

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

FACULTAD DE INGENIERÍA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA

**CORROSIÓN DE ACEROS EN CONDICIONES
OPERATIVAS DE ARMADURAS EN HORMIGÓN.
EFECTO INHIBIDOR DEL NITRITO**

Mirta Raquel Barbosa

Julio 2005

**Tesis presentada como parte de los requerimientos
para la obtención del grado de**

DOCTOR EN INGENIERÍA

El presente trabajo de tesis fue realizado parcialmente en el Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA – UNLP), La Plata; en la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires, Olavarría y en el Department of Civil and Environmental Engineering, University of South Florida, Tampa, USA. Este trabajo se pone a consideración de las autoridades de la Universidad Nacional de La Plata a fin de ser evaluado para optar al grado académico de Doctor en Ingeniería.

Director:

Dr. Alberto A. Sagüés

Co-Director:

Ing. Luis P. Traversa

**A Antonio,
por su enorme y permanente apoyo.**

**A mi madre y a la memoria de mi padre,
por los valores que me inculcaron.**

Deseo expresar mi agradecimiento:

A mis directores, Dr. Alberto A. Sagüés, por su generoso aporte de conocimientos y crítica a lo largo del desarrollo del trabajo de tesis e Ing. Luis P. Traversa, por su excelente predisposición para colaborar en todo momento.

A mis amigos compañeros de trabajo de la Facultad de Ingeniería (Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires), del Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (Universidad Nacional de La Plata) y del Department of Civil and Environmental Engineering, de la University of South Florida (Tampa, USA), por su apoyo moral en las arduas pero amenas jornadas compartidas.

Al Departamento de Ingeniería Química de la UNLP por brindarme la posibilidad de presentación y defensa de este trabajo de tesis.

A la Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires y a la University of South Florida, por el soporte económico.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	v
LISTA DE TABLAS	xii
LISTA DE SÍMBOLOS	xvi
CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN	1
1.1. Importancia de la corrosión en acero de armaduras	1
1.1.1. Factores más comunes: Carbonatación, cloruro. Formas típicas de corrosión en cada caso	2
1.2. Corrosión Localizada.	3
1.2.1. Iniciación y desarrollo de la corrosión por picado	3
1.2.1.1. Diferentes teorías	3
1.2.1.2. Ruptura de la película pasivante	4
1.2.1.3. Pits metaestables	5
1.2.1.4. Crecimiento del pit	5
1.2.2. Mecanismo de la corrosión por picado	6
1.3. Formas de minimizar la corrosión	6
1.3.1.- Inhibidores de la corrosión	8
1.3.1.1. Ion nitrito como inhibidor de la corrosión en acero de armadura de hormigón	9
1.4. Objetivo de la tesis	12
1.5. Estrategias	12
1.6. Organización de la tesis	13
CAPÍTULO 2: MÉTODOS EXPERIMENTALES	15
2.1. Descripción del dispositivo experimental	15
2.1.1. Experiencias con electrolitos conteniendo cloruro y/o nitrito	15
2.1.1.1. Electroodos	17
2.1.1.2. Soluciones electrolíticas	17
2.1.2. Experiencias iniciadas en soluciones de cloruro y posterior adición de nitrito	18
2.2. Técnicas empleadas	18
2.2.1. Análisis químicos y pH	18
2.2.1.1. Determinación de cloruro	19
2.2.1.2. Determinación de nitrito	19
2.2.1.3. Determinación del pH	19
2.2.2. Curvas de polarización de estado estacionario	20
2.2.3. Resistencia de polarización	20
2.2.4. Voltamperometría cíclica	21
2.2.5. Espectroscopia de impedancia electroquímica	

2.2.6.	Determinación de la conductividad de las soluciones	21
2.2.7.	Ensayos adicionales	22
2.2.7.1.	Cromatografía de gases	22
		22
CAPÍTULO 3:	RESULTADOS EXPERIMENTALES	23
3.1.	Efecto del cloruro	23
3.1.1.	Perfiles de concentración de cloruro	23
3.1.2.	pH	24
3.1.3.	Potenciales de corrosión	26
3.1.4.	Curvas de polarización	26
3.1.5.	Voltamperometría cíclica	28
3.1.6.	Determinación de la corriente anódica media (Experiencias potencioestáticas) y del potencial medio (Experiencias galvanostáticas)	32
3.1.7.	Resistencia eléctrica, resistividad y conductividad	33
3.1.8.	Pérdida de peso	34
3.1.9.	Ensayos adicionales	34
3.1.9.1.	Medidas de resistencia de polarización	34
3.1.9.2.	Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)	35
3.2.	Efecto del nitrito	36
3.2.1.	Experiencias con nitrito desde el inicio	
3.2.1.1.	Perfiles de concentración de cloruro	36
3.2.1.2.	Perfiles de concentración de nitrito	36
3.2.1.3.	pH	38
3.2.1.4.	Potenciales de corrosión	40
3.2.1.5.	Curvas de polarización	43
3.2.1.6.	Voltamperometría cíclica	43
3.2.1.7.	Determinación de la corriente anódica media (Experiencias potencioestáticas) y del potencial medio (Experiencias galvanostáticas)	45
3.2.1.8.	Resistividad y conductividad	
3.2.1.9.	Pérdida de peso	48
3.2.1.10.	Ensayos adicionales	49
3.2.1.10.1.	Medidas de resistencia de polarización	50
3.2.1.10.2.	Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)	51
3.2.2.	Experiencias con adición de nitrito	52
		53

CAPÍTULO 4:	ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	56
4.1.	Experiencias con cloruro	56
4.1.1.	Concentración de cloruro	56
4.1.2.	pH	62
4.1.3.	Potenciales de corrosión y de activación del metal en el pit. Curvas de polarización	64
4.1.4.	Voltamperometría cíclica	65
4.1.5.	Diagrama de Pourbaix	69
4.1.6.	Resistencia eléctrica, resistividad y conductividad	70
4.1.7.	Intensidades de corrientes medida y gravimétrica	72
4.1.8.	Ensayos Adicionales	74
	4.1.8.1. Medidas de resistencia de polarización	74
	4.1.8.2. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)	75
4.2.	Experiencias con nitrito desde el inicio	78
4.2.1.	Concentración de cloruro	78
4.2.2.	Concentración de nitrito	80
4.2.3.	pH	89
4.2.4.	Potenciales de corrosión y de activación del metal en el pit. Curvas de polarización	92
4.2.5.	Voltamperometría cíclica	93
4.2.6.	Diagrama de Pourbaix	100
4.2.7.	Resistencia eléctrica, resistividad y conductividad	102
4.2.8.	Intensidades de corrientes	103
4.2.9.	Intensidades de corriente y transporte iónico	105
4.2.10.	Ensayos Adicionales	109
	4.2.10.1. Medidas de resistencia de polarización.	109
	4.2.10.2. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)	109
4.3.	Experiencias con adición de nitrito a un pit ya activo	112
4.3.1.	Formación del anillo pardo para nitrito	112
4.3.2.	Experiencias bajo condiciones potencioestáticas	113
4.3.3.	Experiencias bajo condiciones galvanostáticas	116
4.3.4.	Corrientes medias	118
4.4.	Mecanismo de inhibición del nitrito	119
4.4.1.	Transporte iónico	120
4.4.2.	Reacciones de óxido-reducción	121
CAPÍTULO 5:	CONCLUSIONES	123
REFERENCIAS		126

APÉNDICE I:	DESCRIPCIÓN DE ALGUNAS TÉCNICAS EXPERIMENTALES Y DE CÁLCULO	140
A.I.1.	Determinación de cloruro	140
A.I.2.	Determinación de nitrito	144
A.I.3.	Variabilidad de los datos experimentales	146
A.I.4.	Cálculo de corrientes medias y potenciales medios	147
APÉNDICE II:	RESULTADOS EXPERIMENTALES COMPLETOS	151
A.II.1.	Concentración de cloruro	151
A.II.2.	Concentración de nitrito	154
A.II.3.	pH	157
A.II.4.	Potenciales a circuito abierto	161
A.II.5.	Corrientes anódicas medias (Experiencias potencioestáticas)	162
A.II.6.	Potenciales medios (Experiencias galvanostáticas)	164
A.II.7.	Pérdida de peso	165

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1 Esquema de disposiciones de diseño básicas para minimizar el ataque por corrosión.
- Figura 2.1 Esquema de la celda electroquímica empleada para las experiencias de simulación de un pit.
- Figura 2.2 Fotografía de la celda electroquímica empleada para las experiencias de simulación de un pit.
- Figura 2.3 Esquema del pit simulado empleando un tubo de PVC.
- Figura 3.1 Perfiles de concentración de cloruro para diferentes profundidades del pit simulado en soluciones conteniendo cloruro de sodio. Condiciones potencioestáticas y condiciones galvanostáticas.
- Figura 3.2 Perfiles de concentración de cloruro, referidos a las respectivas concentraciones iniciales, para diferentes profundidades del pit simulado.
- Figura 3.3 Variación del pH en soluciones de distinta concentración de NaCl, para diferentes profundidades del pit simulado.
- Figura 3.4 Curva de polarización de estado estacionario para el sistema acero de armadura (pit simulado)/soluciones con diferente concentración de NaCl.
- Figura 3.5 Curva de polarización de estado estacionario para el sistema acero de armadura (pit simulado)/soluciones con diferente concentración de NaCl. Sin corrección por caída óhmica.
- Figura 3.6 Perfiles potencial/corriente para el pit simulado en soluciones con diferente concentración de NaCl, entre los límites de potenciales catódico de -1.3 V y anódico de -0.3 V, para distintas velocidades de barrido de potencial.
- Figura 3.7 Perfiles potencial/corriente para el pit simulado en soluciones con diferente concentración de NaCl, entre los límites de potenciales catódico de -1.3 V y anódico de 0.2 V, para distintas velocidades de barrido de potencial.
- Figura 3.8 Perfiles potencial/corriente para el pit simulado en soluciones con diferente concentración de NaCl, entre los límites de potenciales

catódico de -1.3 V y anódico de 0.6 V , para distintas velocidades de barrido de potencial.

- Figura 3.9** Diagramas de Nyquist para el pit simulado, a potencial de circuito abierto y con sobrepotencial de 0.4 V , en soluciones conteniendo cloruro.
- Figura 3.10** Perfiles de concentración de cloruro para diferentes profundidades del pit simulados en condiciones potencioestáticas y galvanostáticas, obtenidos con soluciones conteniendo cloruro y nitrito.
- Figura 3.11** Perfiles de concentración de cloruro, referidas a las respectivas concentraciones iniciales, para diferentes profundidades del pit simulado.
- Figura 3.12** Perfiles de concentración de nitrito para diferentes profundidades del pit simulado, obtenidos con soluciones conteniendo solo nitrito. Condiciones potencioestáticas y condiciones galvanostáticas.
- Figura 3.13** Perfiles de concentración de nitrito para diferentes profundidades del pit simulado, para electrolitos con cloruro y nitrito. Condiciones potencioestáticas y condiciones galvanostáticas.
- Figura 3.14** Perfiles de concentración de nitrito, referidas a las respectivas concentraciones iniciales, para diferentes profundidades del pit simulado. Condiciones potencioestáticas y condiciones galvanostáticas.
- Figura 3.15** Perfiles de pH para diferentes profundidades del pit simulado, en soluciones que contienen nitrito.
- Figura 3.16** Perfiles de pH para diferentes profundidades del pit simulado, en soluciones conteniendo cloruro y nitrito. Condiciones potencioestáticas y condiciones galvanostáticas.
- Figura 3.17** Curvas de polarización de estado estacionario para soluciones conteniendo cloruro y nitrito.
- Figura 3.18** Curvas de polarización de estado estacionario para soluciones conteniendo cloruro y nitrito. Sin corrección por caída óhmica.
- Figura 3.19** Curvas de polarización de estado estacionario para soluciones libres de cloruro.
- Figura 3.20** Perfiles potencial/corriente para el pit simulado en soluciones conteniendo cloruro y nitrito, entre los límites de potenciales catódico de -1.3 V y anódico de 0.2 V , a diferentes velocidades de barrido de potencial.
- Figura 3.21** Perfiles potencial/corriente para el pit simulado en soluciones conteniendo cloruro y nitrito, entre los límites de potenciales

catódico de -1.3 V y anódico de 0.6 V , a diferentes velocidades de barrido de potencial.

- Figura 3.22 Diagramas de Nyquist para el pit simulado, a potencial de circuito abierto y con sobrepotencial de 0.4 V , para soluciones conteniendo cloruro y nitrito.
- Figura 3.23 Variación del potencial con el tiempo para adición de nitrito sobre una solución que inicialmente tenía 0.25 M NaCl . Luego del agregado de nitrito pasó a ser solución B: $0.25\text{ M NaCl} + 0.20\text{ M NaNO}_2$.
- Figura 3.24 Variación de la corriente con el tiempo para adición de nitrito sobre una solución que inicialmente tenía 0.1 M NaCl . Luego del agregado de nitrito pasó a ser solución C: $0.1\text{ M NaCl} + 0.08\text{ M NaNO}_2$.
- Figura 4.1 Variación del incremento en la concentración de cloruro en la porción de electrolito inmediata al fondo del tubo, en función de la concentración inicial del ion.
- Figura 4.2 Esquema de predominio según el pH de las diferentes especies.
- Figura 4.3 Diagrama $\log[\text{Cl}^-]$ vs pH. Especies conteniendo $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}/\text{OH}^+$ y $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}/\text{Cl}^+$.
- Figura 4.4 Diagrama $\log[\text{Cl}^-]$ vs pH. Líneas correspondientes a las reacciones que involucran complejos intermedios de reacción.
- Figura 4.5 Diagrama de áreas de predominio de las diferentes especies $\text{Fe}^{2+}/\text{Cl}^-/\text{OH}^-$.
- Figura 4.6 Variación del pH del electrolito cerca del fondo del tubo, en soluciones de distinta concentración inicial de NaCl.
- Figura 4.7 Variación del potencial de ruptura de la película pasivante correspondientes a las soluciones conteniendo cloruro.
- Figura 4.8 Voltamperogramas obtenidos con el pit simulado en las soluciones conteniendo cloruro, a diferentes velocidades de barrido de potencial, con límite de potencial anódico de $E_a = -0.3\text{ V}$.
- Figura 4.9 Voltamperogramas obtenidos con el pit simulado en las soluciones conteniendo cloruro, a diferentes velocidades de barrido de potencial, con límite de potencial anódico de $E_a = 0.2\text{ V}$.
- Figura 4.10 Voltamperogramas obtenidos con el pit simulado en las soluciones conteniendo cloruro, a diferentes velocidades de barrido de potencial, con límite de potencial anódico de $E_a = 0.6\text{ V}$.
- Figura 4.11 Ubicación de los puntos correspondientes a las soluciones conteniendo cloruro en el diagrama de Pourbaix.

- Figura 4.12** Dependencia de la conductividad de la solución con la concentración de cloruro, obtenida por: método de los cuatro puntos, curvas de polarización y de valores calculados en base a la literatura.
- Figura 4.13** Corrientes gravimétrica y media como función de la concentración de cloruro.
- Figura 4.14** Concentración de la especie FeCl^+ como función de la concentración inicial de cloruro.
- Figura 4.15** Diagramas de Nyquist a $E = 0.4 \text{ V}$, correspondiente a soluciones con diferentes concentraciones de NaCl .
- Figura 4.16** Circuito eléctrico equivalente, cuya función de transferencia se utilizó para realizar los ajustes de los diagramas de impedancia.
- Figura 4.17** Corriente de corrosión en función de la concentración inicial de cloruro, a potencial de circuito abierto obtenidas a partir de la técnica de resistencia de polarización y por impedancia electroquímica.
- Figura 4.18** Perfiles de concentración de cloruro en función de la profundidad del pit para soluciones conteniendo sólo cloruro y con ambos iones, cloruro y nitrito. Condiciones potencioestáticas y condiciones galvanostáticas.
- Figura 4.19** Variación de la concentración de cloruro en la alícuota de electrolito inmediata al fondo del pit como función de la concentración inicial del ion. Soluciones conteniendo solo cloruro y con ambos iones, cloruro y nitrito. Condiciones potencioestáticas y condiciones galvanostáticas.
- Figura 4.20** Crecimiento de la concentración de cloruro y decrecimiento de la concentración de nitrito en función de la profundidad del pit para las diferentes soluciones electrolíticas. Condiciones potencioestáticas.
- Figura 4.21** Crecimiento de la concentración de cloruro y decrecimiento de la concentración de nitrito en función de la profundidad del pit para las diferentes soluciones electrolíticas. Condiciones galvanostáticas.
- Figura 4.22** Variación de la concentración de nitrito en el fondo del pit como función de la concentración inicial del ion. Para soluciones conteniendo ambos iones, cloruro y nitrito.
- Figura 4.23** Variación de las concentraciones de cloruro y nitrito en la alícuota de electrolito inmediata al fondo del tubo-pit como función de la concentración inicial de cloruro.
- Figura 4.24** Perfiles de pH en función de la profundidad del pit para soluciones

con y sin nitrito. Condiciones potencioestáticas y condiciones galvanostáticas.

- Figura 4.25 Perfiles de pH en función de la profundidad del pit simulado para soluciones con diferentes concentraciones de nitrito. Condiciones potencioestáticas y condiciones galvanostáticas.
- Figura 4.26 pH en función de la relación $[\text{NO}_2^-]/[\text{Cl}^-]$ en el fondo del pit simulado para condiciones potencioestáticas y condiciones galvanostáticas.
- Figura 4.27 Variación del potencial de activación del pit con la concentración de cloruro, correspondientes a las soluciones con y sin nitrito, respectivamente.
- Figura 4.28 Voltamperogramas obtenidos con el pit simulado en las soluciones I: 0.5 M NaCl y A: 0.4 M NaCl + 0.5 M NaNO₂, a diferentes velocidades de barrido de potencial; con límite de potencial anódico de $E_a = 0.2 \text{ V}$.
- Figura 4.29 Voltamperogramas obtenidos con el pit simulado en las soluciones I: 0.5 M NaCl y A: 0.4 M NaCl + 0.5 M NaNO₂, a diferentes velocidades de barrido de potencial, con límite de potencial anódico de $E_a = 0.6 \text{ V}$.
- Figura 4.30 Voltamperogramas obtenidos con el pit simulado en las soluciones II: 0.25 M NaCl y B: 0.25 M NaCl + 0.2 M NaNO₂, a diferentes velocidades de barrido de potencial, con límite de potencial anódico de $E_a = 0.2 \text{ V}$.
- Figura 4.31 Voltamperogramas obtenidos con el pit simulado en las soluciones III: 0.1 M NaCl, C: 0.1 M NaCl + 0.08 M NaNO₂, D: 0.1 M NaCl + 0.15 M NaCl, a diferentes velocidades de barrido de potencial, con límite de potencial anódico de $E_a = 0.2 \text{ V}$.
- Figura 4.32 Voltamperogramas obtenidos con el pit simulado en las soluciones II: 0.25 M NaCl y B: 0.25 M NaCl + 0.20 M NaNO₂, a diferentes velocidades de barrido de potencial, con límite de potencial anódico de $E_a = 0.2 \text{ V}$.
- Figura 4.33 Voltamperogramas obtenidos con el pit simulado en las soluciones III: 0.1 M NaCl, C: 0.1 M NaCl + 0.08 M NaNO₂ y D: 0.1 M NaCl + 0.15 M NaNO₂, a diferentes velocidades de barrido de potencial, con límite de potencial anódico de $E_a = 0.6 \text{ V}$.
- Figura 4.34 Ubicación de los puntos correspondientes a varias soluciones en el diagrama de Pourbaix.
- Figura 4.35 Ubicación de los puntos experimentales en relación a las zonas de corrosión y pasividad en el diagrama de Pourbaix.

- Figura 4.36** Variación de la conductividad de las soluciones en función de la concentración total de iones.
- Figura 4.37** Variación de la corriente media a lo largo de la experiencia de simulación del pit en función de la concentración de cloruro, en ausencia y en presencia de nitrito
- Figura 4.38** Corrientes faradaicas y gravimétricas para pits simulados en soluciones con y sin nitrito, en condiciones potencioestáticas y galvanostáticas.
- Figura 4.39** Diagramas de Nyquist a $E = 0.4 \text{ V vs SCE}$ correspondiente a las soluciones conteniendo cloruro y nitrito.
- Figura 4.40** Corriente de corrosión en función de la concentración inicial de cloruro, a potencial de circuito abierto obtenidas a partir de la técnica de resistencia de polarización y por impedancia electroquímica.
- Figura 4.41** Fotografías que muestran el desarrollo de la formación del anillo pardo para una experiencia realizada a partir de la solución II (0.25 M NaCl), llevada a solución B (0.25 M NaCl + 0.2 M NaNO₂), por agregado de nitrito, después de un tiempo inicial de 15 horas. En condiciones potencioestáticas
- Figura 4.42** Dependencia de la corriente con el tiempo, para cortos y largos tiempos iniciales, con $E = 0.4 \text{ V vs SCE}$. Solución inicial = Solución I: 0.5 M NaCl, después de añadir el nitrito se convierte a Solución A: 0.5 M NaCl + 0.4 M NaNO₂
- Figura 4.43** Dependencia de la corriente con el tiempo, para cortos y largos tiempos iniciales, con $E = 0.4 \text{ V vs SCE}$. Solución inicial con 0.25 M NaCl y después de añadir el nitrito con 0.25 M NaCl + 0.2 M NaNO₂.
- Figura 4.44** Dependencia del potencial con el tiempo, para cortos y largos tiempos iniciales, con $I = 0.5 \text{ mA}$. Solución inicial con 0.5 M NaCl y después de añadir el nitrito con 0.5 M NaCl + 0.4 M NaNO₂.
- Figura 4.45** Dependencia del potencial con el tiempo, para cortos y largos tiempos iniciales, con $I = 0.5 \text{ mA}$. Solución inicial con 0.25 M NaCl y después de añadir el nitrito con 0.25 M NaCl + 0.2 M NaNO₂.
- Figura 4.46** Dependencia de la corriente con el tiempo, para tiempo inicial de 2 horas, con $E = 0.4 \text{ V vs SCE}$. Solución inicial con 0.1 M NaCl y después de añadir el nitrito con 0.1 M NaCl + 0.08 M NaNO₂. Solución inicial: 0.1 M NaCl, después de añadir el nitrito: 0.1 M NaCl + 0.15 M NaNO₂.
- Figura 4.47** Variación de la corriente media con la concentración inicial de cloruro, para soluciones conteniendo sólo cloruro, cloruro y nitrito y

experiencias iniciadas con soluciones de cloruro adicionando posteriormente el nitrito.

- Figura A.I.1 Fotografía del dispositivo empleado en la determinación potenciométrica de cloruro.
- Figura A.I.2 Potenciales versus volumen de AgNO_3 adicionado para el caso ejemplo de titulación de cloruro. Curvas correspondientes a las derivadas primera y segunda.
- Figura A.I.3 Detalle de la curva de la segunda derivada obtenida con la función de ajuste.
- Figura A.I.4 Recta de calibración para la determinación de la concentración de nitrito, correspondiente al Spectronic 20D.
- Figura A.I.5 Ejemplo de calculo realizado con planilla Excel, para pH y concentración de cloruros, y para potenciales de corrosion de las soluciones conteniendo cloruro.
- Figura A.I.6 Representación grafica de los valores de corriente registrados durante una experiencia de simulación en condiciones potencioestáticas.
- Figura A.I.7 Resultados de la integral numérica correspondientes a la figura A.I.6.
- Figura A.I.8 Representación gráfica de los valores de potencial registrados durante una experiencia de simulación del pit en condiciones galvanostáticas.
- Figura A.I.9 Resultados de la integral numérica correspondientes a la figura A.I.8.

LISTA DE TABLAS

- Tabla 2.1 Composición química del acero de armaduras.
- Tabla 3.1 Número de pits simulados en soluciones conteniendo NaCl.
- Tabla 3.2 Potenciales de corrosión en soluciones conteniendo NaCl.
- Tabla 3.3 Potenciales de activación del metal en el pit, en soluciones de NaCl.
- Tabla 3.4 Valores medios de las corrientes determinadas experimentalmente en pits potencioestáticos, en soluciones de NaCl.
- Tabla 3.5 Valores medios de los potenciales determinados experimentalmente en pits galvanostáticos, en soluciones de NaCl.
- Tabla 3.6 Valores de resistividad en soluciones conteniendo cloruro, para una celda de parámetro unitario.
- Tabla 3.7 Valores de las variables para pits en condiciones potencioestáticas, en soluciones de NaCl.
- Tabla 3.8 Valores de las variables para pits en condiciones galvanostáticas, en soluciones de NaCl.
- Tabla 3.9 Pérdida de peso del acero, en soluciones de NaCl.
- Tabla 3.10 Corrientes de polarización en soluciones de NaCl.
- Tabla 3.11 Número de pits simulados en soluciones conteniendo NaCl y NaNO_2 .
- Tabla 3.12 Potenciales a circuito abierto correspondientes a las soluciones que contienen sólo nitrito o nitrito y cloruro.
- Tabla 3.13 Potenciales de activación del metal en el pit simulado para soluciones conteniendo nitrito.
- Tabla 3.14 Valores de corriente media y de carga para las soluciones electrolíticas que contienen nitrito y cloruro.
- Tabla 15 Valores de potenciales medios para las soluciones electrolíticas

que contienen sólo nitrito y las que contienen nitrito y cloruro.

- Tabla 3.16 Resistividad eléctrica de las soluciones que contienen nitrito.
- Tabla 3.17 pH correspondiente a la alícuota del fondo del pit, resistencia de la solución, corriente media, potencial óhmico y potencial en el metal para pits simulados en diferentes soluciones.
- Tabla 3.18 pH correspondiente a la alícuota del fondo del pit, resistencia de la solución, potencial medio, potencial óhmico y potencial en el metal para pits simulados en diferentes soluciones.
- Tabla 3.19 Pérdida de peso del acero, en soluciones que contienen cloruro y nitrito.
- Tabla 3.20 Corrientes de polarización obtenidas por aplicación de pequeñas diferencias de potencial en el pit simulado con soluciones conteniendo cloruro y nitrito.
- Tabla 3.21 Número de pits simulados iniciados en electrolitos conteniendo NaCl y con posterior agregado de NaNO₂.
- Tabla 4.1 Relaciones de equilibrio para la determinación de las áreas de predominio en el sistema Fe⁺²-Cl⁻-OH⁻.
- Tabla 4.2 Valores de [H⁺], [Cl⁻] y [Fe⁺]_{tot} determinados experimentalmente.
- Tabla 4.3 Valores calculados para [FeOH⁺], [Fe⁺²], [FeCl⁺] y [FeCl₂].
- Tabla 4.4 Valores de resistencia y conductividad de las soluciones conteniendo cloruro.
- Tabla 4.5 Valores de conductividad iónica calculados a partir de los tabulados en la literatura.
- Tabla 4.6 Valores de corriente calculada a partir de la pérdida de peso del electrodo de acero, I_{grav}.
- Tabla 4.7 Resistencia de polarización y corriente de corrosión del pit simulado en soluciones conteniendo diferente concentración de cloruro.
- Tabla 4.8 Parámetros de ajuste de los diagramas de impedancia obtenidos en el pit simulado para las soluciones que contienen cloruro.
- Tabla 4.9 Conductividad y corriente de corrosión a potenciales de circuito abierto.

- Tabla 4.10 Valores de $[H^+]$, $[Cl^-]$, $[NO_2^-]$ y $[Fe^{+2}]_{tot}$ determinados experimentalmente:
- Tabla 4.11 Valores calculados para $[FeOH^+]$, $[Fe^{+2}]_f$, $[FeCl^+]$ y $[FeNO_2^+]$.
- Tabla 4.12 Valores de resistencia y conductividad de las soluciones conteniendo cloruro.
- Tabla 4.13 Valores calculados para los flujos difusionales en pits simulados potencioestáticamente.
- Tabla 4.14 Valores calculados para los flujos difusionales en pits simulados galvanostáticamente.
- Tabla 4.15 Valores calculados para los flujos migracionales y las corrientes asociadas a los mismos en pits simulados potencioestáticamente.
- Tabla 4.16 Valores calculados para los flujos migracionales y las corrientes asociadas a los mismos en pits simulados galvanostáticamente.
- Tabla 4.17 Resistencia de polarización y corriente de corrosión del pit simulado en soluciones conteniendo diferentes concentraciones de cloruro y de nitrito.
- Tabla 4.18 Parámetros de ajuste de los diagramas de impedancia obtenidos en el pit simulado para las soluciones que contienen cloruro.
- Tabla 4.19 Corrientes de corrosión a potenciales de circuito abierto vs. SCE.
- Tabla 4.20 Parámetros correspondientes a experiencias iniciadas con solución de NaCl, a las que se les adicionó NaNO₂. I. Condiciones potencioestáticas. II. Condiciones galvanostáticas.
- Tabla 4.21 Valores de corriente calculados, asociados a la migración de los iones y valores determinados experimentalmente. Condiciones potencioestáticas.
- Tabla 4.22 Valores de corriente calculados, asociados a la migración de los iones y valores determinados experimentalmente. Condiciones galvanostáticas.
- Tabla A.I.1 Valores experimentales de volumen de titulante y potenciales, y valores calculados para las derivadas primera y segunda, en una alícuota de solución contenida en un pit simulado (Caso ejemplo).
- Tabla A.I.2 Valores del punto final de la titulación, del peso de la muestra, de la concentración del titulante y resultado final de la concentración de cloruro en la muestra analizada.

- Tabla A.1.3** Valores experimentales para la determinación de nitrito en las diferentes alícuotas de un pit (Caso ejemplo).
- Tabla A.1.4** Concentraciones de nitrito en cada una de las alícuotas de la solución contenida en el pit simulado.
- Tabla A.1.5** Valores experimentales de la corriente registrados a lo largo del tiempo para la simulación potencioestática del un pit (Caso ejemplo).
- Tabla A.1.6** Valores experimentales del potencial registrados a lo largo del tiempo para la simulación galvanostática de un pit (Caso ejemplo).

LISTA DE SIMBOLOS

B	Constante de la ecuación de Stern y Geary
C	Parámetro de celda, para medición de la resistividad eléctrica
C_{dl}	Capacidad de la doble capa electroquímica de Helmholtz, en EIS
[CPE]	Elemento de fase constante, en EIS
\mathcal{D}_{Cl^-}	Coefficiente de difusión de cloruro
$\mathcal{D}_{NO_2^-}$	Coefficiente de difusión de nitrito
E	Diferencia de potencial aplicada.
E_a	Limite de potencial anódico en voltametría
E_c	Limite de potencial catódico en voltametría
E_{ca}	Potencial de circuito abierto
E_{corr}	Potencial de corrosión
EIS	Espectroscopía de impedancia electroquímica
$E(j\omega)$	Señal de potencial alterno aplicado en EIS
E_M	Potencial en el metal
E_Ω	Caída de potencial óhmico en el electrolito
f	Frecuencia
F	Constante de Faraday: 96485.31 coul/Eq
i_{corr}	Densidad de corriente de corrosión, $i = I/A$
I	Intensidad de corriente
$I(j\omega)$	Señal de corriente alterna generada en EIS

$\text{Im}(Z)$	Parte imaginaria de la impedancia
J_{D,Cl^-}	Flujo difusional de iones cloruro
J_{D,NO_2^-}	Flujo difusional de iones nitrito
J_{M,Cl^-}	Flujo de migración de iones cloruro
J_{M,NO_2^-}	Flujo de migración de iones nitrito
K	Constantes de equilibrio de reacción
L	Longitud del tubo-pit
$m_{\text{Fe}^{2+}}$	Masa de hierro disuelto
Q	Carga eléctrica
R	Resistencia eléctrica
R_{CT}	Resistencia de transferencia de carga
R_p	Resistencia de polarización
$\text{Re}(Z)$	Parte real de la impedancia
R_Ω	Resistencia del electrolito
SCE	Electrodo de calomel saturado
t	Tiempo
v	Velocidad de barrido de potencial
z_i	Número de equivalentes por mol
z	Número de electrones involucrados en la reacción de electrodo
$Z(j\omega)$	Impedancia
α	Constante relacionada con la distribución de las constantes de tiempo, en EIS
β	Constante global de equilibrio de reacción

β_{ox}	Constante de Tafel para la hemirreacción de oxidación.
Λ	Conductancia iónica equivalente, en $\text{cm}^2/\Omega \text{ Eq}$
μ_{Cl^-}	Movilidad iónica del cloruro
ρ_e	Resistividad eléctrica, en $\Omega \text{ cm}$
σ	Conductividad iónica, en $(\Omega \text{ cm})^{-1}$

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

1.1. IMPORTANCIA DE LA CORROSIÓN EN ACERO DE ARMADURAS

El hormigón armado, como material de construcción, presenta excepcionales virtudes, por lo que desde fines del siglo XIX y hasta la actualidad se ha producido una rápida expansión de su utilización. La posibilidad de obras de gran variedad y aspecto que el material permite realizar, llevó a la generación de una tecnología en constante transformación y que, a su vez, conduce a un desarrollo sostenido de una industria paralela para crear equipos que se emplean tanto en la fabricación como en la colocación en obra del hormigón y su armadura. La relevancia de este hecho ha significado una amplia incidencia en la economía mundial.

El hormigón armado cuenta básicamente con dos elementos que se complementan de forma ideal: la gran resistencia a la compresión del material pétreo y la excelente tolerancia que el acero de las armaduras aporta para soportar los esfuerzos de tracción. Sin embargo, rigurosamente hablando el hormigón es un material de gran complejidad y su vida en servicio depende de muchos factores, tales como los materiales utilizados, los procesos de elaboración, el medio ambiente en el que la estructura se encuentra emplazada, entre otros [Pedefferri, 1996; Sagüés, 1998; Rostam, 2000; Irassar (Ed.), 2001].

Los romanos construyeron obras de hormigón de las cuales aún subsiste en un gran número, sin embargo aquel hormigón masivo sería impensable para la construcción de las obras civiles estilizadas que la sociedad actual demanda. En consecuencia es necesario realizar diseños capaces de soportar resistencias muy altas y que tengan, a la vez, una vida útil lo más larga posible. A principios del siglo XX se pensó que el hormigón resultaría un material de construcción con durabilidad prácticamente ilimitada. Sin embargo, en la actualidad se reporta un número cada día creciente de estructuras prematuramente deterioradas por diversas causas. Sin duda una de las más frecuente e importantes de estas causas de deterioro es la corrosión de la armadura de acero.

Los efectos de la corrosión se pueden sintetizar básicamente en tres aspectos:

1. Sobre el acero, con una disminución de su resistencia mecánica, como consecuencia de la pérdida de sección.
2. Sobre el hormigón, al producirse la fisuración y desprendimiento de parte del mismo.
3. Sobre la adherencia acero/hormigón, factor fundamental que condiciona las propiedades mecánicas del material compuesto.

El estudio de la corrosión en la armadura del hormigón constituye un área claramente interdisciplinaria, donde la química y, especialmente la electroquímica, desempeñan un rol fundamental. Por otra parte, consideraciones de orden técnico y económico han impulsado a ingenieros e investigadores a la búsqueda de respuestas valederas para el problema.

Los costos de mantenimiento de la estructura, así como los de corrección o contención de las patologías generadas por el fenómeno son económicamente tan significativos como para que se estimule la investigación científica y tecnológica, así como los procesos de aplicación rápida de los resultados obtenidos [Red DURAR, 1998; Monticelli, 2000; Pruckner, 2001; Kessler, 2003; Al-Amoudi, 2003]. Un estudio realizado recientemente en Estados Unidos ha mostrado que el costo anual de reparación y mantenimiento de carreteras y puentes es de 8.3 billones de dólares [NACE].

1.1.1. Factores más comunes: Carbonatación, cloruro. Formas típicas de corrosión en cada caso

El ataque por corrosión en el hormigón obedece básicamente a dos causas que pueden tener lugar combinada o separadamente: a) La carbonatación del recubrimiento del concreto. b) La presencia de una especie agresiva, normalmente el ion cloruro, que ingresa a la estructura por transporte en el material pétreo o porque fuera incorporado durante la fabricación de la mezcla del concreto.

La carbonatación es la forma menos pemiciosa de las dos [Glass, 1991; Pedferri, 1996; Andrade, 1994; Ngala, 1997]. El dióxido de carbono difunde en el hormigón a través de la red de poros y reacciona con los hidróxidos, fundamentalmente con el de calcio, transformándolos en carbonatos y originando un descenso del pH del hormigón hasta valores por debajo de 9. El frente de carbonatación avanza desde el exterior y cuando alcanza la armadura, la película de pasivación que protege al acero pierde su estabilidad y el metal se corroe en forma generalizada. Los productos de corrosión del acero, hidróxidos y óxidos hidratados son varias veces más voluminosos que el acero al que reemplazan, en consecuencia comienza a actuar una tensión interna sobre la cubierta de hormigón y se producen fisuras y desgarramientos que conducen al posterior desprendimiento del recubrimiento y la destrucción del material compuesto.

La presencia de cloruro provoca el ataque localizado a la armadura [Pedferri, 1996; Arora, 1997; Costa, 1999; Li, 1999; Glass, 2000; Saremi, 2002; Reddy, 2002; Montemor, 2003]. Los umbrales de cloruro en el

hormigón, por debajo de los cuales se evita el riesgo de picadura son difíciles de establecer [Hope, 1987; Hansson, 1990; Kayyali, 1995; Glass, 1997; Mammoliti, 1999; Li, 2000, 2000], pues son numerosas las variables que actúan, tales como la calidad del cemento, la relación agua/cemento, la cantidad de arena, etc. Sólo a título orientativo puede establecerse un valor de alrededor de 0.4 % respecto del peso del cemento, o bien de entre 0.05 y 0.1 % en relación al peso de hormigón.

Una vez que el cloruro accede a la armadura y tiene lugar la rotura local de la película pasiva, con formación de los pits, el proceso resulta autocatalítico debido al descenso en el pH por acumulación de protones provenientes de la hidrólisis y la acumulación de cloruros para compensar la carga positiva de los cationes Fe^{++} producidos por disolución anódica en la cavidad.

1.2. CORROSIÓN LOCALIZADA

1.2.1. Iniciación y desarrollo de la corrosión por picado

1.2.1.1. Diferentes teorías

Existen diferentes teorías relacionadas con el ataque por corrosión por picado. Si bien se plantean algunas diferencias entre las mismas, todas sostienen que el proceso consta de diferentes etapas: la ruptura de la película pasivante, la etapa metaestable correspondiente a la fijación del pit y luego el crecimiento de éste. Ninguna de estas etapas puede ser considerada como la más crítica. Sin embargo las mayores controversias están relacionadas con las etapas iniciales del ataque por picado.

Algunos investigadores, como Williams [Riley, 1991; Kucernak, 1992; Williams, 1994; Zhu, 1997; Williams, 1998; Williams, 2000], Newman [Laycock, 1997; Newman, 2002], Marcus [Camot, 2003; Protopopoff, 2003], Sato [Sato, 1995; Sato, 1996] o Frankel [Frankel, 1999, 2002], sostienen que la capa pasiva, en un gran número de sistemas, contiene rupturas e irregularidades y el desarrollo de las picaduras depende de si esos pits embrionarios se reparan o comienzan a crecer. Otros autores, como D.D. MacDonald [Chao, 1981; Lin, 1981; Urquidi-MacDonald, 1985] presentan teorías basadas en la suposición de una capa pasiva inicialmente íntegra, donde se nuclearían lugares de ataque, por ejemplo, por desplazamiento de defectos en el óxido (modelo de defectos puntuales).

Numerosas técnicas analíticas y espectroscópicas han sido aplicadas al estudio de la estructura y la composición de las películas pasivantes en sucesivos intentos de entender y predecir la iniciación del picado. Algunos investigadores asumen que la estructura del film pasivo está determinada por la composición y estructura del sustrato y que esto condiciona la localización de los pits. Sin embargo, otros autores consideran que los puntos de fijación para el desarrollo de los pits se distribuyen en forma azarosa y este hecho

determina el proceso de picado, dado que no puede crecer un pit que no se haya fijado previamente. En este último caso la composición y estructura de la película juegan un rol secundario.

1.2.1.2. Ruptura de la película pasivante

Esta ruptura puede ocurrir muy rápidamente a muy pequeña escala, por lo que se vuelve extremadamente difícil de observar en forma directa. La película protectora se interpreta frecuente y esquemáticamente como una capa inerte cubriendo el sustrato metálico y capaz de bloquear el acceso al metal por parte de elementos provenientes del medio ambiente. La realidad es, por supuesto mucho más complicada, dependiendo de la composición de la aleación, del medio electrolítico, del potencial y de la historia previa de exposición, la película puede presentar una gran variedad en el espesor, la estructura, la composición y la capacidad protectora. Normalmente son películas delgadas y soportan un altísimo campo eléctrico (del orden de los $10^6 - 10^7$ V/cm). El pasaje de una cantidad finita de corriente es evidencia de una continua reacción, lo que conduce a un engrosamiento de la película, a una disolución de la misma en la interfase con el medio externo o una combinación de ambos procesos. El conocimiento de la dinámica del film pasivo es crítico para proponer un mecanismo de ruptura y de iniciación del pit.

Las teorías para la ruptura del film y la iniciación del picado han sido categorizadas en tres principales mecanismos, que se focalizan en la penetración de las especies a través del film, la ruptura de éste o la adsorción de alguna especie. Alguno de ellos o combinaciones de los mismos pueden ser validas en diferentes sistemas metal/medio ambiente.

D.D. MacDonald et al. [Chao, 1981] presentan un modelo que llaman de defectos puntuales y en el que proponen el transporte de electrones, iones y vacancias a través de la película. Este modelo ha sido utilizado para explicar la iniciación del picado asumiendo que el cloruro se adsorbe e incorpora a la cara externa de la capa, conduciendo a la formación de vacancias en la estructura cristalina de la película. Esas vacancias difunden hacia el interior del óxido y al llegar a la interfase con el metal son "eliminadas" por la formación del óxido a partir de cationes metálicos. Sin embargo, si el flujo de vacancias es más rápido que los acomodamientos por oxidación, las vacancias se acumulan sobre el metal formando huecos que, de acuerdo a este modelo, constituyen la primera etapa del proceso de pit [Lin, 1981; Urquidi-MacDonald 1985].

Algunos autores consideran que la película pasiva está en continuo estado de ruptura y reparación [Riley, 1991; Williams, 1994; Sato, 1995; Sato, 1996; Strehblow, 1995]. Los esfuerzos mecánicos en los sitios débiles, resultantes de la acción del campo eléctrico y de la tensión superficial pueden causar la ruptura localizada, la cual se repara rápidamente en un medio que no contiene especies agresivas. Sin embargo, cuando en el medio está presente el cloruro hay una baja probabilidad de que todas esas rupturas se

recompongan, esta situación es propicia para que en esos sitios ocurra la iniciación del ataque por picado. En realidad este modelo considera que los pits siempre están presentes y el inicio del ataque implica la estabilización de los mismos. Se asume que la ruptura siempre ocurre, aunque esta se lleve a cabo condicionada por muchos factores relacionados con las propiedades de la capa pasiva.

1.2.1.3. Pits metaestables

Se denomina pit metaestable al que se inicia y crece por un período limitado antes de repasivarse. En general se consideran aquellos que pueden alcanzar como máximo un tamaño de unos pocos micrómetros con una probabilidad de vida de segundos o menos. Estos pits metaestables pueden manifestarse a potenciales menores que el potencial de picado (el cual es asociado con la iniciación de los pits estables). Los llamados pits estables son los que sobreviven a la etapa de metaestable y continúan creciendo mientras que los metaestables, por alguna razón, se repasivan y detienen su crecimiento.

1.2.1.4. Crecimiento del pit

La velocidad de crecimiento de un pit depende de la composición del material, de la concentración del electrolito dentro del mismo y del potencial en el fondo del pit. Los mecanismos de transporte de masa influyen la cinética del crecimiento del pit actuando sobre la concentración del electrolito en el interior del mismo. Cuando la composición del electrolito y el potencial en la base del pit resultan lo suficientemente severas, se dan las condiciones como para mantener la estabilidad del pit, impidiendo la repasivación del metal.

El crecimiento del pit puede ser controlado empleando los factores que condicionan cualquier reacción electroquímica: procesos de transferencia de carga (activación), efectos óhmicos, transporte de masa o la combinación de cualesquiera de ellos.

La determinación de la relación entre la densidad de corriente y el potencial es algo complicada debido a que la corriente medida desde una muestra, para un potencial fijado, proviene del aporte de un número indefinido de pits. El estudio a través de único pit contribuye a resolver este problema. Para la formación de un pit controlado se han empleado diversas técnicas, tales como la exposición de un área muy pequeña, irradiación láser en un determinado lugar, implantación y activación de especies en un área pequeña o el uso de pits artificiales simulados [Alkire, 1988; Wong, 1990; Buzza, 1995; Turnbull, 2003; Turnbull, 1987; Beavers, 1987; Xu, 1993; Nystrom, 1994; Akiyama, 1999; Meng, 2002].

1.2.2. Mecanismo de la corrosión por picado

Es bien conocido el efecto del ion cloruro sobre la corrosión metálica [Fontana, 1986; Jones, 1992; Stansbury, 2000; Trethewey, 1995; Otero, 1997]. En la gran mayoría de los casos conduce a corrosión localizada. El picado es un proceso de naturaleza autocatalítica. Esto es, una vez que el pit se ha estabilizado, produce en su interior las condiciones suficientes y necesarias como para continuar su actividad. Dentro del pit ocurre la reacción anódica de disolución del metal:



mientras que la reacción catódica, por ejemplo la reducción de oxígeno tiene lugar en las adyacencias del pit.



La rápida disolución del metal dentro del pit produce un exceso de carga positiva, lo que induce la migración del cloruro hacia dicha zona, para mantener la electroneutralidad. Así, dentro del pit se genera una muy alta concentración de MCl, y como resultado de ésta se produce la hidrólisis del agua, generándose los productos de corrosión y, lo que es más importante, liberándose protones, lo que conduce a acidificación localizada. Esta reacción se puede expresar en forma general como:



El aumento en la concentración de protones acelera el proceso de disolución metálica (pues la capa pasiva no es estable) con lo cual el sistema se re-alimenta. El proceso descrito es autocatalítico, es decir una vez iniciado se auto-sostiene.

La corrosión por picado y la corrosión en rendijas son dos formas de corrosión localizada generalmente asociadas a un sistema constituido por una cavidad en la cual se tiene un área interfacial metal/solución muy pequeña. La principal característica de este tipo de corrosión es una gran relación de área catódica (superficie en contacto con el seno del fluido que constituye el medio) a área anódica (ocluida en la cavidad). Como consecuencia la densidad de corriente y, por lo tanto la velocidad de corrosión, en el área ocluida en la cavidad es muy grande.

1.3. FORMAS DE MINIMIZAR LA CORROSIÓN

La corrosión es un fenómeno que conduce hacia estados naturales más estables de los materiales, por lo cual resulta inevitable, sin embargo pueden realizarse algunas acciones tendientes a hacer que este proceso sea lo más lento posible. En el caso de la corrosión de las armaduras de hormigón se puede actuar sobre los diversos factores que contribuyen al proceso.

Desde el punto de vista del diseño es posible mejorar la resistencia a la corrosión teniendo en cuenta detalles constructivos, para los cuales que la

experiencia ha mostrado su gran utilidad. En la figura 1.1 se presentan algunas pautas básicas para tener en cuenta este aspecto.

La calidad de los materiales, la composición del hormigón y la puesta en obra constituyen el punto más crítico en la durabilidad del material. La mejor garantía para lograr una vida útil prolongada de una estructura de hormigón armado consiste en construirla con un hormigón de muy buena calidad y buen espesor de recubrimiento de hormigón sobre el acero. Sin embargo, los condicionamientos económicos y de tiempo a que se ven sometidas las construcciones actuales hacen que no sea rentable y, en muchos casos ni siquiera posible, la construcción de un hormigón de alta calidad. Además, aun en el caso de los mejores diseños y ejecución habrá imperfecciones imprevistas.

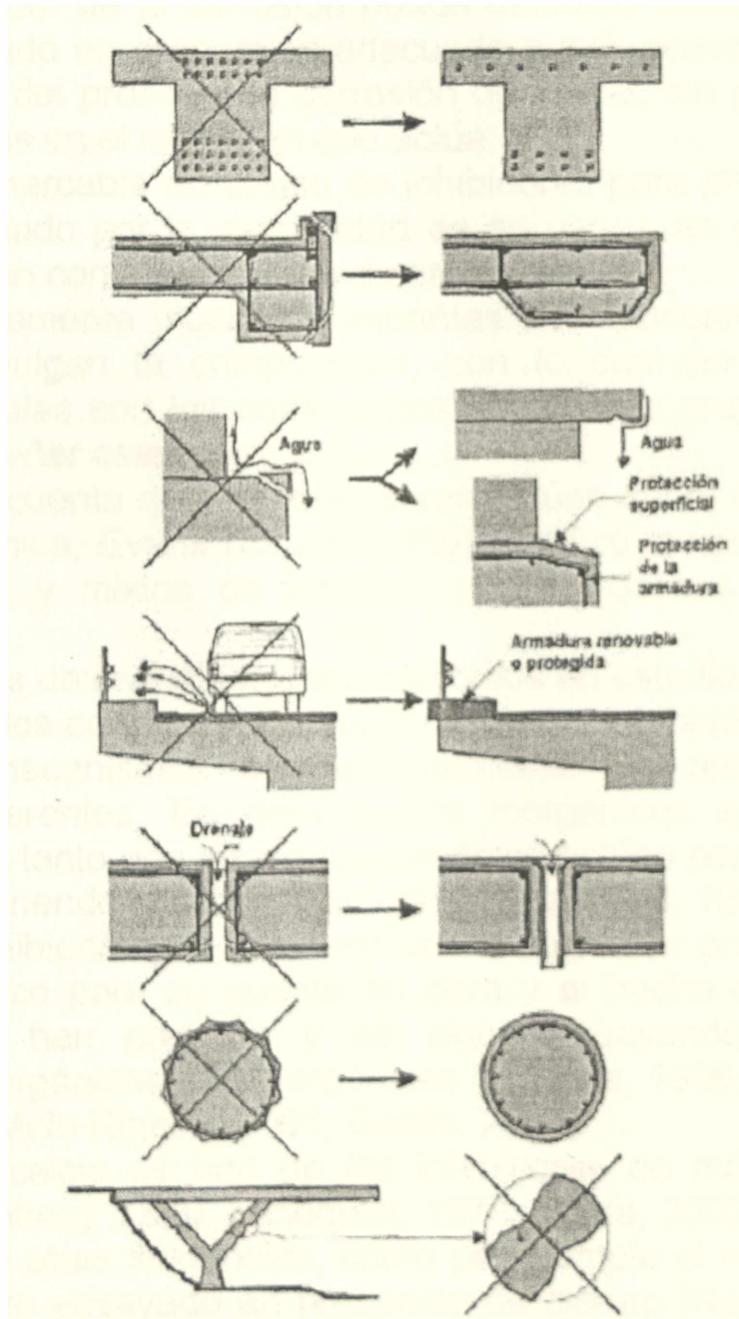


Figura 1.1: Esquema de disposiciones de diseño básicas para minimizar el ataque por corrosión (Tomado de "La corrosione nel calcestruzzo e negli ambienti naturali". P. Pedeferrì y L. Bertolini. 1996).

En algunas estructuras se aplican tratamientos de protección especiales, como por ejemplo recubrimientos superficiales protectores del acero [Moreno, 1996; Sagüés, 1991, 1994, 1995, 1996, 2001], protección catódica de la estructura o empleo de inhibidores de la corrosión [Rozenfeld, 1981; Hope, 1989; Hansson, 1998; Monticelli, 2000; Cui, 2001; Kessler, 2003, Ngala, 2003; Soeda, 2003; Vaysburd, 2004].

1.3.1. Inhibidores de la corrosión

En las últimas décadas, el uso de inhibidores de la corrosión se ha visto incrementado para metales y aleaciones, dado que presenta especiales atractivos, tanto desde el punto de vista de la tecnología como desde la economía. Un inhibidor de la corrosión puede definirse como un compuesto químico que, agregado en proporción adecuada puede prevenir, o al menos reducir la velocidad del proceso de corrosión del metal, sin producir efectos secundarios adversos en el medio en que actúa.

Un hecho remarcable en el uso de inhibidores para proteger aparatos y estructuras está dado por la simplicidad de su uso y, en general, el bajo costo en comparación con otras formas de protección.

Desafortunadamente muchas compañías que fabrican inhibidores de la corrosión no divulgan la composición, con lo cual no contribuyen al conocimiento de cuales son los compuestos químicos o grupos funcionales capaces de desempeñar este rol.

Teniendo en cuenta que los inhibidores actúan sobre la cinética de la reacción electroquímica, Evans (Evans, 1960) clasificó los inhibidores como anódicos, catódicos y mixtos de acuerdo al/los procesos cuya reacción retarda.

Los resultados de investigaciones obtenidos en estudios más recientes pueden ser analizados considerando separadamente inhibidores orgánicos o inorgánicos. Los mecanismos de funcionamiento de ambos tipos son sustancialmente diferentes. En general, los inorgánicos actúan sobre el proceso anódico, en tanto que los de tipo orgánico actúan por adsorción y en algunos casos interfiriendo el proceso catódico (Rozenfeld, 1981).

El uso de inhibidores de la corrosión en hormigón presenta la doble ventaja de la facilidad para su puesta en obra y el hecho de no necesitar mantenimiento. Se han probado y se sigue ensayando con diversas sustancias, tanto inorgánicas como orgánicas (Incorvia, 1996; Elsener, 1997; Hansson, 1998; de Melo Ribeiro, 2001; Gaidis, 2004).

El nitrito de calcio es uno de los inhibidores de más antigua data [Berke, 1990; Rosenberg, 1979; Lundquist, 1979; Ngala, 2002], pero también se viene estudiando otras sustancias, como por ejemplo el monofluorofosfato de sodio que ha sido ensayado en presencia de cloruro [Ngala, 2003] y en casos de carbonatación [Andrade, 1992; Raharinaivo, 1997; Alonso, 1996]. Entre los compuestos orgánicos se han ensayado alcanolaminas, tales como dietanolamina, dimetilpropanolamina, monoetanolamina, dimetiletanolamina, metildietanolamina y trietanolamina [Maeder, 1996; Elsener, 1997]. Otras

sustancias que han mostrado cierta capacidad como inhibidores han sido algunas mezclas de ácidos aldónicos, ácido benzoico y triazol, ácidos carboxílicos o bicarboxílicos [Sagoe-Crentsil, 1993] y taninos [Wieczorek, 1995]. Monticelli et al [Monticelli, 2000, 2002] investigaron la eficiencia inhibidora del b-glicerofosfato de sodio, 5-hexil-benzotriazol, nitrito de diclorohexilamonio y dicitclohexilamina.

1.3.1.1. Ion nitrito como inhibidor de la corrosión en acero de armadura de hormigón

El uso de nitrito como inhibidor de la corrosión en obras de hormigón data desde hace poco menos de tres décadas. Asimismo se han publicado muchos trabajos de investigación que muestran su capacidad inhibidora. Sin embargo no existe una demostración fehaciente del mecanismo fisicoquímico que produce la inhibición por parte de este ion.

Se han propuesto diferentes hipótesis sobre el mecanismo de funcionamiento de este inhibidor. El más difundido sostiene que el ion nitrito actúa en base a su efecto oxidante [Rosenberg, 1977, 1979; Batis, 1999; Soeda, 2003; Vaysburd, 2004] y, como tal, se reduce a compuestos en los cuales el nitrógeno presenta un menor estado de oxidación. Algunos investigadores sugieren que llega a formarse amonio, en tanto que otros postulan la formación de gases tales como NO y N₂O. La hemirreacción de oxidación correspondiente a la reducción de nitrito ocurre involucrando al hierro disuelto, el cual adquiere su mayor estado de oxidación formando, en consecuencia, compuestos más estables. Sin embargo esta explicación no resulta totalmente satisfactoria para este fenómeno, debido a que por otra parte se ha comprobado que:

1. En ausencia de cloruros el potencial a circuito abierto (E_{corr}) del acero sin inhibidor coincide con el correspondiente al sistema que contiene nitrito (normalmente $E_{corr} \approx -0.100$ V vs electrodo de calomel saturado (SCE)), lo que sugiere que el verdadero compuesto oxidante resulta ser el oxígeno proveniente de la solución de los poros del hormigón.

2. Si su efecto se debiera exclusivamente a su acción oxidante, entonces cabe preguntarse porqué no producen fenómenos similares otras sustancias oxidantes reconocidas, tales como los permanganatos o los peróxidos.

Ha sido bien establecido que el nitrito, en cantidad suficiente, resulta un buen inhibidor de la corrosión de las barras de armaduras de hormigón, pero lo anteriormente descrito sugiere que la resistencia a la corrosión que su presencia genera debiera estar asociada con factores adicionales y no solo a su acción oxidante.

Los primeros trabajos de investigación sobre nitrito para su potencial utilización como inhibidor de la corrosión en barras de refuerzo de hormigón datan de 1977. Hasta esa fecha no existían inhibidores comerciales importantes para ser empleados en obras civiles. En ese año, A.M. Rosenberg, J.M. Gaidis, T.G. Kossivas y R. W. Previte [Rosenberg, 1977]

ensayaron nitrito de calcio en pruebas de laboratorio y comprobaron su efecto inhibitorio.

En marzo de 1979, J.T. Lundquist, A.M. Rosenberg y J.M. Gaidis [Lundquist, 1979] mostraron la eficiencia del nitrito de calcio como inhibidor de la corrosión en barras de refuerzo de hormigón e indicaron que existe una relación semilogarítmica entre el potencial y la velocidad de corrosión. Los autores sostienen que la corrosión no es controlada por el transporte de oxígeno, sino que el proceso ocurre bajo control de activación. En noviembre del mismo año, A.M. Rosenberg y J.M. Gaidis [Rosenberg, 1979] publicaron un trabajo en el que mostraron que el ataque producido por cloruro en presencia y en ausencia de nitrito obedece a mecanismos distintos, basándose en las diferencias que presentan las curvas de polarización registradas en cada caso. Postulan que el ion nitrito oxida rápidamente el ion ferroso a férrico, bloqueando de este modo el posterior pasaje del ion ferroso desde el metal al electrolito.

Gaidis, Rosenberg y Saleh [Gaidis, 1980], en 1980, comenzaron con la realización de pruebas de campo y desarrollaron un método para determinar el potencial de circuito abierto, midiendo la diferencia de potencial entre dos electrodos apoyados sobre la superficie de hormigón.

En 1981, se publicó el libro de Rozenfeld [Rozenfeld, 1981], sobre inhibidores de la corrosión. En la sección correspondiente a nitrito, el autor sostiene que las propiedades inhibitorias del ion dependen en gran medida de la concentración de la especie agresiva. No se enfoca el tema aplicado al hormigón, pero sí se discuten dos posibles mecanismos de acción del nitrito. Ambos basados en el poder oxidante del nitrito. Sin embargo el autor señala que los datos experimentales obtenidos a esa fecha no permitían decidir cual sería el correcto.

Berke [Berke, 1986] publicó en 1986 un trabajo donde, empleando polarización cíclica, muestra que el nitrito es un inhibidor de la corrosión eficiente, en presencia de cloruro. En 1989, el mismo autor [Berke, 1989] presenta un review sobre inhibidores donde sostiene que el nitrito de calcio es el único inhibidor efectivo en la corrosión de las barras de refuerzo de hormigón. En 1990, Berke y Sundberg [Berke, 1990] publicaron un trabajo donde se estudia el efecto del nitrito y de la microsilica, como aditivo del hormigón, sobre la corrosión de las barras de acero, llegando a la conclusión de que ambas sustancias contribuyen a prolongar la durabilidad del hormigón. Berke, Hicks y Hoopes [Berke, 1993] realizaron una evaluación en campo de estructuras conteniendo nitrito de calcio. Las estructuras estaban en su mayoría expuestas a ambientes marinos y los autores concluyen que el nitrito es estable en el concreto, mejora la resistencia a la corrosión y no produce efectos adversos.

Hope e Ip, [Hope, 1989] en 1989 publican un estudio en el que emplean nitrito de calcio disuelto en el agua de cal con la que se prepara la mezcla del hormigón y comprueban la eficiencia del inhibidor cuando se lo introduce antes de inducir el ataque por cloruro. En el mismo trabajo sostienen, sin embargo, que el $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ puede actuar como muy buen inhibidor cuando la corrosión producida por el cloruro ya se ha iniciado.

En 1999, Li, Sagüés y Poor [Li, 1999] mostraron que un inhibidor comercial, basado en nitrito de calcio produce una muy pequeña disminución del pH en los poros del hormigón, tal que este pasa de 13.4 a 13.1, sin y con inhibidor, respectivamente.

Ngala et al. [Ngala, 2002], en 2002, indicaron que el nitrito de calcio puede ser considerado para el tratamiento de reparación de hormigón, siendo aplicable en casos en que se tiene corrosión por carbonatación y además con ciertos niveles de concentración de cloruro.

O.S.B. Al-Amoudi [Al-Amoudi, 2003] y colaboradores realizaron un trabajo donde comparan la eficiencia de 4 inhibidores: nitrito de calcio, nitrato de calcio, y dos inhibidores orgánicos. Los autores concluyen en que aunque los cuatro inhibidores son efectivos, el nitrito de calcio resulta ser el de mayor eficiencia en hormigón contaminado con cloruro.

En 2004, N. Berke y M. Hicks [Berke, 2004] publican un trabajo donde se presenta una metodología para la predicción de un umbral de cloruro que produce corrosión, en presencia de nitrito. Los autores sostienen que el nitrito es capaz de contrarrestar el efecto del cloruro cuando ambos iones se encuentran en concentración 1: 1 (en peso).

También en 2004, J.M. Gaidis [Gaidis, 2004] publica un review sobre inhibidores de la corrosión en acero de amaduras en el que analiza las interacciones de los procesos de corrosión con los componentes del material pétreo del hormigón.

En base a las teorías de picado mencionadas anteriormente puede pensarse que el nitrito tiene dos caminos para desempeñar su rol de inhibidor de la corrosión:

- a) Actuar sobre la película pasiva haciendo que esta presente una mayor resistencia a la corrosión, constituyendo una fuerte capa barrera para los iones agresivos. Este mecanismo ha recibido la mayor atención en la literatura.
- b) Actuar sobre el pit ya iniciado neutralizando su actividad autocatalítica y conduciéndolo a un estado de pasividad. Esta alternativa ha sido poco explorada hasta ahora.

Dada la gran amplitud del tema si se pretenden estudiar todos los aspectos, en este trabajo de tesis se opta por considerar la posible validez de la segunda alternativa, es decir asumir que la película pasivante es generalmente defectuosa y el desarrollo de la corrosión involucra pits que ya están iniciados cuando hay presencia de iones cloruros.

En esta alternativa el nitrito puede presentar diferentes formas mecánicas como inhibidor de la corrosión:

- i) Competir con el cloruro en los mecanismos de transporte iónico a lo largo del pit. En este caso se estaría en presencia de un proceso de naturaleza puramente física, que disminuiría la acumulación de cloruro (desplazado por el nitrito) en el interior del pit.
- ii) Interferir en las reacciones químicas que conducen a la disolución del hierro, ya sea por:
 - ii.1. Impedir la formación de complejos clorados solubles.
 - ii.2. Formar complejos entre el hierro y el nitrito.

ii.3. Inducir la formación de óxidos e hidróxidos de hierro más estables.

iii) Disminuir la acidificación que ocurre en el pit.

1.4. OBJETIVO DE LA TESIS

Determinar si la inhibición generada por el nitrito sobre la corrosión localizada del acero de armaduras en hormigón está relacionado principalmente a su acción como oxidante (por ejemplo, si actúa fortaleciendo la capa pasiva por formación de óxidos más estables) o es debida a la interferencia que el nitrito puede producir sobre la acumulación de iones cloruros, necesaria para la estabilidad y crecimiento del pit; o bien por una combinación de ambos mecanismos.

1.5. ESTRATEGIAS

Se realizaron experimentos empleando pits simulados en forma de tubos llenos de electrolito en los cuales el pH y las concentraciones de la especie agresiva (cloruro) y del inhibidor de la corrosión (nitrito) van cambiando de acuerdo a las condiciones impuestas externamente. La determinación de perfiles de concentración de los iones cloruro y nitrito, y del perfil de pH a lo largo de la profundidad del pit contribuyeron a dilucidar la importancia relativa de las reacciones químicas de las especies presentes y el transporte iónico de cloruro y de nitrito. Para ello se llevaron a cabo experiencias de simulación de pits, empleando el método de "lead-pencil pit". Al cabo de cada una de ellas se recogió el contenido del tubo en tres alícuotas de solución en las que se determinaron las concentraciones de las especies de interés y del pH.

Las curvas de polarización de estado estacionario permitieron obtener información acerca de los potenciales de ruptura de la pasividad, en medios conteniendo sólo cloruro, sólo nitrito o bien ambos iones simultáneamente. La voltametría cíclica muestra la capacidad de pasivación que el acero de armaduras presenta en las diferentes soluciones estudiadas.

Las reacciones químicas que ocurren dentro del pit, en presencia de nitrito generan gases. La recolección de los mismos y su análisis por cromatografía gaseosa contribuyó a esclarecer con mayor precisión la naturaleza de tales reacciones químicas.

Las medidas de resistencia de polarización y de espectroscopía de impedancia electroquímica brindaron información sobre la velocidad de corrosión en el pit, en presencia y en ausencia de ion nitrito.

