

Evaluación de la estabilidad del potencial del electrodo de Hg/HgO en presencia de cloruro

Graciela González y Carmen Sarmiento P.

Laboratorio de Electroquímica y División de Postgrado.
Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia

Resumen

En este trabajo se evalúa la estabilidad del potencial del electrodo de Hg/HgO en presencia de cloruro para lo cual se incorporó en su membrana Hg_2Cl_2 entre 0,00 a 1,17 % p/p y se estudió su comportamiento en solución tipo poro de concreto preparada en el laboratorio y en probetas de concreto, ambos medios contaminados con NaCl 0,0 a 0,50 % p/v (solución poro) y p/p (concreto). Se observaron diferencias de potencial estable de 0,00 a -160 mV vs calomelano en la solución tipo poro durante 20 semanas. El mismo intervalo de potencial presentó el electrodo de Hg/HgO vs Cu/CUSO₄ cuando el primero estaba empotrado en probetas de concreto, siendo el intervalo 0,00 a -160mV independiente del contenido de cloruro tanto en la membrana del electrodo como en el concreto. Mediante la medición de la diferencia de potencial del acero empotrado en probetas de concreto vs los electrodos de Cu/CuSO₄ y de Hg/HgO se podría asumir que un valor menor que -280 mV vs Hg/HgO indica el inicio de la corrosión en el refuerzo.

Palabras claves: Electrodo de Hg/HgO, Concreto.

An evaluation of the stability of the Hg/HgO electrode containing chloride ion.

Abstract

The Hg/HgO reference electrode has been used embedded into underground concrete structures. In this work the voltage stability of the Hg/HgO electrode as a function of chloride ion was evaluated. Mercurous chloride ranging from 0,00 to 1,17% w/w in the membrane of the Hg/HgO electrode was used. The behaviour of the reference electrode in NaCl contaminated artificial pore solution, as well as in NaCl contaminated concrete probets was studied, NaCl was added in the range of 0,0 to 0,5%.

Stable potential differences from 0,00 to -160 mV vs saturated calomel electrode in the pore solution was observed along 20 weeks of study, similar range of voltage vs Cu/CuSO₄, showed the Hg/HgO reference electrode in concrete probets. The observed range of 0,00 to -160 mV was independent of the chloride concentration in both the membrane, and the concrete. The potentiometric results showed by the steel vs Hg/HgO and vs Cu/CuSO₄ in the probets of concrete could allow to establish that voltage values of the steel vs Hg/HgO less than -280 mV are related to the starting of corrosion of the steel in concrete.

Key words: Hg/HgO electrode, Concrete.

Introducción

Para estimar el estado superficial del refuerzo del concreto se mide su diferencia de potencial vs. un electrodo de referencia. Un estudio del seguimiento del potencial en función del tiempo ha sido presentado por varios autores utilizando electrodos de referencia externos al refuerzo y empotrados en la estructura [1]. La corrosión del acero que actúa como refuerzo del concreto ocurre a potenciales menores que -350 mV vs. Cu/CuSO₄ [2]. El uso de electrodos de referencia empotrados ofrece la ventaja de reducir la resistencia entre el refuerzo y el electrodo de referencia, por estar ambos electrodos a menor distancia, obteniéndose valores de potencial que reflejan con mayor exactitud el estado de la superficie del refuerzo.

Un buen electrodo de referencia que va a ser empotrado en concreto debe reunir ciertas propiedades adicionales, tales como mantenerse estable en presencia de las reacciones químicas que ocurren en el concreto y físicamente soportar los cambios de presión. Cuando se diseña un electrodo de referencia para un fin determinado, las pruebas a las cuales se somete se seleccionan en función del uso que va a tener el mismo, así por ejemplo un electrodo de referencia que se va a empotrar en estructuras de concreto para efectuar mediciones potencioestáticas, se prueba con la misma técnica electroquímica para conocer su comportamiento en un ambiente similar al concreto. Es por ello que los electrodos de Hg/HgO diseñados para este fin, en primer lugar se estudiaron en solución saturada de Ca(OH)₂ y mostraron un potencial promedio de -52 ± 2 mV [3] con respecto a un electrodo de calomel. También se efectuaron pruebas en soluciones saturadas de Ca(OH)₂ contaminadas con NaCl y CaCl₂ consiguiéndose que a porcentaje de NaCl mayores que 0,2% los potenciales se desviaron del rango permitido. Luego se estudiaron los electrodos de Hg/HgO [4] cambiando la membrana por cemento blanco y se compararon los resultados con los potenciales obtenidos con Mo/MoO₃ y con Cu/CuSO₄. Estos mismos electrodos se empotraron en probetas de concreto contaminadas con Cl⁻ (en algunos casos NaCl y en otros CaCl₂), observándose mayor estabilidad en la diferencia

de potencial del electrodo de Hg/HgO cuando en el medio se encontraba el ion Cl⁻. Del estudio de la composición de los electrodos de Hg/HgO extraídos de probetas de concreto contaminadas con cloruro se observó la presencia de este ion en la membrana, y se le atribuyó a la difusión del ion desde el concreto hacia el electrodo de referencia.

