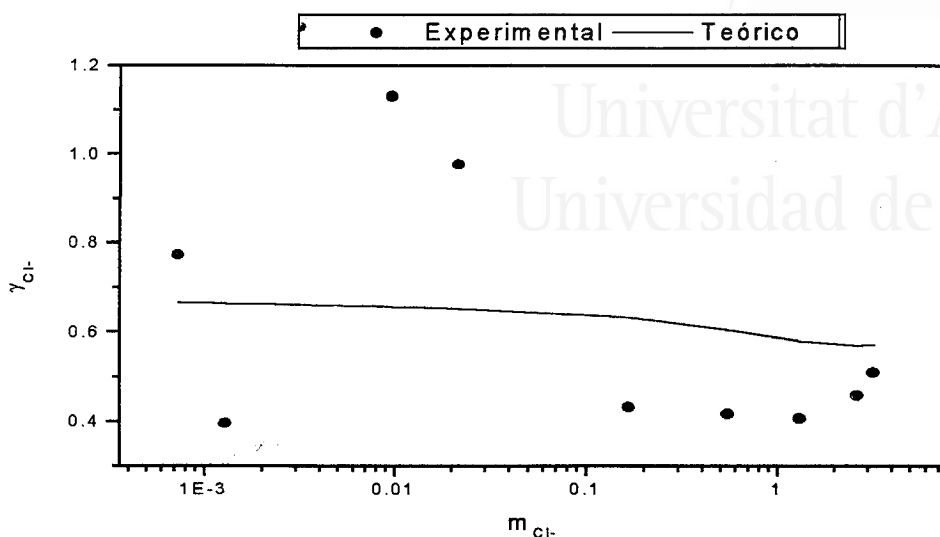


Figura 4.11: Coeficientes de actividad de ion cloruro en las disoluciones intersticiales de las probetas de mortero determinados a partir de la ecuación 4.12

lo que indica que el electrodo selectivo es aproximadamente unas 130 veces más sensible al ion Cl^- que al ion OH^- . Este valor del coeficiente de selectividad k es del mismo orden de magnitud que los que se encuentran en la bibliografía [57]. Es por tanto un valor razonable.

Si el pH y el coeficiente de selectividad son conocidos, se puede calcular el coeficiente de actividad de ion cloruro despejando de la ecuación 4.12:

$$\gamma_{Cl^-} = \frac{1}{m_{Cl^-}} \left[10^{(K - E_{obs} - E_j)/S} - k \cdot 10^{pH - pK_w} \right] \quad (4.13)$$

Tomando el valor ajustado del coeficiente de selectividad antes mencionado y haciendo uso de esta ecuación se obtienen los coeficientes de actividad y las actividades de ion cloruro que se muestran en las figuras 4.11 y 4.12 respectivamente.

En la tabla 4.9 se comparan estos coeficientes de actividad con los determinados a partir de la ecuación 4.9 (sin considerar la interferencia del OH^-) y los calculados mediante el modelo de Pitzer.

4.3. DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL...

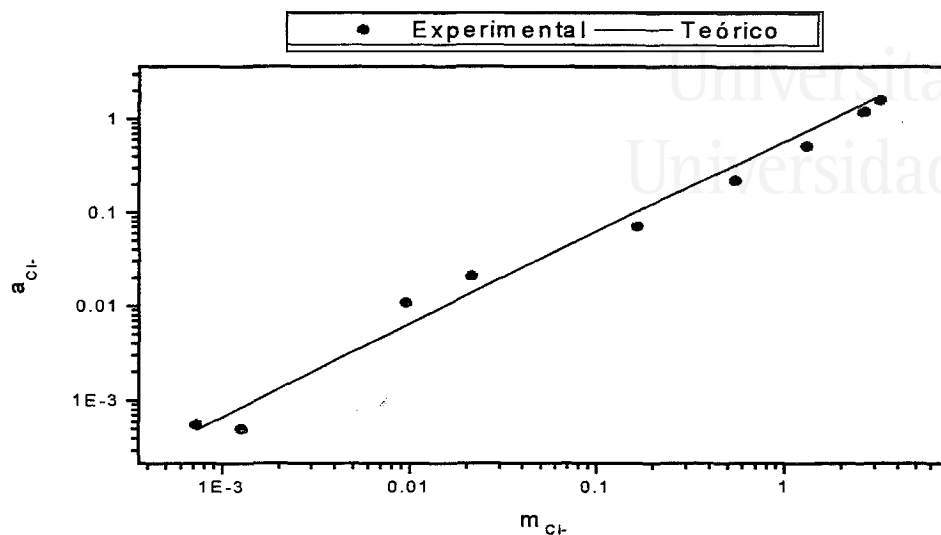


Figura 4.12: Actividades de ion cloruro en las disoluciones intersticiales de las probetas de mortero determinadas a partir de la ecuación 4.12

Prob. n°	γ_{Cl^-}		
	según 4.9	según 4.12	Teórico
1	4.14	0.77	0.6658
2	2.39	0.40	0.6624
3	1.41	1.13	0.6551
4	1.10	0.98	0.6519
5	0.45	0.43	0.6310
6	0.42	0.42	0.6034
7	0.41	0.41	0.5783
8	0.46	0.46	0.5680
9	0.51	0.51	0.5716

Tabla 4.9: Comparación de los coeficientes de actividad de ion cloruro en disoluciones intersticiales determinados según las ecuaciones 4.9 y 4.12 y calculados mediante el modelo de Pitzer



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Capítulo 5

Modelización del transporte de cloruros en hormigón tras interacción con los gases de combustión del PVC

En el presente capítulo modelizaremos el transporte de cloruro en probetas de hormigón que han sido expuestas a los gases de combustión del cloruro de polivinilo (PVC). Este estudio es interesante ya que es representativo de los procesos que puede sufrir un hormigón tras un incendio en presencia de PVC. Esta es una resina ampliamente utilizada en la construcción, por ejemplo en tuberías o en el aislamiento de cables eléctricos. El principal producto de la combustión del PVC es el cloruro de hidrógeno HCl (g) , que puede reaccionar y/o ser absorbido por las superficies de materiales porosos tales como el hormigón [68]. El cloruro aportado va entrando hacia el interior del hormigón pudiendo alcanzar las armaduras y producir su despasivación. La modelización del transporte de cloruro nos permitirá predecir cual es el riesgo de corrosión de las armaduras del hormigón tras el incendio dependiendo de las condiciones en las que se produce este. Las condiciones estudiadas fueron:

- Tipo de hormigón.
- Cantidad de PVC quemado.
- Grado de saturación de agua de la red de poros del hormigón.
- Tiempo transcurrido desde el incendio.
- Profundidad desde la superficie del hormigón.

Se ha puesto de manifiesto la importancia del grado de humedad del hormigón en la velocidad del transporte iónico [69], sin embargo no hemos encontrado trabajos que estudien cuantitativamente el transporte de cloruros en hormigones que no están saturados de agua. Esto se puede explicar por la necesidad de mantener un contenido controlado de agua en el hormigón durante las experiencias, lo cual es incompatible con, por ejemplo, los experimentos de difusión natural (conocidos como *ponding tests*), en los que la superficie del hormigón está en contacto con una disolución de cloruros.

El dispositivo experimental utilizado por nosotros permite establecer una humedad controlada durante toda la experiencia, así como evitar otros mecanismos de transporte diferentes a la difusión. Esto nos permite estudiar de forma cuantitativa la influencia del grado de saturación de agua del hormigón en el transporte de cloruro y obtener parámetros de transporte como el coeficiente de difusión D en función de las condiciones de humedad en las que se encuentra el hormigón [70]. Para ello, se prepararon probetas de hormigón y fueron expuestas a los gases de combustión del PVC en diferentes condiciones. Posteriormente se determinó su contenido de cloruro por el método de Gran (sección 2.3), obteniendo una serie de perfiles de concentración frente a profundidad. La modelización realizada pretende explicar estos perfiles obtenidos experimentalmente.

5.1 Desarrollo experimental

5.1.1 Hormigones estudiados

Se prepararon dos tipos de hormigón: H-25 y H-35, eligiendo estos por ser muy utilizados en la construcción. Las materias primas utilizadas para la fabricación de estos hormigones fueron: árido 6/12, árido 4/6, arena, cemento, agua destilada y plastificante. Los áridos son de naturaleza caliza.

En la figura 5.1 se muestra la granulometría de los tres áridos utilizados, obtenida según norma UNE 7.050/85. En la tabla 5.1 se muestran otras características de los áridos obtenidas según la norma UNE que se indica.

El cemento utilizado fue CEM II / A-L 32.5 para el hormigón H-25 y CEM II / A-L 42.5 R para el hormigón H-35. La densidad relativa de estos cementos es de 3.07 g/cm^3 y 3.08 g/cm^3 respectivamente.

El plastificante exento de cloruros Plastiment HP-1 se utilizó sólo en el hormigón H-35.

El hormigón se amasó en una hormigonera manual de 60 l con la dosificación indicada en la tabla 5.2 y se prepararon probetas cilíndricas de 20 cm de altura por 10 cm de diámetro. Todas las probetas fueron vibradas con

5.1. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Árido (Norma UNE)	Densidad de conjunto (kg/dm ³)	Densidad saturada ^(*) (kg/dm ³)	Contenido en agua	Coefficiente de absorción
Arena (83.133/90)	2.48	2.53	0.11	1.79
Árido 4/6 (83.134/90)	2.53	2.63	0.37	1.75
Árido 6/12 (83.134/90)	2.59	2.62	0.44	1.01

Árido	Equivalente de arena (UNE 83.131/90)	Coefficiente de forma (UNE 7.238/71)	Desgaste de Los Ángeles (UNE 83.116/90)	Terrones de arcilla (UNE 7.133/50)	Finos (UNE 7.244/71)
Arena	75.85%	—	—	0.30%	8.16%
Árido 4/6	—	0.15	25.72	—	1.59%
Árido 6/12	—	0.27	25.72	—	0.04%

^(*) **Densidad saturada:** masa del sólido saturado de agua por unidad de volumen acupado por el sólido y los huecos, tanto accesibles como inaccesibles

Tabla 5.1: Características de los áridos utilizados para la fabricación de los hormigones H-25 y H-35

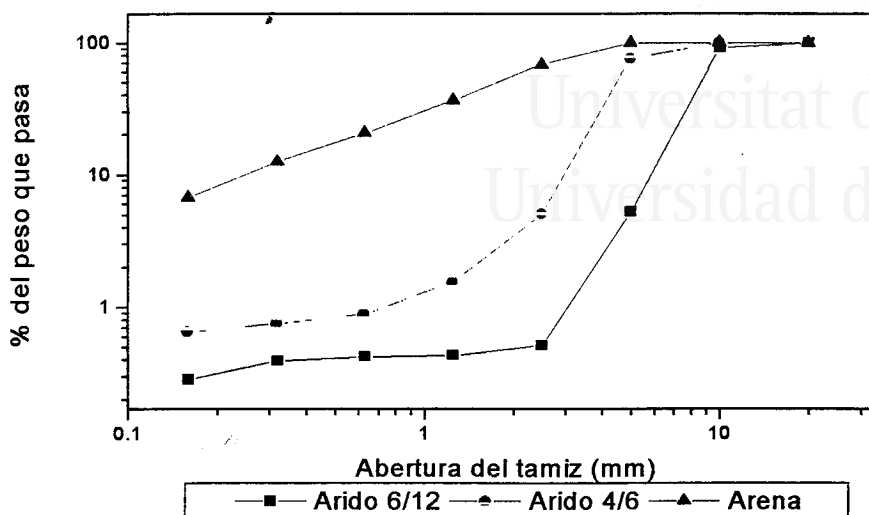


Figura 5.1: Granulometría de los áridos utilizados para la fabricación de los hormigones H-25 y H-35

un vibrador eléctrico modelo VPAM de 1100 W de potencia y 2850 rpm y curadas en cámara húmeda (HR=98%) durante 28 días.

Se ensayó la resistencia a compresión de ambos hormigones. Para esto se fabricaron probetas cilíndricas de 30 cm de altura por 15 cm de diámetro según norma UNE 83.301/84, se refrentaron según norma UNE 83.303/84 y se rompieron según norma UNE 83.304/84. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 5.3.

Se determinó también la densidad y porosidad de los hormigones preparados. El hormigón endurecido consiste en un sólido poroso en el que existen huecos interconectados. Estos huecos pueden ser accesibles, es decir pueden estar comunicados con el exterior, o pueden ser inaccesibles y por tanto no estar comunicados con el exterior. Por esto es conveniente definir la densidad en un hormigón de tres formas diferentes [71]:

Densidad absoluta: masa de sólido seco por unidad de volumen ocupado por el sólido, sin tener en cuenta los huecos.

Densidad aparente: masa de sólido seco por unidad de volumen ocupado por el sólido y los huecos inaccesibles.

Densidad de conjunto (Bulk density): masa de sólido seco por unidad

5.1. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Materia prima	Dosificación por m ³	
	H-25	H-35
Árido 6/12	679.00 kg	714.00 kg
Árido 4/6	465.50 kg	489.50 kg
Arena	630.25 kg	662.75 kg
CEM II / A-L 32.5	350.00 kg	—
CEM II / A-L 42.5 R	—	350.00 kg
Agua destilada	210.00 ℓ	175.00 ℓ
Plastificante	—	1.40 kg
Relación A/C	0.6	0.5

Tabla 5.2: Dosificación para la fabricación de los hormigones H-25 y H-35

Resistencia (kp/cm ²)	H-25	H-35
Media	279	408
Mínima	272	385
Máxima	286	430
Desv. estandar	7	16
n° ensayos	6	6

Tabla 5.3: Resistencia a compresión de los hormigones fabricados H-25 y H-35

de volumen ocupado por el sólido y los huecos, tanto accesibles como inaccesibles.

También definimos la porosidad y el grado de saturación como:

Porosidad: relación entre el volumen de poros y el volumen total (sólido más poros).

Grado de saturación: relación entre el volumen de poros que están ocupados por disolución y el volumen total de poros.

La red de poros del hormigón puede estar más o menos llena de disolución dependiendo de diferentes condiciones experimentales, principalmente de la humedad relativa del ambiente. El grado de saturación —que puede variar entre 0 y el 100%— nos dice en qué cuantía está llena de disolución esta red de poros.

Todos estos parámetros se determinaron con el siguiente procedimiento experimental, en el cual se hace uso de la balanza hidrostática. Esta consiste en una balanza que permite pesar un objeto que se halla sumergido en agua. La medida será igual al peso del objeto menos el empuje ejercido por el agua sobre el objeto.

1. Pesar la muestra. Su peso será w .
2. Saturar la muestra:
 - 2.1. Sumergir la muestra en agua destilada durante 24 horas.
 - 2.2. Sin sacar la muestra del agua someterla a vacío durante 24 horas más.
3. Pesar la muestra saturada secando previamente el agua superficial con un paño poco absorbente. Este peso será w_{sat} .
4. A continuación pesar la muestra sumergida en agua en la balanza hidrostática. Este peso será w_{bh} .
5. Secar la muestra en estufa a 110°C hasta peso constante.
6. Dejar enfriar la muestra en un desecador para evitar que tome humedad del ambiente.
7. Pesar la muestra seca. Este peso será w_s .

5.1. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Hormigón	HR (%)	Sat. (%)	$d_{conjunto}$ (kg/m ³)	$d_{aparente}$ (kg/m ³)	Poros. (%)
H-25	98	68.56	2230	2670	16.34
	86	56.70	2230	2670	16.34
	75	43.99	2230	2670	16.34
	54	32.60	2230	2670	16.34
H-35	98	79.41	2310	2650	12.65
	54	39.91	2310	2650	12.65

Tabla 5.4: Densidad, porosidad y grado de saturación de los hormigones H-25 y H-35

Las densidades, porosidad y grado de saturación vendrán dados por:

$$d_{conjunto} = \frac{w_s}{w_{sat} - w_{bh}} \cdot d_{agua} \quad (5.1)$$

$$d_{aparente} = \frac{w_s}{w_s - w_{bh}} \cdot d_{agua} \quad (5.2)$$

$$\%Porosidad = \frac{w_{sat} - w_s}{w_{sat} - w_{bh}} \times 100 \quad (5.3)$$

$$\%Saturación = \frac{w - w_s}{w_{sat} - w_s} \times 100 \quad (5.4)$$

Los resultados obtenidos de estos parámetros para ambos hormigones se muestran en la tabla 5.4 dependiendo de la humedad relativa a la que se conservaron las probetas.

5.1.2 Exposición de las probetas a los gases de combustión del PVC

Una vez curadas las probetas y antes de exponerlas a los gases de combustión del PVC es necesario acondicionarlas. Este acondicionamiento consiste en someterlas a una determinada humedad relativa asegurándose de que la probeta se encuentra en equilibrio con este ambiente de humedad relativa constante. Con este procedimiento se consigue una distribución uniforme de la humedad dentro de la probeta y una humedad controlada y constante [72]. Este tratamiento depende de la humedad relativa deseada para cada probeta:

%HR	Sal
54	Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O
75	NaCl
86	KCl

Tabla 5.5: Disoluciones salinas saturadas para mantener una HR constante en la atmósfera de un recinto cerrado

- Las probetas que deben permanecer a una humedad relativa (HR) del 98%, se dejan en la cámara húmeda.
- Las probetas que deben permanecer a una HR del 86, 75 y 54%, se secan en estufa a 50°C durante 1, 3 y 5 días respectivamente y se introducen durante un periodo mínimo de 3 semanas en unos recipientes donde se mantiene la HR deseada. Las probetas se pesaron periódicamente para comprobar que su masa permanece constante y por tanto se ha alcanzado el equilibrio con el ambiente de humedad constante. Las probetas permanecen en este recipiente hasta el momento de ser expuestas a los gases de combustión del PVC.

La humedad relativa constante que se mantiene en los recipientes donde se guardan las probetas se obtiene mediante las disoluciones salinas saturadas que se indican en la tabla 5.5.

Para asegurar una difusión unidireccional de los cloruros es necesario exponer tan sólo una cara de la probeta. Justo antes del ensayo de descomposición térmica del PVC las probetas se extrajeron de sus recipientes de HR constante y se protegió toda su superficie con cinta aislante, a excepción de la cara superior, por la que accederán los cloruros.

Los ensayos de descomposición térmica se llevaron a cabo en una cámara estanca construida con láminas de 1.4 cm de espesor de polimetilmetacrilato de dimensiones 40×40×80 cm. En el interior de esta cámara, se instala una placa cerámica vitrificada con resistencia plana protegida con fibra de vidrio a una altura de 13.5 cm y situada simétricamente respecto a las cuatro paredes. Dicha resistencia es la encargada de proporcionar el calor necesario para descomponer la resina pura de PVC. La cámara dispone de una entrada y una salida de agua. El cierre de la cámara se realiza mediante un atornillado de la tapa, con una junta de goma que asegura la estanqueidad.

El procedimiento a seguir en el ensayo de descomposición térmica es el siguiente:

1. Se sitúan cuatro probetas en la cámara de forma simétrica respecto al centro, quedando todas ellas a la misma distancia tanto de las paredes como de la placa calefactora. La cara de la probeta que no está tapada con cinta aislante se orienta hacia arriba. Las probetas se sitúan sobre unos soportes para evitar que se mojen durante el paso 6 de este procedimiento experimental.
2. Se coloca la resina de PVC sobre una cápsula Petri, distribuyéndola uniformemente para que la combustión sea lo más homogénea posible. La cápsula se coloca sobre la placa calefactora.
3. Se cierra la cámara, atornillando la tapa y cerrando la entrada y la salida de agua.
4. Se conecta la calefacción durante 12 minutos, produciéndose la descomposición del PVC.
5. Se desconecta la calefacción y se espera durante 48 minutos más, dejando que los gases producidos interactúen con las probetas.
6. Se abre la entrada de agua y se llenan unos 3 cm de la cámara aproximadamente. De esta forma el HCl gaseoso es absorbido por la fase acuosa.
7. Tras cinco minutos se abre la cámara y se extraen las probetas, que se deberán guardar de nuevo en sus recipientes de HR constante hasta que sean analizadas.

La cantidad quemada de PVC puro (Solvic 264 GC, Hispavic Industrial, Solvay) se estableció en 10 y 40 mg de PVC por cada cm^2 de superficie de hormigón expuesta. Estas cantidades se pueden considerar representativas de la cantidad de PVC que se puede quemar en un incendio producido en una vivienda o en un local comercial donde se fabrique o almacene PVC respectivamente [73].

Tanto el PVC como las probetas se pesaron antes y después del ensayo, observándose que se descompone aproximadamente el 47% del PVC. La cantidad de cloruro que contiene esta resina pura es del 57%. Las probetas ganaron aproximadamente 1g de peso (menos del 0.03% del peso de la probeta). Esta pequeña variación de peso indica que las probetas no han absorbido agua durante el incendio y por tanto su humedad no se ve afectada por la exposición a los gases de descomposición del PVC.

El principal componente que se forma en la descomposición térmica del PVC es $\text{HCl}(g)$, que tiene un marcado carácter ácido. Al reaccionar este

compuesto con la superficie del hormigón podría neutralizar parcialmente su alcalinidad natural. Se comprobó la profundidad de hormigón que había sido neutralizada tras la exposición a los gases de combustión, con el empleo de un indicador. Se utilizó fenolftaleína, que es incolora a $pH < 8$ y rosa en medio alcalino. Este indicador se pulverizó sobre la probeta después de extraer las muestras en polvo para su análisis. En ningún caso se observó la neutralización. El pH del hormigón no se redujo a pesar de la interacción con el HCl(g). Esto es debido seguramente a la gran reserva alcalina de que dispone el hormigón en comparación con la escasa cantidad de HCl que se depositó sobre la superficie (tan sólo algunos mg/cm^2).

5.1.3 Análisis de las probetas expuestas a los gases de descomposición del PVC

Tras el ensayo de descomposición térmica del PVC las probetas se guardan en sus recipientes de HR controlada durante cierto tiempo, para que los cloruros inicialmente depositados sobre la superficie vayan difundiendo hacia el interior. Transcurrido el tiempo deseado, la probeta se taladra para obtener muestras en polvo a diferentes profundidades que luego serán analizadas para determinar la cantidad de cloruro que contienen.

El método empleado para extraer las muestras ha sido el pulido en seco con el *Profile Grinder* [74], una máquina que permite avanzar en intervalos de 1 ó 2 mm de profundidad puliendo una superficie de 8 cm de diámetro. Las muestras en polvo así obtenidas se guardan en bolsitas precintadas y marcadas en función del tipo de hormigón, relación PVC/superficie expuesta, tiempo, humedad relativa y profundidad.

Posteriormente se determinan los cloruros totales de estas muestras por el método de Gran (sección 2.3). En algunos casos se han determinado también los cloruros libres.

5.2 Resultados experimentales

5.2.1 Notación utilizada para las probetas

Se estableció una notación para poder identificar adecuadamente cada probeta. Cada probeta está caracterizada por:

- Tipo de hormigón: H-25 o H-35.
- Relación PVC/S: 10 ó 40 mg/cm^2 .

5.2. RESULTADOS EXPERIMENTALES

- HR de conservación: 98, 86, 75 ó 54%.
- Tiempo desde la combustión: 1, 3, 10, 20, 60, 180 ó 365 días.

La notación consiste en dos letras y un número en el siguiente orden:

1. Una letra para indicar el tipo de hormigón y la relación PVC/S:

- A: H-25 y PVC/S = 40 mg/cm².
- B: H-25 y PVC/S = 10 mg/cm².
- C: H-35 y PVC/S = 40 mg/cm².

No se ensayaron probetas de H-35 con PVC/S = 10 mg/cm².

2. Un número para indicar la humedad relativa:

- 1: 98%.
- 2: 86%.
- 3: 75%.
- 4: 54%.

3. Una letra para indicar el tiempo transcurrido tras la combustión:

- A: 1 día.
- B: 3 días.
- C: 10 días.
- D: 20 días.
- E: 60 días.
- F: 180 días.
- G: 365 días.

Así, por ejemplo, la probeta A4D corresponde a un hormigón H-25 que ha sido expuesto a una combustión de 40 mg/cm² de PVC, se ha conservado a una HR del 54% y ha sido analizado 20 días después de la combustión. No se ensayaron todas las combinaciones posibles, sino las que se indican en la tabla 5.6.

Probeta	Hormigón	PVC/S (mg/cm ²)	HR (%)	Tiempo (días)
A1A	H-25	40	98	1
A1B	H-25	40	98	3
A1C	H-25	40	98	10
A1D	H-25	40	98	20
A1E	H-25	40	98	60
A1F	H-25	40	98	180
A1G	H-25	40	98	365
A2A	H-25	40	86	1
A2E	H-25	40	86	60
A2F	H-25	40	86	180
A2G	H-25	40	86	381
A3A	H-25	40	75	1
A3D	H-25	40	75	20
A3E	H-25	40	75	60
A3F	H-25	40	75	180
A3G	H-25	40	75	365
A4A	H-25	40	54	1
A4D	H-25	40	54	20
A4E	H-25	40	54	60
A4F	H-25	40	54	180
A4G	H-25	40	54	330
B1A	H-25	10	98	1
B1E	H-25	10	98	60
B1F	H-25	10	98	180
B1G	H-25	10	98	365
C1A	H-35	40	98	1
C1B	H-35	40	98	3
C1C	H-35	40	98	10
C1D	H-35	40	98	20
C1E	H-35	40	98	60
C1F	H-35	40	98	180
C1G	H-35	40	98	365
C4A	H-35	40	54	1
C4D	H-35	40	54	20
C4E	H-35	40	54	60
C4F	H-35	40	54	180
C4G	H-35	40	54	365

Tabla 5.6: Probetas ensayadas y nomenclatura utilizada

5.2.2 Perfiles de concentración de cloruros en las probetas tras exposición a los gases de combustión del PVC

En las tablas 5.7 a 5.11 se muestran los resultados de las determinaciones de cloruros totales de las probetas. Los cloruros libres se determinaron también en las probetas A2F, A3F y C1F. Estos resultados se muestran en la tabla 5.12.

En las tablas 5.7 a 5.11 se muestra también la cantidad de cloruro que ha sido absorbida por cada probeta tras exponerla a los gases de descomposición térmica del PVC expresada en mg/cm^2 . Esta se puede calcular a partir de los perfiles de cloruro mostrados en las tablas de la siguiente manera. El valor del porcentaje de cloruro dado para una profundidad x_i ($\%Cl_i^-$) corresponde al valor medio del porcentaje de cloruro en la rodaja de grosor Δx_i (1 ó 2 mm) centrada en x_i , ya que este porcentaje de cloruro ha sido obtenido analizando una muestra en polvo homogénea de esta rodaja. La masa de cloruro en esta rodaja vendrá dada por

$$\frac{\%Cl_i^-}{100} d_{conj} \Delta x_i S \quad (5.5)$$

donde S es la sección de la probeta y d_{conj} es la densidad de conjunto del hormigón. Sumando para todas las rodajas obtenemos la masa total de cloruro que contiene la probeta

$$\frac{d_{conj} S}{100} \sum_i \%Cl_i^- \Delta x_i \quad (5.6)$$

La masa de cloruro absorbida por la probeta será igual a esta cantidad menos la masa de cloruro que contenía inicialmente la probeta, antes de ser expuesta a los gases de combustión del PVC. Este cloruro proviene de las materias primas del hormigón. El análisis de las probetas en la zona más alejada de la cara expuesta, donde el cloruro procedente de los gases de descomposición del PVC, no ha tenido tiempo de llegar, nos proporciona al porcentaje de cloruro propio del hormigón y que resultó ser del 0.0111% para el H-25 y del 0.0113% para el H-35.

La masa de cloruro absorbida por la probeta será entonces

$$\frac{d_{conj} S}{100} \sum_i \%Cl_i^- \Delta x_i - \frac{d_{conj} S}{100} \%Cl_{propio} x_{max} \quad (5.7)$$

donde x_{max} es la profundidad máxima de la probeta que ha sido analizada. La absorción de cloruro expresada como masa de cloruro por unidad de superficie

expuesta vendrá dada por

$$\text{Absorción} = \frac{d_{conj}}{100} \left[\left(\sum_i \%Cl_i^- \Delta x_i \right) - \%Cl_{propio}^{x_{max}} \right] \quad (5.8)$$

En las tablas se aprecia que la cantidad de cloruro absorbida por las probetas es muy inferior a la cantidad de cloruro desprendido en la descomposición del PVC. En los ensayos se descompuso aproximadamente el 47% del PVC (sección 5.1.2). Suponiendo que esta pérdida de peso se deba íntegramente a la formación de HCl (esta es la principal sustancia producida, aunque no la única), la cantidad de cloruro liberada para una relación PVC/S = 40 mg/cm² sería de unos 18 mg/cm² aproximadamente; cantidad muy superior a la absorción de cloruro que se muestra en las tablas. La absorción muestra una dependencia con el tipo de hormigón, siendo ésta menor en el hormigón menos poroso (H-35). Tal y como cabe esperar, la relación PVC/S también influye sobre la absorción, en términos relativos la absorción es mayor con una relación PVC/S menor (véase párrafo siguiente). Se debe indicar que la reproducibilidad de la absorción no es buena. Esto se puede apreciar en la disparidad de las absorciones totales de cloruro para probetas que son iguales y han sido expuestas a las mismas condiciones, es decir, aquellas probetas que sólo difieren en el tiempo de conservación (por ejemplo A1A, A1B, A1C, ...).

En la tabla 5.13 se muestra el porcentaje relativo de absorción total de cloruro, es decir, el cociente entre el cloruro absorbido por la probeta y la cantidad total de cloruro desprendido en la combustión del PVC que se ha descompuesto. Se muestra la media de todas las probetas que corresponden a un mismo tipo de hormigón y a una misma relación PVC/S (serie A: H-25 y PVC/S = 40 mg/cm²; serie B: H-25 y PVC/S = 10 mg/cm²; serie C: H-35 y PVC/S = 40 mg/cm²). Un valor del 100% indicaría que todo el cloruro liberado es absorbido por la probeta, sin embargo esto no se da. El porcentaje relativo de absorción total de cloruro varía entre el 10.3% y el 40.9%. Es interesante observar como la eficiencia en la absorción de cloruro aumenta con la porosidad del hormigón (series A y C) y como aumenta al disminuir la relación PVC/S (series A y B). Estos resultados son concordantes con los obtenidos previamente por Climent et al. [73].

5.2.3 Dependencia experimental de los perfiles de cloruro con los parámetros estudiados

En la presente sección estudiaremos como afectan los distintos parámetros (tiempo, HR, relación PVC/S y tipo de hormigón) a los perfiles de cloruros

5.2. RESULTADOS EXPERIMENTALES

165

Prof. (mm)	%Cl ⁻ total referido al peso de muestra						
	A1A	A1B	A1C	A1D	A1E	A1F	A1G
0.5	1.4708	0.4364	0.1388	0.0975	0.3290	0.1083	0.0549
1.5	0.3785	0.3135	0.1203	0.2339	0.3391	0.1764	0.0992
2.5	0.1091	0.3400	0.1832	0.3093	0.3058	0.1951	0.1425
3.5	0.0856	0.3059	0.2460	0.3177	0.2565	0.2084	0.1635
4.5	0.0350	0.2150	0.2506	0.2815	0.2383	0.1984	0.1628
6	0.0282	0.1084	0.1942	0.2283	0.2030	0.1913	0.1669
8	0.0219	0.0458	0.1221	0.1787	0.1458	0.1847	0.1490
10	0.0195	0.0212	0.0741	0.1282	0.1145	0.1607	0.1488
12	0.0095	0.0148	0.0401	0.0871	0.0757	0.1579	0.1324
14	—	0.0123	0.0204	0.0493	0.0419	0.1403	0.1261
16	—	0.0116	0.0145	0.0223	0.0207	0.1204	—
18	0.0117	0.0138	0.0114	0.0142	0.0115	0.1016	0.1083
20	—	—	0.0109	0.0174	0.0110	0.0853	—
22	—	—	0.0103	0.0125	0.0127	0.0642	0.0881
24	0.0124	—	—	0.0142	0.0134	0.0471	—
26	—	—	—	0.0147	0.0126	0.0358	0.0685
28	—	—	—	—	0.0125	0.0255	—
30	—	—	—	—	0.0150	0.0178	0.0506
32	—	—	—	—	—	0.0135	—
34	—	—	—	—	—	0.0115	0.0338
36	—	—	—	—	—	0.0116	—
38	—	—	—	—	—	0.0115	0.0279
40	—	—	—	—	0.0109	—	—
42	—	—	—	—	—	—	0.0212
46	—	—	—	—	—	—	0.0157
50	—	—	—	—	—	—	0.0104
54	—	—	—	—	—	—	0.0128
58	—	—	—	—	—	—	0.0139
62	—	—	—	—	—	0.0124	0.0146
64	—	—	—	—	0.0085	0.0111	—
66	—	—	—	—	—	—	0.0138
73	—	—	—	—	—	—	0.0152
77	—	—	—	—	—	—	0.0150
81	—	—	—	—	—	—	0.0159
85	—	—	—	—	—	—	0.0140
89	—	—	—	—	—	—	0.0136
93	—	—	—	—	—	—	0.0122
97	—	—	—	—	—	—	0.0128
99	—	—	—	—	—	—	0.0104
Absorc. (mg/cm ²)	5.286	4.148	3.759	5.530	5.551	7.188	7.719

Tabla 5.7: Porcentaje de cloruros totales referidos al peso de muestra, determinados en las probetas de hormigón H-25 con PVC/S = 40 mg/cm² y HR del 98%

Prof. (mm)	%Cl ⁻ total referido al peso de muestra								
	A2A	A2E	A2F	A2G	A3A	A3D	A3E	A3F	A3G
0.5	1.2132	0.4728	0.2812	0.1979	1.0472	0.8391	0.5818	0.3821	0.1574
1.5	0.5303	0.35	0.2527	0.1953	0.4638	0.5592	0.5371	0.3496	0.2756
2.5	0.2628	0.3291	0.2415	0.1985	0.1232	0.3032	0.4270	0.2892	0.2989
3.5	0.1121	0.2699	0.2112	0.1638	0.0270	0.1689	0.3015	0.2442	0.2479
4.5	0.0468	0.2396	0.1810	0.1479	0.0154	0.0910	0.1973	0.1986	0.2037
6	0.0197	0.178	0.1568	0.1408	0.0136	0.0295	0.0938	0.1445	0.1755
8	0.0129	0.1287	0.1433	0.1309	0.0113	0.0127	0.0356	0.0770	0.1252
10	0.0129	0.0858	0.1198	0.1168	0.0111	0.0121	0.0153	0.0373	0.0924
12	0.0108	0.0436	0.1035	0.1058	0.0127	0.0135	0.0132	0.0218	0.0857
14	0.0112	0.0309	0.0808	0.0893	0.0124	—	0.0109	0.0142	0.0351
16	0.0105	0.0168	0.0581	0.0804	0.0110	—	0.0102	0.0104	0.0219
18	0.0123	0.0126	0.0420	—	0.0102	—	—	0.0097	—
20	0.0118	0.0118	0.0303	0.0504	—	—	—	—	0.0107
22	0.0119	0.0127	0.0222	—	—	—	—	—	—
24	0.0123	—	0.0160	0.0295	—	—	—	—	0.0121
26	0.0109	—	0.0123	—	—	—	—	—	—
28	0.0139	—	0.0111	0.0220	—	—	—	—	0.0088
30	—	—	0.0114	—	—	—	—	—	—
32	—	—	—	0.0164	—	—	—	—	0.0126
36	—	—	—	0.0131	—	—	—	—	0.0173
40	—	—	—	0.0088	—	—	—	—	0.0106
Absorc. (mg/cm ²)	3.648	4.363	5.452	5.397	3.648	4.363	4.951	4.216	4.690

Tabla 5.8: Porcentaje de cloruros totales referidos al peso de muestra, determinados en las probetas de hormigón H-25 con PVC/S = 40 mg/cm² y HR del 86 y 75%

5.2. RESULTADOS EXPERIMENTALES

167

Prof. (mm)	%Cl ⁻ total referido al peso de muestra								
	A4A	A4D	A4E	A4F	A4G	B1A	B1E	B1F	B1G
0.5	1.7342	0.9382	1.4352	1.0681	1.1043	0.5199	0.0153	0.0082	0.0063
1.5	0.3031	0.4242	0.3414	0.3608	0.8423	0.1929	0.0453	0.0378	0.0194
2.5	0.0441	0.0930	0.1180	0.2076	0.3297	0.1074	0.0893	0.0693	0.0368
3.5	0.0261	0.0328	0.0337	0.0672	0.1394	0.0499	0.1077	0.0950	0.0631
4.5	0.0155	0.0151	0.0209	0.0236	0.0712	0.0320	0.1176	0.0988	0.0775
6	0.0163	0.0114	0.0155	0.0108	0.0223	0.0195	0.1049	0.0913	0.0793
8	0.0153	0.0125	0.0149	0.0126	0.0105	0.0151	0.0924	0.0863	0.0809
10	0.0140	—	0.0163	0.0092	0.0172	0.0135	0.0778	0.0790	0.0770
12	0.0141	—	0.0169	0.0092	0.0102	0.0123	0.0712	0.0715	0.0666
14	0.0128	—	0.0152	0.0101	0.0107	0.0116	0.0618	0.0632	0.0597
16	0.0152	—	0.0131	0.0107	0.0115	0.0123	0.0466	0.0520	—
18	—	—	0.0155	0.0104	—	—	0.0430	0.0422	0.0509
20	—	—	—	—	0.0074	—	0.0349	0.0368	—
22	—	—	—	—	—	—	0.0295	0.0298	0.0385
24	—	—	—	—	—	—	0.0235	0.0243	—
26	—	—	—	—	—	—	0.0175	0.0197	0.0335
28	—	—	—	—	—	—	0.0130	0.0159	—
30	—	—	—	—	—	—	0.0132	0.0139	0.0250
32	—	—	—	—	—	—	0.0131	0.0136	—
34	—	—	—	—	—	—	—	0.0117	0.0191
36	—	—	—	—	—	—	—	0.0112	—
38	—	—	0.0098	—	—	—	—	0.0116	0.0164
40	—	—	0.0090	—	—	—	0.0125	—	—
42	—	—	—	—	—	—	0.0127	—	0.0146
46	—	—	—	—	—	—	—	—	0.0119
50	—	—	—	—	—	—	—	—	0.0120
54	—	—	—	—	—	—	—	—	0.0096
58	—	—	—	—	—	—	—	—	0.0104
64	—	—	—	—	—	—	—	—	0.0140
Absorc. (mg/cm ²)	4.714	3.242	4.365	3.734	5.493	1.974	2.896	2.748	2.905

Tabla 5.9: Porcentaje de cloruros totales referidos al peso de muestra, determinados en las probetas de hormigón H-25 con PVC/S = 40 mg/cm² y HR del 54% y en probetas de hormigón H-25 con PVC/S = 10 mg/cm² y HR del 98%

Prof. (mm)	%Cl ⁻ total referido al peso de muestra						
	C1A	C1B	C1C	C1D	C1E	C1F	C1G
0.5	0.8658	0.3623	0.1543	0.0915	0.0498	0.0288	0.0083
1.5	0.3123	0.1980	0.1835	0.1645	0.1069	0.0758	0.0367
2.5	0.1222	0.1283	0.1725	0.1691	0.1217	0.1026	0.0716
3.5	0.0561	0.0769	0.1439	0.1656	0.1184	0.1068	0.0914
4.5	0.0373	0.0416	0.1134	0.1417	0.1114	0.1040	0.0988
6	0.0220	0.0218	0.0667	0.1101	0.0929	0.0967	0.0949
8	0.0148	0.0137	0.0261	0.0724	0.0714	0.0871	0.0923
10	0.0131	0.0163	0.0143	0.0426	0.0499	0.0758	0.0784
12	0.0126	0.0109	0.0127	0.0256	0.0310	0.0581	0.0698
14	0.0125	0.0104	0.0135	0.0183	0.0184	0.0487	0.0632
16	—	0.0102	0.0123	0.0163	0.0144	0.0391	0.0637
18	—	—	0.0117	0.0162	0.0130	0.0305	0.0507
20	—	—	0.0122	0.0141	0.0157	0.0242	0.0428
22	—	—	—	0.0122	—	0.0203	—
24	—	—	—	0.0120	—	0.0197	0.0298
26	—	—	—	0.0126	—	0.0183	—
28	—	—	—	—	—	0.0180	0.0250
30	—	—	—	—	—	0.0173	—
32	—	—	—	—	—	0.0170	0.0224
34	—	—	—	—	—	0.0187	—
36	—	—	—	—	—	0.0181	0.0218
38	—	—	—	—	0.0154	0.0191	—
40	—	—	—	—	0.0155	—	0.0171
46	—	—	—	—	—	—	0.0178
50	—	—	—	—	—	—	0.0160
54	—	—	—	—	—	—	0.0141
58	—	—	—	—	—	—	0.0158
64	—	—	—	—	—	—	0.0126
Absorc. (mg/cm ²)	3.179	1.819	2.011	2.619	2.045	2.745	4.493

Tabla 5.10: Porcentaje de cloruros totales referidos al peso de muestra, determinados en las probetas de hormigón H-35 con PVC/S = 40 mg/cm² y HR del 98%

5.2. RESULTADOS EXPERIMENTALES

Prof. (mm)	%Cl ⁻ total referido al peso de muestra				
	C4A	C4D	C4E	C4F	C4G
0.5	1.1628	1.1679	0.9013	0.8630	0.7719
1.5	0.1980	0.3899	0.1624	0.2973	0.4371
2.5	0.0574	0.0886	0.0565	0.1637	0.2230
3.5	0.0244	0.0341	0.0266	0.0549	0.1269
4.5	0.0192	0.0197	0.0175	0.0273	0.0598
6	0.0126	0.0146	0.0135	0.0166	0.0226
8	0.0107	0.0138	0.0119	0.0135	0.0131
10	—	0.0124	—	0.0115	0.0141
12	—	0.0131	—	0.0110	0.0114
14	—	—	—	0.0121	—
16	—	—	—	0.0123	—
18	—	—	—	0.0115	—
Absorc. (mg/cm ²)	3.257	3.842	2.575	3.158	3.683

Tabla 5.11: Porcentaje de cloruros totales referidos al peso de muestra, analizados en las probetas de hormigón H-35 con PVC/S = 40 mg/cm² y HR del 54%

Prof. (mm)	%Cl ⁻ libre		
	A2F	A3F	C1F
0.5	0.1701	0.2658	—
1.5	0.1698	0.2752	—
2.5	0.1689	0.2085	0.0536
3.5	0.1288	0.1634	—
4.5	0.1144	0.1273	0.0500
6	0.0937	0.0785	—
8	0.0805	0.0401	0.0370
10	0.0654	0.0192	—
12	0.0578	0.0127	0.0261
14	0.0409	0.0073	—
16	0.0309	0.0057	0.0190
18	0.0234	0.0056	—
20	0.0155	—	0.0082
22	0.0116	—	—
24	0.0080	—	0.0070
26	0.0073	—	—
28	0.0066	—	0.0086
32	—	—	0.0105

Tabla 5.12: Porcentaje de cloruros libres referidos al peso de muestra, determinados en las probetas A2F, A3F y C1F

Serie	Media (%)	Desv. Est. (%)	n° prob.
A	16	6	21
B	43	7	4
C	15	4	12

Tabla 5.13: Porcentaje relativo de absorción total de cloruro de las probetas ensayadas

5.2. RESULTADOS EXPERIMENTALES

171

totales determinados. La comparación de los perfiles no resulta sencilla, debido a la dificultad experimental de obtener absorciones de cloruro reproducibles tras la exposición a los gases de descomposición del PVC. Por esto se ha optado por realizar una normalización de los perfiles para poder compararlos adecuadamente. En vez de representar el porcentaje de cloruro frente a la profundidad, se representa el porcentaje relativo de cloruro frente a la profundidad. Este porcentaje relativo de cloruro se calcula como el cociente entre la cantidad de cloruro presente en la porción analizada de la probeta y el contenido total de cloruro de la probeta.