Las experiencias de simulación de un pit iniciadas con soluciones electrolíticas que solo contenían cloruro y sobre las que se adicionó nitrito

permitieron hacer observaciones fundamentales con respecto a la formación de compuestos complejos intermediarios de reacción.

1.6. ORGANIZACION DE LA TESIS

La tesis consta de cinco capítulos, organizados del siguiente modo:

Capítulo 1: Presentación de la importancia del problema de la corrosión en armaduras de hormigón, los factores que contribuyen a la misma y las formas de minimizar el problema, destacándose en este aspecto el uso de inhibidores de la corrosión. Se presenta una breve revisión bibliográfica de los trabajos realizados en el estudio del ion nitrito como inhibidor de la corrosión. Se plantean los objetivos de este trabajo de tesis y las estrategias seguidas para alcanzarlos.

Capítulo 2: Presentación de los métodos experimentales empleados, incluyendo la descripción del dispositivo experimental y de las técnicas utilizadas.

Capítulo 3: Se muestran los resultados experimentales obtenidos. En una primera parte se presentan los obtenidos trabajando con soluciones que contienen sólo la especie agresiva, ion cloruro, para generar una base de información sobre la cual edificar el estudio del mecanismo del ion nitrito como inhibidor de la corrosión. Posteriormente se presentan los resultados obtenidos trabajando con soluciones que contenían ambos iones, cloruro y nitrito, desde el comienzo de las experiencias de simulación del pit y, finalmente los resultados correspondientes a la respuesta de pits simulados iniciados en soluciones de NaCl sobre la que se adicionó NaNO₂.

Capítulo 4: Se analizan los resultados experimentales obtenidos, siguiendo el orden indicado en el capítulo anterior. Inicialmente se realiza el análisis del efecto del cloruro y posteriormente la influencia del nitrito. Finalmente se plantea el mecanismo de inhibición del nitrito que en base a los resultados de este trabajo se propone, basado fundamentalmente en el doble efecto dado por la influencia del inhibidor en el transporte iónico y en las reacciones químicas con formación de complejos intermediarios de reacción.

Capítulo 5: Se resumen las conclusiones.

Posteriormente se presentan las referencias correspondientes a las citas bibliográficas mencionadas a lo largo de toda la tesis, por orden alfabético del primer autor y año de publicación.

En el Apéndice I se muestra: a) Un caso ejemplo de los cálculos realizados para la determinación de cloruro. b) La curva de calibración para la determinación de nitrito. c) La forma en que se calcula la variabilidad de los datos experimentales. d) Un caso ejemplo de los cálculos realizados para la corriente media, en las experiencias bajo condiciones potencioestáticas y un caso ejemplo de los cálculos realizados para el potencial medio, en las experiencias bajo condiciones galvanostáticas.

En el Apéndice II se presentan todos los resultados experimentales para las diferentes condiciones de trabajo, con los valores promedio, la desviación standard y el coeficiente de desviación. Los datos corresponden a: a) Concentraciones de cloruro. b) Concentraciones de nitrito. c) pH. d) Potenciales de corrosión. e) Corrientes anódicas medias determinadas durante cada simulación en condiciones potencioestáticas. f) Potenciales medios determinados durante la simulación de pits en condiciones galvanostáticas. g) Pérdidas de peso.

CAPÍTULO 2: MÉTODOS EXPERIMENTALES

El tipo de experimento utilizado para la simulación del pit es conocido como método de "lead-pencil pit" [Turnbull, 1987; Beavers, 1987; Xu, 1993; Nystrom, 1994; Akiyama, 1999; Meng, 2002]. Las experiencias se realizaron en soluciones de cloruro de sodio, de nitrito de sodio y combinaciones de diferentes concentraciones de ambos compuestos. Se determinaron las concentraciones de iones cloruro y nitrito, y el pH para diferentes alícuotas de la solución contenida en el tubo, correspondientes a sucesivas profundidades del pit. Esta metodología de trabajo permitió establecer los perfiles de concentraciones y de pH a lo largo del tubo. Las experiencias se repitieron al menos tres veces en cada caso.

2.1. DESCRIPCIÓN DEL DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

2.1.1. Experiencias con electrolitos conteniendo cloruro y/o nitrito

La figura 2.1 muestra un esquema de la celda electroquímica empleada para la realización de las experiencias. La misma consistió en un recipiente de policloruro de vinilo (PVC) transparente, de forma cilíndrica, con un diámetro de 12.5 cm y altura de 18 cm. En cada experiencia la celda fue cargada con 1.8 litros de la solución electrolítica respectiva. En la figura 2.2 se presenta una fotografía del dispositivo experimental. A la parte inferior del recipiente se sujeto, a través de una conexión roscada, el pit simulado. Éste se preparó empleando un tubo de PVC, de 4.4 mm de diámetro y 55 mm de largo, en posición vertical. El acero que constituye el fondo del tubo, es la superficie activa del pit simulado. La caracterización de este acero se detalla más adelante

En la figura 2.3 se esquematiza el tubo-pit empleado para las simulaciones. Después de cada experiencia se pulió el acero, empleando esmeril de diferente graduación, hasta el Nro. 600 y se montó nuevamente el dispositivo empleando un nuevo tubo de PVC, para cada simulación de pit.

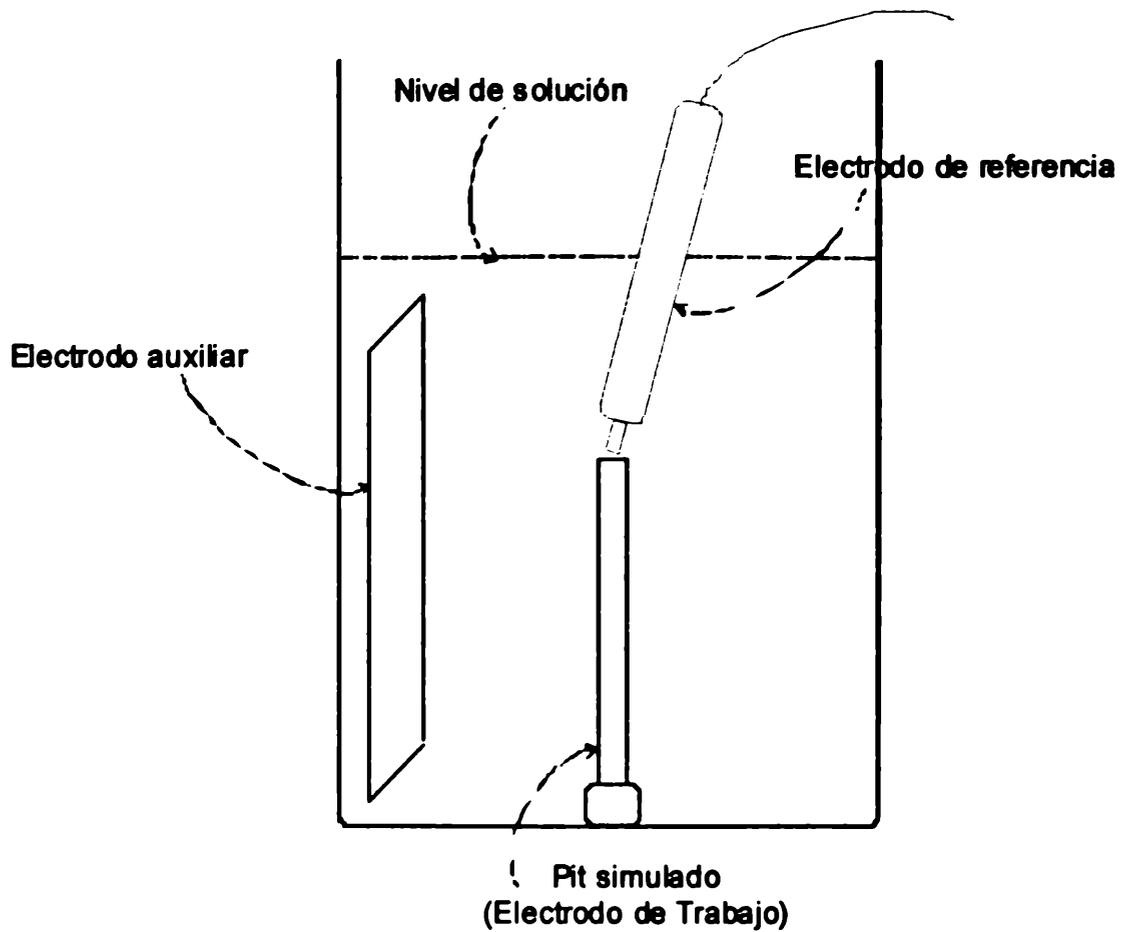


Figura 2.1: Esquema de la celda electroquímica empleada para las experiencias de simulación de un pit.



Figura 2.2: Fotografía de la celda electroquímica empleada para las experiencias de simulación de un pit.

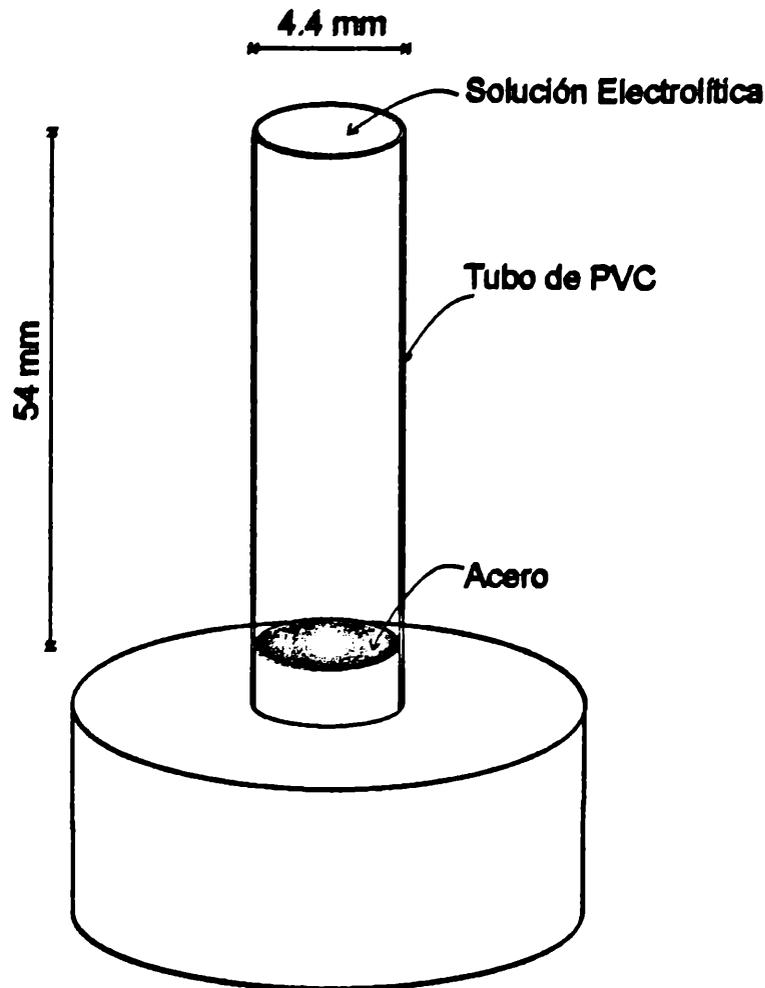


Figura 2.3: Esquema del pit simulado empleando un tubo de PVC.

2.1.1.1. Electrodo

Se utilizó un sistema de tres electrodos, siendo el de referencia uno de calomel saturado (con el punto sensible ubicado inmediatamente al lado de la boca del tubo-pit) y el contraelectrodo una lámina de acero inoxidable de gran área, a fin de proporcionar una adecuada distribución de corriente.

Electrodo de trabajo: acero de armadura. La composición química del acero se presenta en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1: Composición química del acero de amaduras, en porcentajes en peso.

C	P	S	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	Cu	Fe
0.43	0.007	0.038	1.11	0.22	0.03	0.11	<0.01	0.37	Bal

2.1.1.2. Soluciones electrolíticas

Los ensayos se llevaron a cabo en las siguientes soluciones electrolíticas:

- Solución I: 0.5 M NaCl
- Solución II: 0.25 M NaCl
- Solución III: 0.1 M NaCl

Solución I:	0.4 M NaNO ₂
Solución II:	0.2 M NaNO ₂
Solución A:	0.5 M NaCl + 0.4 M NaNO ₂
Solución B:	0.25 M NaCl + 0.2 M NaNO ₂
Solución C:	0.1 M NaCl + 0.08 M NaNO ₂
Solución D:	0.1 M NaCl + 0.15 M NaNO ₂

Las experiencias se realizaron en soluciones aireadas, a temperatura ambiente de 22 °C.

2.1.2. Experiencias iniciadas en soluciones de cloruro y posterior adición de nitrito

Se llevaron a cabo en el mismo dispositivo experimental, empleando los electrodos descritos y en iguales condiciones ambientales.

Las soluciones electrolíticas se utilizaron de modo que las experiencias se iniciaron con una solución que sólo contenía cloruro (Soluciones I, II y III) y, por adición de nitrito, pasaron ser las soluciones A (de I), B (de II), C (de II) y D (de III), respectivamente.

2.2. TÉCNICAS EMPLEADAS

En cada experimento se indujo la disolución del hierro a través del pasaje de corriente durante períodos de tiempo controlados: cuatro horas en las experiencias descritas en 2.1.1, es decir aquellas en las que no se cambiaron las características de la solución electrolítica durante todo el experimento, y distintos tiempos en las del tipo 2.1.2, en las cuales se añadió nitrito de sodio a experiencias iniciadas con soluciones de cloruro de sodio. Se desarrollaron experiencias en condiciones potencioestáticas y galvanostáticas. Se utilizó un potencioestado-galvanostato PARC, modelo 362.

Las experiencias con adición de nitrito se realizaron empleando un potencioestado PCI4-300 mA Potentiostat/Galvanostat/ZRA Board Set, marca Gamry.

2.2.1. Análisis químicos y pH

Se determinaron las concentraciones de cloruro y nitrito, como así también el pH para tres alícuotas del contenido del tubo-pit, tomando tres porciones de solución, cada una de ellas de aproximadamente un tercio del volumen contenido en el tubo, correspondientes a tres diferentes profundidades del pit. Adicionalmente se analizó en cada experiencia, una alícuota de la solución inmediata a la boca del tubo.

2.2.1.1. Determinación de cloruro

Se hizo por el titulación potenciométrica [“Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater”, 1992], con solución de nitrato de plata, empleando un electrodo de plata/cloruro de plata de doble unión como electrodo de referencia (Orion. Model 90-02. Ag/AgCl Double Junction Referente Electrode) y un electrodo ion-selectivo (Orion. Model 9416 Silver/Sulfide Half-Cell Electrode). Los cambios de potencial se registraron electrónicamente a través de un equipo Coming 140 pH Meter, usado como voltímetro. El punto final de la titulación es aquel en el cual el instrumento registra un cambio importante en el voltaje frente al pequeño incremento constante de nitrato de plata.

El nitrato de plata se agrego empleando una micropipeta (Eppendorf Series 2000) calibrada para cada medición.

Para determinar con mayor precisión el punto final de la titulación, se utilizó una planilla de cálculo (Excel) con un algoritmo programado, que emplea diferencias finitas de primer y segundo orden a fin de determinar la curva de variación del potencial como función del volumen de nitrato de plata adicionado y el punto de inflexión de dicha curva, que representa el punto final para el volumen. En el Apéndice A.1.1. se presenta un caso ejemplo de esta determinación y fotografía del equipamiento empleado.

2.2.1.2. Determinación de nitrito

Se hizo por el método colorimétrico [“Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater”, 1992]. El ion nitrito es determinado por la formación de un azo compuesto de color rojo púrpura, producido a pH entre 2 y 2.5. Este se obtiene por diazotización de sulfanilamida con n-(1-naftil-) dihidrocloro etilendiamina en ácido fosfórico. El rango de concentraciones para la aplicación del método espectrofotométrico es de entre 10 y 1000 $\mu\text{g NO}_2^-/\text{Ml}$. El funcionamiento del espectrofotómetro está basado en la ley de Beer y en el caso del nitrito, la longitud de onda utilizada es de 549 nm. Se utilizó un Spectronic 20D, Milton Roy.

Se realizó la curva de calibración, considerando las concentraciones de nitrito entre 10^{-7} M NaNO_2 y 10^{-5} M NaNO_2 . En base a esta curva se determinaron los valores de absorbancia y a partir de éstos la concentración de nitrito. (Ver Apéndice A.1.2.).

2.2.1.3. Determinación del pH

El pH se midió con microelectrodos de vidrio [Bates, 1973] (MI 405 Standard pH Microelectrode) y de Ag/AgCl (MI-401 Micro-Reference Electrode. Microelectrodes, Inc.), conectados a un voltímetro que mide la diferencia de potencial entre ambos electrodos. A partir de la misma y de la

curva de calibración preparada con los correspondientes buffers es posible determinar el pH de la muestra.

2.2.2. Curvas de polarización de estado estacionario

Para cada una de las soluciones se realizó la curva de polarización de estado estacionario [Bard, 1980]. En condiciones de potencial controlado se establecen pequeñas variaciones a través de escalones de potencial del orden de los 20 mV, y se registran los correspondientes valores de corriente cuando ésta alcanza el estado estacionario, para cada valor de potencial.

Las experiencias se realizaron utilizando un potenciostato-galvanostato marca PARC, modelo 362.

2.2.3. Resistencia de polarización

El método de resistencia de polarización, también llamado método de polarización lineal, se emplea para determinar la velocidad de corrosión de metales y aleaciones, se basa en la relación cinética de Wagner y Traud [Wagner, 1938]. Este método fue descrito por primera vez por Stern y Geary [Stern, 1977], quienes a partir de la mencionada relación cinética establecieron la ecuación que lleva su nombre:

$$i_{\text{corr}} = \frac{B}{R_p} \quad (1)$$

donde: i_{corr} : densidad de corriente de corrosión, $i = \text{V/A}$
 R_p : resistencia de polarización
 B : la constante obtenida a partir de las pendientes de la ecuación de Tafel [Jones, 1992; Mansfeld, 1976; Ahmad, 1995, Stansbury, 2000]

La constante B se expresa como función de las pendientes de Tafel, de acuerdo a:

$$B = \frac{\beta_{\text{ox}} \beta_{\text{red}}}{2.3(\beta_{\text{ox}} + \beta_{\text{red}})} \quad (2)$$

donde: β_{ox} : constante de Tafel para la hemirreacción de oxidación.
 β_{red} : constante de Tafel para la hemirreacción de reducción.

Las mediciones de resistencia de polarización se realizaron para pits simulados en cada una de las soluciones electrolíticas que se detallan en la Sección 2.1.1.2. Se utilizó un potenciostato marca PARC, modelo 362. Se hicieron correcciones por la resistencia óhmica del electrolito cuando fue apropiado hacerlo.

2.2.4. Voltamperometría cíclica

La voltametría cíclica permite estudiar los procesos de óxido-reducción. La técnica provee además información sobre la reversibilidad de los procesos en los que hay pérdida y/o ganancia de electrones y su cinética [Kettle, 1996; Vassos, 1998; Bard, 1980].

Se realizaron experiencias aplicando esta técnica en las soluciones con cloruro, en presencia y en ausencia de nitrito, con el objetivo de observar la actividad/pasividad del pit simulado bajo diferentes condiciones operativas. Las experiencias se llevaron a cabo empleando un equipo BAS 100B/W Version 2, acoplado a una PC.

2.2.5. Espectroscopía de impedancia electroquímica

La espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) consiste en aplicar una onda sinusoidal de potencial alterno, con pequeña amplitud (5 mV) y recoger a la salida la respuesta de la celda electroquímica que consistirá en otra onda, de corriente alterna, sinusoidal de distinta amplitud y desfasada con respecto a la entrante. La impedancia resulta de la relación entre las señales de entrada y de salida, se la representa con la letra Z y será;

$$Z(j\omega) = \frac{E(j\omega)}{I(j\omega)} \quad (3)$$

con $\omega = 2\pi f$, donde f es la frecuencia.

Se hace un barrido de frecuencias en la señal de entrada a un dado potencial prefijado, con lo que se obtiene una respuesta bajo la forma de pares de valores de las partes real ($\text{Re}(Z)$) e imaginaria ($\text{Im}(Z)$) de la impedancia, lo que permite hacer una identificación de la respuesta de celda electroquímica empleando los llamados circuitos eléctricos equivalentes. Para cada circuito eléctrico es posible plantear la ecuación correspondiente en el campo frecuencial y establecer una relación con el modelo fisicoquímico de la reacción electroquímica [Bard, 1980; Ross Macdonald, 1987; Macdonald, 1981; Silverman, 1986; Archer, 1980.].

A partir de los datos experimentales y utilizando una rutina de ajuste no lineal para realizar la simulación a partir de la función de transferencia que se propone, se obtienen los parámetros característicos. Estos parámetros permiten plantear y corroborar la validez del modelo fisicoquímico del sistema bajo estudio.

Se realizaron experiencias en el pit simulado, con las soluciones conteniendo cloruro, con y sin nitrito. A través de esta técnica se determinaron las resistencias de los respectivos electrolitos y las correspondientes de polarización, lo que permitió la observación de la capacidad inhibidora del ion nitrito. Se observó además la influencia de la polarización, realizando la simulación a potencial de circuito abierto y a $E = 0.4 \text{ V vs. SCE}$. Las experiencias se realizaron empleando un potenciostato PCI4-300 mA Potentiostat/ Galvanostat/ZRA Board Set, marca Gamry.

2.2.6. Determinación de la conductividad de las soluciones

Se determinó la conductividad de las soluciones empleando una celda de acrílico, con el método de los cuatro puntos [Moro, 2003], conectada a un medidor de resistencia Nilson, modelo 400.

2.2.7. Ensayos adicionales

2.2.7.1. Cromatografía de gases

Los gases generados en los pits realizados en soluciones conteniendo nitrito se recogieron y se analizaron por cromatografía gaseosa. Se utilizó un cromatógrafo Varian 3400 GC con ECD (Electrón Capture Detector). Se empleó una columna RTX-200, de 30 metros de longitud, 0.53 mm de diámetro interno y 1 μm de espesor de película.

El gas transportador fue nitrógeno. La temperatura de la columna y del inyector fue de 30 °C y la del detector de 250 °C.

CAPÍTULO 3: RESULTADOS EXPERIMENTALES

3.1. EFECTO DEL CLORURO

El número de experiencias de pits simulados realizadas con soluciones conteniendo diferentes concentraciones de cloruro se resume en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1: Número de pits simulados en soluciones conteniendo NaCl.

Solución		Condiciones potenciostáticas	Condiciones galvanostáticas
I	0.5 M NaCl	6	3
II	0.25 M NaCl	3	4
III	0.1 M NaCl	3	3

3.1.1. Perfiles de concentración de cloruro

La figura 3.1 muestra los perfiles de concentración de cloruro obtenidos en experiencias realizadas con soluciones conteniendo cloruro de sodio. En cada pit simulado se tomaron tres alícuotas de solución, correspondientes cada una de ellas a un tercio del tubo. En la figura se representa el valor experimental de la concentración determinado para la alícuota en el punto medio de la profundidad respectiva. Por esta razón, los puntos correspondientes a la porción más interna del electrolito en el tubo, se ubican a 0.9 cm del fondo. Todos los valores representados gráficamente corresponden a los promedios resultantes de las experiencias simuladas en cada solución. La variabilidad de estos promedios, determinada a través del coeficiente de desviación fue, en todos los casos, menor a 4%. El coeficiente de desviación se calculó en base a la desviación standard, en la forma en que se muestra en el Apéndice I.(A.I.3). Los datos experimentales completos se presentan en el Apéndice II. Las líneas de trazo que unen los puntos experimentales tienen por objeto facilitar la lectura de la figura, al igual que la línea de indicación del fondo del pit.

Los perfiles de concentración fueron construidos a partir de ambas condiciones potencioestática, manteniendo el potencial en $E = 0.4 \text{ V vs SCE}$, y galvanostática, a corriente constante de 0.5 mA . En la figura 3.1 se presentan también las respectivas concentraciones iniciales.

A fin de lograr una comparación más directa, en la figura 3.2 se representan los perfiles de concentraciones de cloruro referidas a las correspondientes concentraciones iniciales, para experiencias potencioestáticas y galvanostáticas, respectivamente.

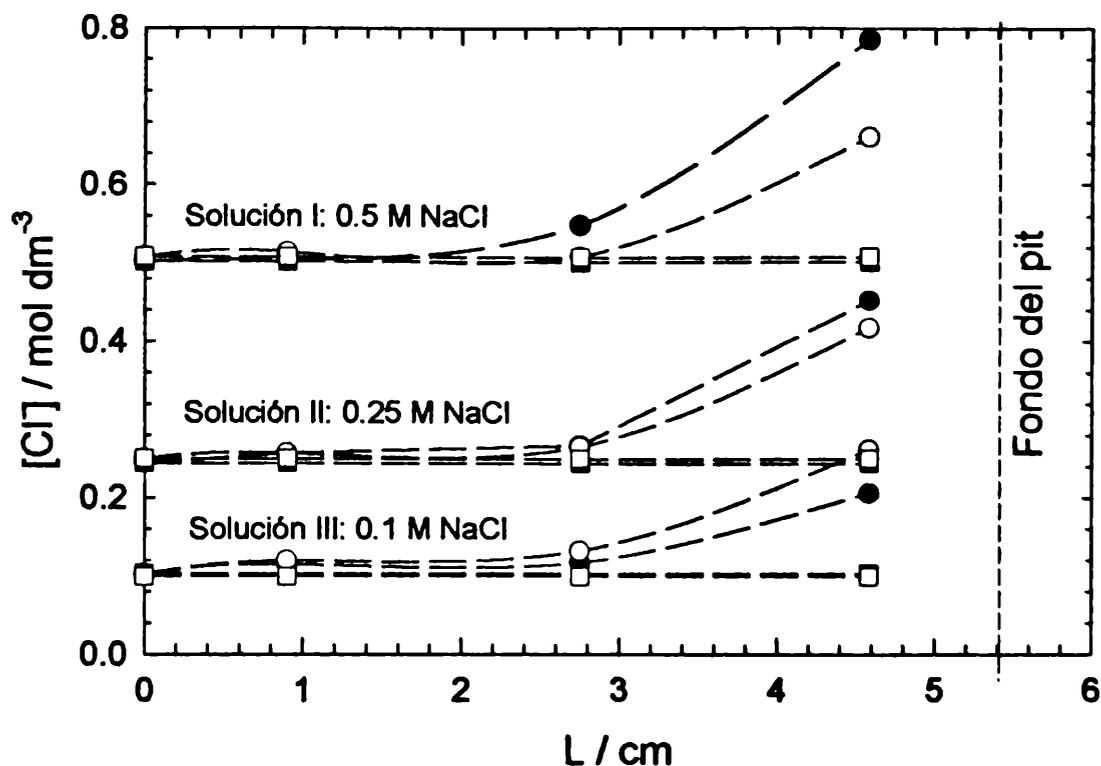


Figura 3.1: Perfiles de concentración de cloruro para diferentes profundidades del pit simulado en soluciones conteniendo cloruro de sodio. Condiciones potencioestáticas: (—■—) $[Cl^-]$ inicial, (—●—) $[Cl^-]$ final. Condiciones galvanostáticas: (—□—) $[Cl^-]$ inicial, (—○—) $[Cl^-]$ final.

3.1.2. pH

En todos los casos el pH decrece desde la boca ($L = 0$) hacia el fondo del pit ($L = 5.5 \text{ cm}$), mostrando la típica acidez localizada de la corrosión por picado [J.R. Galvele, 1981; B. Beverskog, 1996]. En la figura 3.3 se muestran los perfiles correspondientes a los valores obtenidos a partir de experiencias potencioestáticas ($E = 0.4 \text{ V vs SCE}$) y condiciones galvanostáticas ($I = 0.5 \text{ mA}$). Los resultados graficados corresponden a valores promedio. La variabilidad de estos valores promedio fue, en todos los casos, menor a 5.5 %. (Ver Apéndice II, A.II.3).

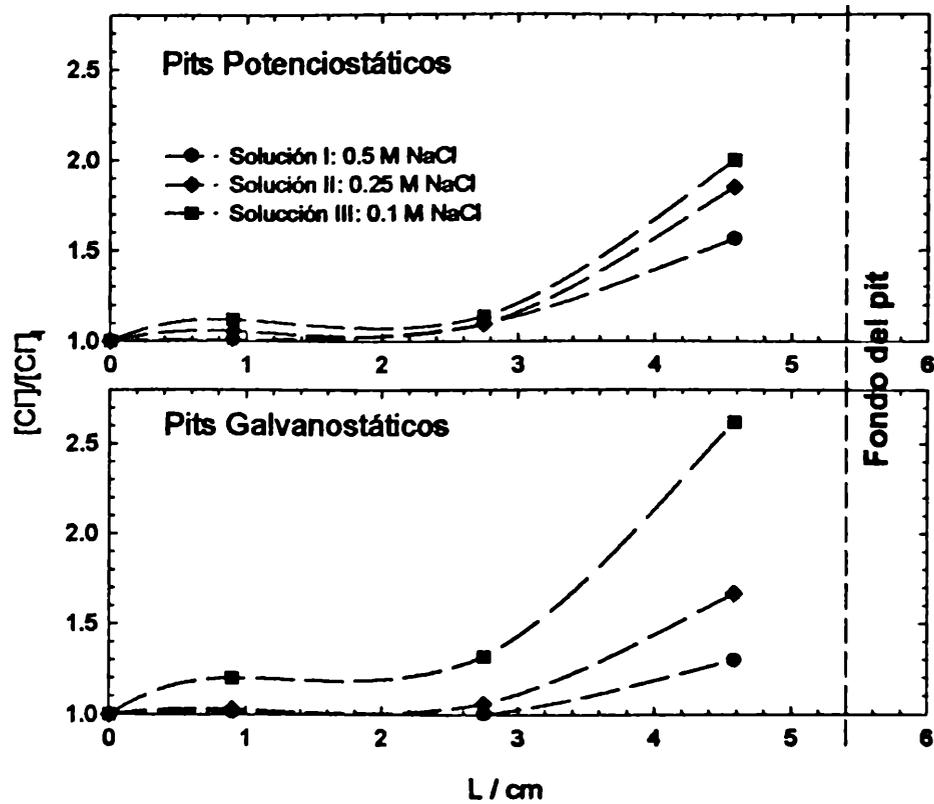


Figura 3.2: Perfiles de concentración de cloruro, referidos a las respectivas concentraciones iniciales, para diferentes profundidades del pit simulado.

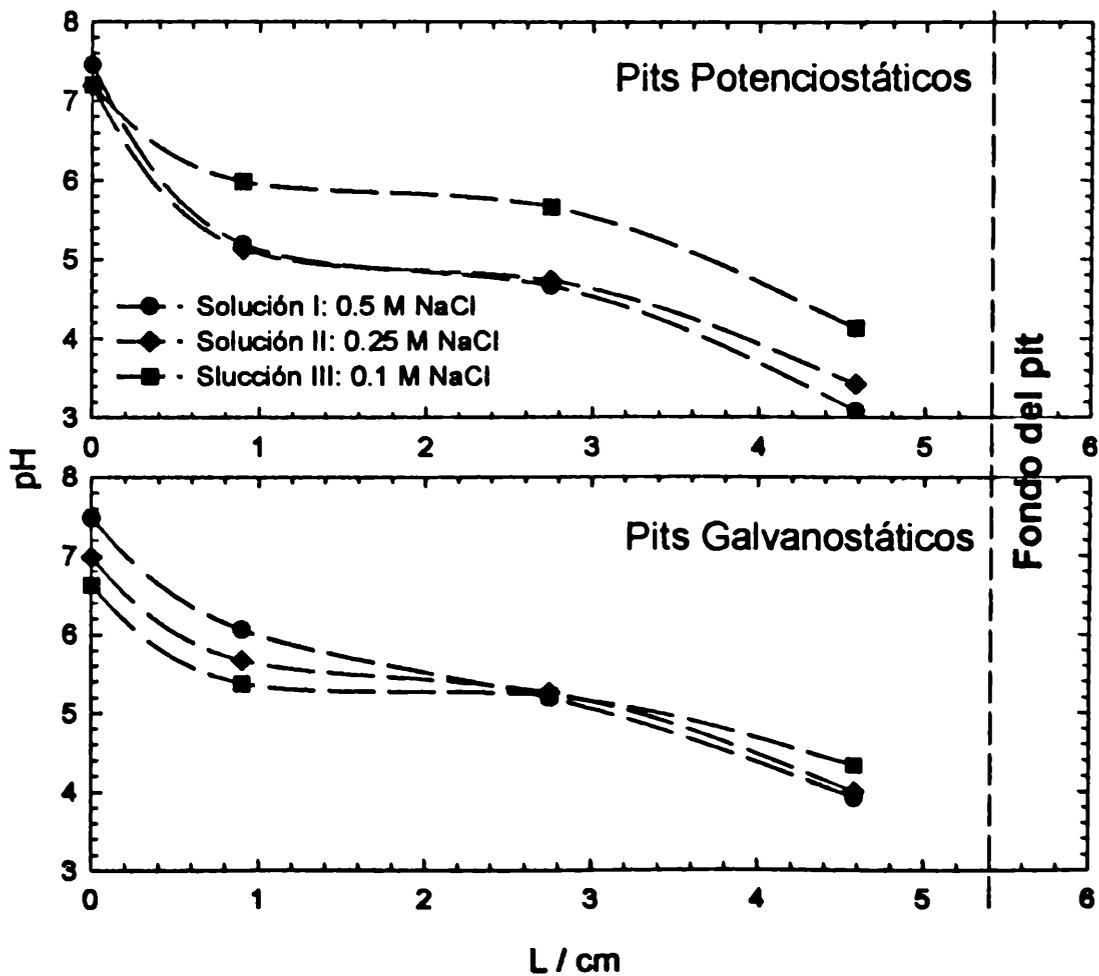


Figura 3.3: Variación del pH en soluciones de distinta concentración de NaCl, para diferentes profundidades del pit simulado. Solución I: 0.5 M NaCl. Solución II: 0.25 M NaCl. Solución III: 0.1 M NaCl.

3.1.3. Potenciales de corrosión

Los potenciales de corrosión relativos a electrodo de calomel saturado, correspondientes a las diferentes soluciones se presentan en la Tabla 3.2. Estos valores resultaron del promedio de los obtenidos para cada uno de los pits simulados para cada solución. El coeficiente de desviación estuvo, en todos los casos, por debajo de 2.2%. La medición se realizó al cabo de 20 minutos de inmersión del pit en la solución. Los valores correspondientes a cada pit, así como los valores promedios y los respectivos coeficientes de desviación se presentan en el Apéndice II.(A.II.4).

Tabla 3.2: Potenciales de corrosión en soluciones conteniendo NaCl.

	Solución	E_{corr} / V	Rango / V
I	0.5 M NaCl	-0.567	-0.548 a -0.579
II	0.25 M NaCl	-0.558	-0.540 a -0.571
III	0.1 M NaCl	-0.497	-0.482 a -0.507

3.1.4. Curvas de polarización

La figura 3.4 muestra las curvas de polarización de estado estacionario obtenidas en el pit simulado para las soluciones I, II y III. Todos los valores del gráfico están corregidos teniendo en cuenta la caída óhmica en el potencial, a lo largo del tubo-pit. Para efectuar la corrección se obtuvo la resistencia del electrolito a partir de la pendiente correspondiente a la curva de polarización, donde la respuesta de corriente a la aplicación del potencial se hace predominantemente resistiva. La figura 3.5 muestra las curvas originales, a partir de las cuales se calculó la mencionada resistencia, para con ella determinar el potencial correspondiente a la caída óhmica, (E_{Ω}); restarlo del potencial aplicado y obtener, en consecuencia, el potencial en el metal, (E_M), ecuaciones (3.1) y (3.2).

$$E_{\Omega} = IR \quad (3.1)$$

$$E_M = E - E_{\Omega} \quad (3.2)$$

donde:
I : intensidad de corriente
R: resistencia eléctrica
E: potencial aplicado

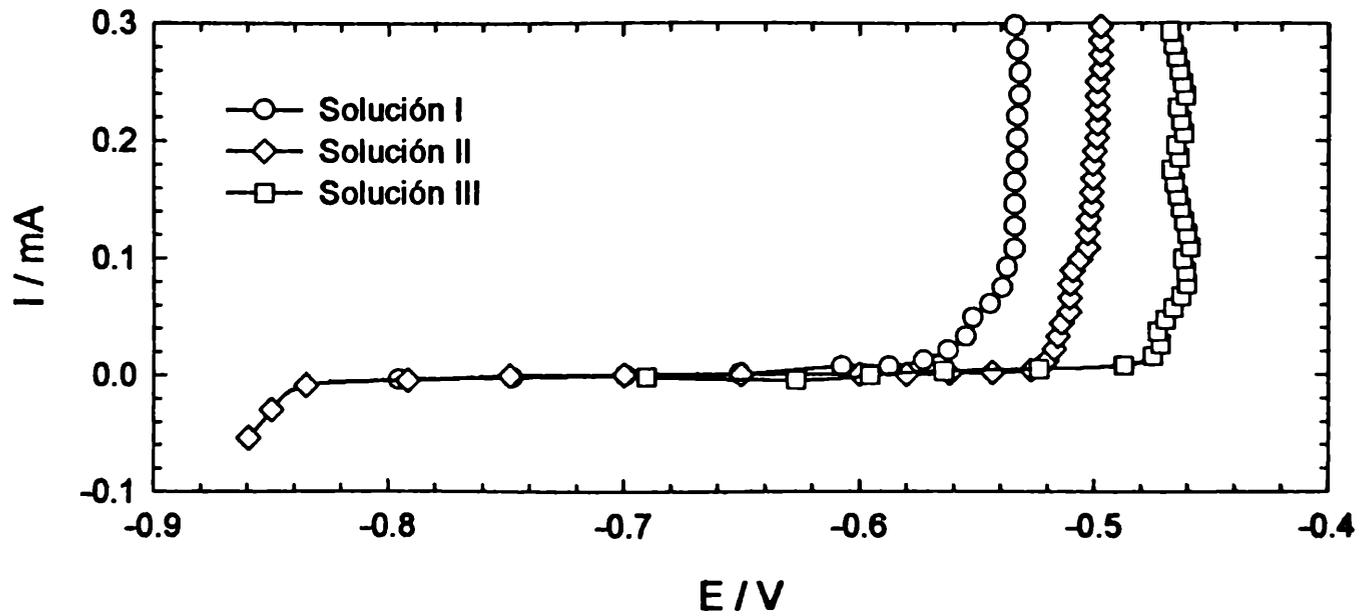


Figura 3.4: Curva de polarización de estado estacionario para el sistema acero de armadura (pit simulado)/soluciones con diferente concentración de NaCl. (—○—) Solución I: 0.5 M NaCl. (—■—) Solución II: 0.25 M NaCl. (—◇—) Solución III: 0.1 M NaCl.

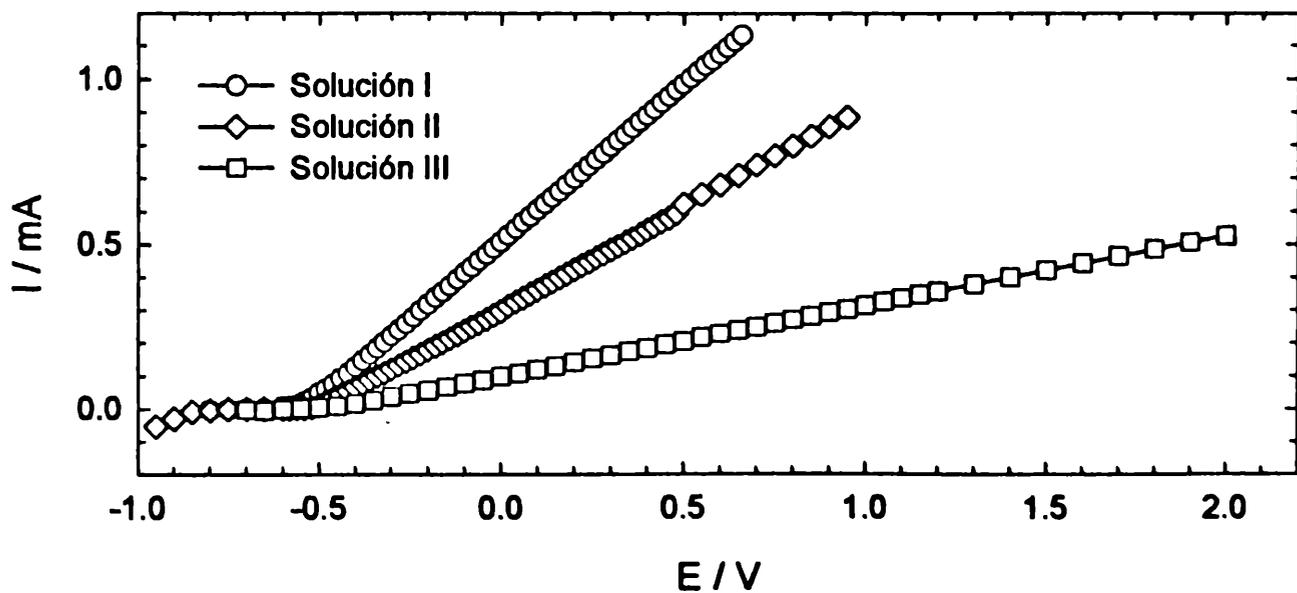


Figura 3.5: Curva de polarización de estado estacionario para el sistema acero de armadura (pit simulado)/soluciones con diferente concentración de NaCl. (—○—) Solución I: 0.5 M NaCl. (—■—) Solución II: 0.25 M NaCl. (—◇—) Solución III: 0.1 M NaCl. Valores no corregidos por caída óhmica.

Los potenciales de activación del metal en el pit (E_{AM}) para cada una de las soluciones ensayadas se presentan en la Tabla 3.3. Se ha considerado como tal potencial, para cada una de las curvas de polarización, aquel para el cual el valor de corriente correspondiente supera los $10 \mu\text{A}$.

Tabla 3.3: Potenciales de activación del metal en el pit.

	Solución	E_{AM} / V
I	0.5 M NaCl	-0.556
II	0.25 M NaCl	-0.535
III	0.1 M NaCl	-0.465

3.1.5. Voltamperometría cíclica

Se realizaron experiencias de voltametría cíclica para cada solución, haciendo barridos de potencial entre los potenciales límites catódico (E_c) de -1.3 V y anódicos (E_a) de -0.3 V, 0.2 V y 0.6 V, respectivamente. Se varió la velocidad de barrido de potencial, v , entre $0.200 \text{ V/s} < v < 0.002 \text{ V/s}$. La figura 3.6 muestra los voltamperogramas obtenidos para las soluciones I: 0.5 M NaCl, II: 0.25 M NaCl y III: 0.5 M NaCl, a diferentes valores de velocidad de barrido de potencial, con $E_a = -0.3 \text{ V}$. Los ciclos registrados para cada velocidad de barrido corresponden al estado estacionario, el cual se alcanza después de un cierto número de ciclos que depende de la velocidad a la que se realiza el barrido de potencial.

En las figuras 3.7 y 3.8 se muestran los voltamperogramas correspondientes a las mismas soluciones I, II y III, pero extendiendo el límite anódico a 0.2 V y 0.6 V, respectivamente. En todos los casos se observa que el metal en el pit no se pasiva, por lo que la corriente anódica crece a medida que se extiende el límite de potencial anódico. Por otro lado, los valores de corriente que se alcanzan son proporcionales a la concentración de cloruro.

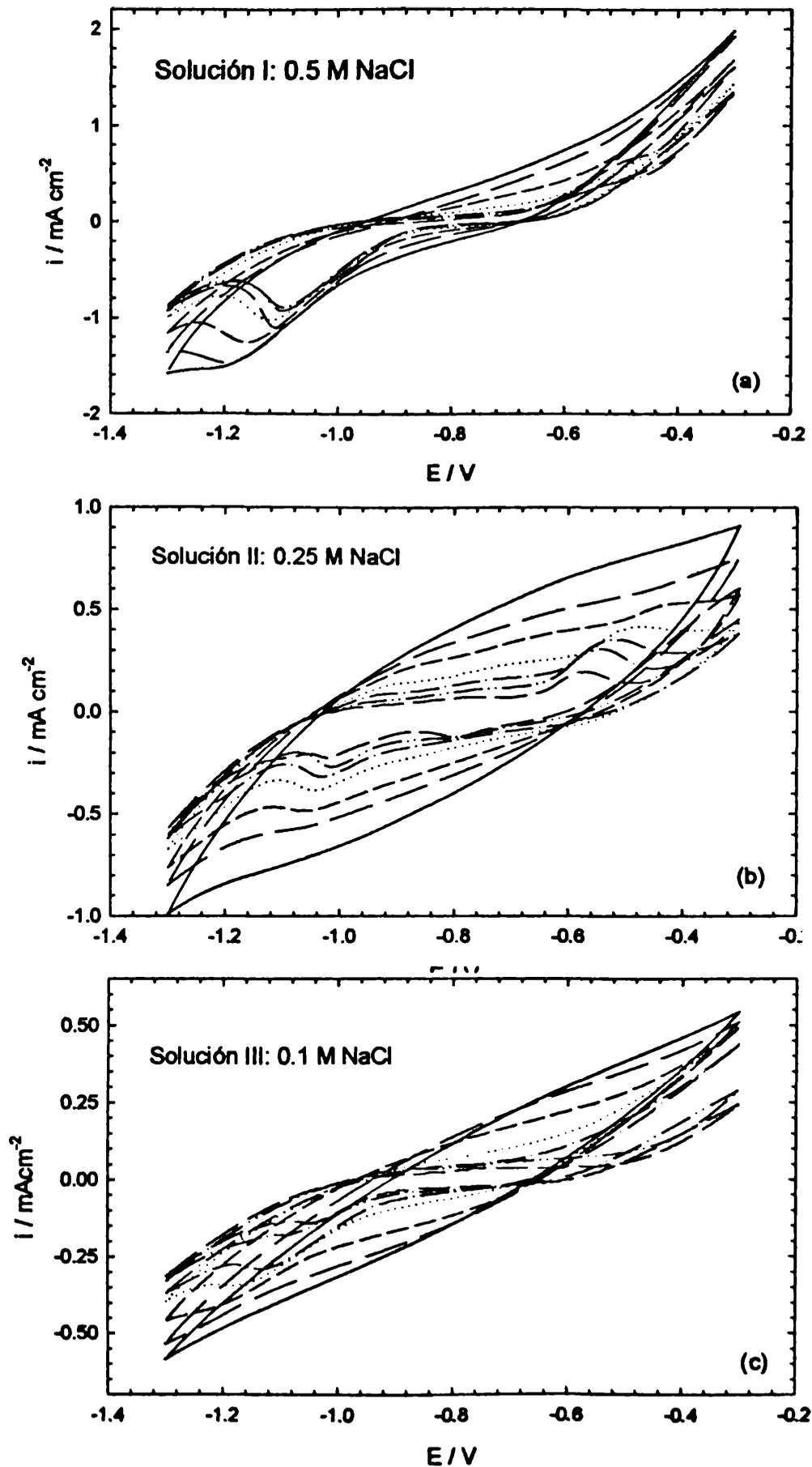


Figura 3.6: Perfiles potencial/corriente para el pit simulado en soluciones I, II y III, entre los límites de potenciales catódico de -1.3 V y anódico de -0.3 V. Velocidades de barrido de potencial: (—) $v = 0.200$ V/s; (— —) $v = 0.100$ V/s; (- - -) $v = 0.050$ V/s; (·····) $v = 0.020$ V/s; (— · —) $v = 0.010$ V/s; (— · — ·) $v = 0.005$ V/s; (— — —) $v = 0.002$ V/s.

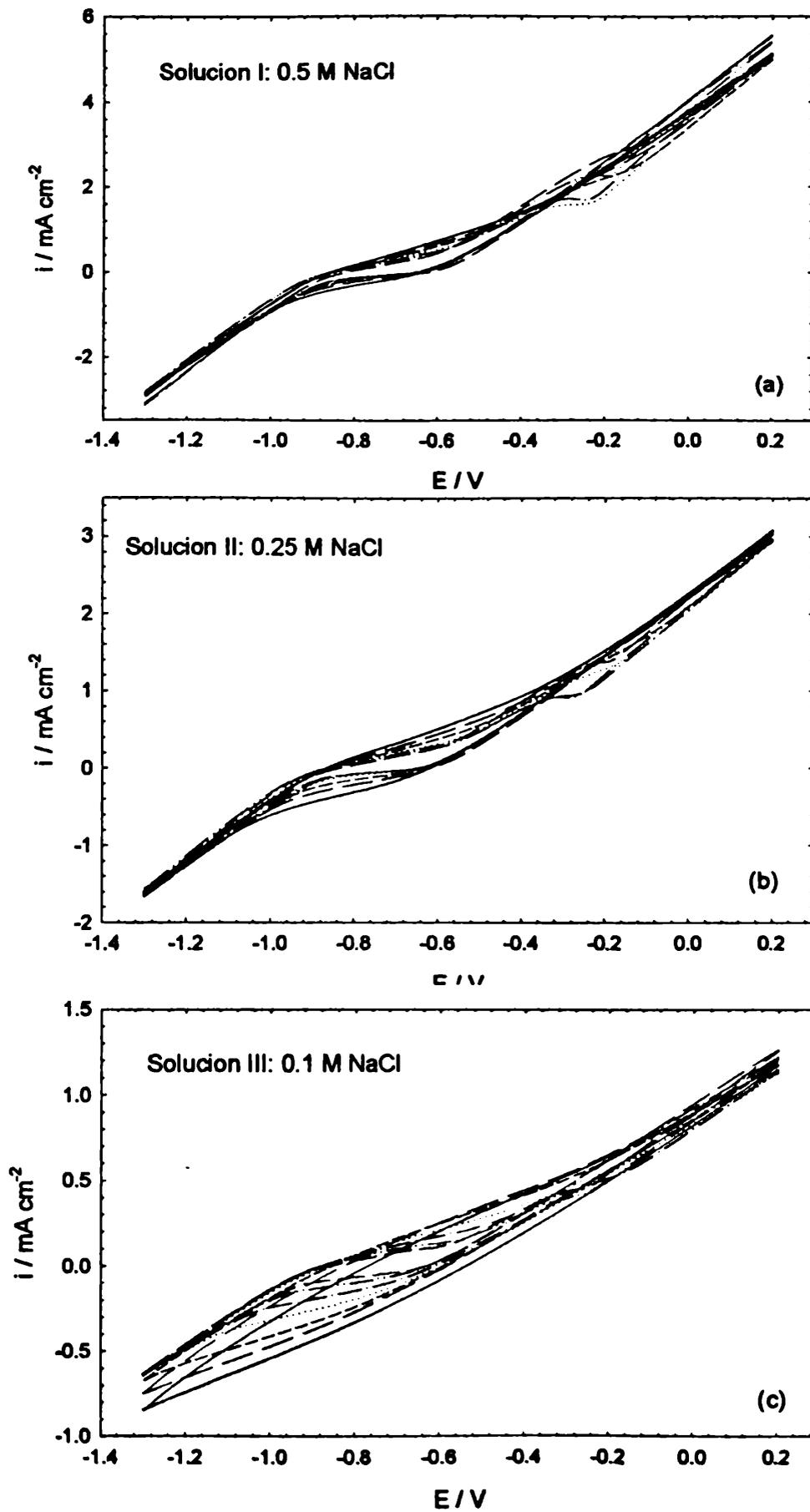


Figura 3.7: Perfiles potencial/corriente para el pit simulado en soluciones I, II y III, entre los límites de potenciales catódico de -1.3 V y anódico de 0.2 V. Velocidades de barrido de potencial: (—) $v = 0.200$ V/s; (— —) $v = 0.100$ V/s; (- - -) $v = 0.050$ V/s; (·····) $v = 0.020$ V/s; (— · —) $v = 0.010$ V/s; (— · — ·) $v = 0.005$ V/s; (— —) $v = 0.002$ V/s.

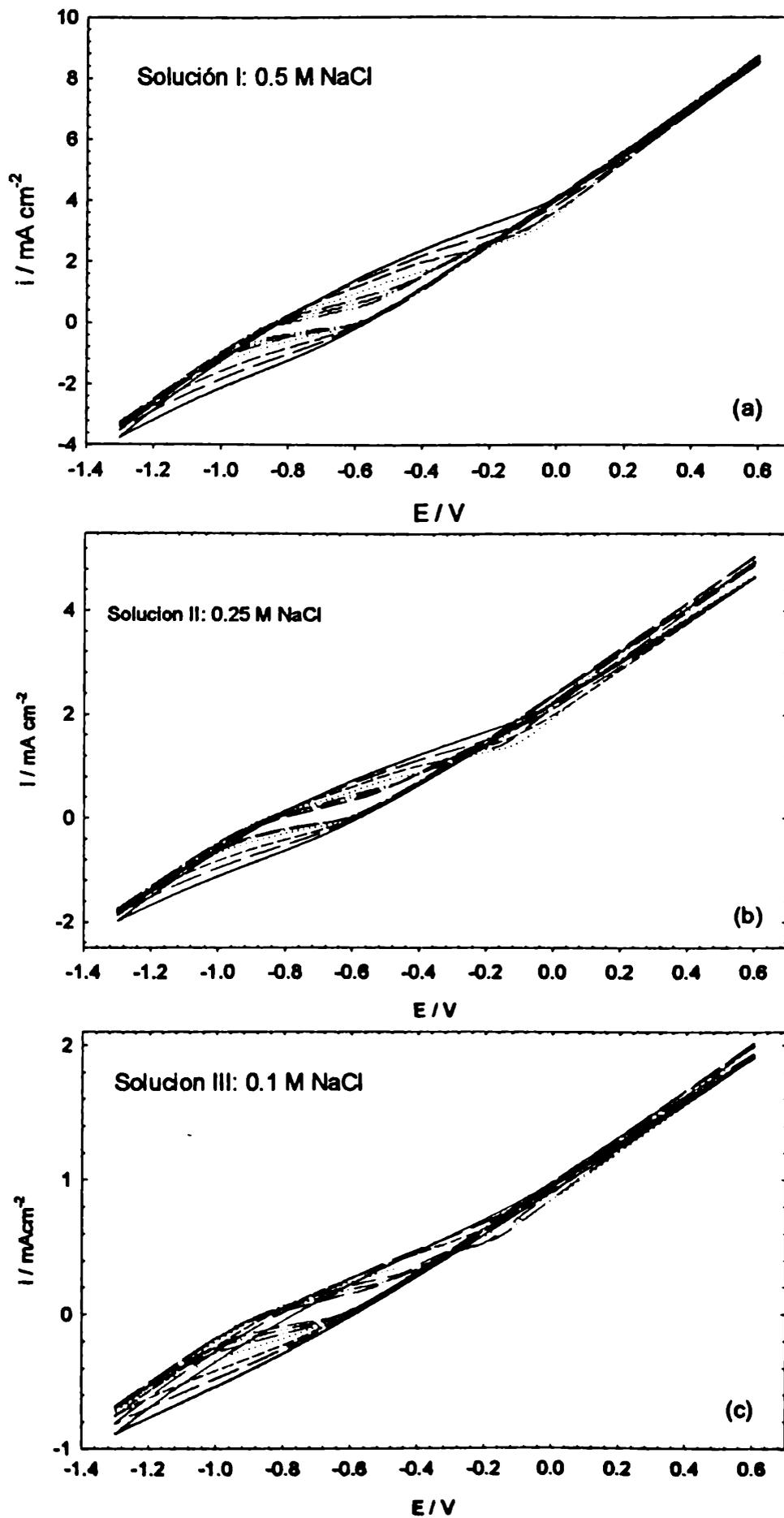


Figura 3.8: Perfiles potencial/corriente para el pit simulado en soluciones I, II y III, entre los límites de potenciales catódico de -1.3 V y anódico de 0.6 V. Velocidades de barrido de potencial: (—) $v = 0.200$ V/s; (— —) $v = 0.100$ V/s; (- - -) $v = 0.050$ V/s; (.....) $v = 0.020$ V/s; (- · -) $v = 0.010$ V/s; (- - · -) $v = 0.005$ V/s; (- - -) $v = 0.002$ V/s.

3.1.6. Determinación de la corriente anódica media (Experiencias potencioestáticas) y del potencial medio (Experiencias galvanostáticas)

Durante el desarrollo de cada experimento potencioestático, a $E = 0.4 \text{ V}$ vs SCE, se registraron los valores de corriente para distintos intervalos de tiempo. Estos datos permitieron realizar los cálculos de los valores medios de la corriente anódica en cada caso, por medio de integral numérica, utilizando el software Origin 6.0. A modo de ejemplo en el Apéndice A.I.4. se presenta este proceso para el pit 1 en la solución III (0.1 M NaCl). En la Tabla 3.4 se resumen los valores promedio resultantes para cada solución. El coeficiente de desviación de estos promedios fue de 4.6% para la solución I, 1.39% para la solución II y 3.7% para la solución III. (Ver Apéndice II. A.II.5.). A partir de la integral realizada para calcular la corriente, se determinó también la carga, Q. Los valores de la tabla 3.4 corresponden al promedio de los valores de corriente obtenidos en cada solución. Los valores experimentales correspondientes a cada pit se presentan en el Apéndice II (A.II.5).

Tabla 3.4: Valores medios de las corrientes determinadas experimentalmente en pits potencioestáticos.

	Solución	$I_{\text{media}} / \text{mA}$	Q / Coul
I	0.5 M NaCl	1.07	15.41
II	0.25 M NaCl	0.589	8.61
III	0.1 M NaCl	0.262	3.77

Durante el desarrollo de las experiencias realizadas en condiciones galvanostáticas, a $I = 0.5 \text{ mA}$, se registraron valores de potencial a diferentes tiempos. Con estos datos se evaluaron los respectivos potenciales medios (E_{medio}) empleando el mismo método de cálculo que en el caso de las corrientes medias, es decir utilizando integral numérica. En el Apéndice II (A.I.4.) se presenta un caso ejemplo de cálculo, y en el Apéndice II (A.II.6.) todos los valores experimentales con los respectivos coeficientes de variabilidad. La tabla 3.5 muestra los valores promedios resultantes para cada solución.

Tabla 3.5: Valores medios de los potenciales determinados experimentalmente en pits galvanostáticos.

	Solución	$E_{\text{medio}} / \text{V}$
I	0.5 M NaCl	0.114
II	0.25 M NaCl	0.279
III	0.1 M NaCl	1.635

3.1.7. Resistencia eléctrica, resistividad y conductividad

Para determinar la conductividad de los electrolitos, σ , se realizó la medición de la resistencia eléctrica de cada solución, R , por el método de los cuatro puntos, utilizando una celda de 250 cm^3 de capacidad, provista con electrodos de acero inoxidable. El sistema de medición tiene un parámetro de celda, C , de valor unitario:

$$C = \frac{L}{S} = 1 \quad (3.3)$$

donde : L: longitud de la celda, en cm,
 S: sección de la celda, en cm^2 ,

por lo que la resistividad eléctrica, ρ_e , se obtiene en forma directa. Los valores de resistividad eléctrica obtenidos se presentan en la Tabla 3.6.

Tabla 3.6: Valores de resistividad en soluciones conteniendo cloruro, para una celda de parámetro unitario.

Solución		$\rho_e / \Omega \text{ cm}$
I	0.5 M NaCl	25
II	0.25 M NaCl	49
III	0.1 M NaCl	104

La Tabla 3.7 muestra los valores de resistencia determinada en los pits simulados a partir de las curvas de polarización y sobre esa base se calcularon los potenciales óhmicos (E_Ω) y en el metal (E_M), este último se tabula, en una columna adicional, versus el electrodo normal de hidrógeno (NHE), a efectos de su posterior representación gráfica en el diagrama de Pourbaix. Por otra parte se tabula también el pH promedio para cada solución obtenido en la alícuota de electrolito en contacto con el metal.

Los valores correspondientes a las experiencias galvanostáticas, a $I = 0.5 \text{ mA}$, se presentan en la Tabla 3.8.

Los potenciales óhmico y en el metal se obtienen a partir de las ecuaciones (3.1) y (3.2), respectivamente.

Tabla 3.7: Valores de las variables para pits en condiciones potencioestáticas.

Solución		pH	R / Ω	$I_{\text{media}} / \text{mA}$	E_Ω / V	E_M / V (vs SCE)	E_M / V (vs NHE)
I	0.5 M NaCl	3.04	891	1.07	0.953	-0.553	-0.311
II	0.25 M NaCl	3.42	1545	0.598	0.924	-0.523	-0.277
III	0.1 M NaCl	4.13	3802	0.262	0.993	-0.596	-0.354

Tabla 3.8: Valores de las variables para pits en condiciones galvanostáticas.

Solución		pH	R / Ω	$E_{\text{medio}} / \text{V}$	E_{Ω} / V	E_{M} / V (vs SCE)	E_{M} / V (vs NHE)
I	0.5 M NaCl	3.92	891	0.114	0.446	-0.331	-0.090
II	0.25 M NaCl	4.00	1545	0.279	0.773	-0.493	-0.253
III	0.1 M NaCl	4.33	3802	1.635	1.901	-0.266	-0.024

3.1.8. Pérdida de peso

Se estableció la pérdida de peso de metal durante el desarrollo de cada pit, de donde se obtuvieron los valores promedios que se presentan en la Tabla 3.9. La máxima variabilidad de estos promedios, expresada a través del coeficiente de desviación, fue de 14.5% en los pits potencioestáticos y de 12.6% en los simulados bajo condiciones galvanostáticas (Ver Apéndice A.II.7.).

Tabla 3.9: Pérdida de peso de acero, en gramos

Solución		Pits Potencioestáticos	Pits Galvanostáticos
I	0.5 M NaCl	0.0046	0.00223
II	0.25 M NaCl	0.00243	0.0021
III	0.1 M NaCl	0.00115	0.00216

3.1.9. Ensayos adicionales

3.1.9.1. Medidas de resistencia de polarización

Se determinó la resistencia de polarización empleando la técnica de los tres puntos. Se midió el potencial a circuito abierto y luego se polarizó catódica y anódicamente 10 mV, respectivamente, con respecto al potencial de equilibrio previamente establecido. Al cabo de 20 minutos se tomo el valor de corriente y, después de dejar el sistema en reposo por una hora, a fin de recuperar el potencial de equilibrio, se realizó la medición siguiente. Los valores de corriente registrados para cada una de las polarizaciones se presentan en la tabla 3.10.

Tabla 3.10: Corrientes de polarización

Solución I: 0.5 M NaCl		Solución II: 0.25 M NaCl		Solución III: 0.1 M NaCl	
Potencial/V	Corriente/ μA	Potencial/V	Corriente/ μA	Potencial/V	Corriente/ μA
$E_{\text{corr}} = -0.567$	0	$E_{\text{corr}} = -0.558$	0	$E_{\text{corr}} = -0.497$	0
-0.577	-3.77	-0.568	-1.86	-0.507	-0.34
-0.557	4.15	0.548	2.09	-0.487	0.79

3.1.9.2. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

Se empleó la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica a fin de establecer los valores de resistencia del electrolito y de polarización en el pit simulado en las soluciones I, II y III. Ambos parámetros fueron previamente determinados por otros métodos (ver secciones 3.1.7 y 3.1.9.1., respectivamente) y el uso de EIS tiene por objeto comparar y corroborar los

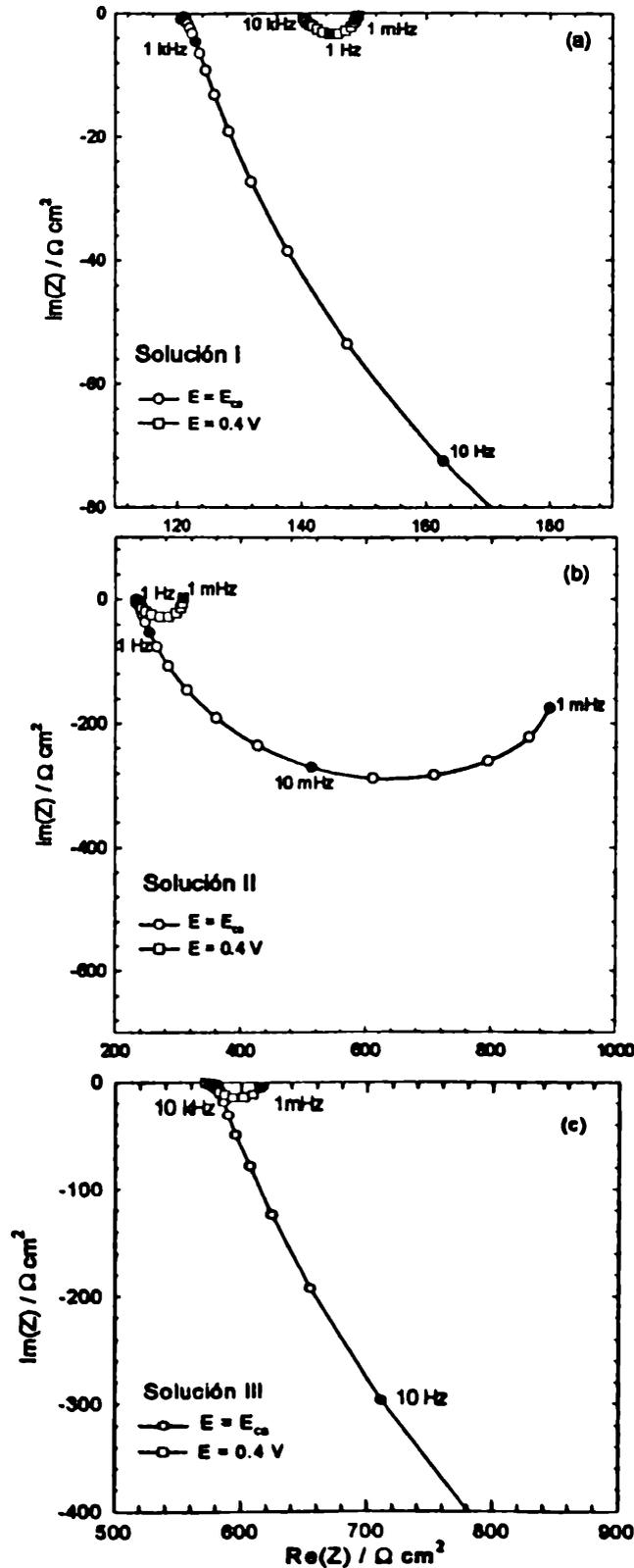


Figura 3.9: Diagramas de Nyquist para el pit simulado, a potencial de circuito abierto y con sobrepotencial de 0.4 V. (a) en solución I: 0.5 M NaCl. (b) en solución II: 0.25 M NaCl. (c) en solución III: 0.1 M NaCl.

resultados obtenidos empleando distintas técnicas. Las experiencias se registraron al potencial de circuito abierto (E_{ca}) y a $E = 0.4 \text{ V vs SCE}$. La figura 3.9 muestra los diagramas de Nyquist correspondientes a las diferentes soluciones, para ambos potenciales mencionados. En el rango de frecuencias barrido, los diagramas muestran un semicírculo capacitivo achatado, cuyo valor de impedancia decrece notablemente cuando se aplica el sobrepotencial.