En este trabajo se investiga el efecto de la presencia de cloruro en las membranas de los electrodos de Hg/HgO que se han adaptado para utilizar los empotrados en estructuras de concreto, así como el comportamiento de estos electrodos en un medio electrolítico simulador de la solución tipo poro de concreto, (denominado también solución sintética tipo poro de concreto o simplemente solución tipo poro de concreto) y en probetas de concreto. El estudio del electrodo en la solución tipo poro ha sustituido las mediciones del mismo en solución saturada de Ca(OH)₂, ya que recientemente otros autores [5,6] han demostrado que la alcalinidad del concreto se debe a la presencia de otras bases fuertes diferentes al Ca(OH)₂.

Parte Experimental

Se construyó un grupo de electrodos de Hg/HgO para seleccionar el medio humectante de la membrana, la cual contenía 0,00 y 1,17% p/p de Hg₂Cl₂. Luego se construyeron 126 electrodos conteniendo Hg₂Cl₂ en la concentración de 0,0 a 1,17% p/p. La mezcla de cemento blanco y Hg₂Cl₂ utilizados en la preparación de la membrana se humedeció con solución saturada de Ca(OH)₂. El comportamiento electroquímico de los electrodos de Hg/HgO se evaluó por triplicado en dos medios. En solución tipo poro de concreto [7] preparada en el laboratorio, conteniendo NaCl en el intervalo de 0,0 a 0,50% p/v, la diferencia de potencial se midió vs un electrodo de calomelano. Se utilizó un puente salino, la mitad llenó con KCl y la otra mitad con solución tipo poro de concreto. La diferencia de potencial se midió (Multímetro Keithley 179) tres veces por semana manteniendo control de pH. Después de 90 días los electrodos se colocaron en probetas de concreto conteniendo NaCl en el intervalo de 0,0 a 0,50% en base a la mezcla

total. La diferencia de potencial se midió vs un electrodo de Cu/CuSO₄.

Resultados y Discusión

Las membranas de los 126 electrodos de Hg/HgO contenían 0.00 a 1.17% p/p de Hg₂Cl₂, con respecto a la mezcla total. Se usó Hg₂Cl₂ con el fin de evitar la difusión del ion cloruro desde la membrana hacia el concreto, ya que ésta es una sal poco soluble ($K_{ps} = 1.3 \cdot 10^{-18}$) y en casos donde el Cl⁻ esté presente en el concreto el equilibrio de disociación $Hg_2Cl_{2(s)} \leftrightarrow Hg_2^{++} + 2Cl^-$, según el efecto del ion común, favorece la formación de Hg₂Cl₂ y en consecuencia, su solubilidad disminuye. La mezcla de cemento blanco y Hg₂Cl₂ se humedeció con agua destilada, las membranas sin Hg₂Cl₂ (membranas blancas) se humedecieron con solución saturada de Ca(OH)₂. Los humectantes mencionados se seleccionaron en función de la mayor exactitud en la diferencia de potencial mostrada por los electrodos en solución saturada de Ca(OH)₂, con respecto al valor calculado [3] de -52 ± 2 mV (Hg/HgO vs Hg/Hg₂Cl₂). El comportamiento electroquímico de los electrodos de Hg/HgO se estudió en un medio electrolítico similar a la solución tipo poro de concreto y en probetas de concreto.

Electrodos de Hg/HgO sumergidos en solución artificial tipo poro de concreto

Actualmente se conoce [5-7] que la alta alcalinidad de la solución acuosa contenida en los poros del concreto no se debe únicamente a la presencia de Ca(OH)₂, sino también a otras bases fuertes como el NaOH y KOH. El predominio del tipo de base se ha relacionado [2,8] con la evolución del tiempo durante el curado del concreto. El comportamiento del electrodo de Hg/HgO en solución saturada de Ca(OH)₂ ya ha sido estudiado [3], con la ventaja de que por ser una solución de una sustancia química única, el potencial obtenido en este medio puede compararse con valores teóricos. Sin embargo, al medir la diferencia de potencial del electrodo de Hg/HgO vs calomelano en solución artificial tipo poro de concreto, de composición compleja, su comparación con el valor teórico amerita un