Las figuras 5.2 a 5.8 muestran la variación de los perfiles con el tiempo. En cada gráfica los perfiles corresponden al mismo tipo de hormigón, misma relación PVC/S y misma HR, pero diferente tiempo de conservación antes del análisis. Se aprecia claramente en las figuras el avance de los cloruros con el tiempo. En el perfil inicial todo el cloruro se encuentra muy cercano a la superficie, sin embargo, con el tiempo el perfil de cloruro se hace más plano; aumentando la concentración en el interior de la probeta y disminuyendo cerca de la superficie. Esto sucede en todos los casos excepto en las probetas que se conservan a una HR del 54% (figuras 5.5 y 5.8). En estos casos el perfil no varía con el tiempo. El contenido de agua en los poros en estas condiciones es insuficiente para permitir la difusión de los cloruros. Resulta también interesante observar que en las probetas conservadas a mayor humedad (figuras 5.2, 5.6 y 5.7) aparecen unos máximos en los perfiles que se sitúan dentro de los primeros cinco milímetros de la probeta. La concentración de cloruro en la superficie disminuye muy rápidamente, dando lugar a estos máximos. También se observa este fenómeno en un caso aislado, que es la probeta de H-25 con relación $PVC/S = 40 \text{ mg/cm}^2$, HR del 75% y 1 año de conservación (probeta A3G, figura 5.4). Se discutirá el posible origen de estos máximos más adelante (sección 5.6.1).

Las figuras 5.9 a 5.18 muestran el efecto de la HR de conservación sobre los perfiles de cloruro. En cada gráfica los perfiles corresponden al mismo tipo de hormigón, misma relación PVC/S y mismo tiempo de conservación, pero diferente humedad relativa. En las figuras se puede observar que al aumentar la HR de conservación aumenta la velocidad de difusión de los cloruros. A un mismo tiempo los cloruros penetran más en las probetas de mayor HR. Debemos destacar aquí un fenómeno que ya se ha mostrado anteriormente: a una HR del 54% no se produce la difusión de los cloruros, debido a la escasez de agua en los poros. Los perfiles de las figuras correspondientes a 1 día (figuras 5.9 y 5.14) son prácticamente iguales, pudiendo afirmarse que la mayor parte del cloruro ingresado se encuentra, para este corto periodo de difusión, en la zona más superficial del hormigón, hasta unos 2 ó 3 mm de profundidad. Este hecho permite asumir que la condición inicial expre-

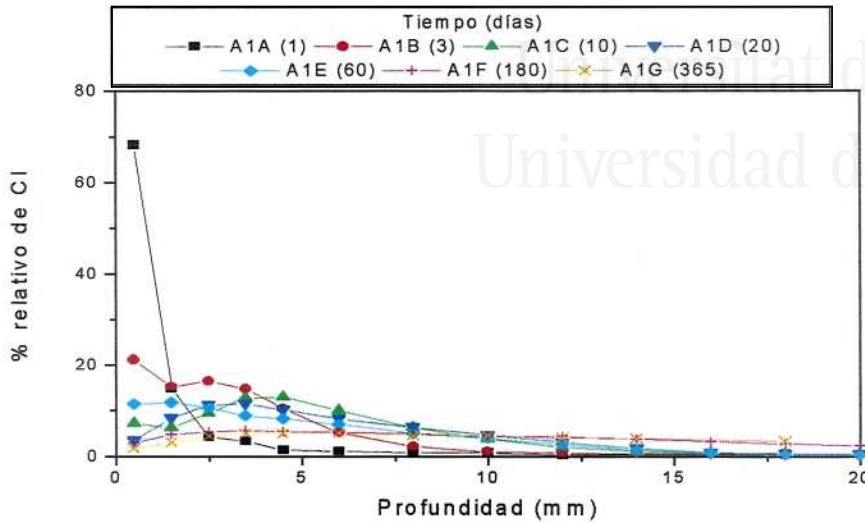


Figura 5.2: Variación de los perfiles de cloruro con el tiempo en probetas de H-25 con $\text{PVC/S} = 40 \text{ mg/cm}^2$ y HR del 98%

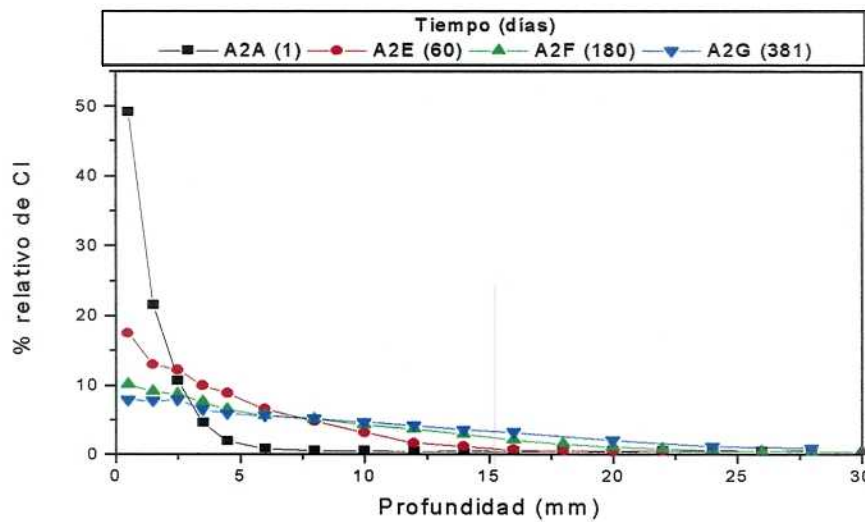


Figura 5.3: Variación de los perfiles de cloruro con el tiempo en probetas de H-25 con $\text{PVC/S} = 40 \text{ mg/cm}^2$ y HR del 86%

5.2. RESULTADOS EXPERIMENTALES

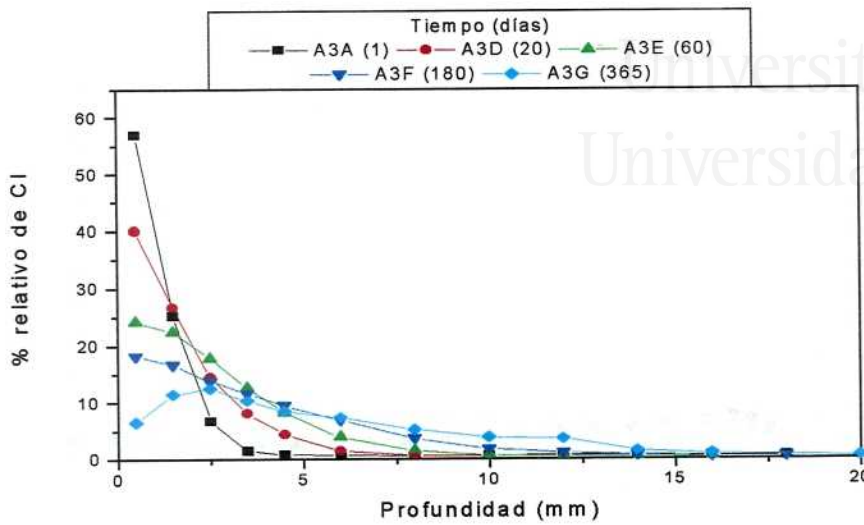


Figura 5.4: Variación de los perfiles de cloruro con el tiempo en probetas de H-25 con $PVC/S = 40 \text{ mg/cm}^2$ y HR del 75%

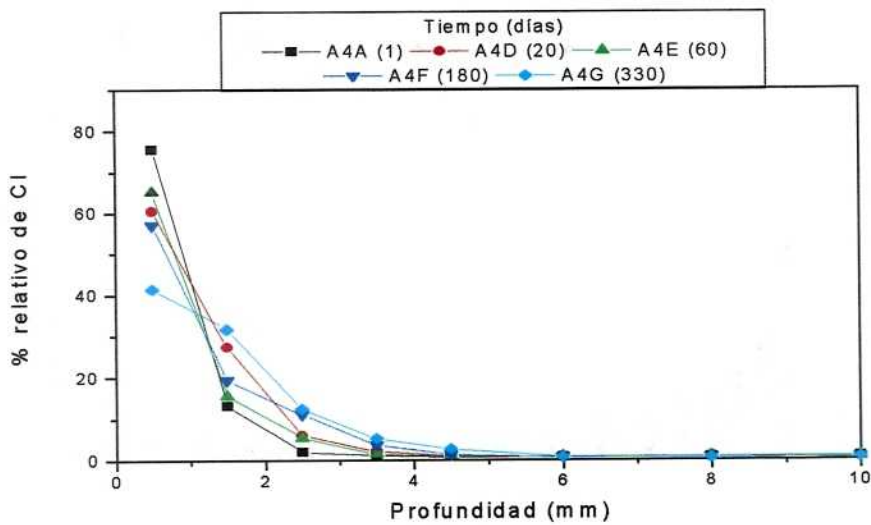


Figura 5.5: Variación de los perfiles de cloruro con el tiempo en probetas de H-25 con $PVC/S = 40 \text{ mg/cm}^2$ y HR del 54%

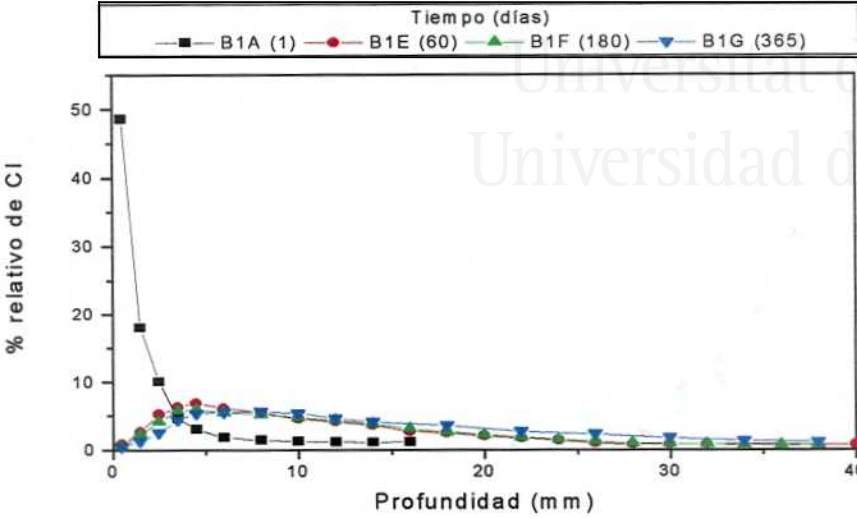


Figura 5.6: Variación de los perfiles de cloruro con el tiempo en probetas de H-25 con PVC/S = 10 mg/cm² y HR del 98%

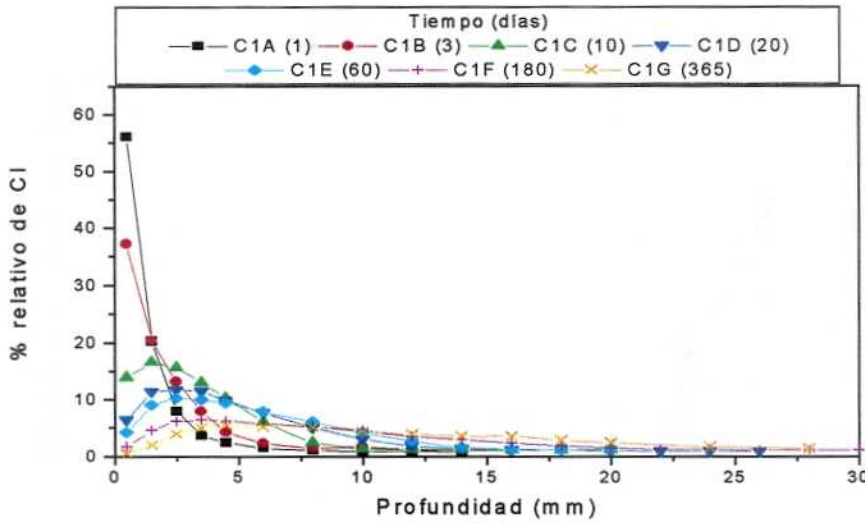


Figura 5.7: Variación de los perfiles de cloruro con el tiempo en probetas de H-35 con PVC/S = 40 mg/cm² y HR del 98%

5.2. RESULTADOS EXPERIMENTALES

175

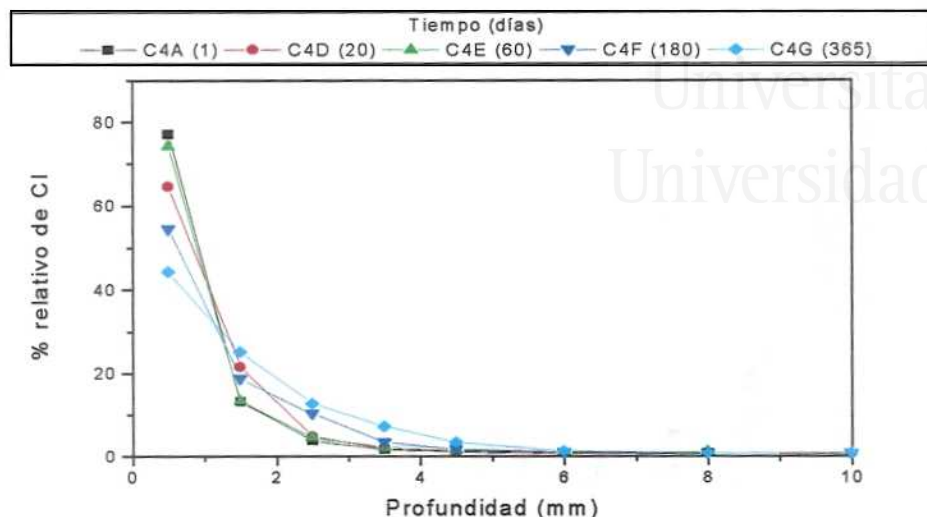


Figura 5.8: Variación de los perfiles de cloruro con el tiempo en probetas de H-35 con $PVC/S = 40 \text{ mg/cm}^2$ y HR del 54%

sada en la ecuación 5.16 se cumple adecuadamente. Estos perfiles se pueden considerar representativos de la absorción de cloruros producida durante la exposición de las probetas a los gases de combustión del PVC, ya que la difusión producida en un día será mínima. Este proceso, que probablemente consiste en la difusión gaseosa del HCl (g) en la red de poros parcialmente vacía, es independiente de la HR a la que se somete la probeta.

Las figuras 5.19 a 5.22 muestran el efecto de la relación PVC/S sobre los perfiles de cloruro. En cada gráfica los perfiles corresponden al mismo tipo de hormigón, misma HR y mismo tiempo de conservación, pero diferente relación PVC/S. En este caso no se presentan los perfiles normalizados (porcentaje relativo de cloruros frente a la profundidad) sino los perfiles tal y como se han obtenido experimentalmente (porcentaje de cloruro frente a la profundidad), ya que no tendría ningún sentido la normalización cuando lo que pretendemos comparar es el efecto de la cantidad de PVC quemado sobre los perfiles. Dada la dificultad experimental de obtener absorciones de cloruro reproducibles, estos resultados se deben considerar con cierta cautela. En las figuras se aprecia de forma clara, sin embargo, que la absorción en términos absolutos (área bajo la curva) aumenta con la relación PVC/S. Esto también se puede observar en las tablas 5.7 a 5.11 donde se muestra la absorción de cada probeta.

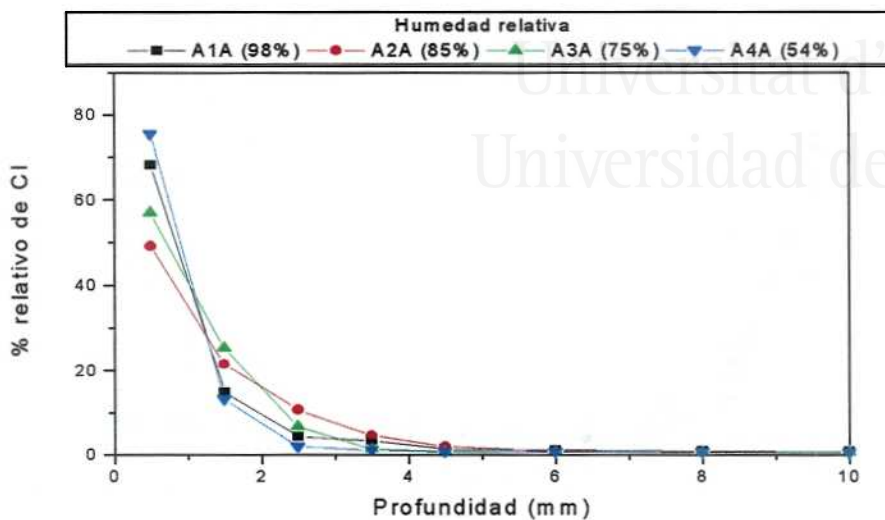


Figura 5.9: Efecto de la HR en la difusión de los cloruros en probetas de H-25 con $PVC/S = 40 \text{ mg/cm}^2$ y 1 día de conservación

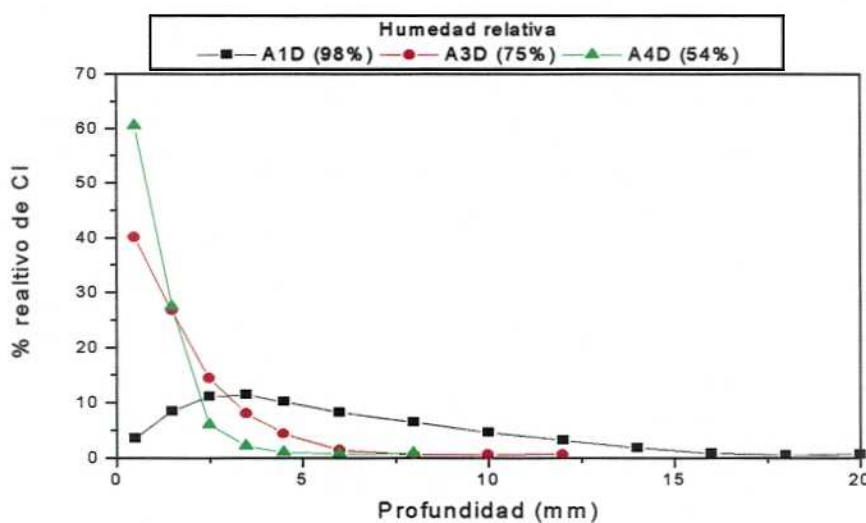


Figura 5.10: Efecto de la HR en la difusión de los cloruros en probetas de H-25 con $PVC/S = 40 \text{ mg/cm}^2$ y 20 días de conservación

5.2. RESULTADOS EXPERIMENTALES

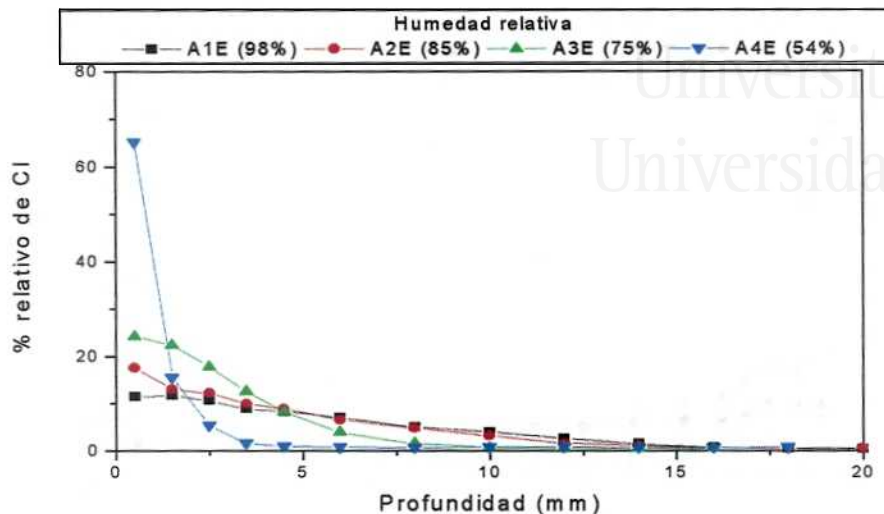


Figura 5.11: Efecto de la HR en la difusión de los cloruros en probetas de H-25 con $PVC/S = 40 \text{ mg/cm}^2$ y 60 días de conservación

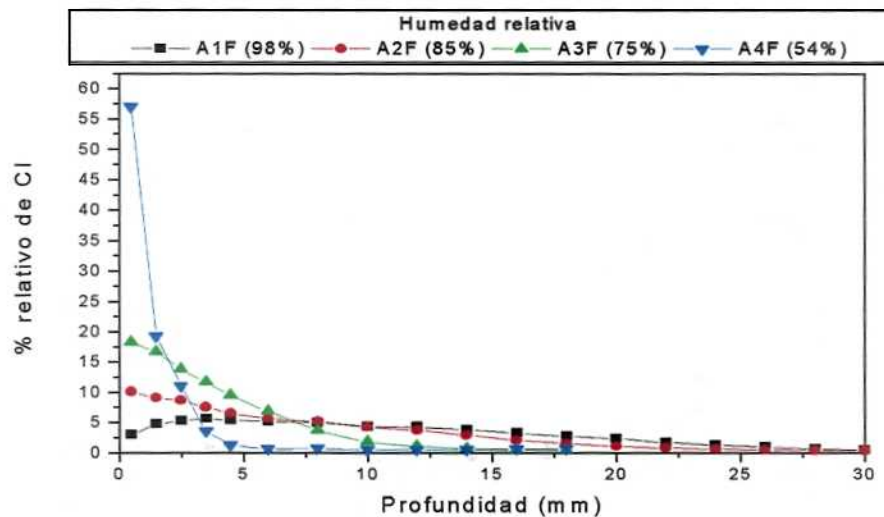


Figura 5.12: Efecto de la HR en la difusión de los cloruros en probetas de H-25 con $PVC/S = 40 \text{ mg/cm}^2$ y 180 días de conservación

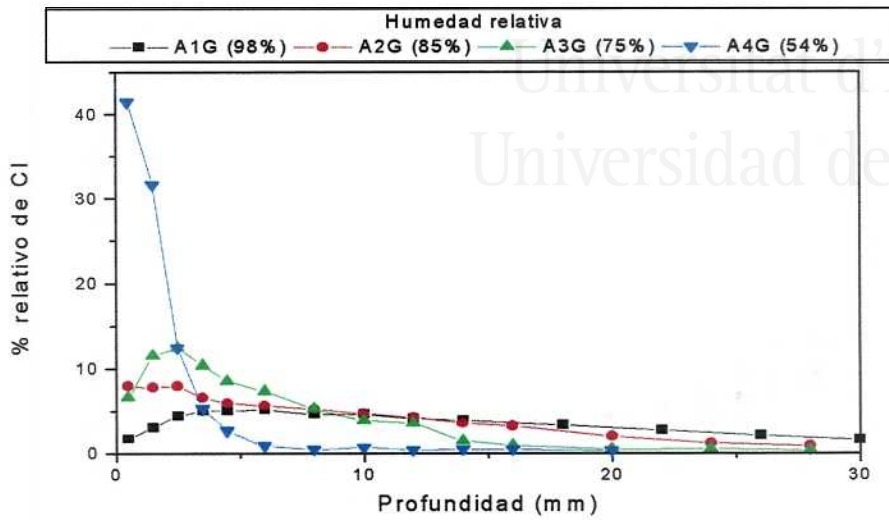


Figura 5.13: Efecto de la HR en la difusión de los cloruros en probetas de H-25 con $PVC/S = 40 \text{ mg/cm}^2$ y 365 días de conservación

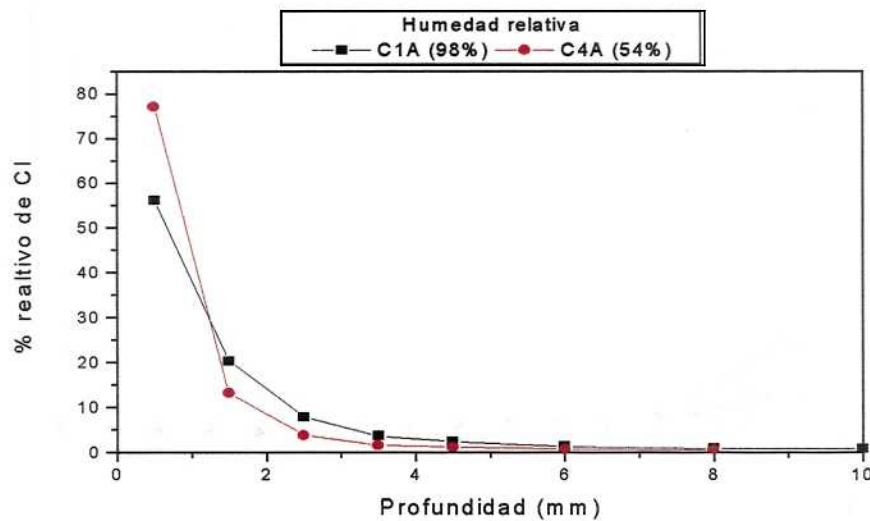


Figura 5.14: Efecto de la HR en la difusión de los cloruros en probetas de H-35 con $PVC/S = 40 \text{ mg/cm}^2$ y 1 día de conservación

5.2. RESULTADOS EXPERIMENTALES

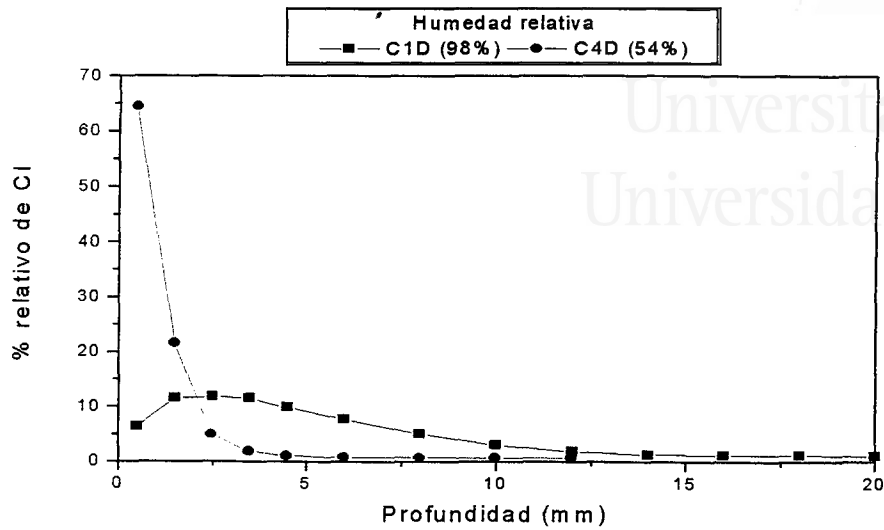


Figura 5.15: Efecto de la HR en la difusión de los cloruros en probetas de H-35 con $PVC/S = 40 \text{ mg/cm}^2$ y 20 días de conservación

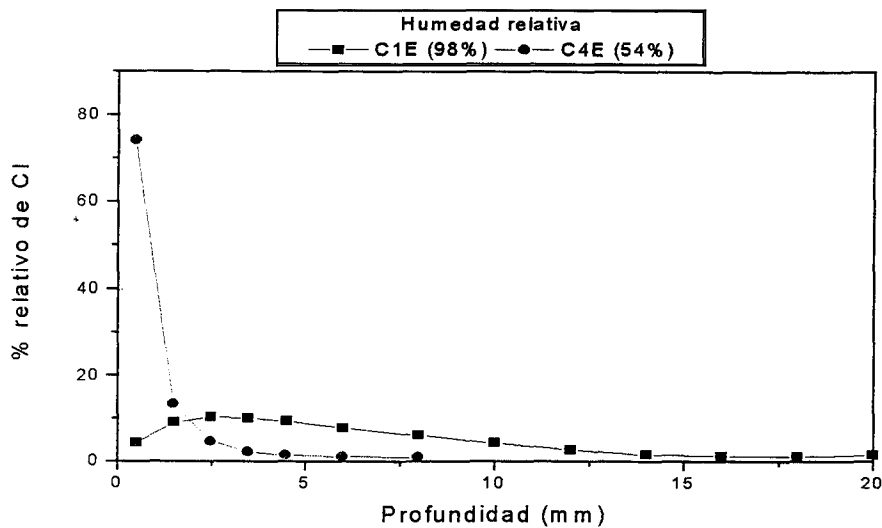


Figura 5.16: Efecto de la HR en la difusión de los cloruros en probetas de H-35 con $PVC/S = 40 \text{ mg/cm}^2$ y 60 días de conservación

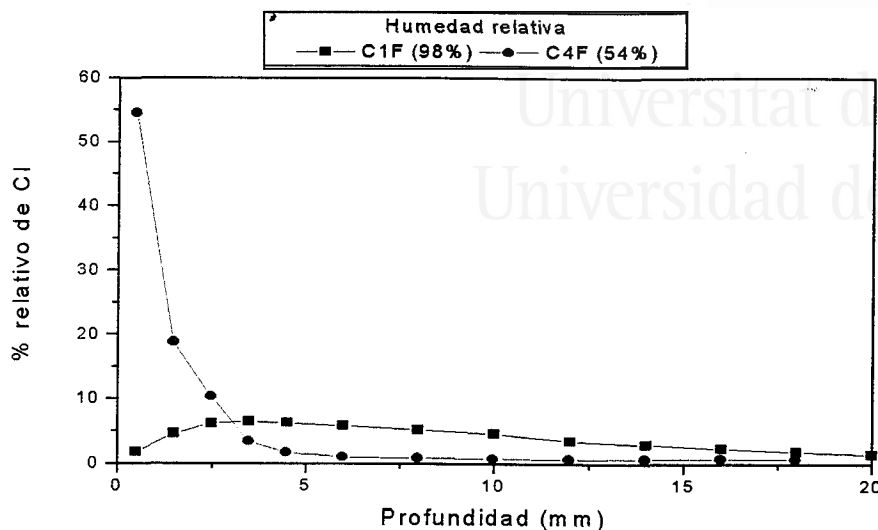


Figura 5.17: Efecto de la HR en la difusión de los cloruros en probetas de H-35 con $PVC/S = 40 \text{ mg/cm}^2$ y 180 días de conservación

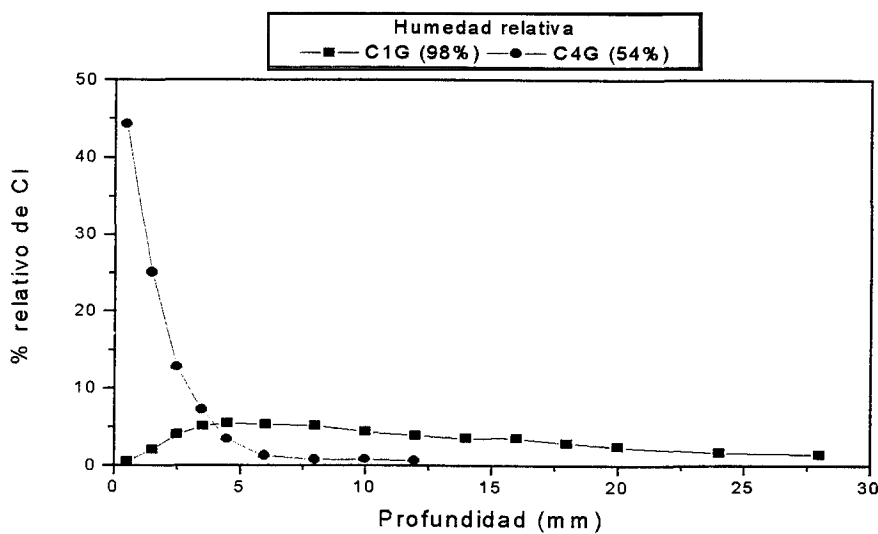


Figura 5.18: Efecto de la HR en la difusión de los cloruros en probetas de H-35 con $PVC/S = 40 \text{ mg/cm}^2$ y 365 días de conservación

5.2. RESULTADOS EXPERIMENTALES

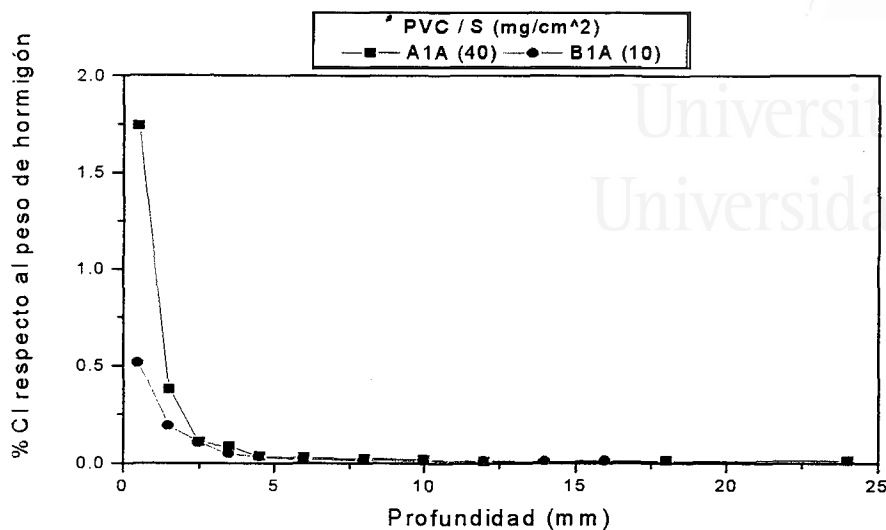


Figura 5.19: Efecto de la relación PVC/S en la difusión de los cloruros en probetas de H-25 con una HR del 98% y 1 día de conservación

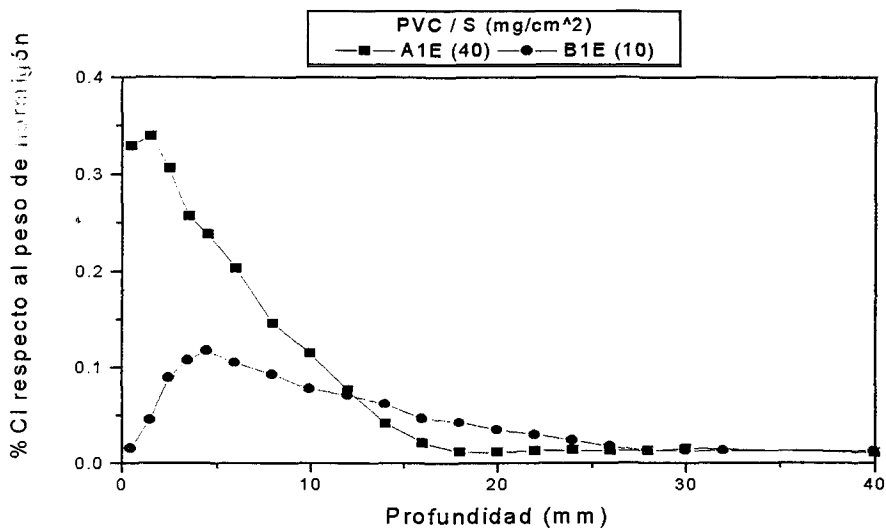


Figura 5.20: Efecto de la relación PVC/S en la difusión de los cloruros en probetas de H-25 con una HR del 98% y 60 días de conservación

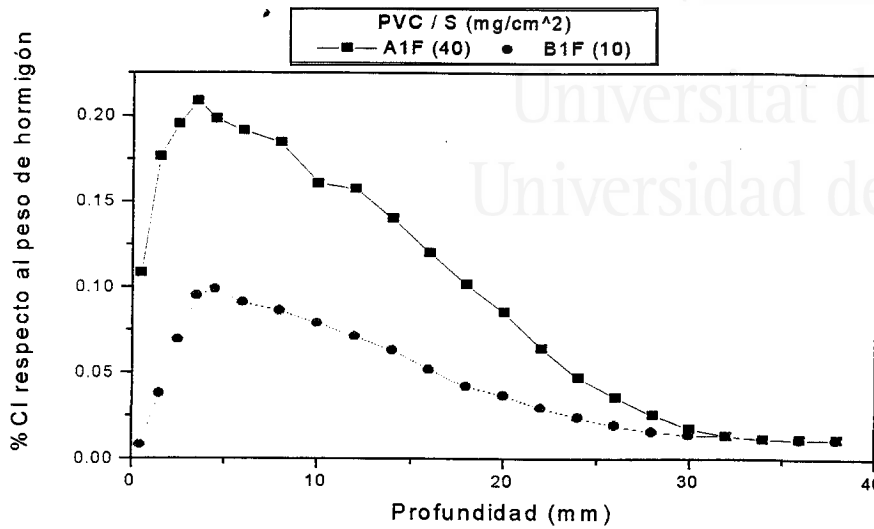


Figura 5.21: Efecto de la relación PVC/S en la difusión de los cloruros en probetas de H-25 con una HR del 98% y 180 días de conservación

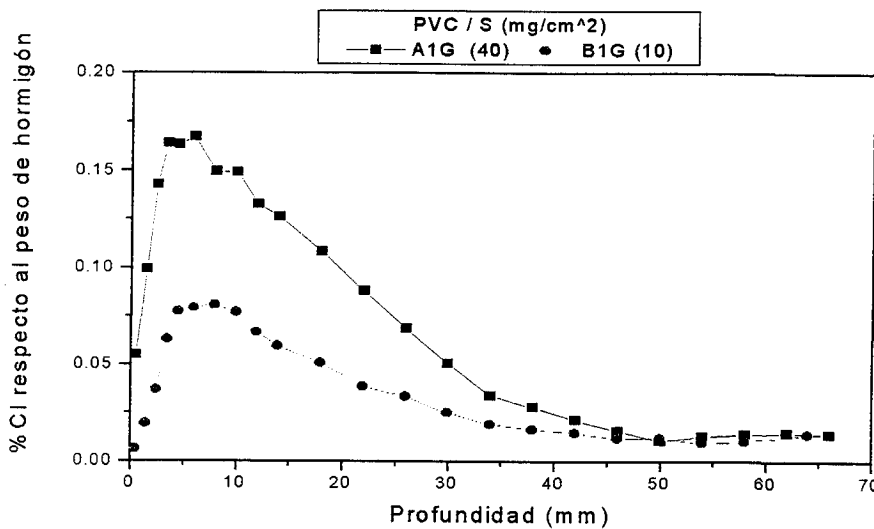


Figura 5.22: Efecto de la relación PVC/S en la difusión de los cloruros en probetas de H-25 con una HR del 98% y 365 días de conservación

5.2. RESULTADOS EXPERIMENTALES

183

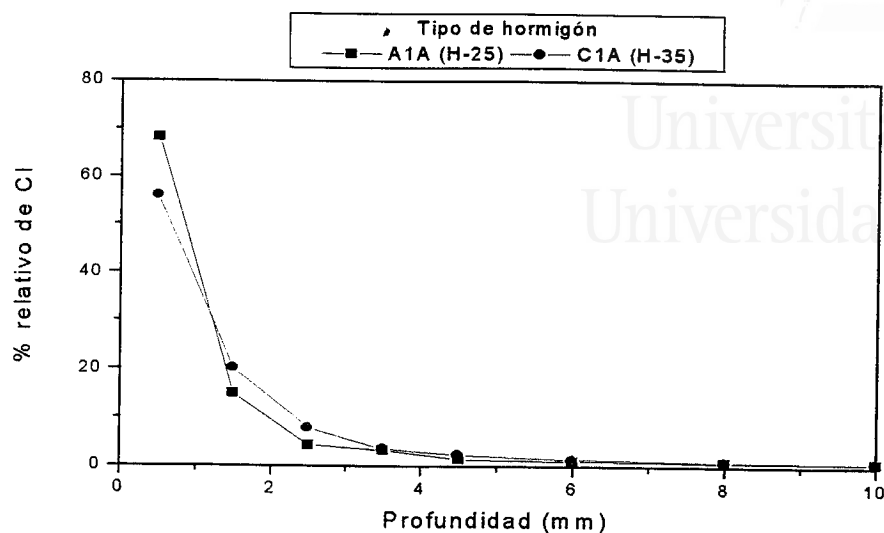


Figura 5.23: Efecto del tipo de hormigón en la difusión de los cloruros en probetas con $PVC/S = 40 \text{ mg/cm}^2$, HR del 98% y 1 día de conservación

Las figuras 5.23 a 5.34 muestran el efecto del tipo de hormigón sobre los perfiles de cloruro. En cada gráfica los perfiles corresponden a la misma relación PVC/S, misma HR y mismo tiempo de conservación, pero diferente tipo de hormigón. No se aprecian grandes diferencias entre los perfiles de ambos hormigones, lo que indica que la velocidad de difusión es parecida en los dos hormigones. Sin embargo, se debe recordar que la absorción es mayor en el hormigón de mayor porosidad (H-25) según indican las tablas 5.7 a 5.11. Esto quiere decir que aunque los perfiles normalizados sean similares, a una misma profundidad y a un mismo tiempo, el porcentaje de cloruro será mayor en el hormigón H-25. En las probetas conservadas bajo una HR del 54% se observa de nuevo que no existe difusión, independientemente del tipo de hormigón que se utilice.