3.2. EFECTO DEL NITRITO

3.2.1. EXPERIENCIAS CON NITRITO DESDE EL INICIO

El número de pits simulados en experiencias repetitivas realizadas con soluciones conteniendo diferentes concentraciones de nitrito, con y sin cloruro, se resume en la Tabla 3.11.

Tabla 3.11: Número de pits simulados en soluciones conteniendo NaCl y NaNO₂.

Solución		Condiciones potencioestáticas	Condiciones galvanostáticas
A	0.5 M NaCl + 0.4 M NaNO ₂	9	3
B	0.25 M NaCl + 0.2 M NaNO ₂	4	4
C	0.1 M NaCl + 0.08 M NaNO ₂	3	3
D	0.1 M NaCl + 0.15 M NaNO ₂	3	3
NI	0.4 M NaNO ₂	3	6
NII	0.2 M NaNO ₂	3	3

3.2.1.1. Perfiles de concentración de cloruro

Las experiencias se llevaron a cabo en soluciones conteniendo cloruro de sodio y nitrito de sodio. Los valores representados gráficamente corresponden a los promedios obtenidos de las experiencias simuladas en cada solución. La variabilidad de estos promedios fue, en todos los casos, menor a 5% (ver Apéndice A.II.1.). Los perfiles de concentración (cloruro y nitrito) y de pH, fueron construidos a partir de condiciones potencioestática, manteniendo el potencial en $E = 0.4 \text{ V vs SCE}$, y galvanostática, a corriente constante de 0.5 mA. La figura 3.10 muestra los perfiles de cloruro obtenidos en soluciones A: 0.5 M NaCl + 0.4 M NaNO₂; B: 0.25 M NaCl + 0.2 M NaNO₂, C: 0.1 M NaCl + 0.08 M NaNO₂ (Figura 3.10(a)) y D: 0.1 M NaCl + 0.15 M NaNO₂ (Figura 3.10(b)). Los datos experimentales se unen con líneas de trazo a fin de facilitar la lectura de la figura.

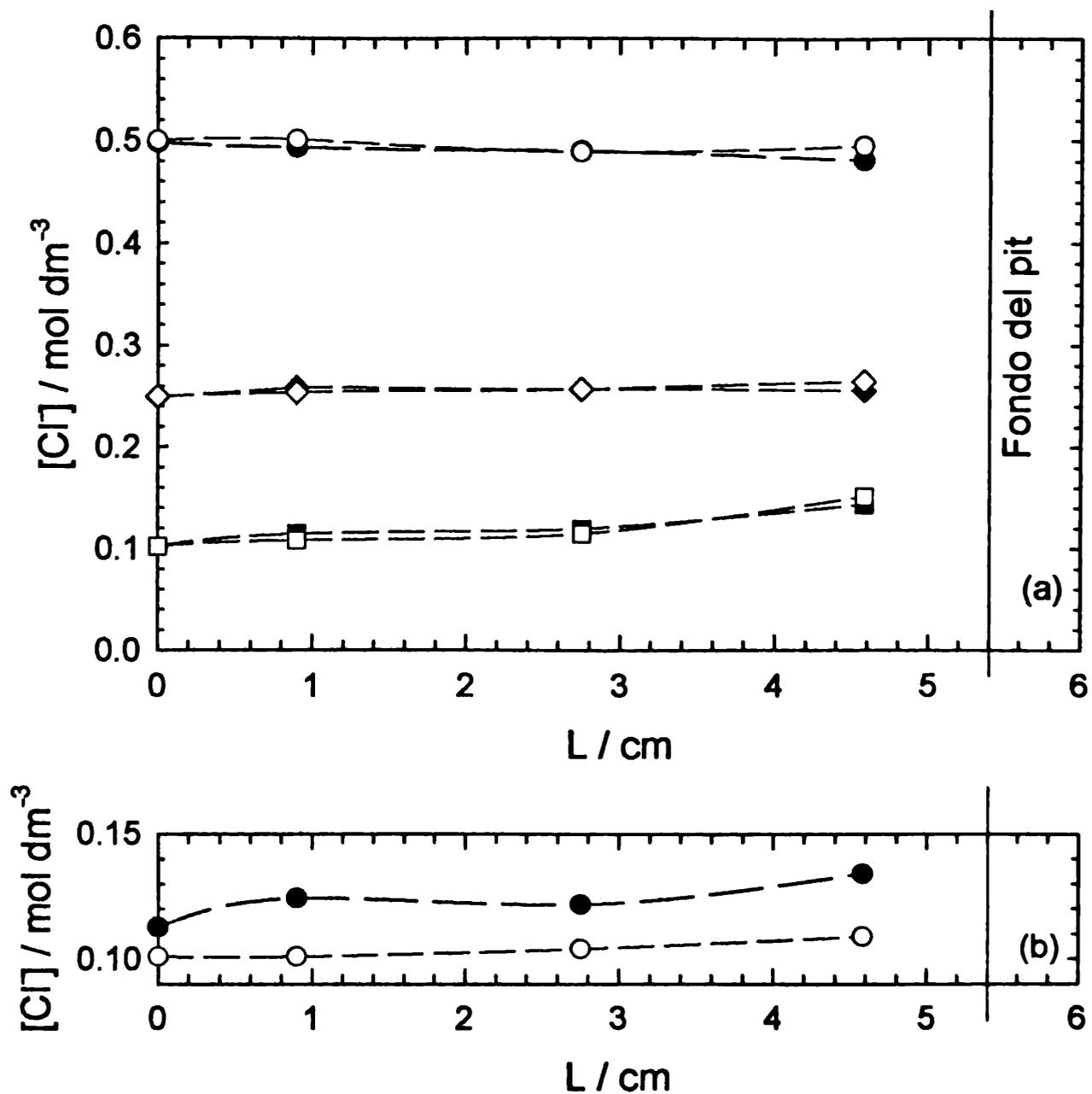


Figura 3.10: Perfiles de concentración de cloruro para diferentes profundidades del pit simulado, obtenidos con soluciones conteniendo cloruro y nitrito.
 (a) Soluciones con relación $[NO_2^-]/[Cl^-] = 0.8$. (○, ●) Solución A (0.1 M NaCl), (◇, ◆) Solución B (0.25 M), (□, ■) Solución C.
 (b) Solución D: 0.1 M NaCl + 0.15 M NaNO₂.
 (●, ◆, ■) Condiciones potenciostáticas.
 (○, ◇, □) Condiciones galvanostáticas.

En la figura 3.11 se presentan los perfiles de concentración de cloruro para las soluciones A, B, C y D, referidos a las concentraciones iniciales, con lo cual es posible apreciar el incremento de cloruro relativo que cada una de las soluciones experimenta. Los datos fueron obtenidos en condiciones potenciostáticas y galvanostática, respectivamente.

La solución C, que es la que contiene menor cantidad de nitrito, presenta el mayor enriquecimiento de cloruro en el fondo del pit simulado.

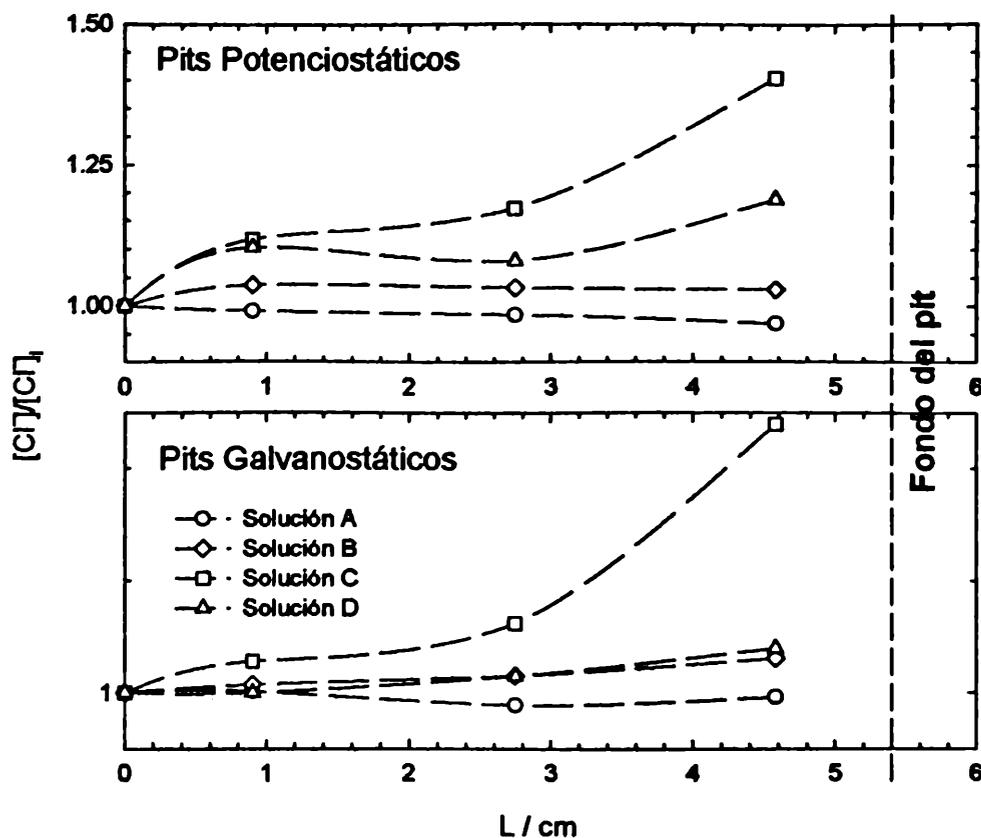


Figura 3.11: Perfiles de concentración de cloruro, referidas a las respectivas concentraciones iniciales, para diferentes profundidades del pit simulado.

3.2.1.2. Perfiles de concentración de nitrito

Las experiencias en soluciones conteniendo nitrito fueron realizadas en ausencia y en presencia de cloruro. La figura 3.12 muestra los perfiles de concentración de nitrito a lo largo del pit simulado, para soluciones libres de cloruro, con (a) 0.4 M NaNO_2 y (b) 0.2 M NaNO_2 , soluciones NI y NII, respectivamente, y en condiciones potenciostáticas y galvanostáticas en cada caso.

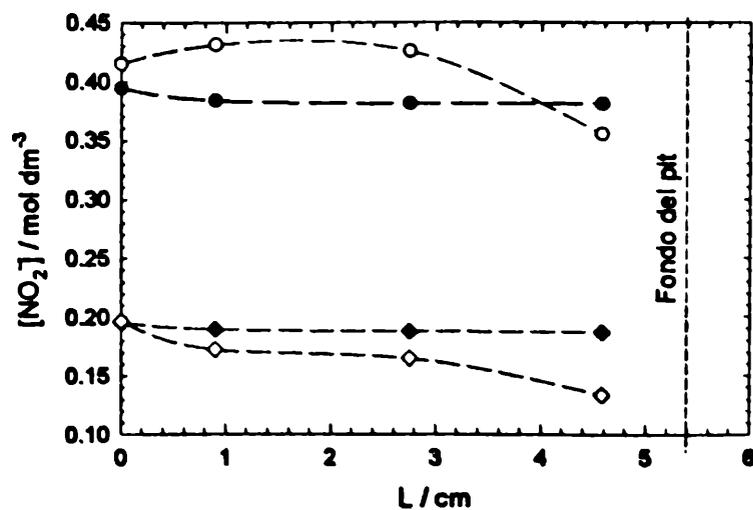


Figura 3.12: Perfiles de concentración de nitrito para diferentes profundidades del pit simulado, obtenidos con soluciones conteniendo solo nitrito. (●,○) Solución NI. (◆,◇) Solución NII. (●,◆) Condiciones potenciostáticas.(○,◇) Condiciones galvanostáticas.

En la figura 3.13 se presenta la variación de la concentración de nitrito a lo largo del pit para las soluciones que contienen nitrito y cloruro, soluciones A, B, C y D, respectivamente. Todos los valores representados gráficamente corresponden a los promedios de los valores obtenidos para los pits simulados en cada solución. La variabilidad de estos promedios, determinada a través del coeficiente de desviación fue, en todos los casos, menor a 4% para las soluciones A y B, menor al 5% para la solución D y alcanza el valor de 9.4 % para la solución C. En las soluciones NI y NII los máximos valores alcanzados por el coeficiente de desviación fueron de 9.16 y 4.4, respectivamente (ver Apéndice A.II.2.).

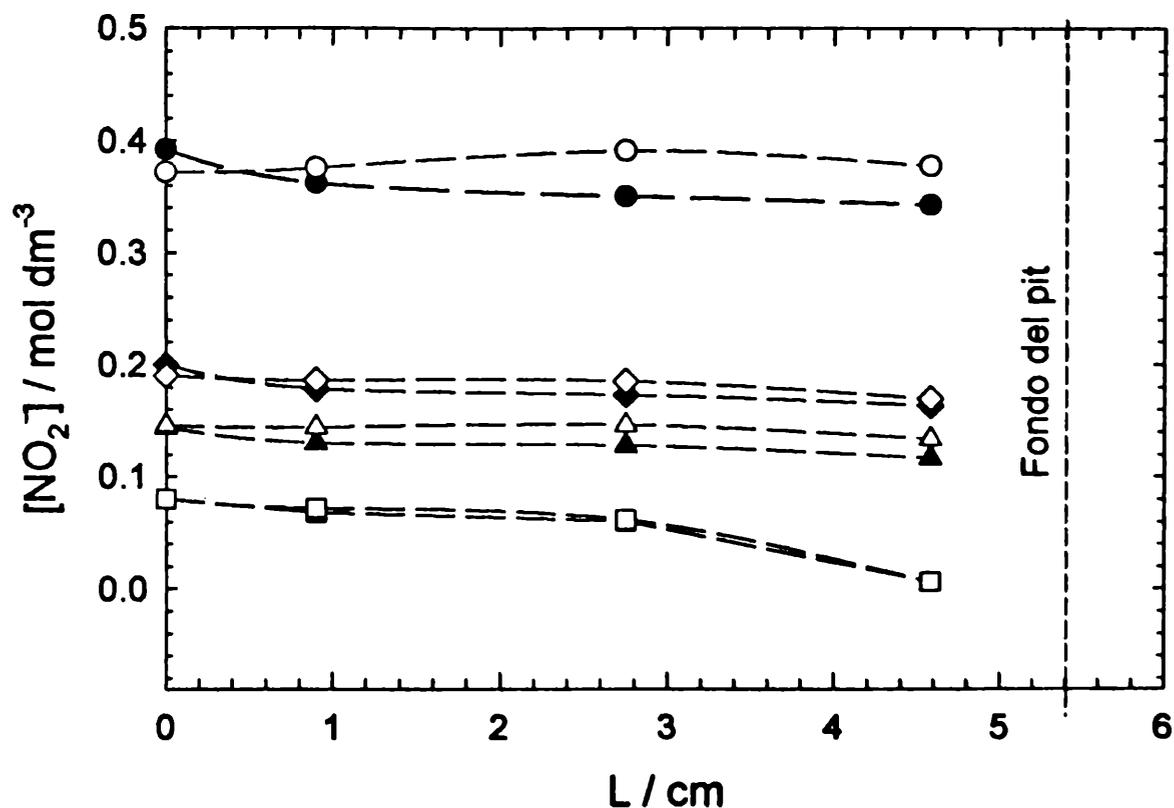


Figura 3.13: Perfiles de concentración de nitrito para diferentes profundidades del pit simulado, para electrolitos con cloruro y nitrito. (●,○) Solución A. (◆,◇) Solución B. (■,□) Solución C. (▲,△) Solución D. (●,◆,■,▲) Condiciones potencioestáticas.(○,□,◇,△) Condiciones galvanostáticas.

La figura 3.14 muestra los perfiles de concentración de nitrito referidos a las concentraciones iniciales del ion, con lo cual es posible comparar el cambio de concentración relativo que ocurre para cada solución electrolítica. Lo anterior se realizó para ambas condiciones, potencioestática y galvanostática, respectivamente.

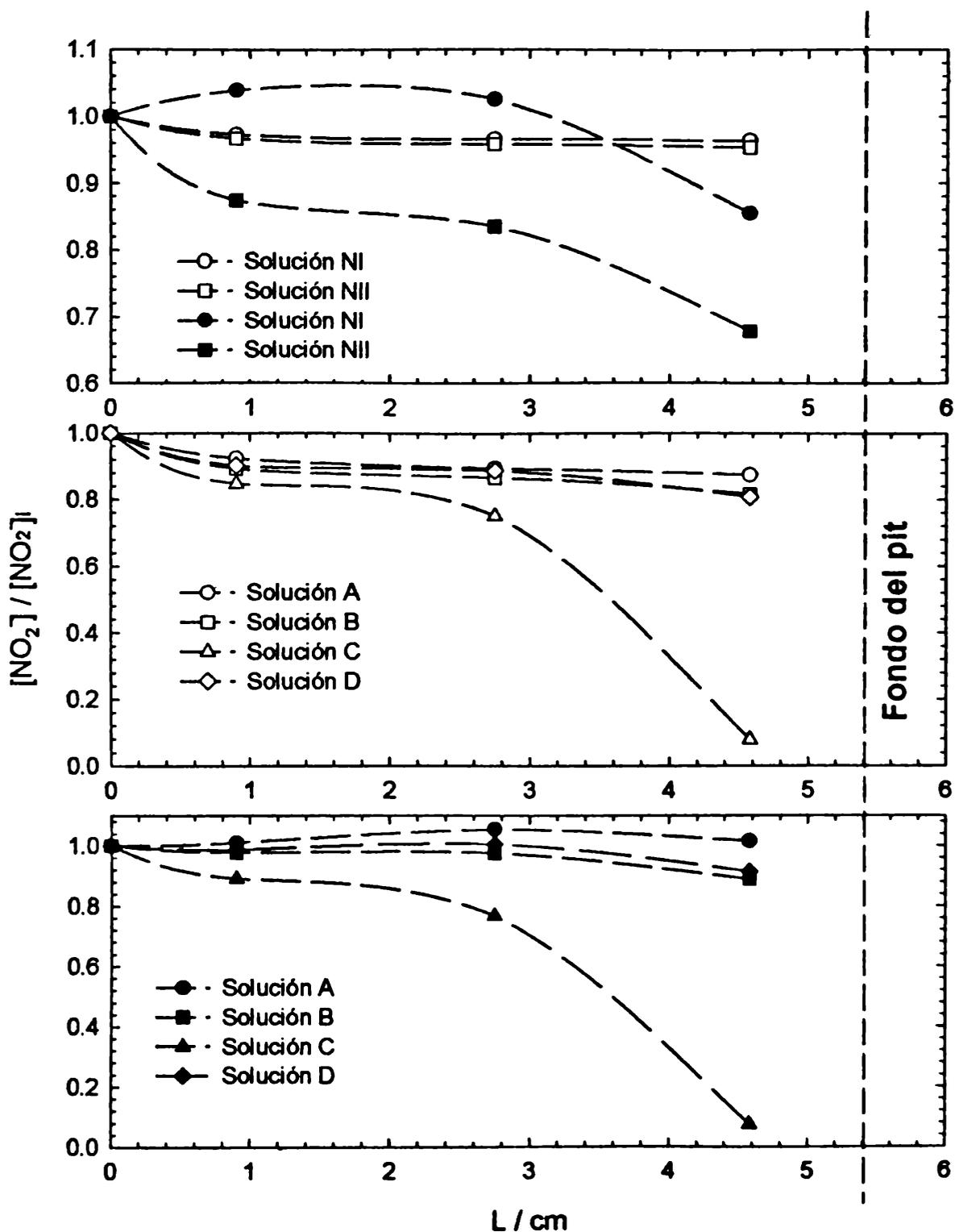


Figura 3.14: Perfiles de concentración de nitrito, referidas a las respectivas concentraciones iniciales, para diferentes profundidades del pit simulado. (○, □) Condiciones potenciostáticas. (●, ■) Condiciones galvanostáticas.

3.2.1.3. pH

Los perfiles de pH obtenidos para las soluciones que contienen nitrito y no cloruro se muestran en la figura 3.15. Los valores representados gráficamente corresponden a los promedios de los valores obtenidos para los

pits simulados en cada solución. La variabilidad de estos promedios resultó menor al 4%, excepto en un caso, sobre un total de 60 determinaciones (ver Apéndice A.II.3.).

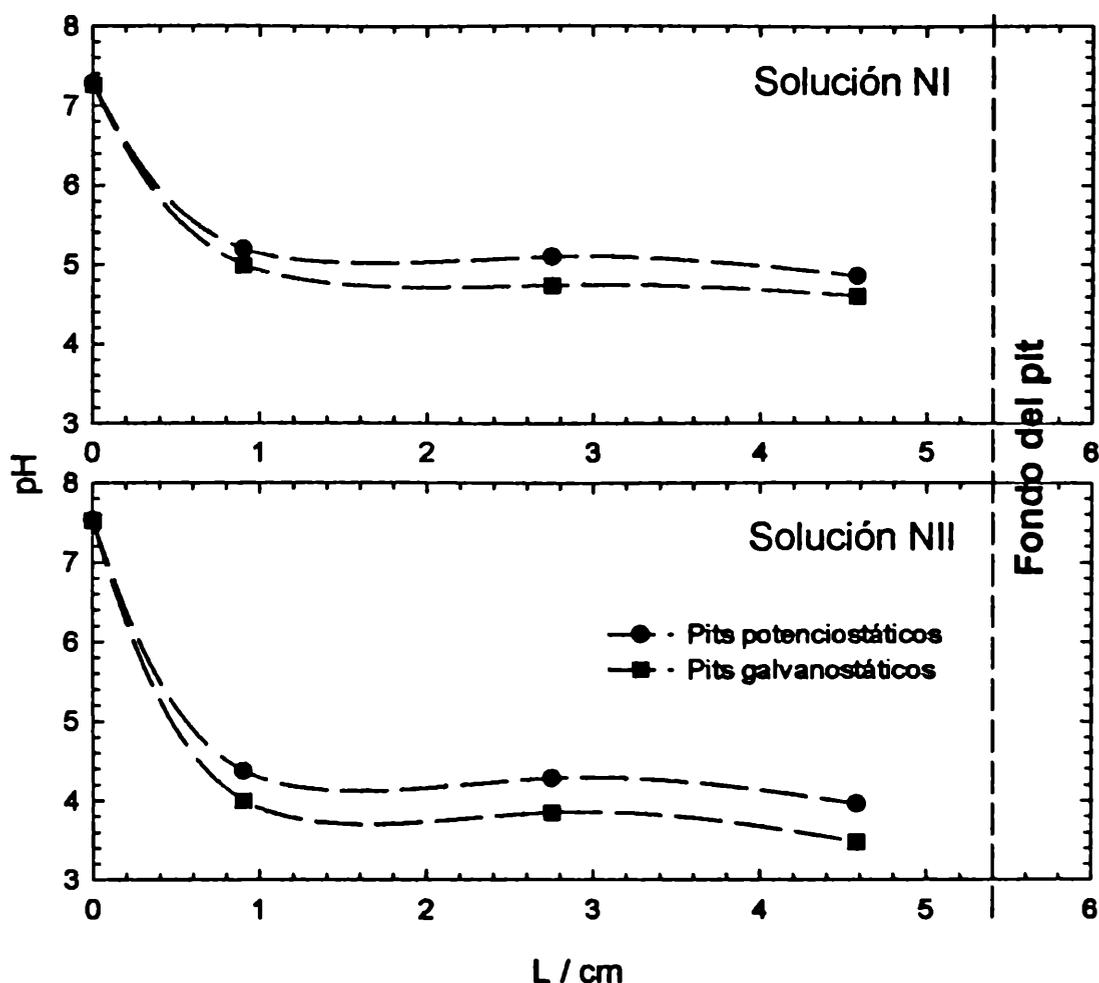


Figura 3.15: Perfiles de pH nitrito para diferentes profundidades del pit simulado, en soluciones que contienen nitrito.

La variación del pH a lo largo del tubo-pit, para las soluciones que contienen cloruro y nitrito se presenta en la figura 3.16, soluciones A (0.5 M NaCl + 0.4 M NaNO₂), B (0.25 M NaCl + 0.20 M NaNO₂), C (0.1 M NaCl + 0.08 M NaNO₂) y D (0.1 M NaCl + 0.15 M NaNO₂), respectivamente.

La curva correspondiente a la solución C, que tiene menor concentración de nitrito es la que presenta mayor acidificación en el fondo del pit simulado.

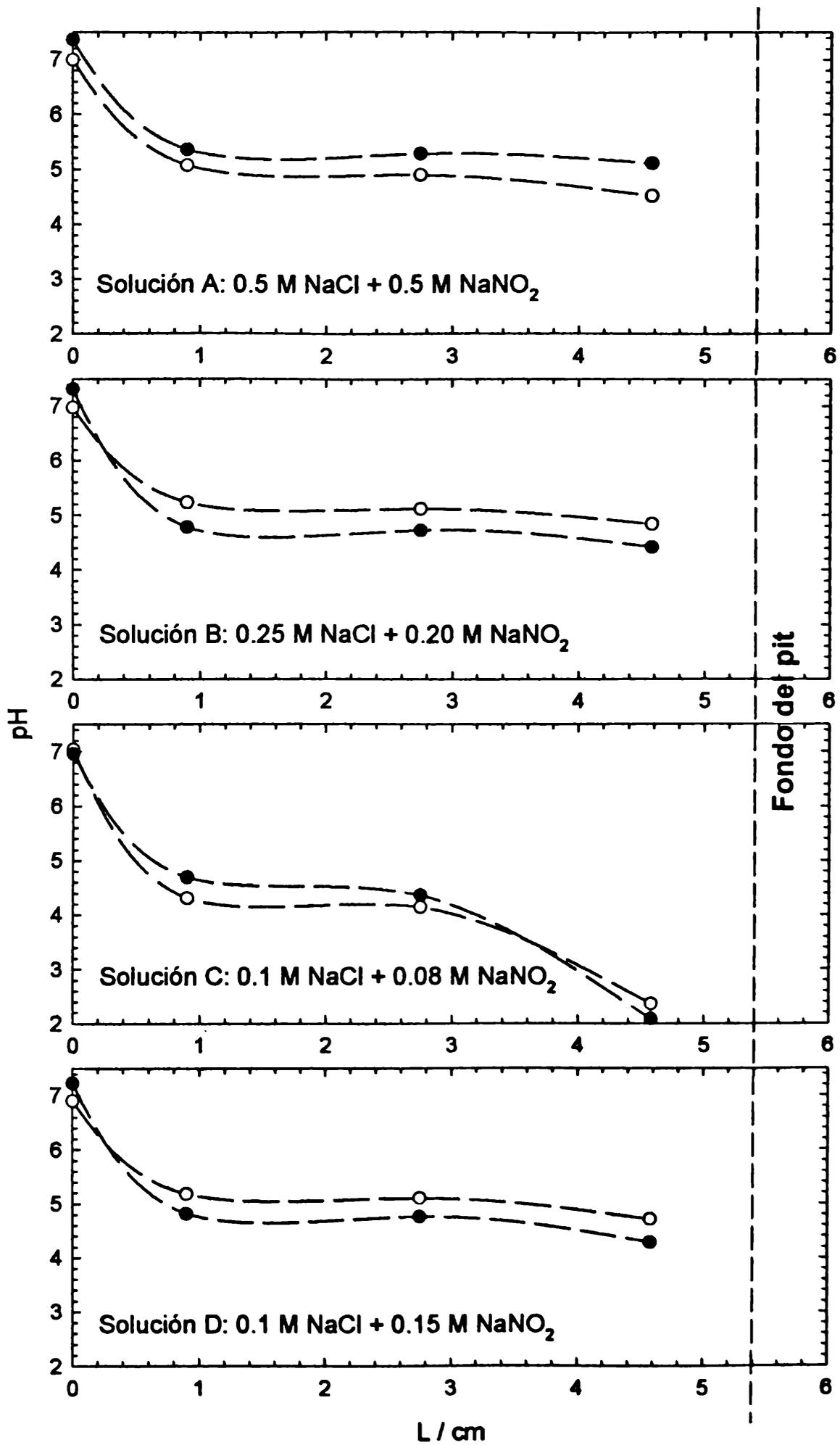


Figura 3.16: Perfiles de pH para diferentes profundidades del pit simulado, en soluciones conteniendo cloruro y nitrito. (O) Condiciones potenciostáticas. (●) Condiciones galvanostáticas.

3.2.1.4. Potenciales de corrosión

Los potenciales de corrosión relativos al electrodo de calomel saturado, correspondientes a las diferentes soluciones se presentan en la tabla 3.12:

Tabla 3.12: Potenciales a circuito abierto correspondientes a las soluciones que contienen sólo nitrito y los que tienen nitrito y cloruro.

	Solución	E_{corr} / V	Rango / V
NI	0.4 M NaNO ₂	-0.159	-0.144 a -0.179
NII	0.2 M NaNO ₂	-0.186	-0.167 a -0.201
A	0.5 M NaCl + 0.4 M NaNO ₂	-0.185	-0.169 a -0.203
B	0.25 M NaCl + 0.2 M NaNO ₂	-0.183	-0.174 a -0.189
C	0.1 M NaCl + 0.08 M NaNO ₂	-0.170	-0.163 a -0.191
D	0.1 M NaCl + 0.15 M NaNO ₂	-0.180	-0.171 a -0.198

En el Apéndice A.II.4. se presentan todos los valores experimentales, con los correspondientes valores promedios y coeficientes de desviación.

3.2.1.5. Curvas de polarización

La figura 3.17 muestra las curvas de polarización de estado estacionario obtenidas en el pit simulado para las soluciones que contienen cloruro y nitrito: A, B, C y D, respectivamente. Los valores están corregidos teniendo en cuenta la caída óhmica en el potencial, siguiendo el criterio explicado en la sección 3.1.4. para las curvas de polarización de las soluciones que no contenían nitrito. En la figura 3.18 se representan las mismas curvas de polarización pero sin la corrección por caída óhmica. Las gráficas correspondientes a los electrolitos que sólo contienen nitrito (soluciones NI y NII), se muestran en la figura 3.19.

Los potenciales de activación del metal en el pit (E_{AM}) para cada una de las soluciones ensayadas se presentan en la tabla 3.13. Se ha considerado como tal potencial, para cada una de las curvas de polarización, aquel para el cual el valor de corriente correspondiente supera los 10 μA .

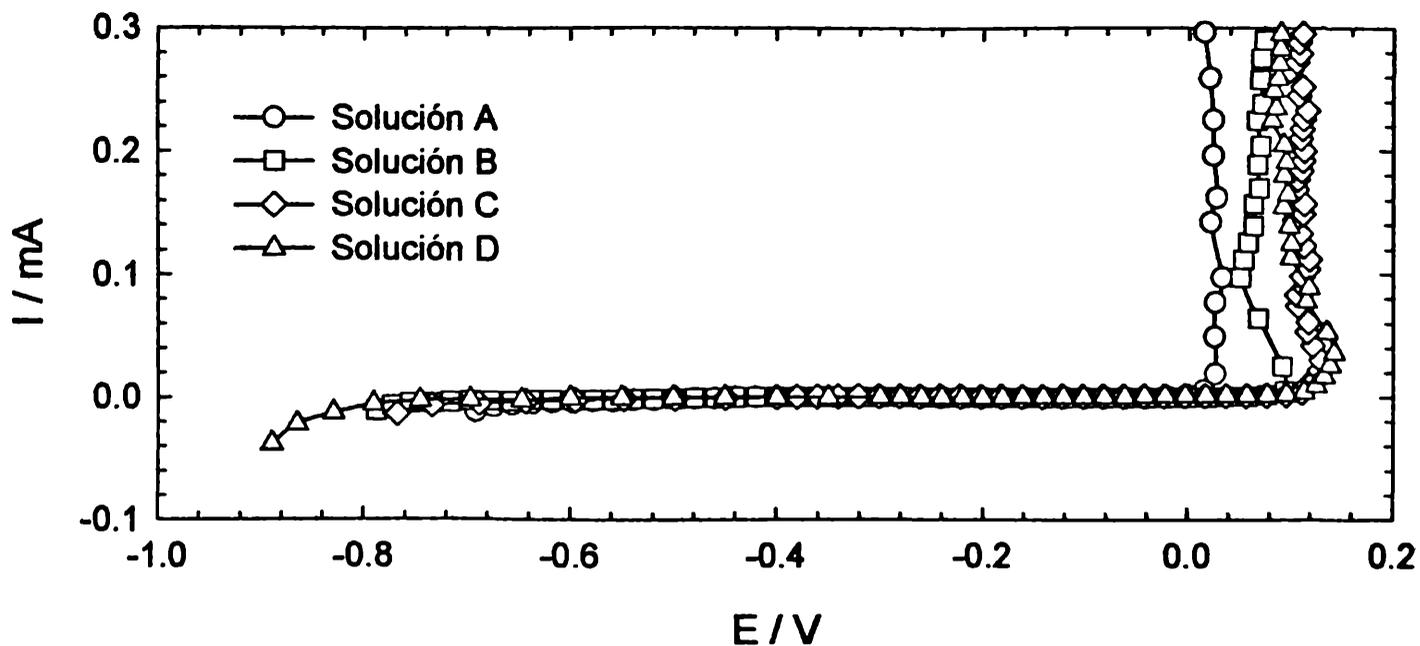


Figura 3.17: Curvas de polarización de estado estacionario para soluciones A: 0.5 M NaCl + 0.4 M NaNO₂; B: 0.25 M NaCl + 0.2 M NaNO₂; C: 0.1 M NaCl + 0.08 M NaNO₂ y D: 0.1 M NaCl + 0.15 M NaNO₂.

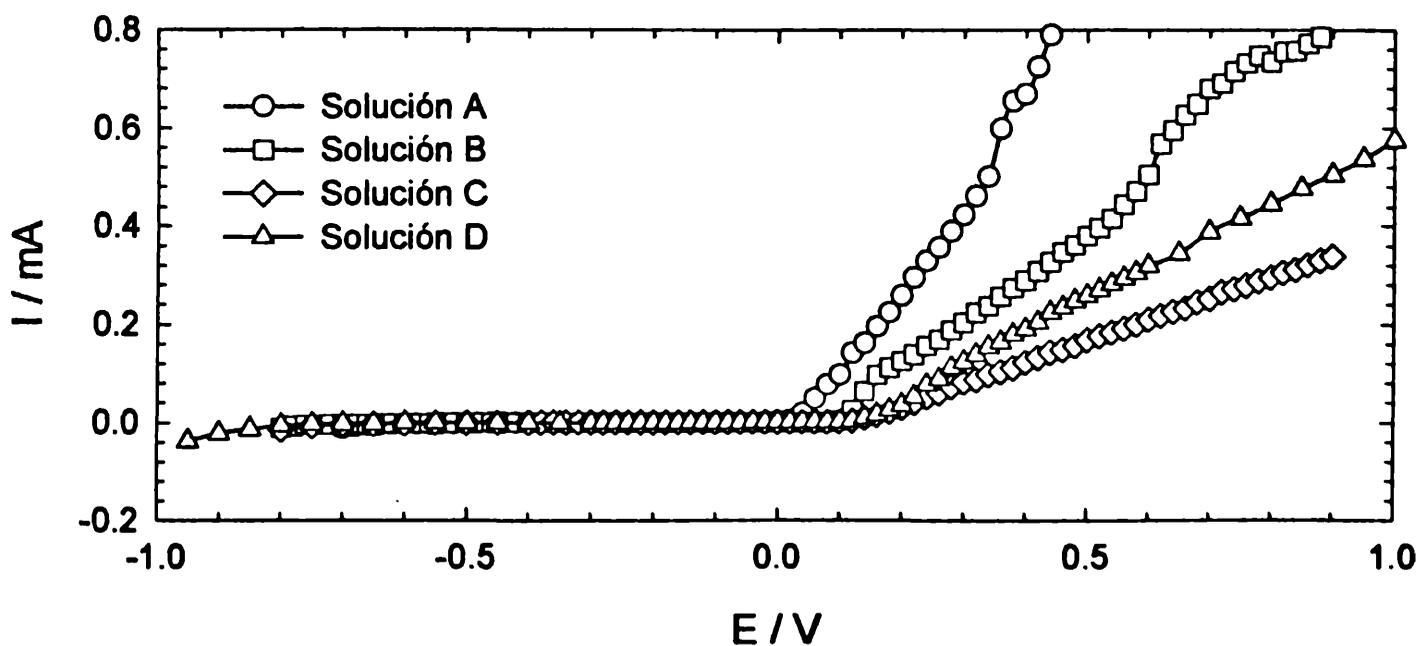


Figura 3.18: Curvas de polarización de estado estacionario para soluciones A: 0.5 M NaCl + 0.4 M NaNO₂; B: 0.25 M NaCl + 0.2 M NaNO₂; C: 0.1 M NaCl + 0.08 M NaNO₂ y D: 0.1 M NaCl + 0.15 M NaNO₂. Sin corrección por caída óhmica.

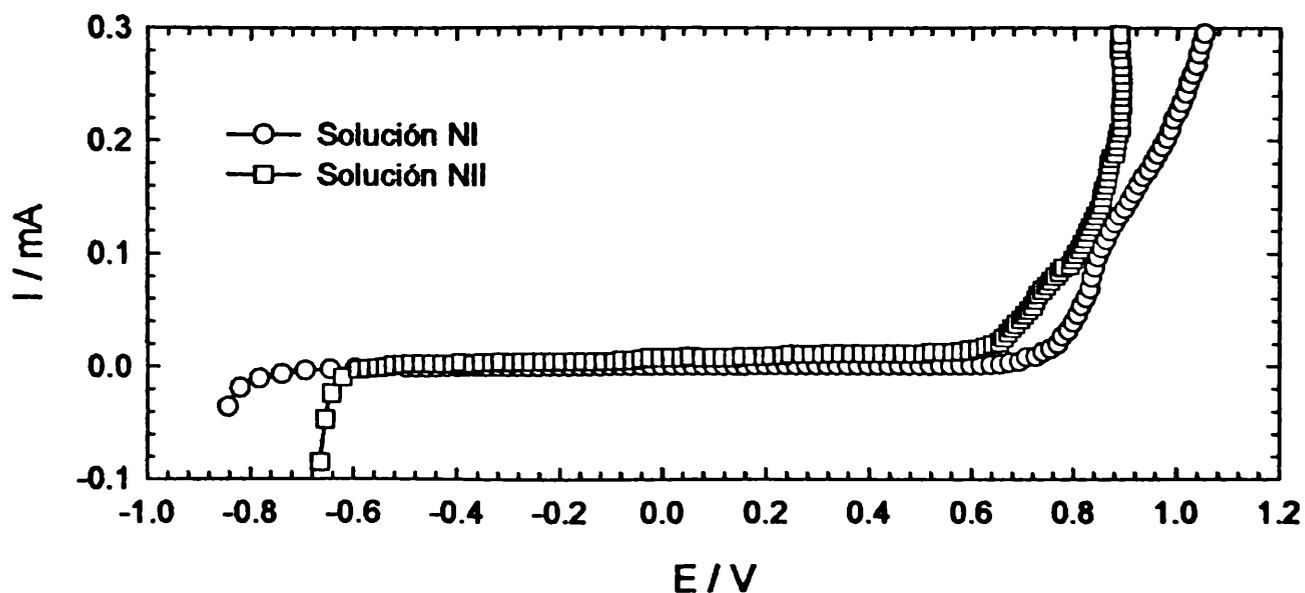


Figura 3.19: Curvas de polarización de estado estacionario para soluciones libres de cloruro. NI: 0.4 M NaNO₂ y NII: 0.2 M NaNO₂.

Tabla 3.13: Potenciales de activación del metal en el pit simulado para soluciones conteniendo nitrito.

Solución		E _{AM} / V
NI	0.4 M NaNO ₂	0.613
NII	0.2 M NaNO ₂	0.693
A	0.5 M NaCl + 0.4 M NaNO ₂	0.021
B	0.25 M NaCl + 0.2 M NaNO ₂	0.091
C	0.1 M NaCl + 0.08 M NaNO ₂	0.11
D	0.1 M NaCl + 0.15 M NaNO ₂	0.116

3.2.1.6. Voltamperometría cíclica

Los voltamperogramas obtenidos en el pit simulado y en soluciones conteniendo cloruro y nitrito se muestran en la figura 3.20, para límite anódico de E_a = 0.2 V y diferentes velocidades de barrido de potencial, entre 0.200 V/s y 0.002 V/s. Puede observarse que en todos los casos el pit logra pasivarse.

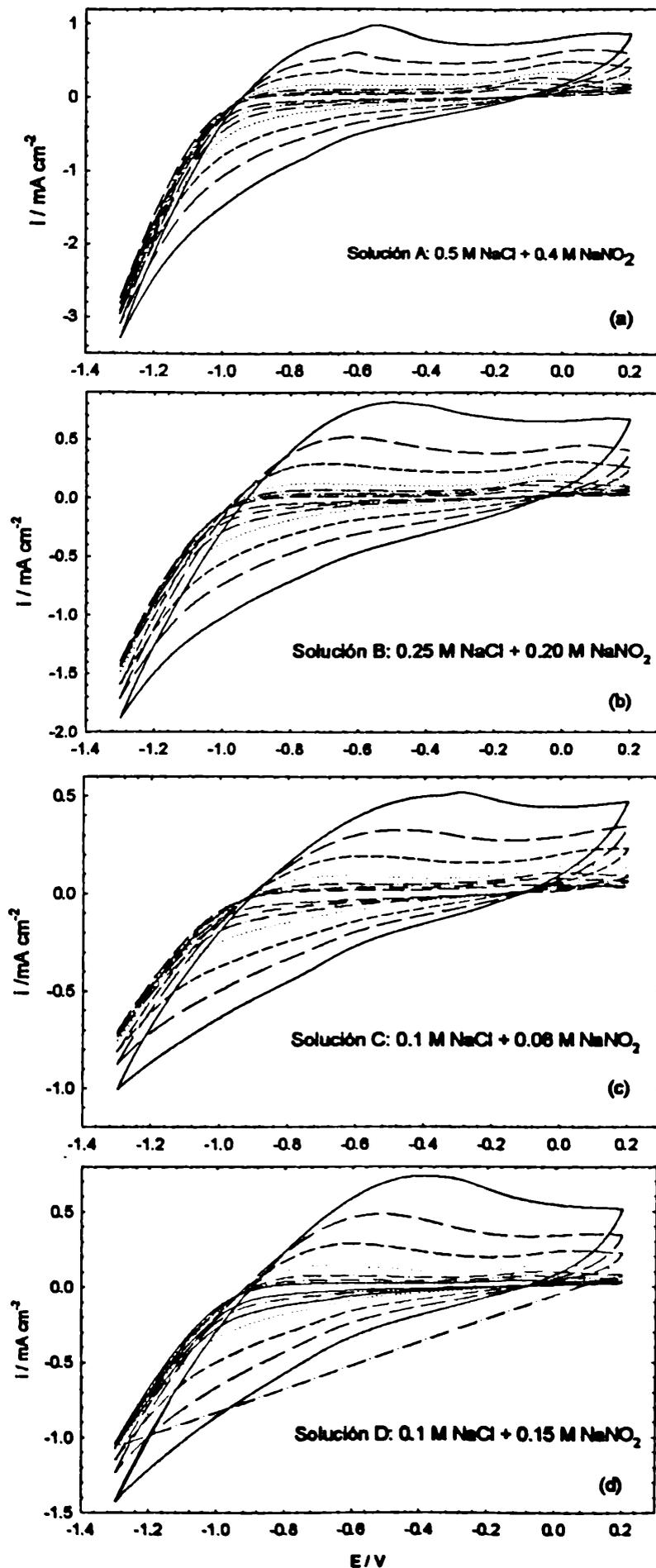


Figura 3.20: Perfiles potencial/corriente para el pit simulado en soluciones A, B, C y D, entre los límites de potenciales catódico de -1.3 V y anódico de 0.2 V . Velocidades de barrido de potencial: (—) $v = 0.200 \text{ V/s}$; (— —) $v = 0.100 \text{ V/s}$; (- - -) $v = 0.050 \text{ V/s}$; (·····) $v = 0.020 \text{ V/s}$; (— · —) $v = 0.010 \text{ V/s}$; (— · —) $v = 0.005 \text{ V/s}$; (— —) $v = 0.002 \text{ V/s}$.

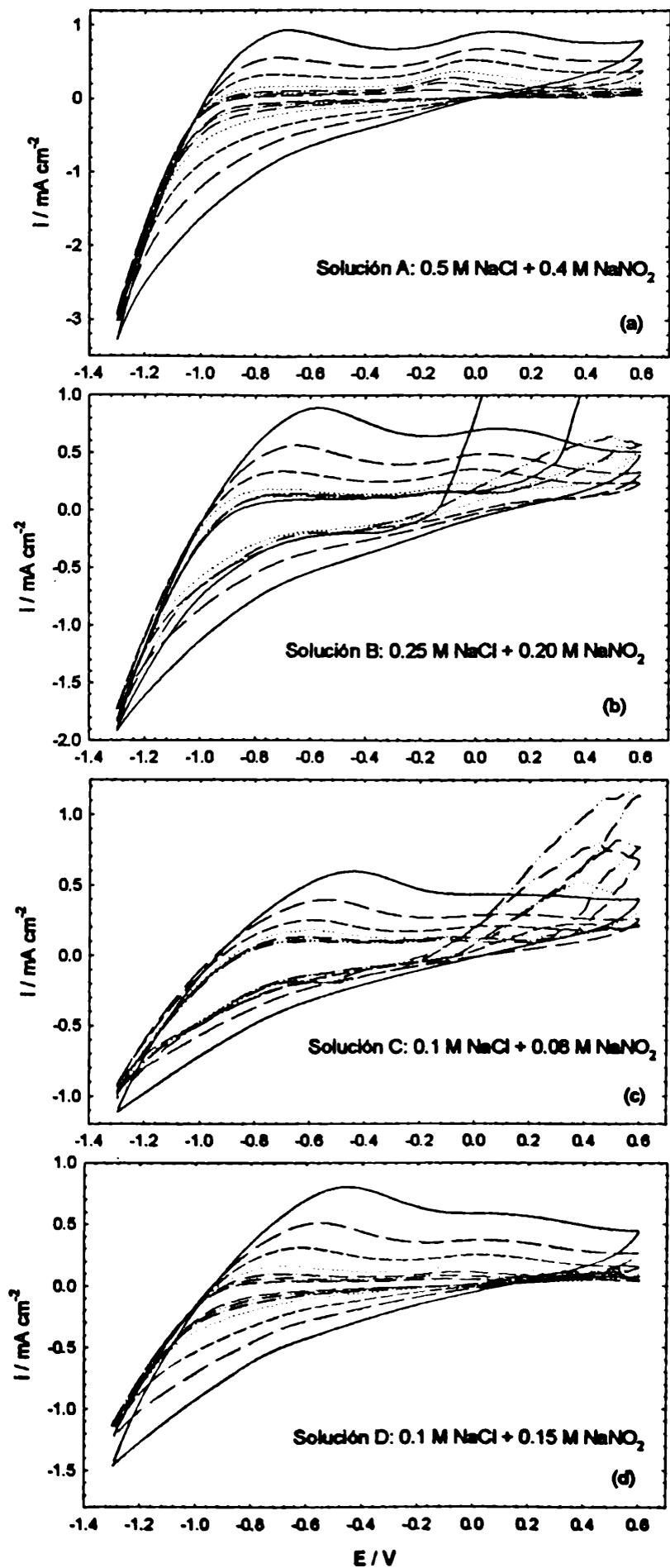


Figura 3.21: Perfiles potencial/corriente para el pit simulado en soluciones A, B, C y D, entre los límites de potenciales catódico de -1.3 V y anódico de 0.6 V . Velocidades de barrido de potencial: (—) $v = 0.200 \text{ V/s}$; (— —) $v = 0.100 \text{ V/s}$; (- - -) $v = 0.050 \text{ V/s}$; (·····) $v = 0.020 \text{ V/s}$; (- · -) $v = 0.010 \text{ V/s}$; (- · · -) $v = 0.005 \text{ V/s}$; (- - -) $v = 0.002 \text{ V/s}$.

Cuando el límite anódico se extiende hasta 0.6 V (Figura 3.21) sólo se logra pasividad a todas las velocidades de barrido de potencial para la solución de mayor concentración en ambos iones (Solución A: 0.5 M NaCl + 0.4 M NaNO₂). En el caso de la solución B (0.25 M NaCl + 0.20 M NaNO₂) se observa el característico lazo de picado para velocidades de barrido ≤ 10 mV/s. En el caso de la solución C: 0.1 M NaCl + 0.08 M NaNO₂, el picado se manifiesta desde $v \leq 20$ mV/s y la solución D, más rica en nitrito (0.1 M NaCl + 0.15 M NaNO₂) indica picado para $v \leq 5$ mV/s.

3.2.1.7. Determinación de la corriente anódica media (Experiencias potencioestáticas) y del potencial medio (Experiencias galvanostáticas)

Se registraron los valores de corriente a diferentes intervalos de tiempo durante las experiencias potencioestáticas. Realizando la integral numérica de los mismos, como se muestra en el Apéndice A.I.4., se obtuvieron los valores de la corriente media para cada solución. La tabla 3.14 muestra los valores de corriente media para los diferentes electrolitos y la carga correspondiente, teniendo en cuenta que cada experimento tuvo una duración de 4 horas.

Tabla 3.14: Valores de corriente media y de carga para las soluciones electrolíticas que contienen sólo nitrito y las que contienen nitrito y cloruro.

	Solución	I_{media} / mA	Q / Coul
NI	0.4 M NaNO ₂	0.033	0.48
NII	0.2 M NaNO ₂	0.043	0.62
A	0.5 M NaCl + 0.4 M NaNO ₂	0.742	10.68
B	0.25 M NaCl + 0.2 M NaNO ₂	0.541	7.79
C	0.1 M NaCl + 0.08 M NaNO ₂	0.298	4.29
D	0.1 M NaCl + 0.15 M NaNO ₂	0.319	4.59

Asimismo, durante las experiencias realizadas en condiciones galvanostáticas, a $I = 0.5$ mA, se registraron valores de potencial para diferentes tiempos. Con estos datos se evaluaron los respectivos potenciales medios (E_{medio}) empleando el mismo método de cálculo que en el caso de las corrientes medias, es decir empleando integral numérica. En el Apéndice I (A.I.4.) se presenta un caso ejemplo de cálculo, y en el Apéndice II (A.II.6.) todos los valores experimentales con los respectivos coeficientes de variabilidad. La tabla 3.15 muestra los valores promedios resultante para cada solución.

Tabla 3.15: Valores de potenciales medios para las soluciones electrolíticas que contienen sólo nitrito y las que contienen nitrito y cloruro.

Solución		$E_{\text{medio}} / \text{V}$
NI	0.4 M NaNO_2	1.88
NII	0.2 M NaNO_2	2.33
A	0.5 M NaCl + 0.4 M NaNO_2	0.280
B	0.25 M NaCl + 0.2 M NaNO_2	0.457
C	0.1 M NaCl + 0.08 M NaNO_2	1.069
D	0.1 M NaCl + 0.15 M NaNO_2	0.850

3.2.1.8. Resistividad y conductividad

Para la determinación de la conductividad eléctrica se midió la resistividad usando el método descrito en la sección 3.1.7. En la tabla 3.16 se presentan los valores de resistividad eléctrica para cada solución electrolítica.

Tabla 3.16: Resistividad eléctrica de las soluciones que contienen sólo nitrito y las que contienen nitrito y cloruro.

Solución		$\rho_e / \Omega \text{ cm}$
NI	0.4 M NaNO_2	30
NII	0.2 M NaNO_2	60
A	0.5 M NaCl + 0.4 M NaNO_2	17.5
B	0.25 M NaCl + 0.2 M NaNO_2	26
C	0.1 M NaCl + 0.08 M NaNO_2	69.5
D	0.1 M NaCl + 0.15 M NaNO_2	49

A partir de las curvas de polarización se determinaron los valores de resistencia en cada solución, estos se presentan en la tabla 3.17. Con estos se calculan los potenciales óhmicos (E_{Ω}) y en el metal (E_M). En la misma tabla se adiciona una columna conteniendo los valores de pH promedio medidos para cada solución.

Los valores análogos correspondientes a las experiencias galvanostáticas se presentan en la tabla 3.18.

Los potenciales óhmico y en el metal se obtienen, respectivamente, a partir de las ecuaciones (3.1) y (3.2).

Tabla 3.17: pH correspondiente a la alícuota del fondo del pit, resistencia de la solución, corriente media, potencial óhmico y potencial en el metal para pits simulados en diferentes soluciones.

Solución		pH	R / Ω	I_{media} / mA	E_{Ω} / V	E_M / V (vs SCE)	E_M / V vs NHE)
N I	0.4 M NaNO ₂	4.6	1580	0.033	0.052	0.347	0.589
N II	0.2 M NaNO ₂	4.85	2966	0.043	0.127	0.272	0.514
A	0.5 M NaCl + 0.4 M NaNO ₂	4.83	692.4	0.741	0.513	-0.113	0.129
B	0.25 M NaCl + 0.20 M NaNO ₂	4.52	1224	0.541	0.662	-0.262	-0.020
C	0.1 M NaCl + 0.08 M NaNO ₂	2.36	2334	0.298	0.696	-0.296	-0.054
D	0.1 M NaCl + 0.15 M NaNO ₂	4.59	1593	0.319	0.508	-0.108	0.134

Tabla 3.18: pH correspondiente a la alícuota del fondo del pit, resistencia de la solución, potencial medio, potencial óhmico y potencial en el metal para pits simulados en diferentes soluciones.

Solución		pH	R / Ω	E_{medio} / V	E_{Ω} / V	E_M / V (vs SCE)	E_M / V vs NHE)
N I	0.4 M NaNO ₂	3.48	1580	1.88	0.790	1.091	1.332
N II	0.2 M NaNO ₂	3.96	2966	2.33	1.483	0.837	1.079
A	0.5 M NaCl + 0.4 M NaNO ₂	5.12	692.4	0.280	0.346	-0.066	0.176
B	0.25 M NaCl + 0.20 M NaNO ₂	4.41	1224	0.457	0.612	-0.155	0.090
C	0.1 M NaCl + 0.08 M NaNO ₂	2.42	2334	1.069	1.167	-0.097	0.145
D	0.1 M NaCl + 0.15 M NaNO ₂	4.71	1593	0.850	0.796	0.054	0.296

3.2.1.9. Pérdida de peso

Se tomó el peso del electrodo de acero antes y después de cada experiencia, cuya duración de polarización fue de 4 horas, con lo que se controló la pérdida en cada caso. En la tabla 3.19 se presentan los valores promedios de pérdida de peso para cada solución. En el Apéndice II (A.II.7) se muestran todos los valores experimentales correspondientes.

Tabla 3.19: Pérdida de peso del acero, en gramos

	Solución	Pits Potenciostáticos	Pits Galvanostáticos
N I	0.4 M NaNO ₂	0.0005	0.0007
N II	0.2 M NaNO ₂	0.0003	0.0004
A	0.5 M NaCl + 0.4 M NaNO ₂	0.0023	0.0019
B	0.25 M NaCl + 0.20 M NaNO ₂	0.0018	0.0016
C	0.1 M NaCl + 0.08 M NaNO ₂	0.0009	0.0018
D	0.1 M NaCl + 0.15 M NaNO ₂	0.0007	0.0015

3.2.1.10. Ensayos adicionales

3.2.1.10.1. Medidas de resistencia de polarización

Para cada uno de los electrolitos se determinó la resistencia de polarización empleando la técnica de los tres puntos. Se midió el potencial a circuito abierto y luego se polarizó catódica y anódicamente 10 mV, respectivamente, dejando el sistema en reposo por una hora entre cada medición. Los valores de corriente registrados para cada una de la polarizaciones se presentan en la tabla 3.20.

Tabla 3.20: Corrientes de polarización obtenidas por aplicación de pequeñas diferencias de potencial en el pit simulado con soluciones conteniendo cloruro y nitrito.

Solución A: 0.5 M NaCl + 0.4 M NaNO ₂		Solución B: 0.25 M NaCl + 0.2 M NaNO ₂	
Potencial / V	Corriente/μA	Potencial / V	Corriente/μA
E _{corr} = -0.185	0	E _{corr} = -0.183	0
-0.195	-0.024	-0.193	-1.79
-0.175	0.032	-0.173	2.07

Solución C: 0.1 M NaCl + 0.08 M NaNO ₂		Solución D: 0.1 M NaCl + 0.15 M NaNO ₂	
Potencial /	Corriente/μA	Potencial / V	Corriente/μA
E _{corr} = -0.170	0	E _{corr} = -0.180	0
-0.180	-0.041	-0.190	-0.009
-0.160	0.063	-0.170	0.015

3.2.1.10.2. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)

Se realizaron medidas de EIS en el pit simulado, empleando las soluciones conteniendo cloruro y nitrito. Las experiencias se registraron al potencial de circuito abierto (E_{ca}) y a $E = 0.4$ V vs SCE. La figura 3.22 muestra los diagramas de Nyquist correspondientes a las diferentes soluciones, para los potenciales mencionados. En el rango de frecuencias barrido los diagramas muestran un semicírculo capacitivo achatado, cuyo valor de impedancia decrece cuando se aplica el sobrepotencial.

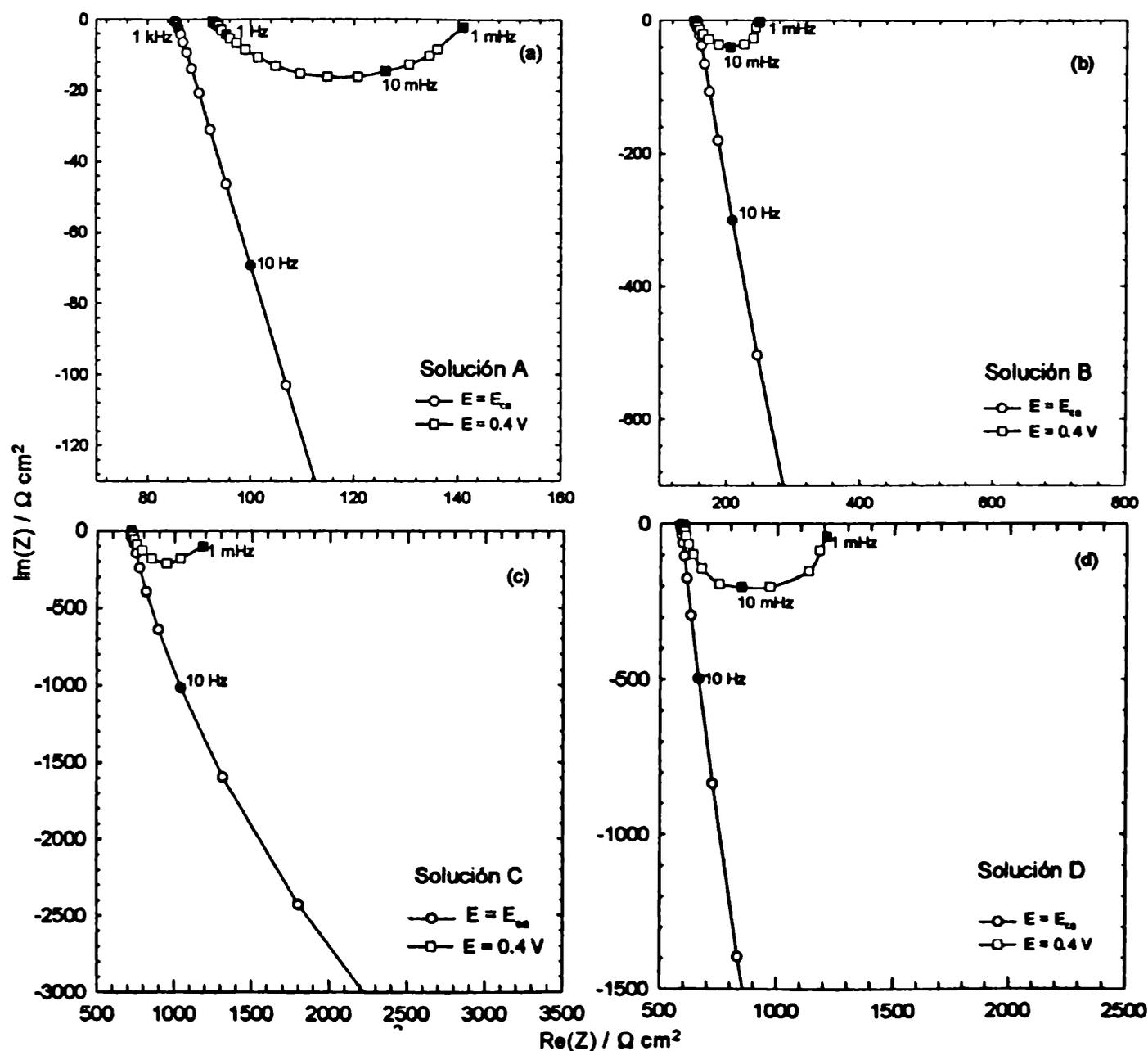


Figura 3.22: Diagramas de Nyquist para el pit simulado, a potencial de circuito abierto y con sobrepotencial de 0.4 V. Soluciones: (a) A: 0.5 M NaCl + 0.4 M NaNO₂, (b) B: 0.1 M NaCl + 0.08 M NaNO₂, (c) C: 0.1 M NaCl + 0.15 M NaNO₂ y (d) D: 0.25 M NaCl + 0.20 M NaNO₂.

3.2.2. EXPERIENCIAS CON ADICIÓN DE NITRITO

Se realizaron experiencias simulando un pit en soluciones conteniendo cloruro y en condiciones electroquímicas tales que el pit se encontrara activo:

Potenciostaticas a $E = 0.4 \text{ V}$

Galvanostaticas a $I = 0.5 \text{ mA}$

Las mismas se realizaron empleando las soluciones I: 0.5 M NaCl, II: 0.25 M NaCl y III: 0.1 M NaCl, las que por adición de nitrito de sodio se llevaron respectivamente a las soluciones A: 0.5 M NaCl + 0.4 M NaNO₂ (de I), B: 0.25 M NaCl + 0.2 M NaNO₂ (de II), C: 0.1 M NaCl + 0.08 M NaNO₂ (de III) y D 0.1 M NaCl + 0.15 M NaNO₂ (de III).

En la tabla 3.21 se resume el número de experiencias de pits simulados realizadas para los diferentes electrolitos iniciales y finales.

Tabla 3.21: Número de pits simulados iniciados en electrolitos conteniendo NaCl y con posterior agregado de NaNO₂.

Solución	Condiciones potenciostáticas	Condiciones galvanostáticas
I: 0.5 M NaCl a A: 0.5 M + 0.4 M NaNO ₂	4	3
II: 0.25 M NaCl a B: 0.25 M + 0.2 M NaNO ₂	3	2
III: 0.1 M NaCl a C: 0.1 M + 0.08 M NaNO ₂	2	2
III: 0.1 M NaCl a D: 0.1 M + 0.15 M NaNO ₂	2	2

Los experimentos se realizaron con cortos y largos tiempos iniciales (t_i), es decir tiempos para los que sólo actuó el cloruro y al cabo de los cuales se añadió el nitrito en cada caso.

En la figura 3.23 se presenta la respuesta en potencial cuando en un pit simulado en condiciones galvanostáticas, en solución II (0.25 M NaCl) se agrega nitrito hasta alcanzar una relación $[\text{NO}_2^-]/[\text{Cl}^-] = 0.8$. El potencial cae bruscamente, luego se incrementa y finalmente tiende a un cierto valor aproximadamente constante.