estudio más detallado del potencial. En consecuencia, en este trabajo se reportan rangos de diferencia de potencial, en lugar de valores promedio del mismo. Las Figuras 1-3 muestran respuestas típicas de electrodos de Hg/HgO introducidos en solución tipo poro, a la cual se le adicionó NaCl entre 0.00 y 0.50% p/v, además del contenido original de ion Cl⁻ en la misma. El ion Cl⁻ se adicionó como NaCl con el objeto de investigar la estabilidad en la diferencia de potencial del electrodo de Hg/HgO en función del contenido de Cl⁻ en el medio y en función del tiempo. En general los potenciales de los electrodos colocados en la solución artificial tipo poro de concreto sin cloruro son ligeramente más negativos que cuando estos se introducen en la misma solución conteniendo cloruro. En las Figuras 1-3 además se evidencia la tendencia de los electrodos a exhibir valores de potencial en el intervalo de 0.0 a -160 mV vs calomelano. Al considerar este intervalo de potencial puede observarse que la estabilidad se alcanza, en general desde el momento de su introducción en la solución y se mantiene a lo largo de todas las pruebas durante cuatro meses. El amplio intervalo de potencial encontrado, podría atribuirse a la complejidad de la matriz donde se realiza la medición. Sin embargo, cuando el electrodo de Hg/HgO contiene 1.17% p/p de Hg₂Cl₂ en su membrana, se obtienen resultados más estables en un intervalo más definido de -80 a -160 mV, lo que parece indicar una óptima composición del electrodo de referencia. El intervalo de 80 mV para esta composición de membrana (1.17% p/p Hg₂Cl₂) es independiente del contenido de Cl⁻ en la solución estudiada, como puede observarse en la Figura 3. En consecuencia, el electrodo de Hg/HgO que contiene 1.17% p/p de Hg₂Cl₂ en su membrana es el más estable e independiente del contenido del ion cloruro en solución, ésta es la situación más recomendada desde el punto de vista de la aplicación de un buen electrodo de referencia. Los resultados reportados fueron independientes del lapso transcurrido entre su construcción y la introducción en la solución tipo poro.

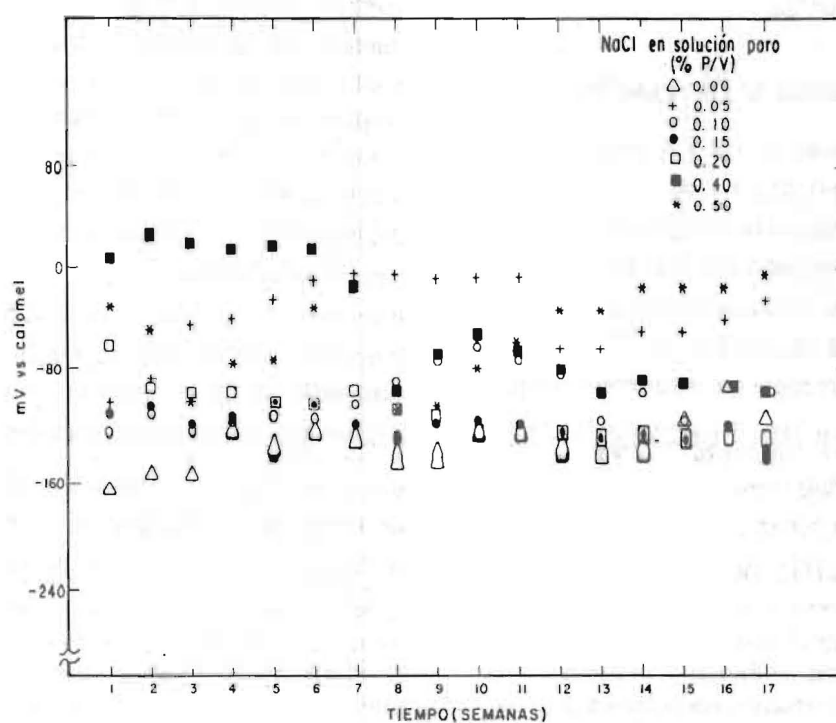


Figura 1. Respuesta típica de los electrodos de Hg/HgO (con 0.00 % p/p Hg₂Cl₂ en membrana o blancos) en solución tipo poro