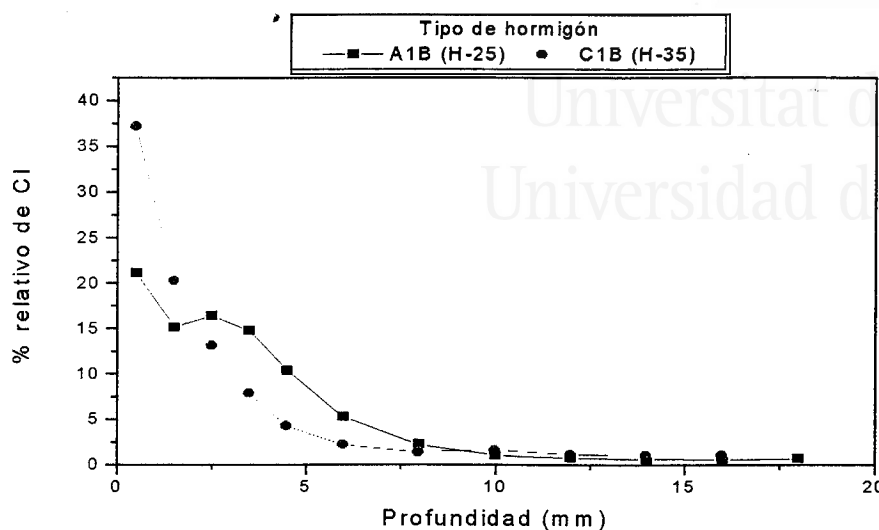


Figura 5.24: Efecto del tipo de hormigón en la difusión de los cloruros en probetas con $PVC/S = 40 \text{ mg/cm}^2$, HR del 98% y 3 días de conservación

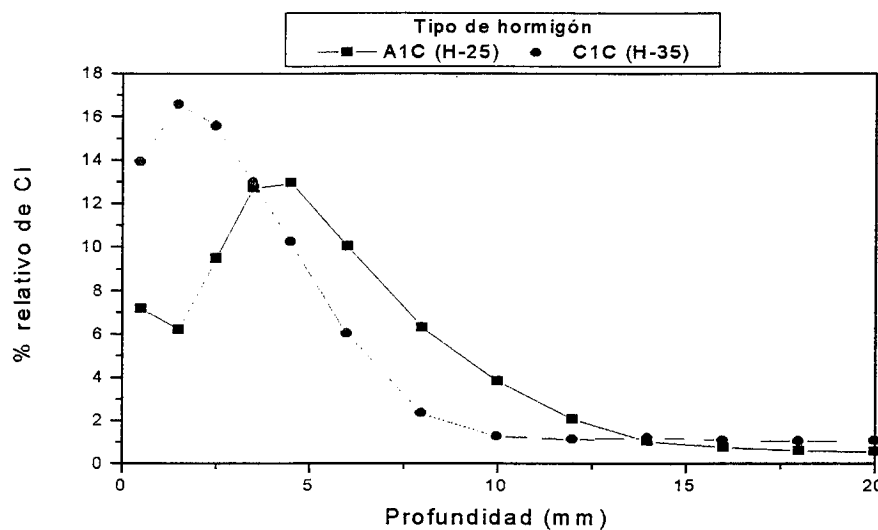


Figura 5.25: Efecto del tipo de hormigón en la difusión de los cloruros en probetas con $PVC/S = 40 \text{ mg/cm}^2$, HR del 98% y 10 días de conservación

5.2. RESULTADOS EXPERIMENTALES

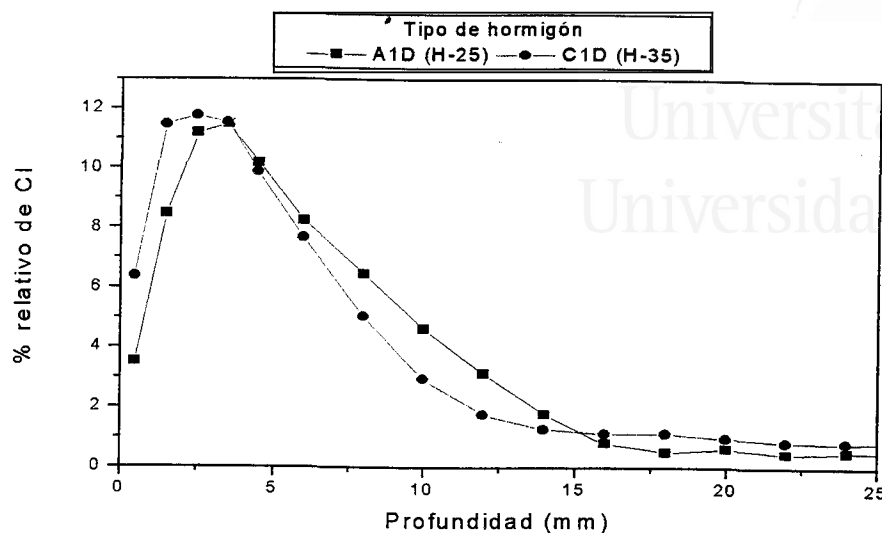


Figura 5.26: Efecto del tipo de hormigón en la difusión de los cloruros en probetas con $PVC/S = 40 \text{ mg/cm}^2$, HR del 98% y 20 días de conservación

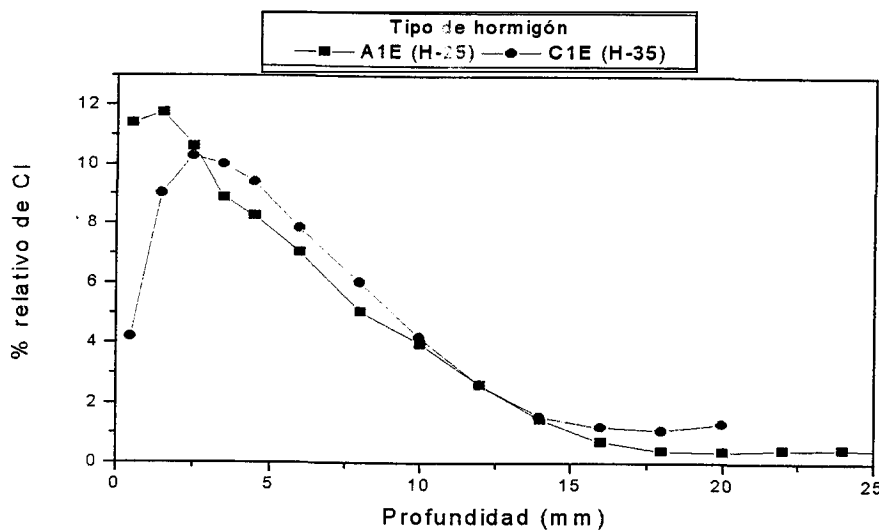


Figura 5.27: Efecto del tipo de hormigón en la difusión de los cloruros en probetas con $PVC/S = 40 \text{ mg/cm}^2$, HR del 98% y 60 días de conservación

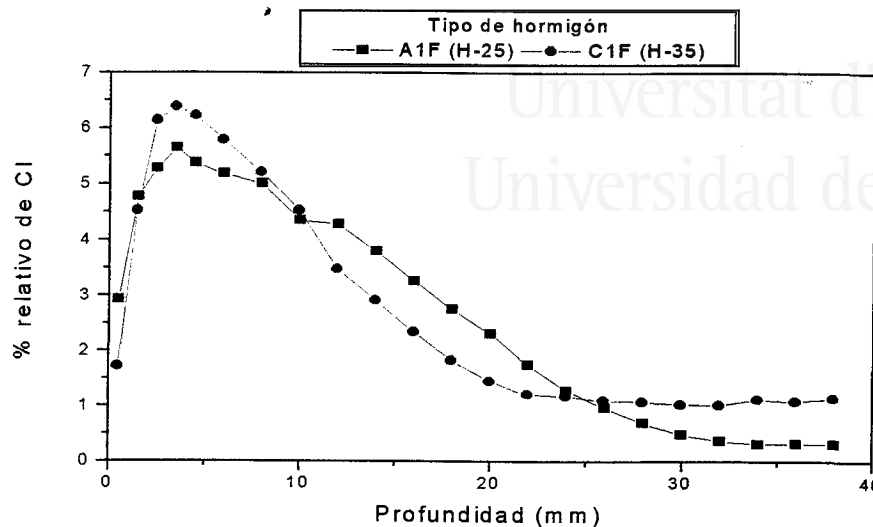


Figura 5.28: Efecto del tipo de hormigón en la difusión de los cloruros en probetas con $PVC/S = 40 \text{ mg/cm}^2$, HR del 98% y 180 días de conservación

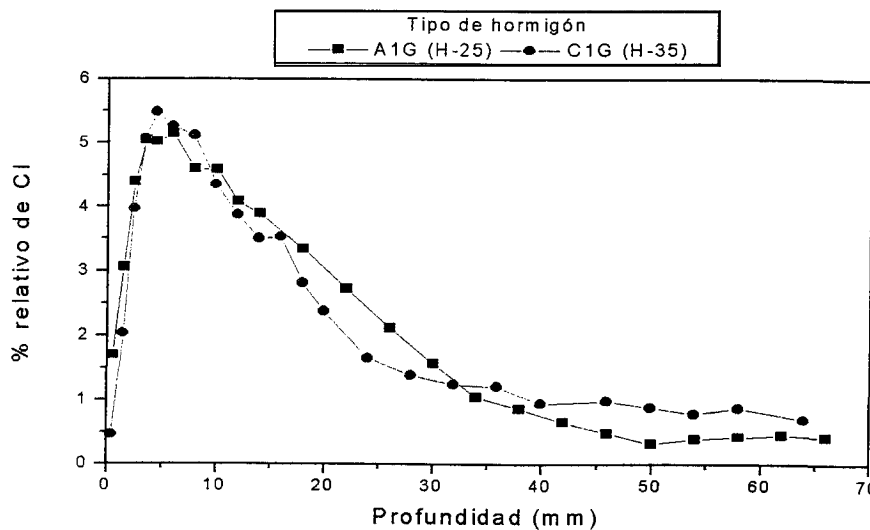


Figura 5.29: Efecto del tipo de hormigón en la difusión de los cloruros en probetas con $PVC/S = 40 \text{ mg/cm}^2$, HR del 98% y 365 días de conservación

5.2. RESULTADOS EXPERIMENTALES

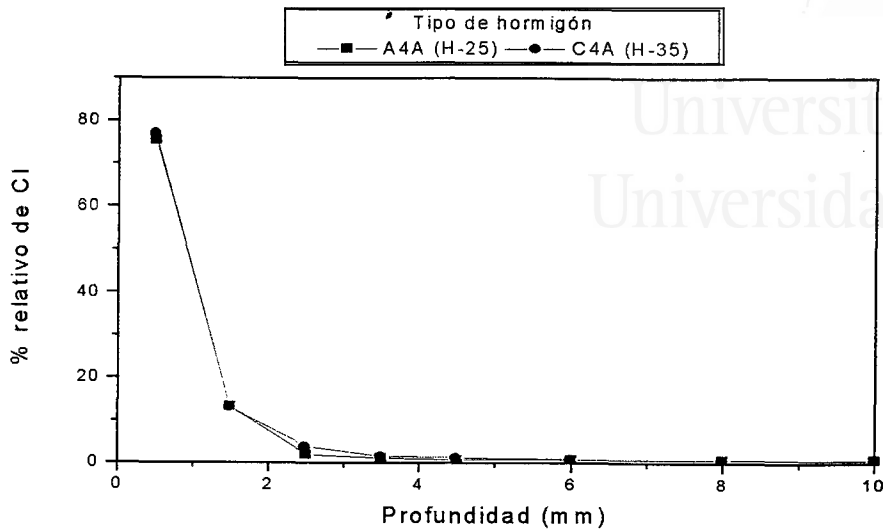


Figura 5.30: Efecto del tipo de hormigón en la difusión de los cloruros en probetas con $PVC/S = 40 \text{ mg/cm}^2$, HR del 54% y 1 día de conservación

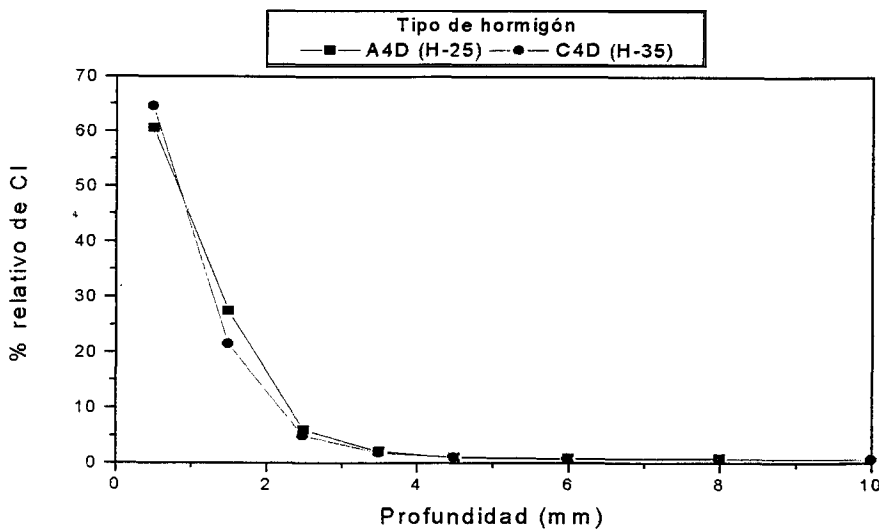


Figura 5.31: Efecto del tipo de hormigón en la difusión de los cloruros en probetas con $PVC/S = 40 \text{ mg/cm}^2$, HR del 54% y 20 días de conservación

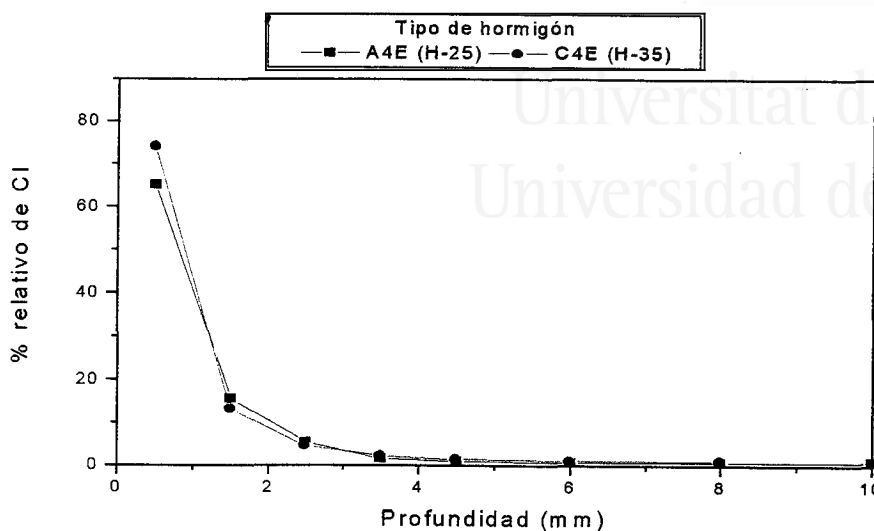


Figura 5.32: Efecto del tipo de hormigón en la difusión de los cloruros en probetas con $PVC/S = 40 \text{ mg/cm}^2$, HR del 54% y 60 días de conservación

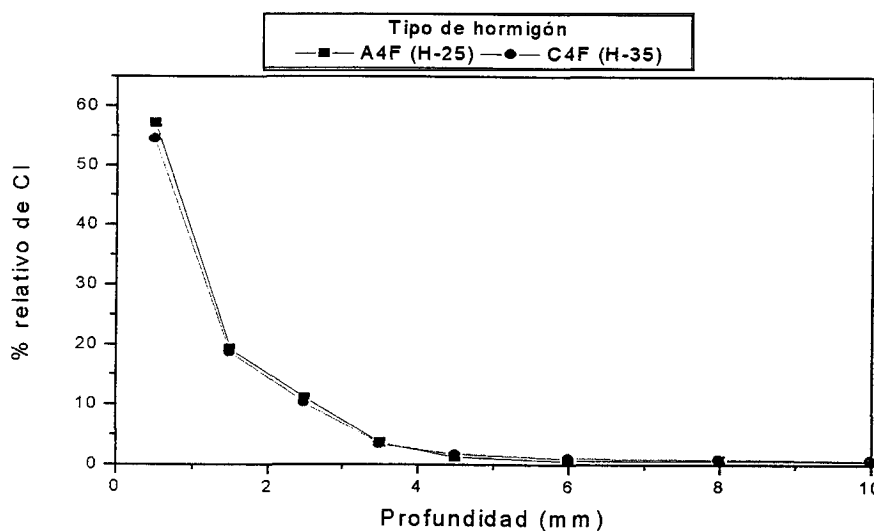


Figura 5.33: Efecto del tipo de hormigón en la difusión de los cloruros en probetas con $PVC/S = 40 \text{ mg/cm}^2$, HR del 54% y 180 días de conservación

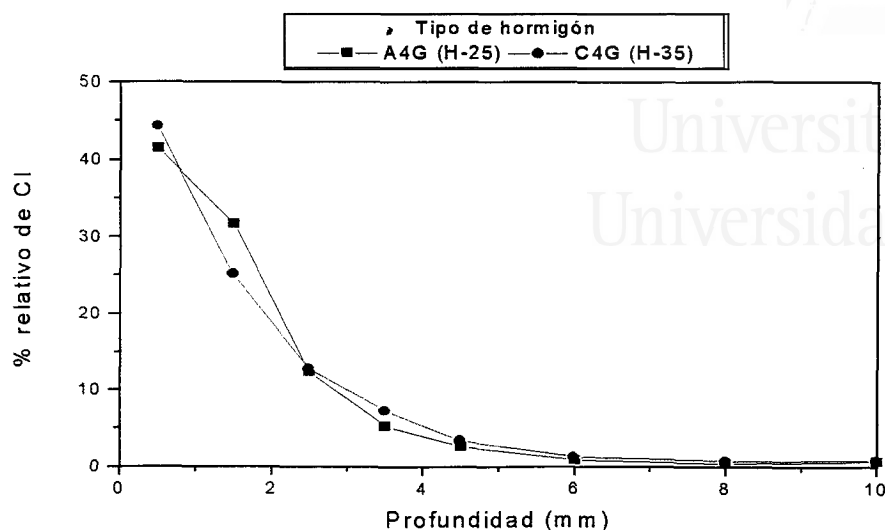


Figura 5.34: Efecto del tipo de hormigón en la difusión de los cloruros en probetas con $PVC/S = 40 \text{ mg/cm}^2$, HR del 54% y 365 días de conservación

5.3 Modelización del transporte de Cl^- en hormigones sin considerar la unión de los cloruros

Si no se consideran los procesos de unión de los cloruros a los fases sólidas del hormigón, su transporte en las probetas tras la exposición a los gases de descomposición térmica del PVC se puede modelizar de forma sencilla. De acuerdo con la segunda ley de Fick, la difusión de los cloruros estará regida por la ecuación

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla^2 c \quad (5.9)$$

donde c es la concentración de cloruro (kg/m^3), t el tiempo, ∇^2 el operador diferencial de Laplace y D una constante que recibe el nombre de coeficiente de difusión. Esta ecuación diferencial se debe resolver aplicando las adecuadas condiciones de contorno.

En primer lugar podemos aceptar en la probeta una difusión plana que se produce a lo largo del eje x , desde la superficie hacia el interior. Esto simplifica la ecuación anterior a una sola dimensión:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\nabla^2 c = D \left[\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right] = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (5.10)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (5.11)$$

A una profundidad suficientemente grande podemos asumir que no llegan los cloruros (difusión semi-infinita) y por tanto aquí la concentración es nula. Esta es la primera condición de contorno que expresamos como:

$$\lim_{x \rightarrow \infty} c(x, t) = 0 \quad (5.12)$$

El aporte de cloruros se produce inicialmente, a $t = 0$. Posteriormente no se produce más aporte de cloruro y puesto que éste tampoco puede salir de la probeta, la masa total de cloruro dentro de la probeta (M) permanecerá constante. Esta segunda condición de contorno la expresamos como:

$$M = \int_V c(x, t) dV \quad (5.13)$$

donde V es el volumen de la probeta y M es constante. Puesto que la probeta tiene una sección S uniforme, es conveniente expresar la ecuación anterior como:

$$M = \int_V c(x, t) dV = \int_0^\infty c(x, t) S dx \rightarrow \int_0^\infty c(x, t) dx = \frac{M}{S} = m \quad (5.14)$$

$$\int_0^\infty c(x, t) dx = m \quad (5.15)$$

donde m —que es una constante—, será la cantidad de cloruro absorbida por la probeta por unidad de superficie (mg/cm^2). Si este modelo se ajusta bien a los datos experimentales, el valor de m coincidirá con la absorción obtenida experimentalmente y que se presenta en las tablas 5.7 a 5.11.

Asumimos que el cloruro aportado inicialmente se deposita en la superficie de la probeta de forma que para $t = 0$ todo el cloruro se halla en $x = 0$. Esta condición de contorno la expresamos como:

$$c(x, 0) = m\delta(x) \quad (5.16)$$

donde $\delta(x)$ es la función delta de Dirac. El valor de esta función es nulo para $x \neq 0$ y tiene valor infinito en $x = 0$. Sin embargo, esta función tiene la propiedad

$$\int_0^\infty \delta(x) dx = 1 \quad (5.17)$$

Esto asegura que la segunda condición de contorno (ecuación 5.15) se cumpla también para $t = 0$.

La resolución de la ecuación 5.11 con las condiciones de contorno 5.12, 5.15 y 5.16 se puede llevar a cabo analíticamente mediante el método de la transformada de Laplace [75]. La solución que se obtiene es:

$$c(x, t) = \frac{m}{\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \quad (5.18)$$

Esta ecuación está expresada en función de la concentración de cloruros c (kg/m^3), sin embargo es conveniente expresarla en función del porcentaje de cloruros. Esto lo podemos hacer mediante la relación

$$\frac{\%Cl^-}{100} = \frac{c}{d_{conj}} \quad (5.19)$$

donde d_{conj} es la densidad de conjunto del hormigón. Queda entonces:

$$\%Cl^- = \frac{100m}{d_{conj}\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \quad (5.20)$$

Tomando logaritmos en esta ecuación encontramos una relación lineal entre el logaritmo del porcentaje de cloruros y el cuadrado de la profundidad:

$$\ln(\%Cl^-) = \ln \frac{100m}{d_{conj}\sqrt{\pi Dt}} - \frac{x^2}{4Dt} = A - Bx^2 \quad (5.21)$$

Una regresión lineal de los datos experimentales del perfil de cloruros $\ln(\%Cl^-)$ frente a x^2 nos proporcionará las constantes A y B , y de ellas / podemos calcular el coeficiente de difusión D y la absorción de la probeta m :

$$D = \frac{1}{4Bt} \quad (5.22)$$

$$m = \frac{d_{conj} e^A \sqrt{\pi/B}}{200} \quad (5.23)$$

Estos serán los parámetros que mejor ajustan los datos experimentales al modelo propuesto.

5.4 Modelización del transporte de Cl^- en hormigón considerando la unión de los cloruros

La modelización del fenómeno estudiado se realiza en dos pasos. En primer lugar debemos establecer un modelo de los procesos que se dan. El modelo supone una simplificación de los procesos reales y en él se deben considerar tan solo los fenómenos que sean relevantes para describir el transporte de cloruros. Así, por ejemplo se han considerado la difusión y los procesos de unión del cloruro a las fases sólidas del hormigón, pero no se tuvieron en cuenta otros mecanismos de transporte que en principio no contribuyen en este caso al transporte de cloruros, como la electromigración o la convección. El modelo nos proporcionará unas ecuaciones de cuya resolución obtendremos la concentración de cloruro en función de las variables estudiadas (posición, tiempo, humedad relativa, etc). La resolución de estas ecuaciones implica el conocimiento de ciertos parámetros cuyo valor es en principio desconocido. Se trata del coeficiente de difusión y de los parámetros que definen la isoterma. En el segundo paso de la modelización buscamos los valores de estos parámetros que mejor describan los resultados experimentales, es decir, ajustamos el modelo a los datos experimentales.

5.4.1 El modelo de transporte de cloruros en el hormigón

La modelización realizada se basa en la desarrollada por Sagües y Kranc [76], que tiene en cuenta los procesos de unión de los iones Cl^- a las fases sólidas del hormigón. En la modelización se tomaron las siguientes consideraciones:

1. Se considera difusión plana semi-infinita en un hormigón cuya porosidad ($\varepsilon = V_{\text{poros}}/V_{\text{hormigón}}$; $0 \leq \varepsilon \leq 1$) y grado de saturación ($\varphi = V_{\text{disolución}}/V_{\text{poros}}$; $0 \leq \varphi \leq 1$) son uniformes en toda la probeta. El producto $\varepsilon\varphi$ ($\varepsilon\varphi = V_{\text{disolución}}/V_{\text{hormigón}}$; $0 \leq \varepsilon\varphi \leq 1$) representa la fracción del volumen del hormigón ocupada por disolución.
2. Se aceptan coeficientes de actividad unidad para todas las especies presentes en la disolución de los poros.
3. Los cloruros se hallan en dos condiciones:

Cloruro libre disuelto en el agua de los poros y capaz de difundir a través de esta.

Cloruro ligado unido a las fases sólidas químicamente o por adsorción, e incapaz de desplazarse.

La concentración de cloruro libre (kg/m^3) referida a volumen de disolución de los poros se designa por C_f y si se expresa por unidad de volumen de hormigón se designa por C_F . Las concentraciones de Cl^- ligado y total (libre + ligado), que sólo se pueden referir a volumen de hormigón se designan por C_B y C_T respectivamente.

4. Tan solo el Cl^- libre es capaz de moverse a través del hormigón, y lo hace difundiendo a través de la disolución de poros de acuerdo a la primera ley de Fick:

$$\vec{J} = -D\vec{\nabla}C_f \quad (5.24)$$

donde \vec{J} es el flujo de Cl^- ($\text{kg m}^{-2}\text{s}^{-1}$) referido a unidad de área de disolución, D es el coeficiente de difusión (cm^2/s) y $\vec{\nabla}$ es el operador diferencial vectorial gradiente.

5. Los procesos de unión del Cl^- de la disolución a las fases sólidas del hormigón constituyen un equilibrio que se alcanza instantáneamente. Este equilibrio se describe mediante una isoterma en la que se expresa la concentración de cloruros ligados en función de la concentración de cloruros libres $C_B = f(C_F)$.
6. No se consideraron otros posibles mecanismos de transporte como la absorción capilar o la migración.

La primera de estas aproximaciones es quizá la más difícil de asumir, ya que las propiedades de un hormigón (porosidad, densidad, ...) pueden variar sensiblemente en los primeros milímetros de profundidad [77].

La penúltima de las consideraciones realizadas puede resultar también una aproximación grosera, de acuerdo a los datos obtenidos por Tang y Nilsson [24] en el estudio de las isotermas de adsorción de Cl^- en morteros.

5.4.1.1 La ecuación de difusión

La ecuación diferencial que rige el movimiento del cloruro se puede obtener a partir de un balance microscópico de materia: La variación con el tiempo de la cantidad de Cl^- total en un cierto volumen de referencia de hormigón V será:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V C_T dV \quad (5.25)$$

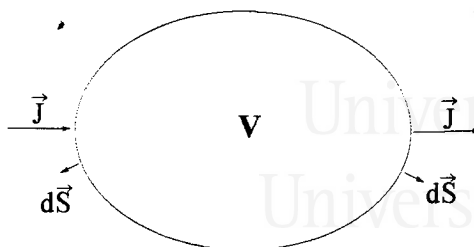


Figura 5.35: Volumen de referencia para obtener la ecuación de difusión

Esta variación debe ser igual a la cantidad de Cl^- que entra por unidad de tiempo en este volumen menos la que sale. Tal como muestra la figura 5.35 esta magnitud viene dada por la integral de superficie

$$- \int_{S'} \vec{J} \cdot d\vec{S}' \quad (5.26)$$

siendo S' el área de disolución atravesada por los iones Cl^- , que estará relacionada con el área que encierra al volumen de referencia V mediante

$$d\vec{S}' = \varepsilon\varphi d\vec{S} \quad (5.27)$$

El signo negativo en la ecuación 5.26 proviene del hecho de que $d\vec{S}'$ apunta hacia el exterior de la superficie.

Quedará por tanto:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V C_T dV = - \int_{S'} \vec{J} \cdot d\vec{S}' = - \oint_S \varepsilon\varphi \vec{J} \cdot d\vec{S} \quad (5.28)$$

$$\int_V \frac{\partial C_T}{\partial t} dV + \oint_S \varepsilon\varphi \vec{J} \cdot d\vec{S} = 0 \quad (5.29)$$

donde hemos aceptado que se puede invertir el orden de la derivación y la integración. Aplicando a esta ecuación el teorema de la divergencia:

$$\int_V \frac{\partial C_T}{\partial t} dV + \int_V \varepsilon\varphi \vec{\nabla} \cdot \vec{J} dV = 0 \quad (5.30)$$

$$\int_V \left(\frac{\partial C_T}{\partial t} + \varepsilon\varphi \vec{\nabla} \cdot \vec{J} \right) dV = 0 \quad (5.31)$$

donde $\vec{\nabla} \cdot$ es el operador diferencial vectorial divergencia. Puesto que el volumen V es arbitrario, para que se cumpla esta última ecuación, necesariamente debe ser el integrando nulo:

$$\frac{\partial C_T}{\partial t} + \varepsilon\varphi \vec{\nabla} \cdot \vec{J} = 0 \quad (5.32)$$

$$\frac{\partial C_T}{\partial t} = -\varepsilon\varphi \vec{\nabla} \cdot \vec{J} \quad (5.33)$$

Teniendo en cuenta que C_f y C_F están relacionados por

$$C_F = \varepsilon\varphi C_f \quad (5.34)$$

y que $\varepsilon\varphi$ no varía con la posición, podemos escribir el flujo de Cl^- como

$$\vec{J} = -D \vec{\nabla} \left(\frac{C_F}{\varepsilon\varphi} \right) = -\frac{D}{\varepsilon\varphi} \vec{\nabla} C_F \quad (5.35)$$

Sustituyendo esta ecuación en 5.33:

$$\frac{\partial C_T}{\partial t} = -\varepsilon\varphi \vec{\nabla} \cdot \left(-\frac{D}{\varepsilon\varphi} \vec{\nabla} C_F \right) = \vec{\nabla} \cdot (D \vec{\nabla} C_F) \quad (5.36)$$

Es conveniente expresar la ecuación anterior en función de C_T . Para ello vamos a considerar que existe una relación entre C_B y C_F , es decir que C_B es una función de C_F . Esta relación matemática tiene un claro significado físico: los procesos de unión del Cl^- a las fases sólidas del hormigón determinarán la dependencia existente entre C_B y C_F . Si se trata de un equilibrio que se alcanza instantáneamente (o cuya cinética es muy rápida comparada con la difusión) la cantidad de Cl^- ligado (C_B) dependerá exclusivamente de la cantidad de Cl^- libre (C_F) y será $C_B = C_B(C_F)$. Si el equilibrio se alcanza lentamente se deberá considerar la cinética de este proceso y C_B dependerá entonces no sólo de C_F sino también del tiempo, siendo $C_B = C_B(C_F, t)$. Nosotros nos limitaremos al caso en que $C_B = C_B(C_F)$. A esta relación, que se puede obtener empíricamente o se puede derivar de distintos modelos, se le conoce como *isoterma*. El caso en que $C_B = C_B(C_F, t)$ requiere un tratamiento matemático distinto [78].

Comencemos con la relación

$$C_T = C_B + C_F \quad (5.37)$$

diferenciándola

$$dC_T = dC_B + dC_F \quad (5.38)$$

Puesto que $C_B = C_B(C_F)$ tendremos que

$$dC_B = \frac{\partial C_B}{\partial C_F} dC_F \quad (5.39)$$

que sustituido en 5.38

$$dC_T = \left(1 + \frac{\partial C_B}{\partial C_F}\right) dC_F \quad (5.40)$$

$$dC_F = \frac{dC_T}{\left(1 + \frac{\partial C_B}{\partial C_F}\right)} \quad (5.41)$$

Considerando C_F como una función de C_T y diferenciando:

$$C_F = C_F(C_T) \quad \rightarrow \quad dC_F = \frac{\partial C_F}{\partial C_T} dC_T \quad (5.42)$$

Comparando las dos últimas ecuaciones tendremos que

$$\frac{\partial C_F}{\partial C_T} = \frac{1}{1 + \frac{\partial C_B}{\partial C_F}} \quad (5.43)$$

Consideremos ahora $\vec{\nabla} C_F$ en coordenadas cartesianas

$$\vec{\nabla} C_F = \frac{\partial C_F}{\partial x} \vec{i} + \frac{\partial C_F}{\partial y} \vec{j} + \frac{\partial C_F}{\partial z} \vec{k} \quad (5.44)$$

siendo \vec{i} , \vec{j} y \vec{k} los vectores unitarios en las tres direcciones del espacio. Considerando a C_F una función de C_T podemos escribir

$$\vec{\nabla} C_F = \frac{\partial C_F}{\partial C_T} \cdot \frac{\partial C_T}{\partial x} \vec{i} + \frac{\partial C_F}{\partial C_T} \cdot \frac{\partial C_T}{\partial y} \vec{j} + \frac{\partial C_F}{\partial C_T} \cdot \frac{\partial C_T}{\partial z} \vec{k} \quad (5.45)$$

Sustituyendo 5.43 en esta última ecuación

$$\vec{\nabla} C_F = \frac{\vec{\nabla} C_T}{1 + \frac{\partial C_B}{\partial C_F}} \quad (5.46)$$

Que sustituido en 5.36 nos lleva a la ecuación buscada:

$$\frac{\partial C_T}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot \left[\frac{D}{1 + \partial C_B / \partial C_F} \vec{\nabla} C_T \right] \quad (5.47)$$

Si bien esta ecuación ha sido obtenida usando coordenadas cartesianas, es válida para cualquier sistema de coordenadas [76].

El factor $\frac{D}{1+\partial C_B/\partial C_F}$ se puede expresar en función de C_T . Definimos entonces

$$D_{ap}(C_T) = \frac{D}{1 + \frac{\partial C_B}{\partial C_F}} \quad (5.48)$$

y queda

$$\frac{\partial C_T}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot [D_{ap}(C_T) \vec{\nabla} C_T] \quad (5.49)$$

Nótese que $D_{ap}(C_T)$ en esta ecuación representa un coeficiente de difusión aparente que depende de C_T debido al fenómeno de unión de los iones Cl^- a las fases sólidas del hormigón.

La ecuación 5.49 representa una situación general, dentro de la cual se incluye el caso de transporte sin fenómeno de unión de Cl^- . En este caso será $C_B = 0$ y $\partial C_B/\partial C_F = 0$, por lo que $D_{ap}(C_T) = D$, reduciéndose la ecuación 5.49 a la segunda ley de Fick de la difusión, como cabía esperar:

$$\frac{\partial C_T}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot (D \vec{\nabla} C_T) = D \vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla} C_T \quad (5.50)$$

$$\frac{\partial C_T}{\partial t} = D \nabla^2 C_T \quad (5.51)$$

Para resolver el problema que estamos tratando debemos expresar la ecuación general 5.49 en coordenadas cartesianas

$$\frac{\partial C_T}{\partial t} = \left[\vec{i} \frac{\partial}{\partial x} + \vec{j} \frac{\partial}{\partial y} + \vec{k} \frac{\partial}{\partial z} \right] \cdot \left[D_{ap} \frac{\partial C_T}{\partial x} \vec{i} + D_{ap} \frac{\partial C_T}{\partial y} \vec{j} + D_{ap} \frac{\partial C_T}{\partial z} \vec{k} \right] \quad (5.52)$$

$$\frac{\partial C_T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D_{ap} \frac{\partial C_T}{\partial x} \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[D_{ap} \frac{\partial C_T}{\partial y} \right] + \frac{\partial}{\partial z} \left[D_{ap} \frac{\partial C_T}{\partial z} \right] \quad (5.53)$$

Para una difusión plana en la que los iones Cl^- se desplazan en la dirección x , la concentración C_T será uniforme para cualquier plano $x = \text{const}$, por lo que $\partial C_T/\partial y = \partial C_T/\partial z = 0$ y la ecuación anterior queda como

$$\frac{\partial C_T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D_{ap}(C_T) \frac{\partial C_T}{\partial x} \right] \quad (5.54)$$

Operando

$$\frac{\partial C_T}{\partial t} = \frac{\partial D_{ap}(C_T)}{\partial x} \cdot \frac{\partial C_T}{\partial x} + D_{ap}(C_T) \frac{\partial^2 C_T}{\partial x^2} \quad (5.55)$$

Ahora bien

$$\frac{\partial D_{ap}(C_T)}{\partial x} = \frac{\partial D_{ap}(C_T)}{\partial C_T} \cdot \frac{\partial C_T}{\partial x} = D'_{ap}(C_T) \frac{\partial C_T}{\partial x} \quad (5.56)$$

Donde hemos definido

$$D'_{ap}(C_T) = \frac{\partial D_{ap}(C_T)}{\partial C_T} \quad (5.57)$$

Sustituyendo 5.56 en 5.55 queda

$$\frac{\partial C_T}{\partial t} = D'_{ap}(C_T) \left(\frac{\partial C_T}{\partial x} \right)^2 + D_{ap}(C_T) \frac{\partial^2 C_T}{\partial x^2} \quad (5.58)$$

Esta es la ecuación diferencial que rige el transporte de Cl^- en un medio que es capaz de inmovilizarlo parcialmente de acuerdo a la isoterma $C_B = C_B(C_F)$. Su resolución con las adecuadas condiciones de contorno nos proporcionará C_T en función de la posición y el tiempo $C_T = C_T(x, t)$.

5.4.1.2 La isoterma

Para resolver la ecuación 5.58 es necesario conocer la isoterma $C_B = C_B(C_F)$, la cual determinará el coeficiente de difusión aparente $D_{ap}(C_T)$ que viene definido por la ecuación 5.48.

La isoterma puede venir dada en forma de una expresión analítica o de forma tabulada. Examinamos a continuación varios tipos de isotermas y las expresiones de D_{ap} y D'_{ap} que se obtienen de ellas.

5.4.1.2.1 Isoterma de Langmuir

Una de las isotermas más sencillas es la de Langmuir. Para su obtención se supone que las partículas que se adsorben ocupan un cierto espacio sobre la superficie, pero no interaccionan entre ellas [79]. Todos los sitios de adsorción son idénticos, teniendo la misma energía de adsorción. Para elevadas concentraciones de adsorbato, las partículas llegan a ocupar toda la superficie, formando una monocapa de adsorción. Esta monocapa supone la cantidad máxima que se puede adsorber, ya que no es posible la formación de una segunda capa de adsorbato sobre la primera.

La isoterma de Langmuir viene dada por la expresión

$$C_B = \frac{kC_C C_F}{1 + kC_F} \quad (5.59)$$

donde k y C_C son constantes. Para bajas concentraciones de Cl^- libre ($kC_F \ll 1$) la concentración de Cl^- ligado crece linealmente con la de Cl^- libre:

$$C_B \simeq kC_C C_F \quad (kC_F \ll 1) \quad (5.60)$$

5.4. MODELIZACIÓN DEL TRANSPORTE...

199

Para elevadas concentraciones de Cl^- libre ($kC_F \gg 1$) la concentración de Cl^- ligado alcanza un valor máximo o valor de saturación (se ha completado la monocapa):

$$C_B \simeq C_C \quad (kC_F \gg 1) \quad (5.61)$$

Obtenemos D_{ap} derivando la isoterma respecto a C_F :

$$\frac{\partial C_B}{\partial C_F} = \frac{kC_C}{(1+kC_F)^2} \quad (5.62)$$

$$D_{ap} = \frac{D}{1 + \frac{\partial C_B}{\partial C_F}} = \frac{D}{1 + \frac{kC_C}{(1+kC_F)^2}} \quad (5.63)$$

D_{ap} viene expresado en esta ecuación en función de C_F , sin embargo debemos expresarlo en función de C_T :

$$C_T = C_F + C_B = C_F + \frac{kC_C C_F}{1+kC_F} \quad (5.64)$$

Operando

$$kC_F^2 + C_F [1 - k(C_T - C_C)] - C_T = 0 \quad (5.65)$$

Resolviendo la ecuación de segundo grado

$$\begin{aligned} C_F &= \frac{k(C_T - C_C) - 1 + \sqrt{[1 - k(C_T - C_C)]^2 + 4kC_T}}{2k} \\ &= \frac{k(C_T - C_C) - 1 + \sqrt{r}}{2k} \end{aligned} \quad (5.66)$$

Donde se requiere la raíz positiva y donde hemos definido

$$r = [1 - k(C_T - C_C)]^2 + 4kC_T \quad (5.67)$$

/ Sustituyendo 5.66 en 5.63 obtenemos

$$D_{ap} = \frac{D}{1 + \frac{4kC_C}{[1+k(C_T-C_C)+\sqrt{r}]^2}} \quad (5.68)$$

Derivando esta expresión respecto a C_T obtenemos D'_{ap}

$$D'_{ap} = \frac{8Dk^2C_C}{[1 + k(C_T - C_C) + \sqrt{r}]^3} \cdot \frac{1 + \frac{1+k(C_T-C_C)}{\sqrt{r}}}{\left[1 + \frac{4kC_C}{[1+k(C_T-C_C)+\sqrt{r}]^2}\right]^2} \quad (5.69)$$

5.4.1.2.2 Isoterma de Freundlich

En esta isoterma [79], del mismo modo que en la de Langmuir, se acepta que las partículas se adsorben sobre la superficie sin interaccionar entre ellas. En este modelo los sitios de adsorción no son equivalentes, sino que tienen diferente energía de adsorción. La distribución de los sitios de adsorción depende del calor de adsorción Q en la forma

$$f(Q) = \alpha e^{-bQ/RT} \quad (5.70)$$

Siendo b una constante generalmente menor que la unidad. La isoterma que se obtiene viene dada por una expresión potencial de C_B en función de C_F

$$C_B = aC_F^b \quad (5.71)$$

Donde a y b son constantes. Otra interpretación de la misma isoterma es posible [79].

D_{ap} vendrá dado por

$$D_{ap} = \frac{D}{1 + \partial C_B / \partial C_F} = \frac{D}{1 + abC_F^{b-1}} \quad (5.72)$$

Para D'_{ap} tendremos

$$D'_{ap} = \frac{\partial D_{ap}}{\partial C_T} = -\frac{Dab(b-1)C_F^{b-2}}{(1 + abC_F^{b-1})^2} \cdot \frac{\partial C_F}{\partial C_T} \quad (5.73)$$

Ahora bien

$$C_T = C_F + C_B \quad (5.74)$$

$$\frac{\partial C_T}{\partial C_F} = 1 + \frac{\partial C_B}{\partial C_F} = 1 + abC_F^{b-1} \quad (5.75)$$

Y como

$$\frac{\partial C_T}{\partial C_F} \cdot \frac{\partial C_F}{\partial C_T} = 1 \quad (5.76)$$

Entonces queda

$$\frac{\partial C_F}{\partial C_T} = \frac{1}{\partial C_T / \partial C_F} = \frac{1}{1 + abC_F^{b-1}} \quad (5.77)$$

Que sustituido en 5.73 nos da

$$D'_{ap} = -\frac{Dab(b-1)C_F^{b-2}}{(1 + abC_F^{b-1})^3} \quad (5.78)$$

D_{ap} y D'_{ap} en las ecuaciones 5.72 y 5.78 vienen en función de C_F , sin embargo se deberían expresar en función de C_T , que es la variable que se conoce (ecuación 5.58). El problema es que no se puede obtener una expresión analítica de C_F en función de C_T para sustituirla en 5.72 y 5.78, ya que

$$C_T = C_F + C_B = C_F + aC_F^b \quad (5.79)$$

De aquí no podemos despejar C_F en función de C_T . Dado un valor de C_T se debe calcular C_F numéricamente. Para ello es conveniente utilizar el método de la búsqueda dicotómica.

5.4.1.2.3 Isoterma de Frumkin

En esta isoterma [79] se considera que las moléculas de adsorbato son capaces de interactuar entre ellas. El adsorbato es capaz de formar tan solo una monocapa, de manera que existe un valor de saturación (C_C) para la concentración de sustancia adsorbida (C_B). Debido a la interacción de las moléculas de adsorbato, la energía de adsorción varía linealmente con el recubrimiento ($\theta = C_B/C_C$). La expresión de esta isoterma es:

$$C_F = \frac{kC_B}{C_C - C_B} e^{gC_B/C_C} \quad (5.80)$$

donde k , C_C y g son constantes. El parámetro g está relacionado con la interacción entre las moléculas de adsorbato, siendo positivo cuando existe repulsión entre las moléculas adsorbidas sobre la superficie o negativo cuando se atraen. Si $g = 0$ no existe interacción entre las moléculas de adsorbato y la isoterma se transforma en la de Langmuir.

Operando de forma análoga a como se ha hecho con la isoterma de Freundlich, se llega a las expresiones de D_{ap} y D'_{ap} tras un proceso laborioso pero sencillo:

$$D_{ap} = \frac{kD [C_C^2 + gC_B (C_C - C_B)] e^{gC_B/C_C}}{C_C (C_C - C_B)^2 + X} \quad (5.81)$$

$$D'_{ap} = \frac{(C_C - C_B)^2 (Y - Z)}{\left[(C_C - C_B)^2 + X \right] \left\{ C_C (C_C - C_B) [C_C - C_B + kgC_C C_B e^{gC_B/C_C}] \right\}^2} \quad (5.82)$$

Donde para abreviar se ha introducido:

$$X = k [C_C^2 + gC_B (C_C - C_B)] e^{gC_B/C_C} \quad (5.83)$$

$$Y = kDg \left[2C_C^2 - gC_B^2 + C_C C_B (g - 2) \right] \cdot \left[C_C + (C_C - C_B)^2 + X \right] e^{gC_B/C_C} \quad (5.84)$$

$$Z = kD \left[C_C^2 + gC_B (C_C - C_B) \right] \left\{ 2C_C^2 (C_C - C_B) + kg \left[2C_C^2 + gC_B^2 - C_C C_B (g + 2) \right] \right\} e^{gC_B/C_C} \quad (5.85)$$

Estas fórmulas están expresadas en función de C_B , sin embargo se requiere expresarlas en función de C_T . La relación existente entre C_B y C_T es:

$$C_T = C_B + \frac{kC_B}{C_C - C_B} e^{gC_B/C_C} \quad (5.86)$$

Si de aquí despejamos C_B , obtendremos una expresión de C_B en función de C_T que se puede sustituir en las ecuaciones 5.81 a 5.85. Esta sustitución nos proporcionará las expresiones deseadas de D_{ap} y D'_{ap} en función de C_T . Sin embargo, en la ecuación 5.86 no es posible despejar C_B para obtener una expresión analítica de C_B en función de C_T .

Para conocer los valores de D_{ap} y de D'_{ap} que corresponden a un cierto valor de $C_T = C_T^*$ debemos entonces proceder de la siguiente forma: Primero resolvemos la ecuación 5.86 numéricamente y obtenemos el valor de C_B correspondiente a C_T^* . En segundo lugar sustituimos este valor de C_B en las ecuaciones 5.81 y 5.82 y obtenemos los valores deseados de $D_{ap}(C_T^*)$ y $D'_{ap}(C_T^*)$.

5.4.1.2.4 Isoterma de la forma $C_F = C_F(C_T)$

Si disponemos de una isoterma en la que C_F se expresa como una función de C_T , los cálculos se simplifican notablemente, obteniendo expresiones de D_{ap} y D'_{ap} mucho más sencillas que en los casos anteriores. Una isoterma de esta forma se podría obtener a partir de datos experimentales, representando gráficamente C_F frente a C_T y buscando una función que ajuste estos datos razonablemente bien. El problema que tiene proceder de esta manera es que se pierde el significado físico de la isoterma.