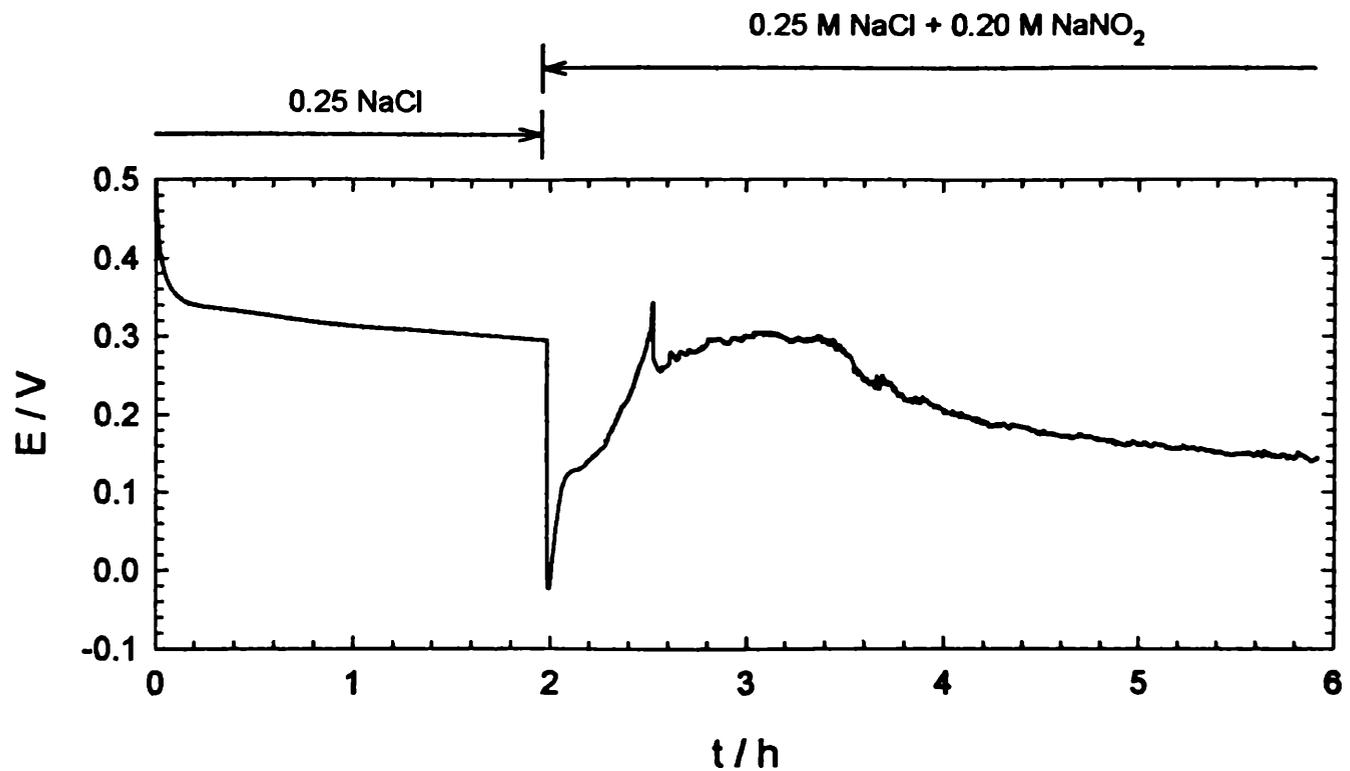


Figura 3.23: Variación del potencial con el tiempo para adición de nitrito sobre una solución que inicialmente tenía 0.25 M NaCl. Luego del agregado de nitrito pasó a ser solución B: 0.25 M NaCl + 0.20 M NaNO₂.

Al agregar nitrito el potencial inicialmente cae, porque al ser la solución más iónica la resistencia del electrolito disminuye. Luego el potencial vuelve a subir; sin embargo, su valor final está dentro del rango de pasividad, puesto que las soluciones que contienen nitrito presentan una zona de potenciales correspondientes a la pasividad mucho mayor que en ausencia del inhibidor, el pit se pasiva.

La figura 3.24 muestra el efecto sobre la corriente que el agregado de nitrito genera en un pit activo, inicialmente en solución III (0.1 M NaCl). Cuando se añade nitrito hasta alcanzar la concentración de la solución C (0.1 M NaCl + 0.08 M NaNO₂), la corriente sube inmediatamente, y luego baja bruscamente para, al cabo de un tiempo relativamente largo tender a un valor aproximadamente estacionario.

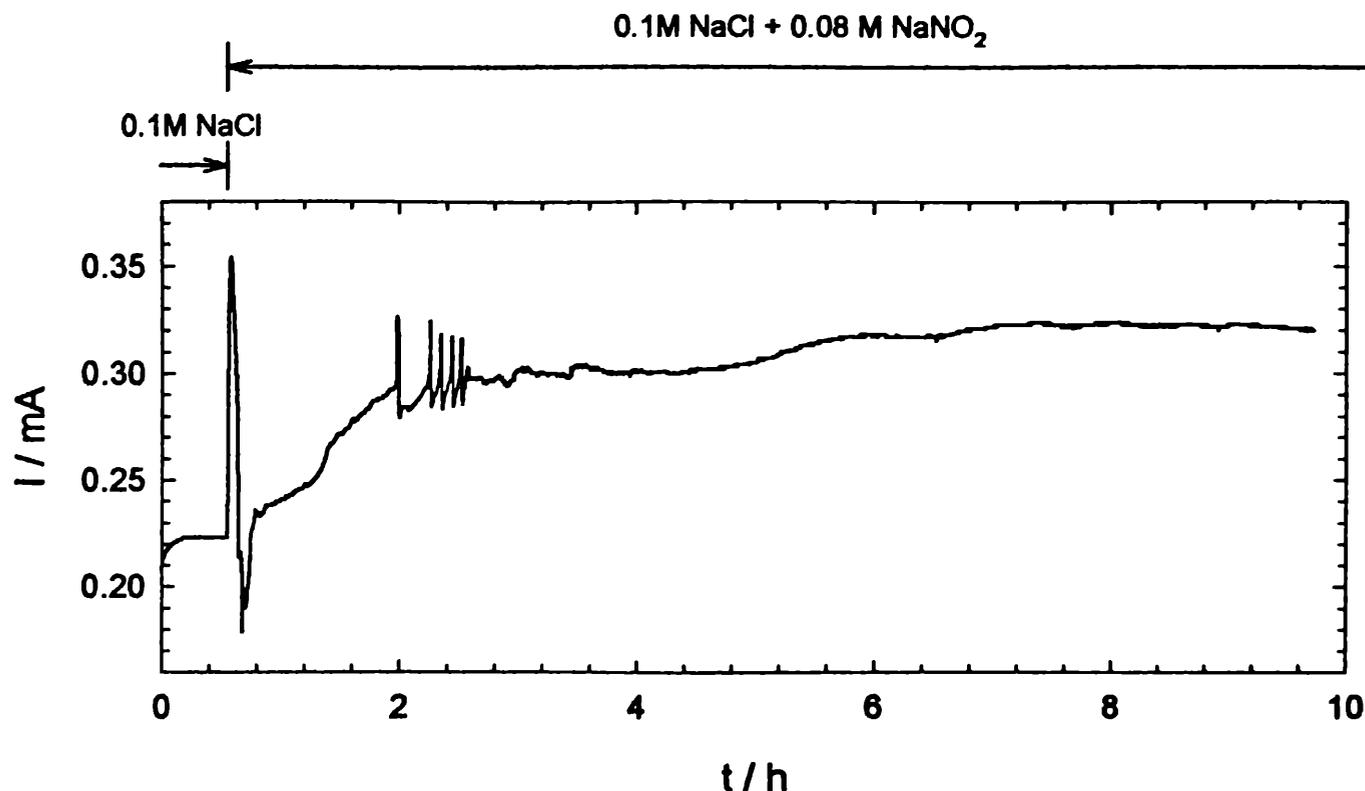


Figura 3.24: Variación de la corriente con el tiempo para adición de nitrito sobre una solución que inicialmente tenía 0.1 M NaCl. Luego del agregado de nitrito pasó a ser solución C: 0.1 M NaCl + 0.08 M NaNO₂.

En estas condiciones, al adicionar el nitrito la corriente aumenta, porque lo hace la concentración iónica de la solución. Luego la corriente disminuye, con lo que se forma un pico de corriente.

El nuevo incremento en la corriente puede asociarse a las reacciones químicas que se producen en presencia de nitrito y que contribuyen a la corriente total (Capítulo 4, mecanismo de formación de complejos intermediarios de reacción). Sin embargo, la formación de especies protectoras conduce a la pasividad del pit.

CAPÍTULO 4: ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1. EXPERIENCIAS CON CLORURO

4.1.1. Concentración de cloruro

En todas las soluciones estudiadas la concentración de cloruro se incrementa desde la boca hacia el fondo del tubo durante cada experiencia de simulación del pit. Este aumento es del orden del 50% para las mayores concentraciones empleadas (0.5 M y 0.25 M de NaCl), en tanto que para la solución conteniendo 0.1 M de cloruro el aumento supera el valor de 100% (Figuras 3.1 y 3.2). Los valores de concentración se comparan a partir de los determinados en cada una de las alícuotas en que se divide el contenido del pit. La extracción manual de las muestras genera cierta incertidumbre asociada a la posición de la porción extraída. En las representaciones gráficas se correlaciona el valor de concentración determinado experimentalmente en la alícuota con la posición correspondiente al punto medio de la longitud de dicha alícuota. En base a lo anterior, el punto correspondiente a la porción más interna de electrolito del tubo-pit se ubica a 0.9 cm del fondo del tubo.

La figura 4.1 muestra los porcentajes de incremento en la concentración de cloruro en la porción de solución en contacto con el metal, para pits potencioestáticos y galvanostáticos como una función de la concentración inicial de cloruro. Esta porción se tomó como a una alícuota de electrolito correspondiente a los 1.8 cm más cercanos al fondo del tubo.

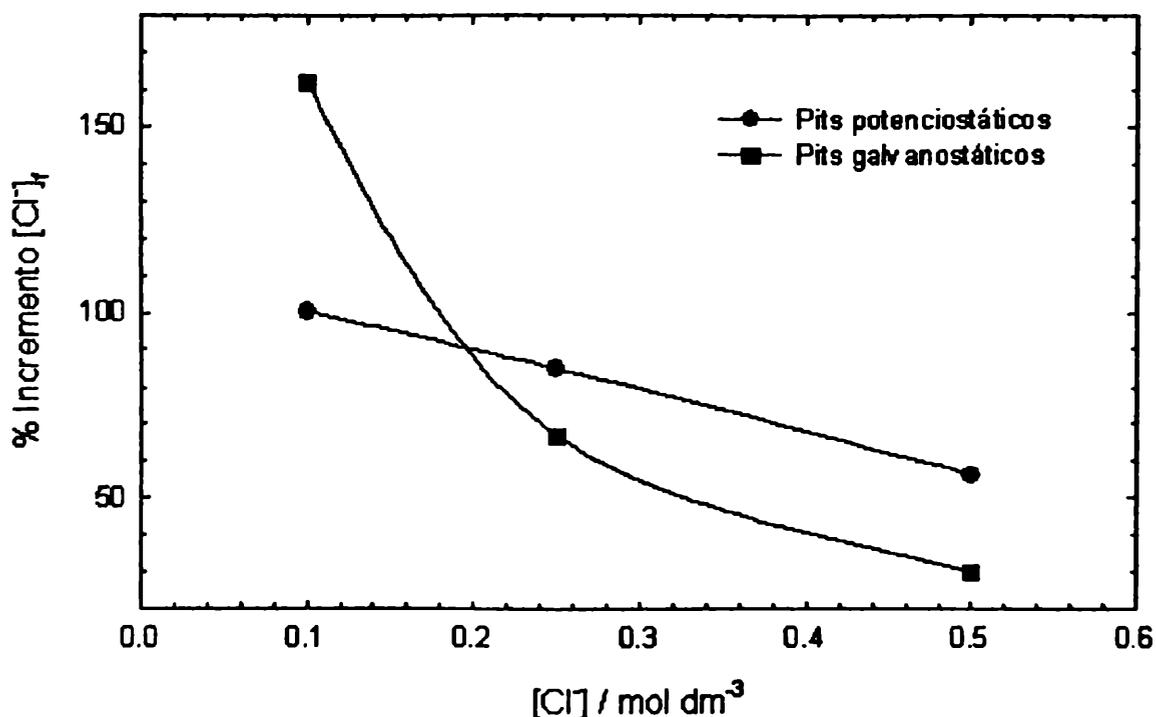


Figura 4.1: Variación del incremento en la concentración de cloruro en la porción de electrolito inmediata al fondo del tubo, en función de la concentración inicial del ion.

Se observa que se produce un mayor aumento en la concentración final para las soluciones que inicialmente tienen menor concentración del ion, en el caso de los pits potencioestáticos la relación de incremento en la concentración de cloruro es prácticamente lineal e inversamente proporcional a la concentración inicial de cloruro, en tanto que para las condiciones galvanostáticas se produce una diferencia más marcada a favor de la solución III (0.1 M NaCl).

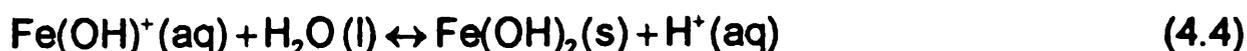
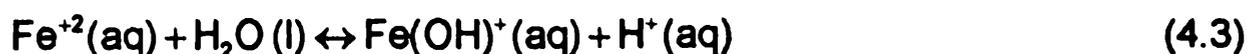
La presencia de cloruro en el pit puede conducir a la formación de múltiples especies [J.C. Walton, 1996; S.M. Sharland, 1988 y 1989]. Asumiendo que, por inducción externa, ya sea aplicando una diferencia de potenciales o galvanostáticamente, ocurre la reacción electroquímica:



la reacción generalizada de hidrólisis del agua se puede postular como [J.R. Galvele, 1981; B. Beverskog, 1996]:



lo que conduce a que las siguientes reacciones homogéneas sean posibles:



y debido a la presencia de iones cloruros:



por lo que se puede postular el siguiente esquema de reacciones:



Una forma de determinar cuales son las especies predominantes consiste en emplear los diagramas pH vs logaritmo de la concentración de las especies [M.M. Benjamín, 2002; X. Liu, 1999; N.J. Welham, 2000; Harris, 1998].

En el caso de oxidación de hierro en medio acuoso y en presencia de cloruro, se puede considerar la formación de complejos con ligandos Cl^- y OH^- , cuyas actividades varían ampliamente.

En términos generales, las reacciones que caracterizan este sistema son:



donde K representa a las constantes de equilibrio sucesivas parciales y β corresponde a las constantes globales.

Considerando las ecuaciones (4.9), (4.10) y (4.11), se pueden obtener los $pK_{\text{OH},1}$, $pK_{\text{OH},2}$ y $pK_{\text{OH},3}$ para Fe^{+2} como 9.50, 11.07 y 10.43, respectivamente. De acuerdo a estos valores la representación esquemática para la presencia de las diferentes especies $\text{Fe}(\text{OH})_x^{2-x}$ se muestra en la figura 4.2.

Cuando a lo anterior se agrega la consideración de complejos Fe-Cl, la lista de posibles especies dominantes incluye Fe^{+2} , FeOH^+ , $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$, FeCl^+ , FeCl_2^0 , etc. Las principales combinaciones posibles para estas especies se presentan en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1: Relaciones de equilibrio para la determinación de las áreas de predominio en el sistema $\text{Fe}^{+2}\text{-Cl}^-\text{-OH}^-$.

Línea	Especies comparadas	Condición para que las especies tengan igual actividad	Ecuación de la línea
1	$\text{Fe}^{+2} / \text{FeOH}^+$	$[\text{H}^+] = K_{\text{OH},1}$	$\text{pH} = 9.50$
2	$\text{Fe}^{+2} / \text{Fe}(\text{OH})_3^-$	$[\text{H}^+] = \beta_{\text{OH},3}^{1/3}$	$\text{pH} = 10.33$
3	$\text{FeOH}^+ / \text{Fe}(\text{OH})_3^-$	$[\text{H}^+] = (\beta_{\text{OH},3} / K_1)^{1/2}$	$\text{pH} = 10.75$
4	$\text{Fe}^{+2} / \text{FeCl}^+$	$[\text{Cl}^-] = (K_{\alpha,1})^{-1}$	$\log [\text{Cl}^-] = -0.90$
5	$\text{Fe}^{+2} / \text{FeCl}_2^0$	$[\text{Cl}^-] = (K_{\alpha,1}K_{\alpha,2})^{-1/2}$	$\log [\text{Cl}^-] = -0.47$
6	$\text{FeCl}^+ / \text{FeCl}_2^0$	$[\text{Cl}^-] = (K_{\alpha,2})^{-1}$	$\log [\text{Cl}^-] = -0.04$
7	$\text{FeCl}^+ / \text{FeOH}^+$	$[\text{H}^+][\text{Cl}^-] = K_{\text{OH},1}(K_{\alpha,1})^{-1}$	$\log [\text{Cl}^-] = -10.40 + \text{pH}$
8	$\text{FeCl}^+ / \text{Fe}(\text{OH})_3^-$	$[\text{H}^+]^3[\text{Cl}^-] = \beta_{\text{OH},3}(K_{\alpha,1})^{-1}$	$\log [\text{Cl}^-] = -31.90 + 3 \text{ pH}$
9	$\text{FeCl}_2^0 / \text{FeOH}^+$	$[\text{H}^+][\text{Cl}^-]^2 = K_{\text{OH},1} (K_{\alpha,1}K_{\alpha,2})^{-1}$	$\log [\text{Cl}^-] = 0.5 (-10.44 + \text{pH})$
10	$\text{FeCl}_2^0 / \text{Fe}(\text{OH})_3^-$	$[\text{H}^+]^3[\text{Cl}^-]^2 = \beta (K_{\alpha,1}K_{\alpha,2})^{-1}$	$\log [\text{Cl}^-] = 0.5 (-31.94 + 3 \text{ pH})$

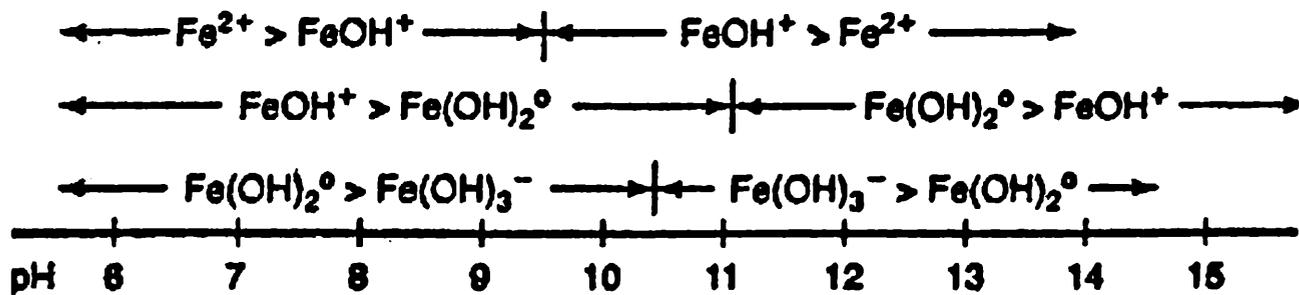
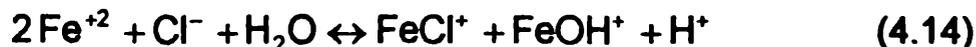


Figura 4.2: Esquema de predominio según el pH de las diferentes especies. Tomado de Benjamin, M.M. "Water Chemistry". (Benjamin, 2002).

Para dos especies con igual actividad queda determinada una ecuación que corresponde a una recta en el diagrama $\log [\text{Cl}^-]\text{-pH}$, a lo largo de la cual se cumple tal condición. Estas líneas determinan las zonas de predominio.

A modo de ejemplo en el caso de las especies $\text{FeCl}^+/\text{Fe}(\text{OH})^+$, las reacciones a considerar son (4.9) y (4.12), sumándolas se obtiene:





cuya constante de equilibrio puede escribirse como:

$$K = \frac{[\text{FeCl}^+][\text{Fe}(\text{OH})^+][\text{H}^+]}{[\text{Fe}^{+2}]^2 [\text{Cl}^-]} = 10^{0.9}10^{-9.5} \quad (4.15)$$

de donde:

$$\frac{[\text{FeCl}^+]}{[\text{Fe}(\text{OH})^+]} = \frac{10^{0.9}10^{-9.5}[\text{Fe}^{+2}]^2 [\text{Cl}^-]}{[\text{Fe}(\text{OH})^+]^2 [\text{H}^+]} \quad (4.16)$$

despejando $[\text{Fe}(\text{OH})^+]$ de la constante $K_{\text{OH},1}$ y reemplazando en el término de la derecha de la ecuación (4.16), se llega a:

$$\frac{[\text{FeCl}^+]}{[\text{Fe}(\text{OH})^+]} = 10^{10.4}[\text{Cl}^-][\text{H}^+] \quad (4.17)$$

o bien:

$$\log[\text{FeCl}^+] - \log[\text{Fe}(\text{OH})^+] = 10.4 + \log[\text{Cl}^-] + \log[\text{H}^+] \quad (4.18)$$

sobre la recta de equilibrio, las actividades de las especies FeCl^+ y FeOH^+ son iguales:

$$0 = 10.4 + \log[\text{Cl}^-] + \log[\text{H}^+] \Rightarrow \log[\text{Cl}^-] = -10.4 + \log[\text{H}^+] \quad (4.19)$$

De modo totalmente análogo pueden establecerse las ecuaciones para las demás rectas presentadas en la tabla 4.1. Las líneas correspondientes a las ecuaciones (4.1), (4.2) y (4.3) de la misma tabla son verticales y están ubicadas a los respectivos valores de pH (Figura 4.3). Las ecuaciones de las líneas 4, 5, y 6 generan rectas horizontales para valores de $[\text{Cl}^-]$ de -0.9, -0.4 y -0.04 respectivamente (Figura 4.3). El resto de las líneas corresponde a rectas con diferentes pendientes (Figura 4.4). La combinación de todas estas líneas conduce a la construcción del diagrama de áreas de predominio (Figura 4.5).

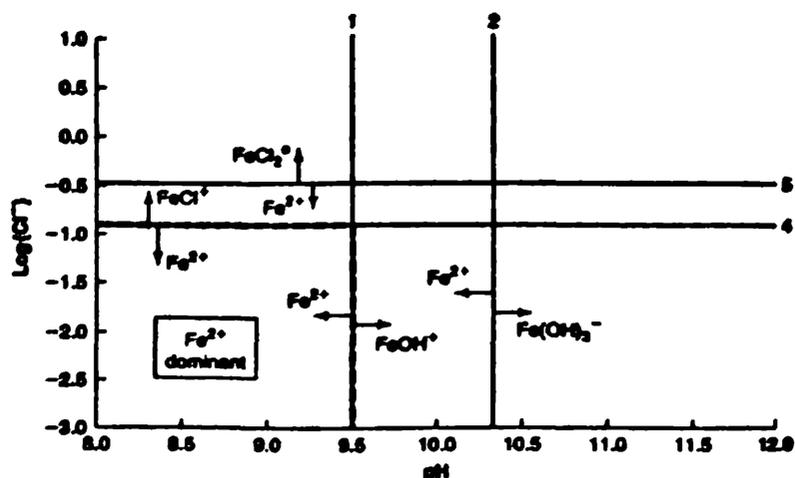


Figura 4.3: Diagrama $\log[\text{Cl}^-]$ vs pH. Líneas verticales, correspondientes a las expresiones 1, 2 y 3 de la tabla 4.1. Líneas horizontales correspondientes a las ecuaciones (4.4), (4.5) y (4.6) de la misma tabla. Tomado de Benjamin, M.M. "Water Chemistry". (Benjamin, 2002).

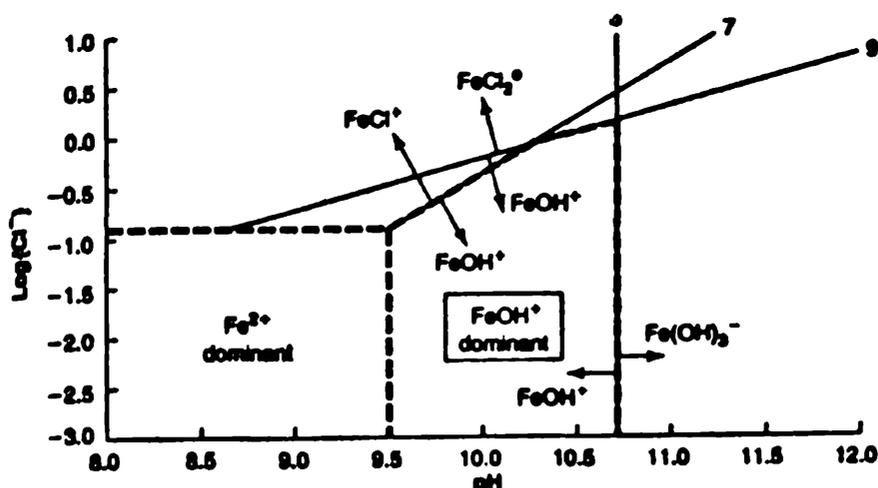


Figura 4.4: Diagrama $\log[\text{Cl}^-]$ vs pH. Líneas correspondientes a las reacciones (4.7) a (4.10) de la tabla 4.1. Tomado de Benjamin, M.M. "Water Chemistry". (Benjamin, 2002).

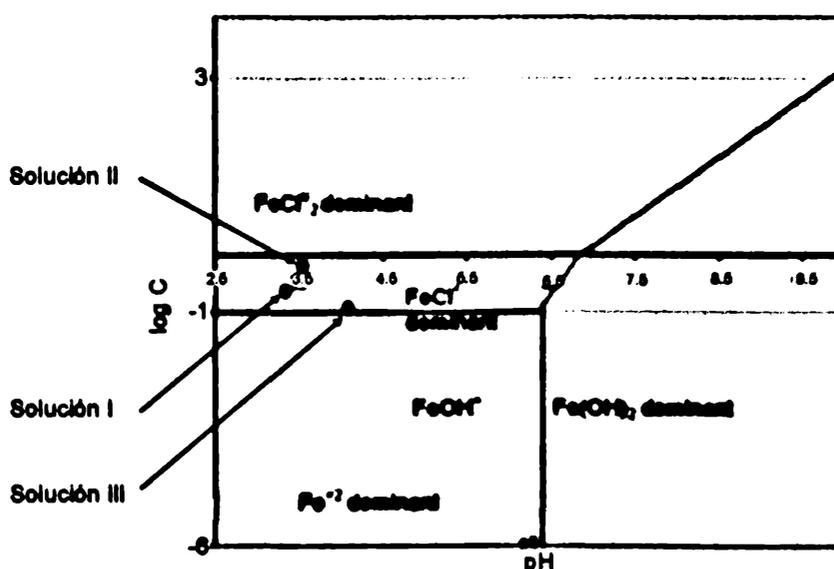


Figura 4.5: Diagrama de áreas de predominio de las diferentes especies $\text{Fe}^{++}/\text{Cl}^-/\text{OH}^-$. El diagrama base se tomó de Benjamin, M.M. "Water Chemistry". (Benjamin, 2002).

Los resultados experimentales obtenidos a partir del pit simulado en las soluciones 0.1 M NaCl, 0.25 M NaCl y 0.5 M NaCl conducen a valores de pH y de las concentraciones de cloruro para el fondo del pit, que son representados en la figura 4.5. En base a los mismos puede considerarse que la especie predominante es FeCl^+ (Ver cálculos en sección siguiente).

4.1.2. pH

El incremento en la acidez, mostrado y modelado por Galvele [J.R. Galvele, 1981 y 1976; S.M. Gravano, 1984] se manifiesta claramente tanto en las experiencias potencioestáticas como en las galvanostáticas (Figura 3.3).

La presencia de cloruro, anión de ácido fuerte, contribuye a que esta situación se agudice, debido a la formación de sales totalmente disociadas que favorecen la hidrólisis del agua. La acidez de la alícuota en contacto con el metal se incrementa con la concentración de cloruro inicial, externa al pit, como se muestra en la figura 4.6.

Los menores valores de pH alcanzados son cercanos a 3 (Ver Apéndice II. A.II.3.), para la solución I, de mayor concentración en cloruro.

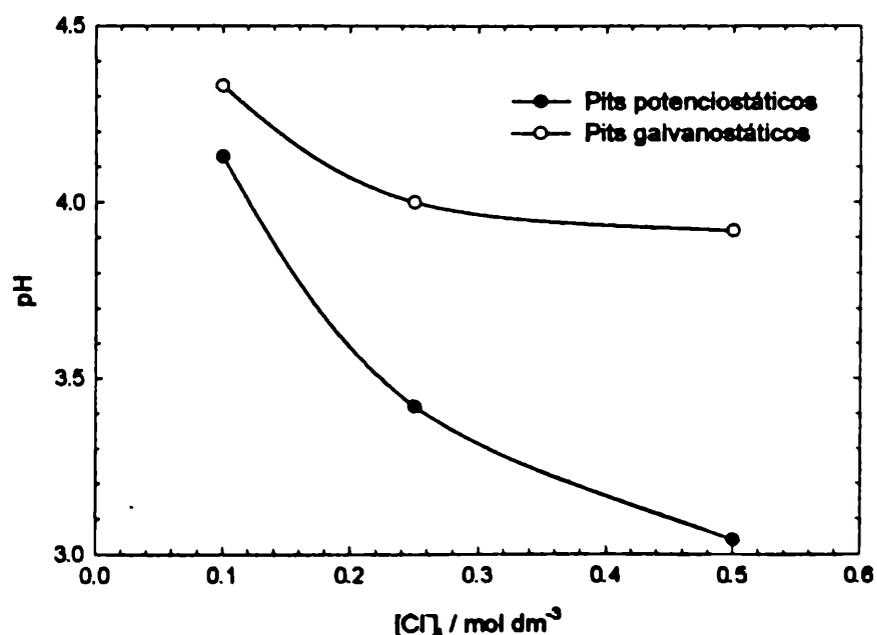
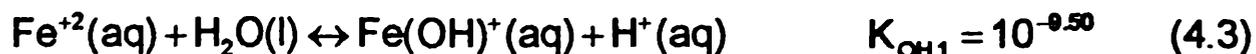


Figura 4.6: Variación del pH del electrolito cerca del fondo del tubo, en soluciones de distinta concentración inicial de NaCl.

Dado que la concentración de ion ferroso en el pit corresponde directamente a la corriente impuesta externamente galvanostática o potencioestáticamente (ver Sección 4.1.7. Intensidades de corrientes medida y gravimétrica), pueden realizarse los cálculos siguientes, que conducen a explicar el comportamiento de la concentración de cloruro a lo largo del pit, para las diferentes soluciones I, II y III, respectivamente.

Considerando el esquema de reacciones químicas presentadas anteriormente, ecuaciones (4.1), (4.3), (4.4), (4.6) y (4.7) y de acuerdo a las respectivas constantes de equilibrio, es razonable simplificarlo para

restringirlo a las reacciones siguientes, cuyos valores de constantes de equilibrio son mayores:



Planteando las ecuaciones correspondientes a las constantes de equilibrio, ecuaciones (4.20) a (4.22) y la ecuación para la cantidad total de Fe^{++} , resulta el siguiente sistema de ecuaciones:

$$10^{-9.5} = \frac{[\text{FeOH}^+][\text{H}^+]}{[\text{Fe}^{+2}]} \quad (4.20)$$

$$10^{0.9} = \frac{[\text{FeCl}^+]}{[\text{FeCl}^+][\text{Cl}^-]} \quad (4.21)$$

$$10^{0.04} = \frac{[\text{FeCl}_2]}{[\text{FeCl}^+][\text{Cl}^-]} \quad (4.22)$$

$$[\text{FeOH}^+] + 3[\text{Fe}^{+2}] + [\text{FeCl}^+] + [\text{FeCl}_2] = [\text{Fe}^{+2}]_{\text{tot}} \quad (4.23)$$

Reemplazando $[\text{H}^+]$, $[\text{Cl}^-]$ y $[\text{Fe}^{+2}]_{\text{tot}}$ a partir de los resultados experimentales, de las concentraciones de cloruro y de ion ferroso para el fondo del pit, (ver Apéndice II. A.II.7.) con los valores presentados en la tabla 4.2 y resolviendo el sistema para cada uno de los 6 casos de dicha tabla, se tienen los resultados que se muestran en la tabla 4.3.

Tabla 4.2: Valores de $[\text{H}^+]$, $[\text{Cl}^-]$ y $[\text{Fe}^{+2}]_{\text{tot}}$, en mol/l determinados experimentalmente:

	Condiciones Potenciostáticas			Condiciones Galvanostáticas		
	Solución I	Solución II	Solución III	Solución I	Solución II	Solución III
$[\text{H}^+]$	$10^{-3.04}$	$10^{-3.42}$	$10^{-4.13}$	$10^{-3.92}$	10^{-4}	$10^{-4.33}$
$[\text{Cl}^-]$	0.785	0.452	0.206	0.660	0.417	0.261
$[\text{Fe}^{+2}]_{\text{tot}}$	0.0046	0.00243	0.00115	0.00223	0.0021	0.00216

Tabla 4.3: Valores calculados para $[\text{FeOH}^+]$, $[\text{Fe}^{+2}]$, $[\text{FeCl}^+]$ y $[\text{FeCl}_2]$, en mol/l.

	Condiciones Potenciostáticas			Condiciones Galvanostáticas		
	Solución I	Solución II	Solución III	Solución I	Solución II	Solución III
$[\text{FeOH}^+]$	$1.09 \cdot 10^{-10}$	$2.41 \cdot 10^{-10}$	$9.80 \cdot 10^{-10}$	$4.87 \cdot 10^{-10}$	$8.48 \cdot 10^{-10}$	$2.51 \cdot 10^{-9}$
$[\text{Fe}^{++}]$	0.00031	0.00029	0.00023	0.00019	0.00027	0.00037
$[\text{FeCl}^+]$	0.0020	0.0010	0.00038	0.00097	0.00089	0.00077
$[\text{FeCl}_2]$	0.0017	0.00052	$8.49 \cdot 10^{-5}$	0.0007	0.0004	0.00022

Analizando las tablas 4.2 y 4.3 es posible observar que en todos los casos, hay un gran exceso de cloruro a lo largo de todo el pit, en consecuencia no se producirá un control difusional por parte de este ion.

La concentración de ion ferroso en el fondo del pit al cabo de las experiencias de 4 horas de simulación resulta del mismo orden para todas las soluciones, por lo que existirá similar atracción iónica para los iones cloruro. Esto conduce a la mayor concentración relativa del ion en el fondo del pit que se manifiesta para la solución III (Figura 4.1). Este efecto se acentúa en las experiencias llevadas a cabo en condiciones galvanostáticas, ya que se obliga al sistema a un flujo constante de iones ferroso dado que prácticamente no se forman otras especies con carga positiva en la interfase, en este rango de potenciales. Para la solución III (0.1 M NaCl), la corriente de las condiciones galvánicas (0.5 mA), es mayor que la resultante de aplicar la diferencia de potencial de 0.4 V (0.262 mA), como se muestra en la tabla 3.4. En consecuencia en este caso, el incremento en la concentración de cloruro de la figura 4.1 aparece por encima del respectivo obtenido potenciostáticamente.

Por otra parte, en las soluciones menos concentradas, la movilidad iónica se ve favorecida debido a que en estos casos los iones se encuentran sometidos a un menor impedimento estérico.

La tabla 4.3 muestra, en todos los casos, que la especie dominante en el fondo del pit debiera ser FeCl^+ , sin embargo la formación de FeCl_2 es posible [L.L. Shreir, 1998; J.C. Walton, 1996], y su concentración es proporcional a la cantidad de cloruro presente. Existe un incremento drástico en esta concentración cuando se pasa de $[\text{Cl}^-]_i$ 0.25 M a 0.5 M. Para el caso de las experiencias galvanostáticas se observa un aumento menos marcado.

4.1.3. Potenciales de corrosión y de activación del metal en el pit. Curvas de polarización

Los valores de potenciales de corrosión, determinados a circuito abierto antes de comenzar cada experiencia, resultan inversamente proporcionales a la concentración de cloruro, (Figura 4.7), estando sus valores en acuerdo a los presentados en la literatura específica por otros investigadores, para medios que contienen cloruro [G. Engelhardt, 1997; P.E. Zapp, 2002; R. Cabrera-Sierra, 2001; A. Turnbull, 2003].

Cuando se comparan las curvas de polarización de estado estacionario correspondientes a las soluciones conteniendo cloruro, figura 3.4, se observa que el potencial de activación del metal en el pit (ya corregido por caída óhmica) ocurre a aproximadamente -0.556 V para la solución 0.5 M NaCl, en tanto que para menores concentraciones de cloruro se tiene un mayor rango de potenciales en el que se mantiene la pasividad (Figura 4.7), concordante con la agresividad del cloruro.

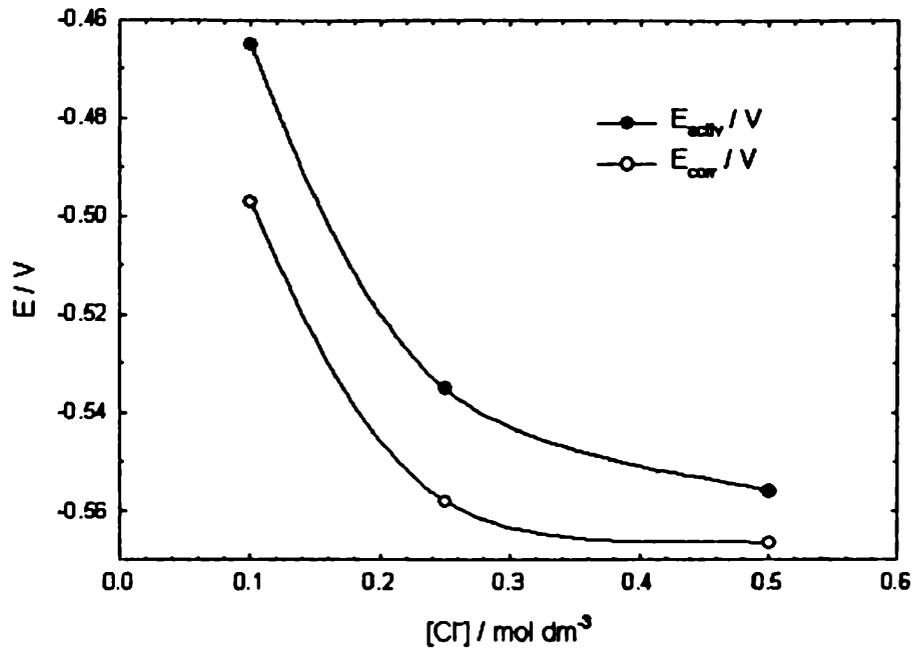


Figura 4.7: Variación del potencial de activación del metal en el pit correspondientes a las soluciones I (0.5 M NaCl), II (0.25 M NaCl) y III (0.1 M NaCl).

4.1.4. Voltamperometría cíclica

Las figuras 3.6 a 3.8 muestran que en las condiciones potenciodinámicas impuestas por el barrido de potencial, entre los potenciales catódico y anódicos estudiados, el pit permanece activo para las tres concentraciones de cloruro que se investigaron.

La influencia de la concentración de cloruro se pone de manifiesto para todas las velocidades de barrido de potencial. En la figura 4.8 se muestra este efecto para voltagramas obtenidos a $v = 200$ mV/s, $v = 20$ mV/s y $v = 2$ mV/s, respectivamente. Para la solución II, con 0.25 M NaCl, se observa la formación de un pequeño pico de corriente, para $v \leq 20$ mV/s. Sin embargo el pit no logra pasivarse y la corriente sigue aumentando. Para límites anódicos de $E_a = 0.2$ V (Figura 4.9) y $E_a = 0.6$ V (Figura 4.10), el ataque del ion cloruro se acentúa, obteniéndose mayores valores de densidades de corrientes anódicas a medida que crece el potencial. Por otra parte, se observa que el barrido catódico forma la histéresis característica del picado.

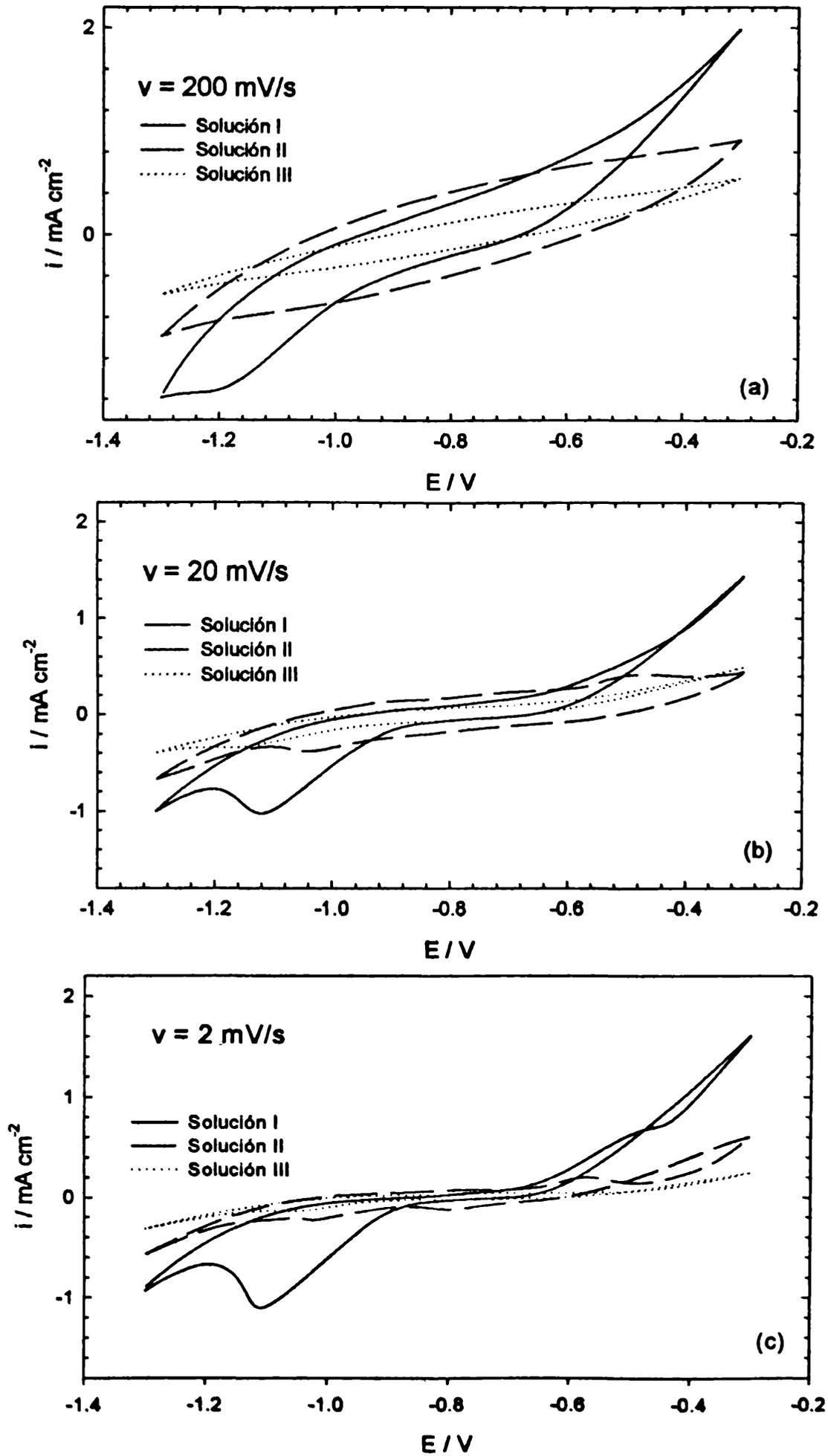


Figura 4.8: Voltamperogramas obtenidos con el pit simulado en las soluciones I: 0.5 M NaCl, II: 0.25 M NaCl y III: 0.1 M NaCl, a velocidades de barrido de potencial de (a) 200 mV/s, (b) 20 mV/s y (c) 2 mV/s; con potencial de límite anódico de $E_a = -0.3 \text{ V}$.

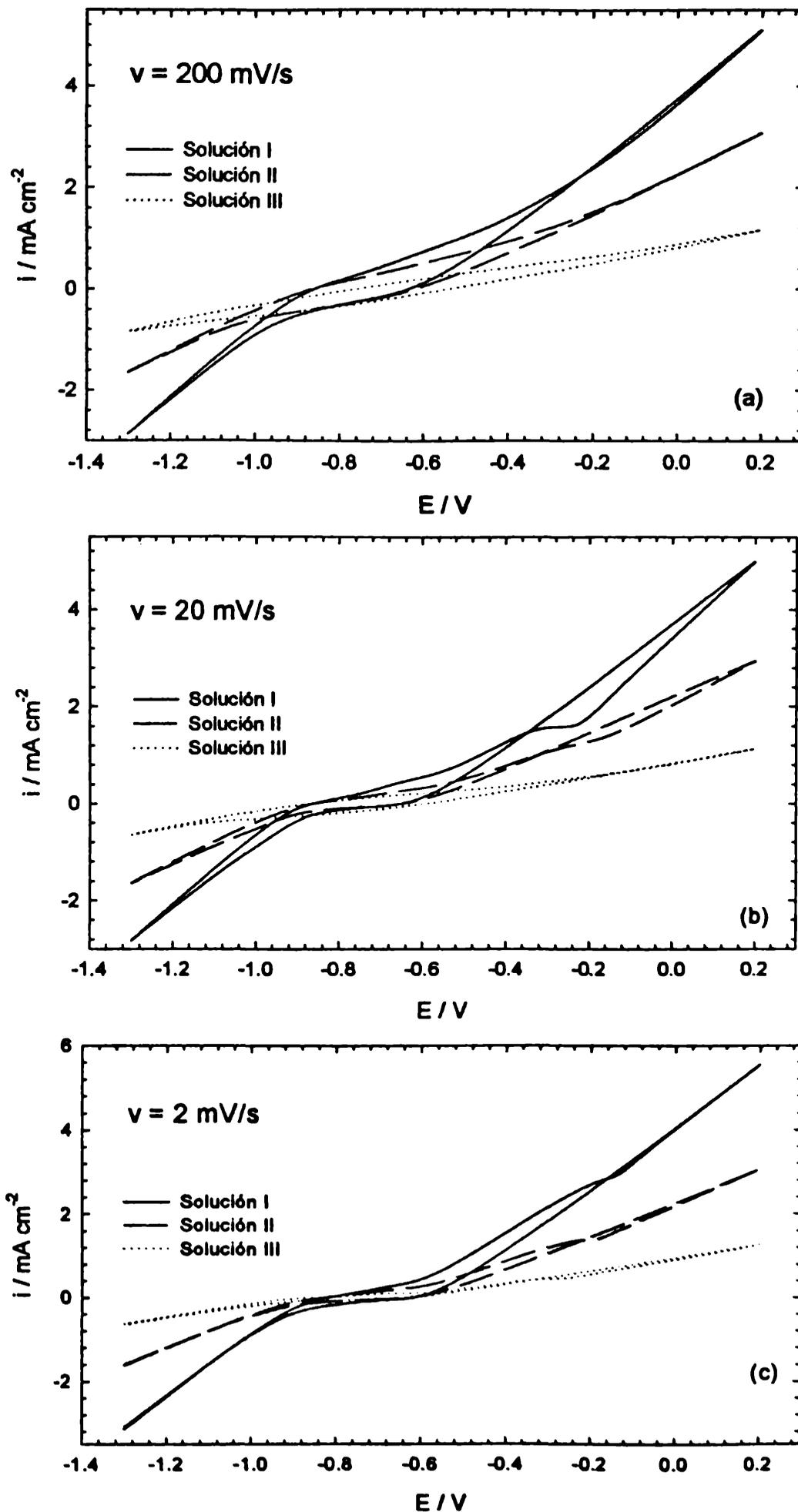


Figura 4.9: Voltamperogramas obtenidos con el pit simulado en las soluciones I: 0.5 M NaCl, II: 0.25 M NaCl y III: 0.1 M NaCl, a velocidades de barrido de potencial de (a) 200 mV/s, (b) 20 mV/s y (c) 2 mV/s; con potencial de límite anódico de $E_a = 0.2 \text{ V}$.

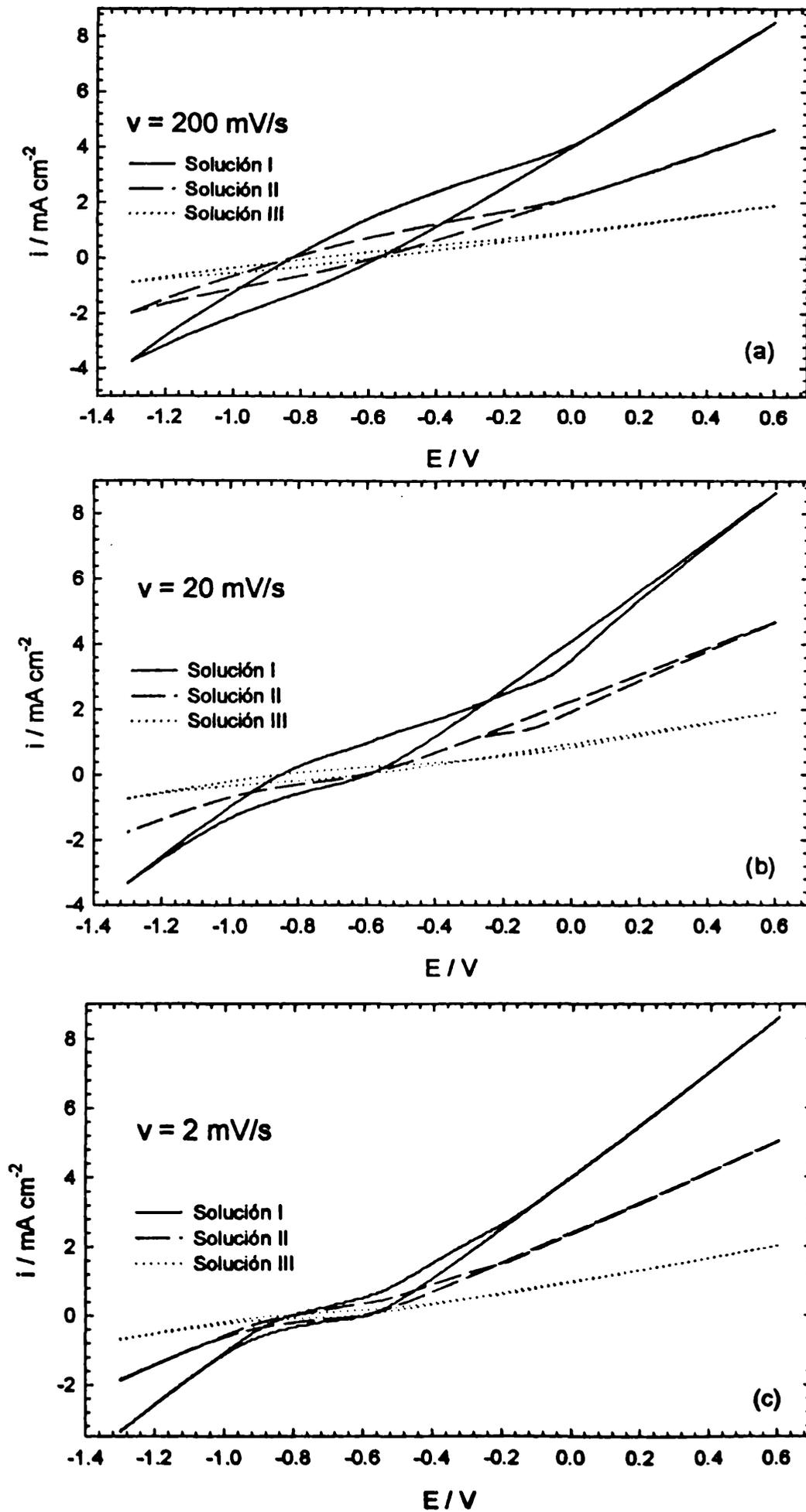


Figura 4.10: Voltamperogramas obtenidos con el pit simulado en las soluciones I: 0.5 M NaCl, II: 0.25 M NaCl y III: 0.1 M NaCl, a velocidades de barrido de potencial de (a) 200 mV/s, (b) 20 mV/s y 2 (c) mV/s; con potencial de límite anódico de $E_a = 0.6 \text{ V}$.

4.1.5. Diagrama de Pourbaix

Los datos presentados en las tablas 3.7 y 3.8 se emplean para ubicar los respectivos puntos en el diagrama de Pourbaix [M Pourbaix, 1984] para hierro (Figura 4.11). Esto permite observar la estabilidad termodinámica en las condiciones experimentales. Todos los puntos, ya sea los obtenidos bajo condiciones potencioestáticas como galvanostáticas, se localizan en la región del diagrama correspondiente a corrosión del hierro. Fundamentalmente hay formación de compuestos que contienen la especie Fe^{+2} [B. Beverskog, 1996; M. Pourbaix, 1995]. El pit simulado se encuentra termodinámicamente activo en todas las soluciones que solo contienen cloruro y bajo las condiciones estudiadas.

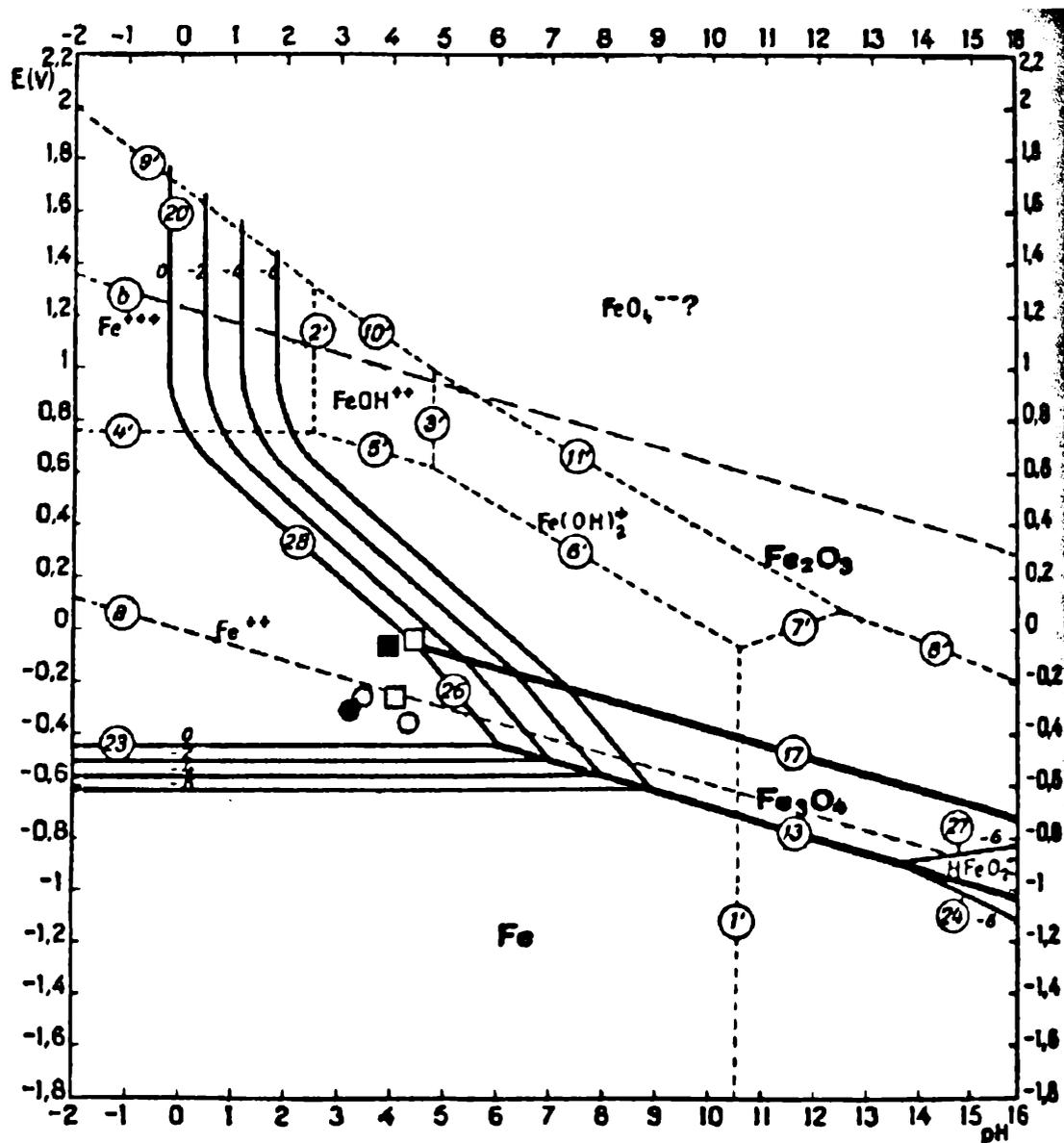


Figura 4.11: Ubicación de los puntos correspondientes a las soluciones I, II y III en el diagrama de Pourbaix. Circulares: pits potencioestáticos. Cuadrados: pits galvanostáticos. (●, ■) Solución I. (○, □) Solución II. (○, □) Solución III. El diagrama base se tomó del "Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions", de Pourbaix (Pourbaix, 1984).

4.1.6. Resistencia eléctrica, resistividad y conductividad

La conductividad de las soluciones fue establecida por dos caminos diferentes: método de los cuatro puntos y a través de la resistencia eléctrica, R , determinada de las curvas de polarización.

Empleando los valores de resistividad (ρ_e) que se presentan en la tabla 3.6 se obtiene la conductividad (σ) como:

$$\sigma = \frac{1}{\rho_e} \quad (4.24)$$

Con estos valores de resistividad y la ecuación (4.25) también es posible calcular la resistencia del electrolito.

$$R = \rho_e \frac{L}{S} \quad (4.25)$$

donde L es la longitud del pit y S la sección del mismo. (Los valores correspondientes a las soluciones I (0.5 M NaCl), II (0.25 M NaCl) y III (0.1 M NaCl) se muestran en la Tabla 4.4).

Por otro lado, de las curvas de polarización se obtuvo la resistencia eléctrica de cada sistema pit/solución (Tablas 3.7 y 3.8). A partir de estos valores de resistencia y empleando las ecuaciones (4.24) y (4.25) se calcularon los valores de conductividad para las soluciones I, II y III, los que también se muestran en la tabla 4.4. Un análisis riguroso indicaría que la conductividad varía a lo largo del pit, pero es posible hacer una aproximación a un valor constante e igual a la de la solución original.

Los valores de las resistencias obtenidos por ambos métodos son indicativos del buen acuerdo interno de estos resultados.

Tabla 4.4: Valores de resistencia y conductividad de las soluciones conteniendo cloruro.

Solución	Método de los cuatro puntos		Curvas de polarización	
	$\sigma / (\Omega\text{cm})^{-1}$	$R / \text{k}\Omega$	$\sigma / (\Omega\text{cm})^{-1}$	$R / \text{k}\Omega$
I: 0.5 M NaCl	0.04	0.888	0.042	0.891
II: 0.25 M NaCl	0.02	1.740	0.0231	1.545
III: 0.1 M NaCl	$9.62 \cdot 10^{-3}$	3.693	$9.78 \cdot 10^{-3}$	3.802

La figura 4.12 muestra la variación de la conductividad (σ) de las soluciones con la concentración de cloruro. En la misma figura se incluye el gráfico obtenido empleando valores de conductividad de las soluciones calculados en base a datos de la literatura [CRC Handbook, 1995].

Estos valores fueron calculados a partir de la expresión (4.26) [Standard Methods, 1995].

$$\sigma = \left[\sum_i |z_i| \Lambda_i C_i \right]_{\text{cationes}} + \left[\sum_i |z_i| \Lambda_i C_i \right]_{\text{aniones}} \quad (4.26)$$

donde:

z_i : es el número de equivalentes por mol,

Λ : es la conductancia equivalente del ion, en $\text{cm}^2/\Omega \text{ Eq}$,

C: es la concentración molar del ion.

y empleando los valores tabulados [CRC Handbook, 1995; Standard Methods, 1995]. Para el caso de NaCl en las concentraciones empleadas los valores resultantes se muestran en la tabla 4.5. Los cálculos de la conductividad del NaCl están corregidos por temperatura, debido a que la literatura presenta las tablas a 25°C [D.A. Skoog, 1992; K.P. Mischenko, 1985; S. Glasstone, 1970] y los experimentales fueron registrados en soluciones a 20°C.

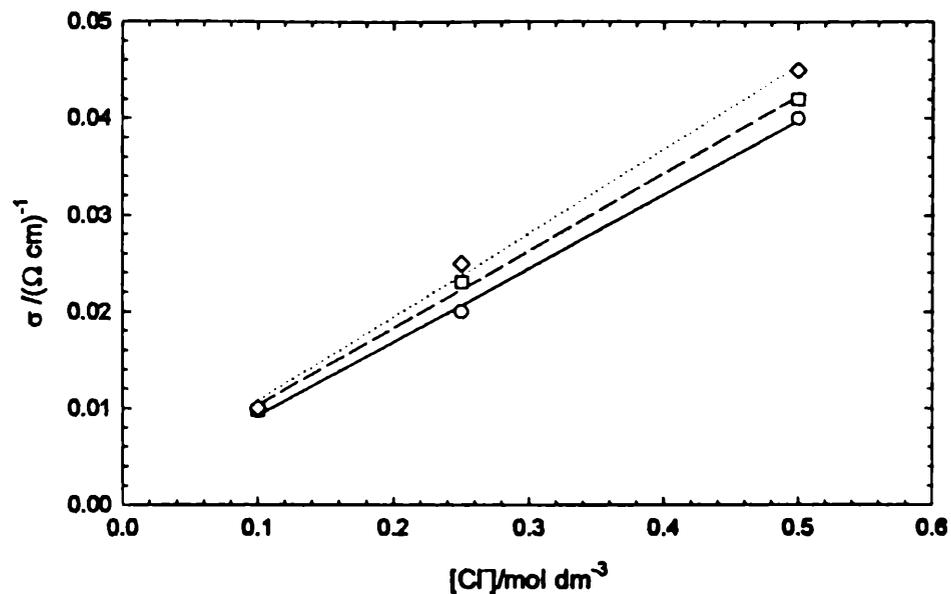


Figura 4.12: Dependencia de la conductividad de la solución con la concentración de cloruro, obtenida por: (—○—) Método de los cuatro puntos. (- -■- -) Curvas de Polarización. (····◇····) Valores calculados en base a la literatura [Standard Methods, 1995].

Tabla 4.5: Valores de conductividad iónica calculados a partir de los tabulados en la literatura.

Ion	$\Lambda / \left(\frac{\text{cm}^2}{\Omega \text{ Eq}} \right)$	Concentración molar	$\sigma / (\Omega \text{ cm})^{-1}$
Na ⁺	50.9	0.1	$5.09 \cdot 10^{-3}$
		0.25	0.0128
		0.5	0.02545
Cl ⁻	75.5	0.1	$7.55 \cdot 10^{-3}$
		0.25	0.0189
		0.5	0.0378
NaCl		0.1	0.0104
		0.25	0.0256
		0.5	0.0504

Los valores de conductividad calculados están sobre la base de una disociación iónica total, esto introduce un error ya que no se tiene en cuenta los iones que se encuentran formando parte de los complejos. Por esta razón los valores calculados resultan mayores que los determinados experimentalmente y las mayores diferencias se manifiestan para los electrolitos de mayor concentración. Por otro lado el uso de la ecuación (4.26) se adecua mejor para soluciones diluidas.

4.1.7. Intensidades de corrientes medida y gravimétrica.

A partir de los valores de pérdida de peso determinados en cada uno de los pits (ver Apéndice II, A.II.6.), tomando los valores promedio para cada solución y asumiendo que toda la corriente corresponde a la reacción de disolución de hierro, se calculó un valor de corriente que será llamada corriente gravimétrica (I_{grav}).

El cálculo se realizó empleando las ecuaciones (4.27) y (4.28):

$$Q = m_{Fe^{2+}} \cdot zF \quad (4.27)$$

$$Q = I t \quad (4.28)$$

donde:

$m_{Fe^{2+}}$: masa de hierro disuelto, en moles

z : número de electrones involucrados en la reacción de electrodo,
 $z = 2 \text{ Eq/mol}$

F : constante de Faraday, 96485.31 coul/Eq

I : intensidad de corriente, en Ampères

t : tiempo, en segundos

Los valores de corriente gravimétrica calculados, tanto para pits potencioestáticos como galvanostáticos se presentan en la tabla 4.6.

En la figura 4.13 se representan gráficamente los valores de corriente gravimétrica y los valores de corriente determinados experimentalmente (valores medios para los pits obtenidos bajo condiciones potencioestáticas, e $I = 0.5 \text{ mA}$ para los galvanostáticos), con lo que es posible observar la buena coincidencia en cada caso. Esto permite concluir que es correcta la asunción de que toda la corriente medida experimentalmente corresponde a la disolución de hierro.

Tabla 4.6: Valores de corriente calculada a partir de la pérdida de peso del electrodo de acero, I_{grav} .

Solución	I_{grav} / mA	
	Pits Potencioestáticos	Pits Galvanostáticos
I: 0.50 M NaCl	1.08	0.51
II: 0.25 M NaCl	0.58	0.50
III: 0.10 M NaCl	0.26	0.51

La figura 4.13 indica que bajo condiciones galvanostáticas, esto es, fijando la velocidad de reacción, en este caso la disolución de hierro, la pérdida de peso del metal resulta prácticamente independiente de la concentración inicial de cloruro. Para las medidas potencioestáticas, sin embargo, donde la velocidad de reacción se adecua a la diferencia de potencial aplicada, la masa de hierro que se disuelve es directamente proporcional a la concentración inicial de cloruro en la solución.