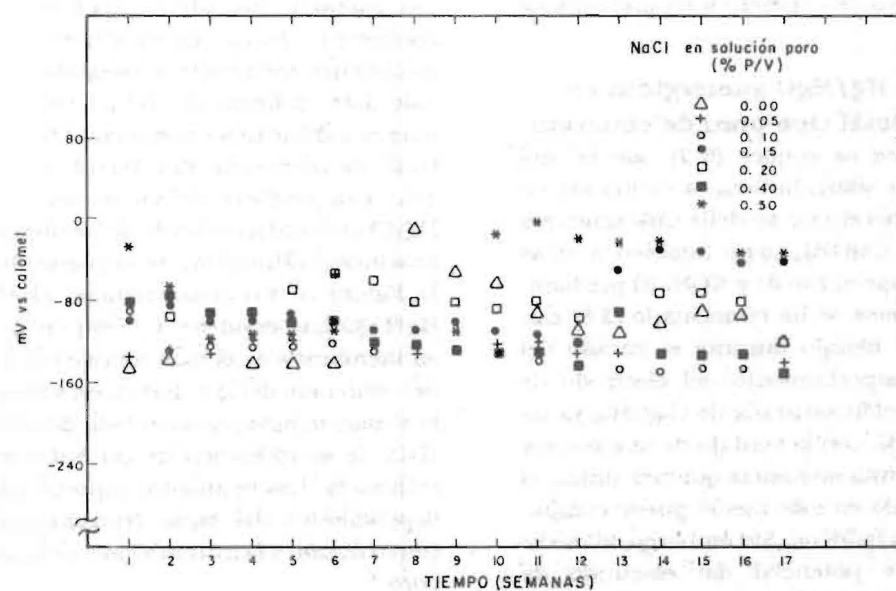


Figura 2. Respuesta típica de los electrodos de Hg/HgO (con 0.83 % p/p Hg₂Cl₂ en membrana) en solución tipo poro

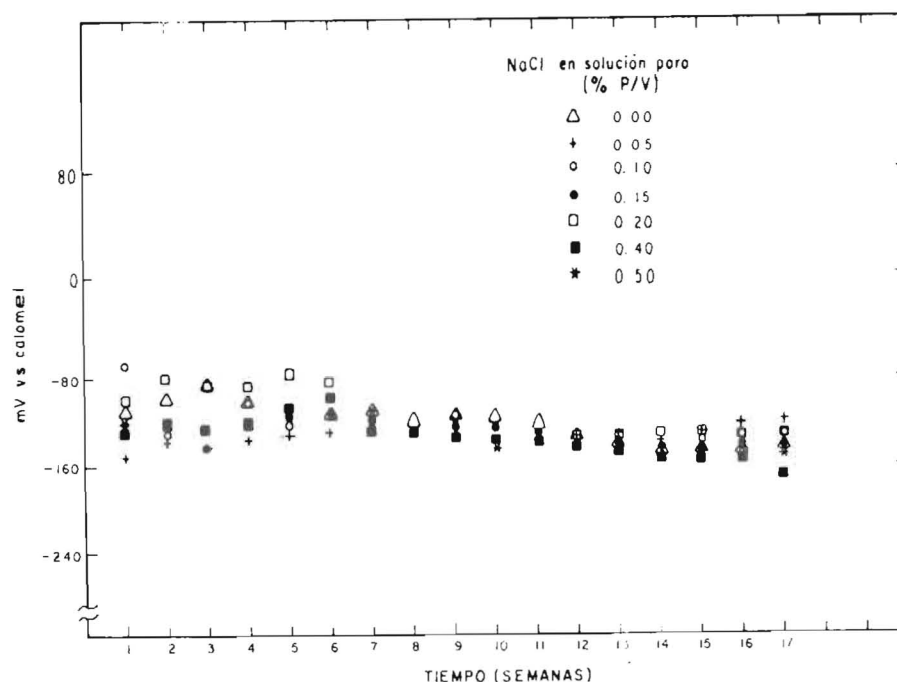


Figura 3. Respuesta típica de los electrodos de Hg/HgO (con 1.17 % p/p Hg₂Cl₂ en membrana) en solución tipo poro

Comportamiento de los electrodos de Hg/HgO en probetas de concreto

Después de haberse comprobado la estabilidad de los electrodos en la solución tipo poro de concreto preparada en el laboratorio, los mismos se colocaron en probetas contaminadas con NaCl entre 0,00 y 0,50 p/p, con el fin de estudiar su comportamiento en ese medio, ya que éste es el ambiente donde se utilizarán los electrodos de Hg/HgO para hacer un seguimiento de la diferencia de potencial del refuerzo de las estructuras de concreto sumergidas o enterradas.

En las Figuras 4-6 se muestran los resultados típicos de la diferencia de potencial de electrodos de referencia de Hg/HgO vs Cu/CuSO₄ en probetas de concreto y en función del tiempo. El intervalo de potencial encontrado es de 0,00 a -160 mV vs Cu/CuSO₄, lo que corresponde a valores de 74,5 a -85,5 mV vs calomelano, manteniéndose este rango independiente del contenido de cloruro en la membrana de los

electrodos y en las probetas de concreto. La diferencia de potencial de los electrodos de Hg/HgO en probetas de concreto es más positiva (74,5 a -85,5 mV vs calomelano) que en solución artificial tipo poro del concreto (0,00 a -160 mV vs calomelano), este comportamiento indica que esta solución no simula totalmente las condiciones del concreto, lo que podría atribuirse a la variedad de reacciones químicas que ocurren en esta matriz tan compleja.