Para obtener D_{ap} y D'_{ap} comencemos con la relación

$$C_T = C_F + C_B \quad (5.87)$$

Derivándola respecto a C_F

$$\frac{\partial C_T}{\partial C_F} = 1 + \frac{\partial C_B}{\partial C_F} \quad (5.88)$$

5.4. MODELIZACIÓN DEL TRANSPORTE...

203

D_{ap} será entonces

$$D_{ap} = \frac{D}{1 + \frac{\partial C_B}{\partial C_F}} = \frac{D}{\partial C_T / \partial C_F} \quad (5.89)$$

Pero teniendo en cuenta que

$$\frac{\partial C_T}{\partial C_F} \cdot \frac{\partial C_F}{\partial C_T} = 1 \quad (5.90)$$

Nos queda

$$D_{ap} = D \frac{\partial C_F}{\partial C_T} \quad (5.91)$$

Y para D'_{ap} tendremos

$$D'_{ap} = \frac{\partial D_{ap}}{\partial C_T} = D \frac{\partial^2 C_F}{\partial C_T^2} \quad (5.92)$$

5.4.1.3 Ecuación de difusión en diferencias finitas

La resolución en forma analítica de la ecuación diferencial en derivadas parciales que rige el transporte de Cl^- en el hormigón (ecuación 5.58) resulta difícil, ya que es no lineal (aparece un término con $(\partial C_T / \partial x)^2$). Además las expresiones de D_{ap} y D'_{ap} son bastante complicadas. Por esto es necesario resolver la ecuación 5.58 mediante un método numérico. Utilizaremos el método de las diferencias finitas [80].

Consideremos una pared plana semi-infinita. La difusión se producirá a lo largo del eje x , desde $x = 0$ hacia $x = \infty$, siendo en cualquier momento la concentración igual en cualquier punto de un determinado plano $x = \text{const.}$ Vamos a dividir el sistema en porciones iguales de profundidad Δx (figura 5.36). A cada una de estas porciones les asignamos un valor único de concentración (C_T) y posición (x). El valor asignado a x será el correspondiente al punto medio del intervalo. Si numeramos estas porciones de 1 a n ($i = 1 \dots n$) el correspondiente valor de x será

$$x_i = (i - 1/2)\Delta x \quad i = 1 \dots n \quad (5.93)$$

Cuanto menor sea Δx y mayor n mayor será la exactitud en la resolución de 5.58.

Igualmente discretizamos el tiempo en m intervalos iguales de duración Δt , por tanto

$$t_j = j\Delta t \quad j = 0 \dots m \quad (5.94)$$

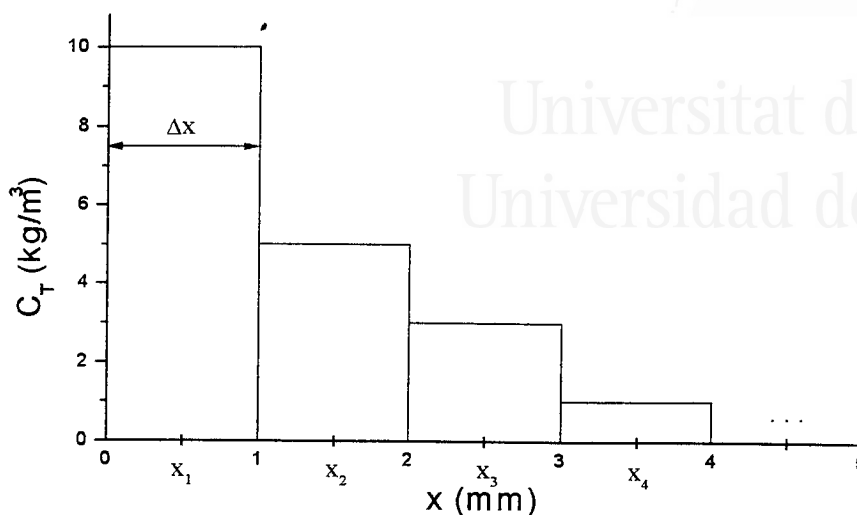


Figura 5.36: División de la probeta en porciones para el modelo de diferencias finitas

La concentración C_T dependerá tanto de x_i como de t_j , por lo que introducimos la notación

$$c_{ij} = C_T(x_i, t_j) \quad (5.95)$$

En el método de las diferencias finitas se sustituyen las derivadas por cocientes incrementales. Para la derivación respecto a x tomaremos las diferencias centrales:

$$\left. \frac{\partial C_T}{\partial x} \right|_{x=x_i} \simeq \frac{C_T(x + \Delta x, t) - C_T(x - \Delta x, t)}{2\Delta x} = \frac{c_{i+1,j} - c_{i-1,j}}{2\Delta x} \quad (5.96)$$

Cuanto menor sea Δx mejor resultará la aproximación, ya que

$$\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{C_T(x + \Delta x, t) - C_T(x - \Delta x, t)}{2\Delta x} = \frac{\partial C_T}{\partial x} \quad (5.97)$$

No obstante, un valor excesivamente pequeño de Δx presenta dos problemas:

- Cuanto menor sea Δx , mayor deberá ser n y por tanto se requerirá mayor potencia de cálculo.
- Si Δx es muy pequeño se pueden producir errores de redondeo, ya que en el numerador de 5.96 estamos restando cantidades muy parecidas.

Para obtener el cociente incremental de $\partial^2 C_T / \partial x^2$ es conveniente expresar la primera derivada como

$$\frac{\partial C_T}{\partial x} \simeq \frac{C_T(x + \Delta x/2, t) - C_T(x - \Delta x/2, t)}{\Delta x} \quad (5.98)$$

Entonces tendremos

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 C_T}{\partial x^2} &= \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial C_T}{\partial x} \right) \\ &\simeq \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{C_T(x + \Delta x/2, t) - C_T(x - \Delta x/2, t)}{\Delta x} \right) \\ &\simeq \frac{1}{\Delta x} \left[\frac{C_T(x + \Delta x, t) - C_T(x, t)}{\Delta x} - \frac{C_T(x, t) - C_T(x - \Delta x, t)}{\Delta x} \right] \\ &= \frac{1}{\Delta x^2} [C_T(x + \Delta x, t) - 2C_T(x, t) + C_T(x - \Delta x, t)] \quad (5.99) \end{aligned}$$

Queda entonces

$$\left. \frac{\partial^2 C_T}{\partial x^2} \right|_{x=x_i} \simeq \frac{c_{i+1,j} - 2c_{ij} + c_{i-1,j}}{\Delta x^2} \quad (5.100)$$

La sustitución de 5.96 y 5.100 en 5.58 proporcionará una ecuación de la forma

$$\frac{\partial C_T}{\partial t} = f(c_{i-1,j}, c_{ij}, c_{i+1,j}) \quad (5.101)$$

Esto hace que para la derivación respecto a t sea conveniente utilizar las diferencias progresivas:

$$\left. \frac{\partial C_T}{\partial t} \right|_{t=t_j} \simeq \frac{C_T(x, t + \Delta t) - C_T(x, t)}{\Delta t} = \frac{c_{i,j+1} - c_{ij}}{\Delta t} \quad (5.102)$$

Ya que sustituyendo esta ecuación en la anterior y operando

$$c_{i,j+1} = c_{ij} + \Delta t f(c_{i-1,j}, c_{ij}, c_{i+1,j}) \quad (5.103)$$

Según esta ecuación conociendo los valores de c_{ij} ($i = 1 \dots n$) a un cierto tiempo $t_j = t$, podemos calcular los valores $c_{i,j+1}$ ($i = 1 \dots n$) a un tiempo $t_{j+1} = t + \Delta t$.

Las mismas consideraciones que se han hecho para la elección del valor de Δx se pueden hacer para la elección del valor de Δt .

Sustituyendo las ecuaciones 5.96, 5.100 y 5.102 en 5.58 y operando obtenemos la ecuación en diferencias finitas que rige el transporte de Cl^- en el hormigón:

$$c_{i,j+1} = c_{ij} + \frac{\Delta t}{4\Delta x^2} D'_{ap}(c_{ij}) [c_{i+1,j} - c_{i-1,j}]^2 + \frac{\Delta t}{\Delta x^2} D_{ap}(c_{ij}) [c_{i+1,j} - 2c_{ij} + c_{i-1,j}] \quad (5.104)$$

Consideremos la cantidad

$$r = \frac{D\Delta t}{\Delta x^2} \quad (5.105)$$

que será una constante en 5.104. Si r es excesivamente grande 5.104 no converge a una solución de 5.58; r no debe ser nunca $r > 0.5$ [78]. Por otro lado, cuanto menor sea r mayor número de iteraciones se requiere. Un valor adecuado es $r = 0.4$.

5.4.1.4 Condiciones de contorno

La ecuación de difusión 5.58 describe el transporte de Cl^- en un hormigón que es capaz de ligarlo. Esta ecuación es válida para cualquier caso en que se dé una difusión unidimensional (en la dirección x). La ecuación 5.58 por si sola no describe el proceso en concreto que deseamos modelizar, sino que debemos considerar unas condiciones adicionales que definen el sistema que estamos tratando. Son las condiciones iniciales y de contorno. En nuestro caso consideraremos las siguientes*:

1. El perfil inicial de concentración es conocido, es decir

$$C_T(x, 0) = f(x) \quad (5.106)$$

donde $f(x)$ es una cierta función conocida. Tomaremos como perfil inicial el que se obtiene experimentalmente del análisis de las probetas un día después de su exposición a los gases de descomposición térmica del PVC.

2. Para una profundidad suficientemente grande la concentración de Cl^- tendrá un valor conocido e igual a la cantidad de cloruro que aporta el hormigón debido a su propia constitución química[†]. Esta concentración, que será baja, la designamos por C_∞ :

$$\lim_{x \rightarrow \infty} C_T(x, t) = C_\infty \quad (5.107)$$

*La primera de ellas será una condición inicial y las otras dos condiciones de contorno.

[†]Las materias primas para la fabricación del hormigón no están exentas de cloruro. La cantidad de cloruro que contienen es pequeña pero detectable

3. La cantidad total de Cl^- dentro de la probeta no varía con el tiempo, ya que éste ni entra ni sale de la probeta:

$$\int_{V_{\text{probeta}}} C_T(x, t) dV = \text{const} \quad (5.108)$$

Veamos como podemos aplicar estas condiciones para la resolución de 5.58. En nuestro modelo de diferencias finitas la primera condición de contorno es equivalente a decir que los valores de c_{i0} ($i = 1 \dots n$) son conocidos. A partir de estos valores y mediante la ecuación 5.104 calculamos los valores de c_{i1} ($i = 2 \dots n - 1$)[‡]. Introduciendo ahora los valores de c_{i1} en la ecuación 5.104 obtendremos los valores de c_{i2} . De esta forma vamos calculando iterativamente los valores de $c_{i,j+1}$ a partir de los de c_{ij} .

El calculo de c_{nj} no se puede realizar mediante la ecuación 5.104, ya que el valor de $c_{n+1,j}$ no está definido. Pero según la segunda condición de contorno podemos considerar $c_{n+1,j} = C_\infty$. Queda entonces la ecuación 5.104 como:

$$c_{n,j+1} = c_{nj} + \frac{\Delta t}{4\Delta x^2} D'_{ap}(c_{nj}) [C_\infty - c_{n-1,j}]^2 + \frac{\Delta t}{\Delta x^2} D_{ap}(c_{nj}) [C_\infty - 2c_{nj} + c_{n-1,j}] \quad (5.109)$$

El calculo de c_{1j} tampoco se puede realizar mediante la ecuación 5.104, ya que el valor de c_{0j} tampoco está definido. Utilizaremos la tercera condición de contorno para calcular c_{1j} . Esta la podemos escribir como

$$\int_0^\infty C_T(x, t) S dx = \text{const} \quad \rightarrow \quad \int_0^\infty C_T(x, t) dx = \text{const} \quad (5.110)$$

Ya que $dV = S dx$ (siendo S la sección de la probeta) al tratarse de una difusión plana. Según la figura 5.36 esta integral la podemos calcular en nuestro modelo como

$$\sum_{i=1}^n c_{ij} \Delta x = \Delta x \sum_{i=1}^n c_{ij} = \text{const} \quad \rightarrow \quad \sum_{i=1}^n c_{ij} = \text{const} \quad j = 0 \dots m \quad (5.111)$$

Esta constante (que llamaremos s) se puede determinar del perfil inicial de concentración, que es conocido

$$s = \sum_{i=1}^n c_{i0} \quad (5.112)$$

La ecuación 5.111 por supuesto será válida para $j + 1$, de donde

$$\sum_{i=1}^n c_{i,j+1} = s \quad \rightarrow \quad c_{1,j+1} = s - \sum_{i=2}^n c_{i,j+1} \quad (5.113)$$

Esta es la ecuación que buscábamos. Para poder aplicarla se debe calcular primero $c_{i,j+1}$ para $i = 2 \dots n$ mediante las ecuaciones 5.104 y 5.109.

[‡]El calculo de los valores de c_{1j} y c_{nj} se discute más adelante.

5.4.2 Ajuste de los parámetros del modelo

El modelo de transporte presentado en el apartado anterior depende de unos parámetros cuyo valor es en principio desconocido. Se trata del coeficiente de difusión D y de los parámetros que definen la isoterma (k y C_C para la de Langmuir, a y b para la de Freundlich o k , C_C y g para la de Frumkin).

La isoterma puede obtenerse experimentalmente, pero el coeficiente de difusión no, de modo que debemos suponer un valor de D y comprobar si los perfiles obtenidos se ajustan a los parámetros experimentales.

Existe una forma de proceder mejor. Se trata de buscar el valor de D que minimice la diferencia entre los perfiles calculados y los experimentales. Utilizaremos un método de mínimos cuadrados. En principio podemos ajustar no solo D , sino cualquiera de los parámetros de los que depende el modelo, ya se trate de uno solo o de varios de ellos.

Veamos primero el caso general en que ajustamos p parámetros del modelo. También son de interés los casos $p = 3$ y $p = 1$ que se tratan después.

5.4.2.1 Caso general: ajuste de p parámetros

En primer lugar introduzcamos la siguiente notación:

- $\vec{\alpha} = (\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_p)$ serán los parámetros de los que depende el modelo y que queremos ajustar.
- $c_{ij} = C_T(x_i, t_j)$, $j = 1 \dots m$, $i = 1 \dots n_j$ son los perfiles de concentración total determinados experimentalmente[§]. Disponemos de m perfiles obtenidos a m tiempos distintos. Cada perfil está formado por n_j concentraciones correspondientes a n_j profundidades diferentes. Cada perfil puede constar de distinto número de puntos, es decir, las n_j pueden ser diferentes.
- \hat{c}_{ij} son las concentraciones totales calculadas con el modelo y que se corresponden con las concentraciones experimentales c_{ij} .

En un método de mínimos cuadrados se minimiza la suma de los cuadrados de las diferencias entre los valores calculados y los experimentales. En

[§]No se debe confundir la notación aquí introducida con la usada en el apartado 5.4.

Allí c_{ij} son los valores calculados de C_T . Valores típicos de i y j son $i = 1 \dots 300$, $j = 1 \dots 5000$. x_i y t_j vienen dados por las ecuaciones 5.93 y 5.94.

En este apartado c_{ij} son los valores experimentales, teniendo i y j típicamente valores de $i = 1 \dots 15$, $j = 1 \dots 3$. x_i y t_j no vienen dados por las ecuaciones 5.93 y 5.94, sino que tienen los valores elegidos por el experimentador.

nuestro caso esta suma será:

$$s(\vec{\alpha}) = \sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^{n_j} (\hat{c}_{ij} - c_{ij})^2 \quad (5.114)$$

Los valores de los parámetros que hagan mínima esta suma serán aquellos para los que se cumpla

$$\frac{\partial s(\vec{\alpha})}{\partial \alpha_k} = 2 \sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^{n_j} (\hat{c}_{ij} - c_{ij}) \frac{\partial \hat{c}_{ij}}{\partial \alpha_k} = 0 \quad k = 1 \dots p \quad (5.115)$$

Si definimos

$$\vec{F} = (F_1, F_2, \dots, F_p) \quad (5.116)$$

$$F_k = \sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^{n_j} (\hat{c}_{ij} - c_{ij}) \frac{\partial \hat{c}_{ij}}{\partial \alpha_k} \quad k = 1 \dots p \quad (5.117)$$

El sistema de ecuaciones anterior se puede expresar como

$$\vec{F}(\vec{\alpha}) = 0 \quad (5.118)$$

Nótese que aunque en este sistema de ecuaciones aparecen derivadas no se trata de un sistema de ecuaciones diferenciales, sino de un sistema de ecuaciones algebraicas, ya que nuestras incógnitas son $\vec{\alpha}$ y no \hat{c}_{ij} . Se trata por tanto de un sistema no lineal de ecuaciones algebraicas con p ecuaciones y p incógnitas.

Existen diversas técnicas numéricas para resolver un sistema de este tipo [81]. Todas ellas son iterativas, partiendo de una aproximación inicial de la solución, ésta se va mejorando progresivamente. En el método de Newton [81], a partir de una aproximación de la solución $\vec{\alpha}^{(n)}$ se obtiene la siguiente mediante la fórmula

$$\vec{\alpha}^{(n+1)} = \vec{\alpha}^{(n)} - W^{-1}(\vec{\alpha}^{(n)}) \cdot \vec{F}(\vec{\alpha}^{(n)}) \quad (5.119)$$

Donde W es la matriz wroskiana de \vec{F} definida por

$$W_{kl} = \frac{\partial F_k}{\partial \alpha_l} \quad k, l = 1 \dots p \quad (5.120)$$

Si la aproximación inicial $\vec{\alpha}^{(0)}$ se halla suficientemente cerca de la solución, $\vec{\alpha}^{(n)}$ converge a esta para $n \rightarrow \infty$.

En nuestro caso tendremos

$$W_{kl} = \sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^{n_j} \left[\frac{\partial \hat{c}_{ij}}{\partial \alpha_k} \frac{\partial \hat{c}_{ij}}{\partial \alpha_l} + (\hat{c}_{ij} - c_{ij}) \frac{\partial^2 \hat{c}_{ij}}{\partial \alpha_k \partial \alpha_l} \right] \quad (5.121)$$

Cuando $k = l$ podemos escribir

$$W_{kk} = \sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^{n_j} \left[\left(\frac{\partial \hat{c}_{ij}}{\partial \alpha_k} \right)^2 + (\hat{c}_{ij} - c_{ij}) \frac{\partial^2 \hat{c}_{ij}}{\partial \alpha_k^2} \right] \quad (5.122)$$

Nótese que la matriz W será simétrica ($W_{kl} = W_{lk}$) debido a la igualdad de las derivadas cruzadas ($\partial \hat{c}_{ij} / \partial \alpha_k \partial \alpha_l = \partial \hat{c}_{ij} / \partial \alpha_l \partial \alpha_k$). Esto reduce la cantidad de cálculos necesarios. En primer lugar calculamos W_{kl} para $l < k$ mediante 5.121. Después obtenemos W_{kl} para $l > k$ mediante $W_{kl} = W_{lk}$. Para $k = l$ utilizamos la ecuación 5.122.

Para calcular las derivadas en 5.117, 5.121 y 5.122 hacemos uso de las diferencias finitas. Desarrollándolas en diferencias centrales tendremos

$$\frac{\partial \hat{c}_{ij}}{\partial \alpha_k} \simeq \frac{1}{2\Delta\alpha_k} [\hat{c}_{ij}(\alpha_k + \Delta\alpha_k) - \hat{c}_{ij}(\alpha_k - \Delta\alpha_k)] \quad (5.123)$$

$$\frac{\partial^2 \hat{c}_{ij}}{\partial \alpha_k^2} \simeq \frac{1}{\Delta\alpha_k^2} [\hat{c}_{ij}(\alpha_k + \Delta\alpha_k) - 2\hat{c}_{ij}(\alpha_k) + \hat{c}_{ij}(\alpha_k - \Delta\alpha_k)] \quad (5.124)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \hat{c}_{ij}}{\partial \alpha_k \partial \alpha_l} &= \frac{\partial}{\partial \alpha_k} \left(\frac{\partial \hat{c}_{ij}}{\partial \alpha_l} \right) \\ &\simeq \frac{\partial}{\partial \alpha_k} \left(\frac{1}{2\Delta\alpha_l} [\hat{c}_{ij}(\alpha_k, \alpha_l + \Delta\alpha_l) - \hat{c}_{ij}(\alpha_k, \alpha_l - \Delta\alpha_l)] \right) \\ &\simeq \frac{1}{2\Delta\alpha_k} \left[\frac{\hat{c}_{ij}(\alpha_k + \Delta\alpha_k, \alpha_l + \Delta\alpha_l) - \hat{c}_{ij}(\alpha_k + \Delta\alpha_k, \alpha_l - \Delta\alpha_l)}{2\Delta\alpha_l} - \right. \\ &\quad \left. - \frac{\hat{c}_{ij}(\alpha_k - \Delta\alpha_k, \alpha_l + \Delta\alpha_l) - \hat{c}_{ij}(\alpha_k - \Delta\alpha_k, \alpha_l - \Delta\alpha_l)}{2\Delta\alpha_l} \right] \\ &= \frac{1}{4\Delta\alpha_k \Delta\alpha_l} [\hat{c}_{ij}(\alpha_k + \Delta\alpha_k, \alpha_l + \Delta\alpha_l) + \hat{c}_{ij}(\alpha_k - \Delta\alpha_k, \alpha_l - \Delta\alpha_l) - \\ &\quad - \hat{c}_{ij}(\alpha_k + \Delta\alpha_k, \alpha_l - \Delta\alpha_l) - \hat{c}_{ij}(\alpha_k - \Delta\alpha_k, \alpha_l + \Delta\alpha_l)] \quad (5.125) \end{aligned}$$

Se puede demostrar fácilmente que para aplicar las ecuaciones 5.117, 5.121 y 5.122 se deben calcular $p(p+3)/2$ derivadas[¶]. Y para calcular estas derivadas se deben realizar $1 + 2p^2$ simulaciones variando los parámetros en torno a $\bar{\alpha}^{(n)}$ (ecuaciones 5.123, 5.124 y 5.125). La tabla 5.14 muestra el número de derivadas y simulaciones que es necesario calcular en cada iteración del método de Newton en función del número de parámetros del modelo que se deseen ajustar.

[¶]Estas derivadas se deben calcular en todos los puntos (x_i, t_j) , $j = 1 \dots m$, $i = 1 \dots n_j$, por lo que el número total de derivadas a calcular será en realidad $(\sum_{j=1}^m n_j) p(p+3)/2$.

Parámetros p	Derivadas $p(p+3)/2$	Simulaciones $1+2p^2$
1	2	3
2	5	9
3	9	19
4	14	33
5	20	51

Tabla 5.14: Número de derivadas y simulaciones que se deben calcular en el método de Newton

5.4.2.2 Ajuste de la isoterma y el coeficiente de difusión

Apliquemos el método de la sección anterior para ajustar la isoterma y el coeficiente de difusión. La isoterma depende de dos parámetros (Langmuir, Freundlich) o de tres (Frumkin). Consideremos que depende de dos parámetros que serán a y b . Junto con el coeficiente de difusión D tendremos tres parámetros que ajustar. Según la tabla 5.14 será necesario en cada iteración realizar 19 simulaciones y calcular con estas 9 derivadas.

La tabla 5.15 muestra qué simulaciones son las que se deben realizar. En los encabezados de filas y columnas están los valores de los parámetros (D , a y b) y en cada casilla se muestran las derivadas para las cuales es necesaria esa simulación.

5.4.2.3 Ajuste del coeficiente de difusión

Si determinamos experimentalmente la isoterma, podemos ajustar tan solo el coeficiente de difusión D . En este caso tenemos un único parámetro y la ecuación 5.119 queda como

$$\alpha^{(n+1)} = \alpha^{(n)} - \frac{F(\alpha^{(n)})}{(dF/d\alpha)_{\alpha=\alpha^{(n)}}} = \alpha^{(n)} - \frac{F(\alpha^{(n)})}{F'(\alpha^{(n)})} \quad (5.126)$$

que es la forma más conocida del método de Newton, para una única variable. Sustituyendo 5.117 y 5.122 en 5.126

$$D^{(n+1)} = D^{(n)} - \frac{\sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^{n_j} (\hat{c}_{ij}(D^{(n)}) - c_{ij}) \frac{\partial \hat{c}_{ij}}{\partial D} \Big|_{D=D^{(n)}}}{\sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^{n_j} \left[\left(\frac{\partial \hat{c}_{ij}}{\partial D} \Big|_{D=D^{(n)}} \right)^2 + (\hat{c}_{ij}(D^{(n)}) - c_{ij}) \frac{\partial^2 \hat{c}_{ij}}{\partial D^2} \Big|_{D=D^{(n)}} \right]} \quad (5.127)$$

$D - \Delta D$			
	$b - \Delta b$	b	$b + \Delta b$
$a - \Delta a$		$\partial^2 \hat{c}_{ij} / \partial D \partial a$	
a	$\partial^2 \hat{c}_{ij} / \partial D \partial b$	$\partial \hat{c}_{ij} / \partial D$ $\partial^2 \hat{c}_{ij} / \partial D^2$	$\partial^2 \hat{c}_{ij} / \partial D \partial b$
$a + \Delta a$		$\partial^2 \hat{c}_{ij} / \partial D \partial a$	
D			
	$b - \Delta b$	b	$b + \Delta b$
$a - \Delta a$	$\partial^2 \hat{c}_{ij} / \partial a \partial b$	$\partial \hat{c}_{ij} / \partial a$ $\partial^2 \hat{c}_{ij} / \partial a^2$	$\partial^2 \hat{c}_{ij} / \partial a \partial b$
a	$\partial \hat{c}_{ij} / \partial b$ $\partial^2 \hat{c}_{ij} / \partial b^2$	$\partial^2 \hat{c}_{ij} / \partial D^2$ $\partial^2 \hat{c}_{ij} / \partial a^2$ $\partial^2 \hat{c}_{ij} / \partial b^2$	$\partial \hat{c}_{ij} / \partial b$ $\partial^2 \hat{c}_{ij} / \partial b^2$
$a + \Delta a$	$\partial^2 \hat{c}_{ij} / \partial a \partial b$	$\partial \hat{c}_{ij} / \partial a$ $\partial^2 \hat{c}_{ij} / \partial a^2$	$\partial^2 \hat{c}_{ij} / \partial a \partial b$
$D + \Delta D$			
	$b - \Delta b$	b	$b + \Delta b$
$a - \Delta a$		$\partial^2 \hat{c}_{ij} / \partial D \partial a$	
a	$\partial^2 \hat{c}_{ij} / \partial D \partial b$	$\partial \hat{c}_{ij} / \partial D$ $\partial^2 \hat{c}_{ij} / \partial D^2$	$\partial^2 \hat{c}_{ij} / \partial D \partial b$
$a + \Delta a$		$\partial^2 \hat{c}_{ij} / \partial D \partial a$	

Tabla 5.15: Simulaciones y derivadas para ajustar la isoterma y el coeficiente de difusión

Por último, sustituyendo en esta expresión las derivadas por diferencias finitas y operando queda

$$D^{(n+1)} = D^{(n)} - \frac{2\Delta D \sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^{n_j} [\hat{c}_{ij} - c_{ij}] [\hat{c}_{ij}^+ - \hat{c}_{ij}^-]}{\sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^{n_j} \left\{ [\hat{c}_{ij}^+ - \hat{c}_{ij}^-]^2 + 4[\hat{c}_{ij} - c_{ij}] [\hat{c}_{ij}^+ - 2\hat{c}_{ij} + \hat{c}_{ij}^-] \right\}} \quad (5.128)$$

Donde para abreviar hemos introducido la notación $\hat{c}_{ij}^- = \hat{c}_{ij}(D^{(n)} - \Delta D)$, $\hat{c}_{ij} = \hat{c}_{ij}(D^{(n)})$ y $\hat{c}_{ij}^+ = \hat{c}_{ij}(D^{(n)} + \Delta D)$

Puesto que en este caso se trata de ajustar un único parámetro (el coeficiente de difusión D), se puede utilizar otro método que resulta más sencillo. La ecuación 5.118 se puede resolver por el método de la búsqueda dicotómica. Es para esto preciso conocer un intervalo de D en el que se produzca un cambio de signo de F . La solución de 5.118 estará dentro de este intervalo.

5.5 Resultados de la modelización sin considerar la unión de los cloruros al hormigón

Los perfiles experimentales han sido ajustados al modelo de difusión sin unión de los cloruros a las fases sólidas del hormigón presentado en la sección 5.3. Puesto que en este modelo se supone que inicialmente la probeta no contiene cloruros es preciso restar a los perfiles experimentales el porcentaje de cloruros propio del hormigón, que proviene de sus materias primas.

Los resultados obtenidos de la regresión de cada probeta se muestran en la tabla 5.16. En ella se presenta el coeficiente de difusión D , la absorción de cloruros m y el coeficiente de regresión r . También se muestra en esta tabla la absorción experimental m_{exp} obtenida por integración del perfil de cloruros. Estos valores de m_{exp} son los mismos que se presentaron en las tablas 5.7 a 5.11, que se repiten aquí para facilitar su comparación con los datos obtenidos en la regresión.

Los coeficientes de regresión obtenidos no son muy buenos, especialmente a tiempos cortos. Al aumentar el tiempo los coeficientes de regresión se van aproximando a uno, indicando que el modelo se ajusta mejor a tiempos prolongados que a tiempos cortos. Esto se puede apreciar también en los datos de absorción presentados en la tabla. A tiempos mayores la diferencia entre la absorción obtenida por regresión y la absorción experimental es menor.

En las figuras 5.37 a 5.43 se comparan los perfiles experimentales con los obtenidos mediante el ajuste. Para tiempos cortos los perfiles ajustados

Probeta	Regresión			Experim.
	m (mg/cm ²)	D (cm ² /s)	r	m_{exp} (mg/cm ²)
A1A	2.040	$7.03 \cdot 10^{-7}$	0.785	5.286
A1B	3.012	$4.79 \cdot 10^{-7}$	0.914	4.148
A1C	3.671	$1.65 \cdot 10^{-7}$	0.972	3.759
A1D	4.437	$1.81 \cdot 10^{-7}$	0.924	5.530
A1E	5.937	$2.89 \cdot 10^{-8}$	0.960	5.551
A1F	7.440	$3.73 \cdot 10^{-8}$	0.973	7.188
A1G	6.077	$1.56 \cdot 10^{-7}$	0.871	7.719
A2A	2.440	$4.53 \cdot 10^{-7}$	0.909	4.768
A2E	4.951	$3.59 \cdot 10^{-8}$	0.973	5.471
A2F	5.909	$2.07 \cdot 10^{-8}$	0.974	5.452
A2G	5.417	$2.22 \cdot 10^{-8}$	0.987	5.397
A3A	0.482	$9.94 \cdot 10^{-7}$	0.645	3.648
A3D	2.407	$3.21 \cdot 10^{-8}$	0.878	4.363
A3E	4.540	$1.17 \cdot 10^{-8}$	0.987	4.951
A3F	4.168	$6.71 \cdot 10^{-9}$	0.999	4.216
A3G	4.586	$6.90 \cdot 10^{-9}$	0.972	4.690
A4A	0.653	$1.95 \cdot 10^{-6}$	0.599	4.714
A4D	1.038	$1.39 \cdot 10^{-8}$	0.820	3.242
A4E	0.897	$4.13 \cdot 10^{-8}$	0.624	4.365
A4F	3.348	$7.73 \cdot 10^{-10}$	0.989	3.734
A4G	2.805	$3.18 \cdot 10^{-9}$	0.892	5.493
B1A	0.821	$1.35 \cdot 10^{-6}$	0.840	1.974
B1E	2.305	$1.39 \cdot 10^{-7}$	0.833	2.896
B1F	2.848	$4.21 \cdot 10^{-8}$	0.970	2.748
B1G	2.383	$8.07 \cdot 10^{-8}$	0.824	2.905
C1A	1.196	$9.77 \cdot 10^{-7}$	0.855	3.179
C1B	1.276	$2.17 \cdot 10^{-7}$	0.878	1.819
C1C	1.327	$1.84 \cdot 10^{-7}$	0.900	2.011
C1D	2.132	$1.72 \cdot 10^{-7}$	0.950	2.619
C1E	1.822	$4.67 \cdot 10^{-8}$	0.931	2.045
C1F	2.439	$5.52 \cdot 10^{-8}$	0.906	2.745
C1G	3.537	$8.24 \cdot 10^{-8}$	0.940	4.493
C4A	1.413	$1.74 \cdot 10^{-7}$	0.926	3.257
C4D	0.895	$3.82 \cdot 10^{-8}$	0.769	3.842
C4E	0.885	$4.90 \cdot 10^{-9}$	0.899	2.575
C4F	1.586	$2.15 \cdot 10^{-9}$	0.951	3.158
C4G	2.238	$1.44 \cdot 10^{-9}$	0.954	3.683

Tabla 5.16: Resultados del ajuste de los perfiles experimentales al modelo de difusión sin unión de los cloruros al hormigón

5.5. RESULTADOS DE LA MODELIZACIÓN...

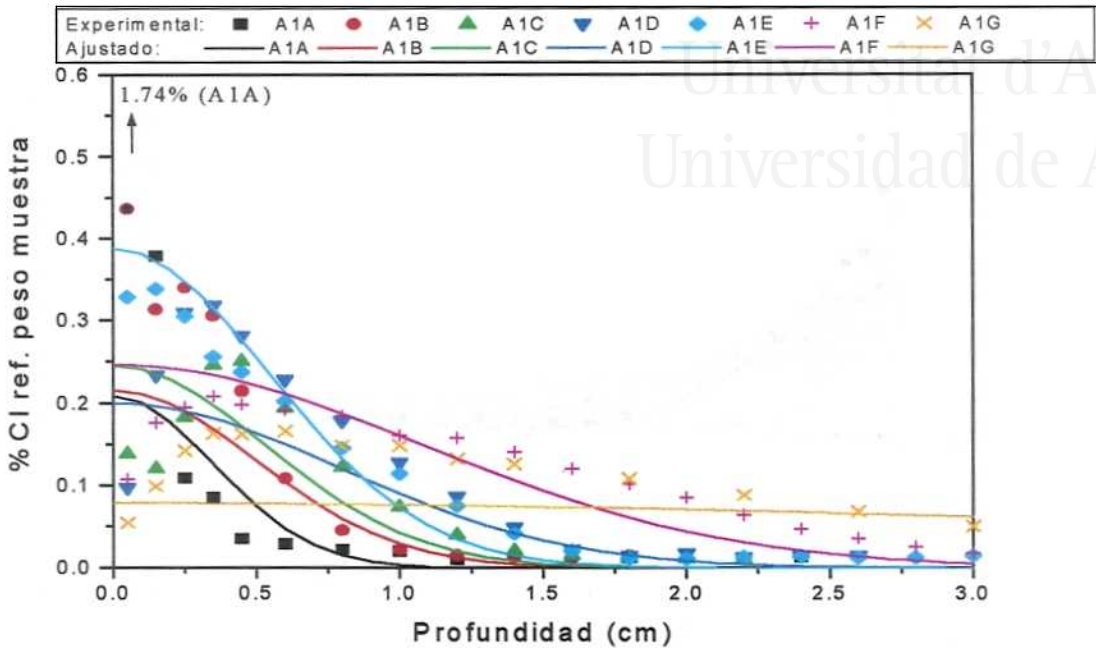


Figura 5.37: Comparación de los perfiles experimentales con los calculados con el modelo de transporte de cloruros sin unión a las fases sólidas del hormigón. Probetas de H-25 con $PVC/S = 40\text{mg}/\text{cm}^2$ y HR del 98%

difieren mucho de los experimentales, pero a tiempos mayores son parecidos. Este modelo no reproduce los máximos observados en los perfiles experimentales. Para las probetas conservadas a un 54% de HR los perfiles se ajustan mal a los experimentales debido a que no se produce difusión en estos casos o la difusión es extremadamente lenta.

La variación de los coeficientes de difusión con el tiempo se muestra en la figura 5.44. Si este modelo fuese perfectamente válido no se debería observar variación del coeficiente de difusión con el tiempo, ya que éste es una constante en el modelo. Sin embargo, se aprecia claramente un brusco descenso inicial del coeficiente de difusión, cuyo valor se estabiliza con el tiempo. Esto nos vuelve a indicar que el modelo se puede considerar válido a tiempos prolongados pero no a tiempos menores. Los valores mayores del coeficiente de difusión a tiempos menores indican que la penetración de cloruros se produce más rápidamente al principio.

En la figura 5.45 se ha representado el logaritmo del porcentaje de clo-

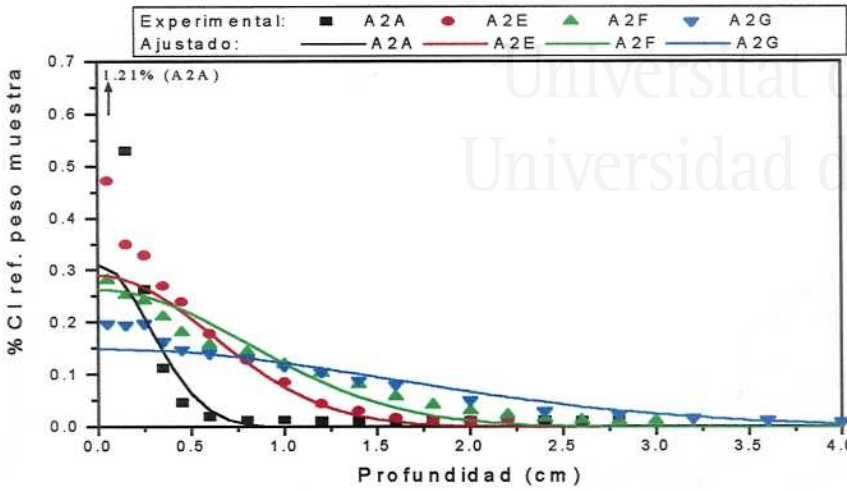


Figura 5.38: Comparación de los perfiles experimentales con los calculados con el modelo de transporte de cloruros sin unión a las fases sólidas del hormigón. Probetas de H-25 con $PVC/S = 40\text{mg/cm}^2$ y HR del 86%

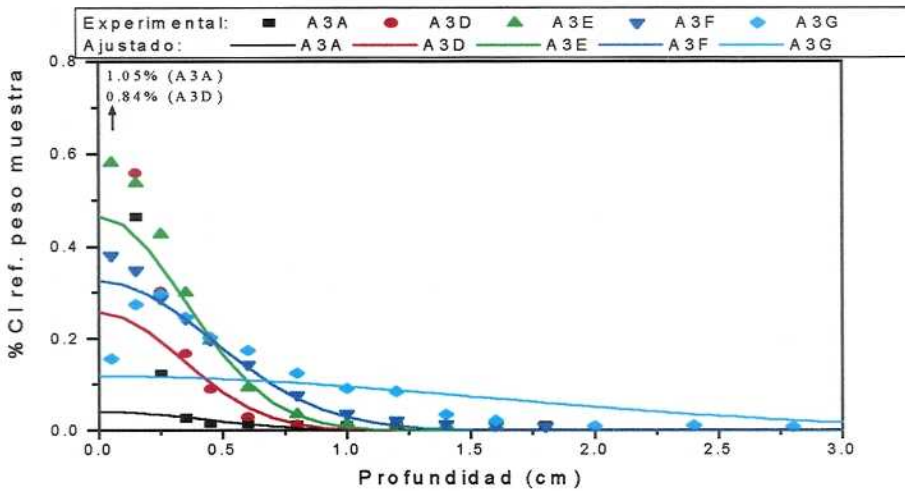


Figura 5.39: Comparación de los perfiles experimentales con los calculados con el modelo de transporte de cloruros sin unión a las fases sólidas del hormigón. Probetas de H-25 con $PVC/S = 40\text{mg/cm}^2$ y HR del 75%

5.5. RESULTADOS DE LA MODELIZACIÓN...

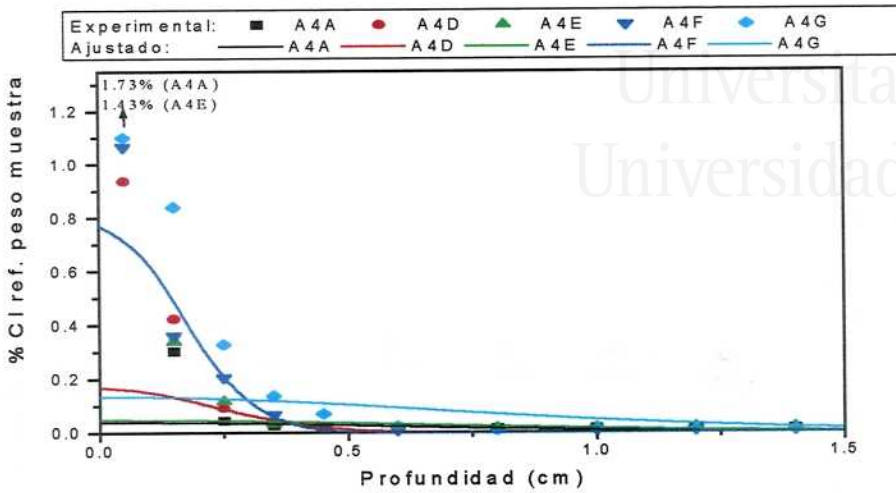


Figura 5.40: Comparación de los perfiles experimentales con los calculados con el modelo de transporte de cloruros sin unión a las fases sólidas del hormigón. Probetas de H-25 con $PVC/S = 40\text{mg}/\text{cm}^2$ y HR del 54%

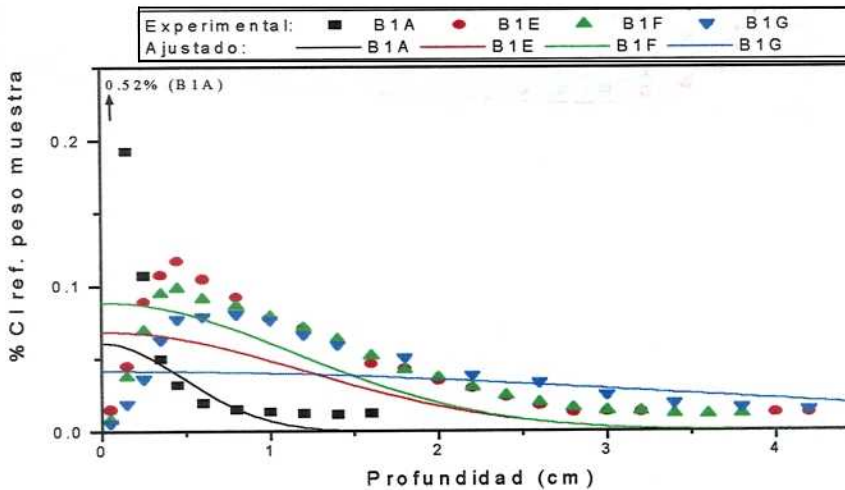


Figura 5.41: Comparación de los perfiles experimentales con los calculados con el modelo de transporte de cloruros sin unión a las fases sólidas del hormigón. Probetas de H-25 con $PVC/S = 10\text{mg}/\text{cm}^2$ y HR del 98%