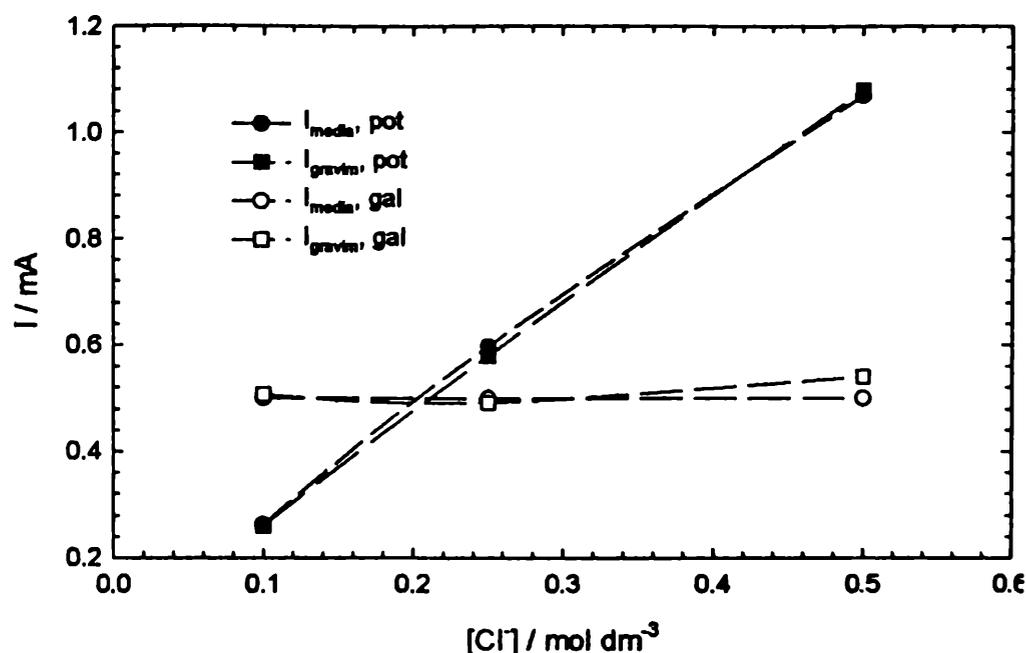


Figura 4.13: Corrientes gravimétrica (calculada) y media (medida experimentalmente), respectivamente, como función de la concentración de cloruro.

A partir de los cálculos de concentraciones de las especies mayoritarias, es posible notar que la concentración de la especie FeCl^+ es linealmente proporcional a la concentración inicial de cloruro en el caso de los pits simulados bajo condiciones potencioestáticas (Figura 4.14), donde las reacciones químicas pueden adecuar su velocidad libremente. En tanto que en el caso de la simulación galvánica, a $I = 0.5 \text{ mA}$, se tiene una relación levemente creciente pero no lineal. Ambas curvas se acercan para $[\text{Cl}^-]_i = 0.25 \text{ M}$ dado que es para esta solución que la corriente resultante del proceso potencioestático y la impuesta galvanostáticamente son muy cercanas (Tabla 4.6). Para el caso de la solución 0.5 M NaCl , la velocidad de reacción, cuando esta progresa libremente, es mucho mayor que la condicionada galvanostáticamente y lo contrario ocurre para la solución menos concentrada, solución III: 0.1 M NaCl .

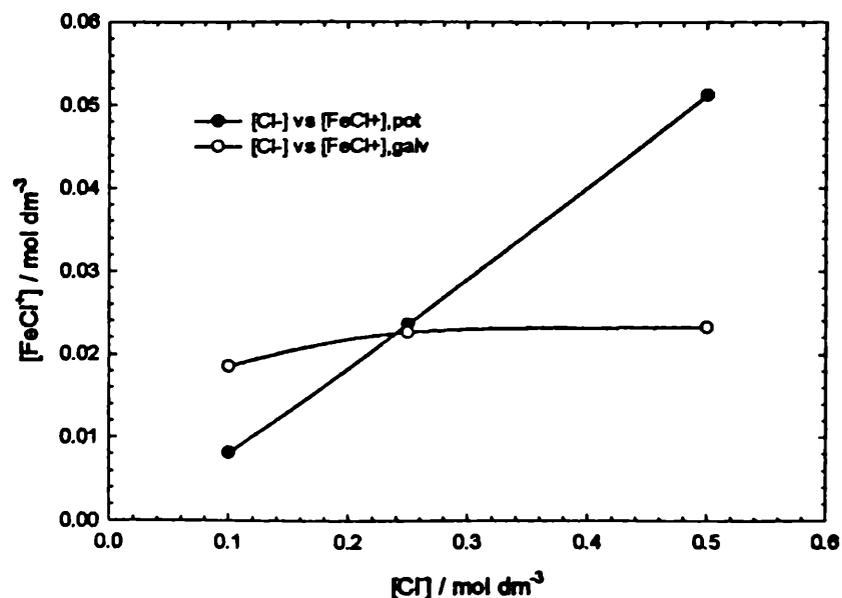


Figura 4.14: Concentración de la especie FeCl^{2+} como función de la concentración inicial de cloruro.

4.1.8. Ensayos Adicionales

4.1.8.1. Medidas de resistencia de polarización

A partir de los valores de resistencia de polarización determinados por el método de los tres puntos y empleando la ecuación de Stern y Geary [E.E. Stansbury, 2000] se calculó la corriente de corrosión para cada una de las soluciones que contienen NaCl.

$$i_{\text{corr}} = \frac{B}{R_p} \quad (4.29)$$

donde: i_{corr} : densidad de corriente de corrosión, $i = \text{V/A}$

R_p : resistencia de polarización

B : la constante obtenida a partir de las pendientes de la ecuación de Tafel [D.A. Jones, 1992; F. Mansfeld, 1976; S. Ahmad, 1995].

La constante B se expresa como función de las pendientes de Tafel, de acuerdo a:

$$B = \frac{\beta_{\text{ox}} \beta_{\text{red}}}{2.3 (\beta_{\text{ox}} + \beta_{\text{red}})} \quad (4.30)$$

donde: β_{ox} : constante de Tafel para la hemirreacción de oxidación.

β_{red} : constante de Tafel para la hemirreacción de reducción.

Se ha observado experimentalmente (E. Heitz, 1968 y 1969; M. Stern, 1958; M.S. Walter, 1969; M.Reboul, 1973; W Hofmann, 1966; M.E. Indig, 1969; K.B. Oldham, 1972 y 1973; G. Polombarini, 1973) que los valores de β_{ox} normalmente se encuentran en el rango de entre 60 y 120 mV, mientras que los de β_{red} pueden variar entre 60 mV e ∞ (en este último caso se tiene

control difusional de la reacción catódica) [D.A. Jones, 1992]. Con estos rangos para los valores de β , los extremos de B son 13 y 52 mV, correspondiendo a $\beta_{ox} = \beta_{red} = 60$ mV y $\beta_{ox} = 120$ mV, $\beta_{red} = \infty$, respectivamente. Si $\beta_{ox} = \beta_{red} = 120$ mV, es común utilizar la aproximación de $B = 26$ mV.

Dado que este valor de B corresponde a la mitad del valor máximo y el doble del mínimo, el error esperado en la corriente de corrosión calculado con $B = 26$ mV en la ecuación (4.29), estará afectado por un factor de 2 como máximo. En consecuencia utilizar

$$i_{corr} = \frac{0.026V}{R_p} \quad (4.31)$$

proporciona una estimación razonablemente buena.

Empleando los datos de la tabla 3.10 y considerando la resistencia de polarización como:

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i} \quad (4.32)$$

se calcularon los valores de corriente de corrosión mostrados en la tabla 4.7, correspondientes a las soluciones I, II y III, obtenidos considerando el área del fondo del pit como $A = 0.152$ cm².

Tabla 4.7: Resistencia de polarización y corriente de corrosión del pit simulado en soluciones conteniendo diferente concentración de cloruro.

Solución	R_p /k Ω	i_{corr} /(μ A/cm ²)	E_{corr} /mV
I: 0.5 M NaCl	2.52	67.74	-0.567
II: 0.25 M NaCl	5.06	33.78	-0.558
III: 0.1 M NaCl	17.70	9.66	-0.497

Los valores de la velocidad de corrosión son proporcionales a la concentración de cloruro y presentan buena coincidencia con los obtenidos por medio de medidas de impedancia electroquímica (Sección 4.1.8.2., Figura 4.15).

4.1.8.2. Espectroscopía de impedancia Electroquímica (EIS)

La figura 3.9 muestra que el proceso de disolución del acero depende significativamente del potencial aplicado. Para $E = 0.4$ V el pit se encuentra activo y la mayor velocidad de corrosión se puede observar a través de la respuesta de impedancia (Figura 4.15).

En todos los casos los diagramas de Nyquist muestran un semicírculo capacitivo deprimido. Si se compara la respuesta para diferentes soluciones electrolíticas, a los respectivos potenciales de circuito abierto y a $E = 0.4$ V, se aprecia claramente la influencia de la concentración de cloruro, en la figura 4.15 se muestra el caso con sobrepotencial. La concentración iónica, decreciente de solución I a solución III, se refleja en los valores de la resistividad del electrolito. Por su parte la acción del ion cloruro conduce a

una menor resistencia de polarización a medida que su concentración es mayor.

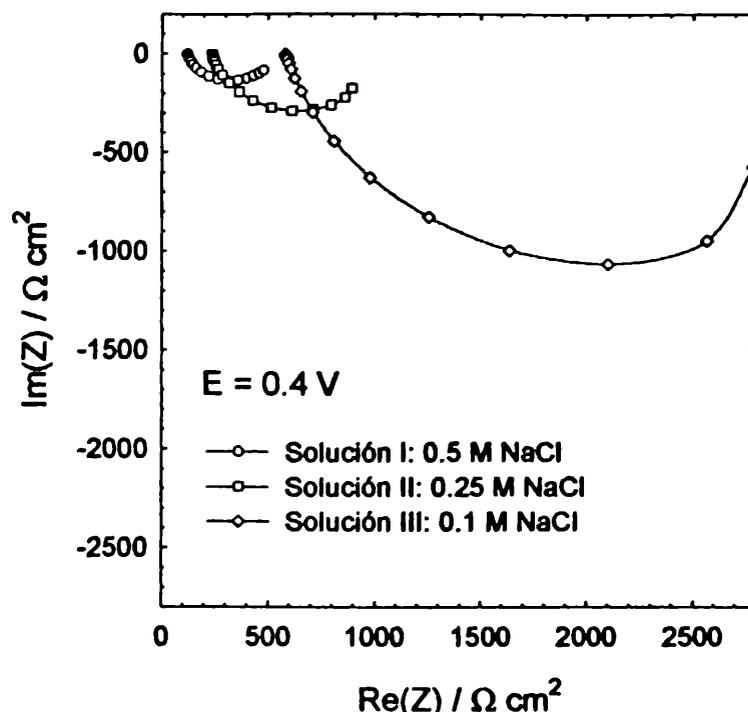


Figura 4.15: Diagramas de Nyquist a $E = 0.4 \text{ V}$, correspondiente a soluciones con diferentes concentraciones de NaCl.

Asumiendo un circuito equivalente sencillo como el mostrado en la figura 4.16, los datos experimentales pueden ajustarse empleando la siguiente función de transferencia:

$$Y_{CPE}(j\omega) = (j\omega)^\alpha Y_0 \quad (4.33)$$

con:
$$Y_0 = C_{dl}^\alpha [R_\Omega^{-1} + R_p^{-1}]^{1-\alpha} \quad (4.34)$$

- donde:
- R_Ω : resistencia del electrolito,
 - $\omega = 2 \pi f$
 - f: frecuencia
 - CPE: elemento de fase constante
 - C_{dl} : capacidad de la doble capa electroquímica de Helmholtz.
 - α : constante relacionada con la distribución de las constantes de tiempo.
 - R_p : resistencia de polarización.

Para este modelo simple, la resistencia de polarización (R_p) puede considerarse igual a la resistencia de transferencia de carga (R_{CT}) [J. Ross MacDonald, 1987; K. Jüttner, 1990; F. Mansfeld, 1981 y 1982; D.C. Silverman, 1986].

La tabla 4.8 muestra los parámetros anteriores obtenidos a partir del ajuste, para las experiencias realizadas a potencial de circuito abierto (E_{ca}) y con sobrepotencial de $E = 0.4 \text{ V vs SCE}$.

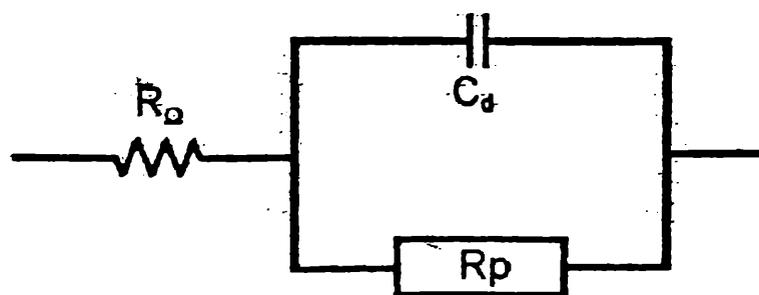


Figura 4.16: Circuito eléctrico equivalente, cuya función de transferencia se utilizó para realizar los ajustes de los diagramas de impedancia.

Tabla 4.8: Parámetros de ajuste de los diagramas de impedancia obtenidos en el pit simulado para las soluciones que contienen cloruro.

E / V	R _o /Ω	R _p /Ω	α	C _d /(μ F/cm ²)
Solución I: 0.5 M NaCl				
E _{ca}	890	2982	0.79	59.3
0.4	920	63	0.77	43.3
Solución II: 0.25 M NaCl				
E _{ca}	1528	5241	0.78	48.46
0.4	1537	49.9	0.84	10.88
Solución III: 0.1 M NaCl				
E _{ca}	3795	18150	0.81	66.88
0.4	3790	264.6	0.83	39.16

Empleando la resistencia del electrolito es posible calcular la conductividad de cada una de las soluciones (Tabla 4.9), donde se puede ver la buena concordancia de los valores de conductividad así obtenidos con los presentados previamente resultantes de otros métodos, tabla 4.4.

Por otra parte, usando la resistencia de polarización, se calcula la corriente de corrosión para cada solución, utilizando la ecuación de Stern y Geary. Los valores obtenidos se muestran en la tabla 4.9.

En la figura 4.17 se presenta la corriente de corrosión a potencial de circuito abierto obtenida a partir de la técnica de resistencia de polarización y por impedancia electroquímica.

Tabla 4.9: Conductividad y corriente de corrosión a potenciales de circuito abierto vs. SCE.

Solución	$\sigma / (\Omega \text{ cm})^{-1}$	I _{corr}
I	0.040	57.36 μ A/cm ²
II	0.023	32.64 μ A/cm ²
III	0.0094	9.42 μ A/cm ²

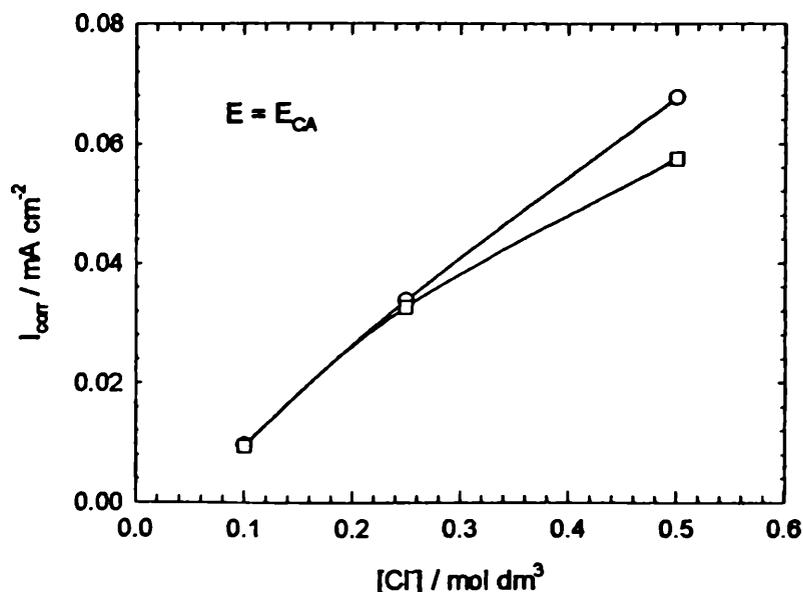


Figura 4.17: Corriente de corrosión en función de la concentración inicial de cloruro, a potencial de circuito abierto obtenidas a partir de la técnica de resistencia de polarización (O) y por impedancia electroquímica (□).

4.2. EXPERIENCIAS CON NITRITO DESDE EL INICIO

Las experiencias realizadas en presencia de nitrito se llevaron a cabo empleando dos metodologías diferentes: a) utilizando soluciones que desde el comienzo de la experiencia contenían ambos iones, cloruro y nitrito, y, b) iniciando el experimento de simulación del pit con una solución que sólo contenía cloruro y al cabo de un tiempo controlado se agregó el nitrito. En la presente Sección 4.2 se analizan los resultados correspondientes a las primeras, es decir las realizadas empleando las soluciones que han sido designadas como: Solución A: 0.5 M NaCl + 0.4 M NaNO₂, Solución B: 0.25 M NaCl + 0.2 M NaNO₂, Solución C: 0.1 M NaCl + 0.08 M NaNO₂, Solución D: 0.1 M NaCl + 0.15 M NaNO₂. En la Sección 4.3 se realiza el análisis de las experiencias iniciadas en soluciones conteniendo cloruro y con posterior adición de nitrito.

4.2.1. Concentración de cloruro

Aún en presencia de nitrito, la concentración de cloruro crece desde la boca hacia el fondo durante la simulación del pit. Sin embargo lo hace en mucha menor proporción que en ausencia del ion inhibidor. La observación anterior es válida para todos los casos estudiados, ya sea que, las experiencias se hayan llevado a cabo potenciostática o galvanostáticamente, (Figuras 3.10 y 3.11). La figura 4.18 muestra los perfiles de cloruro a lo largo del pit simulado en las soluciones A (0.5 M NaCl + 0.4 M NaNO₂), B (0.25 M NaCl + 0.2 M NaNO₂), C (0.1 M NaCl + 0.08 M NaNO₂) y D (0.1 M NaCl + 0.15 M NaNO₂) comparativamente con los obtenidos para las respectivas soluciones con igual contenido de cloruro, pero sin nitrito.

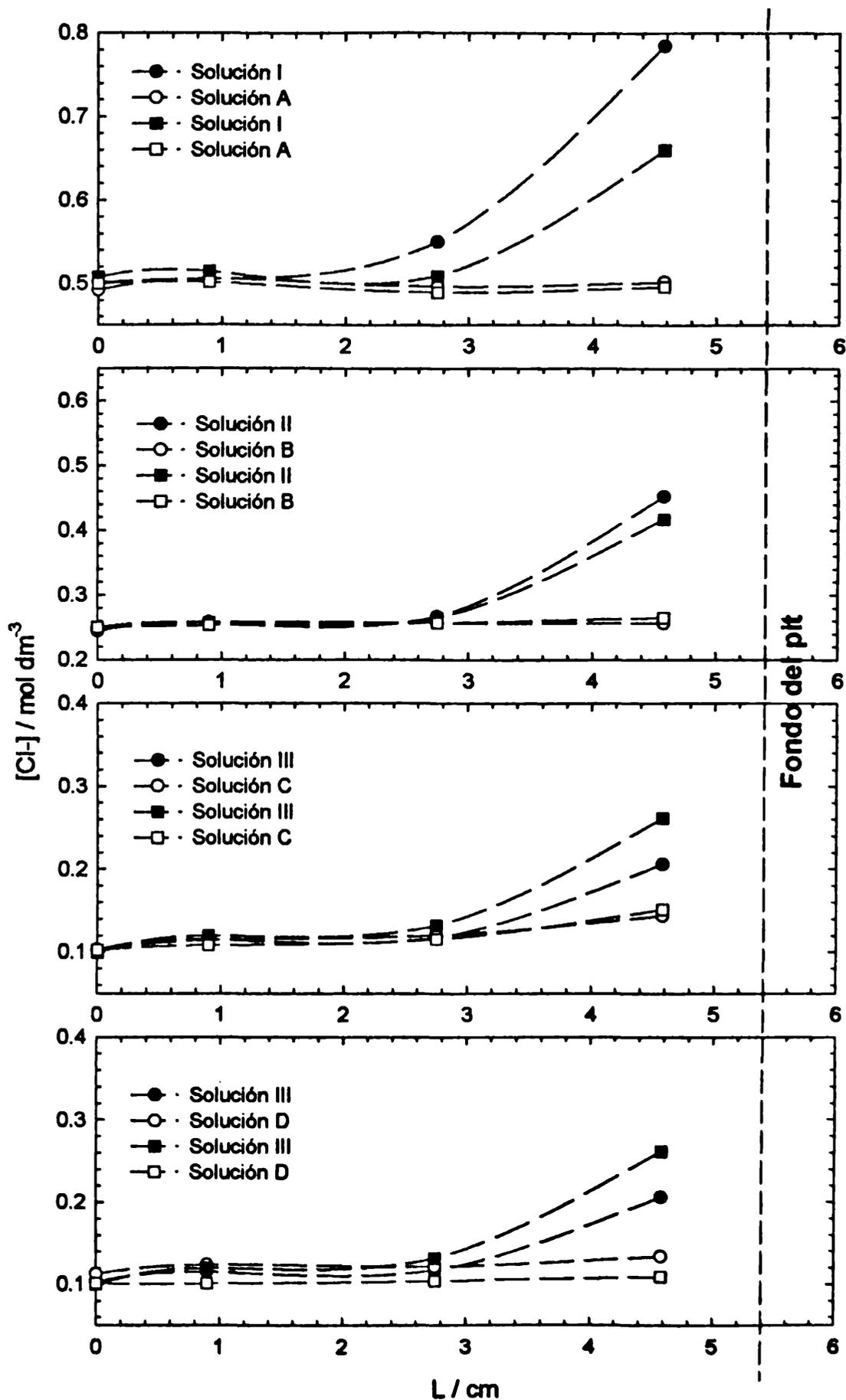


Figura 4.18: Perfiles de concentración de cloruro en función de la profundidad del pit para soluciones: ((a) I (0.5 M NaCl) y A (0.5 M NaCl + 0.4 M NaNO_2)). (b) II (0.25 M NaCl) y B (0.25 M NaCl + 0.20 M NaNO_2). (c) III (0.1 M NaCl) y C (0.1 M NaCl + 0.08 M NaNO_2). (d) III (0.1 M NaCl) y D (0.1 M NaCl + 0.15 M NaNO_2). En todos los casos los círculos corresponden a condiciones potenciostáticas y los cuadrados a condiciones galvanostáticas.

El efecto de mayor incremento relativo a la concentración inicial de cloruro que ocurre en las soluciones de menor concentración inicial de este ion, y que fuera observado cuando no hay nitrito, también se aprecia en presencia del inhibidor (Figura 3.11). Los aumentos de concentración de cloruro relativos a la concentración inicial son notablemente diferentes, variando desde 40% en la solución C (0.1 M NaCl + 0.08 M NaNO₂) hasta 2% para la solución A (0.5 M NaCl + 0.4 M NaNO₂).

La drástica disminución en la acumulación de cloruro en el fondo del pit, respecto de la que ocurre cuando en el electrolito sólo hay cloruros puede asociarse a una doble influencia del nitrito: en el transporte iónico y en las reacciones químicas que tienen lugar, como se explica más adelante, en la discusión de las concentraciones de nitrito.

La concentración de cloruro en el fondo del pit al cabo de 4 hs de simulación de actividad del mismo, tiene una relación lineal con la concentración inicial del ion, al igual que ocurría en las soluciones libres de nitrito (Figura 4.19).

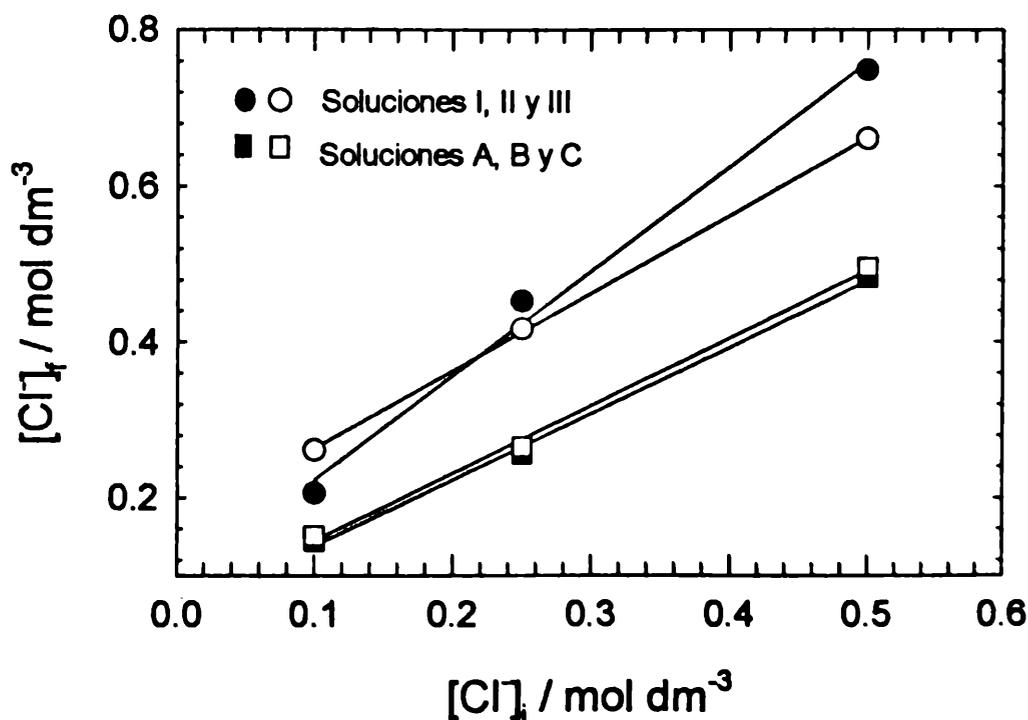


Figura 4.19: Variación de la concentración de cloruro en la alícuota de electrolito inmediata al fondo del pit como función de la concentración inicial del ion. Para soluciones conteniendo solo cloruro: I, II y III y con ambos iones, soluciones A, B y D. (●, ■) Pits potencioestáticos. (○, □) Pits galvanostáticos.

4.2.2. Concentración de nitrito

Se realizaron experiencias en soluciones conteniendo nitrito, en presencia y en ausencia de cloruro. Para el primer caso se mantuvo la relación $[\text{NO}_2^-]/[\text{Cl}^-] = 0.8$ para las soluciones A, B y C, en tanto que para la solución D se usó $[\text{NO}_2^-]/[\text{Cl}^-] = 1.5$.

La concentración de nitrito al cabo de las experiencias de simulación del pit, tanto potenciostáticas como galvanostáticas, decrece desde la boca hacia el fondo del pit (Figuras 3.12 a 3.14).

Para las soluciones libres de cloruro NI: 0.4 M NaNO₂ y NII: 0.2 M NaNO₂, esta disminución relativa a la concentración inicial, es mucho más acentuada en las experiencias bajo condiciones galvanostáticas. En presencia de cloruro se aprecia un mayor consumo de nitrito para las soluciones de menor concentración inicial del ion, como puede apreciarse en la figura 3.14.

La variación de ambas concentraciones, cloruro y nitrito, como una función de la profundidad, para las soluciones que contienen nitrito se muestra en las figuras 4.20 y 4.21, para las experiencias realizadas en condiciones potenciostáticas y galvanostáticas, respectivamente.

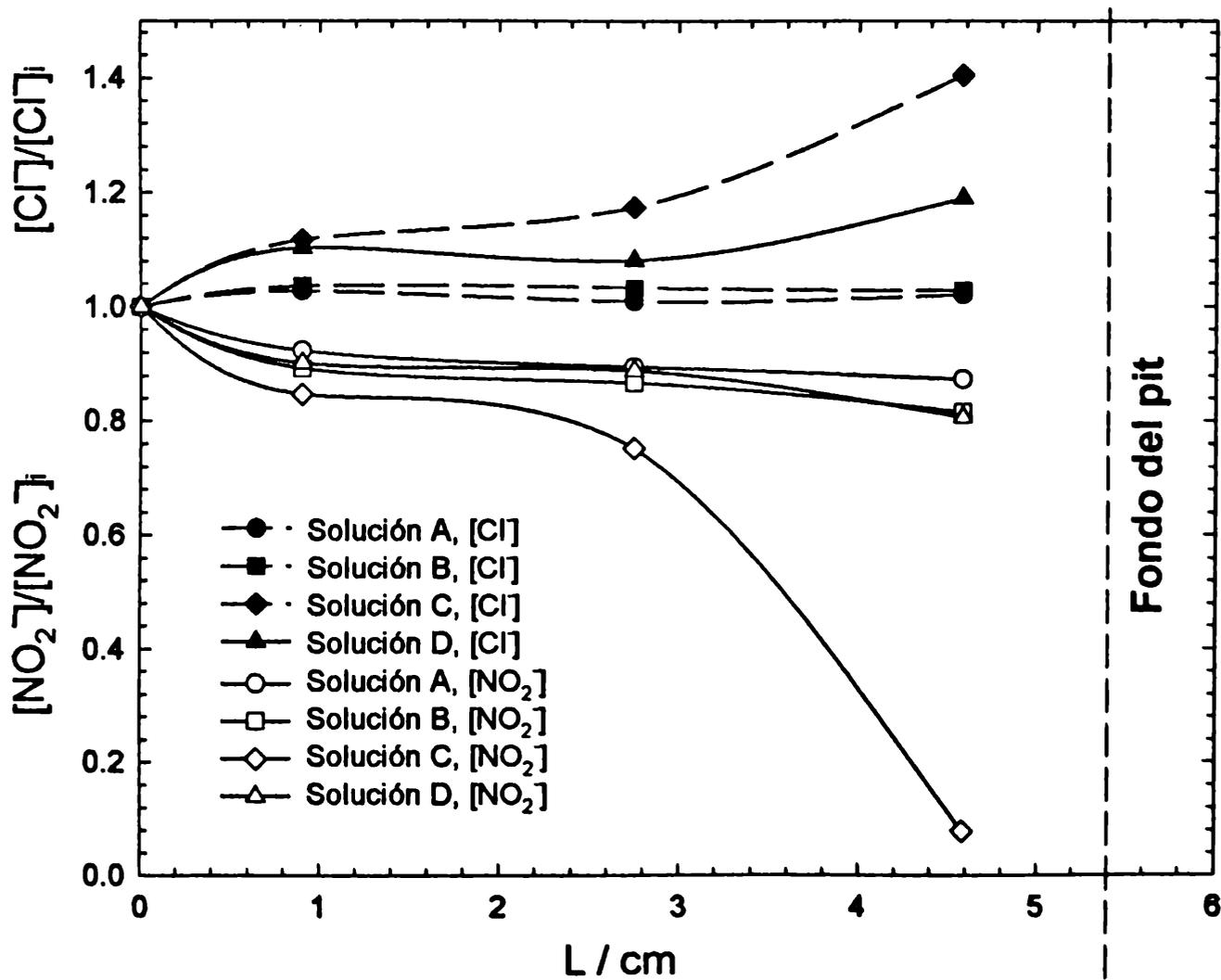


Figura 4.20: Crecimiento de la concentración de cloruro y decrecimiento de la concentración de nitrito en función de la profundidad del pit para las diferentes soluciones electrolíticas. Condiciones potenciostáticas.

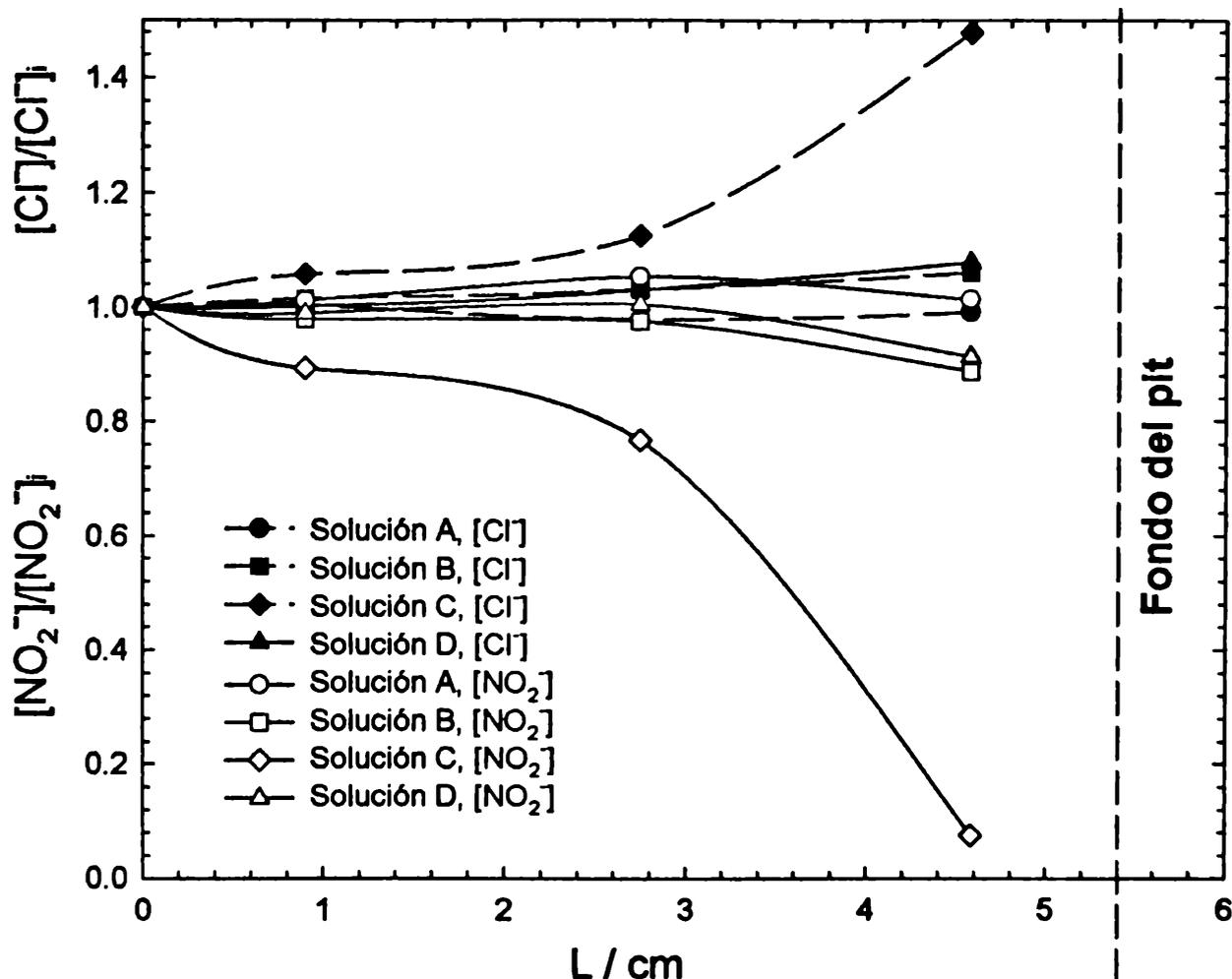


Figura 4.21: Crecimiento de la concentración de cloruro y decrecimiento de la concentración de nitrito en función de la profundidad del pit para las diferentes soluciones electrolíticas. Condiciones galvanostáticas.

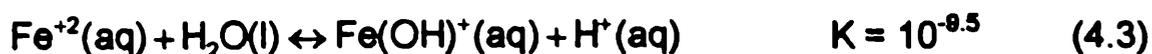
La presencia de nitrito en el medio ácido que provee el pit y con disponibilidad de iones ferroso, conduce a la oxidación de éste a férrico a través de la formación de complejos [Cotton, 1988; Sharpe, 1992; Michael, 1989; Colburn, 1966; Chalamet, 1973; Klimisch, 1975; Weber, 2002] que constituyen intermediarios de reacción.

En este trabajo se plantea el siguiente modelo simplificado de reacciones químicas que resulta consistente con los resultados experimentales obtenidos:

Al igual que en las experiencias realizadas sólo con cloruro, se asume que por inducción externa, ya sea aplicando una diferencia de potenciales o galvanostáticamente, ocurre la reacción electroquímica



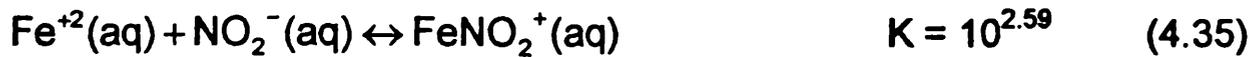
que conduce a que la hidrólisis del agua:



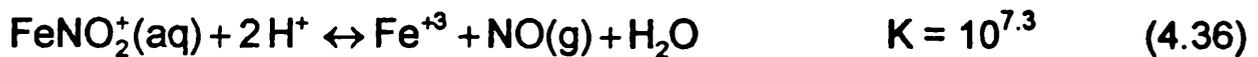
y debido a la presencia de iones cloruros se formará la especie:



La presencia de nitrito permite la formación de una especie FeNO_2^{+} [Cotton, 1996], como uno de los complejos intermedios, con lo cual se tiene:



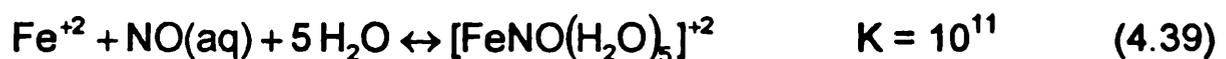
la reacción de óxido-reducción propiamente dicha, en forma global puede expresarse como:



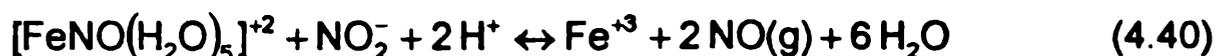
donde las hemirreacciones correspondientes son:



El óxido nítrico generado inicialmente por la reacción (4.38) se combina con el Fe^{+2} libre para formar un ferronitrosil complejo, de característico color marrón ámbar y de aspecto gelatinoso y coloidal.



Si bien el ion Fe^{+3} puede formar complejos con el NO_2^{-} , las constantes de formación de tales complejos indican que lo hace en mucho menor proporción [Michael, 1989]. Bajo la forma de ferronitrosilo, el ion ferroso se oxida a férrico por reacción del complejo con el exceso de nitrito [Cotton, 1988], a la vez se que se forma más óxido nítrico gaseoso, según:



Teniendo en cuenta las reacciones (4.3), (4.6), (4.35), (4.36), (4.39) y sus respectivas constantes de equilibrio, es razonable considerar que las ecuaciones gobernantes son las tres primeras, con lo cual se puede plantear el siguiente sistema de ecuaciones:

$$10^{-9.5} = \frac{[\text{FeOH}^{+}][\text{H}^{+}]}{[\text{Fe}^{+2}]} \quad (4.20)$$

$$10^{0.9} = \frac{[\text{FeCl}^+]}{[\text{Fe}^{+2}][\text{Cl}^-]} \quad (4.21)$$

$$10^{2.59} = \frac{[\text{FeNO}_2^+]}{[\text{Fe}^{++}][\text{NO}_2^-]} \quad (4.41)$$

$$[\text{FeOH}^+] + 3[\text{Fe}^{+2}] + [\text{FeCl}^+] + [\text{FeNO}_2^+] = [\text{Fe}^{++}]_{\text{tot}} \quad (4.42)$$

Reemplazando $[\text{H}^+]$, $[\text{Cl}^-]$, $[\text{NO}_2^-]$ y $[\text{Fe}^{++}]_{\text{tot}}$ a partir de los resultados experimentales presentados en la tabla 4.10 y resolviendo el sistema para cada uno de los ocho casos de dicha tabla, se determinan las concentraciones de las especies presentes en el pit, cuyos valores calculados que se muestran en la tabla 4.11.

Tabla 4.10: Valores de $[\text{H}^+]$, $[\text{Cl}^-]$, $[\text{NO}_2^-]$ y $[\text{Fe}^{++}]_{\text{tot}}$, en mol/l determinados experimentalmente:

Condiciones Potenciostáticas				
	Solución A	Solución B	Solución C	Solución D
$[\text{H}^+]$	$10^{-4.83}$	$10^{-4.52}$	$10^{-2.31}$	$10^{-4.71}$
$[\text{Cl}^-]$	0.4827	0.256	0.1437	0.134
$[\text{NO}_2^-]$	0.3417	0.1631	0.0063	0.1163
$[\text{Fe}^{++}]_{\text{tot}}$	0.0023	0.0018	0.0009	0.0007
Condiciones Galvanostáticas				
	Solución A	Solución B	Solución C	Solución D
$[\text{H}^+]$	$10^{-5.12}$	$10^{-4.41}$	$10^{-2.08}$	$10^{-4.26}$
$[\text{Cl}^-]$	0.4963	0.265	0.1513	0.1083
$[\text{NO}_2^-]$	0.377	0.1690	0.006	0.1318
$[\text{Fe}^{++}]_{\text{tot}}$	0.00193	0.00163	0.0018	0.0015

Tabla 4.11: Valores calculados para $[\text{FeOH}^+]$, $[\text{Fe}^{+2}]$, $[\text{FeCl}^+]$ y $[\text{FeNO}_2^+]$, en mol/l.

Condiciones Potenciostáticas				
	Solución A	Solución B	Solución C	Solución D
$[\text{FeOH}^+]$	$3.52 \cdot 10^{-10}$	$2.75 \cdot 10^{-10}$	$8.81 \cdot 10^{-12}$	$2.30 \cdot 10^{-10}$
$[\text{Fe}^{++}]$	$1.64 \cdot 10^{-5}$	$2.63 \cdot 10^{-5}$	0.000136	$1.42 \cdot 10^{-5}$
$[\text{FeCl}^+]$	$6.31 \cdot 10^{-5}$	$5.34 \cdot 10^{-5}$	0.000156	$1.51 \cdot 10^{-5}$
$[\text{FeNO}_2^+]$	0.00219	0.00167	0.000335	0.000642
Condiciones Potenciostáticas				
	Solución A	Solución B	Solución C	Solución D
$[\text{FeOH}^+]$	$5.24 \cdot 10^{-10}$	$1.87 \cdot 10^{-10}$	$1.047 \cdot 10^{-11}$	$1.56 \cdot 10^{-10}$
$[\text{Fe}^{++}]$	$1.26 \cdot 10^{-5}$	$2.30 \cdot 10^{-5}$	0.000275	$2.72 \cdot 10^{-5}$
$[\text{FeCl}^+]$	$4.95 \cdot 10^{-5}$	$4.84 \cdot 10^{-5}$	0.000331	$2.34 \cdot 10^{-5}$
$[\text{FeNO}_2^+]$	0.00184	0.00151	0.000643	0.00139

La tabla 4.11 muestra, en todos los casos, que la especie dominante en el fondo del pit debiera ser FeNO_2^+ , cuya concentración es a su vez proporcional a la concentración inicial de nitrito.

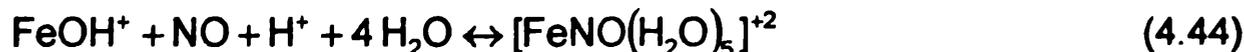
Dado el alto valor de la constante de equilibrio ($K = 10^{11}$) de la reacción (4.39), puede interpretarse que el Fe^{+2} presente formará rápidamente el ferronitrosil complejo, cuya descomposición conduce a la formación de NO gaseoso, determinado experimentalmente por cromatografía gaseosa en el gas recogido durante la evolución del pit simulado.

Es necesario aclarar que los cálculos precedentes se realizaron empleando como dato las concentraciones de nitrito determinadas espectroscópicamente al cabo de las experiencias de simulación del pit, durante cuatro horas. Dado que el nitrito tiene una conversión final a NO gaseoso que se elimina del pit en forma de burbujas, la concentración final que se determina no corresponde exactamente a la que se tiene a lo largo de la experiencia, sin embargo puede utilizarse como una aproximación razonable. Por lo anterior, el mayor error se manifiesta en la solución que tiene menor concentración de nitrito.

Simultáneamente a la oxidación del ion ferroso (reacción (4.40)) puede ocurrir la oxidación del FeOH^+ , que en presencia de nitrito conducirá a:



que también incluye la formación del complejo ferronitrocilo como intermediario. El FeOH^+ reacciona con el óxido nítrico para dar:

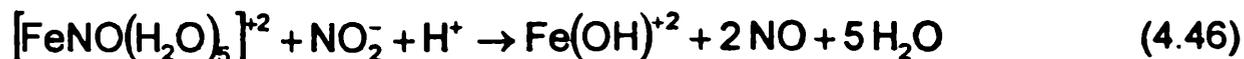


Sumando las ecuaciones (4.43) y (4.44) se obtiene:

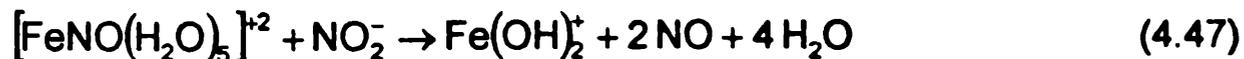


que muestra que se consumen tres protones.

El $[\text{FeNO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{+2}$ reacciona con el ion nitrito para dar compuestos de ion férrico:



consumiendo un protón del medio ácido, o bien



A partir de Fe(OH)^{+2} y Fe(OH)_2^+ se puede formar el oxi-hidróxido férrico:



y luego:



Considerando las ecuaciones (4.45) a (4.48) se observa un consumo neto de un protón, lo que explica el aumento del pH en presencia de nitrito con respecto a las soluciones que no contienen este ion.

Teniendo en cuenta que la concentración determinada experimentalmente para el nitrito en el fondo del tubo es linealmente proporcional a la concentración inicial del ion (Figura 4.22) y dado que la proporción $[\text{NO}_2^-]/[\text{Cl}^-] = 0.8$ se mantiene constante, la misma relación lineal puede hacerse extensiva con respecto a la concentración inicial de cloruro, esto es entre la relación $[\text{NO}_2^-]_{\text{fondo}}/[\text{Cl}^-]_{\text{inicial}}$. Esto permite superponer los datos en una única figura y observar que la suma de las concentraciones de cloruro y nitrito en el fondo del tubo conduce a un valor muy similar al obtenido para la concentración de cloruro acumulado en las soluciones que sólo contienen a este ion, (Figura 4.23).

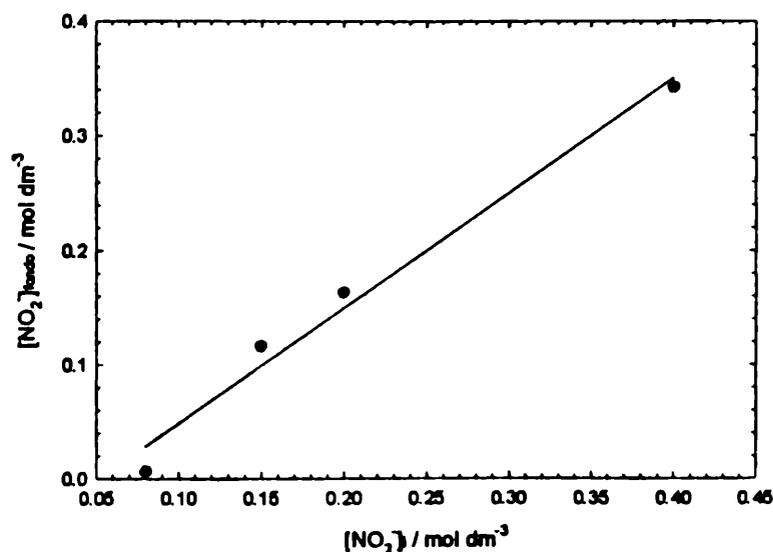


Figura 4.22: Variación de la concentración de nitrito en el fondo del pit como función de la concentración inicial del ion. Para soluciones conteniendo ambos iones, cloruro y nitrito: A (0.5 M NaCl + 0.4 M NaNO₂), B (0.25 M NaCl + 0.2 M NaNO₂) y C (0.1 M NaCl + 0.08 M NaNO₂).

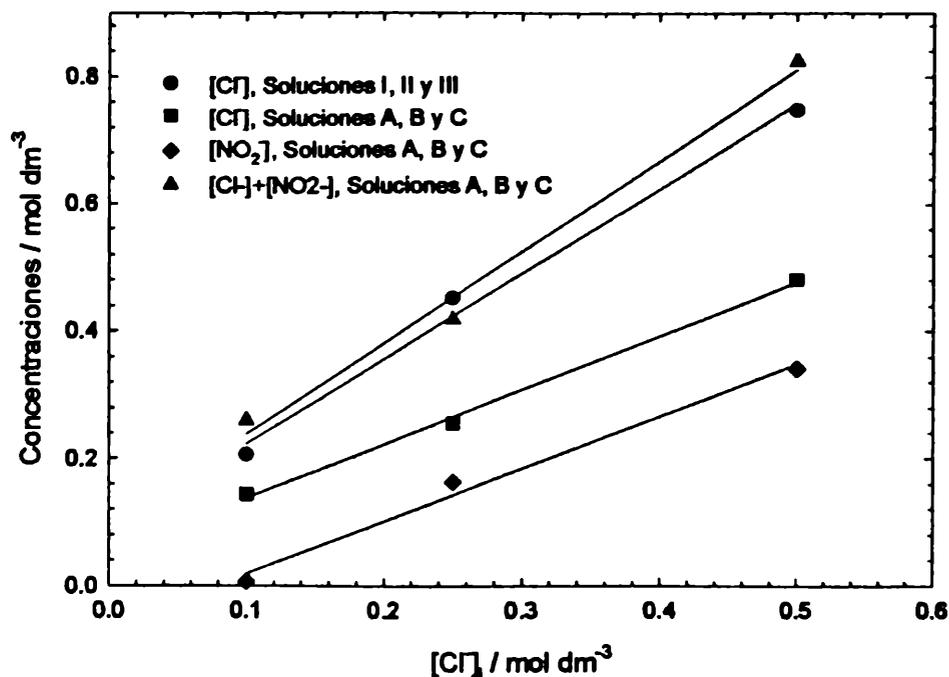


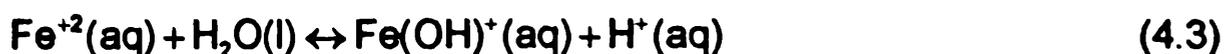
Figura 4.23: Variación de las concentraciones de cloruro y nitrito en la alícuota de electrolito inmediata al fondo del tubo-pit como función de la concentración inicial de cloruro. Solución I: 0.5 M NaCl, Solución II: 0.25 M NaCl, Solución III: 0.1 M NaCl, Solución A: 0.5 M NaCl + 0.4 M NaNO₂, Solución B: 0.25 M NaCl + 0.2 M NaNO₂, Solución C: 0.1 M NaCl + 0.08 M NaNO₂.

Considerando que: a) la concentración inicial de nitrito fue, en todos los casos, menor que la correspondiente de cloruro ($[\text{NO}_2^-]/[\text{Cl}^-]=0.8$) y que b) el nitrito se consume en las reacciones que ocurren en el pit, para finalmente formar NO que sale como gas, puede concluirse que la influencia del nitrito en el transporte resulta de especial relevancia. Si bien la concentración de nitrito en el fondo del pit decrece levemente, teniendo en cuenta lo señalado anteriormente, puede decirse que el nitrito debe desalojar una importante proporción de cloruro para desempeñar el rol que se manifiesta a través de las concentraciones de ambos iones.

Las soluciones NI y NII, que sólo contenían nitrito, en concentraciones de 0.4 M y 0.2 M, respectivamente, muestran, en ambos casos, potencioestático y galvanostático, que el metal prácticamente no resulta atacado al cabo de la experiencia de simulación del pit.

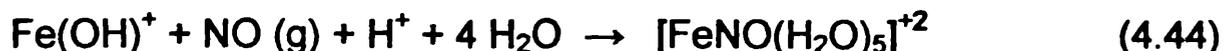
En el caso de las experiencias potencioestáticas y, teniendo en cuenta los potenciales determinados (Tabla 3.17), el siguiente mecanismo de reacciones es posible:

Se producen las reacciones de oxidación de Fe⁰ a ion ferroso y la posterior hidrólisis del agua (reacciones (4.1) y (4.3)). Por su parte, el ion nitrito en el medio ácido que le ofrece el pit, forma NO (reacción (4.38)):





Luego ocurre la oxidación de ferroso a férrico a través del complejo ferronitrosilo:

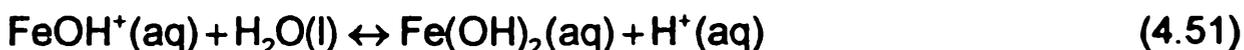


que con más nitrito da:



Durante las experiencias de simulación es posible apreciar el color ámbar del complejo ferronitrosilo. La reacción (4.50) indicaría la formación de FeOOH, especie protectora del metal.

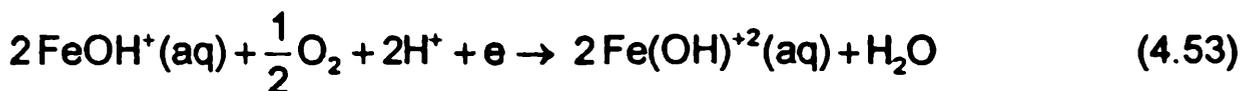
En condiciones galvanostáticas, los potenciales determinados (Tabla 3.18) indican que es posible la reacción de evolución de oxígeno, con lo que concuerda la mayor acidez final. Por otro lado, a este potencial el gas que se forma es N₂O, lo que produce un mayor consumo de nitrito, tal como lo muestran las determinaciones experimentales. Dado que existe muy poca disolución de hierro, la corriente impuesta externamente puede asociarse mayoritariamente a la reacción de descomposición del agua con evolución de oxígeno. Lo anterior conduce al siguiente mecanismo de reacciones:



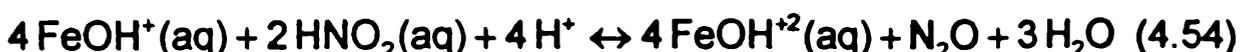
La reacción de evolución de oxígeno:



y en consecuencia es posible la oxidación ferroso-férrico según:



En el medio ácido y al potencial que se tiene, el nitrito se encontrara bajo la forma de ácido nitroso, con lo que su reducción, que procederá a través del complejo ferronitrosilo, responderá a una reacción global dada como:



y la posterior formación de oxhidróxido férrico:



También en este caso se logra la protección del metal y se produce la acidificación del medio, como muestran los valores experimentales determinados, mostrados en la sección siguiente, figura 4.24.

4.2.3. pH

El pH decrece desde la boca hacia el fondo del tubo en todos los casos, aún en presencia de nitrito, como se observa en la figura 4.24.

Las soluciones con mayores concentraciones de ambos iones y relación $[\text{NO}_2^-]/[\text{Cl}^-] = 0.8$, muestran que el nitrito es capaz de minimizar la acidez del pit, como se puede observar en las figuras 4.24 (a) y 4.24 (b). Sin embargo, para las soluciones III y C, respectivamente la situación es inversa. Cabe destacar que la solución C es la de menor contenido de nitrito, de todos los casos estudiados.

El incremento en la concentración de nitrito, manteniendo constante la de cloruro, solución D (0.1 M NaCl + 0.15 M NaNO₂) respecto de C (0.1 M NaCl + 0.08 M NaNO₂), conduce a la reversión de este efecto, observándose que nuevamente la solución sin nitrito se acidifica más notablemente que la que cuenta con el inhibidor, figuras 4.24 (c) y (d). Este comportamiento se observa tanto en los pits simulados en condiciones potencioestáticas como galvanostáticas.

Para condiciones potencioestáticas, las soluciones NI (0.4 M NaNO₂) y NII (0.2 M NaNO₂) muestran un comportamiento muy similar a las soluciones A y B, respectivamente, esto permite interpretar que cuando no se impone una determinada velocidad de reacción, el pH esta condicionado básicamente por las reacciones químicas del nitrito, aún en presencia de cloruro (Figura 4.25 (a) y (b))

Las experiencias realizadas en condiciones galvanostáticas revelan, para las soluciones NI y NII una mayor acidez, la cual es debida a la reacción de evolución de oxígeno, como se explica en la sección anterior.

La relación entre el pH en el fondo del pit y la razón $[\text{NO}_2^-]/[\text{Cl}^-]$ que se alcanza al cabo de 4 hs de simulación del pit, resulta prácticamente lineal. para ambas condiciones, potencioestáticas y galvanostáticas. Esta relación muestra que para valores mayores de la razón $[\text{NO}_2^-]/[\text{Cl}^-]$ el pH resulta menos ácido. En la figura 4.26 se muestra ésta relación, donde cada punto se ha obtenido como promedio de los valores experimentales de los pits simulados.

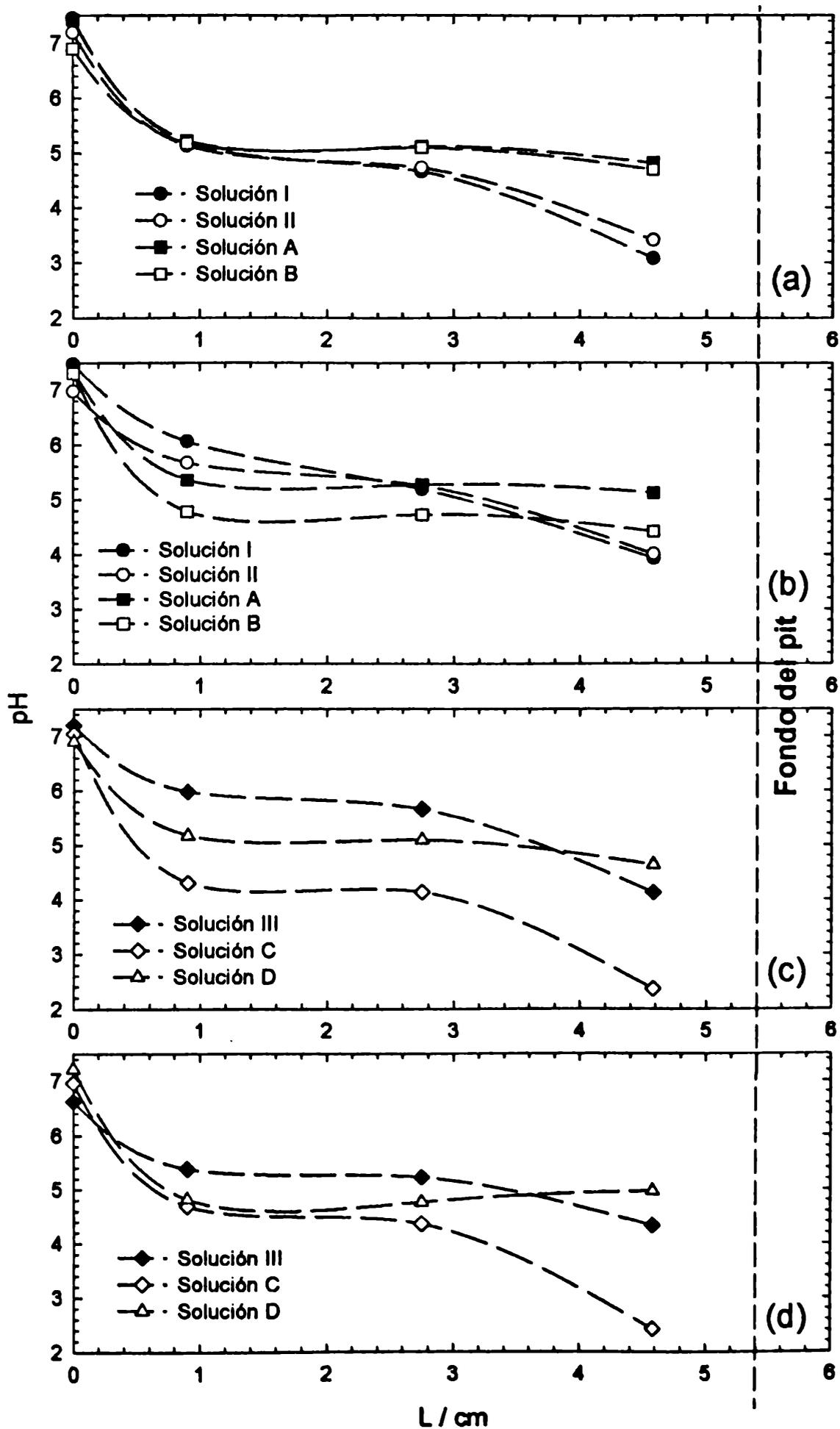


Figura 4.24: Perfiles de pH en función de la profundidad del pit para soluciones con y sin nitrito. (a) y (c) Condiciones potenciostáticas. (b) y (d) Condiciones galvanostáticas.

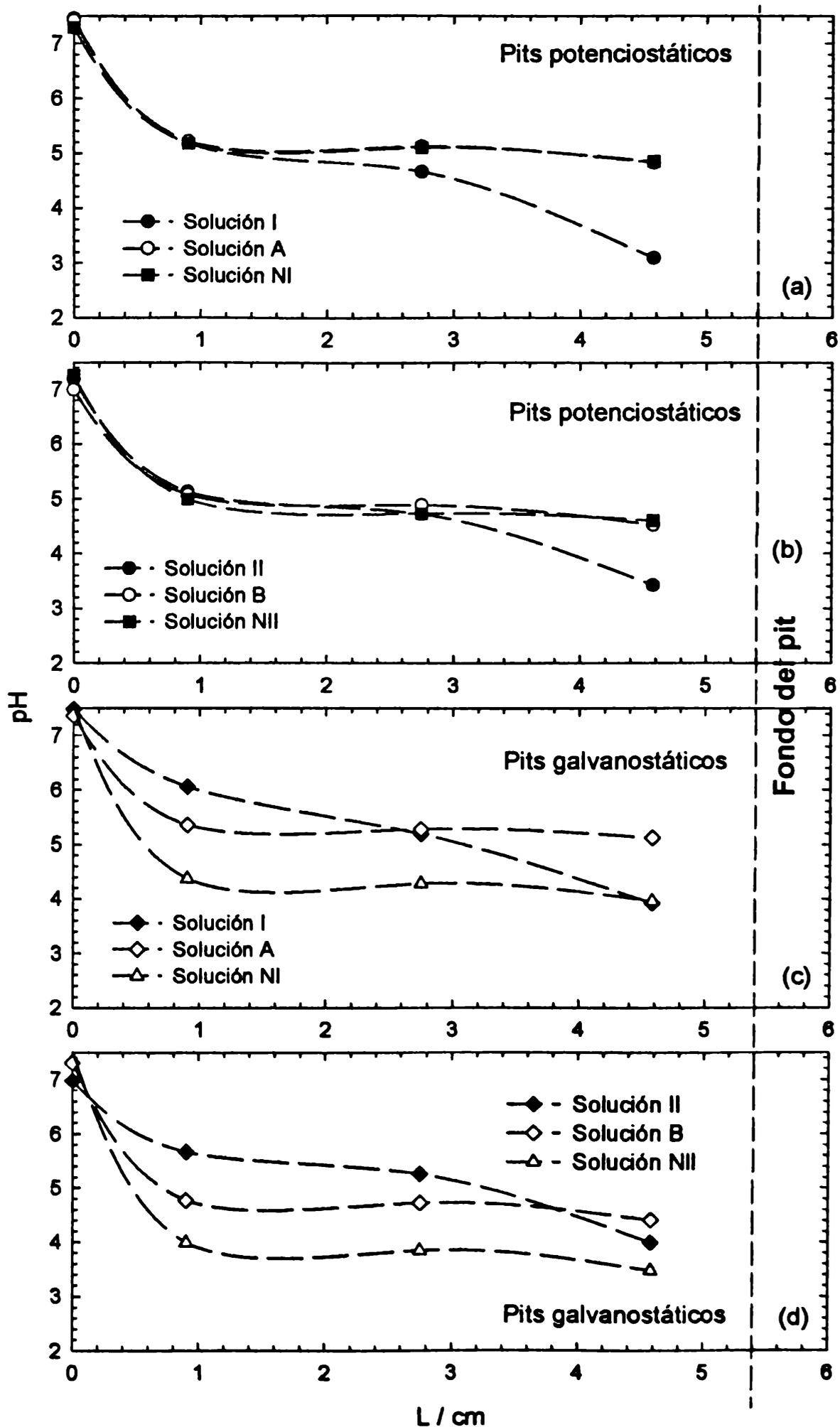


Figura 4.25: Perfiles de pH en función de la profundidad del pit simulado para soluciones I, A y NI ((a) y (b)) y para soluciones III, D y NII ((c) y (d)). Condiciones potenciostáticas ((a) y (b)) y galvanostáticas ((c) y (d)).