El tiempo requerido para la estabilización del potencial fué mayor para los electrodos sin cloruro en su membrana (electrodos blancos) introducidos en probetas de concreto con 0,50% p/p NaCl (Figura 4), los cuales presentaron valores de potencial menores que -160 mV hasta la semana No. 12. Este retraso en la estabilidad del potencial no se observó en ninguno de los casos cuando los electrodos contenían cloruro en su membrana. Por el contrario, al comparar las Figuras 4-6 puede observarse que al aumentar

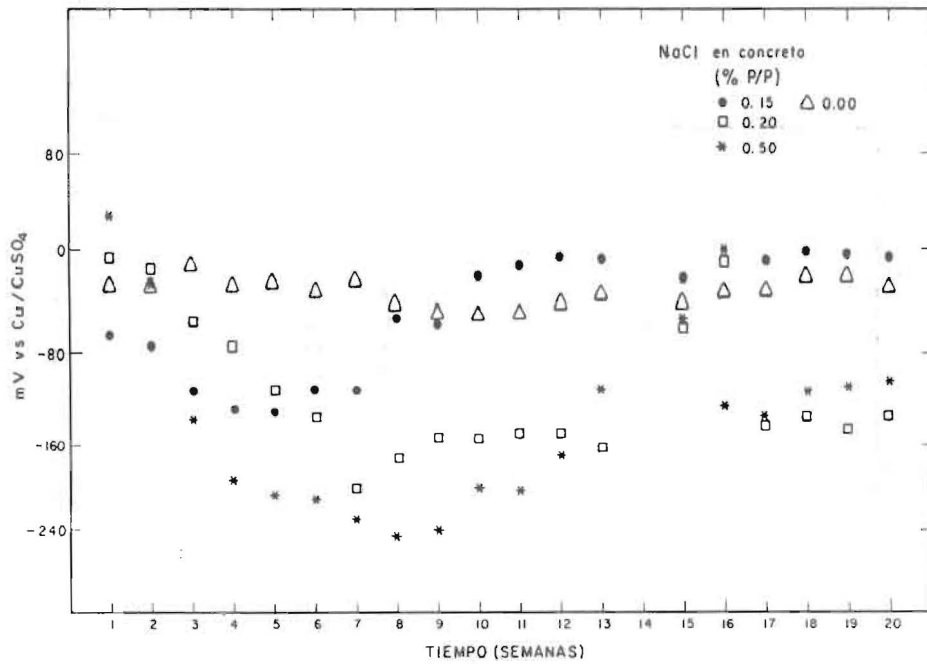


Figura 4. Respuesta típica de los electrodos de Hg/HgO (con 0.00 % Hg_2Cl_2 en membrana o blancos) en concreto contaminado con Cl^- y previamente activados en solución poro con concentración similar de Cl^- . ΔE vs Hg/Hg $_2\text{Cl}_2$ = 74.5 a - 85.5 mV