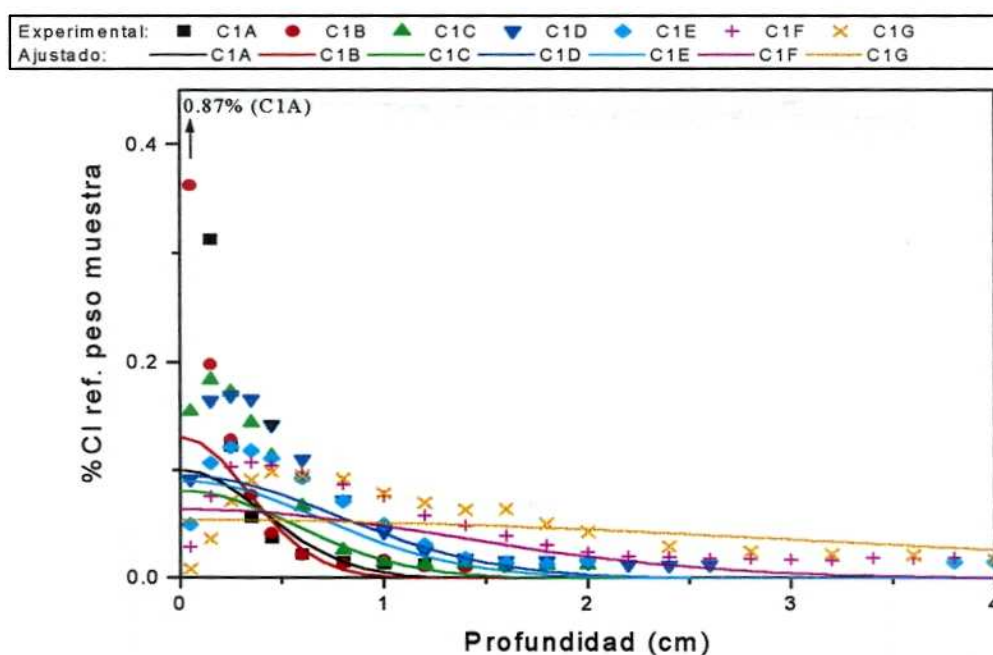


Figura 5.42: Comparación de los perfiles experimentales con los calculados con el modelo de transporte de cloruros sin unión a las fases sólidas del hormigón. Probetas de H-35 con $PVC/S = 40\text{mg/cm}^2$ y HR del 98%



5.5. RESULTADOS DE LA MODELIZACIÓN...

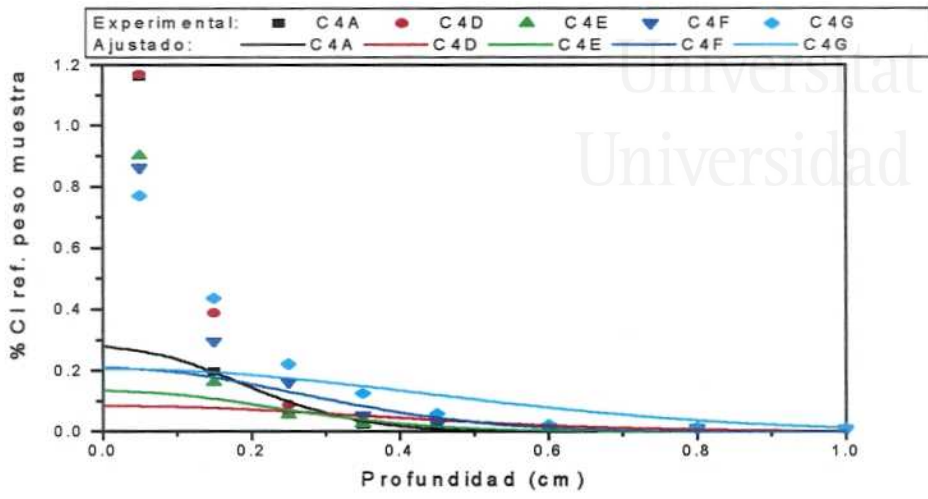


Figura 5.43: Comparación de los perfiles experimentales con los calculados con el modelo de transporte de cloruros sin unión a las fases sólidas del hormigón. Probetas de H-35 con PVC/S = 40mg/cm² y HR del 54%

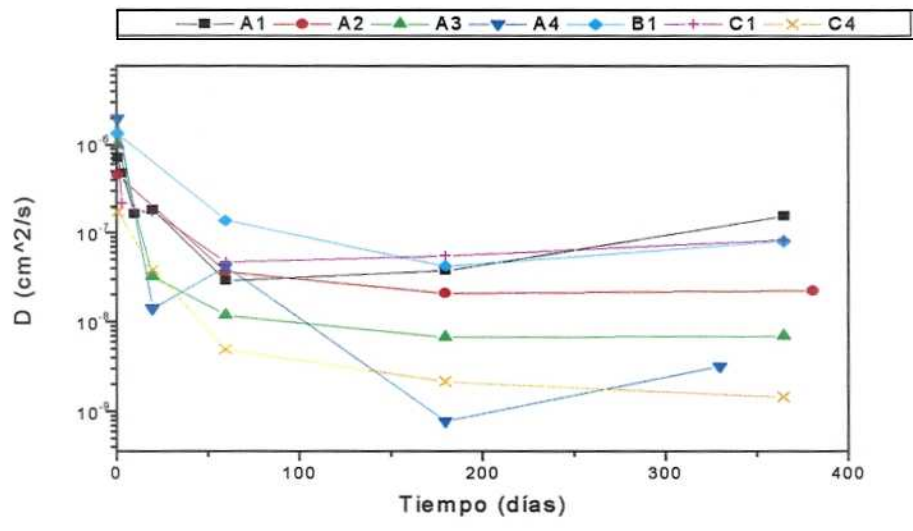


Figura 5.44: Variación con el tiempo del coeficiente de difusión en el modelo de transporte de cloruros sin unión a las fases sólidas del hormigón

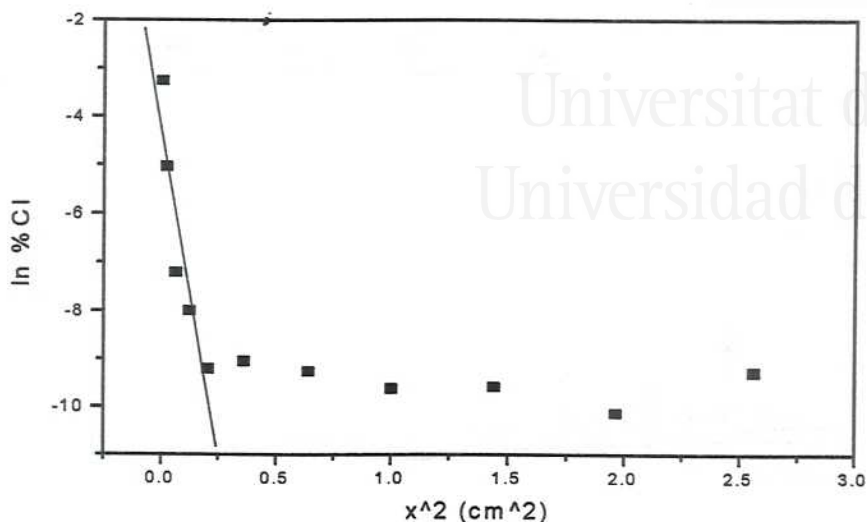


Figura 5.45: Representación del logaritmo del porcentaje de cloruro frente al cuadrado de la profundidad para la probeta A4A.

ruro frente al cuadrado de la profundidad para el perfil correspondiente a la probeta A4A. Según el modelo utilizado (ecuación 5.21), esta representación debería ser una línea recta, sin embargo se observa que la gráfica varía linealmente para valores bajos de la profundidad y se hace constante para valores mayores. Esta es la razón por la que se obtienen coeficientes de regresión bajos. Este fenómeno se observa en varias de las probetas, siendo más acusado cuanto menor es el tiempo de difusión. Al aumentar el tiempo de difusión la representación se acerca más a la linealidad, obteniendo buenas regresiones a tiempos prolongados, tal como se puede apreciar en la figura 5.46 correspondiente a la probeta A3F.

Esta discrepancia con el modelo propuesto a tiempos cortos se puede interpretar asumiendo que el ingreso de cloruros durante la combustión del PVC se realiza mediante un mecanismo distinto a la difusión del cloruro en fase acuosa y que es más rápido que esta. Por ejemplo, el cloruro podría entrar por difusión en fase gaseosa (como $\text{HCl}(\text{g})$) a través de la red de poros parcialmente vacía. Este mecanismo, al ser más rápido que el que se supone en el modelo (difusión del cloruro en fase acuosa), proporciona unas concentraciones de cloruro en el interior mayores de las que cabe esperar, lo cual explicaría las representaciones gráficas anteriormente mencionadas.

El transporte de cloruros en la probeta se producirá mediante dos me-

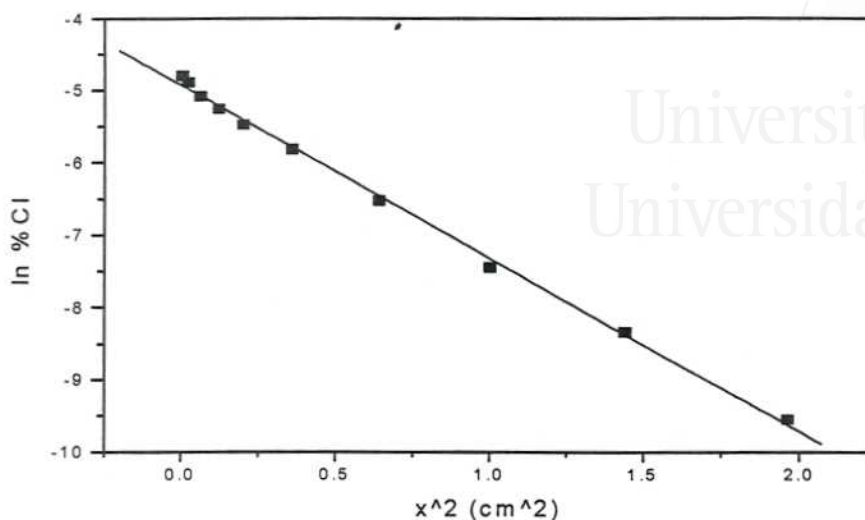


Figura 5.46: Representación del logaritmo del porcentaje de cloruro frente al cuadrado de la profundidad para la probeta A3F

canismos simultáneos. Por una parte la difusión del cloruro en fase acuosa, que se contempla en el modelo, y por otra parte mediante otro mecanismo de transporte más rápido, que opera únicamente durante la interacción con el HCl(g) y que no es contemplado por el modelo. Los puntos de la representación gráfica de mayor profundidad son representativos de este segundo mecanismo y no del primero. En estos casos se puede obtener un mejor ajuste eliminando de la representación gráfica los puntos de mayor profundidad (por ejemplo, los de $x^2 > 0.25$ en la figura 5.45). De esta forma se obtiene un mejor ajuste, no obstante, se debe tener en cuenta que a profundidades menores (donde se realiza la regresión lineal) actuarán ambos mecanismos de transporte y no sólo el que contempla el modelo, por tanto esta regresión lineal mejorada no será tampoco satisfactoria aunque proporcione unos valores ligeramente mejores para el coeficiente de regresión. El mecanismo de transporte rápido se producirá solo inicialmente, durante la exposición de las probetas a los gases de combustión del PVC. A tiempos prolongados predominará la difusión en fase acuosa contemplada por el modelo, por esto se obtienen buenas regresiones a tiempos prolongados.

En la tabla 5.17 se han recalculado los valores del coeficiente de difusión D y la absorción de cloruro m , eliminandose los puntos experimentales correspondientes a la zona de mayor profundidad (véase figura 5.45), para las

Prob.	m (mg/cm ²)	D (cm ² /s)	r
A1A	3.428	$1.563 \cdot 10^{-7}$	0.916
A1B	3.623	$3.556 \cdot 10^{-7}$	0.985
A2A	3.866	$2.201 \cdot 10^{-7}$	0.979
A2E	5.408	$3.075 \cdot 10^{-8}$	0.997
A3A	3.002	$1.049 \cdot 10^{-7}$	0.985
A3D	3.934	$1.535 \cdot 10^{-8}$	0.996
A4A	2.309	$1.064 \cdot 10^{-7}$	0.927
A4D	2.124	$6.819 \cdot 10^{-9}$	0.981
A4E	2.113	$3.247 \cdot 10^{-9}$	0.909
C1B	1.523	$1.295 \cdot 10^{-7}$	0.980
C1C	1.950	$7.992 \cdot 10^{-8}$	0.991
C1D	2.491	$9.212 \cdot 10^{-8}$	0.975
C1E	1.898	$3.757 \cdot 10^{-8}$	0.969
C1F	2.402	$3.890 \cdot 10^{-8}$	0.830
C4D	1.998	$9.388 \cdot 10^{-9}$	0.922
C4F	1.584	$2.154 \cdot 10^{-9}$	0.951

Tabla 5.17: Resultados del ajuste mejorado de los perfiles experimentales al modelo de difusión sin unión de los cloruros al hormigón

probetas que presentan el fenómeno anteriormente explicado. Comparando estos valores con los de la tabla 5.16 se aprecia que las regresiones son mejores (mayores valores del coeficiente de regresión r). Los coeficientes de difusión son ligeramente inferiores y las absorciones calculadas aumentan acercándose al valor experimental m_{exp} mostrado en la tabla 5.16, pero sin llegar a igualarse a estos.

En las figuras 5.47 a 5.52 se comparan los perfiles experimentales con los calculados mediante el ajuste mejorado. Con este nuevo ajuste, los perfiles calculados se parecen más a los experimentales, aunque no llegan a reproducirlos de forma satisfactoria. Los ajustes que presentan una mayor mejoría son los correspondientes a un día de difusión. El ajuste de los perfiles de las probetas conservadas al 54% de HR sigue siendo malo. Para este último grupo de probetas es preciso considerar que puesto que la difusión en fase acuosa es muy lenta, la contribución del otro mecanismo rápido de ingreso de cloruro, probablemente la difusión del HCl(g), puede seguir siendo importante incluso a tiempos prolongados.

La dependencia del coeficiente de difusión con el porcentaje de saturación

5.5. RESULTADOS DE LA MODELIZACIÓN...

Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

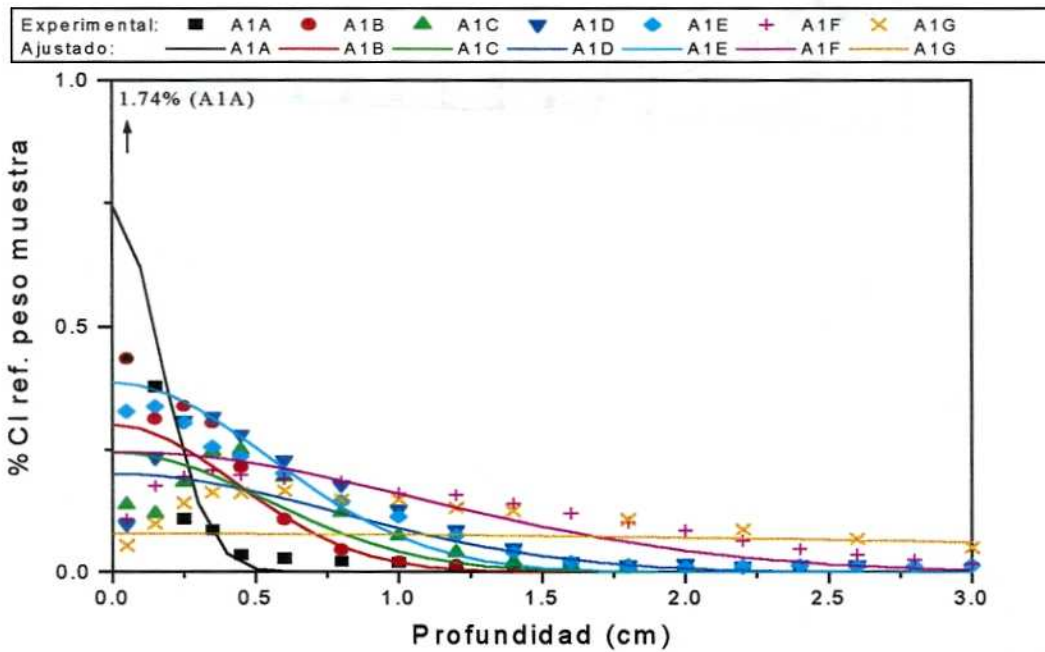


Figura 5.47: Comparación de los perfiles experimentales con los calculados mediante el ajuste mejorado con el modelo de transporte de cloruros sin unión a las fases sólidas del hormigón. Probetas de H-25 con $PVC/S = 40\text{mg}/\text{cm}^2$ y HR del 98%

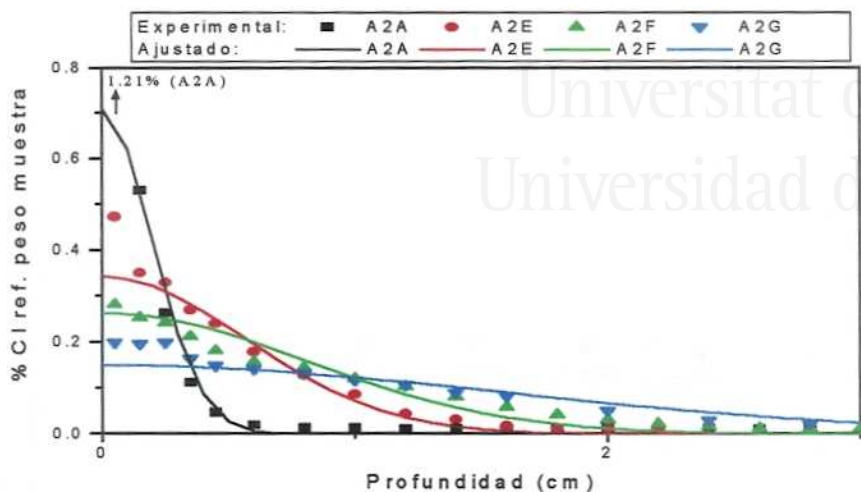


Figura 5.48: Comparación de los perfiles experimentales con los calculados mediante el ajuste mejorado con el modelo de transporte de cloruros sin unión a las fases sólidas del hormigón. Probetas de H-25 con $PVC/S = 40\text{mg}/\text{cm}^2$ y HR del 86%

de la probeta se muestra en la figura 5.53. Los datos representados corresponden a la media de los valores a 180 días y 365 días de conservación de las probetas. Se ha tomado la media puesto que a partir de 180 días se puede considerar estabilizado el coeficiente de difusión en todos los casos. El porcentaje de saturación tiene una fuerte influencia sobre el coeficiente de difusión. Éste es mayor cuanto más llenos se encuentren los poros del hormigón. Al pasar de un 30% a un 70% de saturación de los poros el coeficiente de difusión aumenta aproximadamente en dos órdenes de magnitud. El gráfico de la figura se ajusta bastante bien a una línea recta (H-25). Puesto que la representación es semilogarítmica, esto quiere decir que el coeficiente de difusión aumenta exponencialmente con el grado de saturación de la forma:

$$D = D_0 e^{ks} \quad (5.129)$$

donde s es el porcentaje de saturación y D_0 y k son constantes. Una regresión lineal de los datos de la figura 5.53 proporciona para el hormigón H-25 los valores $D_0 = 6.073 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ y $k = 0.1062$ y un coeficiente de regresión de $r = 0.998$.

En la figura 5.44 podemos observar como afectan la relación PVC/S y

5.5. RESULTADOS DE LA MODELIZACIÓN...

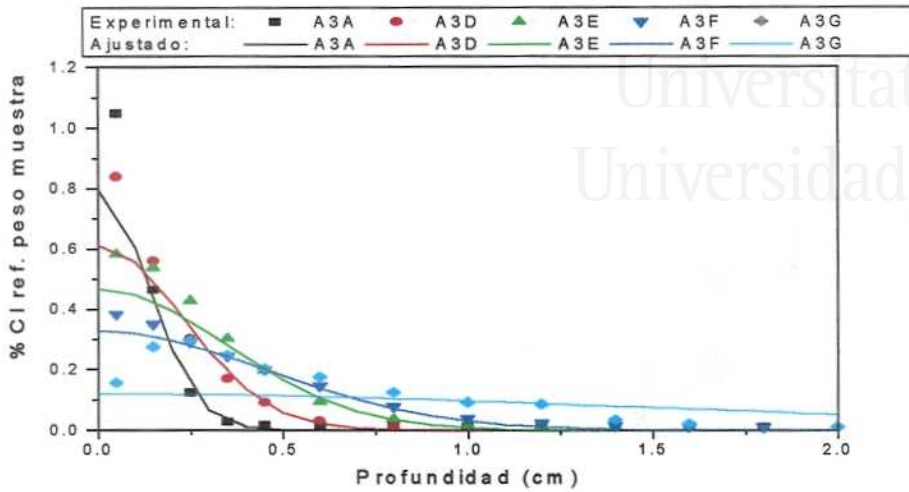


Figura 5.49: Comparación de los perfiles experimentales con los calculados mediante el ajuste mejorado con el modelo de transporte de cloruros sin unión a las fases sólidas del hormigón. Probetas de H-25 con $PVC/S = 40\text{mg}/\text{cm}^2$ y HR del 75%

el tipo de hormigón al coeficiente de difusión. Comparando las líneas correspondientes a las series de probetas A1 y B1 observamos el efecto de la relación PVC/S (40 y $10\text{ mg}/\text{cm}^2$ respectivamente). Ambas líneas coinciden a tiempos largos (donde se puede considerar válido el modelo), indicando que la cantidad de PVC quemado no afecta al coeficiente de difusión. Comparando las líneas correspondientes a las series de probetas A1 y C1 observamos el efecto del tipo de hormigón (H-25 y H-35 respectivamente). Ambas líneas coinciden a tiempos largos, indicando que la reducción de porosidad (de 16.3 a 12.7%) al cambiar el hormigón H-25 por el H-35, no implica un coeficiente de difusión menor, al menos para porcentajes de saturación de agua del hormigón elevados (69% para el H-25 y 79% para el H-35). No obstante, debemos indicar que aunque la velocidad de difusión sea similar, la absorción es menor para el hormigón H-35, véase tabla 5.16, y por tanto el riesgo de corrosión del acero también será menor para este hormigón.

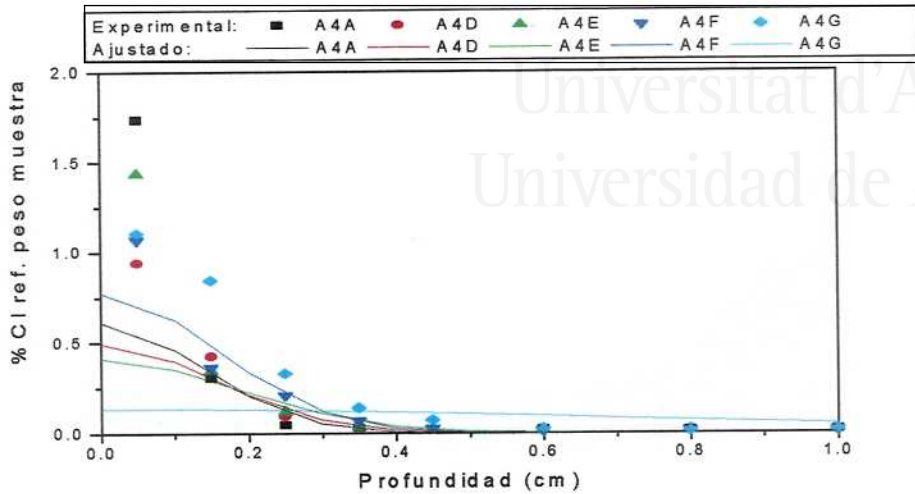


Figura 5.50: Comparación de los perfiles experimentales con los calculados mediante el ajuste mejorado con el modelo de transporte de cloruros sin unión a las fases sólidas del hormigón. Probetas de H-25 con PVC/S = 40mg/cm² y HR del 54%

5.6 Resultados de la modelización considerando la unión de los cloruros al hormigón

El modelo utilizado (sección 5.4) requiere que las concentraciones se expresen como masa de cloruro por unidad de volumen de hormigón, sin embargo los datos experimentales se obtienen como porcentaje de cloruro referido al peso de muestra analizada. Es necesario por tanto convertir estos datos. A partir de los porcentajes de cloruro total y cloruro libre realizamos estas conversiones mediante las fórmulas:

$$C_T = \frac{\%Cl^- \text{ total}}{100} d_{conj} \quad (5.130)$$

$$C_F = \frac{\%Cl^- \text{ libre}}{100} d_{conj} \left(1 + \frac{a}{100}\right) \quad (5.131)$$

$$C_B = C_T - C_F \quad (5.132)$$

donde d_{conj} es la densidad de conjunto del hormigón y C_T , C_B y C_F son las concentraciones de cloruros totales, ligados y libres respectivamente expre-

5.6. RESULTADOS DE LA MODELIZACIÓN...

Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

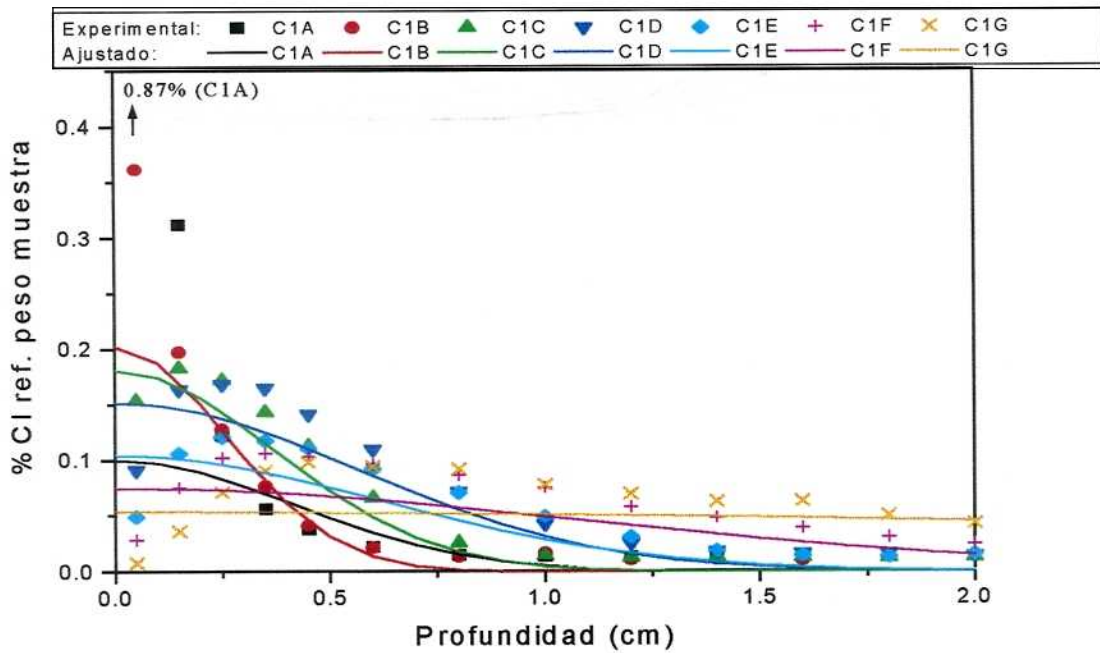


Figura 5.51: Comparación de los perfiles experimentales con los calculados mediante el ajuste mejorado con el modelo de transporte de cloruros sin unión a las fases sólidas del hormigón. Probetas de H-35 con $PVC/S = 40\text{mg/cm}^2$ y HR del 98%

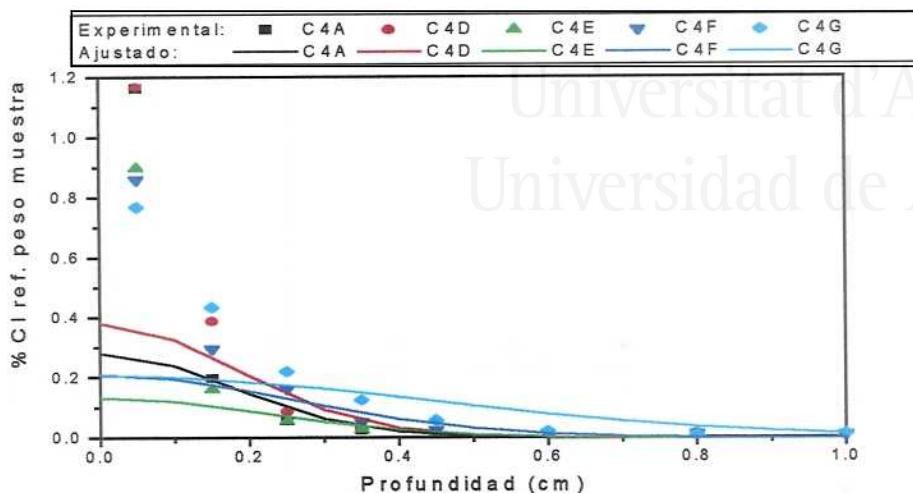


Figura 5.52: Comparación de los perfiles experimentales con los calculados mediante el ajuste mejorado con el modelo de transporte de cloruros sin unión a las fases sólidas del hormigón. Probetas de H-35 con $PVC/S = 40\text{mg}/\text{cm}^2$ y HR del 54%

sadas como $\text{kg de Cl}^- / \text{m}^3$ de hormigón. a es el porcentaje de agua que contiene la muestra cuando se determinan sus cloruros libres. Este se determina por pesada de una muestra antes y después de secarla en estufa. Esta muestra secada no se puede utilizar para el análisis de cloruros libres.

Es muy importante en este modelo definir la isoterma que se va a utilizar. Nosotros usamos la isoterma experimental que se obtiene de la determinación de cloruros libres y totales de las probetas A2F, A3F y C1F. (tabla 5.12). Los valores de C_B de estas probetas se han representado frente a los de C_F en la figura 5.54. Las tres probetas proporcionan una misma tendencia en el gráfico, mostrando que la isoterma es independiente de la humedad relativa de conservación y del tipo de hormigón. Este hecho es razonable si se tiene en cuenta que se han utilizado cementos muy similares y los mismos áridos para la confección de los hormigones H-25 y H-35. Existen dos puntos que se desvían de la tendencia general, mostrando un valor demasiado alto de C_B . Estos corresponden al primer milímetro de las probetas A2F y A3F. El hormigón puede presentar en su superficie propiedades muy distintas a las que posee en el interior [77]. Atribuimos a este hecho la discrepancia de los dos puntos indicados con respecto a la tendencia general. Para obtener una expresión analítica de la isoterma se ajustaron todos los puntos a la isoterma

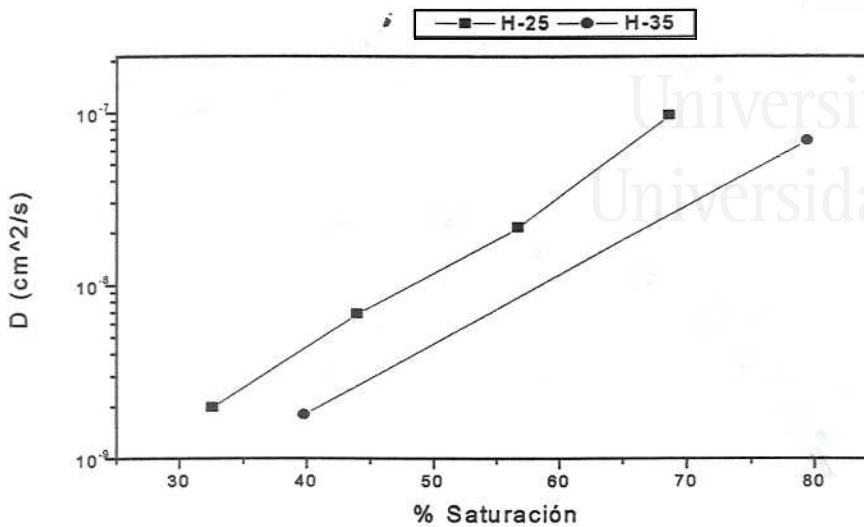


Figura 5.53: Efecto del porcentaje de saturación sobre el coeficiente de difusión en el modelo de transporte de cloruros sin unión a las fases sólidas del hormigón

de Langmuir, a excepción de los dos puntos anteriormente citados. Esta es la isoterma que mejor ajusta los datos experimentales. Los datos que definen la isoterma ajustada son $k = 0.569 \text{ m}^3/\text{kg}$ y $C_C = 2.498 \text{ kg/m}^3$. La isoterma ajustada se muestra también en la figura 5.54 como una línea.

Para ajustar el modelo a los datos experimentales es necesario comparar los perfiles obtenidos mediante simulación con los experimentales. Para poder realizar esta comparación se convirtieron los datos experimentales utilizando la ecuación 5.130. De acuerdo a lo que se expuso en la sección 5.4, el programa de simulación parte del perfil experimental inicial (A1A por ejemplo) y va calculando los perfiles a distintos tiempos (A1B, A1C, ...). Estos perfiles son los que se comparan con los experimentales para ajustar el modelo. Esta comparación no es sencilla debido a la dificultad experimental de obtener absorciones reproducibles. Sería necesario que las probetas a distintos tiempos (A1B, A1C, ...) tuvieran la misma absorción que la que se toma como perfil inicial (A1A). Para salvar este problema se corrigieron los perfiles a distintos tiempos (A1B, A1C, ...) multiplicándolos por un factor. Este factor es la absorción del perfil inicial dividido por la absorción de la probeta considerada. Por ejemplo, para el perfil de la probeta C4E el factor será: $\text{absorción}(C4A)/\text{absorción}(C4E)$.

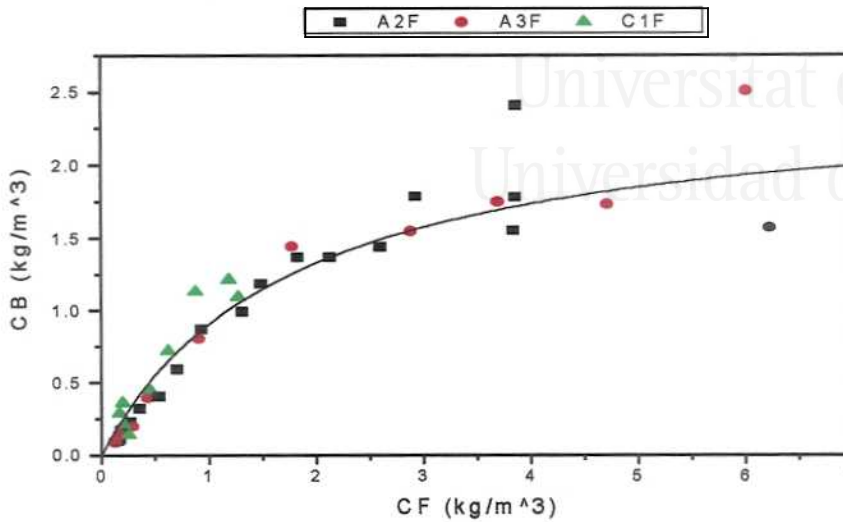


Figura 5.54: Isoterma utilizada para la modelización del transporte de cloruros con unión a las fases sólidas del hormigón

Cuando comparamos los perfiles experimentales con los calculados podemos comparar sólo un perfil (A1C por ejemplo) o varios que correspondan a la misma serie^{||} (A1B, A1C, ...). En el primer caso ajustamos el modelo a uno solo de los perfiles y en el segundo a varios de ellos. Nosotros hemos realizado cálculos para ambos casos: ajustamos el modelo a cada uno de los perfiles experimentales y lo ajustamos también a todas las probetas disponibles de cada serie en conjunto.

Puesto que hemos fijado la isoterma —que es la experimental—, tan solo tenemos que ajustar el coeficiente de difusión. Éste lo vamos a ajustar en dos pasos: primero obtenemos una aproximación inicial de la solución y después se realiza un cálculo más preciso. Para obtener la primera aproximación realizamos varias simulaciones variando el valor del coeficiente de difusión en un determinado intervalo. Con esto calculamos la suma de los cuadrados de las diferencias de los perfiles experimentales y los calculados (ecuación 5.114). Una representación de esta suma frente al coeficiente de difusión presentará un mínimo en el valor del coeficiente de difusión que mejor ajusta el modelo a los datos experimentales (ya que estamos realizando un ajuste por mínimos cuadrados). En la figura 5.55 se muestra una de estas representaciones a

^{||} Véase ecuación 5.114, en ella podemos elegir los valores que tomará el índice j

5.6. RESULTADOS DE LA MODELIZACIÓN...

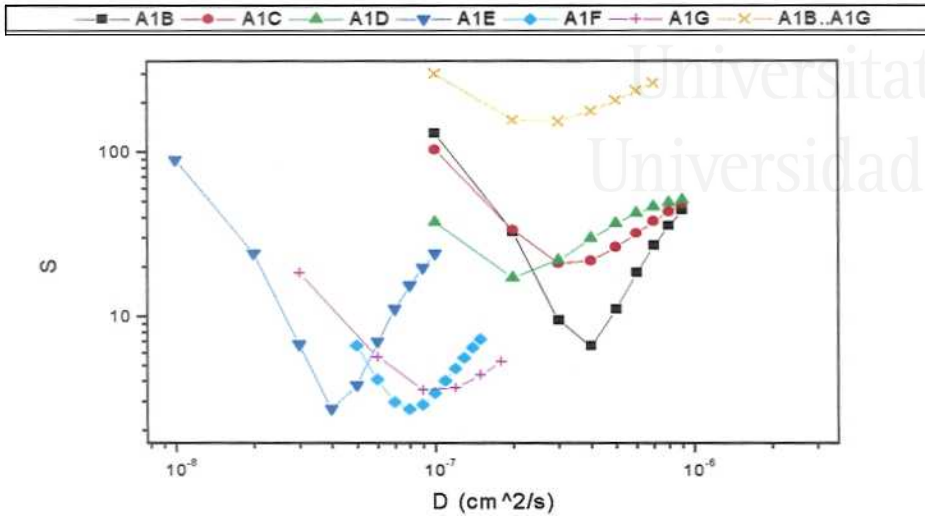


Figura 5.55: Suma de los cuadrados de las diferencias para la modelización del transporte de cloruros con unión a las fases sólidas del hormigón en probetas de H-25, con $\text{PVC/S} = 40\text{mg/cm}^2$ y 98% de HR

modo de ejemplo. Corresponde a la serie de probetas A1. Las gráficas corresponden al ajuste individual de cada perfil y al ajuste de todos los perfiles en conjunto (A1B, A1C, A1D, A1E, A1F y A1G).

Para situar el mínimo con mayor precisión derivamos esta gráfica, obteniendo una representación como la que se muestra en la figura 5.56. Esta representación corta al eje x donde la anterior tiene el mínimo. La determinación exacta del coeficiente de difusión se realiza mediante una búsqueda dicotómica entre los dos puntos donde se produce el cambio de signo de la derivada.

Operando de esta manera se obtienen los coeficientes de difusión que se muestran en la tabla 5.18. En las figuras 5.57 a 5.63 se comparan los perfiles ajustados con los experimentales. Los coeficientes de difusión utilizados para obtener estas figuras son los correspondientes al ajuste global.

Los coeficientes de difusión obtenidos mediante ajuste global son similares a los que se obtienen con el modelo sin unión de los cloruros a las fases sólidas a tiempos prolongados —1 año— (donde se puede considerar válido este modelo).

En las figuras 5.57 a 5.63 se aprecia que los perfiles calculados se ajustan bastante bien a los experimentales. Con este modelo los perfiles también se

Probeta	D (cm ² /s)	
	Ajuste individual	Ajuste global
A1B	$3.749 \cdot 10^{-7}$	$2.524 \cdot 10^{-7}$
A1C	$3.251 \cdot 10^{-7}$	
A1D	$2.005 \cdot 10^{-7}$	
A1E	$4.999 \cdot 10^{-8}$	
A1F	$8.008 \cdot 10^{-8}$	
A1G	$1.007 \cdot 10^{-7}$	
A2E	$2.691 \cdot 10^{-8}$	
A2F	$4.403 \cdot 10^{-8}$	
A2G	$4.712 \cdot 10^{-8}$	
A3D	$6.253 \cdot 10^{-9}$	$6.867 \cdot 10^{-9}$
A3E	$7.563 \cdot 10^{-9}$	
A3F	$5.692 \cdot 10^{-9}$	
A3G	$8.470 \cdot 10^{-9}$	
A4D	$1.937 \cdot 10^{-9}$	$3.005 \cdot 10^{-10}$
A4E	$1.793 \cdot 10^{-10}$	
A4F	$2.062 \cdot 10^{-10}$	
A4G	$3.743 \cdot 10^{-10}$	
B1E	$3.043 \cdot 10^{-7}$	$2.266 \cdot 10^{-7}$
B1F	$1.189 \cdot 10^{-7}$	
B1G	$1.515 \cdot 10^{-7}$	
C1B	$4.992 \cdot 10^{-8}$	$7.477 \cdot 10^{-8}$
C1C	$9.282 \cdot 10^{-8}$	
C1D	$1.202 \cdot 10^{-7}$	
C1E	$5.554 \cdot 10^{-8}$	
C1F	$5.792 \cdot 10^{-8}$	
C1G	$1.926 \cdot 10^{-7}$	
C4D	$1.061 \cdot 10^{-9}$	$2.578 \cdot 10^{-10}$
C4E	—	
C4F	$2.062 \cdot 10^{-10}$	
C4G	$3.190 \cdot 10^{-10}$	

Tabla 5.18: Coeficientes de difusión que se obtienen al ajustar los perfiles experimentales al modelo de difusión con unión de los cloruros al hormigón

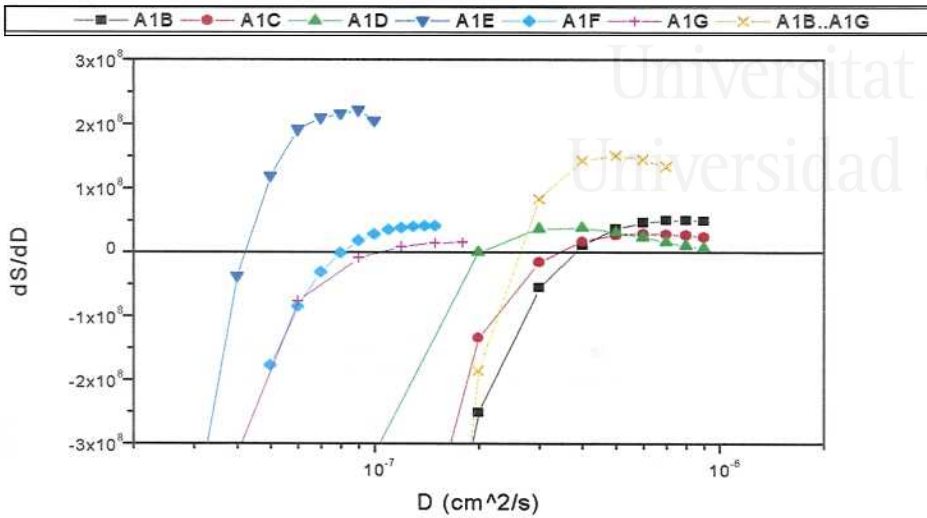


Figura 5.56: Derivada de la suma de los cuadrados de las diferencias para la modelización del transporte de cloruros con unión a las fases sólidas del hormigón en probetas de H-25, con $PVC/S = 40\text{mg/cm}^2$ y 98% de HR

ajustan bien a tiempos cortos. El modelo no parece reproducir, sin embargo, los máximos observados experimentalmente. Este punto se discutirá más adelante. A diferencia del modelo sin unión de los cloruros, en este caso se reproducen aceptablemente bien los perfiles al 54% de HR.

La variación de los coeficientes de difusión con el tiempo se muestra en la figura 5.64. Si este modelo fuese perfectamente válido no se debería observar variación del coeficiente de difusión con el tiempo, ya que éste es una constante en el modelo. Las variaciones del coeficiente de difusión con el tiempo que podemos apreciar en la figura 5.64 son menores que los observados cuando se utilizó el modelo que no contempla la combinación de los cloruros (véase figura 5.44). Ello nos sugiere una mejor adecuación del presente modelo (con combinación de cloruro) al comportamiento experimental a tiempos cortos tras la interacción con los productos de combustión del PVC. No obstante, no puede descartarse tampoco en este caso la contribución de otro mecanismo de transporte de cloruro distinto a la difusión en fase acuosa y que operaría únicamente durante la interacción con los productos gaseosos (véase sección 5.5).