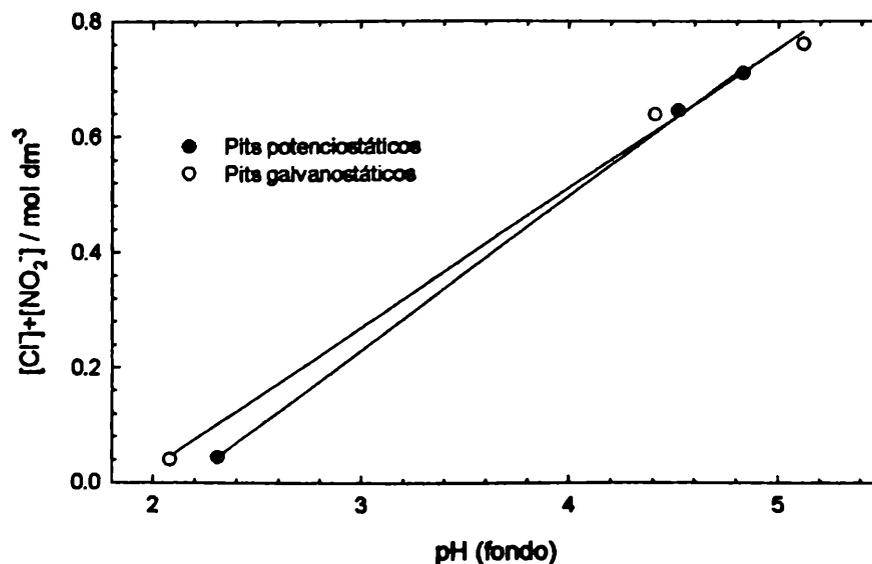


Figura 4.26: pH en función de la relación $[\text{NO}_2^-]/[\text{Cl}^-]$ en el fondo del pit simulado para condiciones potencioestáticas y galvanostáticas.

4.2.4. Potenciales de corrosión y de activación del metal en el pit. Curvas de polarización

El efecto inhibitor del nitrito se observa claramente cuando se comparan los potenciales de corrosión y de activación del metal en el pit obtenidos, respectivamente, para soluciones con y sin nitrito. La figura 4.27 muestra la gran separación que entre ellos que existe en presencia de nitrito, dando en consecuencia un extenso rango de potenciales donde el electrodo se mantiene pasivo, como puede observarse en las curvas de polarización de estado estacionario (Figuras 3.17 y 3.19). Este rango es inversamente proporcional a la cantidad de cloruro presente, aunque en todas las soluciones se ha mantenido la relación $[\text{NO}_2^-]/[\text{Cl}^-] = 0.8$. En la figura 4.27 también se presentan las curvas correspondientes a las soluciones sin nitrito, a efectos comparativos.

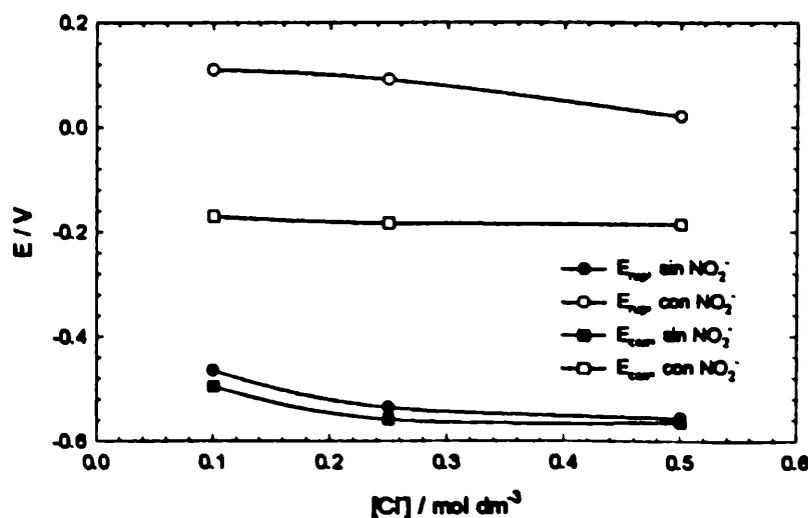


Figura 4.27: Variación del potencial de activación del pit con la concentración de cloruro, correspondientes a las soluciones con y sin nitrito, respectivamente.

4.2.5. Voltamperometría cíclica

A través de la voltametría cíclica es posible observar el comportamiento inhibitor del nitrito.

En las figuras 4.28 y 4.29 se comparan las respuestas potencial/corriente para las soluciones I: 0.5 M NaCl y A: 0.5 M NaCl + 0.4 M NaNO₂, para límites de permutación anódicos de $E_a = 0.2$ V y $E_a = 0.6$ V, respectivamente. Estas experiencias se realizaron a diferentes velocidades de barrido de potencial (v), entre 0.002 V/s $< v < 0.2$ V/s, observándose para todas ellas que la corriente disminuye drásticamente en presencia de nitrito, pasando de un pit netamente activo a una situación de pasividad, inclusive para límites de potencial anódico de $E_a = 0.6$ V.

En ninguna de las soluciones que sólo contienen cloruro (I: 0.5 M NaCl, II: 0.25 M NaCl y III: 0.1 M NaCl) se manifiestan picos de corriente, dado que la actividad del pit conduce a un crecimiento continuo de la corriente a medida que lo hace el potencial. En presencia de nitrito, en cambio, se forman picos de corriente que están localizados en un rango de potenciales donde termodinámicamente es posible la formación de las especies Fe(III) (Albani, 2001) (Figura 3.20).

Para potencial anódico límite de 0.2 V todas las soluciones que contienen nitrito logran pasivar el pit, figuras 4.30 y 4.31. En este rango de potenciales, el aumento de la concentración de nitrito, manteniendo constante la concentración de cloruro, soluciones C (0.1 M NaCl + 0.08 M NaNO₂) y D (0.1 M NaCl + 0.15 M NaNO₂), no genera diferencias sustanciales (Figura 4.31).

Cuando el límite anódico se extiende hasta 0.6 V (Figuras 4.32 y 4.33), las soluciones B (0.25 M NaCl + 0.2 M NaNO₂), C y D presentan, para $v \leq 0.2$ V/s, la histéresis típica del picado, este efecto se acentúa a menores velocidades de barrido. En este caso un aumento en la concentración de nitrito implica una notable influencia sobre el picado. El potencial de repasivación resulta más anódico para la solución con mayor concentración de nitrito.

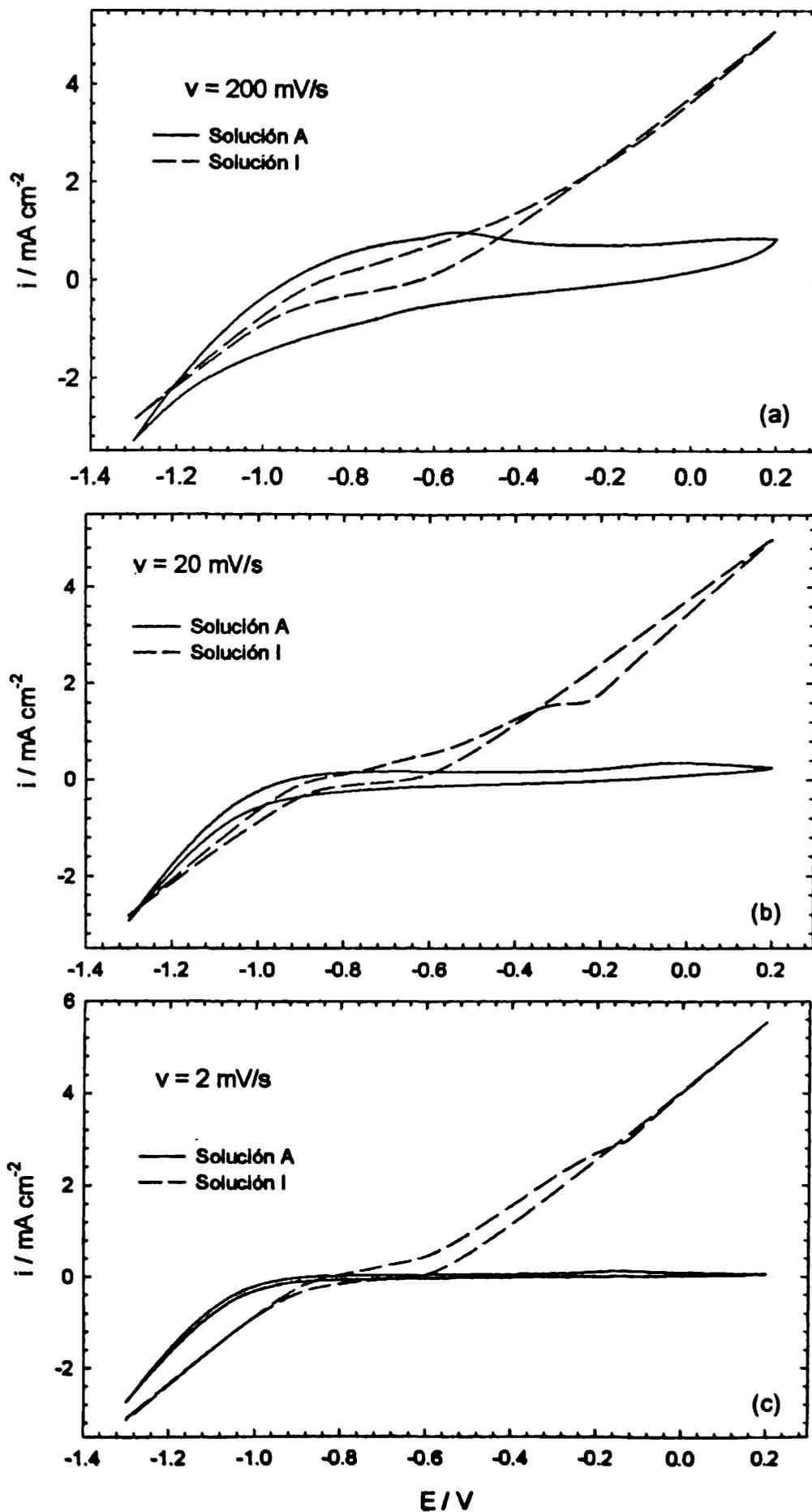


Figura 4.28: Voltamperogramas obtenidos con el pit simulado en las soluciones I: 0.5 M NaCl y A: 0.4 M NaCl + 0.5 M NaNO₂, a velocidades de barrido de potencial de (a) 200 mV/s, (b) 20 mV/s y (c) 2 mV/s; con potencial de límite anódico de $E_a = 0.2 \text{ V}$.

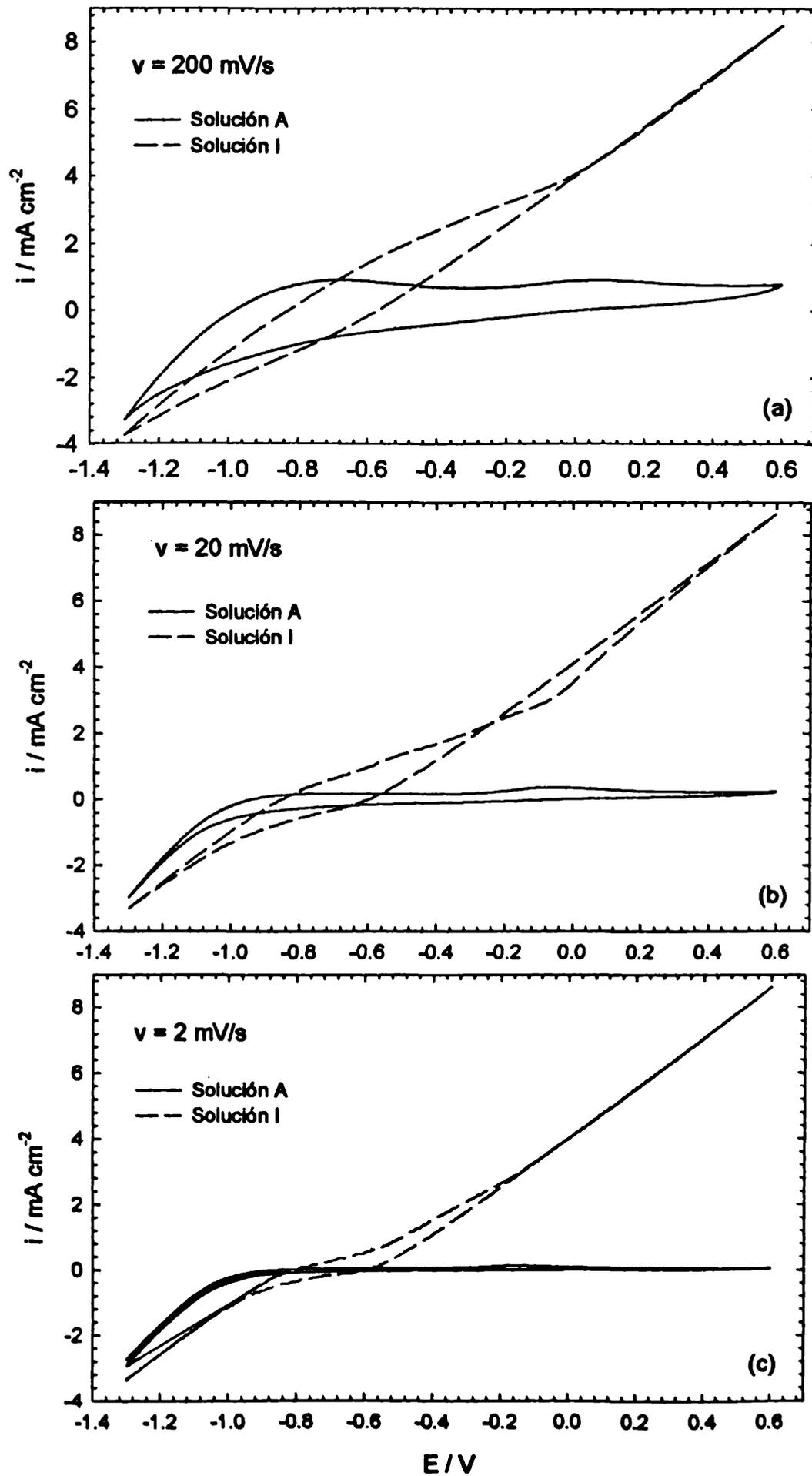


Figura 4.29: Voltamperogramas obtenidos con el pit simulado en las soluciones I: 0.5 M NaCl y A: 0.4 M NaCl + 0.5 M NaNO₂, a velocidades de barrido de potencial de (a) 200 mV/s, (b) 20 mV/s y (c) 2 mV/s; con potencial de límite anódico de $E_a = 0.6 \text{ V}$.

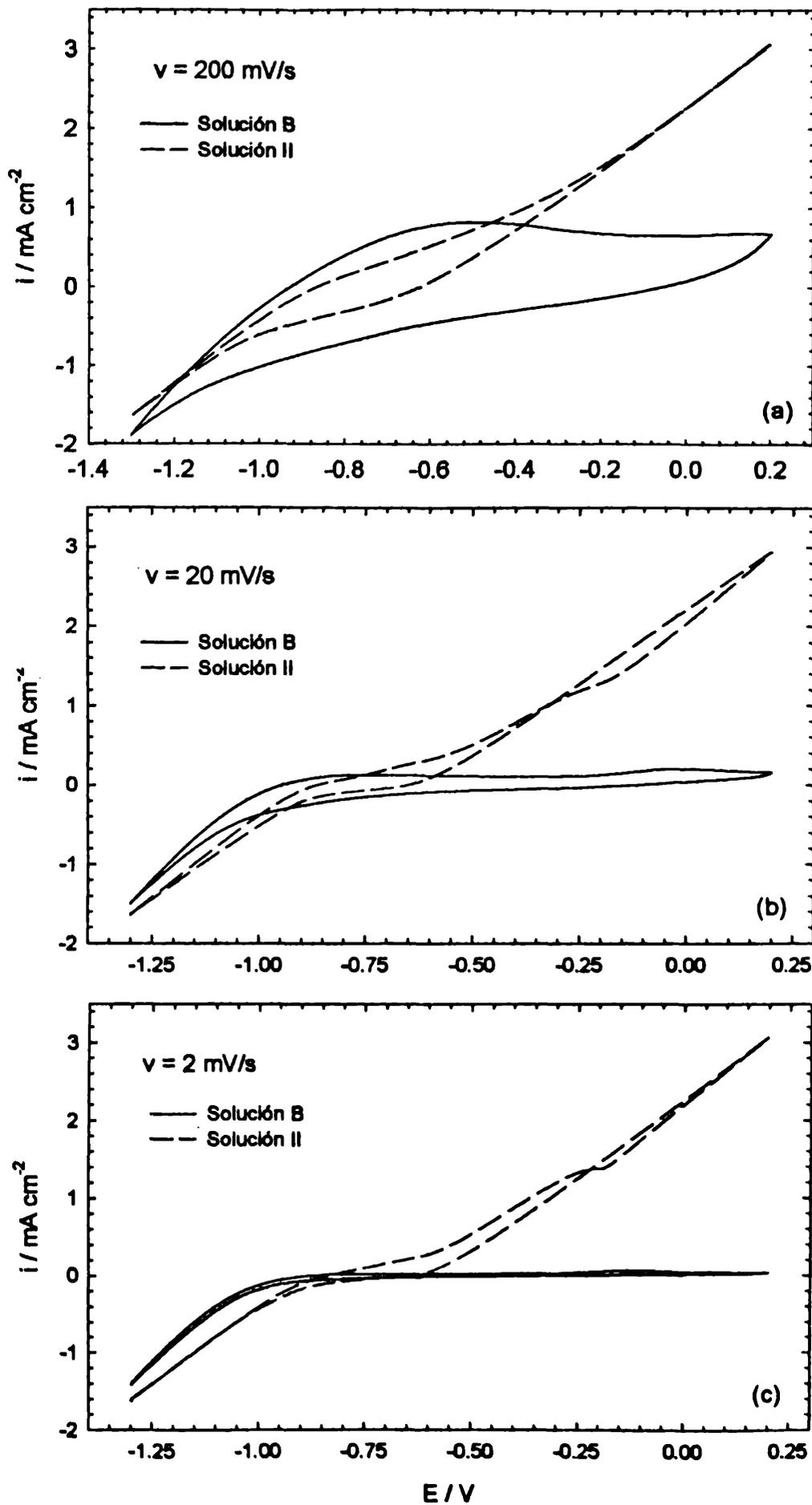


Figura 4.30: Voltamperogramas obtenidos con el pit simulado en las soluciones II: 0.25 M NaCl y B: 0.25 M NaCl + 0.2 M NaNO_2 , a velocidades de barrido de potencial de (a) 200 mV/s, (b) 20 mV/s y (c) 2 mV/s; con potencial de límite anódico de $E_a = 0.2 \text{ V}$.

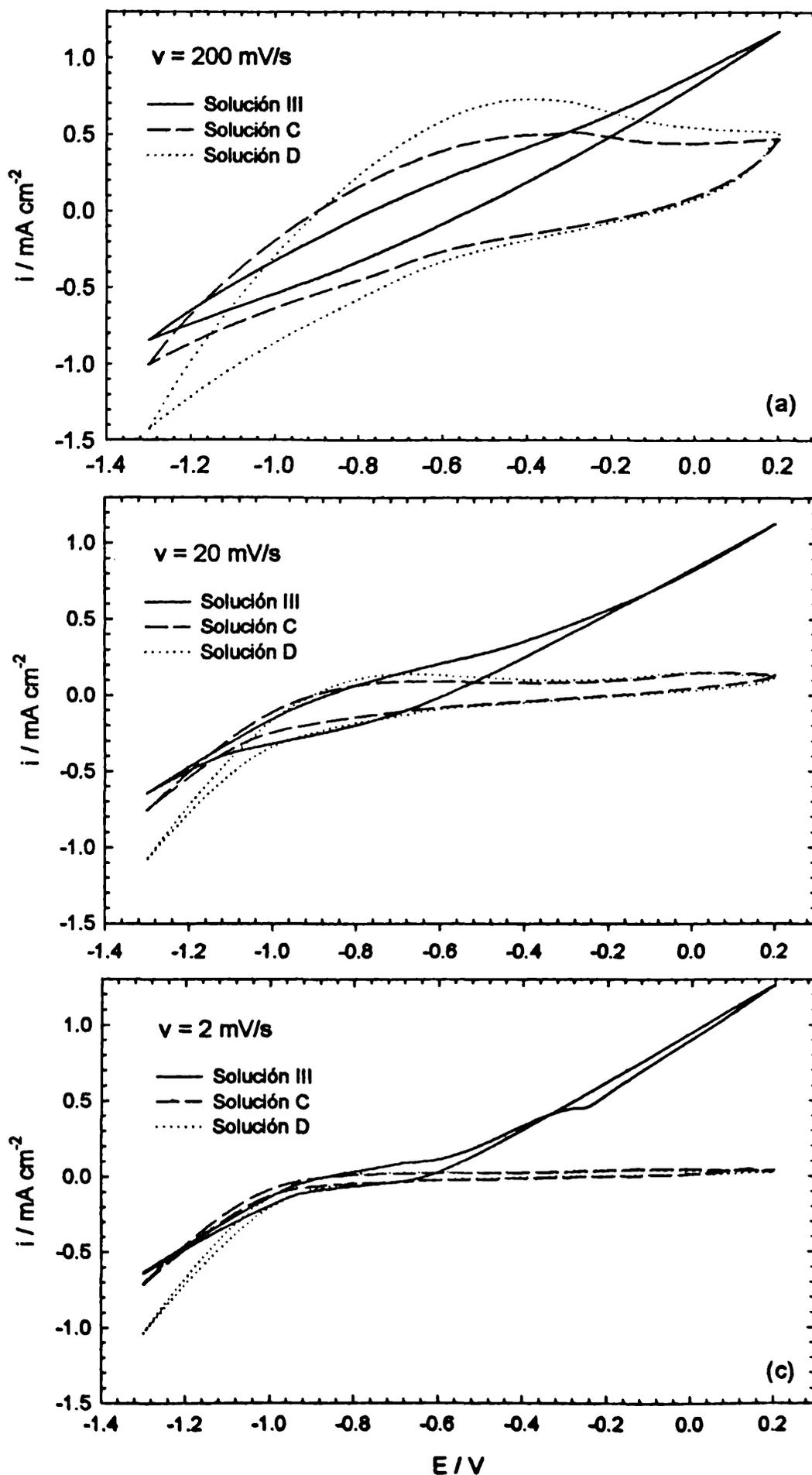


Figura 4.31: Voltamperogramas obtenidos con el pit simulado en las soluciones III: 0.1 M NaCl, C: 0.1 M NaCl + 0.08 M NaNO₂, D: 0.1 M NaCl + 0.15 M NaCl, a velocidades de barrido de potencial de (a) 200 mV/s, (b) 20 mV/s y (c) 2 mV/s; con potencial de límite anódico de $E_a = 0.2 \text{ V}$.

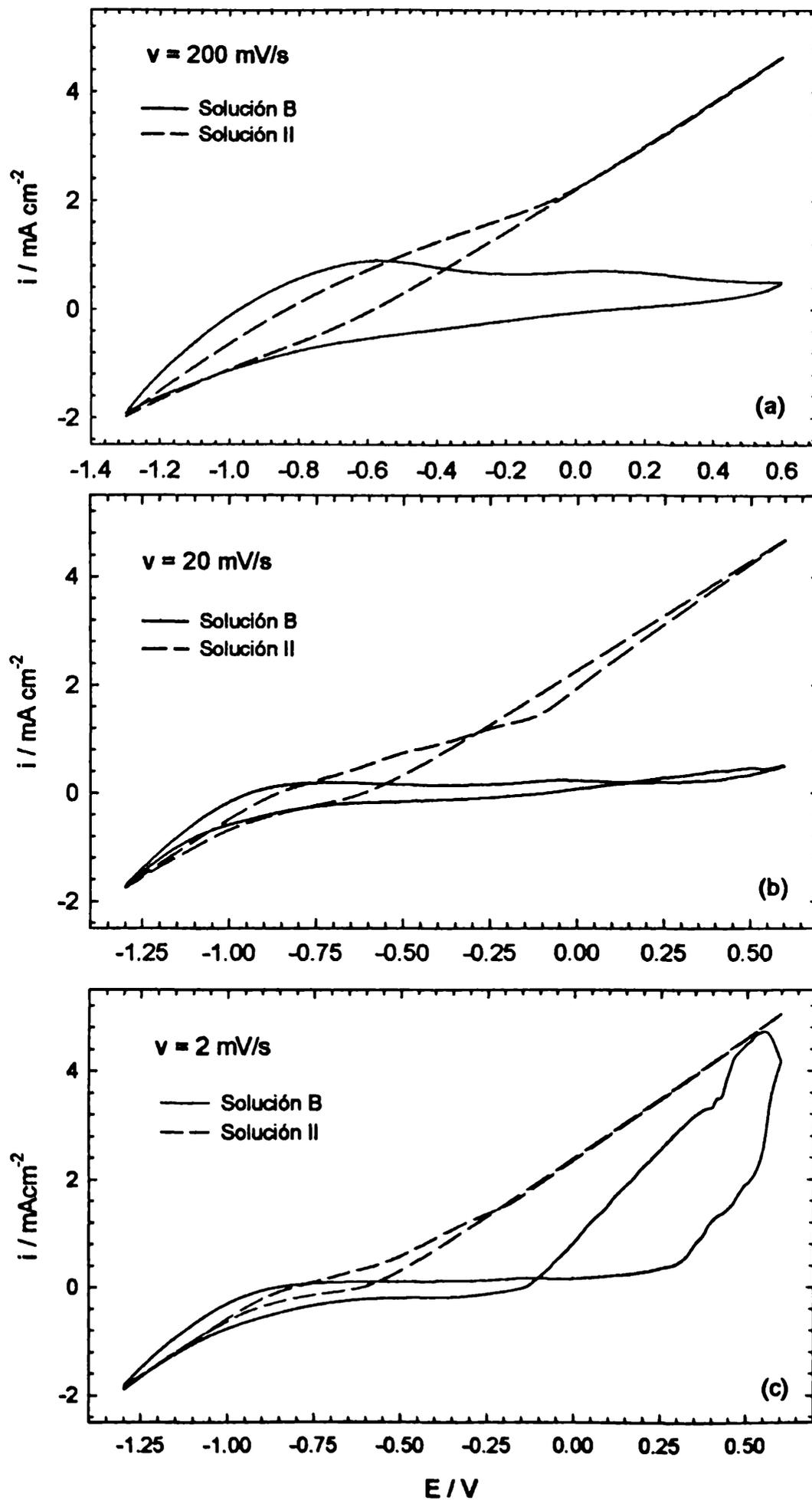


Figura 4.32: Voltamperogramas obtenidos con el pit simulado en las soluciones II: 0.25 M NaCl y B: 0.25 M NaCl + 0.20 M NaNO₂, a velocidades de barrido de potencial de (a) 200 mV/s, (b) 20 mV/s y (c) 2 mV/s; con potencial de límite anódico de $E_a = 0.2 \text{ V}$.

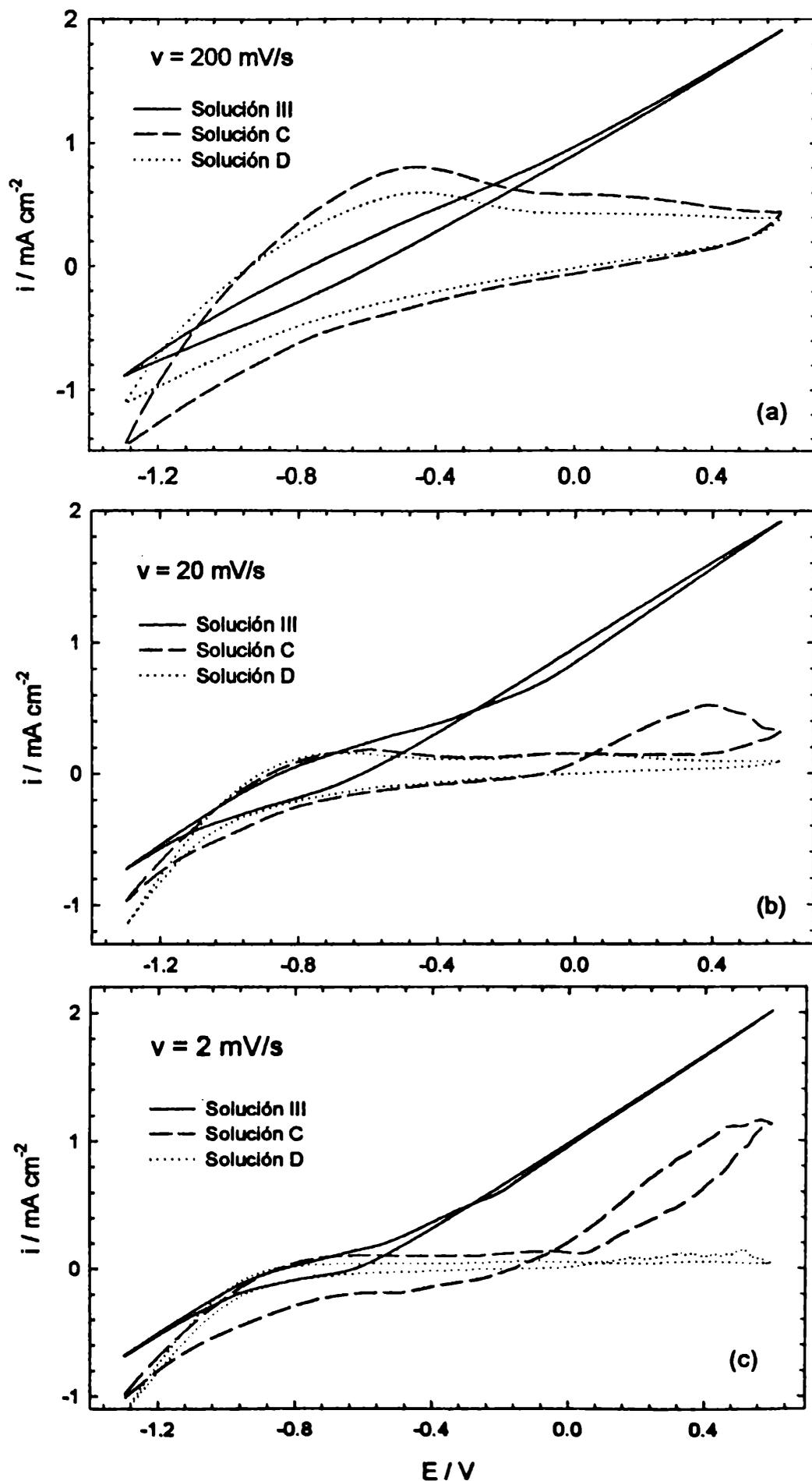


Figura 4.33: Voltamperogramas obtenidos con el pit simulado en las soluciones III: 0.1 M NaCl, C: 0.1 M NaCl + 0.08 M NaNO₂ y D: 0.1 M NaCl + 0.15 M NaNO₂, a velocidades de barrido de potencial de (a) 200 mV/s, (b) 20 mV/s y (c) 2 mV/s; con potencial de límite anódico de $E_a = 0.6 \text{ V}$.

4.2.6. Diagrama de Pourbaix

Los datos presentados en las Tablas 3.17 y 3.18 se emplean para ubicar los respectivos puntos en el diagrama de Pourbaix [Pourbaix, 1984] para hierro (Figura 4.34).

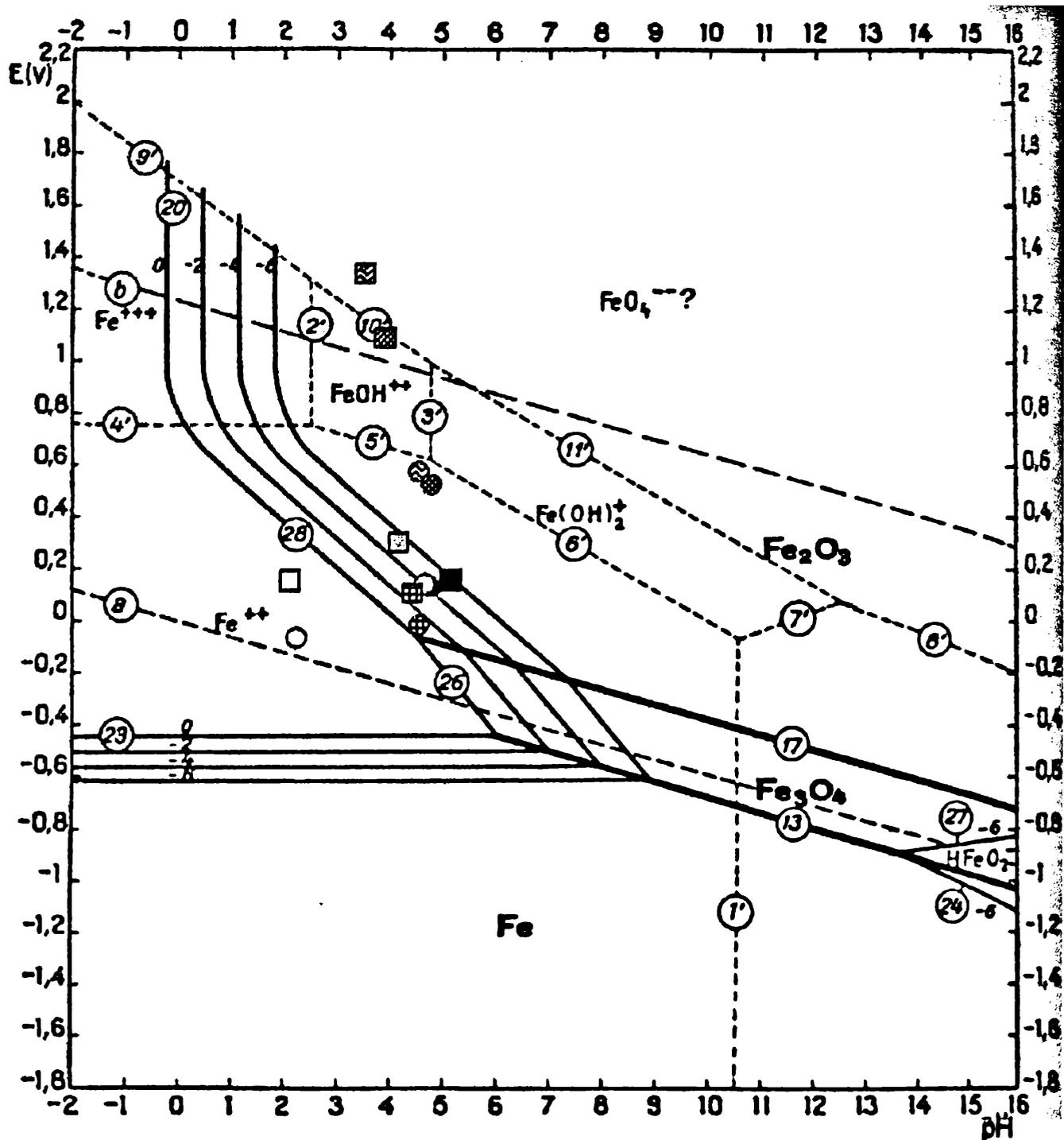


Figura 4.34: Ubicación de los puntos correspondientes a varias soluciones en el diagrama de Pourbaix. Circulares: pits potencioestáticos. Cuadrados: pits galvanostáticos. (●, ■) Solución A: 0.5 M NaCl + 0.4 M NaNO₂; (⊙, ⊚) Solución B: 0.25 M NaCl + 0.2 M NaNO₂; (○, □) Solución C: 0.1 M NaCl + 0.08 M NaNO₂; (⊙, ■) Solución D: 0.1 M NaCl + 0.15 M NaNO₂; (⊙, ⊚) Solución Ni: 0.4 M NaNO₂; (⊙, ⊚) Solución Nii: 0.2 M NaNO₂. El diagrama base se tomó del "Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions", de Pourbaix (Pourbaix, 1984).

Puede verse que los puntos correspondientes a las soluciones A, B y D, (contenido de nitrito ≥ 0.15 M) se encuentran en zona de predominio de Fe^{+3} o muy cercanos a ella, en tanto que los correspondientes a la solución C, la de menor contenido neto en nitrito (contenido de nitrito ≤ 0.08 M), están definitivamente en la zona de Fe^{+2} . Los puntos correspondientes a las soluciones que no tienen cloruro, NI y NII, se encuentran en la región de pasividad del diagrama.

La figura 4.35 representa el diagrama de Pourbaix para hierro, donde además de las zonas teóricas de corrosión, pasividad e inmunidad del hierro, se han marcado las regiones determinadas experimentalmente [Atlas Pourbaix, 1984]. En este caso puede verse que sólo los puntos obtenidos con la solución C se ubican en la zona de corrosión, el resto corresponde a zona de pasividad.

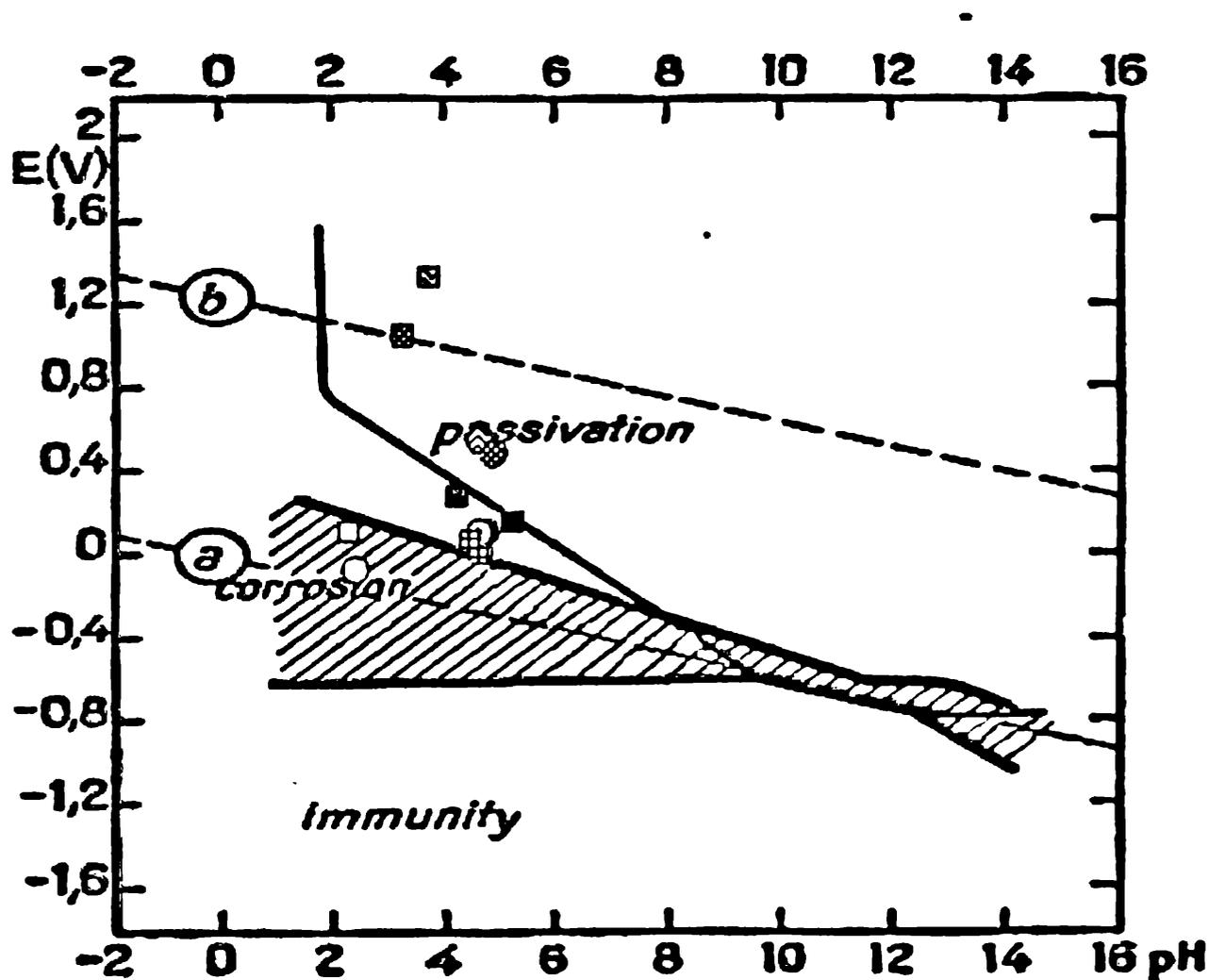


Figura 4.35: Ubicación de los puntos experimentales en relación a las zonas de corrosión y pasividad en el diagrama de Pourbaix. Circulares: pits potencioestáticos. Cuadrados: pits galvanostáticos. (●, ■) Solución A; (⊙, ⊞) Solución B; (○, □) Solución C; (⊙, ⊞) Solución D; (⊙, ⊞) Solución NI; (⊙, ⊞) Solución NII. El diagrama base se tomó del "Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions", de Pourbaix (Pourbaix, 1984).

4.2.7. Resistencia eléctrica, resistividad y conductividad

Se midió experimentalmente la resistencia de las soluciones empleando el método de los cuatro puntos y, por otro lado, se la calculó a partir de las respectivas curvas de polarización.

La tabla 4.12 muestra los valores de conductividad y resistencia eléctrica obtenidos a partir de las pendientes de las respectivas curvas de polarización, y los calculados empleando las ecuaciones (4.24) y (4.25).

Los valores de las resistencias obtenidos por ambos métodos (Tablas 3.17 y 3.18 y Tabla 4.12) son indicativos del buen acuerdo de estos resultados.

Tabla 4.12: Valores de resistencia y conductividad de las soluciones conteniendo cloruro.

Solución	Método de los cuatro puntos		Curvas de polarización	
	$\sigma / (\Omega\text{cm})^{-1}$	R / k Ω	$\sigma / (\Omega\text{cm})^{-1}$	R / k Ω
A: 0.5 M NaCl + 0.4 M NaNO ₂	0.057	0.622	0.051	0.692
B: 0.25 M NaCl + 0.2 M NaNO ₂	0.032	1.101	0.029	1.224
C: 0.1 M NaCl + 0.08 M NaNO ₂	0.014	2.468	0.015	2.334
D: 0.1 M NaCl + 0.15 M NaNO ₂	0.020	1.740	0.022	1.593
NI: 0.4 M NaNO ₂	0.033	1.207	0.022	1.581
NII: 0.4 M NaNO ₂	0.017	2.415	0.012	2.966

La conductividad iónica presenta una relación lineal con la concentración iónica total. De la comparación de los resultados obtenidos con las soluciones I, II y III (Sección 4.1.6.) y los correspondientes a las soluciones conteniendo nitrito (tabla 4.12), se observa para ambos casos la misma buena correlación entre los datos experimentales obtenidos por diferentes métodos. La figura 4.36 muestra la variación de la conductividad (σ) de las soluciones con la concentración total de iones en cada solución.

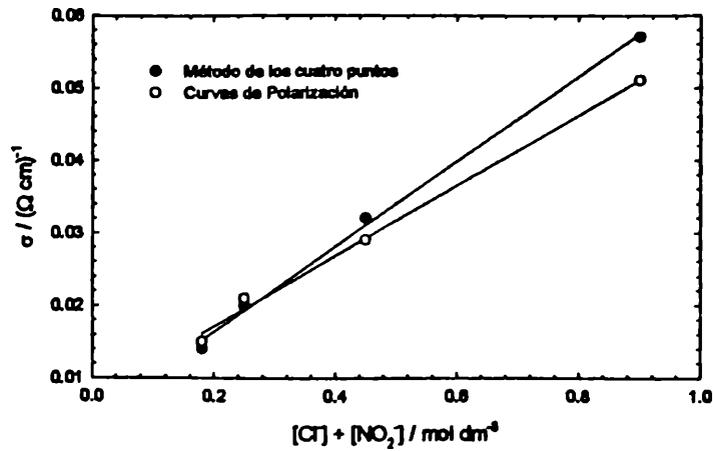


Figura 4.36: Variación de la conductividad de las soluciones en función de la concentración total de iones.

4.2.8. Intensidades de corrientes

Cuando se comparan las intensidades de corriente determinadas en los pits conteniendo nitrito y sin este ion, se observa que para bajas concentraciones de ambos iones las corrientes medidas son prácticamente independientes de la presencia de nitrito. Cuando, manteniendo la relación $[NO_2^-]/[Cl^-] = 0.8$ se incrementan las concentraciones, las soluciones que contienen nitrito presentan intensidades de corriente mucho menores que las que sólo tienen cloruro en igual concentración inicial. En la figura 4.37 se presentan los valores de corriente media obtenidos en soluciones con y sin nitrito, como función de la concentración inicial.

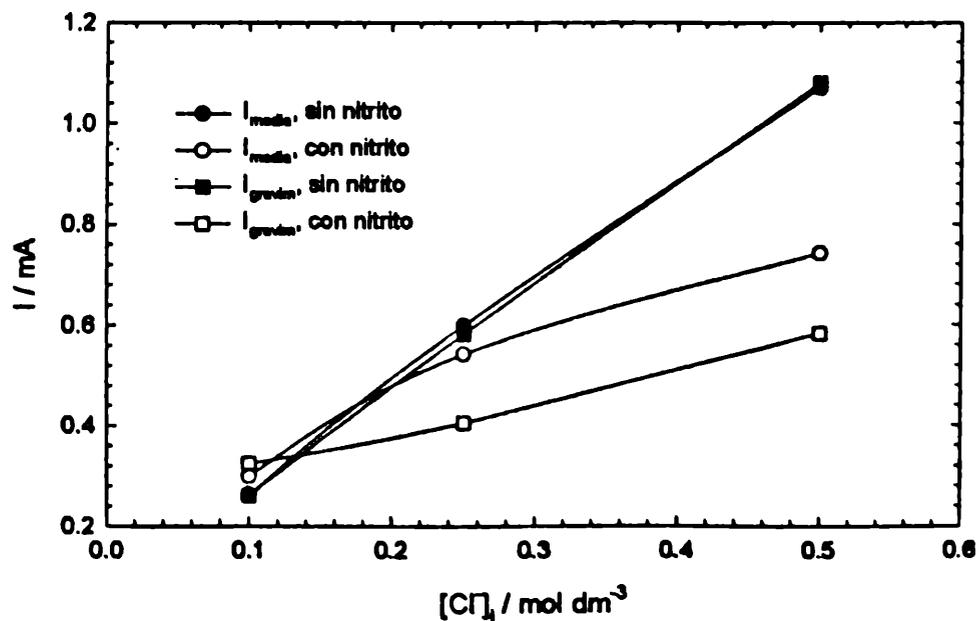


Figura 4.37: Corriente media, obtenida por integración numérica de los valores medidos experimentalmente, como función de la concentración de cloruro, en ausencia y en presencia de nitrito

En los electrolitos que contienen nitrito en altas concentraciones se observa que la corriente gravimétrica, calculada a partir de la pérdida de peso del metal, resulta menor que la corriente media. Sin embargo este efecto no resulta excesivo como puede apreciarse en la figura 4.38, donde se representan los valores promedios de las corrientes gravimétricas y faradaicas correspondientes a pils simulados en soluciones con y sin nitrito. Los valores de corriente faradaica vs corriente gravimétrica que más se alejan corresponden a las soluciones conteniendo sólo nitrito, ya sea para condiciones potencioestáticas y/o galvanostáticas. En estos casos ocurren reacciones químicas que involucran no sólo al metal, por lo que no puede considerarse que toda la corriente faradaica este afectada al proceso de disolución del metal.

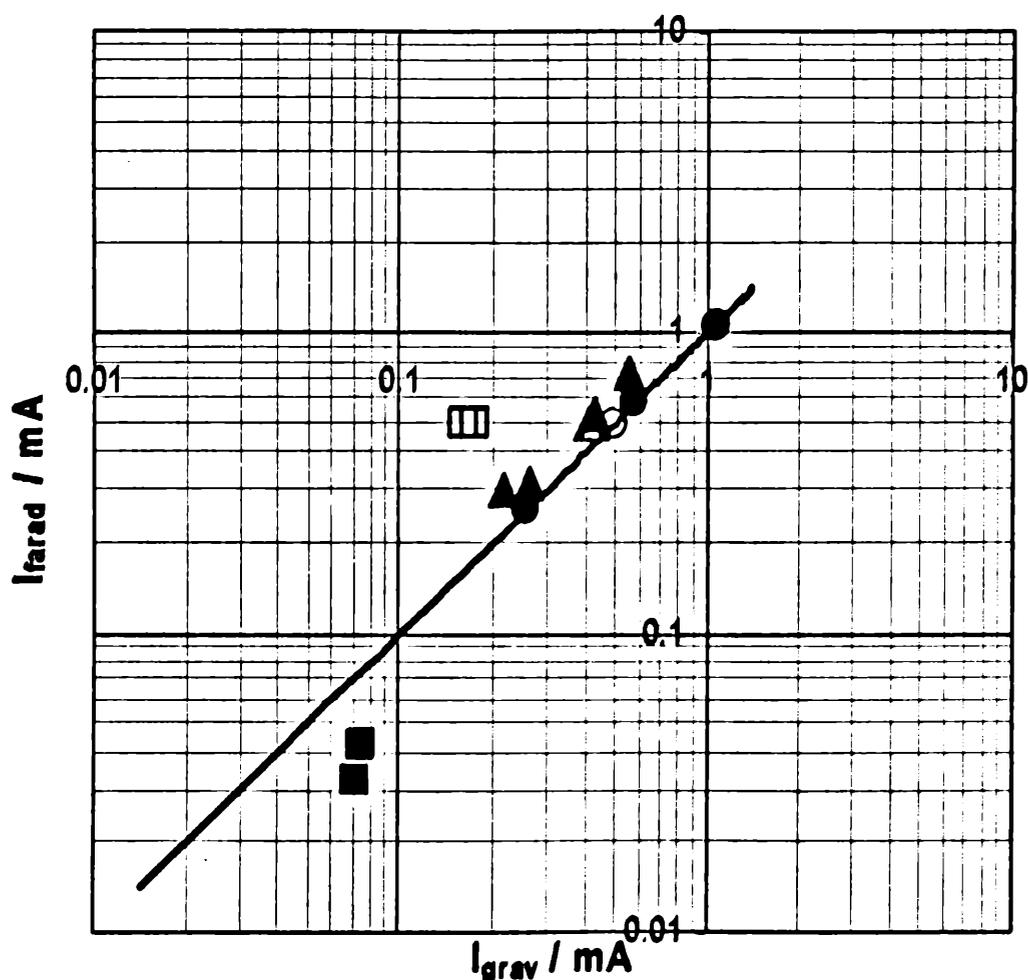


Figura 4.38: Corrientes faradaicas y gravimétricas para pils simulados en soluciones con y sin nitrito. (●,○) Soluciones: I (0.5 M NaCl), II (0.25 M NaCl) y III (0.1 M NaCl). (■,□) Soluciones: NI (0.4 M NaNO₂) y NII (0.2 M NaNO₂). (▲,△) Soluciones: A (0.5 M NaCl +0.4 M NaNO₂), B (0.25 M + NaCl 0.2 M NaNO₂), C (0.1 M NaCl + 0.08 M NaNO₂), D (0.1 M NaCl + 0.15 M NaNO₂). Condiciones potencioestáticas (símbolos llenos) y condiciones galvanostáticas (símbolos huecos).

4.2.9. Intensidad de corriente y transporte iónico

El transporte iónico por migración puede relacionarse en forma directa con la intensidad de corriente producida en el pit. Por otro lado, dado que ocurre un cambio importante en las concentraciones iónicas durante el desarrollo de la experiencia de simulación del pit, también existirá difusión.

Para este último mecanismo, pueden realizarse algunos cálculos aproximados empleando la ley de Fick de la difusión:

$$J_{D,Cl^-} = -\mathcal{D}_{Cl^-} \nabla C \quad \text{y} \quad J_{D,NO_2^-} = -\mathcal{D}_{NO_2^-} \nabla C \quad (4.57)$$

donde:

J_{D,Cl^-} y J_{D,NO_2^-} : flujo de iones cloruro y nitrito, respectivamente.

\mathcal{D}_{Cl^-} y $\mathcal{D}_{NO_2^-}$: coeficientes de difusión de los iones cloruro y nitrito, respectivamente.

∇C : gradiente de concentraciones.

Se asumen como coeficientes de difusividad de ambos iones, cloruro y nitrito, los respectivos valores correspondientes a la difusividad en soluciones infinitamente diluidas [CRC Handbook, 1995], estos valores son:

$$\mathcal{D}_{Cl^-} = 2.032 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{s} \quad \text{y} \quad \mathcal{D}_{NO_2^-} = 1.912 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{s}$$

Se considera, además, que el mayor gradiente de concentraciones corresponde al último tercio del tubo en el que se simula el pit, como indican los perfiles de las figuras 4.20 y 4.21), por ejemplo, para la solución I (0.5 M NaCl), en condiciones potencioestáticas resulta:

$$J_{D,Cl^-} = -2.032 \cdot 10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} (0.55 - 0.79) \frac{\text{mol}}{\text{l}} \frac{1}{1.8 \text{ cm}} \frac{1 \text{ l}}{10^3 \text{ cm}^3} = 2.71 \cdot 10^{-9} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \text{ s}}$$

y para nitrito, por ejemplo en la solución NI será:

$$J_{D,NO_2^-} = -1.912 \cdot 10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} (0.3811 - 0.3809) \frac{\text{mol}}{\text{l}} \frac{1 \text{ l}}{18 \text{ cm}} \frac{1}{10^3 \text{ cm}^3} = -2.12 \cdot 10^{-12} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \text{ s}}$$

De forma análoga, calculando para cada solución y para ambos iones, se obtienen los resultados mostrados en las tablas 4.13 y 4.14, para pits potencioestáticos y galvanostáticos, respectivamente.

Tabla 4.13: Valores calculados para los flujos difusionales en pits simulados potencioestáticamente.

Solución	$J_{D,Cr} / \left(\frac{\text{mol}}{\text{cm}^2\text{s}} \right)$	$J_{D,NO_2^-} / \left(\frac{\text{mol}}{\text{cm}^2\text{s}} \right)$
I	$2.71 \cdot 10^{-9}$	—
II	$1.00 \cdot 10^{-9}$	—
III	$2.09 \cdot 10^{-9}$	—
A	$6.77 \cdot 10^{-11}$	$-9.03 \cdot 10^{-11}$
B	$1.13 \cdot 10^{-11}$	$-1.07 \cdot 10^{-10}$
C	$2.68 \cdot 10^{-10}$	$-5.73 \cdot 10^{-10}$
D	$1.39 \cdot 10^{-10}$	$-1.24 \cdot 10^{-10}$
NI	—	$-2.12 \cdot 10^{-12}$
NII	—	$-7.44 \cdot 10^{-12}$

Tabla 4.14: Valores calculados para los flujos difusionales en pits simulados galvanostáticamente.

Solución	$J_{D,Cr} / \left(\frac{\text{mol}}{\text{cm}^2\text{s}} \right)$	$J_{D,NO_2^-} / \left(\frac{\text{mol}}{\text{cm}^2\text{s}} \right)$
I	$-1.71 \cdot 10^{-9}$	—
II	$-1.47 \cdot 10^{-9}$	—
III	$-1.72 \cdot 10^{-9}$	—
A	$-7.91 \cdot 10^{-11}$	$1.55 \cdot 10^{-10}$
B	$-8.71 \cdot 10^{-11}$	$1.74 \cdot 10^{-10}$
C	$-4.10 \cdot 10^{-10}$	$5.92 \cdot 10^{-10}$
D	$-5.65 \cdot 10^{-11}$	$1.39 \cdot 10^{-10}$
NI	—	$7.48 \cdot 10^{-10}$
NII	—	$3.28 \cdot 10^{-10}$

Para migración también pueden hacerse cálculos aproximados. En este caso, el flujo másico puede obtenerse según la expresión:

$$J_{m,Cr} = \mu_{Cr} C \frac{E_{\Omega}}{L} \quad (4.58)$$

donde:

- μ_{Cr} : movilidad iónica
- C: concentración iónica
- E_{Ω} : caída de potencial en el electrolito
- L: longitud del tubo-pit

Además:

$$\mu = \frac{\Lambda}{F} \quad (4.59)$$

y
$$\Lambda = \frac{\sigma}{zC} \quad (4.60)$$

por lo que
$$\mu = \frac{\sigma}{zFC} \quad (4.61)$$

con lo que puede calcularse la densidad de corriente asociada, a partir de la expresión:

$$i = zF J_{M,cr} \quad (4.62)$$

Usando los valores de σ de la tabla 4.12 y E_{Ω} de las tablas 3.7 y 3.8, para la solución I (0.1 M NaCl), en condiciones potencioestáticas, será:

$$\mu_{cr} = \frac{\frac{0.04}{\Omega \text{ cm}}}{\frac{1 \text{ Eq}}{\text{mol}} \frac{96485.31 \text{ coul}}{\text{Eq}} \frac{0.5 \text{ mol}}{\text{l}} \frac{1 \text{ A s}}{\text{coul}} \frac{\text{V}}{\text{A } \Omega} \frac{1 \text{ l}}{10^3 \text{ cm}^3}} = 8.29 \cdot 10^{-4} \frac{\text{cm}^2}{\text{V s}}$$

$$J_{M,cr} = 8.29 \cdot 10^{-4} \frac{\text{cm}^2}{\text{V s}} \cdot 0.5 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \frac{0.953 \text{ V}}{5.4 \text{ cm}} \frac{1 \text{ l}}{10^3 \text{ cm}^3} = 7.32 \cdot 10^{-8} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \text{ s}}$$

la densidad de corriente resulta:

$$i = 1 \frac{\text{Eq}}{\text{mol}} \cdot 96485.31 \frac{\text{coul}}{\text{Eq}} \left(7.32 \cdot 10^{-8} \right) \frac{\text{mol}}{\text{s cm}^2} \frac{\text{A s}}{\text{coul}} = 7.06 \cdot 10^{-3} \frac{\text{A}}{\text{cm}^2}$$

y la corriente es de:

$$I = i A = 7.06 \cdot 10^{-3} \frac{\text{A}}{\text{cm}^2} \cdot 0.152 \text{ cm}^2 = 1.07 \cdot 10^{-3} \text{ A} = 1.07 \text{ mA}$$

Haciendo los mismos cálculos para cada solución se obtienen las tablas 4.15 y 4.16 para las condiciones potencioestáticas y galvanostáticas, respectivamente.

Tabla 4.15: Valores calculados para los flujos migracionales y las corrientes asociadas a los mismos en pits simulados potencioestáticamente.

Solución	Ion cloruro			Ion nitrito		
	$\mu/(\text{cm}^2/\text{Vs})$	$J_M/(\text{mol}/\text{cm}^2\text{s})$	I_M/mA	$\mu/(\text{cm}^2/\text{Vs})$	$J_M/(\text{mol}/\text{cm}^2\text{s})$	I_M/mA
I	$8.29 \cdot 10^{-4}$	$7.32 \cdot 10^{-8}$	1.073	—	—	—
II	$9.54 \cdot 10^{-4}$	$4.08 \cdot 10^{-8}$	0.598	—	—	—
III	$9.74 \cdot 10^{-4}$	$1.79 \cdot 10^{-8}$	0.263	—	—	—
A	$5.92 \cdot 10^{-4}$	$2.81 \cdot 10^{-8}$	0.412	$5.81 \cdot 10^{-4}$	$2.21 \cdot 10^{-8}$	0.324
B	$6.73 \cdot 10^{-4}$	$2.06 \cdot 10^{-8}$	0.303	$6.61 \cdot 10^{-4}$	$1.62 \cdot 10^{-8}$	0.238
C	$8.71 \cdot 10^{-4}$	$1.12 \cdot 10^{-8}$	0.164	$8.55 \cdot 10^{-4}$	$8.82 \cdot 10^{-9}$	0.129
D	$9.12 \cdot 10^{-4}$	$8.58 \cdot 10^{-9}$	0.126	$9.12 \cdot 10^{-4}$	$1.29 \cdot 10^{-8}$	0.189
NI	—	—	—	$5.70 \cdot 10^{-4}$	$2.20 \cdot 10^{-9}$	0.032
NII	—	—	—	$6.22 \cdot 10^{-4}$	$2.93 \cdot 10^{-9}$	0.043

Tabla 4.16: Valores calculados para los flujos migracionales y las corrientes asociadas a los mismos en pits simulados galvanostáticamente.

Solución	Ion cloruro			Ion nitrito		
	$\mu/(\text{cm}^2/\text{Vs})$	$J_M/(\text{mol}/\text{cm}^2\text{s})$	I_M/mA	$\mu/(\text{cm}^2/\text{Vs})$	$J_M/(\text{mol}/\text{cm}^2\text{s})$	I_M/mA
I	$8.29 \cdot 10^{-4}$	$3.42 \cdot 10^{-8}$	0.502	—	—	—
II	$9.54 \cdot 10^{-4}$	$3.41 \cdot 10^{-8}$	0.500	—	—	—
III	$9.74 \cdot 10^{-4}$	$3.43 \cdot 10^{-8}$	0.503	—	—	—
A	$5.92 \cdot 10^{-4}$	$1.90 \cdot 10^{-8}$	0.278	$5.81 \cdot 10^{-4}$	$1.49 \cdot 10^{-8}$	0.219
B	$6.73 \cdot 10^{-4}$	$1.91 \cdot 10^{-8}$	0.280	$6.61 \cdot 10^{-4}$	$1.50 \cdot 10^{-8}$	0.220
C	$8.71 \cdot 10^{-4}$	$1.88 \cdot 10^{-8}$	0.276	$8.55 \cdot 10^{-4}$	$1.48 \cdot 10^{-8}$	0.217
D	$9.12 \cdot 10^{-4}$	$1.34 \cdot 10^{-8}$	0.197	$9.12 \cdot 10^{-4}$	$2.02 \cdot 10^{-8}$	0.296
NI	—	—	—	$5.70 \cdot 10^{-4}$	$3.36 \cdot 10^{-8}$	0.489
NII	—	—	—	$6.22 \cdot 10^{-4}$	$3.42 \cdot 10^{-8}$	0.5001

Las tablas 4.13 a 4.16 muestran que el aporte de la difusión al flujo másico es despreciable frente al de migración.

Comparando estas corrientes calculadas y las determinadas experimentalmente (Tablas 3.4 y 3.7) se observa que para las soluciones que contienen sólo cloruro o sólo nitrito, los valores de corriente de migración son prácticamente iguales a los de corriente medidos. Es decir toda la corriente esta asociada al transporte iónico por migración en el electrolito.

En las soluciones que contienen ambos aniones, cuando se suman las corrientes de migración correspondientes a los mismos, ésta resulta prácticamente igual a la medida experimentalmente.

Las corrientes calculadas para las soluciones A, B, C y D provienen de haber supuesto que en la conductividad total de la solución (por el método de resistencia de polarización) el aporte de cada anión, cloruro y nitrito, es proporcional a su concentración. La muy buena coincidencia con los valores experimentales permite concluir que la porción de cloruro desplazada por el nitrito en el transporte es directamente proporcional a la concentración del ion inhibidor.

4.2.10. Ensayos Adicionales

4.2.10.1. Medidas de resistencia de polarización

Utilizando la resistencia de polarización y la ecuación de Stern y Geary (ecuación (29)) se calculó la corriente de corrosión para cada una de las soluciones conteniendo NaCl.

Las corrientes de corrosión calculadas para cada solución se presentan en la tabla 4.17. Estos valores se obtuvieron considerando el área del fondo del pit como $A = 0.152 \text{ cm}^2$ y los datos experimentales de corriente y potencial de la tabla 3.10.

Los valores de la velocidad de corrosión son proporcionales a la concentración de cloruro y presentan buena coincidencia con los obtenidos por medio de medidas de impedancia electroquímica (Sección 4.2.10.2.).

Tabla 4.17: Resistencia de polarización y corriente de corrosión del pit simulado en soluciones conteniendo diferentes concentraciones de cloruro y de nitrito.

Solución	R_p / Ω	$I_{\text{corr}} / (\mu\text{A}/\text{cm}^2)$
A: 0.5 M NaCl + 0.4 M NaNO ₂	5181.3	33.0
B: 0.25 M NaCl + 0.2 M NaNO ₂	$3.57 \cdot 10^5$	0.479
C: 0.1 M NaCl + 0.08 M NaNO ₂	$1.92 \cdot 10^5$	0.89
D: 0.1 M NaCl + 0.15 M NaNO ₂	$8.33 \cdot 10^5$	0.205

4.2.10.2. Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

La figura 3.22 muestra la fuerte influencia del potencial aplicado. Para $E = 0.4 \text{ V}$ el electrodo se encuentra activo y la mayor velocidad de corrosión se puede observar a través de la respuesta de impedancia.

Los diagramas de Nyquist exhiben un semicírculo capacitivo deprimido, tanto los obtenidos a potencial de circuito abierto como los correspondientes a la polarización de 0.4 V . Si se compara la respuesta para diferentes soluciones electrolíticas, a los respectivos potenciales de circuito abierto y a 0.4 V , se aprecia claramente la influencia de la concentración de cloruro. En la figura 4.39 se representan los diagramas de Nyquist correspondientes a $E = 0.4 \text{ V}$.