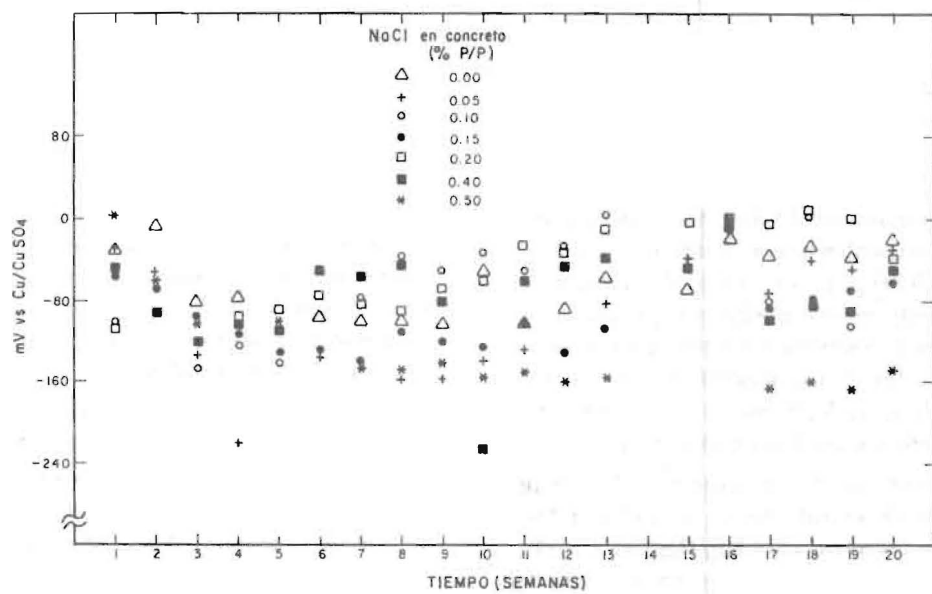


Figura 5. Respuesta típica de los electrodos de Hg/HgO (con 0.83 % p/p Hg_2Cl_2 en membrana) en concreto contaminado con Cl^- y previamente activados en solución poro con concentración similar de Cl^- . ΔE vs Hg/Hg $_2\text{Cl}_2$ = 74.5 a - 85.5 mV

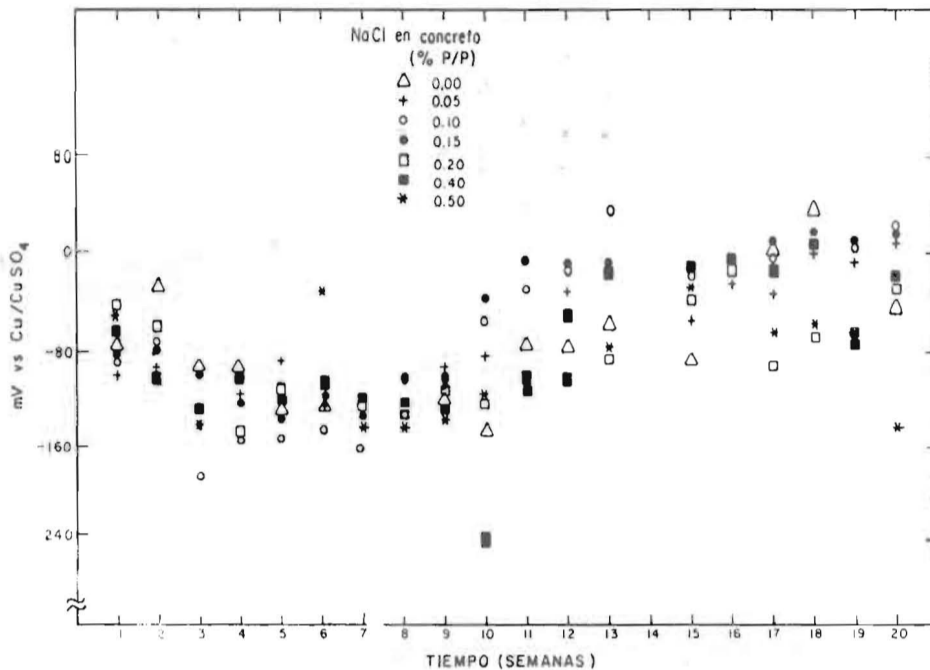


Figura 6. Respuesta típica de los electrodos de Hg/HgO (1,17 % p/p Hg₂Cl₂ en membrana) en concreto contaminado con Cl⁻ y previamente activados en solución poro con concentración similar de Cl⁻. ΔE vs Hg/Hg₂Cl₂ = 74,5 a - 85,5 mV

el contenido de cloruro en la membrana de los electrodos de Hg/HgO, aumenta la precisión en la respuesta de los mismos (menor dispersión de resultados) ante diferentes concentraciones de cloruro en el concreto. En consecuencia, parecería conveniente recomendar los electrodos de Hg/HgO con 0,83% y 1,17% p/p de Hg₂Cl₂ en la membrana para introducirlos en probetas de concreto.

A objeto de conocer si se puede establecer una diferencia de potencial del refuerzo vs el electrodo de Hg/HgO que indique el inicio y propagación de la corrosión (tal como se ha establecido el valor de -350 mV del refuerzo del acero vs Cu/CuSO₄), se midió la diferencia de potencial de una cabilla vs el electrodo de Hg/HgO, ambos introducidos en probetas de concreto y también se hicieron mediciones de la cabilla vs el electrodo de Cu/CuSO₄. Resultados típicos se grafican en las Figuras 7 y 8, donde se aprecia la tendencia del desplazamiento de los potenciales hacia valores más negativos a medi-

da que aumenta la concentración de cloruro en el concreto, lo cual es de esperarse, ya que la corrosión del refuerzo del concreto aumenta con la mayor concentración de cloruro. En la Figura 8 se observan dos zonas bien definidas para los resultados obtenidos con los electrodos de Cu/CuSO₄ y de Hg/HgO. Es de hacer notar que los resultados con este último electrodo siempre son más positivos que los encontrados vs Cu/CuSO₄, por lo que podría concluirse que valores de potencial de la cabilla vs Hg/HgO menores que -280 mV son indicativos de corrosión del refuerzo, ya que los mismos se encontraron cuando la cabilla mostró valores menores que -350 mV vs Cu/CuSO₄.