En la figura 5.65 se muestra el efecto del porcentaje de saturación de los poros de la probeta sobre el coeficiente de difusión. Los valores representados

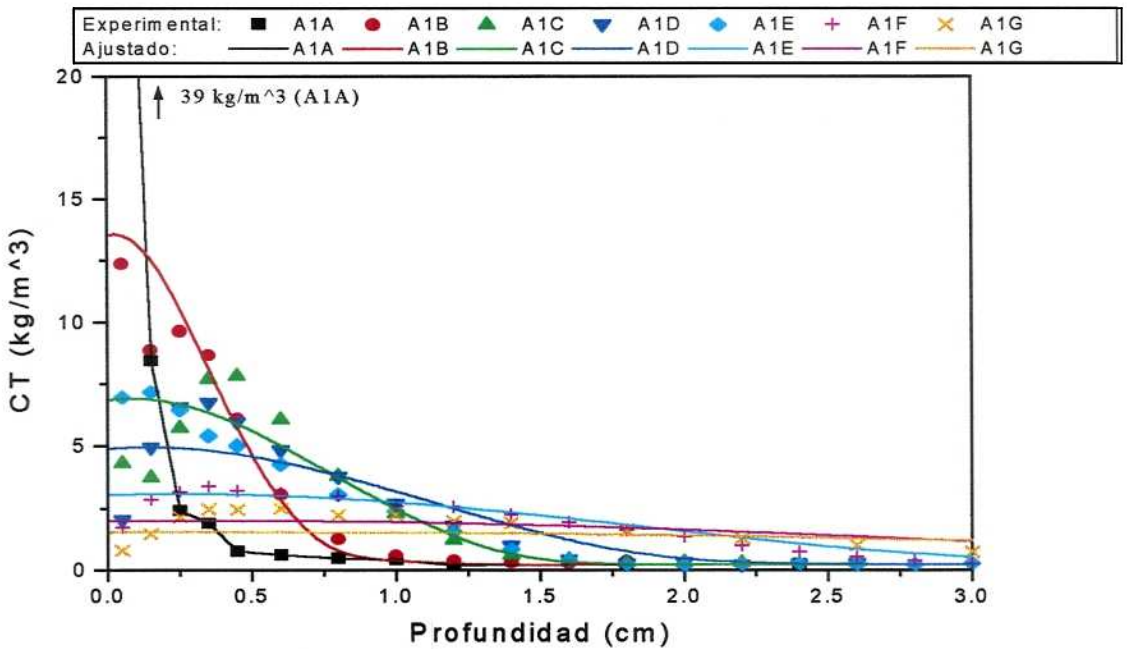


Figura 5.57: Comparación de los perfiles experimentales con los obtenidos con el modelo de transporte de cloruros con unión a las fases sólidas del hormigón. Probetas de H-25 con PVC/S = 40mg/cm² y HR del 98%

5.6. RESULTADOS DE LA MODELIZACIÓN...

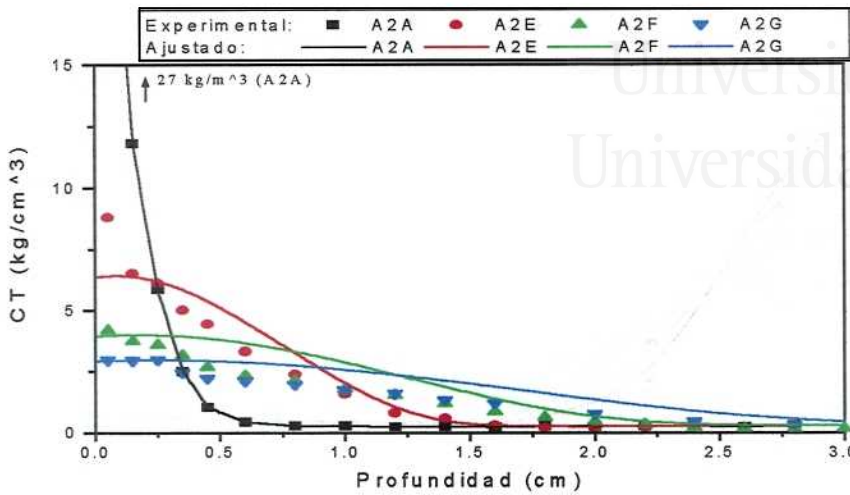


Figura 5.58: Comparación de los perfiles experimentales con los obtenidos con el modelo de transporte de cloruros con unión a las fases sólidas del hormigón. Probetas de H-25 con $\text{PVC/S} = 40 \text{ mg/cm}^2$ y HR del 86%

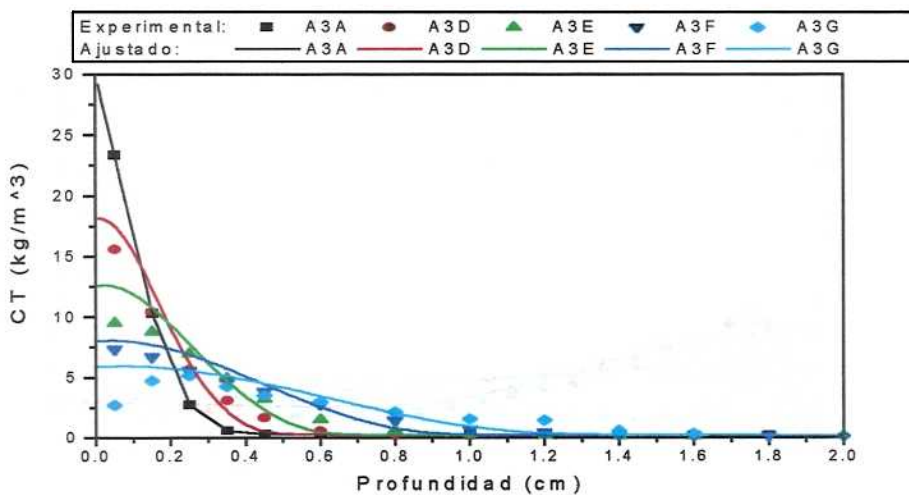


Figura 5.59: Comparación de los perfiles experimentales con los obtenidos con el modelo de transporte de cloruros con unión a las fases sólidas del hormigón. Probetas de H-25 con $\text{PVC/S} = 40 \text{ mg/cm}^2$ y HR del 75%

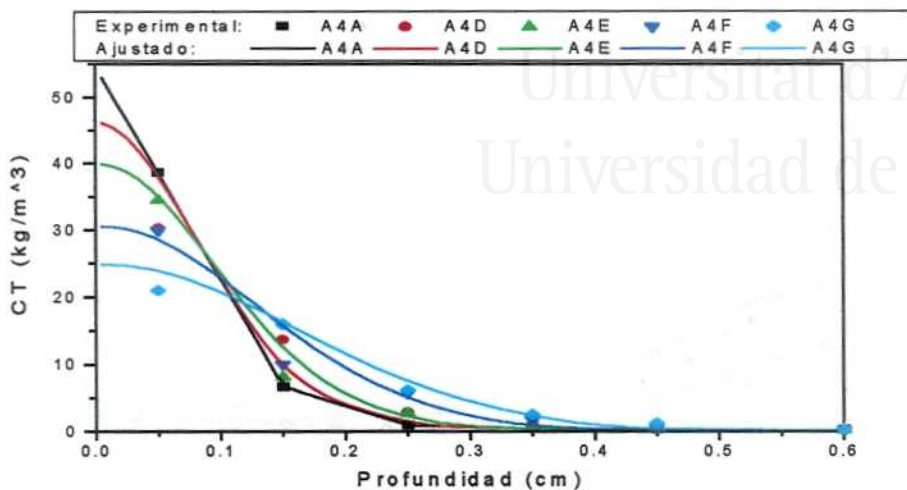


Figura 5.60: Comparación de los perfiles experimentales con los obtenidos con el modelo de transporte de cloruros con unión a las fases sólidas del hormigón. Probetas de H-25 con PVC/S = 40mg/cm² y HR del 54%

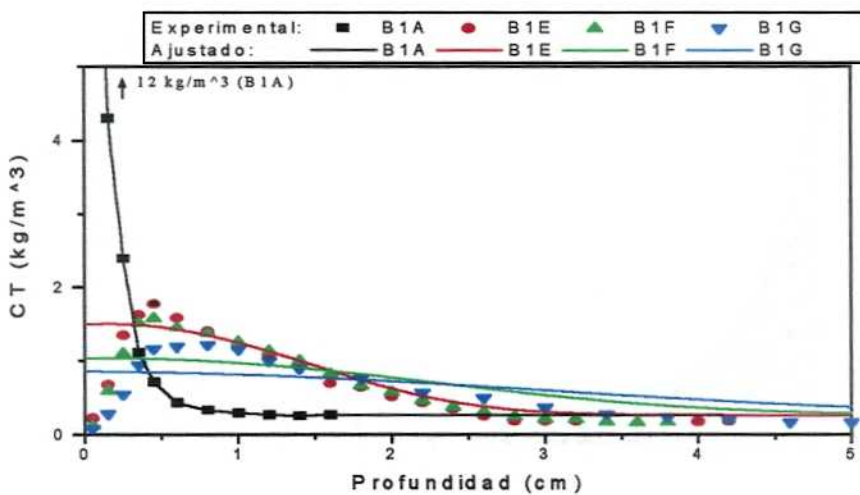


Figura 5.61: Comparación de los perfiles experimentales con los obtenidos con el modelo de transporte de cloruros con unión a las fases sólidas del hormigón. Probetas de H-25 con PVC/S = 10mg/cm² y HR del 98%



5.6. RESULTADOS DE LA MODELIZACIÓN...

Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

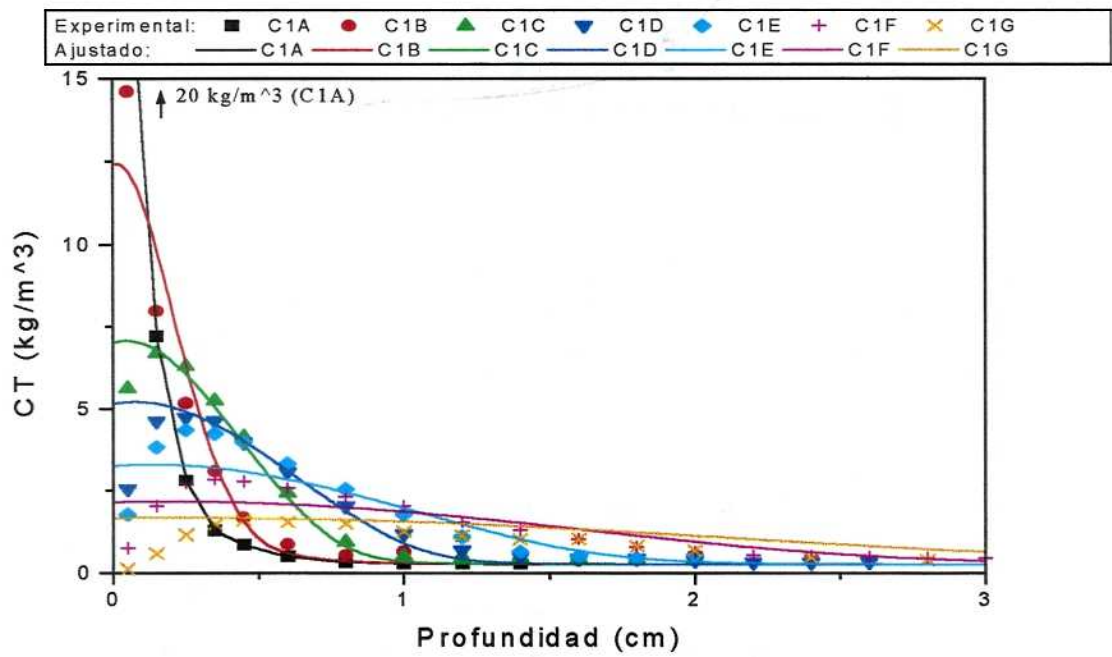


Figura 5.62: Comparación de los perfiles experimentales con los obtenidos con el modelo de transporte de cloruros con unión a las fases sólidas del hormigón. Probetas de H-35 con PVC/S = 40mg/cm² y HR del 98%

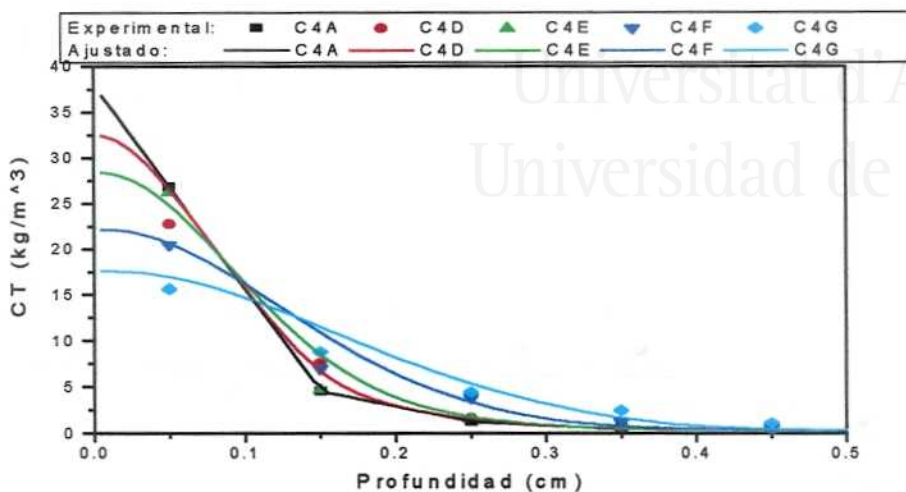


Figura 5.63: Comparación de los perfiles experimentales con los obtenidos con el modelo de transporte de cloruros con unión a las fases sólidas del hormigón. Probetas de H-35 con PVC/S = 40mg/cm² y HR del 54%

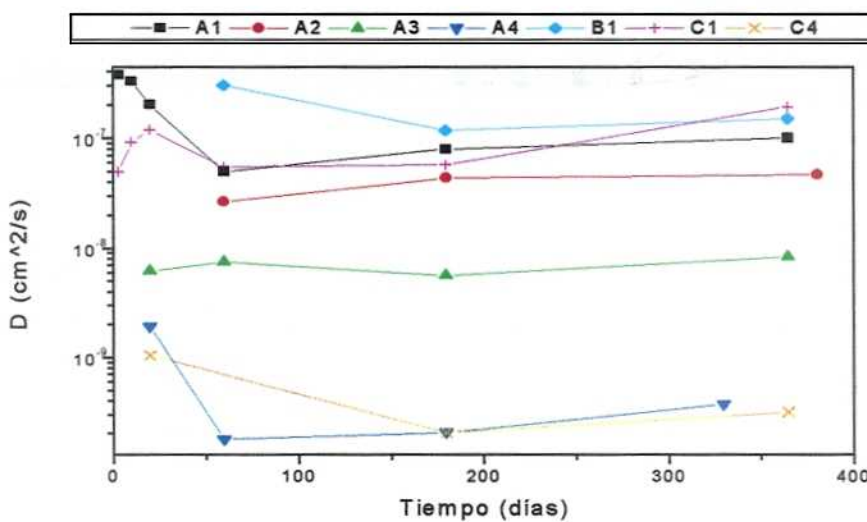


Figura 5.64: Variación con el tiempo del coeficiente de difusión en el modelo de transporte de cloruros con unión a las fases sólidas del hormigón

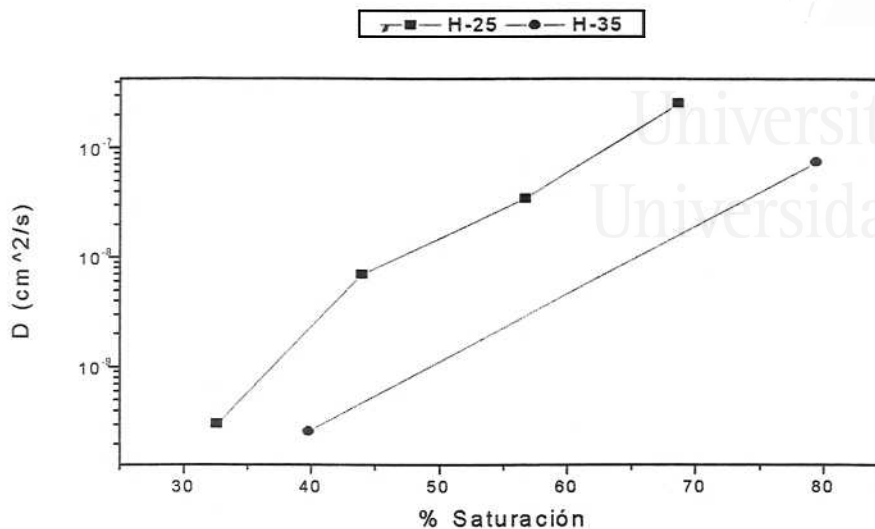


Figura 5.65: Efecto del porcentaje de saturación sobre el coeficiente de difusión en el modelo de transporte de cloruros sin unión a las fases sólidas del hormigón

corresponden al ajuste global. Se observa también en este modelo una fuerte dependencia del coeficiente de difusión con el grado de saturación. Al pasar del 30% al 70% de saturación el coeficiente de difusión aumenta en tres órdenes de magnitud. El gráfico de la figura se ajusta bastante bien a una línea recta (H-25). Puesto que la representación es semilogarítmica, esto quiere decir que el coeficiente de difusión aumenta exponencialmente con el grado de saturación de la forma:

$$D = D_0 e^{ks} \quad (5.133)$$

donde s es el porcentaje de saturación y D_0 y k son constantes. Una regresión lineal de los datos de la figura 5.65 proporciona para el hormigón H-25 los valores $D_0 = 1.294 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ y $k = 0.1803$ y un coeficiente de regresión de $r = 0.987$.

En la figura 5.64 podemos observar como afectan la relación PVC/S y el tipo de hormigón al coeficiente de difusión. Comparando las líneas correspondientes a las series de probetas A1 y B1 observamos el efecto de la relación PVC/S (40 y 10 mg/cm² respectivamente). Ambas líneas son similares, indicando que la cantidad de PVC quemado no afecta al coeficiente

de difusión. Comparando las líneas correspondientes a las series de probetas A1 y C1 observamos el efecto del tipo de hormigón (H-25 y H-35 respectivamente). Ambas líneas también coinciden prácticamente, indicando que la reducción de porosidad al cambiar el hormigón H-25 por el H-35 no implica un coeficiente de difusión menor. No obstante, debemos recordar que aunque la velocidad de difusión sea similar, la absorción es menor en el hormigón H-35 y por tanto el riesgo de corrosión del acero también será menor en este hormigón.

Una vez conocidos los coeficientes de difusión podemos hacer predicciones sobre el avance de los cloruros y el riesgo que éstos implican sobre la corrosión de armaduras. Cuando se alcance una cierta concentración crítica de cloruros a la profundidad en la que se encuentra la armadura, esta se pasivará y comenzará a producirse la corrosión. Es difícil establecer este valor crítico, ya que depende de muchos factores [21]. No obstante, la normativa española establece unos valores máximos [23] de porcentaje de cloruros que puede contener un hormigón armado o pretensado. Estos valores son del 0.4% y 0.2% para hormigón armado y pretensado respectivamente. Ambos porcentajes se refieren al peso de cemento. Haciendo uso del modelo podemos calcular cuanto tiempo transcurrirá hasta que se alcance esta concentración crítica de cloruros a una determinada profundidad. Realizando este cálculo no sólo para una profundidad, sino para todo un intervalo de profundidades obtenemos los resultados mostrados en las figuras 5.66 y 5.67.

En la figura 5.66 se ha representado la profundidad en función del tiempo para la cual se alcanza un porcentaje de cloruros del 0.4% referido al peso de cemento, que es el límite establecido para el hormigón armado. En la figura 5.67 el porcentaje de cloruros considerado es del 0.2% referido al peso de cemento, que corresponde a hormigón pretensado. En este caso sólo se ha representado el hormigón H-35, ya que para hormigón pretensado no tiene sentido considerar el hormigón de menor resistencia.

Las gráficas presentan un máximo, de forma que un determinado valor de profundidad es alcanzado por la gráfica en dos valores de tiempo distintos. Esto se interpreta de la siguiente manera. Consideremos la concentración de cloruro a una determinada profundidad a lo largo del tiempo. Por ejemplo, una profundidad de 2 cm (marcada en la figura 5.66 con una línea de puntos) en un hormigón H-25 al 98% de HR y con una relación $PVC/S = 40 \text{ mg/cm}^2$ (línea A1 de la figura). Inicialmente la concentración a esta profundidad es inferior al valor crítico (0.4% respecto al peso de cemento). Al pasar el tiempo los cloruros avanzan y la concentración a 2 cm de profundidad va aumentando hasta llegar al valor crítico. Es aquí donde la gráfica corta por primera vez a la línea punteada (48 días). El avance de los cloruros continúa y su concentración a 2 cm de profundidad va aumentando; ahora es superior



5.6. RESULTADOS DE LA MODELIZACIÓN...

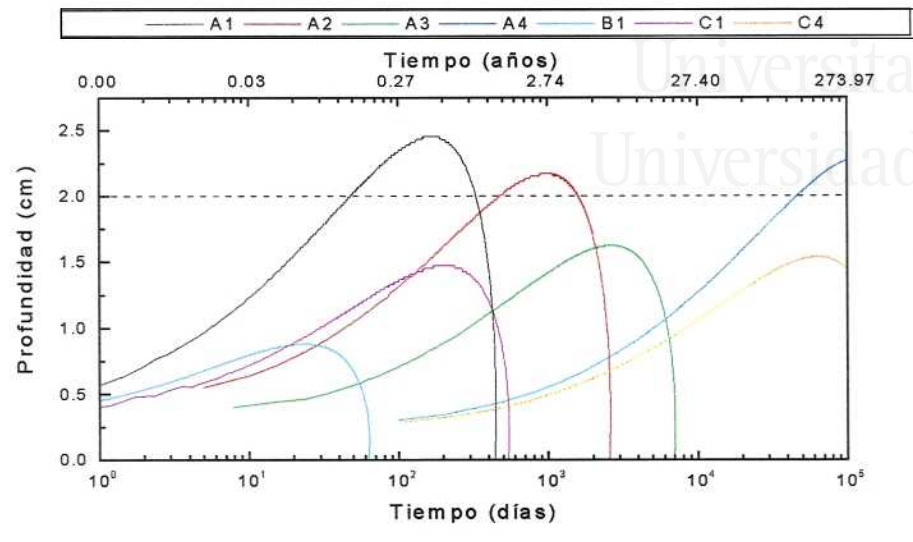


Figura 5.66: Profundidad a la cual se alcanza una concentración de cloruro capaz de iniciar la corrosión en hormigón armado

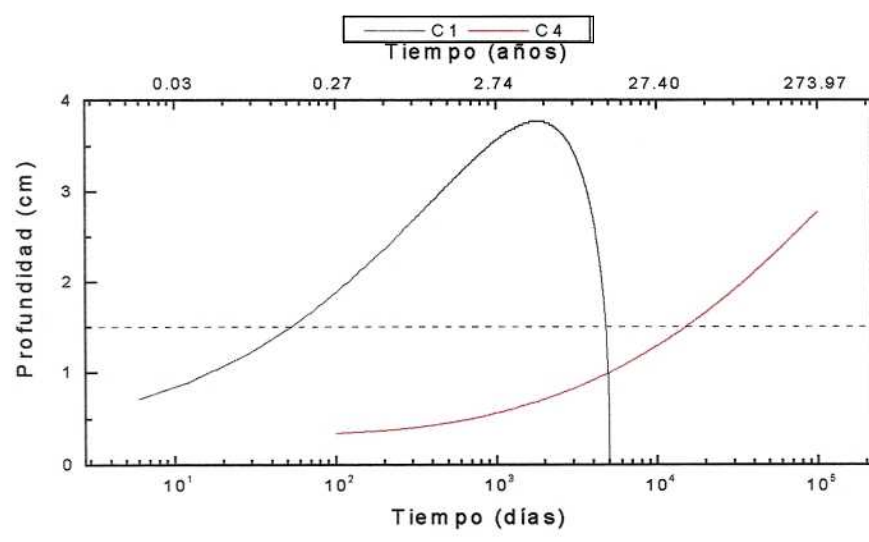


Figura 5.67: Profundidad a la cual se alcanza una concentración de cloruro capaz de iniciar la corrosión en hormigón pretensado

al 0.4%. La cantidad total de cloruro que hay en la probeta es constante, de forma que al avanzar los cloruros el perfil se hace cada vez más plano (el área bajo el perfil de cloruros se debe mantener constante). Esto hace que a una profundidad de 2 cm llegue un momento en que la concentración de cloruros deje de crecer y empiece a bajar. Llega un momento (331 días) en que a 2 cm vuelve a haber una concentración de cloruros del 0.4%, pero ahora dicha concentración está disminuyendo. La gráfica corta por segunda vez a la línea punteada. A partir de este momento la concentración de cloruros a 2 cm de profundidad es inferior al 0.4% y disminuye con el tiempo. Por tanto, en las figuras 5.66 y 5.67 el área bajo la gráfica representa las zonas donde la concentración de cloruro es superior a la crítica, mientras que el área exterior a la gráfica representa las zonas donde la concentración de cloruro es inferior a la crítica.

En las figuras 5.66 y 5.67 se ha marcado con una línea punteada la profundidad a la cual encontramos típicamente la armadura; 2 cm para el hormigón armado y 1.5 cm para el hormigón pretensado. El primer punto de corte de la gráfica con esta línea punteada nos indica el tiempo que transcurre desde el incendio hasta que se inicia la corrosión de la armadura (periodo de iniciación) y por tanto el tiempo máximo de que disponemos para reparar el hormigón afectado tras el incendio, si deseamos evitar la despasivación del acero.

En la figura 5.66 podemos observar que en hormigón H-35 armado nunca se alcanza la concentración crítica de cloruros para iniciar la corrosión de una armadura situada a 2 cm de profundidad (líneas C1 y C4). Lo mismo sucede en H-25 si la relación PVC/S es de 10 mg/cm² (línea B1). Esto es debido a la baja absorción de cloruro que se da en estas probetas que se sitúa en torno a 2 mg/cm² y en ningún caso supera los 4.5 mg/cm² (tablas 5.7 a 5.11). En hormigón H-25 con relación PVC/S = 40 mg/cm² vemos una clara influencia de la HR. Al disminuir ésta el periodo de iniciación se prolonga. Para una HR del 75% (línea A3) no se llega a alcanzar el valor crítico de concentración de cloruros. Los periodos de iniciación calculados son de un mes y medio aproximadamente para una HR del 98% (línea A1) y de un año y cuatro meses para el 86% de HR (línea A2). Con una HR del 54% (línea A4) el avance de los cloruros es muy lento y el periodo de iniciación calculado es de casi 130 años. Todos estos resultados nos indican que en ambientes con una elevada HR el hormigón armado debe ser prontamente reparado tras un incendio en el que se haya producido combustión de una cantidad apreciable de PVC.

En el hormigón pretensado (figura 5.67) también se observa una fuerte influencia de la HR sobre el periodo de iniciación. Éste es de tan solo 54 días al 98% de HR, mientras que es superior a 40 años al 54% de HR. Aunque

se utilicen hormigones menos porosos en hormigón pretensado (H-35) que en hormigón armado (H-25), la menor profundidad de la armadura y el hecho de que el valor crítico de concentración de cloruros sea menor hace que los periodos de iniciación sean parecidos en ambos tipos de hormigones. En ambos casos estos periodos de iniciación son muy cortos a elevadas HR (en algunos casos inferior a 2 meses) y esto debe ser tenido en cuenta tras un incendio en el que haya ardido PVC.

5.6.1 Interpretación de los máximos observados en los perfiles experimentales

Ya se ha indicado previamente en las figuras 5.66 y 5.67 que las gráficas pasan por una determinada profundidad en dos tiempos diferentes. También podemos observar que la gráfica pasa por un determinado tiempo a dos profundidades diferentes. Esto se muestra en la figura 5.68, que es igual que la figura 5.66 pero en este caso sólo se ha representado la línea B1 y el eje de las abscisas es lineal en vez de logarítmico, para poder apreciar mejor el hecho que queremos destacar. En el recuadro interior se muestra una ampliación de la zona comprendida entre 62 y 65 días. Aquí vemos como la gráfica pasa dos veces por el tiempo de 63.5 días. Una vez a 0.045 cm de profundidad y la otra a 0.255 cm. De acuerdo a lo explicado en párrafos anteriores podemos decir del perfil de cloruros a 63.5 días que entre la superficie y 0.045 cm de profundidad la concentración de cloruros es inferior a la crítica, entre 0.045 cm y 0.255 cm esta es superior a la crítica, y a más de 0.255 cm de profundidad la concentración de cloruros es inferior a la crítica. Debe existir por tanto un máximo en el perfil de cloruros de 63.5 días, que se encuentra entre 0.045 cm y 0.255 cm de profundidad. Este modelo sí que es capaz por tanto de reproducir máximos en los perfiles simulados.

En la figura 5.69 se muestra el perfil simulado en H-25 al 98% de HR y relación PVC/S = 40 mg/cm² tras 2000 días después de la combustión. En los primeros milímetros de la probeta se puede ver el incipiente máximo, que ha sido ampliado en el recuadro interior. Si bien el modelo reproduce los máximos, estos están insuficientemente desarrollados como para explicar los máximos observados experimentalmente. Además el modelo parece predecir la aparición de máximos únicamente a tiempos prolongados (figuras 5.68 y 5.69) y en cambio experimentalmente los máximos aparecen incluso a tiempos muy cortos tras la interacción con el HCl(g), véase figuras 5.2, 5.6 y 5.7.

Cabe preguntarse bajo qué circunstancias será el modelo capaz de reproducir los máximos experimentales de forma satisfactoria. Hasta el momento sólo hemos ajustado el coeficiente de difusión, manteniendo constante la iso-

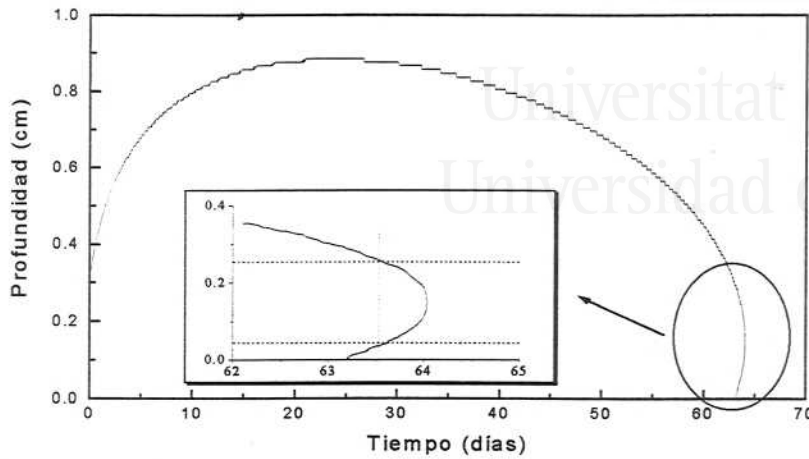


Figura 5.68: Profundidad a la cual se alcanza una concentración de cloruro capaz de iniciar la corrosión en hormigón H-25 armado, expuesto a una relación PVC/S = 10 mg/cm² y al 98% de HR. El recuadro muestra la zona donde aparecen máximos en los perfiles simulados

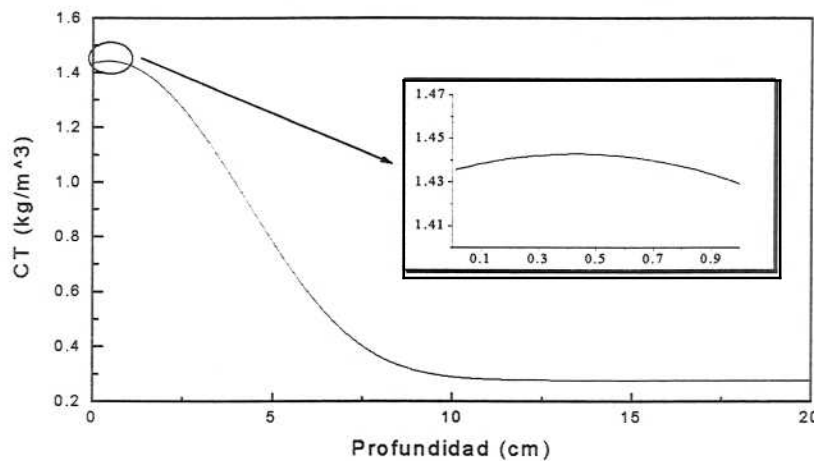


Figura 5.69: Perfil simulado mediante el modelo de transporte de cloruros con unión a las fases sólidas. Hormigón H-25, PVC/S = 40 mg/cm², HR del 98% y tiempo tras la combustión de 2000 días. En el recuadro se muestra aumentado el máximo que aparece en los primeros milímetros

5.6. RESULTADOS DE LA MODELIZACIÓN...

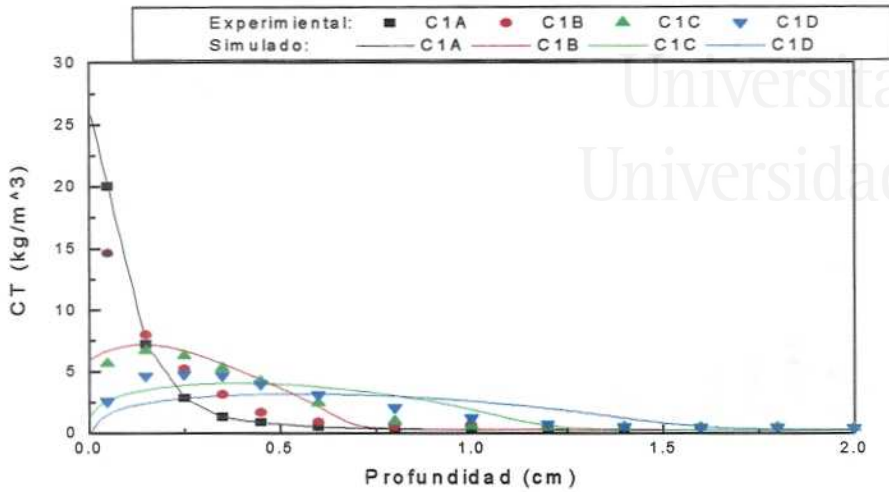


Figura 5.70: Perfil simulado mediante el modelo de transporte de cloruros con unión a las fases sólidas. Hormigón H-35, PVC/S = 40 mg/cm², HR del 98%. Isoterma de Langmuir con $C_C = 4.2$ kg/m³ y $k = 1.2$ m³/kg. $D = 2 \cdot 10^{-7}$ cm²/s

terma. Para buscar un mejor ajuste con los datos experimentales podemos variar también la isoterma, además del coeficiente de difusión. Esto es lo que se ha hecho en la figura 5.70 que corresponde a hormigón H-35 conservado al 98% de HR y con relación PVC/S = 40 mg/cm². En este caso el ajuste se ha hecho variando además del coeficiente de difusión D , los parámetros de la isoterma de Langmuir k y C_C . En la figura se comparan los resultados experimentales con los perfiles simulados con los valores de los parámetros $D = 2 \cdot 10^{-7}$ cm²/s, $C_C = 4.2$ kg/m³ y $k = 1.2$ m³/kg.

La figura 5.70 muestra la formación de los máximos en los perfiles simulados. Estos, no obstante, no se ajustan bien a los perfiles experimentales. Los máximos simulados tienen una forma redondeada y los perfiles son más o menos aplanados, lo cual no coincide bien con los perfiles experimentales. Estos últimos son más agudos. Un mejor ajuste se obtiene con una isoterma de Freundlich (figura 5.71). En este caso la forma de los máximos es similar a la experimental y además los perfiles simulados se ajustan muy bien a los experimentales. Los datos experimentales de la figura 5.71 son los mismos que los de la figura 5.70. Los parámetros obtenidos mediante el ajuste son el coeficiente de difusión $D = 5.88 \cdot 10^{-7}$ cm²/s y las constantes de la isoterma de Freundlich $a = 2.89$ y $b = 1.80$.

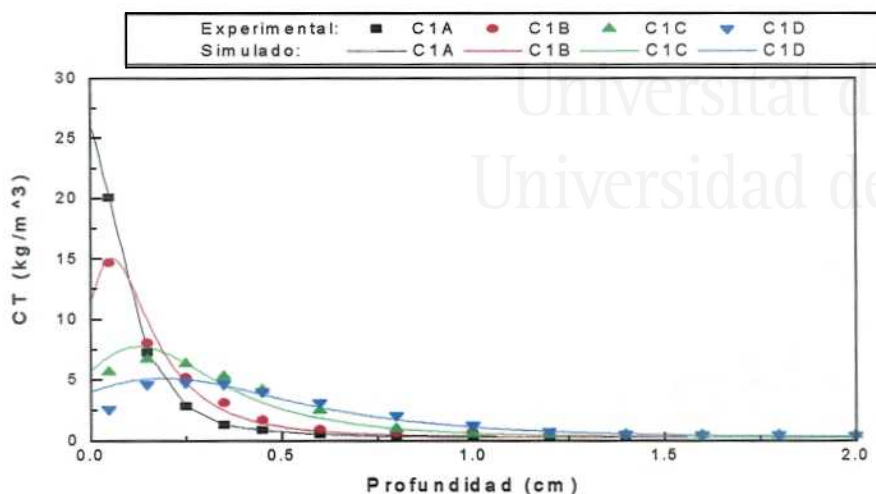


Figura 5.71: Perfil simulado mediante el modelo de transporte de cloruros con unión a las fases sólidas. Hormigón H-35, $PVC/S = 40 \text{ mg/cm}^2$, HR del 98%. Isoterma de Freundlich con $a = 2.89$ y $b = 1.80$. $D = 5.88 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$

Si comparamos el ajuste en que se varía la isoterma con el ajuste en que ésta se mantiene constante, observamos que en el primer caso se obtiene un coeficiente de difusión mayor y una isoterma que tiene mayor capacidad para ligar cloruros que la experimental (mayores valores de C_C y k). Esto es lógico, ya que un aumento en el coeficiente de difusión implica un avance más rápido de los cloruros. Como en ambos casos estamos ajustando el modelo a los mismos datos experimentales, en el ajuste un aumento del coeficiente de difusión se compensa con un aumento de la capacidad ligante de la isoterma, que ralentizaría la velocidad de avance de los cloruros. Una adecuada conjugación de estos dos factores contrapuestos permite la aparición de los máximos. Estos aparecen cuando la isoterma es capaz de ligar gran cantidad de cloruros y los coeficientes de difusión son elevados.

Ahora bien, ¿es razonable aceptar esta isoterma ajustada como válida?. Según los datos experimentales, no es posible. La isoterma ya ha sido determinada experimentalmente y difiere de la ajustada con el modelo. Además, la aparición de los máximos puede deberse a otras causas. Estos aparecen siempre cerca de la superficie. Los milímetros más superficiales del hormigón pueden presentar unas propiedades diferentes a las del interior del hormigón [77]. Estas diferencias podrían afectar a la capacidad de combinación de los

cloruros cerca de la superficie del hormigón** o a otras propiedades que influyen sobre la difusión, como la porosidad o la densidad, haciendo que la primera de las aproximaciones del modelo (página 192) no sea válida en los milímetros más superficiales.

Según la modelización realizada los resultados experimentales se explican mejor con una isoterma que liga más cloruros que la determinada experimentalmente. En este sentido, es interesante hacer notar que la determinación de cloruros libres puede verse afectada por la temperatura. Maslehuddin y colaboradores [17] demostraron que los cloroaluminatos del cemento fraguado se pueden destruir al calentar las muestras por encima de 50°C. Parte de los cloruros ligados se liberan a la disolución de los poros, pasando a ser cloruros libres. Durante la extracción de muestra en polvo de una probeta por pulido en seco, ésta se calienta de forma notable debido a la fricción de la broca con la probeta. Por tanto, las técnicas de análisis de cloruros libres que parten de muestra en polvo podrían sobrestimar la cantidad de cloruros libres de la muestra. La determinación de una isoterma sobrestimando la cantidad de cloruros libres dará lugar a una isoterma que predice menos cloruros ligados que los que en realidad están ligando las fases sólidas del hormigón. Los resultados que hemos obtenido nosotros mediante la modelización del transporte de cloruros estarían de acuerdo con una isoterma de este tipo. Sin embargo, no disponemos de ninguna evidencia experimental que indique que se está sobrestimando la concentración en el análisis de cloruros libres y no podemos afirmar que la isoterma real difiera de la determinada experimentalmente. Sí que podemos afirmar por el contrario que las propiedades del hormigón en la capa superficial probablemente difieren de las de su interior, pudiendo incluso acentuarse este efecto tras la interacción con los productos de combustión del PVC. Consideramos, por tanto, que la aparición de los máximos se debe seguramente a la heterogeneidad de los primeros milímetros del hormigón.

El conocimiento de los procesos físicos implicados en la unión de los cloruros a las fases sólidas del hormigón y la determinación experimental de isotermas es fundamental para poder modelizar adecuadamente el transporte de cloruros y el riesgo que éstos implican de corrosión de armaduras. Consideramos que es de especial importancia la determinación experimental de isotermas.

**Véase en la página 228 la discusión relativa a la isoterma determinada experimentalmente



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

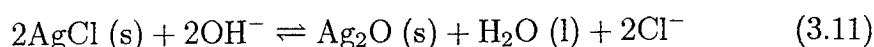


Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Apéndice A

Cálculo termodinámico sobre el equilibrio del cloruro de plata en medio alcalino

Al introducir un electrodo de Ag/AgCl en el medio alcalino que supone la disolución que simula el electrolito de los poros del hormigón, el AgCl es sustituido por el Ag₂O, tal como muestra la reacción 3.11



Haciendo uso de las energías libres estandar de formación [48] (tabla A.1) podemos calcular la energía libre estandar de la reacción:

$$\Delta G_{\text{reac.}}^{\circ} = \Delta G_f^{\circ} \{ \text{Ag}_2\text{O (s)} \} + \Delta G_f^{\circ} \{ \text{H}_2\text{O (l)} \} + 2\Delta G_f^{\circ} \{ \text{Cl}^- \} - 2\Delta G_f^{\circ} \{ \text{AgCl (s)} \} - 2\Delta G_f^{\circ} \{ \text{OH}^- \} = 5.565 \text{ kcal/mol} \quad (\text{A.1})$$

que indica que la reacción no será espontánea en condiciones estandar ($\Delta G_{\text{reac.}}^{\circ} > 0$). La constante de equilibrio de la reacción será (a 25°C):

$$\Delta G^{\circ} = -\mathcal{R}T \ln K \rightarrow K = e^{-\Delta G^{\circ}/\mathcal{R}T} = 8.37 \cdot 10^{-5} = \frac{a_{\text{Ag}_2\text{O}} a_{\text{H}_2\text{O}} a_{\text{Cl}^-}^2}{a_{\text{AgCl}}^2 a_{\text{OH}^-}^2} \quad (\text{A.2})$$

Si consideramos la actividad de los sólidos igual a la unidad y la del H₂O también por ser el disolvente:

$$K = \frac{a_{\text{Cl}^-}^2}{a_{\text{OH}^-}^2} \rightarrow \frac{a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{Cl}^-}} = K^{-1/2} = 109 \quad (\text{A.3})$$

Especie	ΔG_f° (kcal/mol)
AgCl (s)	-26.244
Ag ₂ O (s)	-2.680
H ₂ O (l)	-56.687
OH ⁻ (ac)	-37.594
Cl ⁻ (ac)	-31.372
reacción 4.4	+5.565

Tabla A.1: Energías libres estandar de formación de las especies de la reacción 4.4

Esto indica que en el equilibrio la actividad de ion hidróxido será unas cien veces superior a la del cloruro. Si en una determinada disolución el cociente $a_{\text{OH}^-}/a_{\text{Cl}^-}$ es mayor que el correspondiente al equilibrio, la reacción se desplazará hacia la formación del Ag₂O, consumiéndose al menos parcialmente el AgCl. El pH del electrolito interno del hormigón puede variar entre 12 y 14. Según la ecuación A.3, si la actividad de Cl⁻ es menor a 10^{-4} y 10^{-2} respectivamente, el AgCl se consumirá al menos parcialmente.

No obstante la situación es más compleja, ya que en medio alcalino la Ag⁺ forma especies solubles. Realizamos a continuación un cálculo termodinámico más detallada para determinar la composición resultante de la disolución y en qué condiciones existirán o no los precipitados AgCl y Ag₂O al introducir un electrodo de Ag/AgCl en un volumen v de disolución de KOH 0.5M + Ca(OH)₂ sat. Este cálculo es útil para discutir la estabilidad de los electrodos en disolución.

Es conveniente definir $c = n_{\text{AgCl}}/v$, donde n_{AgCl} son los moles de AgCl depositados sobre el electrodo, y calcular la composición de la disolución en función de c .