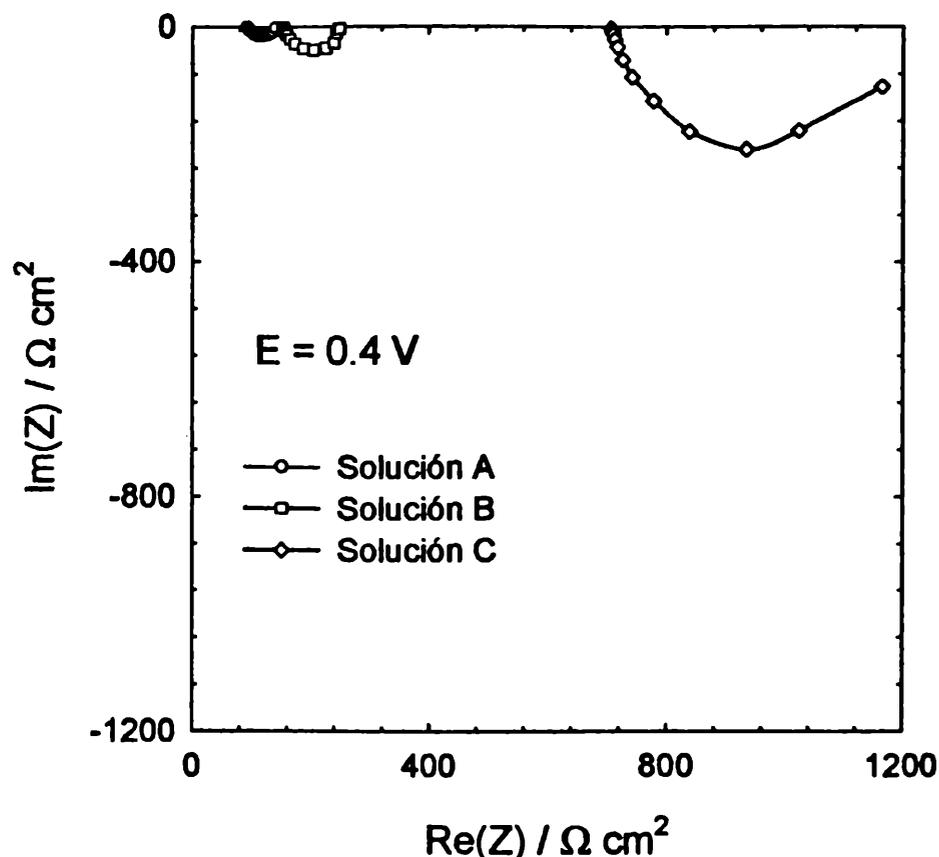


Figura 4.39: Diagramas de Nyquist a $E = 0.4 \text{ V vs SCE}$ correspondiente a las soluciones A ($0.5 \text{ M NaCl} + 0.4 \text{ M NaNO}_2$), B ($0.25 \text{ M NaCl} + 0.20 \text{ M NaNO}_2$) y C ($0.1 \text{ M NaCl} + 0.15 \text{ M NaNO}_2$).

Los datos experimentales pueden ajustarse empleando la función de transferencia utilizada para el caso de las soluciones que solo contienen cloruro, ecuación (4.33).

En la tabla 4.18 se presentan los parámetros obtenidos a partir del ajuste, la resistencia del electrolito (R_Ω), la resistencia de polarización (R_p), a y la capacidad de la doble capa electroquímica (C_{dl}).

La tabla 4.19 presenta los valores de conductividad de cada una de las soluciones, calculados empleando las resistencias del electrolito obtenidas a partir de las medidas de impedancia. Es posible apreciar la buena concordancia de los valores de conductividad así obtenidos con los presentados previamente resultantes de otros métodos para las soluciones de mayores concentraciones (Soluciones A y B), en tanto que no es tan bueno para las soluciones C y D.

La corriente de corrosión para cada solución, calculada utilizando la ecuación de Stern y Geary también se muestran en la tabla 4.19.

En la figura 4.40 se presenta la corriente de corrosión a potencial de circuito abierto obtenida a partir de la técnica de resistencia de polarización y por impedancia electroquímica, como una función de la concentración de cloruro. Se muestran las curvas correspondientes a soluciones sin y con nitrito, manteniendo en este caso la relación $[\text{NO}_2^-]/[\text{Cl}^-] = 0.8$.

Tabla 4.18: Parámetros de ajuste de los diagramas de impedancia obtenidos en el pit simulado para las soluciones que contienen cloruro.

E / V	R_o/Ω	R_p/Ω	α	$C_{dl}/(\mu F/cm^2)$
Solución A: 0.5 M NaCl + 0.4 M NaNO ₂				
E_{ca}	597.2	4891	≈ 1	84.78
0.4	609.9	332.3	0.704	8.83
Solución B: 0.25 M NaCl + 0.2 M NaNO ₂				
E_{ca}	1004	340900	0.867	18.20
0.4	1010	643.9	0.87	16.50
Solución C: 0.1 M NaCl + 0.08 M NaNO ₂				
E_{ca}	4609	183400	0.784	7.44
0.4	4617	3103	0.912	28.08
Solución D: 0.1 M NaCl + 0.15 M NaNO ₂				
E_{ca}	3347	791100	0.88	18.57
0.4	3870	4353	0.863	15.33

Tabla 4.19: Corrientes de corrosión a potenciales de circuito abierto vs. SCE.

Solución	$\sigma / (\Omega \text{ cm})^{-1}$	i_{corr}
A: 0.5 M NaCl + 0.4 M NaNO ₂	0.059	34.97 $\mu A/cm^2$
B: 0.25 M NaCl + 0.2 M NaNO ₂	0.035	0.50 $\mu A/cm^2$
C: 0.1 M NaCl + 0.08 M NaNO ₂	0.008	0.93 $\mu A/cm^2$
D: 0.1 M NaCl + 0.15 M NaNO ₂	0.011	0.22 $\mu A/cm^2$

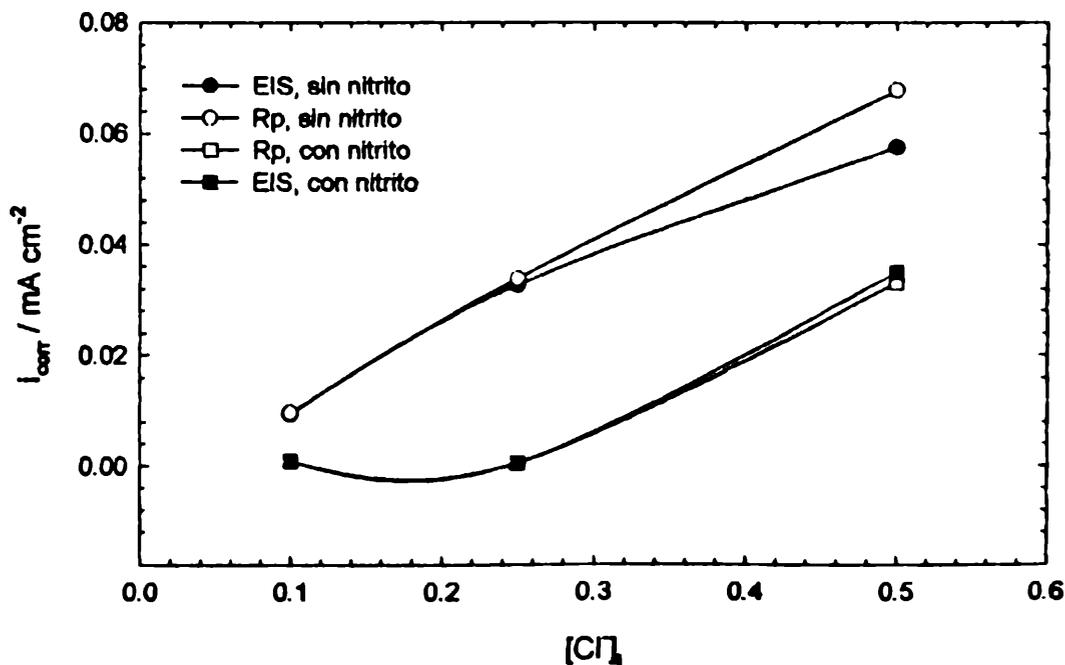


Figura 4.40: Corriente de corrosión en función de la concentración inicial de cloruro, a potencial de circuito abierto obtenidas a partir de la técnica de resistencia de polarización (●, ■) y por espectroscopia de impedancia electroquímica (○, □).

4.3. EXPERIENCIAS CON ADICIÓN DE NITRITO A UN PIT YA ACTIVO

4.3.1. Formación del anillo pardo para nitrito

Estas experiencias se iniciaron simulando el pit en una solución que sólo contenía cloruro y al cabo de determinado tiempo, denominado tiempo inicial, t_i , se agregó nitrito.

Como consecuencia de la acción del cloruro ocurre la disolución de hierro, por lo que en el electrolito inmediato al metal existe una gran concentración de ion ferroso que va difundiendo hacia la boca del tubo. Cuando al agregar el nitrito este ion ingresa al pit simulado se encuentra con esta importante concentración de ion ferroso y se produce la reacción de formación del complejo descrita anteriormente. Esta reacción se percibe visualmente de forma muy clara dado que se forma una especie de disco paralelo a la superficie del metal, del típico color marrón ámbar del complejo (Burriel, 1992; Skoog, 1992), la secuencia de fotografías, presentadas en la figura 4.41 permite observar el desarrollo del mismo para una experiencia realizada a partir de la solución II (0.25 M NaCl), llevada a solución B (0.25 M NaCl + 0.2 M NaNO₂) por agregado de nitrito, después de un tiempo inicial de 15 horas.

La velocidad de formación y la distancia al metal del disco que se forma está relacionada con la concentración de ion ferroso presente. Este efecto se observó comparando los resultados obtenidos para cortos y largos tiempos iniciales, es decir diferentes tiempos en los que sólo actuó la solución que contenía cloruro. Para tiempos iniciales mayores, la formación del disco resulta mucho más rápida, y la distancia a la base del pit simulado es mayor. Esto concuerda con una mayor cantidad de ion ferroso presente, lo cual no sólo acelera la reacción química sino que por transporte del mismo, el encuentro entre esta especie y el nitrito se produce más lejos del metal, ya que este se ha desplazado (por difusión y migración) un mayor trayecto.

Si hay suficiente ion ferroso, la reacción de formación de complejos lleva al crecimiento del disco dentro del tubo hasta prácticamente llenar el mismo. Este disco forma una especie de "tapón" que divide al electrolito contenido en el tubo en dos porciones claramente diferenciadas. Desde este disco de aspecto compacto se inicia una difusión de compuestos color ámbar que resulta más acentuada hacia la boca del tubo que hacia la superficie metálica. A la vez comienza la formación intensa de burbujas de gas (probablemente NO y posiblemente algo de N₂O). Este gas se genera en el seno del disco-tapón y forma una cadena de pequeñas burbujas que se mueven rápidamente hacia la boca del tubo. Esto contribuye al movimiento del compuesto sólido, que es parcialmente arrastrado por el gas.

El disco que va creciendo, especialmente hacia la boca del tubo, llega a prácticamente llenarlo. Es importante señalar que al cabo de cierto tiempo, el tapón de compuestos formado en el tubo sufre una especie de contracción que a la vez lo adhiere a la superficie del metal, con lo cual adquiere un aspecto más compacto y por encima del mismo, en la parte superior del tubo-pit, se aprecia un medio líquido de color ámbar. Esto puede relacionarse con

la descomposición del complejo ferronitrosilo y la formación de los oxhidróxidos férricos, siendo éstos últimos de un color muy similar al del complejo ferronitrosilo, aunque algo más oscuro.

Del análisis de los potenciales y el cambio que estos operan al agregar el nitrito, puede observarse que, en las condiciones estudiadas, la adición del inhibidor puede transformar el estado activo del pit a un estado pasivo. Esto se desprende de la comparación de los valores presentados en la tabla 4.20 y las correspondientes curvas de polarización (Figuras 3.4 y 3.17). En la tabla se muestran valores promedios para las experiencias realizadas a tiempos iniciales cortos (una hora) y largos (14 horas o más).

Tabla 4.20: Parámetros correspondientes a experiencias iniciadas con solución de NaCl, a las que se les adicionó NaNO₂.

Parte I: Condiciones potencioestáticas.

Solución	t/h	I _i /mA	I _p /mA	E _{α_i} /V	E _{α_p} /V	E _{M_i} /V	E _{M_p} /V	Estado del pit	
								Inicial	Final
I a A	1	1.05	0.80	0.935	0.484	-0.535	-0.084	Activo	Pasivo
I a A	16	1.06	1.36	0.944	0.941	-0.544	-0.541	Activo	Pasivo
II a B	1	0.54	0.65	0.834	0.796	-0.434	-0.396	Activo	Pasivo
II a B	15	0.58	0.85	0.896	1.040	-0.496	-0.640	Activo	Pasivo
III a C	1	0.2	0.30	0.760	0.700	-0.38	-0.300	Activo	Pasivo
III a C	15	0.19	0.46	0.722	1.074	-0.322	-0.674	Activo	Pasivo
III a D	1	0.22	0.30	0.836	0.478	-0.44	-0.078	Activo	Pasivo
III a D	15	0.22	0.43	0.836	0.685	-0.44	-0.285	Activo	Pasivo

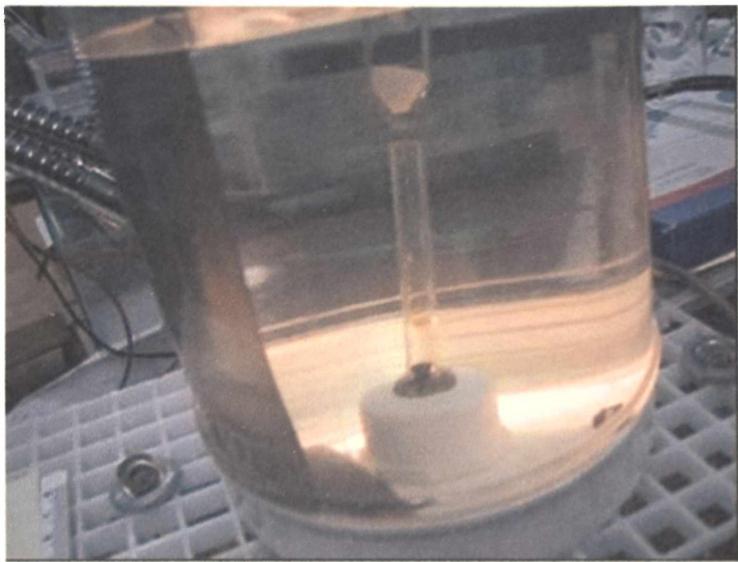
Parte II: Condiciones galvanostáticas.

Solución	t _i /h	E _i /V	E _p /V	E _{α_i} /V	E _{α_p} /V	E _{M_i} /V	E _{M_p} /V	Estado del pit	
								Inicial	Final
I a A	1	-0.060	0.200	0.445	0.346	-0.505	-0.146	Activo	Pasivo
I a A	17	-0.061	0.203	0.445	0.346	-0.506	-0.143	Activo	Pasivo
II a B	1	0.32	0.150	0.773	0.612	-0.452	-0.462	Activo	Pasivo
II a B	15	0.33	0.131	0.773	0.612	-0.443	-0.481	Activo	Pasivo
III a C	1	1.50	0.780	1.90	1.17	-0.40	-0.39	Activo	Pasivo
III a C	14	1.50	0.595	1.90	1.17	-0.40	-0.575	Activo	Pasivo
III a D	1	1.51	0.760	1.90	0.797	-0.39	-0.037	Activo	Pasivo
III a D	15	1.52	0.516	1.90	0.797	-0.38	-0.281	Activo	Pasivo

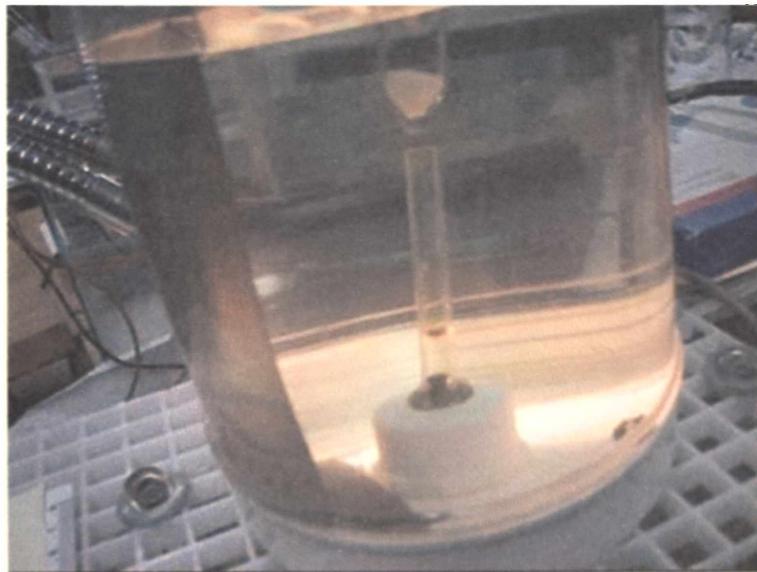
4.3.2. Experiencias bajo condiciones potencioestáticas

Para condiciones potencioestáticas, en todos los casos, al agregar el nitrito la corriente aumenta notablemente, esto puede relacionarse con el incremento en la conductividad de la solución. Luego de producirse el aumento, la corriente decrece drásticamente para las experiencias de cortos tiempos iniciales, y lo hace en forma muy atenuada en el caso de haber sido sometido el pit a un largo tiempo de ataque por cloruro. Sin embargo, ya sea

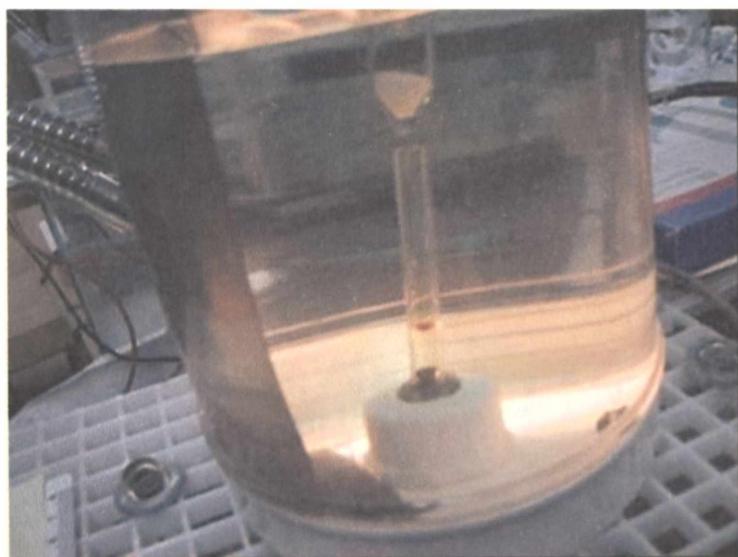
para tiempos iniciales cortos o largos, los potenciales finales corresponden a valores de pasividad de acuerdo a la curva de polarización correspondiente a la solución final. La señal ruidosa de corriente esta relacionada con la gran generación de burbujas y su movimiento, que producen alteración en el campo eléctrico y/o en el transporte de masa en el tubo.



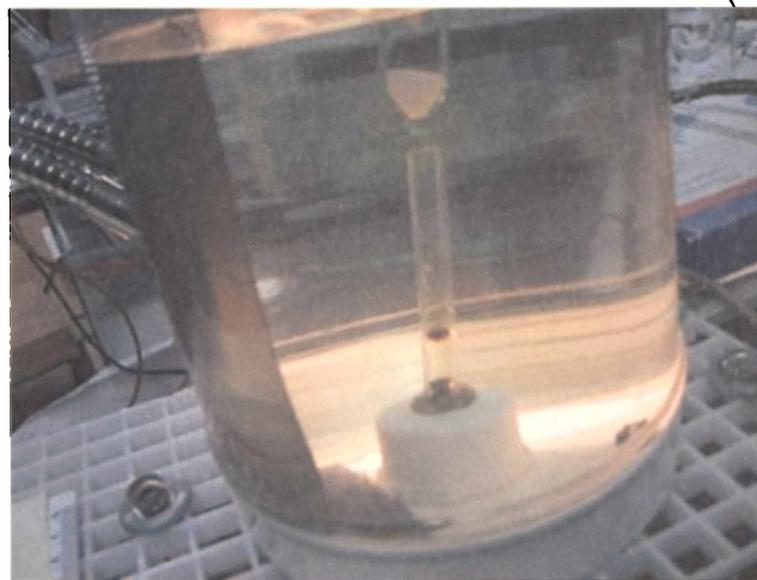
(a)



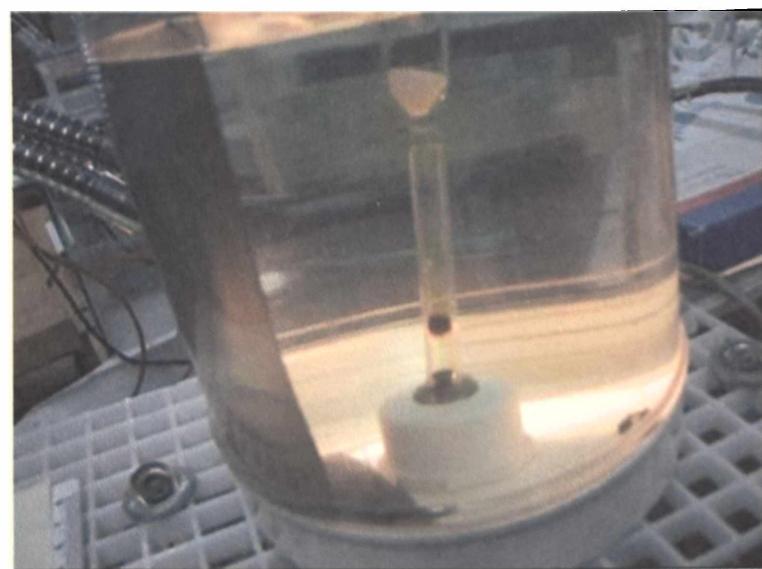
(b)



(c)



(d)



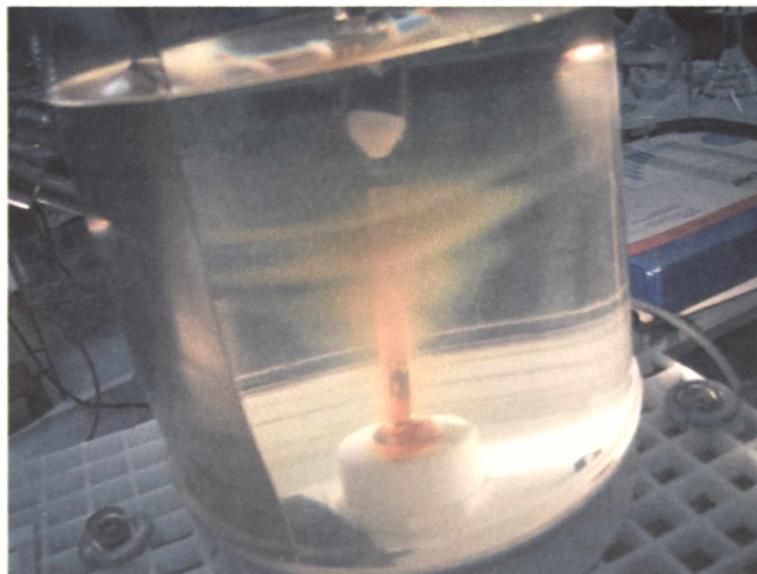
(e)



(f)



(g)



(h)

Figura 4.41: Secuencia de la formación del anillo pardo para una experiencia realizada a partir de la solución II (0.25 M NaCl), llevada a solución B (0.25 M NaCl + 0.2 M NaNO₂), por agregado de nitrito, después de un tiempo inicial de 15 horas. En condiciones potencioestáticas

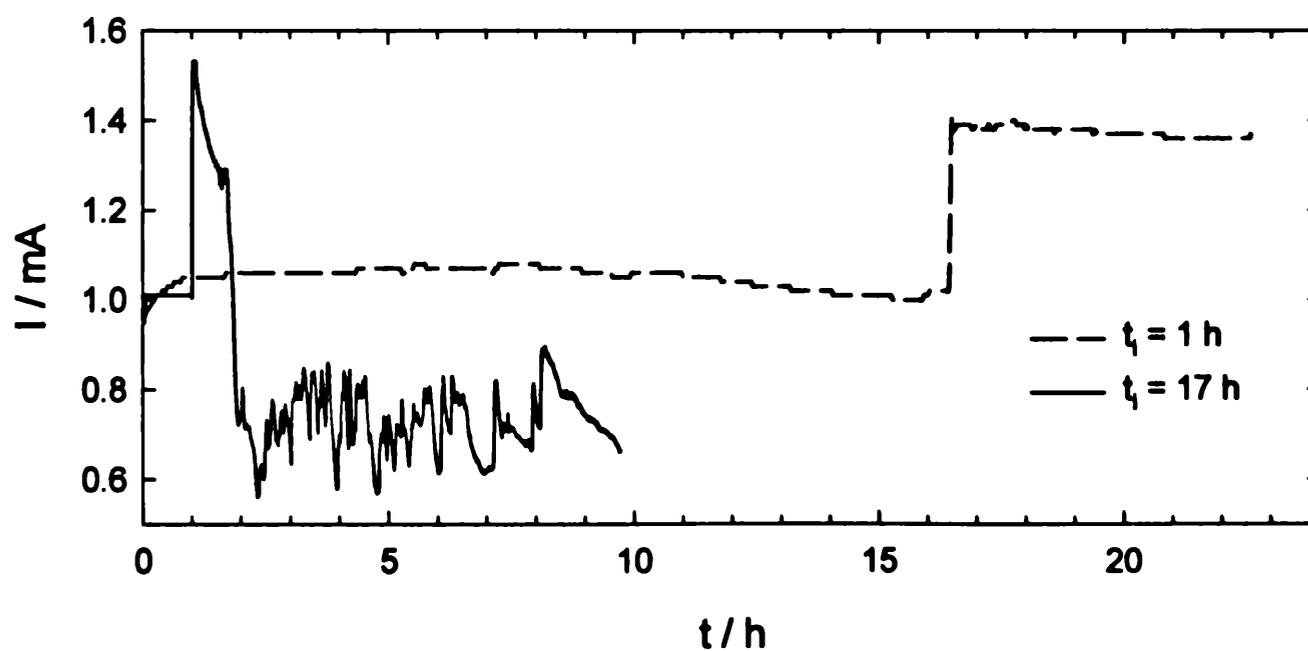


Figura 4.42: Dependencia de la corriente con el tiempo, para cortos y largos tiempos iniciales, con $E = 0.4 \text{ V vs SCE}$. Solución inicial = Solución I: 0.5 M NaCl, después de añadir el nitrito se convierte a Solución A: 0.5 M NaCl + 0.4 M NaNO₂

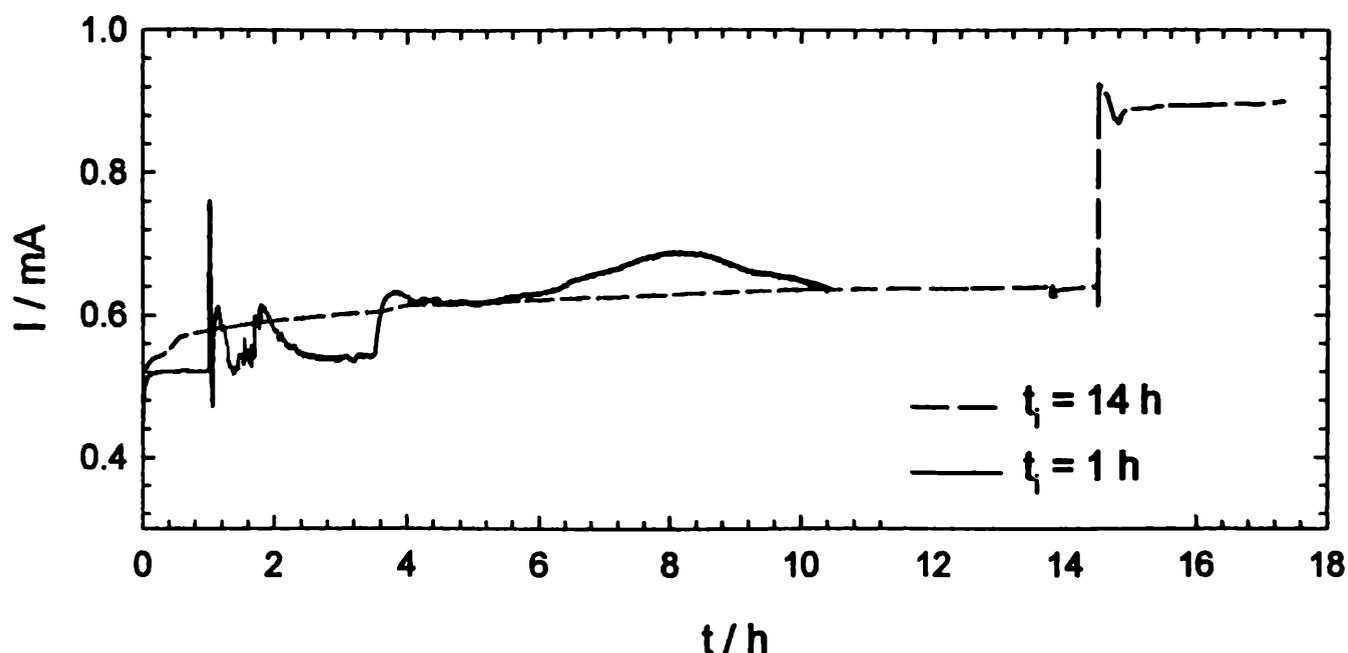


Figura 4.43: Dependencia de la corriente con el tiempo, para cortos y largos tiempos iniciales, con $E = 0.4 \text{ V vs SCE}$. Solución inicial = Solución II: 0.25 M NaCl , después de añadir el nitrito se convierte a Solución B: $0.25 \text{ M NaCl} + 0.2 \text{ M NaNO}_2$

Las figuras 4.42 y 4.43 corresponden a las respuestas potencioestáticas, comparando cortos y largos tiempos iniciales, para las soluciones de mayor concentración de ambos iones, cloruro y nitrito. En el primer caso obtenidas utilizando inicialmente la solución I: 0.5 M NaCl y llevándola a una solución de composición igual a la solución A: $0.1 \text{ M NaCl} + 0.4 \text{ M NaNO}_2$, y la segunda corresponde a la solución II: 0.25 M NaCl que es llevada a la composición correspondiente a la solución B: $0.25 \text{ M NaCl} + 0.2 \text{ M NaNO}_2$.

4.3.3. Experiencias bajo condiciones galvanostáticas

En condiciones galvanostáticas, tanto los experimentos realizados a tiempos iniciales cortos como largos muestran un comportamiento similar antes del agregado de nitrito. La adición del inhibidor produce una caída de potencial, debida al aumento de la conductividad de la solución y posteriormente el potencial se incrementa nuevamente. Para el caso de tiempos largos, después de un periodo de actuación del nitrito, se alcanza un potencial similar al que se tiene para cortos periodos iniciales y el sistema logra pasivarse.

Las figuras 4.44 y 4.45 muestran las respuestas galvanostáticas, comparando cortos y largos tiempos iniciales, para la solución I: 0.5 M NaCl y llevándola a solución A: $0.1 \text{ M NaCl} + 0.4 \text{ M NaNO}_2$, y la segunda corresponde a la solución II: 0.1 M NaCl que es llevada a la solución C: $0.1 \text{ M NaCl} + 0.08 \text{ M NaNO}_2$.

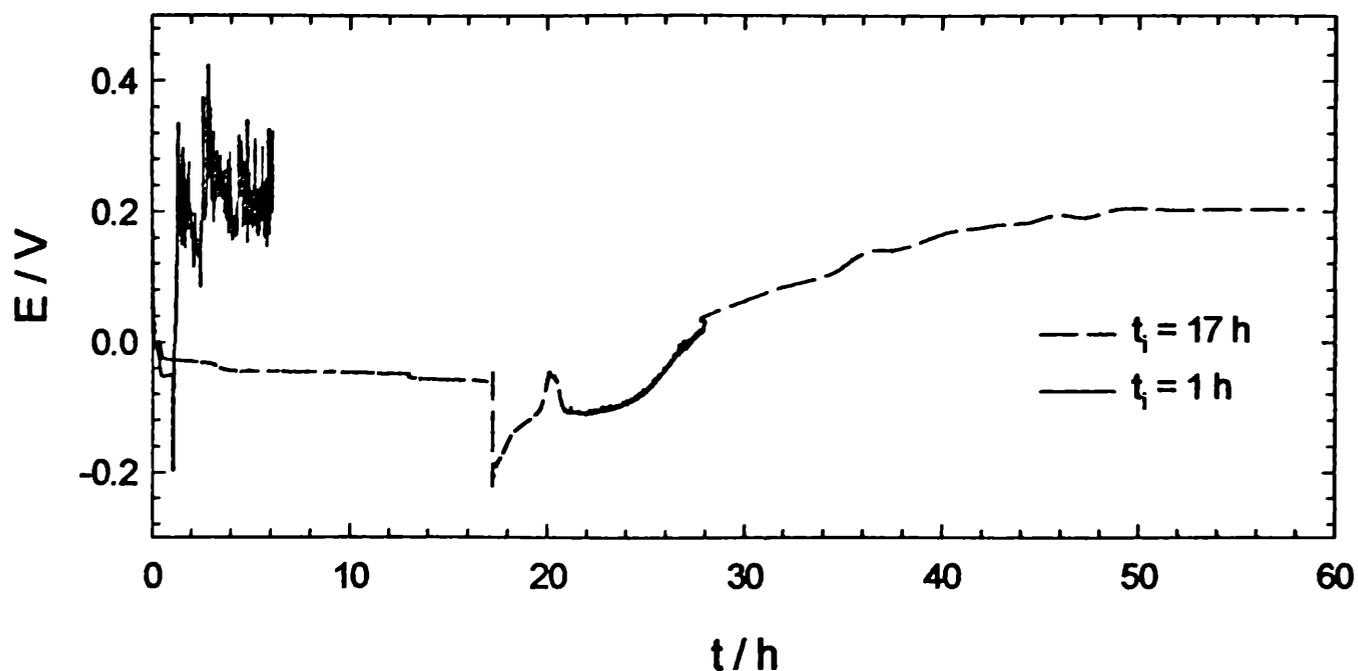


Figura 4.44: Dependencia del potencial con el tiempo, para cortos y largos tiempos iniciales, con $I = 0.5 \text{ mA}$. Solución inicial = Solución I: 0.5 M NaCl , después de añadir el nitrito: Solución A: $0.5 \text{ M NaCl} + 0.4 \text{ M NaNO}_2$.

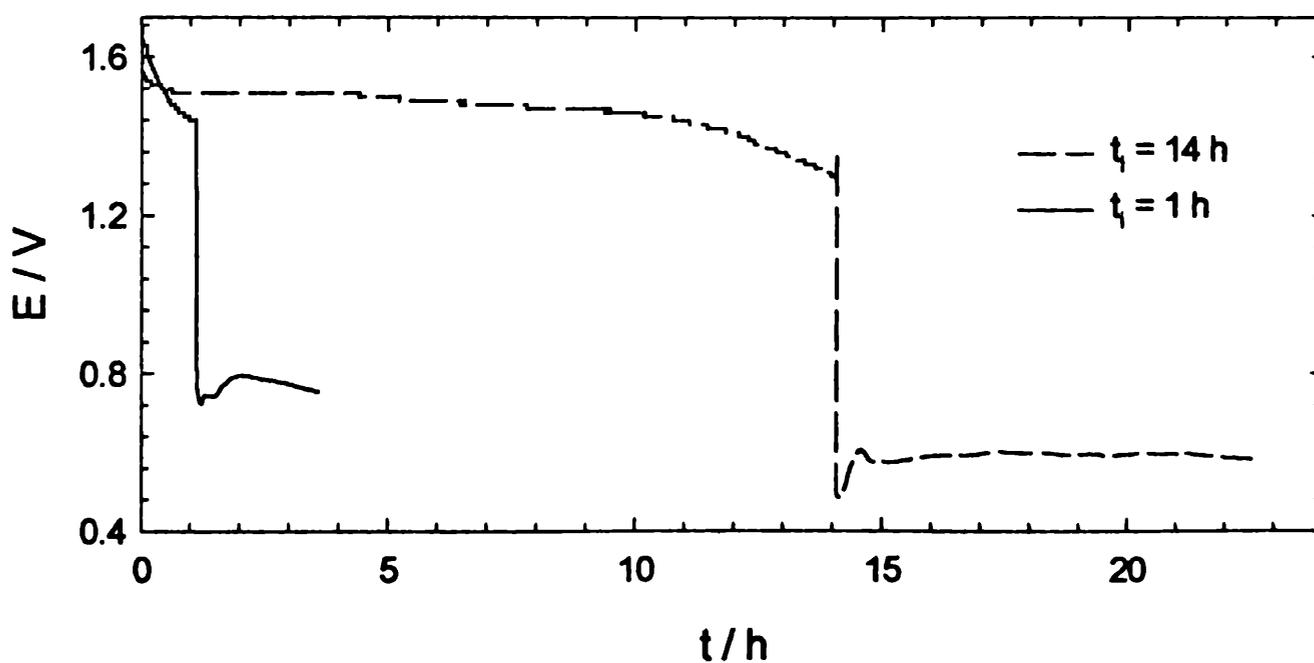


Figura 4.45: Dependencia del potencial con el tiempo, para cortos y largos tiempos iniciales, con $I = 0.5 \text{ mA}$. Solución inicial = Solución II: 0.25 M NaCl , después de añadir el nitrito: Solución B: $0.25 \text{ M NaCl} + 0.2 \text{ M NaNO}_2$.

La figura 4.46 muestra la respuesta potencioestática de las soluciones C ($0.1 \text{ M NaCl} + 0.08 \text{ M NaNO}_2$) y D ($0.1 \text{ M NaCl} + 0.15 \text{ M NaNO}_2$), respectivamente, obtenidas a partir de la solución III. La corriente alcanzada por la solución D (inmediatamente al agregado de nitrito) resulta mayor que la correspondiente a C, lo que concuerda con las concentraciones iónicas. Por otro lado la corriente final alcanzada para la solución más rica en nitrito

resulta levemente inferior. En ambos casos, los potenciales correspondientes indican que el pit pasa de estado activo a pasivo al agregar el inhibidor.

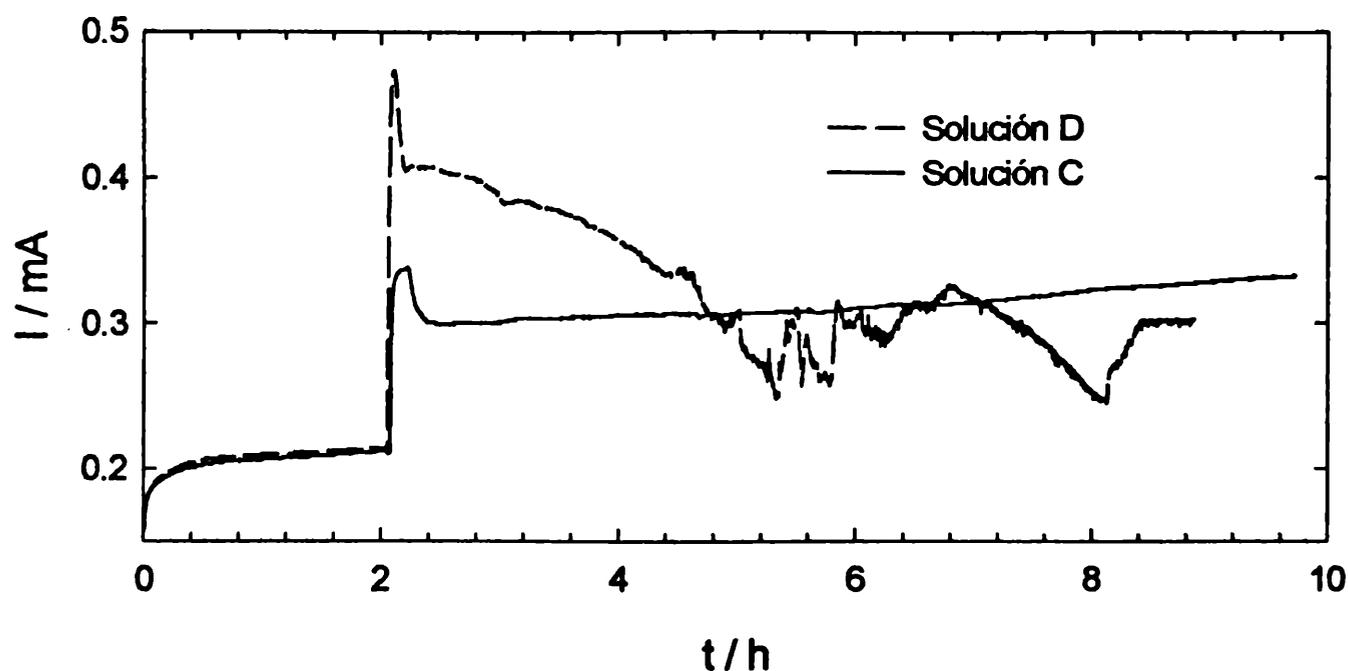


Figura 4.46: Dependencia de la corriente con el tiempo, para tiempo inicial de 2 horas, con $E = 0.4 \text{ V vs SCE}$. (—) Solución inicial = Solución III: 0.1 M NaCl , después de añadir el nitrito: Solución C: $0.1 \text{ M NaCl} + 0.08 \text{ M NaNO}_2$. (- - -) Solución inicial: Solución III: 0.1 M NaCl , después de añadir el nitrito: Solución D: $0.1 \text{ M NaCl} + 0.15 \text{ M NaNO}_2$.

4.3.4. Corrientes medias

Para pits simulados en soluciones que inicialmente sólo contenían cloruro y se agregó nitrito, los valores de corriente media correspondientes a la etapa de actuación del inhibidor, resultan totalmente coincidentes con los obtenidos en las simulaciones realizadas con soluciones que contenían nitrito desde el inicio (Figura 4.48)

Lo anterior está en buen acuerdo con las altas velocidades de las reacciones químicas en las que participa el ion nitrito. La observación visual directa muestra la secuencia de la formación del anillo pardo y luego el desprendimiento de burbujas de NO y N_2O .

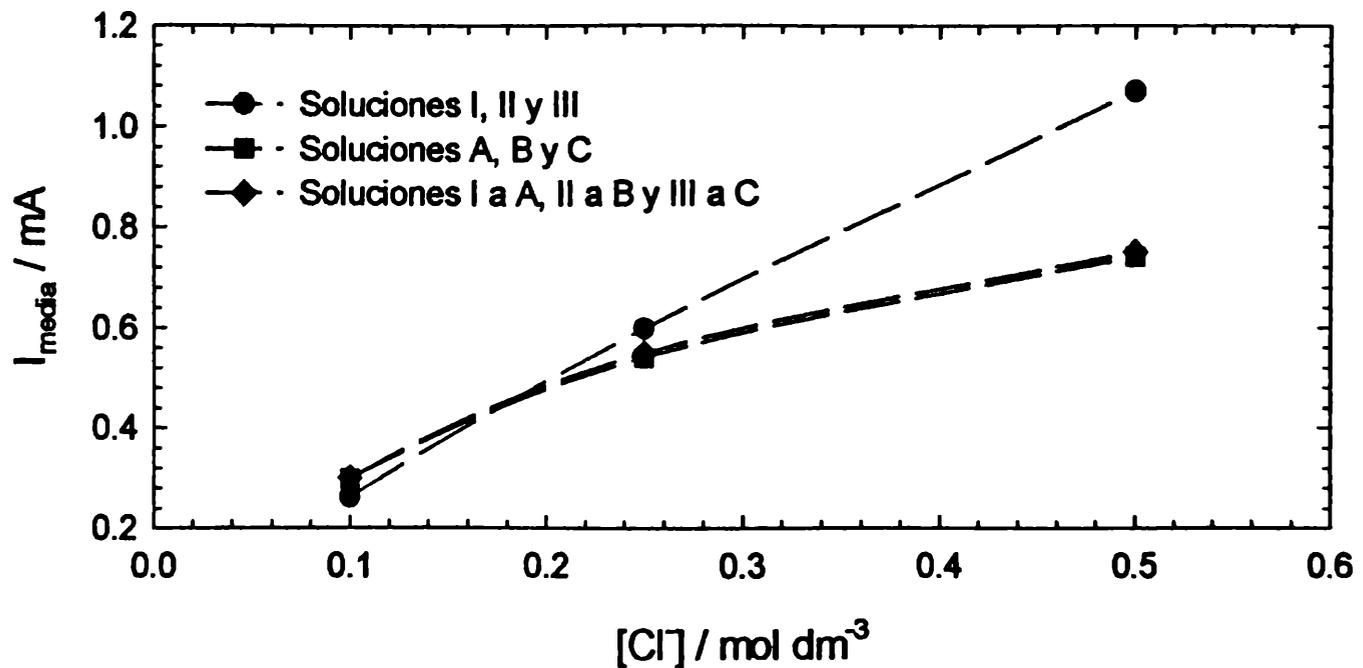


Figura 4.47: Variación de la corriente media con la concentración inicial de cloruro, para soluciones conteniendo sólo cloruro, cloruro y nitrito y experiencias iniciadas con soluciones de cloruro adicionando posteriormente el nitrito.

4.4. MECANISMO DE INHIBICION DEL NITRITO

El hecho de que el nitrito es un buen inhibidor de la corrosión es ampliamente conocido, sin embargo no lo es tanto la forma en que lleva a cabo este rol en corrosión por picado. En base a las experiencias realizadas para llevar adelante este trabajo de tesis, se propone que el mecanismo de inhibición del ion responde a un doble efecto fisicoquímico:

a) Influye en el transporte de las especies iónicas dentro del pit, compitiendo con el cloruro, desplazando y reemplazando estéricamente a la especie agresiva. La consecuencia de esta acción es una menor concentración de cloruro en el interior del pit, lo que prepara adecuadamente el medio para que la otra acción del nitrito, es decir su capacidad reactiva, se vea notablemente favorecida. La influencia en el transporte iónico dentro del pit fue poco reconocida antes de la presente investigación.

b) Actúa como oxidante, induciendo la formación de compuestos complejos intermediarios de reacción química, que a su vez llevan a la formación de especies capaces de producir la pasividad del metal, inclusive en pits inicialmente activos.

El efecto oxidante del nitrito ha recibido mayor atención en estudios previos de su capacidad como inhibidor de la corrosión, sin embargo no se encuentran análisis que relacionen su capacidad de formar complejos que conducen a las especies de Fe(III) más estables con la inhibición del procesos corrosivo.

4.4.1. Transporte iónico

Los valores de concentraciones de cloruro y nitrito determinados experimentalmente muestran claramente que el nitrito es capaz de desplazar al cloruro dentro de un pit activo.

Comparando los mecanismos de transporte a nivel iónico, básicamente difusión y migración, se observa que en las condiciones estudiadas, el transporte por difusión resulta despreciable frente al de migración.

En consecuencia, analizando la migración pudo determinarse que cuando el nitrito no está presente, toda la corriente impuesta galvanostática o potencioestáticamente, está afectada al transporte de los iones cloruro. En presencia de nitrito, sin embargo, la corriente total es la suma de las corrientes relacionadas a la migración de cada especie iónica, cloruro y nitrito, la que presenta una muy buena coincidencia con los valores experimentales. Las tablas 4.21 y 4.22 muestran los valores de corriente asociados a la migración para ambas especies iónicas y la comparación con la corriente experimental, para condiciones potencioestáticas y galvanostáticas, respectivamente.

Tabla 4.21: Valores de corriente calculados, asociados a la migración de los iones y valores determinados experimentalmente. Condiciones potencioestáticas, con $E = 0.4 \text{ V}$.

Solución	$I_{\text{Mig,Cl}^-} / \text{mA}$	$I_{\text{Mig,NO}_2^-} / \text{mA}$	$(I_{\text{Mig,Cl}^-} + I_{\text{Mig,NO}_2^-}) / \text{mA}$	$I_{\text{experim}} / \text{mA}$
0.5 M NaCl	1.073	---	1.073	1.08
0.25 M NaCl	0.598	---	0.598	0.598
0.10 M NaCl	0.263	---	0.262	0.262
0.5 M NaCl + 0.4 M NaNO ₂	0.412	0.324	0.736	0.741
0.25 M NaCl + 0.2 M NaNO ₂	0.303	0.238	0.541	0.541
0.1 M NaCl + 0.08 M NaNO ₂	0.164	0.129	0.293	0.298
0.1 M NaCl + 0.15 M NaNO ₂	0.126	0.189	0.314	0.319
0.4 M NaNO ₂	---	0.0322	0.0322	0.033
0.2 M NaNO ₂	---	0.0429	0.0429	0.043

Tabla 4.22: Valores de corriente calculados, asociados a la migración de los iones y valores determinados experimentalmente. Condiciones galvanostáticas, con $I = 0.5 \text{ mA}$.

Solución	$I_{\text{Mig,Cl}^-} / \text{mA}$	$I_{\text{Mig,NO}_2^-} / \text{mA}$	$(I_{\text{Mig,Cl}^-} + I_{\text{Mig,NO}_2^-}) / \text{mA}$	$I_{\text{experim}} / \text{mA}$
0.5 M NaCl	0.502	---	0.502	0.5
0.25 M NaCl	0.500	---	0.500	0.5
0.10 M NaCl	0.503	---	0.503	0.5
0.5 M NaCl + 0.4 M NaNO ₂	0.278	0.219	0.497	0.5
0.25 M NaCl + 0.2 M NaNO ₂	0.279	0.220	0.499	0.5
0.1 M NaCl + 0.08 M NaNO ₂	0.276	0.217	0.493	0.5
0.1 M NaCl + 0.15 M NaNO ₂	0.197	0.296	0.493	0.5
0.4 M NaNO ₂	---	0.489	0.489	0.5
0.2 M NaNO ₂	---	0.501	0.501	0.5

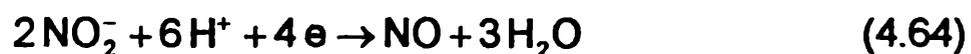
Los mecanismos de transporte iónico mencionados anteriormente pueden verse afectados por la convección provocada cuando, en presencia de nitrito, se forman burbujas de gases NO y N₂O, productos de reacción. Sin embargo, esta influencia de tipo macroscópico, no se refleja profundamente en los valores del transporte iónico microscópico, que sigue teniendo lugar luego de iniciadas las reacciones químicas.

El efecto de la presencia de nitrito en el transporte iónico se plasma en una reducción de la concentración de cloruro, que posiblemente conduce a la desestabilización del pit activo. A su vez, la menor concentración de cloruro en el interior del pit desalienta la hidrólisis del agua con lo cual se reduce la acidificación.

4.4.2. Reacciones de óxido-reducción

En numerosas ocasiones se ha justificado la actividad inhibidora de la corrosión que ejerce el nitrito basándose en su capacidad como oxidante. Respecto de este punto se puede señalar que otros compuestos, tales como los peróxidos, el permanganato, etc., son también excelentes oxidantes y sin embargo no tienen la capacidad inhibidora del nitrito.

En este trabajo de tesis se muestra que el nitrito es capaz de formar especies complejas como intermediarios de las reacciones globales:



Estos compuestos, del tipo ferronitrosil complejos $[\text{FeNO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{+2}$, contribuyen notablemente al desplazamiento hacia la derecha en el equilibrio de las reacciones globales anteriores.

La identificación del complejo pudo realizarse en base a la técnica del anillo pardo para nitritos (Cotton 1996, Burriel 1991, Vogel 1983). El fenómeno de formación del anillo de complejo tiene lugar in-situ en el tubo-pit simulado. El Fe^{+2} es oxidado a Fe^{+3} por el nitrito, al mismo tiempo que se forma óxido nítrico, NO. Este NO reacciona con un exceso de Fe^{+2} y en el medio acuoso, formando el complejo $[\text{FeNO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{+2}$, considerado actualmente, por algunos investigadores como un complejo de Fe(I) y del catión nitrosilo NO^+ , de color pardo (Ashcroft 1970, Braterman, 1989). La reacción solo tiene lugar en medio ácido, por lo que se ve favorecida en el caso del pit.

La velocidad de formación del complejo que involucra al nitrito resulta mucho mayor que la correspondiente a las especies que contienen cloruro, por lo que, en presencia de nitrito, la hemirreacción de reducción pasa a ser prácticamente sólo la del nitrito. La hemirreacción de oxidación consiste en el pasaje de ferroso a férrico, dando lugar a los compuestos de mayor estado de oxidación del hierro, oxihidróxido férrico, FeOOH y magnetita, capaces de bloquear las reacciones posteriores del metal y, en consecuencia, sellar el pit.

CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES

- 1. En un pit activo simulado, donde el hierro está siendo disuelto por aplicación de una corriente o de una diferencia de potencial externamente impuestas, los iones nitrito impiden en gran medida la acumulación de cloruro, la cual ocurre en el fondo del pit cuando el nitrito no está presente. Para altas concentraciones de ambos iones, cloruro y nitrito, en el seno de la solución, el pH en el fondo del pit resulta significativamente más alto que el que se tiene cuando no hay nitrito en el medio. El incremento de pH en estos casos podría ser suficiente para hacer que el pit dejara de estar activo en condiciones de circuito abierto. Los dos efectos señalados anteriormente sugieren que la acción inhibitoria del nitrito está relacionada a dos aspectos: a) Una sustitución, al menos parcial, de iones cloruro por iones nitrito en el fondo del pit. b) Las reacciones químicas en que participa el nitrito ocurren vía complejos intermediarios, capaces de inducir la formación de especies protectoras que desactivan el pit. En consecuencia la acción del nitrito no se debe exclusivamente a una acción oxidante que fortalecería la capa pasiva por formación de óxidos más resistentes.**
- 2. El mecanismo de transporte iónico predominante en el pit es el de migración. En este aspecto los iones cloruro y nitrito compiten, por lo cual la presencia del inhibidor hace que el cloruro vea restringida su capacidad de concentrarse en el fondo del pit.**

3. La oxidación de ion ferroso a ion férrico inducida por el nitrito, a través de complejos intermediarios de reacción, progresa dentro del pit bajo la forma de una reacción homogénea.
4. El aumento de pH en presencia de nitrito fue interpretado como debido a un mayor consumo de protones por formación dentro del pit de los óxidos nitroso y nítrico, gaseosos, a través de complejos de nitrosilo, intermediarios de reacción.
5. La adición de nitrito en pits activos, simulados en soluciones conteniendo únicamente cloruro, en el rango de concentraciones estudiado, condujo a la muy rápida pasividad del mismo, aún en condiciones drásticas impuestas externamente.
6. En ausencia de nitrito, la corriente medida experimentalmente pudo vincularse exclusivamente a la disolución de hierro, en tanto que cuando hay nitrito en el medio, la corriente corresponde al aporte de reacciones químicas que involucran la formación de las especies que se mencionan en el ítem 4.
7. Las curvas de polarización de estado estacionario y la voltametría cíclica mostraron que el nitrito es capaz de generar la pasividad del pit en el acero. La eficiencia del nitrito como inhibidor aumentó claramente a medida que su concentración en la solución electrolítica inicial fue mayor. Una concentración de 0.4 M de NaNO_2 es capaz de minimizar la corrosión de una solución 0.5 M de NaCl aún con un sobrepotencial anódico de 0.4 V.
8. La simulación de un pit, empleando la técnica de "lead-pencil pit", ya sea en condiciones potencioestáticas como potenciodinámicas, aporta valiosa información sobre las concentraciones de las especies y el pH que se encuentran en el interior del pit. Es relativamente sencilla de

implementar y el control electroquímico se realiza en forma simple. Su uso contribuye a elucidar el fenómeno de la corrosión por picado y, en este caso en particular, el mecanismo de inhibición del ion nitrito.

REFERENCIAS

1. Ahmad, S. and Bhattacharjee, B. "A simple arrangement and procedure for in-situ measurement of corrosion rate of rebar embedded in concrete". *Corrosion Science*, 37, 5, pp. 781-791. 1995.
2. Akiyama, E. and Frankel, G.S. "The influence of dichromate ions on aluminum dissolution kinetics in artificial crevice electrode cells", *Journal of the Electrochemical Society*, 146, pp. 4095-4100. 1999.
3. Al-Amoudi, O.S.B.; Maslehuddin, M.; Lashari, A.N.; Almusallam, A.A. "Effectiveness of corrosion inhibitors in contaminated concretes". *Cement and Concrete Composites*, 25, pp. 439-449. 2003.
4. Albani, O.A. "Estudio de la corrosión y pasividad de hierro policristalino en soluciones alcalinas". Tesis doctoral. Universidad Nacional de La Plata. La Plata. Argentina. 2001.
5. Alkire, R.C and Feldman, M. "Initiation of single corrosion pit on pure aluminum by focused laser radiation". *Journal of the Electrochemical Society*. 135, pP. 1850-1855. 1988.
6. Alonso, C.; Andrade, C.; Argiz, C. and Malric, B. "Na₂ PO₃F as inhibitor of corroding reinforcement in carbonated concrete". *Cement and Concrete Research*. 26, pp. 405-416. 1996.
7. Andrade, C.; Alonso, C.; Acha, M. and Malric, B. "Preliminary testing of Na₂ PO₃F as a curative corrosion inhibitor for steel reinforcements in concrete". *Cement and Concrete Research*. 22, pp. 869-881. 1992.
8. Andrade, C. "Vida útil de estructuras de hormigón armado: obras nuevas y deterioradas". *Hormigón (Asociación Argentina de Tecnología del Hormigón)*, 26, pp. 7-19. 1994.

9. Archer, W.I. and Armstrong, R.D. "The application of A.C. Impedance Methods to solid Electrolytes". *Chemical Society Specialist Periodical Reports* 7, pp. 157-202. 1980.
10. Arora, P.; Popov, B.N.; Haran, B.; Ramasubramanian, M.; Popova, S. and White, R.E. "Corrosion initiation time of steel reinforcement in a chloride environment-A one dimensional solution". *Corrosion Science*, 39, pp. 739-759. 1997.
11. Ashcroft, S.J. and Mortimer, C.T. "Thermochemistry of transition metal complexes". Academic Press. 1970.
12. Bard, A.J. and Faulkner, L.R. "Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications". John Wiley & Sons. Pp. 136-138. 1980.
13. Bates, R.G. "Determination of pH. Theory and Practice". 2nd. Ed. John Wiley & Sons. Pp 340-390. 1973.
14. Batis, G and Grigoriadis, Gr. "Anti-corrosive performance of various inhibitors in lightweight concrete". *Proceedings of International Conference, University of Sheffield*. Pp. 591-599. 1999.
15. Beavers, J.A; Thompson, N.G. and Markworth, J. "Pit propagation of carbon steel in Groundwater". *Proceedings of the 2nd. Int. Conference on Localized Corrosion. Orlando, Florida, USA*, pp. 165-174. 1987.
16. Bedioui, F.; Trevin, S.; Albin, V.; Gomez Villegas, M.G.; Devynck, J. "Design and characterization of chemically modified electrodes with iron(III) porphyrinic-based polymers: Study of their reactivity toward nitrites and nitric oxide in aqueous solution". *Analytica Chimica Acta*, 341. pp. 177-185. 1997.
17. Benjamin, M.M. "Water Chemistry". McGraw-Hill Higher Education. Pp. 389-393. 2002.
18. Berke, N.S. "The use of anodic polarization to determine the effectiveness of calcium nitrite as an anodic inhibitors". *ASTM Special technical publication 906. V. Chaker Ed.*, pp. 78-91. 1986.
19. Berke, N.S. "A review of corrosion inhibitors in concrete". *Material Performance*. 28, 10, pp. 41-44, 1989.
20. Berke, N.S.; Rosemberg, A. "Calcium nitrite corrosion inhibitors in concrete", in: E. Vazquez (Ed.), *Admixtures Concr. Proc. Int. Symp.*, Chapman & Hall. London, pp. 251-256. 1990.

21. Berke, N.S. and Sundberg, K.M. "The effects of calcium nitrite and microsilica admixtures on corrosion resistance of steel in concrete". Paul Klieger Symposium on Performance of Concrete. ACI SP 122-15, pp. 265-280. 1990.
22. Berke, N.S.; Hicks, M.C. and Hoopes, R.J. "Condition assessment of field structures with calcium nitrite". ACI SP 151-3, pp 43-72. 1993.
23. Berke, N.S. and Hicks, M.C. "Predicting long-term durability of steel reinforced concrete with calcium nitrite corrosion inhibitor". Cement and Concrete Composites. 26, pp. 191-198. 2004.
24. Beverskog, B and Puigdomenech, I. "Revised Pourbaix Diagrams for iron at 25-300°C". Corrosion Science, 38, pp. 2121-2135. 1996.
25. Braterman, P.S. (Editor). "Reactions of coordinated ligands". Vol. 2. Plenum Press. 1989.
26. Burriel Martí, F.; Lucena Conde, F.; Arribas Jimeno, S.; Hernández Méndez, J. "Química Analítica Cualitativa". 14ta Ed. Paraninfo. 1992.
27. Buzza, D.W. and Alkire, R.C. "Growth corrosion pits on pure aluminum in 1 M NaCl". Journal of the Electrochemical Society. 142 (4), pp. 1104-1111. 1995.
28. Cabrera-Sierra, R.; Miranda-Hernández, M.; Sosa, E.; Oropeza, T. and González, I. "Electrochemical characterization of the different surface states formed in the corrosion of carbon steel in alkaline sour medium". Corrosion Science, 43, pp. 2305-2324. 2001.
29. Carnot, A.; Frateur, I.; Zanna, S.; Tribollet, B.; Dubois-Brugger, I; Marcus, P. "Corrosion mechanisms of steel concrete moulds in contact with a demoulding agent studied by EIS and XPS". Corrosion Science, 45, pp.2513-2524. 2003.
30. Chalamet, A. et Bardin, R. "Réduction sous atmosphère inerte de l'acide nitreux par les ions ferreux". Annales de Chimie, 8, pp. 353-358. 1973.
31. Chao, C.Y.; Lin, L.F. and MacDonald, D.D. "A point defect model for anodic passive films. I. Film growth kinetics". Journal of the Electrochemical Society, 128, pp.1187-1194. 1981.
32. Colburn, C. (Editor). "Developments in inorganic nitrogen chemistry". Volume I. Elsevier Publishing Company. Pp. 44, 268. 1966.

33. Costa, A. and Appleton, J. "Chloride penetration into concrete in marine environment – Part I: Main parameters affecting chloride penetration". *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*, Vol. 32, pp. 252-259. May 1999.
34. Costa, A. and Appleton, J. "Chloride penetration into concrete in marine environment – Part II: Prediction of long term chloride penetration". *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*, Vol. 32, pp. 354-359. June 1999.
35. Cotton, F.A; Wilkinson, G. "Química Inorgánica Avanzada". Limusa-Noriega. 1996.
36. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 75th. Edition. 1995.
37. Cui, F.; Sagüés, A.A. and Powers, R.G. "Corrosion behavior of stainless steel clad rebar". *Corrosion2001*. Paper 01645. Pp 1-14. 2001.
38. Day, R.A.; Lunderwood, A.L. "Química analítica cuantitativa". 5ta Edición. Prentice Hall. Pp. 395 y 799. 1989.
39. de Melo Ribeiro, F.H.; Pazini Figueiredo, E.J. "Desempenho de inibidores de corrosão como método de prevenção e reparo para estruturas de concreto armado". *Anales del 43º Congreso Brasileiro do Concreto*. Foz do Iguaçu. Brasil. 2001.
40. Elsener, B.; Büchler, M. and Böhni, H. "Corrosion inhibitors for steel in concrete". *Proceedings of Eurocorr '97*, Trondheim, Norway, pp. 469-476. 1997.
41. Engelhardt, G.; Urquidi-MacDonald, M and MacDonald, D.D. "A simplified method for estimating corrosion cavity growth rates", *Corrosion Science*, 39, pp. 419-441. 1997.
42. Evans, U.R. "The corrosion and oxidation of metals". Edward Arnold, London, p. 128, 1960.
43. Fontana, M. G. "Corrosion Engineering". 3rd Ed. McGraw-Hill. Pp. 63-69. 1986.
44. Frankel, G.S. "Localized corrosion of metals; a review of the rate-controlling factors in initiation and growth". *Proceedings of the 8th. International Symposium*. Jasper, Alberta, Canada. Pp. 445-477. 1999.

45. Frankel, G.S. "Pit growth in thin metallic films". A compilation of special topic reports. Compiled and edited by F.M.G. Wong and J.H. Payer. Chapter 11. 2002.
46. Gaidis, J.M.; Rosenberg, A.M. and Saleh, I. "Improved test methods for determining corrosion inhibition by calcium nitrite in concrete". *Corrosion of reinforced steel in concrete*, pp 64–74. 1980.
47. Gaidis, J.M. "Chemistry of corrosion inhibitors". *Cement and Concrete Composites*. 26, pp. 181-189. 2004.
48. Galvele, J.R. "Transport processes and the mechanism of pitting of metals". *Journal of the Electrochemical Society*, 123, pp. 464-471. 1976.
49. Galvele, J.R. "Transport processes in passivity breakdown – II. Full hydrolysis of the metal ions". *Corrosion Science*, 21, 8, pp. 551-579. 1981.
50. Glass, G.K. Page, C.L. and Short, N.R. "Factors affecting the corrosion rate of steel in carbonated mortars". *Corrosion Science*, 32, pp. 1283-1294. 1991.
51. Glass, G.K. and Buenfeld, N.R. "The presentation of the chloride threshold level for corrosion of steel concrete". *Corrosion Science*, 39, pp 1001-1013. 1997.
52. Glass, G.K. and Buenfeld, N.R. "The influence of chloride binding on the chloride induced corrosion risk in reinforced concrete". *Corrosion Science*, 42, pp. 329–344. 2000.
53. Glasstone, S. "Tratado de Química Física". Editorial Aguilar. Pp. 803-804. 1970.
54. Gravano, S.M. and Galvele, J.R. "Transport processes in passivity breakdown—III. Full hydrolysis plus ion migration plus buffers". *Corrosion Science*, 24, 6, pp. 517-534. 1984.
55. Hansson, C.M. and Sorenson, B. "The threshold concentration of chloride in concrete for the initiation of reinforcement corrosion". In "Corrosion rates of steel in Concrete". Edited by N.S. Berke, V. Chaker, and D. Witting, ASTM STP 1065. Pp. 3-16. 1990.
56. Hansson, C.M.; Mammoliti, L and Hope, B.B. "Corrosion inhibitors in concrete. Part I: The principles". *Cement and Concrete Research*, 28. No. 12. pp. 1775-1782. 1998.