Conclusiones

1.- Los electrodos de Hg/HgO conteniendo 0,00 a 0,83% p/p de Hg₂Cl₂ en su membrana mostraron una diferencia de potencial en el rango de 0,00 a -160 mV vs calomelano, en solución tipo poro de concreto preparada en el

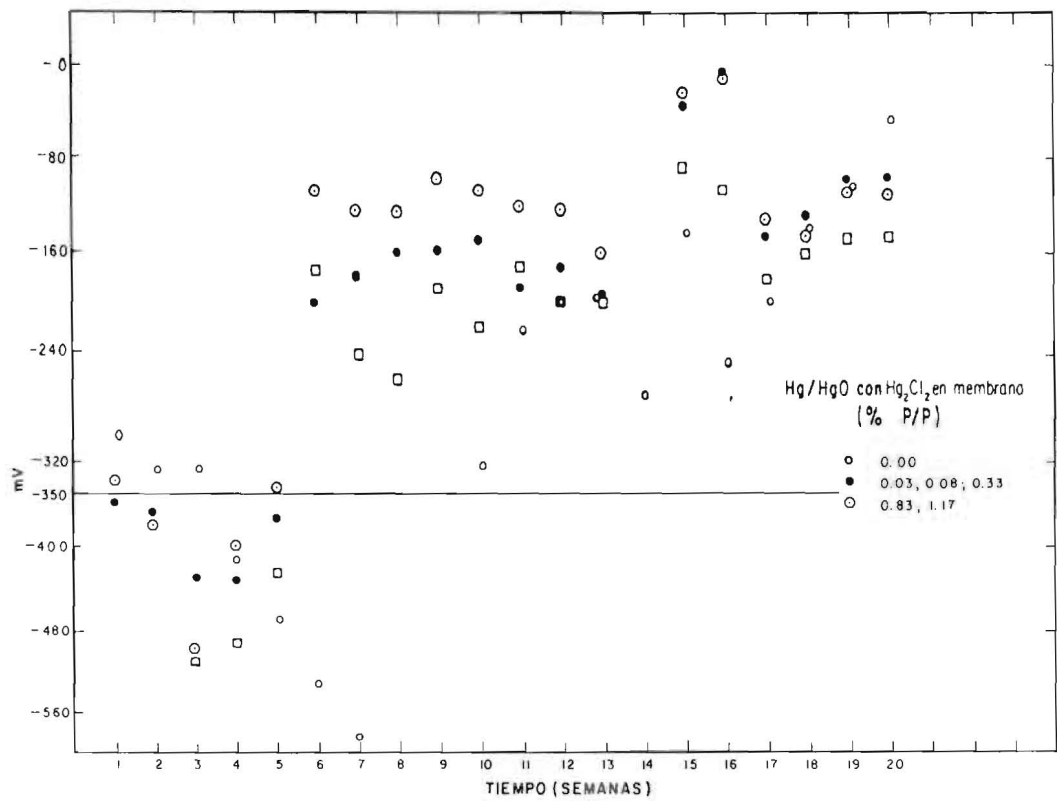


Figura 7. Diferencia de potencial del refuerzo del concreto vs Cu/CuSO₄ (□) y vs Hg/HgO 0.10% P/P NaCl en concreto