Dada la escasa solubilidad del Ca(OH)₂ [48] y la elevada alcalinidad del medio, es de esperar que la cantidad disuelta de Ca²⁺ sea muy pequeña. Despreciaremos la presencia de este catión, así como la de los complejos clorurados $\text{AgCl}_n^{(n-1)-}$ $n = 1 \dots 4$ que forma la Ag⁺ [82], ya que la concentración de Cl⁻ de la disolución será muy baja. Consideraremos los equilibrios [82] de la tabla A.2.

Dada la escasa solubilidad [48] del AgCl y del Ag₂O las concentraciones de todas las especies serán pequeñas, excepto para el K⁺ y el OH⁻. Esto nos permite hacer dos aproximaciones que simplifican notablemente los cálculos:

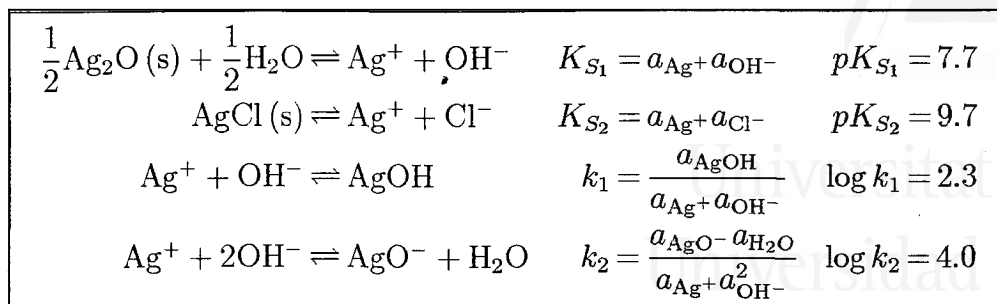


Tabla A.2: Equilibrios considerados para el cálculo termodinámico de un electrodo de Ag/AgCl en una disolución que simula el electrolito de los poros del hormigón.

1. $[\text{OH}^-] = 0.5$ para cualquier valor de c .
2. La fuerza iónica será también independiente de c y vendrá determinada por el KOH: $I = \frac{1}{2} [(+1)^2 \cdot 0.5 + (-1)^2 \cdot 0.5] = 0.5$. Puesto que la fuerza iónica I no depende de c , los coeficientes de actividad γ_i tampoco.

Los coeficientes de actividad los calculamos según la formula de Davies [83]:

$$\log \gamma_i = -0.51 z_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.3I \right) \quad (\text{A.4})$$

Puesto que para todas las especies cargadas $z_i^2 = 1$, el coeficiente de actividad será el mismo: $\gamma_i = 0.733$. Para el AgOH el coeficiente de actividad es la unidad, y para el H₂O aceptamos que $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ por ser el disolvente.

Podemòs reescribir ahora los equilibrios en función de las concentraciones:

$$K_{S_1} = \gamma^2 [\text{Ag}^+] [\text{OH}^-] \quad (\text{A.5})$$

$$K_{S_2} = \gamma^2 [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] \quad (\text{A.6})$$

$$k_1 = \frac{[\text{AgOH}]}{\gamma^2 [\text{Ag}^+] [\text{OH}^-]} \quad (\text{A.7})$$

$$k_2 = \frac{[\text{AgO}^-]}{\gamma^2 [\text{Ag}^+] [\text{OH}^-]^2} \quad (\text{A.8})$$

Consideremos el momento en que se introduce el electrodo en la disolución. Como en esta no existe Ag⁺, el AgCl se disolverá. Si c es muy pequeño, se disolverá todo el AgCl sin que llegue a alcanzarse ninguno de los productos de solubilidad (será $a_{\text{Ag}^+} a_{\text{OH}^-} < K_{S_1}$ y $a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Cl}^-} < K_{S_2}$). Para

un cierto valor de c (que llamaremos c_1) se alcanzarán en la disolución las concentraciones suficientes para llegar al producto de solubilidad de uno de los dos sólidos ($a_{\text{Ag}^+}a_{\text{OH}^-} = K_{S_1}$ o $a_{\text{Ag}^+}a_{\text{Cl}^-} = K_{S_2}$). Para valores aún mayores de c , llegará un momento (para $c = c_2$) en que se alcance el producto de solubilidad del otro sólido ($a_{\text{Ag}^+}a_{\text{OH}^-} = K_{S_1}$ y $a_{\text{Ag}^+}a_{\text{Cl}^-} = K_{S_2}$). Por tanto, debemos considerar tres intervalos de c :

1. $c < c_1$: no hay precipitado
2. $c_1 \leq c < c_2$: sólo hay un precipitado
3. $c \geq c_2$: existen los dos precipitados

Cálculos para $c < c_1$

Como se disuelve todo el AgCl:

$$[\text{Cl}^-] = c \quad (\text{A.9})$$

$$[\text{Ag}^+] + [\text{AgOH}] + [\text{AgO}^-] = c \quad (\text{A.10})$$

Sustituyendo los equilibrios A.7 y A.8 en el balance A.10 y despejando $[\text{Ag}^+]$:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{c}{1 + k_1\gamma^2[\text{OH}^-] + k_2\gamma^2[\text{OH}^-]^2} = 10^{-3.145}c \quad (\text{A.11})$$

Sustituyendo A.11 en A.7 y A.8:

$$[\text{AgOH}] = k_1\gamma^2[\text{OH}^-][\text{Ag}^+] = 10^{-1.415}c \quad (\text{A.12})$$

$$[\text{AgO}^-] = k_2\gamma^2[\text{OH}^-]^2[\text{Ag}^+] = 10^{-0.015}c \quad (\text{A.13})$$

Calculo de c_1

c_1 será el valor de c para el cual se cumplen los balances A.9 y A.10 junto con el equilibrio A.5 o A.6. Sustituyendo A.9 y A.11 en A.5 y A.6:

$$K_{S_1} = (0.733)^2 c_1 10^{-3.145} 0.5 \rightarrow c_1 = 10^{-3.985} \quad (\text{A.14})$$

$$K_{S_2} = (0.733)^2 c_1 10^{-3.145} c_1 \rightarrow c_1 = 10^{-3.143} \quad (\text{A.15})$$

Por tanto, el Ag_2O es el primero que precipita, ya que es el que da un menor valor de c_1 ($c_1 = 10^{-3.985}$).

Cálculos para $c_1 \leq c < c_2$

En este intervalo de c existirá Ag_2O (s) pero no AgCl (s). Para $c > c_1$ ya no se cumplirá el balance A.10, pero sí el equilibrio A.5, por lo que

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{S_1}}{\gamma^2 [\text{OH}^-]} = 10^{-7.130} \quad (\text{A.16})$$

$$[\text{AgOH}] = k_1 \gamma^2 [\text{OH}^-] [\text{Ag}^+] = 10^{-5.400} \quad (\text{A.17})$$

$$[\text{AgO}^-] = k_2 \gamma^2 [\text{OH}^-]^2 [\text{Ag}^+] = 10^{-4.000} \quad (\text{A.18})$$

$[\text{Cl}^-]$ vendrá dada por el balance A.9. Definimos $c'_{\text{Ag}_2\text{O}} = n'_{\text{Ag}_2\text{O}}/v$, donde $n'_{\text{Ag}_2\text{O}}$ son los moles de Ag_2O (s) presentes en el equilibrio. Podemos calcular $c'_{\text{Ag}_2\text{O}}$ a partir de un balance de Ag^+ :

$$c = [\text{Ag}^+] + [\text{AgOH}] + [\text{AgO}^-] + 2c'_{\text{Ag}_2\text{O}} \rightarrow c'_{\text{Ag}_2\text{O}} = \frac{c}{2} - 10^{-4.284} \quad (\text{A.19})$$

Cálculo de c_2

c_2 será el valor de c para el cual se cumplan las ecuaciones del apartado anterior junto con el equilibrio A.6:

$$K_{S_2} = \gamma^2 10^{-7.130} c_2 \rightarrow c_2 = 10^{-2.300} \quad (\text{A.20})$$

Cálculos para $c \leq c_2$

En este caso las expresiones obtenidas para $[\text{Ag}^+]$, $[\text{AgOH}]$ y $[\text{AgO}^-]$ (ecuaciones A.16, A.17 y A.18) son válidas, mientras que $[\text{Cl}^-]$ vendrá dada por el equilibrio A.6:

$$[\text{Cl}^-] = \frac{K_{S_2}}{\gamma^2 [\text{Ag}^+]} = 10^{-2.300} \quad (\text{A.21})$$

Definimos $c'_{\text{AgCl}} = n'_{\text{AgCl}}/v$, donde n'_{AgCl} son los moles de AgCl (s) en el equilibrio. Podemos calcular $c'_{\text{Ag}_2\text{O}}$ y c'_{AgCl} de los balances de Ag^+ y Cl^- :

$$c = [\text{Cl}^-] + c'_{\text{AgCl}} \quad (\text{A.22})$$

$$c = [\text{Ag}^+] + [\text{AgOH}] + [\text{AgO}^-] + c'_{\text{AgCl}} + 2c'_{\text{Ag}_2\text{O}} \quad (\text{A.23})$$

$$c'_{\text{AgCl}} = c - 10^{-2.300} \quad c'_{\text{Ag}_2\text{O}} = 10^{-2.610} \quad (\text{A.24})$$

Resumen y conclusiones

En la tabla A.3 y en la figura A.1 se resumen los resultados de los cálculos. En ellas podemos observar que, dependiendo de la cantidad de AgCl que posee el electrodo inicialmente (c), se alcanzarán tres situaciones distintas en el equilibrio:

1. Para pequeñas cantidades de AgCl ($c < c_1$) se disolverá todo el precipitado, quedando la plata metálica expuesta a la disolución.
2. Para cantidades intermedias de AgCl ($c_1 \leq c < c_2$) desaparecerá todo el AgCl y precipitará Ag₂O.
3. Para grandes cantidades de AgCl ($c \geq c_2$) coexistirán ambos precipitados

$$c_1 = 10^{-3.985} \text{ M} \quad c_2 = 10^{-2.300} \text{ M}$$

Especie	$c < c_1$	$c_1 \leq c < c_2$	$c \geq c_2$
[Cl ⁻]	c	c	$10^{-2.300}$
[Ag ⁺]	$10^{-3.145} c$	$10^{-7.130}$	$10^{-7.130}$
[AgOH]	$10^{-1.415} c$	$10^{-5.400}$	$10^{-5.400}$
[AgO ⁻]	$10^{-0.015} c$	$10^{-4.000}$	$10^{-4.000}$
$c'_{\text{Ag}_2\text{O}}$	0	$\frac{c}{2} - 10^{-4.284}$	$10^{-2.610}$
c'_{AgCl}	0	0	$c - 10^{-2.300}$

Tabla A.3: Composición de la disolución de KOH 0.5M + Ca(OH)₂ sat. en el equilibrio tras introducir el electrodo de Ag/AgCl

En cualquier caso gran parte de la plata permanecerá en disolución en forma de catión plata, hidrox-complejo de plata y sobre todo argentito.

Veamos qué cantidades de AgCl suponen los valores críticos c_1 y c_2 . El volumen usado de disolución es normalmente $v = 250$ ml. Los moles de AgCl críticos relacionados con c_1 y c_2 son entonces $n_1 = c_1 v = 25.88 \mu\text{mol}$ y $n_2 = c_2 v = 1.253$ mmol. Si el electrodo ha sido preparado por electrolisis la carga pasada tendrá que ser $Q_1 = \mathcal{F}n_1 = 2.50$ C y $Q_2 = \mathcal{F}n_2 = 120.89$ C. Teniendo en cuenta que se electrolizan 3 cm de electrodo y que su diámetro es de 0.5 mm o 1 mm, las cargas por unidad de área críticas son las que se muestran en la tabla A.4. Es conveniente tener en cuenta estos valores cuando se estudia en el apartado 3.4.2.2.6 el efecto de la preparación del electrodo sobre su estabilidad.

El cálculo termodinámico aquí presentado es útil para discutir el comportamiento de los electrodos de Ag/AgCl en disolución, aunque no se ha tenido en cuenta la cinética de las reacciones consideradas. En probetas de mortero es difícilmente aplicable, ya que se requiere el conocimiento del volumen de disolución. Además, en probetas pueden ser importantes los fenómenos de difusión, que no se ha tenido en cuenta en este cálculo.



Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

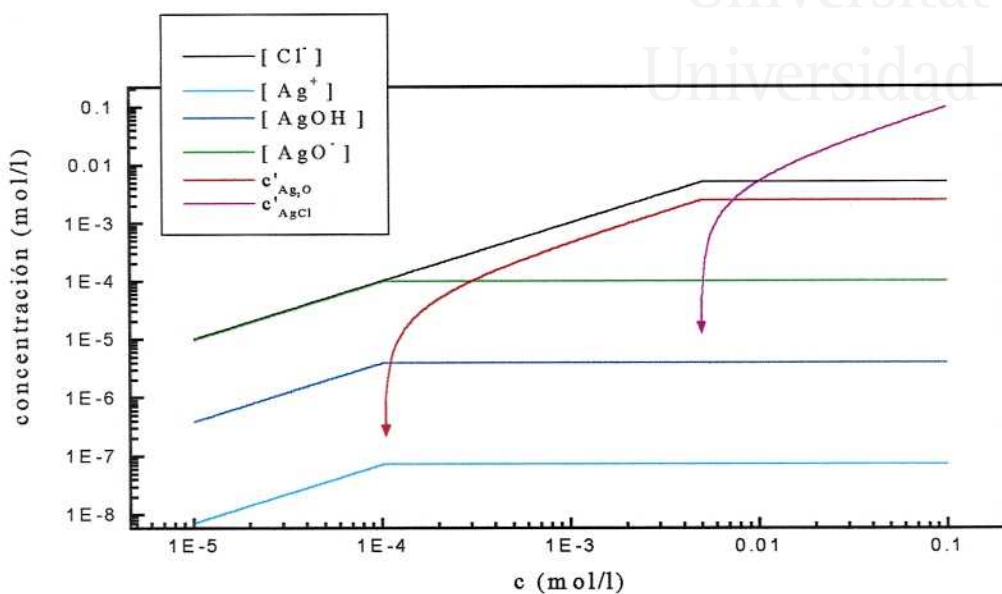


Figura A.1: Composición de la disolución de KOH 0.5M + Ca(OH)₂ sat. en el equilibrio tras introducir el electrodo de Ag/AgCl

ϕ (mm)	q_1 (C/cm ²)	q_2 (C/cm ²)
0.5	5.30	256.64
1	2.65	128.27

Tabla A.4: Valores críticos de q en el cálculo termodinámico de un electrodo de Ag/AgCl en medio alcalino



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Apéndice B

Programas FORTRAN para la modelización del transporte de cloruro

La resolución numérica del modelo de transporte de cloruros con unión a las fases sólidas del hormigón que se describe en la sección 5.4 requiere del uso de un ordenador, ya que los cálculos son extremadamente laboriosos. Estos cálculos se realizaron mediante programas escritos en lenguaje FORTRAN. Se escribieron cinco tipos de programas. Cada programa realiza cálculos para una determinada serie de probetas, de forma que la única diferencia entre dos programas del mismo tipo son los datos relativos a las probetas. El programa guarda los resultados obtenidos en un fichero de texto. La representación gráfica de estos datos se realiza posteriormente abriendo estos ficheros de texto con programas comerciales como *Microcal Origin* o *Microsoft Excel*. Los programas se prepararon en dos versiones, en una se utiliza la isoterma de Langmuir y en la otra se utiliza la isoterma de Freundlich.

Mediante los dos primeros tipos de programas se busca el coeficiente de difusión que mejor ajusta los datos experimentales. El tercer tipo sirve para ajustar tanto el coeficiente de difusión como la isoterma. El cuarto tipo de programas se usa para generar perfiles que puedan ser posteriormente representados gráficamente. El último tipo de programas sirve para realizar predicciones sobre el riesgo de corrosión que supone el avance de los cloruros. Estos cinco tipos de programas son los siguientes:

1. El primer tipo de programas sirve para obtener una primera aproximación del coeficiente de difusión. Se realizan una serie de simulaciones variando el coeficiente de difusión en un determinado intervalo de valores. Con los perfiles obtenidos se calcula la suma de los cuadra-

dos de la diferencia de los perfiles calculados con los experimentales, que es la magnitud que se debe minimizar en el ajuste por mínimos cuadrados. Una representación de esta magnitud frente al coeficiente de difusión proporciona una curva que presenta un mínimo en el valor del coeficiente de difusión que mejor ajusta los datos experimentales al modelo. La derivada de esta curva presenta un cambio de signo en este punto. El lugar donde se produce este cambio de signo nos proporciona la primera aproximación del coeficiente de difusión.

2. Con la primera aproximación obtenida del coeficiente de difusión se realiza un cálculo más preciso mediante una búsqueda dicotómica entorno al cambio de signo. Tanto en el anterior tipo de programas como en este ajustamos el coeficiente de difusión, mientras que la isoterma se mantiene constante. Esta isoterma es la que se obtuvo experimentalmente.
3. En este caso ajustamos tanto el coeficiente de difusión como la isoterma utilizando el método de Newton descrito en capítulos anteriores. Este método requiere disponer de una aproximación inicial de la solución. Se puede tomar como aproximación inicial la solución obtenida con los programas anteriores.
4. Una vez ajustado el modelo, ya sea variando sólo el coeficiente de difusión o variando también la isoterma se utiliza este tipo de programas. Con él generamos perfiles calculados con un determinado coeficiente de difusión y una determinada isoterma. Estos datos se representarán gráficamente y se compararán con los perfiles experimentales.
5. El último tipo de programas realiza una simulación a largo plazo* con los datos del modelo ajustados mediante los programas anteriores. Con esta simulación el programa busca las profundidades para las cuales se alcanza una cierta concentración de cloruros de referencia† en función del tiempo. Los resultados se guardan como una tabla de valores profundidad - tiempo.

Para cualquiera de los programas de ajuste (tres primeros tipos) es posible ajustar uno sólo de los perfiles experimentales o varios de ellos que corresponden a probetas que tan solo difieren en el tiempo de conservación.

*Entre 60 días y casi 274 años según el caso

†La concentración de referencia será de 0.4% ó 0.2% de cloruro respecto al peso de cemento para hormigón armado o pretensado respectivamente


```

+      0.188590208,0.203349442,0.182030549,0,0,0,0,0,0,0,
+      0.838375528,1.514878914,2.176111343,2.496801436,
+      2.486111766,2.548722689,2.275372562,2.272318371,
+      2.021874679,1.925667651,1.653844621,1.345371293,
+      1.04606054,0.772710414,0.51615834,0.426059695,
+      0.323744284,0.239754022,0.158817951,0.195468247,
+      0.212266299,0.222955969,0.210739204,0.232118543,
+      0.229064352,0.242808213,0.213793395,0.207685012,
+      0.186305673,0.195468247,0.158817951/

```

```

1 format (a4,3a18)
2 format (i4,3e18.10)

```

```

write (*,*) ' Archivo: ',arch
write (*,*) ' Ajuste: ',ajuste
write (*,*) ' D1=',D1,' cm^2/s'
write (*,*) ' D2=',D2,' cm^2/s'
write (*,*) ' dD=',dD,' cm^2/s'
write (*,*) ' k=',k,' m^3/kg'
write (*,*) ' Cc=',cc,' kg/m^3'
write (*,*) ' hD=',hD,' cm^2/s'
write (*,*)
open(1,file=arch)
write (1,*) 'Archivo: ',arch
write (1,*) 'Ajuste: ',ajuste
write (1,*) 'D1=',D1,' cm^2/s'
write (1,*) 'D2=',D2,' cm^2/s'
write (1,*) 'dD=',dD,' cm^2/s'
write (1,*) 'k=',k,' m^3/kg'
write (1,*) 'Cc=',cc,' kg/m^3'
write (1,*) 'hD=',hD,' cm^2/s'
write (1,*)
write (1,1) 'i','D(i)','','S(i)','','Z(i)'
close(1)
it=0
do D=D1,D2,dD
  it=it+1
  write (*,*) ' i=',it
  do i2=-1,1
    c2=c
    call simular (D+i2*hD,c2)
    do j=1,m
      do i=1,n(j)

```



```

+      2,2.2,2.4,2.6,2.8,3,3.2,3.4,3.6,3.8,6.2,6.4,0,0,0,0,0,0,0,
+      0.05,0.15,0.25,0.35,0.45,0.6,0.8,1,1.2,1.4,1.8,2.2,2.6,3,
+      3.4,3.8,4.2,4.6,5,5.4,5.8,6.2,6.6,7.3,7.7,8.1,8.5,8.9,9.3,
+      9.7,9.9/

```

```

1  format (' (',i10,'x',i3')',\ )
   dt=r*dx**2/D
   ms=2+t(m)/dt
   cinf=c(n(1),1)
   write (*,1) ms,ns
   i=1
   x2=dx/2
   do k=2,n(1)
     do while (x2.le.x(k,1))
       cs(i,1)=(c(k-1,1)*x(k,1)-c(k,1)*x(k-1,1)+(c(k,1)-c(k-1,1))*
+         x2)/(x(k,1)-x(k-1,1))
       i=i+1
       x2=x2+dx
     end do
   end do
   k=i
   do i=k,ns
     cs(i,1)=cinf
   end do
   S=0
   do i=1,ns
     S=S+cs(i,1)
   end do
   j2=2
   do j=0,ms-1
     do i=2,ns-1
       ct=cs(i,1)
       cs(i,2)=cs(i,1)+dt/(4*dx**2)*Dapp(ct,D)*(cs(i+1,1)-cs(i-1,1))
+         **2+dt/dx**2*Dap(ct,D)*(cs(i+1,1)-2*cs(i,1)+
+         cs(i-1,1))
     end do
     ct=cs(ns,1)
     cs(ns,2)=cs(ns,1)+dt/(4*dx**2)*Dapp(ct,D)*(cinf-cs(ns-1,1))**2
+         +dt/dx**2*Dap(ct,D)*(cinf-2*cs(ns,1)+cs(ns-1,1))
     cs(1,2)=S
     do i=2,ns
       cs(1,2)=cs(1,2)-cs(i,2)
     end do

```



```

    if (j.eq.int(t(j2)/dt)) then
      do i2=1,n(j2)
        i3=x(i2,j2)/dx+0.5
        c(i2,j2)=cs(i3,1)+(cs(i3,2)-cs(i3,1))*(t(j2)-j*dt)/dt+(
+          x(i2,j2)-dx*(i3-0.5))/dx*(cs(i3+1,1)-cs(i3,1)+(
+          t(j2)-j*dt)/dt*(cs(i3+1,1)-cs(i3+1,2)-cs(i3,2)+
+          cs(i3,1)))
        end do
      j2=j2+1
    end if
    do i=1,ns
      cs(i,1)=cs(i,2)
    end do
  end do
end

function Dap(ct,D)
  implicit real*8 (a-h,k,o-z)
  parameter (k=0.569,cc=2.498)

  if (ct.eq.0) then
    Dap=D
  else
    r=(1-k*(ct-cc))**2+4*k*ct
    Dap=D/(1+4*k*cc/(1+k*(ct-cc)+sqrt(r))**2)
  end if
end

function Dapp(ct,D)
  implicit real*8 (a-h,k,o-z)
  parameter (k=0.569,cc=2.498)

  if (ct.eq.0) then
    Dapp=0
  else
    r=(1-k*(ct-cc))**2+4*k*ct
    Dapp=8*D*k**2*cc/(1+k*(ct-cc)+sqrt(r))**3*(1+(1+k*(ct-cc))/
+    sqrt(r))/(1+4*k*cc/(1+k*(ct-cc)+sqrt(r))**3)**2
  end if
end

```

El resultado que se obtiene con este programa se muestra a continuación. En la tabla que contiene este fichero la columna D corresponde al coeficiente


```

        end do
    end do
end do
do j=1,m
    do i=1,n(j)
        der(i,j)=(sim(1,i,j)-sim(-1,i,j))/(2*hD)
    end do
end do
S1=0
Z1=0
do j=1,m
    do i=1,n(j)
        S1=S1+(sim(0,i,j)-c(i,j))**2
        Z1=Z1+(sim(0,i,j)-c(i,j))*der(i,j)
    end do
end do
do i2=-1,1
    c2=c
    call simular(D2+i2*hD,c2)
    do j=1,m
        do i=1,n(j)
            sim(i2,i,j)=c2(i,j)
        end do
    end do
end do
do j=1,m
    do i=1,n(j)
        der(i,j)=(sim(1,i,j)-sim(-1,i,j))/(2*hD)
    end do
end do
S2=0
Z2=0
do j=1,m
    do i=1,n(j)
        S2=S2+(sim(0,i,j)-c(i,j))**2
        Z2=Z2+(sim(0,i,j)-c(i,j))*der(i,j)
    end do
end do
write (*,*)
write (*,*) ' D1=',D1,' cm^2/s'
write (*,*) ' S1=',S1
write (*,*) ' Z1=',Z1
write (*,*) ' D2=',D2,' cm^2/s'

```



Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

```

write (*,*) ' S2=',S2
write (*,*) ' Z2=',Z2
write (*,*) ' n iter.=',nit
write (*,*) ' k=',k,' m^3/kg'
write (*,*) ' Cc=',cc,' kg/m^3'
write (*,*) ' hD=',hD,' cm^2/s'
write (*,*)
open(1,file=arch)
write (1,*)
call hora(1)
write (1,*) 'Archivo: ',arch
write (1,*) 'Ajuste: ',ajuste
write (1,*) 'D1=',D1,' cm^2/s'
write (1,*) 'S1=',S1
write (1,*) 'Z1=',Z1
write (1,*) 'D2=',D2,' cm^2/s'
write (1,*) 'S2=',S2
write (1,*) 'Z2=',Z2
write (1,*) 'n iter.=',nit
write (1,*) 'k=',k,' m^3/kg'
write (1,*) 'Cc=',cc,' kg/m^3'
write (1,*) 'hD=',hD,' cm^2/s'
write (1,*)
write (1,1) 'i', 'D(i)', 'S(i)', 'Z(i)'
close(1)
it=0
if (Z1.eq.0) then
  open(1,file=arch,access='append')
  write (1,2) it,D1,S1,Z1
  call hora(1)
  close(1)
  write (*,*)
  write (*,*) ' i=',i
  write (*,*) ' D=',D1
  write (*,*) ' S=',S1
  write (*,*) ' Z=',Z1
  call hora(0)
  stop 'fin'
end if
if (Z2.eq.0) then
  open(1,file=arch,access='append')
  write (1,2) it,D2,S2,Z2
  call hora(1)

```

```

close(1)
write (*,*)
write (*,*) ' i=',i
write (*,*) ' D=',D2
write (*,*) ' S=',S2
write (*,*) ' Z=',Z2
call hora(0)
stop 'fin'
end if
if (Z1*Z2.gt.0) then
  open(1,file=arch,access='append')
  write (1,*)
+      'Error: No existe solucion en el intervalo seleccionado'
  call hora(1)
  close(1)
  call hora(0)
  stop 'Error: No existe solucion en el intervalo seleccionado'
else
  do it=1,nit
    D=(D1+D2)/2
    do i2=-1,1
      c2=c
      call simular(D+i2*hD,c2)
      do j=1,m
        do i=1,n(j)
          sim(i2,i,j)=c2(i,j)
        end do
      end do
    end do
    do j=1,m
      do i=1,n(j)
        der(i,j)=(sim(1,i,j)-sim(-1,i,j))/(2*hD)
      end do
    end do
    S=0
    Z=0
    do j=1,m
      do i=1,n(j)
        S=S+(sim(0,i,j)-c(i,j))**2
        Z=Z+(sim(0,i,j)-c(i,j))*der(i,j)
      end do
    end do
    open(1,file=arch,access='append')

```

```

write (1,2) it,D,S,Z
close(1)
write (*,*)
write (*,*)
write (*,*) ' i=',it
write (*,*) ' D=',D
write (*,*) ' S=',S
write (*,*) ' Z=',Z
if (Z.eq.0) then
    open(1,file=arch,access='append')
    call hora(1)
    close(1)
    call hora(0)
    stop 'fin'
endif
if (Z1*Z.lt.0) then
    D2=D
    S2=S
    Z2=Z
else
    D1=D
    S1=S
    Z1=Z
end if
end do
D=D1-Z1*(D2-D1)/(Z2-Z1)
do i2=-1,1
    c2=c
    call simular (D+i2*hD,c2)
    do j=1,m
        do i=1,n(j)
            sim(i2,i,j)=c2(i,j)
        end do
    end do
end do
do j=1,m
    do i=1,n(j)
        der(i,j)=(sim(1,i,j)-sim(-1,i,j))/(2*hD)
    end do
end do
S=0
Z=0
do j=1,m

```

```

do i=1,n(j)
  S=S+(sim(0,i,j)-c(i,j))**2
  Z=Z+(sim(0,i,j)-c(i,j))*der(i,j)
end do
end do
open(1,file=arch,access='append')
write (1,2) nit,D,S,Z
call hora(1)
close(1)
write (*,*)
write (*,*)
write (*,*) ' i=',nit
write (*,*) ' D=',D
write (*,*) ' S=',S
write (*,*) ' Z=',Z
call hora(0)
endif
end

subroutine simular (D,c)
  implicit real*8 (a-h,o-z)
  parameter (m=7,nmax=31,r=0.4,dx=0.01,ns=1000)
  dimension c(nmax,m),n(m),t(m),x(nmax,m),cs(ns,2)
  data n /11,12,14,16,20,24,31/
  data t /0,172800,777600,1641600,5097600,15465600,31449600/
  data x /0.05,0.15,0.25,0.35,0.45,0.6,0.8,1,1.2,1.8,2.4,0,0,0,0,0,
+      0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0.05,0.15,0.25,0.35,0.45,
+      0.6,0.8,1,1.2,1.4,1.6,1.8,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,
+      0,0,0,0.05,0.15,0.25,0.35,0.45,0.6,0.8,1,1.2,1.4,1.6,1.8,
+      2,2.2,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0.05,0.15,0.25,
+      0.35,0.45,0.6,0.8,1,1.2,1.4,1.6,1.8,2,2.2,2.4,2.6,0,0,0,0,0,
+      0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0.05,0.15,0.25,0.35,0.45,0.6,0.8,1,
+      1.2,1.4,1.6,1.8,2,2.2,2.4,2.6,2.8,3,4,6.4,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,
+      0,0,0,0.05,0.15,0.25,0.35,0.45,0.6,0.8,1,1.2,1.4,1.6,1.8,
+      2,2.2,2.4,2.6,2.8,3,3.2,3.4,3.6,3.8,6.2,6.4,0,0,0,0,0,0,0,0,
+      0.05,0.15,0.25,0.35,0.45,0.6,0.8,1,1.2,1.4,1.8,2.2,2.6,3,
+      3.4,3.8,4.2,4.6,5,5.4,5.8,6.2,6.6,7.3,7.7,8.1,8.5,8.9,9.3,
+      9.7,9.9/

1  format (' (',i8,'x',i3')')
  dt=r*dx**2/D
  ms=2+t(m)/dt
  cinf=c(n(1),1)

```



```

write (*,1) ms,ns
i=1
x2=dx/2
do k=2,n(1)
  do while (x2.le.x(k,1))
    cs(i,1)=(c(k-1,1)*x(k,1)-c(k,1)*x(k-1,1)+(c(k,1)-c(k-1,1))*
+      x2)/(x(k,1)-x(k-1,1))
    i=i+1
    x2=x2+dx
  end do
end do
k=i
do i=k,ns
  cs(i,1)=cinf
end do
S=0
do i=1,ns
  S=S+cs(i,1)
end do
j2=2
do j=0,ms-1
  do i=2,ns-1
    ct=cs(i,1)
    cs(i,2)=cs(i,1)+dt/(4*dx**2)*Dapp(ct,D)*(cs(i+1,1)-cs(i-1,1)
+      )**2+dt/dx**2*Dap(ct,D)*(cs(i+1,1)-2*cs(i,1)+
+      cs(i-1,1))
  end do
  ct=cs(ns,1)
  cs(ns,2)=cs(ns,1)+dt/(4*dx**2)*Dapp(ct,D)*(cinf-cs(ns-1,1))**2
+      +dt/dx**2*Dap(ct,D)*(cinf-2*cs(ns,1)+cs(ns-1,1))
  cs(1,2)=S
  do i=2,ns
    cs(1,2)=cs(1,2)-cs(i,2)
  end do
  if (j.eq.int(t(j2)/dt)) then
    do i2=1,n(j2)
      i3=x(i2,j2)/dx+0.5
      c(i2,j2)=cs(i3,1)+(cs(i3,2)-cs(i3,1))*(t(j2)-j*dt)/dt+(
+      x(i2,j2)-dx*(i3-0.5))/dx*(cs(i3+1,1)-cs(i3,1)+(
+      t(j2)-j*dt)/dt*(cs(i3+1,1)-cs(i3+1,2)-cs(i3,2)+
+      cs(i3,1)))
    end do
    j2=j2+1
  end if
end do

```

```

      end if
      do i=1,ns
        cs(i,1)=cs(i,2)
      end do
    end do
  end
end

```

```

function Dap(ct,D)
  implicit real*8 (a-h,k,o-z)
  parameter (k=0.569,cc=2.498)

  if (ct.eq.0) then
    Dap=D
  else
    r=(1-k*(ct-cc))**2+4*k*ct
    Dap=D/(1+4*k*cc/(1+k*(ct-cc)+sqrt(r))**2)
  end if
end

```

```

function Dapp(ct,D)
  implicit real*8 (a-h,k,o-z)
  parameter (k=0.569,cc=2.498)

  if (ct.eq.0) then
    Dapp=0
  else
    r=(1-k*(ct-cc))**2+4*k*ct
    Dapp=8*D*k**2*cc/(1+k*(ct-cc)+sqrt(r))**3*(1+(1+k*(ct-cc))/
+      sqrt(r))/(1+4*k*cc/(1+k*(ct-cc)+sqrt(r))**3)**2
  end if
end

```

```

subroutine hora(i)
  integer*2 d,mes,a,h,m,s,fs
1  format(' [',i2.2,','/,i2.2,','/,i4,' - ',i2.2,':',i2.2,':',i2.2,
+      ' ]')

  call getdat(a,mes,d)
  call gettim(h,m,s,fs)
  if (i.eq.0) then
    write (*,1) d,mes,a,h,m,s
  else
    write (i,1) d,mes,a,h,m,s
  end if
end

```

```

endif
end

```

El resultado que genera este programa se muestra a continuación. El valor exacto del coeficiente de difusión sería por tanto de $2.524 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$.

```

[09/03/2000 - 13:41:10]
Archivo: ada1.dat
Ajuste: A1B..A1G
D1= 2.000000023372195E-007 cm^2/s
S1= 156.423523990294800
Z1= -1.855545360354035E+008
D2= 3.000000106112566E-007 cm^2/s
S2= 153.495172372586200
Z2= 8.308890014814003E+007
n iter.= 7
k= 5.690000057220459E-001 m^3/kg
Cc= 2.497999906539917 kg/m^3
hD= 1.000000013351432E-010 cm^2/s

```

i	D(i)	S(i)	Z(i)
1	.2500000065E-06	.1486815911E+03	-.2221832985E+07
2	.2750000050E-06	.1500551019E+03	.4820859932E+08
3	.2625000022E-06	.1490596771E+03	.2533627286E+08
4	.2562500008E-06	.1487870655E+03	.3094594595E+05
5	.2531250001E-06	.1487383266E+03	.1051546426E+09
6	.2515624971E-06	.1487285481E+03	-.1581085006E+08
7	.2523437530E-06	.1487075607E+03	-.1006078366E+08
7	.2524119722E-06	.1487235181E+03	-.6233625470E+07 (D interpolado)

```

[17/03/2000 - 11:41:46]

```

El programa utilizado para ajustar tanto el coeficiente de difusión como la isoterma se ejemplifica a continuación. El programa que se presenta en concreto busca los valores del coeficiente de difusión y de la isoterma de Langmuir que mejor ajustan los perfiles experimentales de probetas de hormigón H-35, expuestas a la combustión de $40 \text{ mg}/\text{cm}^2$ de PVC, con una HR del 98% y a tiempos de 10 y 20 días.

```

c AILC1_CD.FOR
c Se ajusta a C1C..C1D

```

```

implicit real*8 (a-h,o-z)
real*8 klg

```

```

integer p
parameter (p=3,m=3,nmax=16,hD=1e-14,hklg=1e-8,hCc=1e-8,eD=1e-10,
+         eklg=1e-3,eCc=1e-3)
dimension c(nmax,m),n(m),c2(nmax,m),sim(-1:1,-1:1,-1:1,nmax,m),
+         der1(p,nmax,m),der2(p,p,nmax,m),F(p),W(p,p)
character*12 arch,ajuste
logical fin
data D,klg,Cc /5.068076973E-07,0.8517223047,4.031690986/
data arch,ajuste /'ailc1_cd.dat','C1C..C1D'/
data n /10,13,16/
data c /19.99998,7.21413,2.82282,1.29591,0.86163,0.5082,0.34188,
+       0.30261,0.29106,0.28875,0,0,0,0,0,0,
+       5.634644322,6.7009542,6.299262123,
+       5.254862721,4.141080143,2.435714687,0.953105747,
+       0.522199701,0.463771762,0.492985731,0.449164777,0.4272543,
+       0.445513031,0,0,0,2.565664053,4.612587287,4.741571491,
+       4.643431336,3.973274277,3.087208877,2.030099207,
+       1.194505887,0.717825134,0.513132811,0.457052722,
+       0.454248718,0.395364625,0.34208854,0.336480532,
+       0.353304558/

1 format (a4,5a18)
2 format (i4,5e18.10)
3 format (i4,3e18.10)

it=0
write (*,*)
write (*,*) ' Archivo: ',arch
write (*,*) ' Ajuste: ',ajuste
write (*,*) ' Parametros ajustados:'
write (*,*) '   1. D (Coeficiente difusion)'
write (*,*) '   2. k (Isoterma de Langmuir)'
write (*,*) '   3. Cc (Isoterma de Langmuir)'
write (*,*) ' hD=',hD
write (*,*) ' hk=',hklg
write (*,*) ' hCc=',hCc
write (*,*) ' eD=',eD
write (*,*) ' ek=',eklg
write (*,*) ' eCc=',eCc
write (*,*)
write (*,*) ' i=',it
write (*,*) ' D=',D
write (*,*) ' k=',klg

```

```

write (*,*) ' Cc=',Cc
open(1,file=arch)
write (1,*) 'Archivo: ',arch
write (1,*) 'Ajuste: ',ajuste
write (1,*) 'Parametros ajustados:'
write (1,*) ' 1. D (Coeficiente difusion)'
write (1,*) ' 2. k (Isoterma de Langmuir)'
write (1,*) ' 3. Cc (Isoterma de Langmuir)'
write (1,*) 'hD=',hD
write (1,*) 'hk=',hklg
write (1,*) 'hCc=',hCc
write (1,*) 'eD=',eD
write (1,*) 'ek=',eklg
write (1,*) 'eCc=',eCc
write (1,*)
write (1,1) 'i','D(i)','k(i)','Cc(i)','S(i-1)','Z(i-1)'
write (1,3) it,D,klg,Cc
close(1)
fin=.false.
do while (.not.fin)
  do i2=-1,1
    do j2=-1,1
      do k2=-1,1
        if ((i2.eq.0).or.(j2.eq.0).or.(k2.eq.0)) then
          c2=c
          call simular(D+i2*hD,klg+j2*hklg,Cc+k2*hCc,c2)
          do j=1,m
            do i=1,n(j)
              sim(i2,j2,k2,i,j)=c2(i,j)
            end do
          end do
        end if
      end do
    end do
  end do
do j=1,m
  do i=1,n(j)
    der1(1,i,j)=(sim(1,0,0,i,j)-sim(-1,0,0,i,j))/(2*hD)
    der1(2,i,j)=(sim(0,1,0,i,j)-sim(0,-1,0,i,j))/(2*hklg)
    der1(3,i,j)=(sim(0,0,1,i,j)-sim(0,0,-1,i,j))/(2*hCc)
    der2(1,1,i,j)=(sim(1,0,0,i,j)-2*sim(0,0,0,i,j)+
+
      sim(-1,0,0,i,j))/hD**2
    der2(2,2,i,j)=(sim(0,1,0,i,j)-2*sim(0,0,0,i,j)+

```

```

+           sim(0,-1,0,i,j))/hklg**2
  der2(3,3,i,j)=(sim(0,0,1,i,j)-2*sim(0,0,0,i,j)+
+           sim(0,0,-1,i,j))/hCc**2
  der2(2,1,i,j)=(sim(1,1,0,i,j)+sim(-1,-1,0,i,j)-
+           sim(1,-1,0,i,j)-sim(-1,1,0,i,j))/(4*hD*hklg)
  der2(3,1,i,j)=(sim(1,0,1,i,j)+sim(-1,0,-1,i,j)-
+           sim(1,0,-1,i,j)-sim(-1,0,1,i,j))/(4*hD*hCc)
  der2(3,2,i,j)=(sim(0,1,1,i,j)+sim(0,-1,-1,i,j)-
+           sim(0,1,-1,i,j)-sim(0,-1,1,i,j))/(4*hklg*hCc)
      end do
    end do
  Z=0
  do k=1,p
    F(k)=0
    W(k,k)=0
    do j=1,m
      do i=1,n(j)
        F(k)=F(k)+(sim(0,0,0,i,j)-c(i,j))*der1(k,i,j)
        W(k,k)=W(k,k)+der1(k,i,j)**2+(sim(0,0,0,i,j)-c(i,j))*
+           der2(k,k,i,j)
      end do
    end do
    Z=Z+F(k)**2
  end do
  Z=sqrt(Z)
  S=0
  do j=1,m
    do i=1,n(j)
      S=S+(sim(0,0,0,i,j)-c(i,j))**2
    end do
  end do
  do k=2,p
    do l=1,k-1
      W(k,l)=0
      do j=1,m
        do i=1,n(j)
          W(k,l)=W(k,l)+der1(k,i,j)*der1(l,i,j)+(sim(0,0,0,i,j)-
+           c(i,j))*der2(k,l,i,j)
        end do
      end do
      W(l,k)=W(k,l)
    end do
  end do
end do

```

```

call inv(W,p)
call mult(W,F,p)
D=D-W(1,1)
klg=klg-W(2,1)
Cc=Cc-W(3,1)
it=it+1
write (*,*)
write (*,*) ' i=',it
write (*,*) ' D(i)=',D
write (*,*) ' k(i)=',klg
write (*,*) ' Cc(i)=',Cc
write (*,*) ' S(i-1)=',S
write (*,*) ' Z(i-1)=',Z
write (*,*)
open(1,file=arch,access='append')
write (1,2) it,D,klg,Cc,S,Z
close(1)
fin=(abs(W(1,1)).lt.eD).and.(abs(W(2,1)).lt.eklg).and.
+ (abs(W(3,1)).lt.eCc)
end do
end

subroutine simular (D,klg,Cc,c)
implicit real*8 (a-h,o-z)
real*8 klg
parameter (m=3,nmax=16,r=0.45,dx=0.01,ns=300)
dimension c(nmax,m),n(m),t(m),x(nmax,m),cs(ns,2)
data n /10,13,16/
data t /0,777600,1641600/
data x /0.05,0.15,0.25,0.35,0.45,0.6,0.8,1,1.2,1.4,0,0,0,0,0,0,
+ 0.05,0.15,0.25,0.35,0.45,0.6,0.8,1,1.2,1.4,1.6,1.8,2,
+ 0,0,0,0.05,0.15,0.25,0.35,0.45,0.6,0.8,1,1.2,1.4,1.6,
+ 1.8,2,2.2,2.4,2.6/

1 format (' (',i8,'x',i3')',\ )
dt=r*dx**2/D
ms=2+t(m)/dt
cinf=c(n(1),1)
write (*,1) ms,ns
i=1
x2=dx/2
do k=2,n(1)
do while (x2.le.x(k,1))