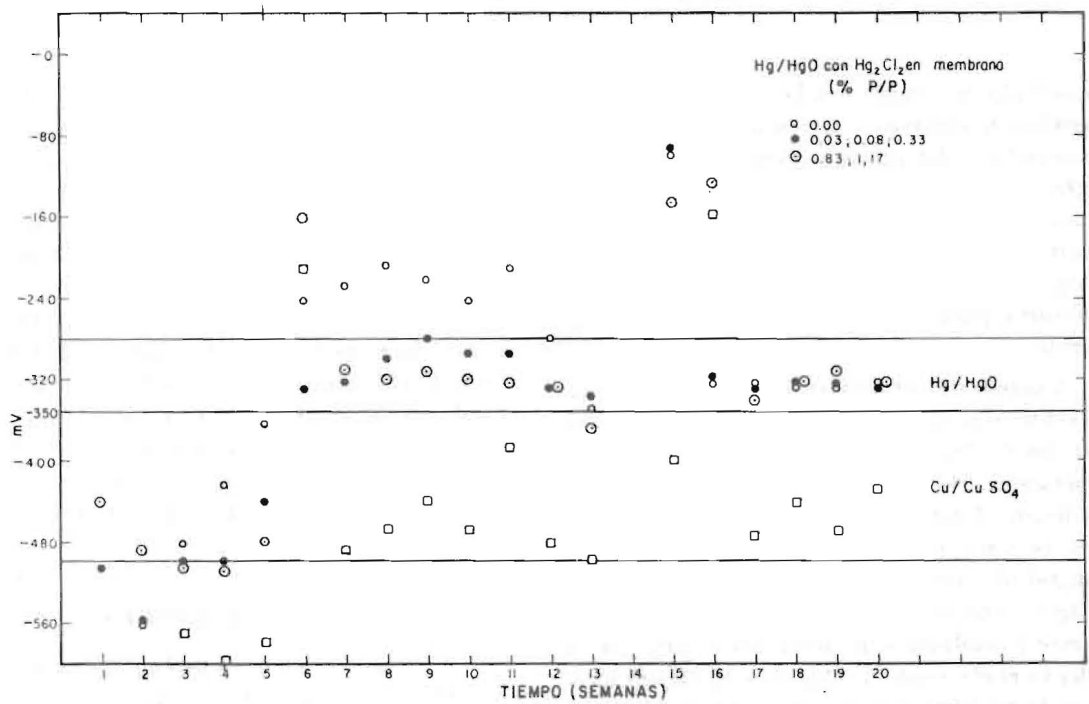


Figura 8. Diferencia de potencial del refuerzo del concreto vs Cu/CuSO₄ (□) y vs Hg/HgO 0.50% P/P NaCl en concreto

laboratorio, presentando valores estables desde el momento de introducirlos en dicha solución, siendo esta estabilidad además independiente del lapso transcurrido entre la construcción de los electrodos y su medida de potencial.

2.- La mayor estabilidad del potencial (intervalo -80 a -160 mV vs Hg/Hg₂Cl₂ en solución tipo poro) mostrada por los electrodos de Hg/HgO con 1,17% p/p Hg₂Cl₂ en su membrana, parece señalar a esta composición como la óptima para el electrodo de referencia estudiado en las condiciones experimentales de este trabajo.

3.- Los electrodos de Hg/HgO previamente activados en solución artificial tipo poro de concreto y empotrados en probetas de concreto poseen una diferencia de potencial en el intervalo de 0,00 a -160 mV vs Cu/CuSO₄, siendo el mismo independiente del contenido de cloruro en la membrana y en el concreto. Su estabilidad se observó inmediatamente después de empotrarlos en el concreto.

4.- Una diferencia de potencial del refuerzo del concreto vs Hg/HgO (activados en solución artificial tipo poro de concreto) menor que -280 mV, podría indicar el inicio y propagación de la corrosión del refuerzo.

Agradecimiento

Se agradece al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico (CONDES) por el financiamiento para el desarrollo del proyecto y al CONICIT por la donación de algunos equipos que fueron usados en este trabajo.

Bibliografía

- 1.- Grimaldi, G., Brevet, P., and Raharinaivo, A., "Factors Influencing Electrode Potential of Steel in Concrete". Br. Corrosion Journal. Vol 21, No. 1, 1986.
- 2.- D. A. Hausman, "Steel Corrosion in Concrete", Material Protection, Nov. 1967, pp. 19-23.
- 3.- G. González, A. Ocando and S. Montilla, "A Modified Hg/HgO electrode to be embedded in concrete", Corrosion Sci, Vol 33 No. 6, pp. 959-964, 1992
- 4.- Lambo, M. y Colmenares, R. "Evaluación de Electrodos de Referencia Embebidos en Concreto". Trabajo Especial de Grado Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia, 1983.
- 5.- Andersson, K., Allard, B., Bengtsson, M., and Magnusson, B., "Chemical Composition of the Concrete Pore Solutions". Cement and Concrete Research, Vol 19, pp. 327-332, 1989.
- 6.- Moragues, A., Macías, A., and Andrade, C. "Equilibria of the Chemical Composition of the Concrete Pore Solutions. Part I: Comparative Study of Synthetic and Extracted Solutions". Cement and Concrete Research, Vol. 17, pp. 173-182, 1987.
- 7.- Farzammehr, H., Dehghanian, C., and Locke, C. "Study of the Effects of Cations on Chloride Caused Corrosion of the Steel in Concrete". Rev. Téc. Ing., Universidad del Zulia, Vol 10, No. 1, Ed. Especial (1987), pp 95 - 104.
- 8.- Kayyali, O. A. "Chloride Penetration and the Ratio of Cl⁻/OH⁻ in the Pores of the Cement Paste". Cement and Concrete Research, Vol 18, pp. 895-900, 1989.

Recibido el 12 de Diciembre de 1990

En forma revisada el 20 de Abril de 1993