```

```

      cs(i,1)=(c(k-1,1)*x(k,1)-c(k,1)*x(k-1,1)+(c(k,1)-c(k-1,1))*
+       x2)/(x(k,1)-x(k-1,1))
      i=i+1
      x2=x2+dx
    end do
  end do
  k=i
  do i=k,ns
    cs(i,1)=cinf
  end do
  S=0
  do i=1,ns
    S=S+cs(i,1)
  end do
  j2=2
  do j=0,ms-1
    do i=2,ns-1
      ct=cs(i,1)
      cs(i,2)=cs(i,1)+dt/(4*dx**2)*Dapp(ct,D,klg,Cc)*(cs(i+1,1)-
+       cs(i-1,1))**2+dt/dx**2*Dap(ct,D,klg,Cc)*(cs(i+1,1)-
+       2*cs(i,1)+cs(i-1,1))
    end do
    ct=cs(ns,1)
    cs(ns,2)=cs(ns,1)+dt/(4*dx**2)*Dapp(ct,D,klg,Cc)*(cinf-
+       cs(ns-1,1))**2+dt/dx**2*Dap(ct,D,klg,Cc)*(cinf-2*
+       cs(ns,1)+cs(ns-1,1))
    cs(1,2)=S
    do i=2,ns
      cs(1,2)=cs(1,2)-cs(i,2)
    end do
    if (j.eq.int(t(j2)/dt)) then
      do i2=1,n(j2)
        i3=x(i2,j2)/dx+0.5
        c(i2,j2)=cs(i3,1)+(cs(i3,2)-cs(i3,1))*(t(j2)-j*dt)/dt+(
+       x(i2,j2)-dx*(i3-0.5))/dx*(cs(i3+1,1)-cs(i3,1)+(
+       t(j2)-j*dt)/dt*(cs(i3+1,1)-cs(i3+1,2)-cs(i3,2)+
+       cs(i3,1)))
      end do
      j2=j2+1
    end if
  end do
  do i=1,ns
    cs(i,1)=cs(i,2)
  end do

```



```

    end do
end

function Dap(Ct,D,k,Cc)
    implicit real*8 (a-h,k,o-z)

    if (ct.eq.0) then
        Dap=D
    else
        r=(1-k*(Ct-Cc))**2+4*k*Ct
        Dap=D/(1+4*k*Cc/(1+k*(Ct-Cc)+sqrt(r))**2)
    end if
end

function Dapp(Ct,D,k,Cc)
    implicit real*8 (a-h,k,o-z)

    if (ct.eq.0) then
        Dapp=0
    else
        r=(1-k*(Ct-Cc))**2+4*k*Ct
        Dapp=8*D*k**2*Cc/(1+k*(Ct-Cc)+sqrt(r))**3*(1÷(1+k*(Ct-Cc))/
+        sqrt(r))/(1+4*k*Cc/(1+k*(Ct-Cc)+sqrt(r))**3)**2
    end if
end

subroutine inv(a,n)
    implicit real*8 (a-h,o-z)
    dimension a(n,n),b[allocatable](:,:)

    allocate(b(n,2*n))
    do i=1,n
        do j=1,n
            b(i,j)=a(i,j)
            b(i,j+n)=0
        end do
    end do
    do i=1,n
        b(i,i+n)=1
    end do
    do i=1,n-1
        do j=i+1,n
            f=-b(j,i)/b(i,i)

```

```

do k=1,2*n
  b(j,k)=f*b(i,k)+b(j,k)
end do
end do
do i=1,n
  do j=n,1,-1
    a(j,i)=b(j,i+n)
    do k=j+1,n
      a(j,i)=a(j,i)-b(j,k)*a(k,i)
    end do
    a(j,i)=a(j,i)/b(j,j)
  end do
end do
deallocate(b)
end

subroutine mult(a,b,n)
  implicit real*8 (a-h,o-z)
  dimension a(n,n),b(n),c[allocatable](:)

  allocate(c(n))
  do i=1,n
    c(i)=0
    do j=1,n
      c(i)=c(i)+a(i,j)*b(j)
    end do
    a(i,1)=c(i)
  end do
  deallocate(c)
end

```

Los resultados generados por este programa son los que se muestran a continuación. La tabla muestra los valores obtenidos de los tres parámetros ajustados (D , k y C_C) en cada iteración. S y Z tienen el mismo significado que en los programas anteriores.

```

Archivo: ailc1_cd.dat
Ajuste: C1C..C1D
Parametros ajustados:
  1. D (Coeficiente difusion)
  2. k (Isoterma de Langmuir)
  3. Cc (Isoterma de Langmuir)
hD= 9.999999824516700E-015
hk= 9.99999939225290E-009
hCc= 9.99999939225290E-009

```

eD= 1.000000013351432E-010
ek= 1.000000047497451E-003
eCc= 1.000000047497451E-003

i	D(i)	k(i)	Cc(i)	S(i-1)	Z(i-1)
0	.5068076803E-06	.8517223001E+00	.4031691074E+01		
1	.5046294713E-06	.9135992022E+00	.4041702872E+01	.7592328165E+02	.3592012640E+06
2	.1287787140E-05	.5597992921E+00	.4654299397E+01	.8004098784E+02	.4186937783E+06
3	.1286412643E-05	.5767467559E+00	.4652349280E+01	.9482995306E+02	.8459373487E+05
4	.1301094625E-05	.5098875955E+00	.4593108701E+01	.9550753363E+02	.8760618352E+05
5	.1295310538E-05	.6434208049E+00	.4547584359E+01	.9318235578E+02	.7481538233E+05
6	.1286562005E-05	.6205338769E+00	.4547130814E+01	.9861934874E+02	.9709954078E+05
7	.1547992443E-05	.6924348806E+00	.4458772667E+01	.9743756267E+02	.9366085358E+05
8	.1541027079E-05	.6210619934E+00	.4457264336E+01	.1043597520E+03	.8207306423E+05
9	.1541432752E-05	.5994813828E+00	.4453998478E+01	.1013158799E+03	.7293473676E+05
10	.1540807565E-05	.6109480224E+00	.4424509825E+01	.1004668125E+03	.7019446334E+05
11	.1540255267E-05	.5990044096E+00	.4424813862E+01	.1009087418E+03	.7125939236E+05
12	.1550146016E-05	.5747571029E+00	.4424452041E+01	.1004339671E+03	.6984456052E+05
13	.1542338041E-05	.5313800385E+00	.4509919312E+01	.9962017870E+02	.6640811889E+05
14	.1539505430E-05	.5337532835E+00	.4615126703E+01	.9789052752E+02	.6279952673E+05
15	.1539900770E-05	.5466127857E+00	.4615183443E+01	.9790083448E+02	.6426211435E+05
16	.1535434106E-05	.5591514265E+00	.4435990048E+01	.9838615110E+02	.6575459085E+05

Una vez que conocemos los parámetros ajustados generamos una tabla que contiene los perfiles calculados con estos parámetros. El ejemplo que se muestra corresponde a probetas de H-25, con $PVC/S = 40 \text{ mg/cm}^2$, conservadas al 75% de HR. Los parámetros utilizados corresponden al ajuste del coeficiente de difusión y la isoterma de Freundlich a los perfiles de tiempo 20, 60, 180 y 365 días.

c S=25.04 Z=-4.92E8

c SA3_F.FOR

```

implicit real*8 (a-h,o-z)
parameter (m=7,nA=12,r=0.4,dx=0.01,ns=450,
+         D=4.5e-8,a=2.55596,b=1.80032)
dimension c(ns,m),t(m),xA(nA),cs(ns,2),cA(nA)
character*5 perf(m)
character*12 arch,ajuste
data t /0,172800,777600,1641600,5097600,15465600,31449600/
data perf /'A3A','A3B','A3C','A3D','A3E','A3F','A3G'/
data arch,ajuste /'sa3_f.dat','A3B..A3G'/
data xA /0.05,0.15,0.25,0.35,0.45,0.6,0.8,1,1.2,1.4,1.6,1.8/
data cA /23.35256,10.34274,2.74736,0.6021,0.34342,0.30328,0.25199,
+       0.24753,0.28321,0.27652,0.2453,0.22746/

```

c 1 format ([m+1]a18)

c 2 format ([m+1]e18.10)

1 format (8a18)

```

2 format (8e18.10)
3 format ('.',\ )
dt=r*dx**2/D
ms=2+t(m)/dt
cinf=cA(nA)
call hora(0)
write (*,*) ' Archivo: ',arch
write (*,*) ' Ajuste: ',ajuste
write (*,*) ' D=',D
write (*,*) ' a=',a
write (*,*) ' b=',b
write (*,*) ' n=',ns
write (*,*) ' m=',ms
write (*,*) ' dt=',dt
write (*,*) ' dx=',dx
write (*,*) ' Perfiles: ',(perf(k),k=1,m)
open (1,file=arch)
call hora(1)
write (1,*) 'Archivo: ',arch
write (1,*) 'Ajuste: ',ajuste
write (1,*) 'D=',D
write (1,*) 'a=',a
write (1,*) 'b=',b
write (1,*) 'n=',ns
write (1,*) 'm=',ms
write (1,*) 'dt=',dt
write (1,*) 'dx=',dx
write (1,*)
write (1,1) 'x', (perf(k),k=1,m)
close(1)
write (*,*) perf(1)
i=1
x2=dx/2
do k=2,nA
  do while (x2.le.xA(k))
    c(i,1)=(cA(k-1)*xA(k)-cA(k)*xA(k-1)+(cA(k)-cA(k-1))* x2)/
+      (xA(k)-xA(k-1))
    i=i+1
    x2=x2+dx
  end do
end do
k=i
do i=k,ns

```

```

    c(i,1)=cinf
end do
do i=1,ns
    cs(i,1)=c(i,1)
end do
S=0
do i=1,ns
    S=S+cs(i,1)
end do
j2=2
do j=0,ms-1
    if (mod(j,1000).eq.0) write (*,3)
    do i=2,ns-1
        call calcCF(Cf,cs(i,1),a,b)
        cs(i,2)=cs(i,1)+dt/(4*dx**2)*Dapp(Cf,D,a,b)*(cs(i+1,1)-
+          cs(i-1,1))**2+dt/dx**2*Dap(Cf,D,a,b)*(cs(i+1,1)-
+          2*cs(i,1)+cs(i-1,1))
    end do
    call calcCF(Cf,cs(ns,1),a,b)
    cs(ns,2)=cs(ns,1)+dt/(4*dx**2)*Dapp(Cf,D,a,b)*(cinf-
+          cs(ns-1,1))**2+dt/dx**2*Dap(Cf,D,a,b)*(cinf-2*
+          cs(ns,1)+cs(ns-1,1))
    cs(1,2)=S
    do i=2,ns
        cs(1,2)=cs(1,2)-cs(i,2)
    end do
    if (j.eq.int(t(j2)/dt)) then
        write (*,*) perf(j2)
        do i=1,ns
            c(i,j2)=cs(i,1)+(t(j2)-j*dt)/dt*(cs(i,2)-cs(i,1))
        end do
        j2=j2+1
    end if
    do i=1,ns
        cs(i,1)=cs(i,2)
    end do
end do
open(1,file=arch,access='append')
do i=1,ns
    write (1,2) dx*(i-0.5),(c(i,j),j=1,m)
end do
call hora(1)
close(1)

```

```

call hora(0)
end

function Dapp(Cf,D,a,b)
  implicit real*8 (a-h,o-z)

  if (Cf.le.0) then
    Dapp=0
  else
    Dapp=-D*a*b*(b-1)*Cf**b/Cf**2/(1+a*b*Cf**b/Cf)**3
  endif
end

function Dap(Cf,D,a,b)
  implicit real*8 (a-h,o-z)

  if (Cf.le.0) then
    Dap=D
  else
    Dap=D/(1+a*b*Cf**b/Cf)
  endif
end

subroutine calcCF(Cf,Ct,a,b)
  implicit real*8 (a-h,o-z)
  parameter (eps=1e-2)

  if (Ct.eq.0) then
    Cf=0
    return
  end if
  xi=0
  yi=-ct
  xs=ct
  ys=a*Ct**b
  n=1+log(Ct/eps)/log(2)
  do i=1,n
    xc=(xi+xs)/2
    yc=xc-a*xc**b-Ct
    if (yc.eq.0) then
      Cf=xc
      return
    end if
  end do
end subroutine

```



```

        if (yi*yc.lt.0) then
            xs=xc
            ys=yc
        else
            xi=xc
            yi=yc
        end if
    end do
    Cf=xi-yi*(xs-xi)/(ys-yi)
end

subroutine hora(i)
    integer*2 d,mes,a,h,m,s,fs
1   format('  [',i2.2,'/',i2.2,'/',i4,' - ',i2.2,':',i2.2,':',i2.2,
+       ' ]')

    call getdat(a,mes,d)
    call gettim(h,m,s,fs)
    if (i.eq.0) then
        write (*,1) d,mes,a,h,m,s
    else
        write (i,1) d,mes,a,h,m,s
    endif
end

```

Los resultados generados por este programa son:

```

[30/03/2000 - 17:19:21]
Archivo: sa3_f.dat
Ajuste: A3B..A3G
D= 4.500000017060302E-008
a= 2.555959939956665
b= 1.800320029258728
n= 450
m= 35382
dt= 888.888859027999500
dx= 9.99999776482582E-003

```

x	A3A	A3B	A3C	A3D
.4999999888E-02	.2920697884E+02	.2411083078E+02	.1757952023E+02	.1370764679E+02
.1499999966E-01	.2790599694E+02	.2604810283E+02	.1993267685E+02	.1551872260E+02
.2499999944E-01	.2660501504E+02	.2605494731E+02	.2147189475E+02	.1698635074E+02
.3499999922E-01	.2530403314E+02	.2516576654E+02	.2219685374E+02	.1805490865E+02
.4499999899E-01	.2400305124E+02	.2397193077E+02	.2222748514E+02	.1870491760E+02
.5499999877E-01	.2270206933E+02	.2269482398E+02	.2174062413E+02	.1895348820E+02
.6499999855E-01	.2140108743E+02	.2139839259E+02	.2090992062E+02	.1884680995E+02
.7499999832E-01	.2010010553E+02	.2009802166E+02	.1987361256E+02	.1844832364E+02
.8499999810E-01	.1879912363E+02	.1879708510E+02	.1872843741E+02	.1782683138E+02

```

...
...
.4404999902E+01 .2274599969E+00 .2274599969E+00 .2274599969E+00 .2274599969E+00
.4414999901E+01 .2274599969E+00 .2274599969E+00 .2274599969E+00 .2274599969E+00
.4424999901E+01 .2274599969E+00 .2274599969E+00 .2274599969E+00 .2274599969E+00
.4434999901E+01 .2274599969E+00 .2274599969E+00 .2274599969E+00 .2274599969E+00
.4444999901E+01 .2274599969E+00 .2274599969E+00 .2274599969E+00 .2274599969E+00
.4454999900E+01 .2274599969E+00 .2274599969E+00 .2274599969E+00 .2274599969E+00
.4464999900E+01 .2274599969E+00 .2274599969E+00 .2274599969E+00 .2274599969E+00
.4474999900E+01 .2274599969E+00 .2274599969E+00 .2274599969E+00 .2274599969E+00
.4484999900E+01 .2274599969E+00 .2274599969E+00 .2274599969E+00 .2274599969E+00
[30/03/2000 - 17:56:36]

```

El último programa que presentamos calcula la profundidad en función del tiempo para la cual se alcanza un porcentaje de cloruro del 0.4% referido al peso de cemento. Este es el valor máximo permitido de cloruros por la normativa española en un hormigón armado. El cálculo se realiza para un hormigón H-35 conservado al 98% de HR y expuesto a los gases de descomposición de 40 mg/cm² de PVC.

c PAC1.FOR

c

```

1 format (2e20.10)
2 format (2a20)
3 format (f10.1,'d (',i3,'%')')
4 format (' t=',f10.1,'d x=',f10.2,'cm')

implicit real*8 (a-h,o-z)
real*8 keq
parameter (nin=10,n=1000)
dimension xin(nin),Ctin(nin),par(nin,2),C(n,2)
character*20 arx,arxp
c tmax en dias
data D,keq,Cc,Ccrit,r,xmax,tmax,arx,arxp,ntmax
+ /7.477E-8,0.569,2.498,1.4583005,0.4,20,600,
+ 'pac1.dat','pac1.prf',1000/
data xin /0.05,0.15,0.25,0.35,0.45,0.6,0.8,1,1.2,1.4/
data Ctin /19.99998,7.21413,2.82282,1.29591,0.86163,0.5082,
+ 0.34188,0.30261,0.29106,0.28875/

tmax=3600*24*tmax
dx=xmax/n
dt=r*dx**2/D
m=2+tmax/dt
Cinf=Ctin(nin)
do k=1,nin-1
par(k,2)=(Ctin(k+1)-Ctin(k))/(xin(k)-xin(k+1))

```




```

    par(k,1)=Ctin(k)+par(k,2)*xin(k)
end do
par(nin,1)=Cinf
par(nin,2)=0
S=0
do i=1,n
    x=dx*(i-.5)
    k=1
    do l=2,nin
        if (x.gt.xin(l)) k=l
    end do
    C(i,1)=par(k,1)-par(k,2)*x
    S=S+C(i,1)
end do
write (*,*) ' Archivo: ',arx
write (*,*) ' Perfil final: ',arxp
write (*,*) ' D=',D
write (*,*) ' k=',keq
write (*,*) ' Cc=',Cc
write (*,*) ' Ccrit=',Ccrit
write (*,*) ' m=',m
write (*,*) ' dx=',dx
write (*,*) ' dt=',dt
open(1,file=arx)
write (1,*) 'Archivo: ',arx
write (1,*) ' Perfil final: ',arxp
write (1,*) 'D=',D
write (1,*) 'k=',keq
write (1,*) 'Cc=',Cc
write (1,*) 'Ccrit=',Ccrit
write (1,*) ' m=',m
write (1,*) ' dx=',dx
write (1,*) ' dt=',dt
write (1,*)
write(1,2) 't(dias)', 'x(cm)'
close(1)
do j=1,m
    if (mod(j,m/100).eq.0) write (*,3) j*dt/3600/24,100*j/m
    do i=2,n-1
        C(i,2)=C(i,1)+Dapp(C(i,1),D,keq,Cc)*dt/(4*dx**2)*(C(i+1,1)-
+           C(i-1,1))**2+dt*Dap(C(i,1),D,keq,Cc)/dx**2*(C(i+1,1)-2*
+           C(i,1)+C(i-1,1))
    end do

```

```

C(n,2)=C(n,1)+Dapp(C(n,1),D,keq,Cc)*dt/(4*dx**2)*(Cinf-C(n-1,1))
+      **2+Dap(C(i,n),D,keq,Cc)*dt/dx**2*(Cinf-2*C(n,1)+C(n-1,1))
C(1,2)=S
do k=2,n
  C(1,2)=C(1,2)-C(k,2)
end do
if (mod(j,m/ntmax).eq.0) then
  do i=1,n-1
    if ((C(i,1)-Ccrit)*(C(i+1,1)-Ccrit).le.0) then
      open(1,file=arx,access='append')
      t=j*dt/(3600*24)
      x=dx*(i-0.5)+(Ccrit-C(i,1))*(C(i+1,1)-C(i,1))
      write (1,1) t,x
      close(1)
      write (*,4) t,x
    endif
  end do
endif
do i=1,n
  C(i,1)=C(i,2)
end do
end do
open(1,file=arxp)
write (1,*) 'Perfil final de ',arx
write (1,*) 'Archivo: ',arxp
write (1,*) 'D=',D
write (1,*) 'k=',keq
write (1,*) 'Cc=',Cc
write (1,*) 'Ccrit=',Ccrit
write (1,*) 'tmax=',tmax/(3600*24),' dias'
write (1,*) 'xmax=',xmax,' cm'
write (1,*)
write (1,2) 'x(cm)', 'CT(kg/m^3)'
write (1,1) (dx*(i-0.5),C(i,1),i=1,n)
close (1)

end

function Dap(Ct,D,k,Cc)
  implicit real*8 (a-h,o-z)
  real*8 k
  if (Ct.eq.0) then
    Dap=D

```

```

else
  r=(1-k*(Ct-Cc)**2+4*k*Ct
  Dap=D/(1+4*k*Cc/(1+k*(Ct-Cc)+sqrt(r))**2)
endif
end

function Dapp(Ct,D,k,Cc)
  implicit real*8 (a-h,o-z)
  real*8 k
  if (ct.eq.0) then
    Dapp=0
  else
    r=(1-k*(Ct-Cc)**2+4*k*Ct
    Dapp=8*D*k**2*Cc/(1+k*(Ct-Cc)+sqrt(r))**3*(1+(1+k*(Ct-Cc))/
+      sqrt(r))/(1+4*k*Cc/(1+k*(Ct-Cc)+sqrt(r))**3)**2
    endif
  end
end

```

Los resultados que se obtienen son los que se muestran a continuación. Estos datos demuestran que si la armadura se halla a más de un centímetro y medio de profundidad, nunca se alcanzará una concentración de cloruro en la armadura capaz de iniciar su corrosión. No sería por tanto necesaria en este caso una reparación del hormigón afectado por el incendio.

Archivo: pac1.dat

Perfil final: pac1.prf

D= 7.476999996924860E-008

k= 5.690000057220459E-001

Cc= 2.497999906539917

Ccrit= 1.458300471305847

m= 24227

dx= 2.000000000000000E-002

dt= 2139.895712852623000

t(dias)	x(cm)
.5944154758E+00	.3843181728E+00
.1188830952E+01	.4166059536E+00
...	...
...	...
...	...
.5474566532E+03	.1700001083E+00
.5474566532E+03	.3100000173E+00



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Conclusiones

Las conclusiones que se pueden extraer del presente trabajo son las siguientes:

1. Se puede eliminar el paso de filtración en la determinación de cloruros mediante valoración potenciométrica con detección del punto de equivalencia por el método de Gran para el análisis de cementos, morteros y hormigones, sin que ello suponga una pérdida de exactitud ni de precisión. De esta forma se simplifica el método y se minimizan los riesgos de contaminación o pérdida de cloruros durante la operación.
2. Se desaconseja el uso de la potenciometría directa para la determinación de cloruros en hormigones debido a su inexactitud, tanto en la determinación de cloruros totales (error por defecto) como en la determinación de cloruros libres (error por exceso). Los problemas inherentes a este método probablemente se deben a la dificultad en la calibración del electrodo selectivo.
3. Los métodos de Volhard y las valoraciones potenciométricas con detección del punto de equivalencia por los métodos de la primera derivada y Gran para la determinación de cloruros en hormigones son exactos, precisos y reproducibles, aunque el método de Volhard puede resultar impreciso a bajas concentraciones de cloruro.
4. Los métodos de Volhard y valoración potenciométrica con detección del punto de equivalencia por el método de Gran con eliminación del paso de filtración son los más adecuados, debiéndose elegir el segundo cuando se carece de la experiencia necesaria para la detección visual del punto final en el método de Volhard.
5. Los electrodos de Ag/AgCl embebidos en probetas de mortero de cemento Portland muestran una respuesta potenciométrica sensible a la concentración total de Cl^- en el mortero.

6. Los electrodos de Ag/AgCl, preparados por anodización durante 30 minutos a una densidad de corriente de 0.4 mA/cm^2 , embebidos en mortero experimentan una evolución temporal de sus potenciales que es función de la concentración total de Cl^- en el mortero: para concentraciones de Cl^- mayores o iguales a 0.4% referido al peso de cemento los potenciales son estables; mientras que para contenidos de Cl^- menores los potenciales decrecen progresiva e irreversiblemente. Este hecho permite su uso como sensores de Cl^- tan solo a corto plazo (menos de tres meses).
7. Los electrodos de Ag/AgCl pueden ser utilizados como sensores de cloruro para la detección del ingreso de cloruros en morteros mediante experiencias de difusión natural de cloruros. El mortero fabricado con cemento portland CEM I 52.5/R es más resistente al ingreso de cloruros que el mortero fabricado con cemento de aluminato de calcio CAC/R.
8. La disminución de potencial de los electrodos de Ag/AgCl se produce también en disoluciones que simulan el electrolito interno de los poros del hormigón y se debe a la conversión espontánea del AgCl en Ag_2O , acompañada de un desprendimiento del recubrimiento anódico.
9. La presencia de luz u oxígeno, así como un elevado pH aceleran el proceso de deterioro de los electrodos en disolución, mientras que la presencia de concentraciones elevadas de Cl^- tiene un efecto estabilizador temporal de la respuesta potenciométrica.
10. La forma de preparación de los electrodos de Ag/AgCl afecta notablemente a su estabilidad en medio alcalino, siendo preferible realizar la anodización a densidad de corriente baja y haciendo circular una carga eléctrica elevada.
11. Existen diversos mecanismos no excluyentes que pueden explicar el proceso de deterioro de los electrodos en medio alcalino, si bien no han sido esclarecidos todavía.
12. La actividad del ion Cl^- en disoluciones que simulan el electrolito interno del hormigón y en disoluciones reales extraídas de los poros del hormigón puede ser determinada potenciométricamente tras una calibración de la célula electroquímica a utilizar. El coeficiente de actividad individual del ion Cl^- en dichas disoluciones es prácticamente igual a 0.6 para un amplio intervalo de concentraciones de Cl^- , desde 0.001 a 5 molal.

13. En disoluciones alcalinas la célula electroquímica para la determinación de la actividad del ion Cl^- sufre la interferencia de los iones OH^- a concentraciones de cloruro inferiores a 0.01 M. El error cometido se podría estimar mediante el conocimiento de la constante de selectividad, característica del electrodo selectivo utilizado.
14. Tras la interacción del hormigón con los gases de combustión del PVC, la mayor parte del cloruro detectable se encuentra en la zona más superficial del hormigón (primeros 5 mm).
15. La absorción de $\text{HCl}(\text{g})$ por el hormigón es tanto mayor cuanto mayor sea la relación PVC/S del incendio, y cuanto mayor sea la porosidad del hormigón expuesto.
16. El cloruro puede transportarse por difusión hacia el interior del hormigón a velocidades tanto mayores cuanto mayor es el grado de saturación de agua del hormigón. Cuando el hormigón se encuentra en equilibrio con una atmósfera de HR del 54% no se produce prácticamente difusión del cloruro, o ésta es muy lenta.
17. Algunos perfiles de concentración de cloruro de probetas en equilibrio con una atmósfera de HR del 98% y expuestas al $\text{HCl}(\text{g})$ muestran unos máximos de concentración en zonas cercanas a la superficie. El origen de dichos máximos no está totalmente esclarecido aunque podría deberse a heterogeneidad del hormigón entre sus capas más superficiales y las zonas más profundas. Dicha heterogeneidad a su vez podría ser natural y/o inducida por la interacción con el $\text{HCl}(\text{g})$.
18. El transporte de cloruro en el hormigón tras su interacción con los gases de combustión del PVC puede ser modelizado considerando o sin considerar la combinación de los cloruros a las fases sólidas del hormigón. Las modelizaciones realizadas permiten reproducir adecuadamente los perfiles experimentales de concentración de cloruro, especialmente a tiempos largos tras la interacción con el $\text{HCl}(\text{g})$. A tiempos cortos las modelizaciones no resultan totalmente satisfactorias, sobre todo aquella que no considera la combinación de los cloruros a las fases sólidas del hormigón.
19. La modelización permite obtener parámetros de transporte como el coeficiente de difusión D . El coeficiente de difusión es independiente del tipo de hormigón (H-25 o H-35) y de la relación PVC quemado / superficie expuesta (10 ó 40 mg/cm^2) y varía fuertemente con el grado de saturación de agua del hormigón. El coeficiente de difusión

aumenta exponencialmente con el grado de saturación. El coeficiente de difusión se ve incrementado entre dos y tres órdenes de magnitud al aumentar el grado de saturación del hormigón desde un 30% a un 80% aproximadamente.

20. La modelización permite hacer predicciones sobre el riesgo de corrosión de las armaduras embebidas en el hormigón. En hormigón H-25 armado y en hormigón H-35 pretensado expuestos a un incendio de relación PVC/S = 40 mg/cm², se podría producir la despasivación de las armaduras en uno o dos meses. La duración de este periodo depende fuertemente de la HR ambiental.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Agradecimientos

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a todas las personas que han hecho posible la realización de este trabajo, en especial a

D. Miguel Ángel Climent, director de esta tesis, por su inestimable y dedicada ayuda aportada durante estos años.

D^a. M^a. Carmen Andrade y D^a. M^a. Cruz Alonso del Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja (CSIC) tanto por su apoyo y orientación en este trabajo como por su estrecha colaboración con el Departamento de Ingeniería de la Construcción de la Universitat d'Alacant.

D. Antonio Aldaz por su apoyo e interés y por la formación recibida de él en el campo de la Electroquímica.

D. Vicente Hernandis por su apoyo, interés y valiosos consejos.

D. Pedro Garcés por su apoyo e interés.

D. Juan Miguel Feliu por tutorar esta tesis.

D^a. Ana Hidalgo del Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja (CSIC) por la realización de los cálculos de los coeficientes de actividad con el modelo de Pitzer.

D^a María del Mar López del Instituto Técnico de la Construcción por los análisis realizados por el método de Volhard.

D. Estanislao Viqueira por su colaboración en el diseño de la cámara de combustión y puesta a punto del procedimiento experimental.

D. Servando Chinchón por la interpretación realizada de los espectros de difracción de rayos X.

A los técnicos de laboratorio D. César García, D. Pascual Palacios y D. Antonio Peinado por su ayuda en el desarrollo experimental.

D. Jesús López y D. Raul Mota por su dedicada colaboración en el trabajo de laboratorio.

Al Instituto de Cultura Juan Gil-Albert de la Excm. Diputación Provincial de Alicante por la concesión de la beca de Apoyo a la Investigación en Ciencias Experimentales y Técnicas para la realización del trabajo *Detección de riesgos de corrosión de armaduras de acero en hormigón contaminado con cloruros por métodos potenciométricos*.

A diversas empresas fabricantes de cemento por las muestras donadas tanto para la fabricación de hormigón como para la determinación de cloruros: Cementos Rezola (Arrigorriaga, Vizcaya), Cementos Asland (Villaluenga de la Sagra, Toledo), Lemona Industrial (Lemona, Vizcaya), La Auxiliar de la Construcción (Tenerife), Hornos Ibéricos Alba (Carboneras, Almería), Ciments Molins (Sant Vicenç dels Horts, Barcelona), y especialmente a la Compañía Valenciana de Cementos Portland (Sant Vicent del Raspeig, Alacant).

A la empresa Pavasal por la donación de áridos para la fabricación de hormigón.

A Hispavic Industrial, Solvay, por la donación de resina de PVC.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Bibliografía

- [1] M. Lopez Teijelo, J. R. Vilche y A. J. Arvía. *J. Electroanal. Chem.*, 162:207, 1984.
- [2] D. Hecht y H. H. Strehblow. XPS investigations of the electrochemical double layer on silver in alkaline chloride solutions. *J. Electroanal. Chem.*, 440:211, 1997.
- [3] C. Andrade. *Manual de Inspección de Obras Dañadas por Corrosión de Armaduras*. Instituto de Ciencias de la Construcción "Eduardo Torroja" (C.S.I.C.), Madrid, 1989.
- [4] P. Longuet, L. Burglen y A. Zelwer. La phase liquide du ciment hydraté. *Rev. Matér. Constr. Trav. Publics*, 676:3541, 1973.
- [5] M. N. Haque y O. A. Kayyali. Free and water soluble chloride in concrete. *Cem. and Conc. Res.*, 25:531, 1995.
- [6] R. S. Barneyback y S. Diamond. Expression and analysis of pore fluids from hardened cement pastes and mortars. *Cem. and Conc. Res.*, 11:270, 1981.
- [7] M. A. Climent, E. Viqueira y G. de Vera. Stability of the potentiometric response of some Ag/AgCl sensors for in-situ monitoring chloride contents in concrete COST 521-Workshop. Utrecht, Holanda, sept.-oct. 1998.
- [8] M. Fernández Cánovas. *Hormigón*. Servicio de publicaciones del Colegio de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos, Madrid, 3ª edición, 1993.
- [9] C. Andrade y C. Alonso. La durabilidad del hormigón. En *Durabilidad de Estructuras de Hormigón: Vida Útil, Refuerzo y Reparación*, Instituto de Ciencias de la Construcción "Eduardo Torroja" (C.S.I.C.), Madrid, 1998. XIV Curso de Estudios Mayores de la Construcción.
- [10] R. S. Barneyback y S. Diamond. *Cem. and Conc. Res.*, 11:383, 1981.

- [11] K. Byfors, C. M. Hansson y J. Tritthart. Pore solution expression as a method to determine the influence of mineral additives on chloride binding. *Cem. and Conc. Res.*, 16:760, 1986.
- [12] J. Tritthart. Chloride binding in cement. *Cem. and Conc. Res.*, 19:586 y 683, 1989.
- [13] J. Tritthart. Changes in pore water composition and in total chloride content at different levels of cement paste plates under different storage conditions. *Cem. and Conc. Res.*, 22:129, 1992.
- [14] C. L. Page, P. Lambert y P. R. W. Vassie. Investigations of reinforcement corrosion. I. The pore electrolyte phase in chloride contaminated concrete. *Mater. Struct.*, 24:243, 1991.
- [15] S. Diamond. *Cement, Concrete and Aggregates*, 8:97, 1986.
- [16] C. P. Atkins, J. D. Scantlebury, P. J. Nedwell y S. P. Blatch. Monitoring chloride concentrations in hardened cement pastes using ion selective electrodes. *Cem. and Conc. Res.*, 26:319, 1996.
- [17] M. Maslehuddin, C. L. Page, Rasheeduzzafar y A. I. Al-Mana. Effect of temperature on pore solution chemistry and reinforcement corrosion in contaminated concrete. En *Corrosion of Reinforcement in Concrete Construction*, pág. 67, Cambridge, Reino Unido, 1996. The Royal Society of Chemistry, Eds. C. L. Page, P. B. Bamforth y J. W. Figg.
- [18] M. G. Fontana. *Corrosion Engineering*. McGraw-Hill, New York, 3ª edición, 1986.
- [19] Denny A. Jones. *Principles and prevention of corrosion*. Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ 07458, 2ª edición, 1996.
- [20] T. E. Pou, O. J. Murphy, V. Young, and J. O'M. Bockris. *J. Electroanal. Chem.*, 131:1243, 1984.
- [21] C. Andrade, C. Alonso, J. Sarria y M. Castellote. Conceptos básicos sobre corrosión de armaduras. En *Durabilidad de Estructuras de Hormigón: Vida Útil, Refuerzo y Reparación*, Instituto de Ciencias de la Construcción "Eduardo Torroja" (C.S.I.C.), Madrid, 1998. XIV Curso de Estudios Mayores de la Construcción.
- [22] J. R. Galvele. *J. Electroanal. Chem.*, 123:464, 1976.

- [23] Ministerio de Obras Públicas y Transportes, Madrid. *Instrucción para el Proyecto y Ejecución de Obras de Hormigón Armado (EH-91)*, 1991.
- [24] L. Tang y L. O. Nilsson. *Cem. and Conc. Res.*, 23:247, 1993.
- [25] T. Chaussadent y G. Arliguie. *Mater. Struct.*, 32:230, 1999.
- [26] M. Castellote, C. Alonso, C. Andrade y P. Castro. *Método de ensayo para la determinación de Cl^- y OH^- extraídos por lixiviación de hormigones y morteros*. Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja (CSIC), Madrid
- [27] A. A. Sagüés, E. I. Moreno y C. Andrade. Evolution of pH during in-situ leaching in small concrete cavities. *Cem. and Conc. Res.*, 27:1747, 1997.
- [28] British Standards Institution. *BS 1881, partes 6 y 124*.
- [29] American Society for Testing and Materials (ASTM), Philadelphia, U.S.A. *C114 y C1152*, 1994.
- [30] M. A. Climent, E. Viqueira, G. de Vera y M. M. López-Atalaya. Analysis of acid-soluble chloride in cement, mortar and concrete by potentiometric titration without filtration steps. *Cem. and Conc. Res.*, 29:893, 1999.
- [31] M. Maultzsch. In *2nd Meeting RILEM TC TMC*, Nov. 1998.
- [32] R. K. Dhir, M. R. Jones y H. E. H. Ahmed. Determination of total and soluble chlorides in concrete. *Cem. and Conc. Res.*, 20:579, 1990.
- [33] J. Basset, R. C. Denney, G. H. Jeffery y J. Mendham. *Vogel's Textbook of Quantitative Inorganic Analysis*. Longman, London, 1978.
- [34] G. Gran. Determination of the equivalence point in potentiometric titrations. *The Analyst*, 77:661, 1952.
- [35] Asociación Española de Normalización y Certificación, Madrid. *Norma UNE 83-124-90*, 1990.
- [36] Asociación Española de Normalización y Certificación, Madrid. *Norma UNE 80-217-91*, 1991.
- [37] Asociación Española de Normalización y Certificación, Madrid. *Norma UNE 112-010-94*, 1994.

- [38] G. G. Clemeña, J. W. Reynolds y R. M. McCormick. *Report n° FHWA-RD-77-84*. Virginia Department of Highway and Transportation and Federal Highway Administration, Charlottesville VA, 1976.
- [39] H. A. Berman. *Report n° FHWA-RD-72-12*. Federal Highway Administration, Washington DC, 1972.
- [40] H. W. Dorner, H. Dietlmeier y R. Letsch. Schnelle bestimmung des chlo-ridgehaltes von beton durch direktpotentiometrie. *TIZ-Fachberichte*, 111:329, 1987.
- [41] J. R. Rhodes, J. A. Stout, R. D. Sieberg y J. S. Schindler. *Report n° FHWA-RD-80-030*. Federal Highway Administration, Austin TX, 1980.
- [42] R. E. Weyers, S. E. Herald, M. A. Feeney, S. F. How Lum, C. Bader y P. D. Cady. A field method for measuring the chloride content of concrete. *Cem. and Conc. Res.*, 23:1047, 1993.
- [43] Germann Instruments A/S, Copenhagen, Dinamarca. *Rapid Chloride Test (RCT-500)*.
- [44] James Instruments Inc., Chicago, Illinois, U.S.A. *Chloride Test System (CL-1000)*.
- [45] Ministerio de Obras Públicas y Urbanismo, Madrid. *Pliego de Prescripciones Técnicas Generales para la Recepción de Cementos (RC - 88)*, 1988.
- [46] Ministerio de Obras Públicas y Transportes, Madrid. *Instrucción para el proyecto y ejecución de Obras de Hormigón Pretensado (EP - 93)*, 1993.
- [47] D. J. G. Ives y G. J. Janz. *Reference Electrodes*, cap. 4. Academic Press, New York, 1961.
- [48] *Handbook of Phisycs and Chemistry*. CRC Press, Boca Ratón, Florida, 66ª edición, 1985–1986.
- [49] K. N. Gurusamy y M. P. Geoghegan. En *Corrosion of reinforcement in concrete*, pág. 333. Society of Chemical Industry, Eds. C. L. Page, K. W. J. Treadaway y P. B. Bamforth, 1990.
- [50] M. A. Guillén. Comunicación personal.

BIBLIOGRAFÍA

301

- [51] B. Elsener, L. Zimmermann, D. Flückiger, D. Bürchler y H. Böhni. Chloride penetration-non-destructive determination of the free chloride content in mortar and concrete. En *Chloride penetration into concrete*, pág. 17. RILEM International Workshop, Eds. L. O. Nilsson y J. P. Ollivier, 15–18 oct. 1995.
- [52] COST 509 Action Final Report, Monitoring Section, 1996.
- [53] G. de Vera, A. Hidalgo, M. A. Climent, C. Andrade y C. Alonso. Chloride-ion activities in simplified synthetic concrete pore solutions: The effect of the accompanying ions. *J. Am. Ceram. Soc.*, 83(3):640, Marzo 2000.
- [54] E. R. Smith y J. K. Taylor. *J. Research Natl. Bur. Standards*, 20:837, 1938.
- [55] P. D. Skoog y J. J. Leary. *Análisis instrumental*. McGraw Hill, 4ª edición, 1994.
- [56] N. N. Greenwood y A. Earnshaw. *Chemistry of the Elements*. Pergamon Press, 1989.
- [57] J. Koryta. Theory and applications of ion-selective electrodes. *Anal. Chim. Acta*, 61:329, 1972.
- [58] W. Jaenicke, R. P. Tischer y H. Gerischer. *Z. Elektrochem.*, 59:448, 1955.
- [59] M. Stern y A. L. Geary. *J. Electrochem. Soc.*, 104:56, 390, 561, 645, 1957.
- [60] J. Bagg y G. A. Rechnitz. Activity measurements at high ionic strengths using halide-selective membrane electrodes. *Anal. Chem.*, 45:271, 1973.
- [61] A. Shatkay y A. Lerman. Individual activities of sodium and chloride ions in aqueous solutions of sodium chloride. *Anal. Chem.*, 41:514, 1969.
- [62] A. J. Bard y L. R. Faulkner. *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*. John Wiley and Sons, 1980.
- [63] R. G. Bates, B. R. Staples y R. A. Robinson. Ionic hydration and single ion activities in unassociated chlorides at high ionic strengths. *Anal. Chem.*, 42:867, 1970.

- [64] R. H. Stokes y R. A. Robinson. Ionic hydration and activity in electrolyte solutions. *J. Amer. Chem. Soc.*, 70:1870, 1948.
- [65] P. Debye y E. Hückel. Zur theorie der elektrolyte. *Phys. Z.*, 24:185 y 305, 1923.
- [66] K. S. Pitzer y L. F. Silvester. Thermodynamics of electrolytes. II. Properties of 3:2, 4:2 and other high-valence types. *J. Phys. Chem.*, 82:1239, 1978.
- [67] E. A. Guggenheim. The specific thermodynamic properties of aqueous solutions of strong electrolytes. *Phil. Mag.*, 19:588, 1935.
- [68] J. J. Beitel, C. A. Bertelo, W. F. Carroll, R. O. Gardner, A. F. Grand, M. M. Hirschler y G. F. Smith. *J. Fire Sci.*, 4:15, 1986.
- [69] 4th Meeting RILEM TC 178-TMC: Testing and Modelling Chloride Ingress Into Concrete. Nov. 1999.
- [70] M. A. Climent, G. de Vera, J. López, C. García y C. Andrade. Transport of chlorides through non-saturated concrete after an initial limited chloride supply. En *2nd Workshop RILEM TC 178-TMC on Testing and Modelling Chloride Ingress Into Concrete*, Sept. 2000.
- [71] American Society for Testing and Materials (ASTM), Philadelphia, U.S.A. *Norma C642-97*, 1997.
- [72] RILEM TC 116-PCD: Permeability of Concrete as a Criterion of its Durability. Preconditioning of concrete test specimens for the measurement of gas permeability and capillary absorption of water. *Mater. and Struct.*, 32:174, 1999.
- [73] M. A. Climent, E. Viqueira, G. de Vera y M. M. López-Atalaya. Chloride contamination of concrete by interaction with PVC combustion gases. *Cem. and Conc. Res.*, 28:209, 1998.
- [74] Germann Instruments A/S, Copenhagen, Dinamarca. *Profile Grinder (PF-1100)*, 1996.
- [75] D. G. Zill. *Ecuaciones diferenciales con aplicaciones*. Ed. Iberoamericana, México, 1988.
- [76] A. A. Sagüés y S. C. Kranc. Effect of structural shape and chloride binding on time to corrosion of steel in concrete in marine service. En *Corrosion of Reinforcement in Concrete Construction*, pág. 105. Eds. C.

BIBLIOGRAFÍA

303

- L. Page, P. B. Bamforth y J. W. Figg, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, Reino Unido, 1996.
- [77] J. Baron y J. P. Ollivier. *La durabilité des bétons*. Presses de l'École Nationale des Ponts et Chaussées, Paris, 1992.
- [78] J. Crank. *The Mathematics of Diffusion*. Oxford Science Publications, 2ª edición, 1998.
- [79] A. W. Adamson. *Physical Chemistry of Surfaces*. John Wiley and Sons, 5ª edición, 1990.
- [80] B. P. Demidowitsch, I. A. Maron y E. S. Schuwallowa. *Métodos numéricos de análisis*. Paraninfo, Madrid, 1980.
- [81] B. P. Demidovich y I. A. Maron. *Cálculo numérico fundamental*. Paraninfo, Madrid, 1988.
- [82] F. Burriel, F. Lucena, S. Arribas y J. Hernández. *Química analítica cualitativa*. Paraninfo, Madrid, 1989.
- [83] C. W. Davies. *J. Chem. Soc.*, pág. 2093, 1938.