57. Harris, D.C. "Quantitative Chemical Analysis". 5th Ed. W.H. Freeman and Company. 1998.
58. Heitz, E. Untersuchungs Bericht von Dechema Institut, Kp 55, Frankfurt M. 1968.
59. Heitz, E. Berichte. Bunsengesellschaft Physikalische Chemie. Band 72., 10, p. 1085. 1969.
60. Hofmann, W.; Wehr, P. und Engel, H.J. Werk. Und Korr., 20, p. 94. 1969.
61. Hope, B.B.; and Ip, A.K.C. "Chloride corrosion threshold in concrete". ACI Materials Journal, 84. Pp. 306-314. July-August. 1987.
62. Hope, B.B.; and Ip, A.K.C. "Corrosion inhibitors for use in concrete". ACI Materials Journal. Pp. 602-608. November-December 1989.
63. Incorvia, M.J. "Corrosion inhibitive admixtures for concrete (A review of the current state of the art)", Corrosion/96, NACE, Houston, TX. Paper 239. 1996.
64. Indig, M.E. and Groot, C. Corrosion, 25, p. 455. 1969.
65. Irassar, E.F. (Editor). "Durabilidad del hormigón estructural". Autoeditor, La Plata, Argentina. ISBN: 978-99797-2-9. 2001.
66. Jones, D.A. "Principles and prevention of corrosion". Macmillan Publishing Company. Pp.145. 1992.
67. Jüttner, K. "Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) of corrosion processes on inhomogeneous surfaces. Electrochimica Acta, 35 (10), pp. 1501-1508. 1990.
68. Kayyali, O.A. and Haque, M.N. "The Cl⁻/OH⁻ ratio in chloride-contaminated concrete – a most important criterion". Magazine of Concrete Research. Vol 47. No 172. pp. 235-242. 1995.
69. Kessler, R.J.; Powers, R.G.; Cerlanek, W.D. and Sagüés, A.A. "Corrosion inhibitors in concrete". Corrosion NACE, Paper No. 03288. 2003. Corrosion 2003. Paper no. 03288, pp. 1-17. 2003.
70. Kettle, S.F.A. "Physical inorganic chemistry. A coordination chemistry approach", pp. 297-298. 1996.
71. Klimisch, R.L. and Larson, J.G. (Editors). "The catalytic chemistry of nitrogen oxides". Plenum Press. London. Pp. 6-7, 36, 42, 46. 1975.

72. Kucernak, A.R.J.; Peat, R. and Williams, D.E. "Dissolution and reaction of sulfide inclusions in stainless steel imaged using scanning laser photoelectrochemical microscopy". *Journal of the Electrochemical Society*, 139 (8), pp. 2337-2340. 1992.
73. Laycock, N.J. and Newman, R.C. "Localized dissolution kinetics salt films and pitting potentials". *Corrosion Science*. 39 (10-11), pp. 1771-1790. 1997.
74. Laycock, N.J.; Stewart, J. and Newman, R.C. "The initiation of crevice corrosion in stainless steels". *Corrosion Science*, 39 (10-11), pp. 1791-1809. 1997.
75. Li, L. and Sagüés, A.A. "Effect of chloride concentration on the pitting and repassivation potential of reinforcing steel in alkaline solutions". *Corrosion-NACE*. Paper 567. Pp. 1-11. 1999.
76. Li, L.; Sagüés, A.A. and Poor, N. "In situ leaching investigation of pH and nitrite concentration in concrete pore solution". *Cement and Concrete Research*, 29, pp. 315-321. 1999.
77. Li, L. "Pitting corrosion of reinforcing steel in alkaline solutions". Doctoral thesis. University of South Florida. Tampa. USA. Pp. 5-12. 2000.
78. Li, L. and Sagüés, A.A. "Effect of metal surface condition on the chloride corrosion threshold of reinforcing steel in alkaline solutions". *Corrosion-NACE*. Paper 00801. Pp. 1-16. 2000.
79. Lin, L.F.; Chao, C.Y. and MacDonald, D.D. "A point defect model for anodic passive films. II. Chemical breakdown and pit initiation". *Journal of the Electrochemical Society*, 128, 1194. 1981.
80. Liu, X. and Millero, F.J. "The solubility of iron hydroxide in sodium chloride solutions". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63 (19/20), pp 3487-3497. 1999.
81. Lundquist, J.T.; Rosenberg, A.M. and Gaidis, J.M. "Calcium nitrite as an inhibitor of rebar corrosion in chloride containing concrete". *Materials Performance*, pp. 36-40. March 1979.
82. Macdonald, D.D. "Transient Techniques in Electrochemistry". Plenum Press. 1981.
83. Maeder, U. "A new class of corrosion inhibitors for reinforced concrete", in: V.M. Malhotra (Ed.), *Proc. 3rd CANMET/ACI International Conference*, St. Andrews-by-the-Sea, Canada, 215 SP 163.10. 1996.

84. Mammoliti, L.; Hansson, C.M.; Hope, B.B. "Corrosion inhibitors in concrete. Part II: Effect on chloride threshold values for corrosion of steel in synthetic pore solutions". *Cement and Concrete Research*, 29, pp. 1583-1589. 1999.
85. Mansfeld, F. "Advances in corrosion science and Technology" M.G. Fontana and R.W. Staehle, Eds. Vol. 6, p. 163, Plenum Press. 1976.
86. Mansfeld, F. "Recording and analysis of AC impedance data for corrosion studies. I. Background and methods of analysis". *Corrosion* 37, p. 301. 1981.
87. Mansfeld, F.; Kendig, M.W. and Tsai, S. "Recording and analysis of AC impedance data for corrosion studies. II. Experimental approach and results". *Corrosion* 38, p. 570. 1982.
88. Meng, Q; Ramgopal, T. and Frankel, G.S. "The influence of inhibitor ions on dissolution kinetics of Al and Mg using the artificial crevice technique". *Electrochemistry and Solid-State Letters*, 5 (2), B1-B4. 2002.
89. Michael, D; Mingos, P and Sherman, D.J. "Transition metal nitrosyl complexes", in "Advances in Inorganic Chemistry" A.G. Sykes (Editor). Vol 34, pp 293-377. Academic Press Inc, 1989.
90. Mischenko, K.P.; Ravdel, A.A.; Ponomariova, A.M. "Prácticas de química física". Ed. MIR Moscú. P. 228. 1985.
91. Montemor, M.F.; Simões, A.M.P.; Ferreira, M.G.S. "Chloride-induced corrosion on reinforcing steel: from the fundamentals to the monitoring techniques". *Cement and Concrete Composites*. Vol. 25, pp. 491-502. July 2003.
92. Montgomery, D.C. y Runger, G.C. "Probabilidad y estadística aplicadas a la ingeniería". McGraw-Hill. 1996.
93. Monticelli, C.; Frignani, A. and Trabanelli, G. "A study on corrosion inhibitors for concrete application". *Cement and Concrete Research*, 30, pp. 635-642. 2000.
94. Monticelli, C.; Frignani, A. and Trabanelli, G. "Corrosion inhibition of steel in chloride-containing alkaline solutions". *Journal of Applied Electrochemistry*, 32, pp. 527-535. 2002.
95. Montgomery, D.C. y Runger, G.C. "Probabilidad y estadística aplicadas a la ingeniería". McGraw-Hill. 1996.

96. Moreno, E; Sagüés, A. and Powers, R.G. "Performance of plain and galvanized reinforcing steel during the initiation stage of corrosion in concrete with pozzolanic additions". NACE International. Corrosion96. Paper 326. pp. 1-15. 1996.
97. Moro, Z. "Investigations of van der Pauw method applied for measuring electrical conductivity of electrolyte solutions. Measurement of electrolytic conductivity", *Measurement*, 33, pp. 281-290. 2003.
98. Newman, R.C. "Inhibition of localized corrosion by non-halide anions", in *Waste Package Materials Performance Peer Review*. F.M.G. Wong and J.H. Payer Editors. Chapter 10, pp. 1-16. 2002.
99. Ngala, V.T. and Page, C.L. "Effects of carbonation on pore structure and diffusional properties of hydrated cement pastes". *Cement and Concrete Research*, 27. Pp. 995-1007. 1997.
100. Ngala, V.T.; Page, C.L. and Page, M.M. "Corrosion inhibitors systems for remedial treatment of reinforced concrete. Part 1: calcium nitrite". *Corrosion Science*. Vol 44. Pp. 2073-2087. 2002.
101. Ngala, V.T.; Page, C.L. and Page, M.M. "Corrosion inhibitors systems for remedial treatment of reinforced concrete. Part 2: sodium monofluorophosphate". *Corrosion Science*. Vol. 45. Pp. 1523-1537. 2003.
102. Nystrom, E.A.; Lee, J.B.; Sagüés, A.A and Pickering, H.W. "An approach for estimating anodic current distributions in crevice corrosion from potential measurements". *Journal of the Electrochemical Society*, 140, pp. 358-361. 1994.
103. Oldham, K.B. and Mansfeld, F. 23rd Meeting of ISE, Extended Abstracts, p. 109, Estocolmo. 1972.
104. Oldham, K.B. and Mansfeld, F. *Corrosion Science*, 13, p.813. 1973.
105. Otero Huerta, E. "Corrosión y degradación de materiales". Editorial Síntesis. 1997.
106. Pedferri, P.; Bertolini, L. "La corrosione nel calcestruzzo e negli ambienti naturali". McGraw-Hill. 1996.
107. Polombarini, G.; Felloni, L. and Cammarota, G.P. *Corrosion*, 29, p. 272. 1973.

108. Protopopoff, E and Marcus, P. "Potential-pH diagrams for sulfur and hydroxyl adsorbed on copper surfaces in water containing sulfides, sulfites or thiosulfates". *Corrosion Science*, 45, pp. 1191-1201. 2003.
109. Pourbaix, M. "Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions". NACE International Publication. Pp 307-321. 1984.
110. Pourbaix, M. "Lectures on electrochemical corrosion". NACE International Publication. 3rd Edition. P. 170. 1995.
111. Pruckner, F. "Corrosion and protection of reinforcement in concrete measurements and interpretation". Doctoral thesis. University of Vienna. Viena. Austria. 2001.
112. Raharinaivo, A.; Bouzanne, M. and Malric, B. "Influence of concrete aging on the effectiveness of monofluorophosphate for mitigating the corrosion of embedded steel". Proc. Eurocorr '97, Trondheim, Norway, pp. 585-594. 1997.
113. Red DURAR. Manual de inspección, evaluación y diagnóstico de corrosión en estructuras de hormigón armado CYTED. 1998.
114. Reddy, B.; Glass, G.K.; Lim, P.J.; Buenfeld, N.R. "On the corrosion risk presented by chloride bound in concrete". *Cement and Concrete Composites*. 24, pp. 1-5. 2002.
115. Riley, A.M; Wells, D.B. and Williams, D.E. "Initiation events for pitting corrosion of stainless steel?". *Corrosion Science*, 32 (12), pp. 1307-1313. 1991.
116. Rosenberg, A.M.; Gaidis, J.M. Kossivas, T.G. and Previte, R.W. "A corrosion inhibitor formulated with calcium nitrite for use in reinforced concrete". ASTM. Pp. 89-99. 1977.
117. Rosenberg, A.M. and Gaidis, J.M. "The mechanism of nitrite inhibition of chloride attack on reinforcing steel in alkaline aqueous environments". *Materials Performance*, pp. 45-48. November 1979.
118. Ross MacDonald, J. and Kenan, W.R. "Impedance Spectroscopy : Emphasizing Solid Materials and Systems". Publisher: Wiley-Interscience. 1987.
119. Rostam, S. "Service life of concrete structures". Congreso de Ingeniería 2000, Buenos Aires. Argentina. 2000.
120. Rozenfeld, I.L. "Corrosion Inhibitors". McGraw-Hill Inc. 1981.

121. Sagoe-Crentsil, K.K.; Yilmaz, V.T. and Glasser, F.P. "Corrosion inhibition of steel in concrete by carboxylic acids". *Cement and Concrete Research*, 23, pp.1380-1388. 1993.
122. Sagüés, A.A. and Zahed, A.M. "Low-frequency electrochemical impedance for measuring corrosion of epoxy-coated reinforcing steel in concrete". *NACE International. Corrosion* 1991, pp. 852 - 859. 1991.
123. Sagüés, A.A.; Perez-Duran, H.M.; Powers, R.G. "Corrosion performance of epoxy-coated reinforcing steel in marine substructure service". *NACE International. Corrosion* 1991, pp. 884 - 893. 1991.
124. Sagüés, A.A.; Powers, R.G. and Kessler, R. "Corrosion processes and field performance of epoxy-coated reinforcing steel in marine substructures". *NACE International. Corrosion* 94. Paper No. 229. pp. 1-15. 1994.
125. Sagüés, A.A.; Powers, R.G. and Kessler, R. "An update on corrosion processes and field performance of epoxy-coated reinforcing steel". Presentation at the Cost-509 Workshop on Corrosion and protection of metals in contact with concrete. Sevilla, Spain, pp. 1-22. September 1995.
126. Sagüés, A.A.; Powers, R.G. "Coating disbondment in epoxy-coated reinforcing steel in concrete – field observations". *NACE International. Corrosion* 1996. Paper 325, pp. 325/1 – 325/10. 1996.
127. Sagüés, A.A. and Kranc, S.C. "Service life design of concrete structures". *Proc. Of 1st. International Congress of Concrete Technology. Anexo 1. Buenos Aires. Argentina. 1998.*
128. Sagüés, A.; Powers, R.G. and Kessler, R. "Corrosion performance of epoxy-coated rebar in Florida keys bridges". *NACE International. Corrosion* 2001. Paper 01642. pp 1-13. 2001.
129. Saremi, M.; Mahallati, E. "A study on chloride-induced depassivation of mild steel in simulated concrete pore solution". *Cement and Concrete Research*, 32, pp. 1915-1921. 2002.
130. Sato, N. "The stability of localized corrosion". *Corrosion Science*, 37 (12), pp. 1947-1967. 1995.
131. Sato, N. "Interfacial oxygen-selective diffusion layer and passivation of metal anodes". *Electrochimica Acta*, 41 (9), pp. 1525-1532. 1996.

132. Sharland, S.M. and Tasker, P.W. "A mathematical model of crevice and pitting corrosion – i. The physical model". *Corrosion Science*, 28, 6, pp. 603-620. 1988
133. Sharland, S.M.; Jackson, C.P. and Diver, A.J. "A finite-element model of the propagation of corrosion crevices and pits". *Corrosion Science*, 29, 9, pp. 1149-1166. 1989
134. Sharpe, A.G. "Inorganic Chemistry". John Wiley & Sons. 1982.
135. Shreir, L.L.; Jarman, R.A.; Burstein, G.T. "Corrosion. Corrosion Control" Vol. II. Butterworth Heinemann. 1998.
136. Silverman, D.C. "Primer on the AC Impedance Technique". *Electrochemical techniques for corrosion engineering*. Edited by R. Baboian. NACE Publication. Pp 73-79. 1986.
137. Skoog, D.A. and West, D.M. "Análisis instrumental". McGraw-Hill. P. 676. 1992.
138. Soeda, K. and Ichimura, T. "Present state of corrosion inhibitors in Japan". *Cement and Concrete Composites*, 25, pp. 117- 122. 2003.
139. "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater" 19th Edition, Edited by A.D. Eaton , L.S. Clesceri and A.E. Greenberg. American Public Health Association. Pp 4-51. 1995. Cloruros 4-51 a 4-52 (método potenciométrico). Nitritos 4-83 y 4-84. Conductividad 2-43 a 2-45.
140. Stansbury, E.E. and Buchanan, R.A. "Fundamentals of electrochemical corrosion". ASM International. Pp. 251-254. 2000.
141. Stern, M. *Corrosion*, 14, p. 329.1958.
142. Stern, M. and M Geary, *Journal of Electrochemical Society*, p. 124. 1977.
143. Strehblow, H.-H.; in "Corrosion Mechanism in Theory and Practice", P. Marcus and J. Oudar Eds, pp. 201-237. Marcel Dekker, New York. 1995.
144. Trethewey, K.R. and Chamberlain, J. "Corrosion for science and engineering". 2nd Edition. Longman. 1995.
145. Turnbull, A. "Chemistry within localized corrosion cavities". *Proceedings of the 2nd. Int. Conference on Localized Corrosion*. Orlando, Florida, USA. Pp. 359-373. 1987.

146. Turnbull, A.; Coleman, D.; Griffiths, A.J.; Francis, P.E. and Orkney, L. "Effectiveness of corrosion inhibitors in retarding the rate of propagation of localized corrosion". Corrosion, NACE. Pp. 250-257. March 2003.
147. Urquidi-MacDonald, M. and MacDonald, D.D. "Solute vacancy interaction model and the effect of minor alloying elements on the initiation of pitting corrosion". Journal of the Electrochemical Society, 132, pp. 555-559. 1985
148. Vassos, B.H.; Ewing, G.W. "Electroquímica Analítica". Limusa-Noriega Editores. 1998.
149. Vaysburd, A.M. and Emmons, P.H. "Corrosion inhibitors and other protective systems in concrete repair: concepts or misconcepts". Cement and Concrete Composites. 26. Pp. 255-263. 2004.
150. Vogel, A.I. "Química Analítica Cualitativa". 6ta. Ed. Kapelusz. 1991.
151. Wagner, C. and Traud, W. Z. Elektrochem., 44, pp. 391-396. 1938.
152. Walker, M.S. and France, W.D.(Jr.). Material Protection, 8, p. 47, 1969.
153. Walton, J.C.; Cragolino, G. and Kalandros, S.K. "A numerical model of crevice corrosion for passive and active metals". Corrosion Science, 38, 1, pp. 1-18. 1996.
154. Weber, B.; Görls, H.; Rudolph, M.; Jäger, E.-G. "Nitrosyliron complexes of macrocyclic $[N_4^{2+}]$ and open-chain $[N_2O_2^{2+}]$ chelate ligands: influence of the equatorial ligand on the NO binding mode". Inorganica Chimica Acta, 337, pp. 247-265. 2002.
155. Welham, N.J; Malatt, K.A.; Vukcevic, S. "The effect of solution speciation on iron-sulphur-arsenic-chloride systems at 298 K". Hydrometallurgy, 57, pp. 209-223. 2000.
156. Wieczorek, G. and Gust, J. "Tanin-sugar fractions of vegetables extracts as corrosion inhibitors of reinforcing steel". Proc. 8th SEIC Ann. Univ. Ferrara NS Sez V, Suppl. 10, pp. 599, 1995.
157. Williams, D.E.; Stewart, J. and Balkwill, P.H. "The nucleation, growth and stability of micropits in stainless steel". Corrosion Science, 36 (7), pp. 1213-1235. 1994.
158. Williams, D.E.; Mohiuddin, T.F. and Zhu, Y. "Elucidation of a trigger mechanism for pitting corrosion of stainless steels using submicron resolution scanning electrochemical and photoelectrochemical

- microscopy". *Journal of the Electrochemical Society*, 145 (8), pp. 2664-2672. 1998.
159. Williams, D.E. and Zhu, Y. "Explanation for initiation of pitting corrosion of stainless steels at sulfide inclusions". *Journal of the Electrochemical Society*, 147 (5), pp. 1763–1766. 2000.
 160. Wong, K.P. and Alkire, R.C. "Local chemistry and growth of single corrosion pits in aluminum". *Journal of the Electrochemical Society*, 137 (10), pp. 3010–3015. 1990.
 161. Xu, Y. and Pickering, H.W. "The initial potential and current distributions of the crevice corrosion process". *Journal of the Electrochemical Society*, 140, pp.658-668. 1993.
 162. Zapp, P.E. and Van Zee, J.W. "Mechanism of pitting corrosion prevention by nitrite in carbon steel exposed to dilute salt". Technical Report. US Department of Energy (US) – Savannah River Site (US). Report Number WSRC-TR-2002-00078. Pp. 1-23. 2002.
 163. Zhu, Y and Williams, D.E. "Scanning electrochemical microscopy observation of precursor state to pitting corrosion of stainless steel". *Journal of the Electrochemical Society*, 144 (3), pp. L43-L45. 1997.

APÉNDICE I: DESCRIPCIÓN DE ALGUNAS TÉCNICAS EXPERIMENTALES Y DE CÁLCULO

A.I.1. DETERMINACIÓN DE CLORURO

Las determinaciones de concentraciones de cloruro se realizaron por el método de titulación potenciométrica. Esta se hace determinando el volumen en el cual ocurre un cambio de potencial relativamente grande cuando se adiciona el titulante [Day, 1989].

La figura A.I.1. muestra una fotografía del dispositivo empleado en este trabajo. El método de trabajo se describe en el Capítulo 2. Sección 2.2.1.1.



Figura A.I.1: Fotografía del dispositivo empleado en la determinación potenciométrica de cloruro.

Para determinar con mayor precisión el punto final de la titulación, se utilizó una planilla de cálculo (Excel) con un algoritmo programado, que emplea diferencias finitas para calcular las derivadas de primer (DE/DV) y segundo (D2E/DV2) orden del potencial registrado con respecto al volumen de titulante empleado.

A partir de los datos correspondientes a la alícuota cercana a la boca del pit número 3, simulado con la solución III (0.1 M NaCl), tomado a modo de ejemplo, se describe el método de trabajo.

En la tabla A.I.1 se muestran los valores experimentales de volumen de titulante y potenciales medidos, así como también los valores calculados

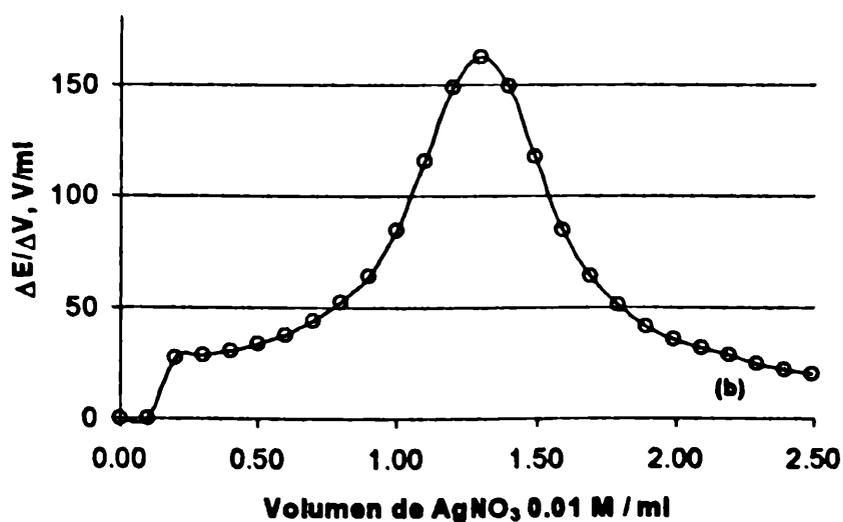
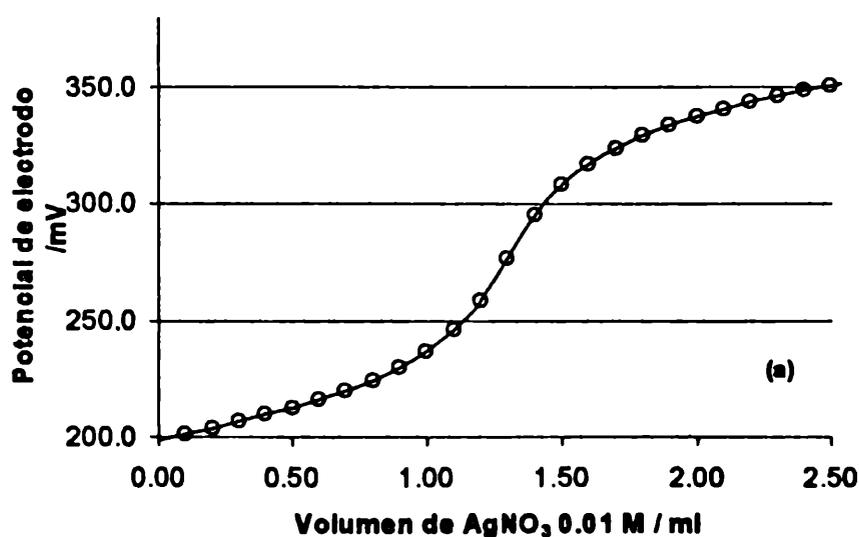
Tabla A.I.1: Valores experimentales de volumen de titulante y potenciales, y valores calculados para las derivadas de primer y segundo orden. Alícuota cercana a la boca para el pit 3 simulado con solución III (0.1 M NaCl).

<i>Blanco 06/11/03</i>			<i>Muestra 4, 06/11/03</i>			
ml de titulante	E (mV)	DE/DV	ml de titulante	E (mV)	DE/DV	D2E/DV2
0.00	260.4	-	0.00	198.7	-	-
0.10	300.6	-	0.10	201.3	-	-
0.20	317.7	179.70	0.20	204.0	27.41	-
0.30	328.6	99.79	0.30	206.6	28.21	-
0.40	335.9	69.47	0.40	209.7	30.02	25.60
0.50	341.2	52.71	0.50	212.5	33.43	39.21
0.60	346.0	42.97	0.60	216.0	37.55	54.73
0.70	349.8	36.34	0.70	220.1	43.97	76.19
0.80	353.0	31.12	0.80	224.6	52.00	114.59
0.90	355.8	27.21	0.90	230.1	64.15	176.37
1.00	358.5	24.29	1.00	236.9	84.53	244.70
1.10	360.6	21.89	1.10	245.9	115.55	260.63
1.20	362.7	20.08	1.20	258.8	148.18	175.97
1.29	364.6	19.28	1.29	276.7	162.13	4.13
1.39	366.5		1.39	295.3	148.88	-172.44
1.49	368.3		1.49	308.4	117.26	-261.94
1.59	369.8		1.59	317.1	84.73	-250.85
			1.69	324.2	63.75	-186.75
			1.79	329.6	50.70	-121.95
			1.89	333.9	41.26	-80.63
			1.99	337.5	35.24	-55.33
			2.09	340.8	31.32	-40.41
			2.19	343.7	28.11	-33.06
			2.29	346.4	24.70	-28.82
			2.39	348.7	22.09	-61.18
			2.49	350.6	19.98	-71.76
			2.59	352.6		
			2.69	354.4		

para las respectivas derivadas primera y segunda del potencial respecto al volumen, como diferencias finitas. Esto se realiza sobre un blanco, es decir agua destilada (la misma con la que luego se realiza la dilución de la muestra) y luego sobre la solución de la que se quiere determinar la concentración de cloruro.

La figura A.1.2 muestra la representación gráfica de los datos de la tabla A.1.1, para el potencial, como una función del volumen de titulante adicionado (Figura A.1.2(a)) y para las respectivas derivadas primera (Figura A.1.2(b)) y segunda (Figura A.1.2(c)) del potencial respecto del volumen de titulante (AgNO_3).

El programa realiza un ajuste de los datos correspondientes a la segunda derivada y luego, sobre la función de ajuste establecida busca el valor de abscisa para el cual la ordenada vale cero. Es decir el volumen de titulante para el cual la derivada segunda se anula, valor que corresponde al máximo de la derivada primera, o sea el pico en la figura A.1.2 (b). Este es el valor llamado punto final de la titulación.



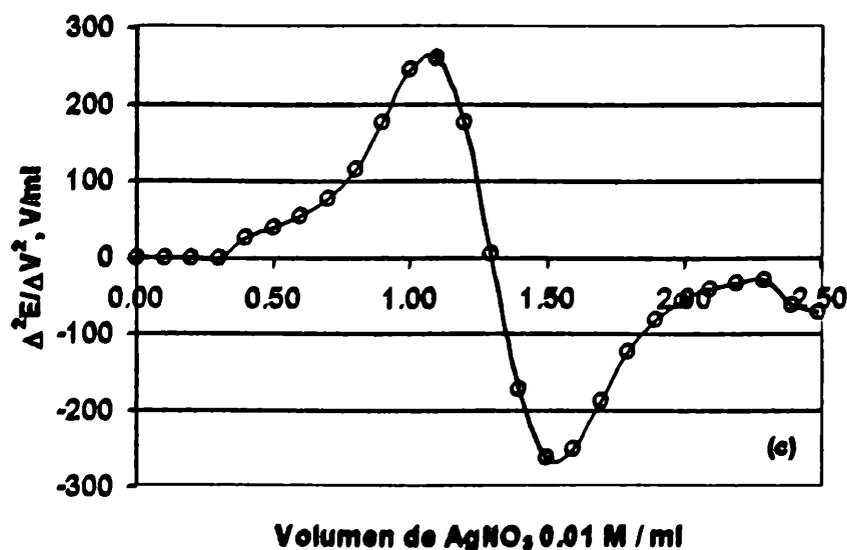


Figura A.1.2: (a) Potenciales versus volumen de AgNO_3 adicionado para el caso ejemplo de titulación de cloruro. (b) Curva correspondiente a la primera derivada. (c) Curva de la segunda derivada.

En la figura A.1.3 se observa un detalle de la figura A.1.2 (c), alrededor del punto de inflexión y en la cual se presenta además la función de ajuste obtenida por el programa y el correspondiente coeficiente de regresión (R^2).

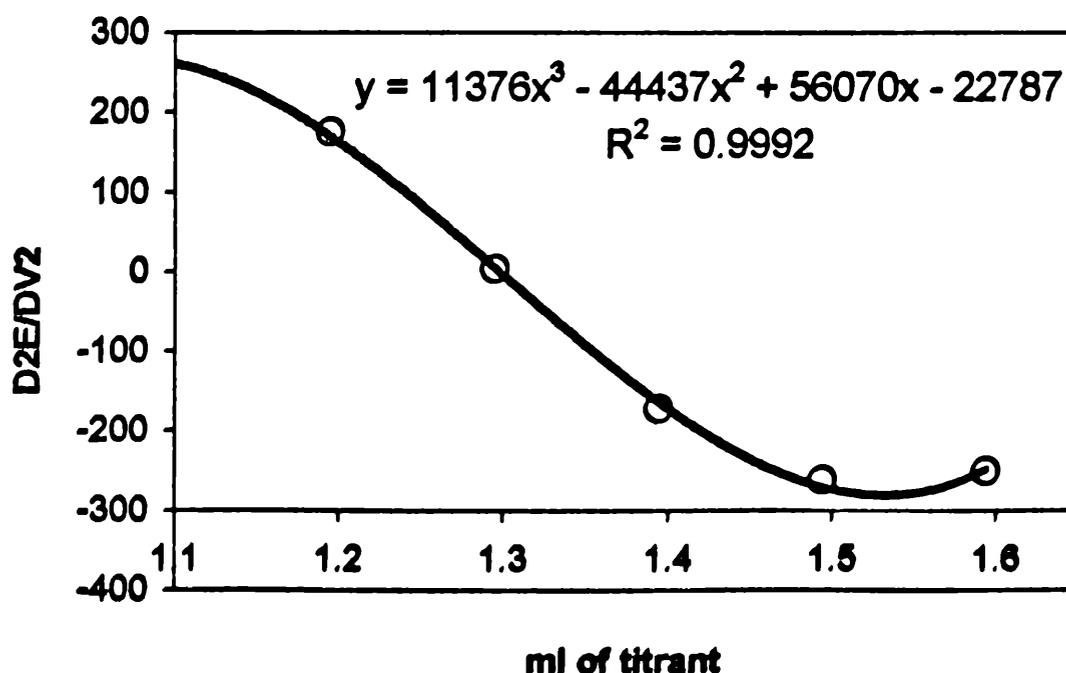


Figura A.1.3: Detalle de la curva de la segunda derivada obtenida con la función de ajuste calculada por el programa.

Finalmente, conociendo el peso de muestra y la concentración de la solución utilizada como titulante (0.01 M AgNO_3) se calcula la concentración de cloruro, tabla A.1.2.

Tabla A.I.2: Valores del punto final de la titulación, del peso de la muestra, de la concentración del titulante y resultado final de la concentración de cloruro en la muestra analizada.

Endpoint:	1.30	ml
Weight:	0.1287	g
AgNO₃:	0.01000	N
[Cl]:	0.101	M

A.I.2. DETERMINACIÓN DE NITRITO

Se realizó por el método colorimétrico, como se describe en el Capítulo 2, Sección 2.2.1.2. Dado que el rango de concentraciones para la aplicación del método espectrofotométrico es de entre 10 y 1000 $\mu\text{g NO}_2^- \text{-N/l}$, se realizó la curva de calibración correspondiente entre $6 \times 10^{-7} \text{ M NaNO}_2$ y $2 \times 10^{-5} \text{ M NaNO}_2$, empleando un Spectronic 20D, Milton Roy. El ajuste lineal es adecuado y la recta obtenida se muestra en la figura A.I.4, donde también se incluye la ecuación de la recta de ajuste y el coeficiente de regresión correspondiente.

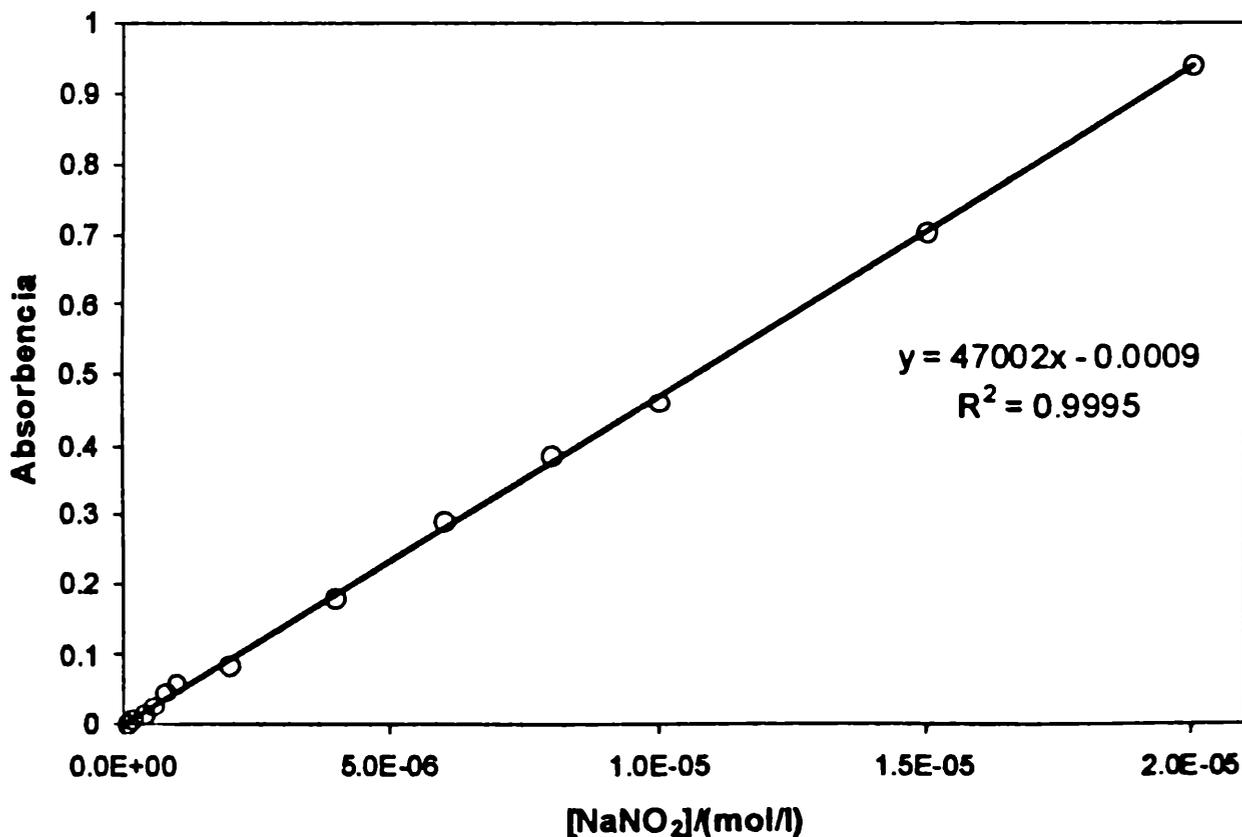


Figura A.I.4: Recta de calibración para la determinación de la concentración de nitrito, correspondiente al Spectronic 20D.

Ejemplo de determinación experimental en un pit

Se tomó una porción de cada alícuota correspondiente al Pit Nro 3 simulado en solución A y en condiciones galvanostáticas. Cada porción constituye una muestra.

Tabla A.I.3: Valores experimentales para la determinación de nitrito en las diferentes alícuotas de un pit.

Nro. de Muestra (de alícuota)	L/cm (desde la boca)	Peso/g	Absorbencia	[NO ₂]/(Eq/l) en solución 3
1	0	0.0933	0.660	1.406×10^{-5}
2	0.90	0.1010	0.706	1.51×10^{-5}
3	2.75	0.0580	0.426	9.08×10^{-6}
4	4.58	0.1070	0.736	1.567×10^{-5}

La porción de muestra se llevó a 10 ml en matraz aforado (Solución 2). De esta solución se tomaron 2 ml y se llevó a 500 ml en matraz aforado (Solución 3). Sobre esta última solución se midió la absorbencia, determinándose en cada caso los valores que se presentan en la tabla A.I.3.

A partir del ajuste de la curva de calibración:

$$\text{Absorbencia} = 47002 [\text{NO}_2] - 0.0009,$$

se calcularon los valores de concentración de nitrito para la solución 3, obteniéndose los valores de la última columna de la tabla A.I.3. Empleando estos valores, correspondientes a la solución más diluida se calcularon las concentraciones de nitrito en las muestras, como sigue:

Muestra 1:

$$1.406 \times 10^{-5} \text{ N} \times 500 \text{ ml} = (\text{Normalidad de solución 2}) \times 2 \text{ ml}$$

$$\text{Normalidad de solución 2} = 3.51 \times 10^{-3} \text{ N}$$

Asumiendo que la densidad de la solución muestra es 1 g/cm^3 ,

$$3.51 \times 10^{-3} \text{ N} \times 10 \text{ ml} = (\text{Normalidad de muestra 2}) \times 0.0933 \text{ ml}$$

$$\text{Normalidad de muestra 2} = 0.3768 \text{ N}$$

Muestra 2:

$$1.51 \times 10^{-5} \text{ N} \times 500 \text{ ml} = (\text{Normalidad de solución 2}) \times 2 \text{ ml}$$

$$\text{Normalidad de solución 2} = 3.76 \times 10^{-3} \text{ N}$$

Asumiendo que la densidad de la solución muestra es 1 g/cm^3 ,

$$3.76 \times 10^{-3} \text{ N} \times 10 \text{ ml} = (\text{Normalidad de muestra 2}) \times 0.1010 \text{ ml}$$

$$\text{Normalidad de muestra 2} = 0.3723 \text{ N}$$

Muestra 3:

$$9.08 \times 10^{-6} \text{ N} \times 500 \text{ ml} = (\text{Normalidad de solución 2}) \times 2 \text{ ml}$$

$$\text{Normalidad de solución 2} = 2.27 \times 10^{-3} \text{ N}$$

Asumiendo que la densidad de la solución muestra es 1 g/cm^3 ,
 $2.27 \cdot 10^{-3} \text{ N} \times 10 \text{ ml} = (\text{Normalidad de muestra 2}) \times 0.0580 \text{ ml}$
 Normalidad de muestra 2 = 0.3915 N

Muestra 4:

$1.567 \cdot 10^{-5} \text{ N} \times 500 \text{ ml} = (\text{Normalidad de solución 2}) \times 2 \text{ ml}$
 Normalidad de solución 2 = $3.91 \cdot 10^{-3} \text{ N}$

Asumiendo que la densidad de la solución muestra es 1 g/cm^3 ,
 $3.91 \cdot 10^{-3} \text{ N} \times 10 \text{ ml} = (\text{Normalidad de muestra 2}) \times 0.1070 \text{ ml}$
 Normalidad de muestra 2 = 0.3663 N

En la tabla A.I.4. se resumen los valores de concentración de nitrito correspondientes a la a cada una de las alícuotas de solución obtenidas al finalizar la experiencia de simulación del Pit 3 en solución A y en condiciones galvanostáticas.

Tabla A.I.4: Concentraciones de nitrito en cada una de las alícuotas de la solución contenida en el pit simulado.

L/cm (desde la boca)	[NO ₂] / (Eq/l)
0	0.3768
0.90	0.3723
2.75	0.3915
4.58	0.3663

A.I.3. VARIABILIDAD DE LOS DATOS EXPERIMENTALES

La variabilidad de los datos experimentales se analizó a través de la Desviación Standard, s , y el Coeficiente de Variación, c_v . (D.C. Montgomery, 1996)

La Desviación Standard, puede calcularse a partir de la expresión A.I.1.

$$s = \left(\frac{1}{n-1} \sum_1^n (x_i - \bar{x})^2 \right)^{0.5} \quad (\text{A.I.1})$$

donde:

n : número de datos
 x_i : datos
 \bar{x} : valor promedio

y el Coeficiente de Variación puede expresarse como el cociente entre la desviación standard y el valor promedio, ecuación (A.I.2).

$$c_v = \frac{s}{\bar{x}} \quad (\text{A.I.2})$$

donde: s : desviación Standard

\bar{x} : valor promedio

o bien como Coeficiente de Variación porcentual, C_v , o sea el coeficiente anterior multiplicado por 100, ecuación (A.I.3).

$$C_v = \frac{S}{\bar{x}} \cdot 100 \quad (A.I.3)$$

En el Apéndice II se presenta, junto con los datos experimentales, los valores del coeficiente de variación porcentual. Este análisis se realizó para:

Concentración de cloruro.

Concentración de nitrito.

pH.

Potenciales a circuito abierto.

Corrientes anódicas medias.

Pérdida de peso del electrodo de trabado.

en cada solución electrolítica. Para realizar el cálculo se preparó un algoritmo empleando la planilla de calculo Excel, en la figura A.I.4. se presenta una parte de la planilla utilizada.

SOLUCION I

pH

L / cm	Pt 1	Pt 2	Pt 3	Pt 4	Pt 5	Pt 6	Pt 7	Average	Valor max	Valor Min	Dev stand	Coef de varian
0	7.31	7.24	7.42	7.45	7.62	7.65	7.65	7.448333	7.65	7.24	0.163391146	2.19366
0.9	6.47	6.26	6.21	6.46	6.44	5.19	5.19	5.341667	6.47	5.19	0.129633226	2.430575
2.75	4.66	4.67	4.77	4.8	4.81	4.66	4.66	4.71667	4.81	4.56	0.09626634	2.085639
4.58	3.08	2.96	2.95	3.01	3.11	3.09	3.09	3.03667	3.11	2.95	0.065625188	2.161083

[Cl-]

L / cm	Pt 1	Pt 2	Pt 3	Pt 4	Pt 5	Pt 6	Pt 7	Average	Valor max	Valor Min	Dev stand	Coef de varian
0	0.601	0.497	0.493	0.487	0.518	0.512	0.512	0.501333	0.518	0.493	0.011707547	2.335282
0.9	0.503	0.496	0.502	0.493	0.514	0.518	0.518	0.504333	0.518	0.496	0.009652242	1.963518
2.75	0.55	0.57	0.542	0.557	0.538	0.541	0.541	0.549667	0.57	0.538	0.012143585	2.209264
4.58	0.786	0.772	0.772	0.769	0.802	0.809	0.809	0.785	0.809	0.769	0.017038007	2.176816

Potenciales de corrosión - Variabilidad

(Todos los pits)

Solución I	Solución I								Promc	Dev Stand	Coef de dev	
Pit Nro	1	2	3	4	5	6	7	8	9			
	-0.548	-0.585	-0.568	-0.576	-0.569	-0.577	-0.574	-0.545	-0.579	-0.56878	0.012387	2.16556
Solución III	Solución II						Solución III					
Pit Nro	1	2	3	4	5	6						
	-0.498	-0.507	-0.498	-0.482	-0.497	-0.502						
Pit Nro	1	2	3	4	5	6	7					
	-0.582	-0.54	-0.545	-0.571	-0.569	-0.553	-0.585	-0.55786	0.012081	2.162086		

Figura A.I.5: Ejemplo de calculo realizado con planilla Excel, para pH y concentración de cloruros de la solución I (0.5 M NaCl) y para potenciales de corrosion delas soluciones I, II y III.

A.I.4. CÁLCULO DE CORRIENTES MEDIAS Y DE POTENCIALES MEDIOS.

Las corrientes medias correspondientes a las experiencias de simulación del pit bajo condiciones potencioestáticas y los potenciales medios

para las simulaciones galvanostáticas, se calcularon a partir de valores de las respectivas variables, registradas para diferentes tiempos durante cada experiencia.

En cada caso se realizó la integral numérica empleando el software Origin 6.0™, para calcular el área bajo la curva y se dividió el valor por el tiempo total.

A modo de ejemplo, a continuación se presenta la modalidad de cálculo de la corriente media para el pit 1 simulado potencioestáticamente en la solución III. La tabla A.I.5. corresponde a los datos de corriente registrados para el mencionado pit, y se representan en la figura A.I.6, donde muestra la dependencia de los valores de corriente con el tiempo. En la figura A.I.7 se presentan los resultados del cálculo de la integral numérica realizado directamente con el software.

Tabla A.I.5: Valores experimentales de la corriente registrados a lo largo del tiempo para la simulación potencioestática del pit 1 en la solución III (0.1 M NaCl).

t / min	I / mA
0	0.459
5	0.527
10	0.543
25	0.551
50	0.561
60	0.567
70	0.57
95	0.585
135	0.599
150	0.603
155	0.604
190	0.611
210	0.616
225	0.617
230	0.617
240	0.618

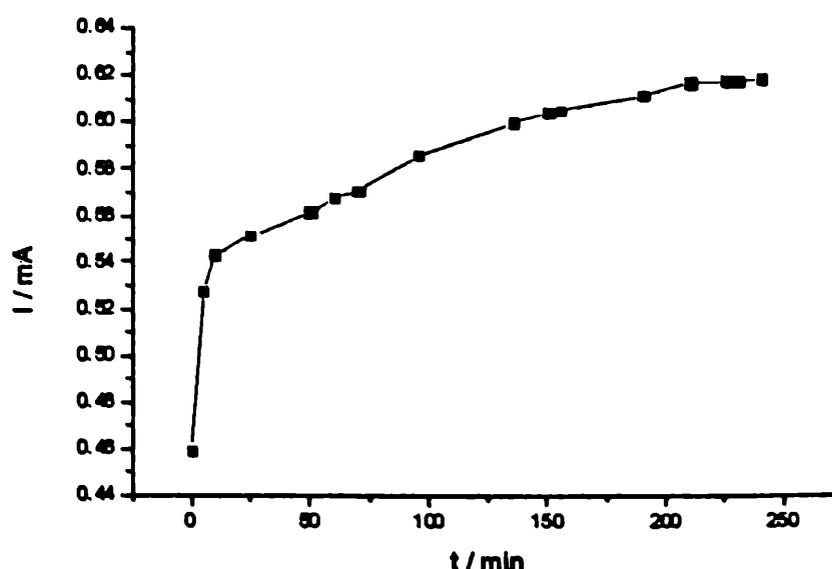


Figura A.I.6: Representación grafica de los valores de corriente registrados durante la experiencia de simulación del pit 1, en condiciones potencioestáticas, en la solución III.

Integration of Data1_B from zero:			
i = 1	-->	16	
x = 0	-->	240	
Area	Peak at	Width	Height
140.76	240	240	0.618

Figura A.I.7: Resultados de la integral numérica correspondientes a la figura A.I.6.

El valor de la corriente media \bar{i}_{p_1} , para el pit es hallado como:

$$\bar{i}_{p_1} = \frac{140.76 \text{ mA min}}{240 \text{ min}} = 0.587 \text{ mA}$$

Para el caso de los potenciales medios se presenta, a modo de ejemplo, el cálculo realizado para el pit 2, simulado galvanostáticamente en la solución C. La figura A.I.8 muestra la dependencia de los valores de potencial con el tiempo. Los valores registrados durante la experiencia realizada galvanostáticamente se presentan en la tabla A.I.6, y en la figura A.I.9 se muestran los resultados del cálculo de la integral numérica realizado sobre la mencionada figura.

Tabla A.I.6: Valores experimentales del potencial registrados a lo largo del tiempo para la simulación galvanostática del pit 2 en la solución C (0.1 M NaCl + 0.08 M NaNO₂).

t / min	E _{medio} / V
0	1.442
5	1.412
10	1.221
15	1.217
35	1.159
50	1.117
65	1.107
95	1.09
145	1.009
195	0.989
220	0.993
285	0.986
295	0.991
300	0.995

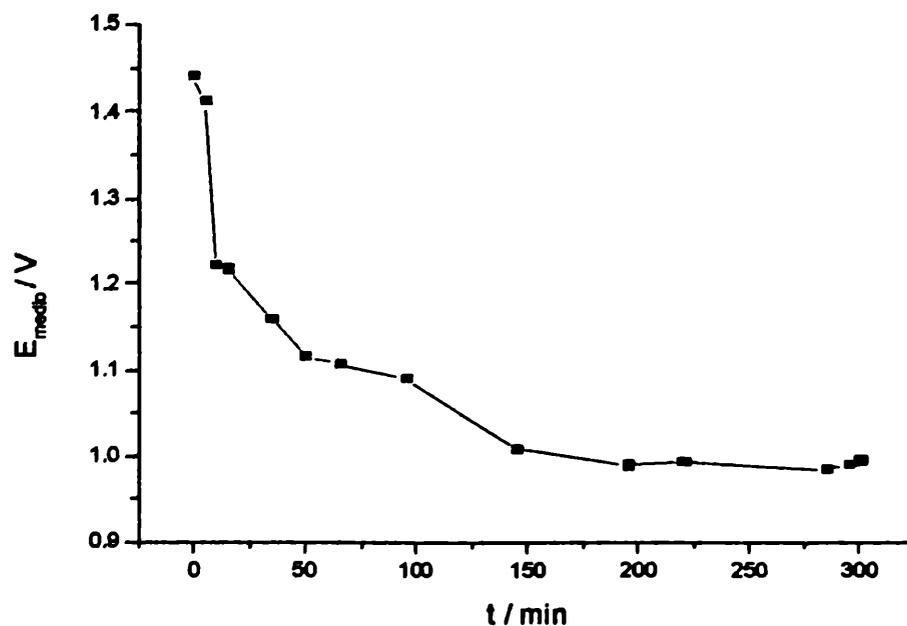


Figura A.1.8: Representación gráfica de los valores de potencial registrados durante la experiencia de simulación del pit 2, en condiciones galvanostáticas, en la solución C.

Integration of Data1_B from zero:			
i = 1 --> 19			
x = 0 --> 300			
Area	Peak at	Width	Height
316.645	0	300	1.442

Figura A.1.9: Resultados de la integral numérica correspondientes a la figura A.1.8.

El valor del potencial medio $\overline{E_{P_2}}$, para el pit es hallado como:

$$\overline{E_{P_2}} = \frac{316.645 \text{ V min}}{300 \text{ min}} = 1.06 \text{ V}$$

APÉNDICE II: RESULTADOS EXPERIMENTALES COMPLETOS

La denominación Pit 1, Pit 2, etc., indica diferentes experiencias repetidas en las mismas condiciones.

A.II.1. CONCENTRACIÓN DE CLORURO (en mol/l)

SOLUCIÓN I (0.5 M NaCl)

Pits Potenciostáticos

L / cm	Pit 1	Pit 2	Pit 3	Pit 4	Pit 5	Pit 6	Promedio	Desviación Standard	Coefficiente de Variación
0	0.501	0.497	0.493	0.487	0.518	0.512	0.5013	0.01171	2.33
0.9	0.503	0.496	0.502	0.493	0.514	0.518	0.5043	0.00985	1.95
2.75	0.550	0.578	0.55	0.557	0.538	0.541	0.5497	0.01214	2.21
4.58	0.786	0.772	0.772	0.769	0.802	0.809	0.7850	0.01709	1.18

Pits Galvanostáticos

L / cm	Pit 1	Pit 2	Pit 3	Promedio	Desviación Standard	Coefficiente de Variación
0	0.522	0.492	0.509	0.5077	0.01504	2.96
0.9	0.533	0.500	0.509	0.5140	0.01706	3.32
2.75	0.521	0.497	0.508	0.5087	0.01201	2.36
4.58	0.680	0.642	0.659	0.6603	0.01904	2.88

SOLUCIÓN II (0.25 M NaCl)

Pits Potenciostáticos

L / cm	Pit 1	Pit 2	Pit 3	Promedio	Desviación Standard	Coefficiente de Variación
0	0.238	0.244	0.25	0.2440	0.00600	2.46
0.9	0.253	0.268	0.25	0.2570	0.00964	3.75

2.75	0.276	0.267	0.259	0.2673	0.00850	3.18
4.58	0.456	0.468	0.433	0.4523	0.01779	3.93

Pits Galvanostáticos

L / cm	Pit 1	Pit 2	Pit 3	Pit 4	Promedio	Desviación Standard	Coefficiente de Variación
0	0.248	0.247	0.252	0.252	0.2497	0.00257	1.03
0.9	0.251	0.257	0.263	0.258	0.2573	0.00492	1.91
2.75	0.261	0.259	0.268	0.271	0.2648	0.00568	2.14
4.58	0.407	0.405	0.429	0.428	0.4172	0.13022	3.12

SOLUCIÓN III (0.1 M NaCl)

Pits Potenciostáticos

L / cm	Pit 1	Pit 2	Pit 3	Promedio	Desviación Standard	Coefficiente de Variación
0	0.103	0.103	0.103	0.1030	0.00000	0.00
0.9	0.112	0.115	0.118	0.1150	0.00300	2.61
2.75	0.114	0.119	0.117	0.1166	0.002517	2.16
4.58	0.203	0.212	0.203	0.2060	0.005196	2.52

Pits Galvanostáticos

L / cm	Pit 1	Pit 2	Pit 3	Promedio	Desviación Standard	Coefficiente de Variación
0	0.097	0.101	0.101	0.0997	0.00231	2.32
0.9	0.117	0.123	0.119	0.1197	0.00306	2.55
2.75	0.129	0.135	0.131	0.1317	0.00306	2.32
4.58	0.267	0.253	0.264	0.2613	0.00737	2.82

SOLUCIÓN A (0.5 M NaCl + 0.4 M NaNO₂)

Pits Potenciostáticos

L / cm	Pit 1	Pit 2	Pit 3	Pit 4	Pit 5	Pit 6	Pit 7
0	0.493	0.501	0.498	0.498	0.499	0.501	0.501
0.9	0.486	0.500	0.492	0.489	0.491	0.492	0.499
2.75	0.482	0.497	0.488	0.487	0.487	0.487	0.496
4.58	0.476	0.489	0.478	0.471	0.483	0.488	0.495

L / cm	Pit 8	Pit 9	Promedio	Desviación Standard	Coefficiente de Variación
0	0.498	0.499	0.4987	0.00338	0.68
0.9	0.495	0.492	0.4929	0.00497	1.01
2.75	0.489	0.490	0.4892	0.00513	1.05
4.58	0.481	0.483	0.4827	0.00898	1.86

Pits Galvanostáticos

L / cm	Pit 1	Pit 2	Pit 3	Promedio	Desviación Standard	Coefficiente de Variación
0	0.499	0.497	0.505	0.5003	0.00416	0.83
0.9	0.495	0.512	0.496	0.5010	0.00954	1.90
2.75	0.480	0.502	0.485	0.4890	0.01153	2.36
4.58	0.489	0.491	0.509	0.4963	0.01102	2.22

SOLUCIÓN B (0.25 M NaCl + 0.2 M NaNO₂)

Pits Potenciostáticos

L / cm	Pit 1	Pit 2	Pit 3	Pit 4	Promedio	Desviación Standard	Coefficiente de Variación
0	0.246	0.247	0.253	0.251	0.2493	0.00360	1.44
0.9	0.250	0.259	0.265	0.258	0.2580	0.00616	2.39
2.75	0.257	0.260	0.256	0.255	0.2571	0.00271	1.054
4.58	0.260	0.254	0.256	0.254	0.2560	0.00326	1.28

Pits Galvanostáticos

L / cm	Pit 1	Pit 2	Pit 3	Pit 4	Promedio	Desviación Standard	Coefficiente de Variación
0	0.248	0.247	0.252	0.251	0.250	0.00314	2.80
0.9	0.256	0.250	0.251	0.252	0.252	0.00282	2.37
2.75	0.264	0.256	0.259	0.252	0.258	0.00516	4.66
4.58	0.271	0.265	0.265	0.259	0.265	0.00490	4.53

SOLUCIÓN C (0.1 M NaCl + 0.08 M NaNO₂)

Pits Potenciostáticos

L / cm	Pit 1	Pit 2	Pit 3	Promedio	Desviación Standard	Coefficiente de Variación
0	0.099	0.105	0.103	0.1023	0.00306	2.98
0.9	0.110	0.114	0.119	0.1143	0.00451	3.94
2.75	0.118	0.118	0.124	0.1200	0.00346	2.89
4.58	0.139	0.143	0.149	0.1437	0.00503	3.50

Pits Galvanostáticos

L / cm	Pit 1	Pit 2	Pit 3	Promedio	Desviación Standard	Coefficiente de Variación
0	0.100	0.104	0.103	0.1023	0.00208	2.03
0.9	0.109	0.109	0.106	0.1080	0.00173	1.60
2.75	0.119	0.114	0.112	0.1150	0.00361	3.14
4.58	0.158	0.149	0.147	0.1513	0.00586	3.87

SOLUCIÓN D (0.1 M NaCl + 0.15 M NaNO₂)

Pits Potenciostáticos

L / cm	Pit 1	Pit 2	Pit 3	Promedio	Desviación Standard	Coefficiente de Variación
0	0.115	0.112	0.111	0.1127	0.00208	1.85
0.9	0.124	0.127	0.122	0.1243	0.00252	2.02
2.75	0.122	0.125	0.118	0.1217	0.00351	2.89
4.58	0.136	0.137	0.129	0.134	0.00436	3.25

Pits Galvanostáticos

L / cm	Pit 1	Pit 2	Pit 3	Promedio	Desviación Standard	Coefficiente de Variación
0	0.103	0.099	0.102	0.1013	0.00208	2.05
0.9	0.102	0.100	0.101	0.10100	0.0010	0.99
2.75	0.105	0.103	0.104	0.1040	0.0010	0.96
4.58	0.112	0.106	0.107	0.1083	0.00321	2.97

A.II.2. CONCENTRACIÓN DE NITRITO

SOLUCIÓN A (0.5 M NaCl + 0.4 M NaNO₂)

Pits Potenciostáticos

L / cm	Pit 1	Pit 2	Pit 3	Pit 4	Pit 5	Pit 6	Pit 7
0	0.3922	0.3992	0.3898	0.3941	0.3844	0.3896	0.3920
0.9	0.3558	0.3702	0.3572	0.3685	0.3574	0.3685	0.3695
2.75	0.3452	0.3502	0.3473	0.3514	0.3596	0.3512	0.3591
4.58	0.3287	0.3498	0.3422	0.3440	0.3462	0.3417	0.3378

L / cm	Pit 8	Pit 9	Promedio	Desviación Standard	Coefficiente de Variación
0	0.3919	0.3943	0.3919	0.00459	1.17
0.9	0.3579	0.3596	0.3627	0.00822	2.27
2.75	0.3492	0.3516	0.3516	0.00536	1.52
4.58	0.3411	0.3436	0.3417	0.00620	1.82

Pits Galvanostáticos

L / cm	Pit 1	Pit 2	Pit 3	Promedio	Desviación Standard	Coefficiente de Variación
0	0.3701	0.3666	0.3768	0.3717	0.00721	1.94
0.9	0.3734	0.3784	0.3723	0.3754	0.00431	1.15
2.75	0.3907	0.3910	0.3915	0.3912	0.00035	0.09
4.58	0.3729	0.3878	0.3663	0.3770	0.01520	4.03

SOLUCIÓN B (0.25 M NaCl + 0.2 M NaNO₂)

Pits Potenciostáticos

L / cm	Pit 1	Pit 2	Pit 3	Pit 4	Promedio	Desviación Standard	Coefficiente de Variación
0	0.1985	0.1990	0.1999	0.2021	0.1999	0.00161	0.8
0.9	0.1788	0.1785	0.1781	0.1778	0.1783	0.00047	0.26
2.75	0.1779	0.1699	0.1733	0.1717	0.1732	0.00343	1.97
4.58	0.1638	0.1659	0.1625	0.1603	0.1631	0.00240	1.47

Pits Galvanostáticos

L / cm	Pit 1	Pit 2	Pit 3	Pit 4	Promedio	Desviación Standard	Coefficiente de Variación
0	0.1903	0.1876	0.1890	0.1940	0.1902	0.00292	1.54
0.9	0.183	0.1836	0.1861	0.1910	0.1859	0.00364	1.96
2.75	0.187	0.1799	0.1839	0.1900	0.1852	0.00443	2.39
4.58	0.1675	0.1638	0.1690	0.1759	0.1690	0.00506	2.99

SOLUCIÓN C (0.1 M NaCl + 0.08 M NaNO₂)

Pits Potenciostáticos

L / cm	Pit 1	Pit 2	Pit 3	Promedio	Desviación Standard	Coefficiente de Variación
0	0.0804	0.0815	0.078	0.0800	0.00179	2.24
0.9	0.0662	0.0672	0.0698	0.0677	0.00186	2.74
2.75	0.0622	0.0579	0.0603	0.0601	0.00215	3.58
4.58	0.0058	0.0069	0.0060	0.0063	0.0059	9.40

Pits Galvanostáticos

L / cm	Pit 1	Pit 2	Pit 3	Promedio	Desviación Standard	Coefficiente de Variación
0	0.0821	0.0787	0.0805	0.0804	0.00170	2.11
0.9	0.0749	0.0703	0.0699	0.0717	0.00278	3.88
2.75	0.0647	0.0601	0.0603	0.0617	0.00260	4.21
4.58	0.0063	0.0058	0.0059	0.0060	0.00026	4.41

SOLUCIÓN D (0.1 M NaCl + 0.15 M NaNO₂)

Pits Potenciostáticos

L / cm	Pit 1	Pit 2	Pit 3	Promedio	Desviación Standard	Coefficiente de Variación
0	0.1419	0.1481	0.1426	0.1442	0.00340	2.35
0.9	0.1316	0.1273	0.1312	0.1300	0.00238	1.83
2.75	0.1286	0.1277	0.1279	0.1281	0.00047	0.37

4.58 0.1197 0.1098 0.1194 0.1163 0.00563 4.84

Pits Galvanostáticos

L / cm	Pit 1	Pit 2	Pit 3	Promedio	Desviación Standard	Coefficiente de Variación
0	0.1479	0.1438	0.1462	0.1460	0.00206	1.41
0.9	0.1423	0.1457	0.1426	0.1435	0.00188	1.31
2.75	0.1450	0.1477	0.1450	0.1459	0.00156	1.07
4.58	0.1287	0.1379	0.1289	0.1318	0.00526	3.98

SOLUCIÓN NI (0.4 M NaNO₂)

Pits Potenciostáticos

L / cm	Pit 1	Pit 2	Pit 3	Promedio	Desviación Standard	Coefficiente de Variación
0	0.3925	0.3971	0.3943	0.3946	0.00232	1.16
0.9	0.3817	0.3872	0.3829	0.3839	0.00289	1.43
2.75	0.3850	0.3854	0.3728	0.3811	0.00716	3.31
4.58	0.3821	0.3841	0.3764	0.3809	0.00399	2.02

Pits Galvanostáticos

L / cm	Pit 1	Pit 2	Pit 3	Pit 4	Pit 5	Pit 6	Promedio	Desviación Standard	Coefficiente de Variación
0	0.3940	0.3845	0.3898	0.3933	0.4019	0.3912	0.3924	0.00964	2.46
0.9	0.3608	0.3430	0.3791	0.3651	0.3735	0.3644	0.3643	0.00988	2.71
2.75	0.3536	0.3387	0.3608	0.3492	0.3614	0.3327	0.3494	0.00207	5.92
4.58	0.3389	0.3104	0.3075	0.3389	0.3460	0.3098	0.3225	0.00295	9.06

SOLUCIÓN NII (0.2 M NaNO₂)

Pits Potenciostáticos

L / cm	Pit 2	Pit 3	Pit 5	Promedio	Desviación Standard	Coefficiente de Variación
0	0.1920	0.1968	0.1981	0.1958	0.00318	1.62
0.9	0.1852	0.1930	0.1890	0.1891	0.00390	2.06
2.75	0.1844	0.1908	0.1872	0.1875	0.00321	1.71
4.58	0.1827	0.1887	0.1891	0.1868	0.00358	1.92

Pits Galvanostáticos

L / cm	Pit 1	Pit 2	Pit 3	Promedio	Desviación Standard	Coefficiente de Variación
0	0.1949	0.2031	0.1931	0.1970	0.00533	2.70
0.9	0.1750	0.1658	0.1757	0.1722	0.00552	3.21
2.75	0.1635	0.1598	0.1703	0.1645	0.00532	3.24

4.58 0.1299 0.1306 0.1405 0.1337 0.00593 4.44

A.II.3. pH

SOLUCIÓN I (0.5 M NaCl)

Pits Potenciostáticos

L / cm	Pit 1	Pit 2	Pit 3	Pit 4	Pit 5	Pit 6	Promedio	Desviación Standard	Coefficiente de Variación
0	7.31	7.24	7.42	7.45	7.62	7.65	7.45	2.19	5.50
0.9	5.47	5.28	5.21	5.46	5.44	5.19	5.34	2.43	5.24
2.75	4.56	4.67	4.77	4.80	4.81	4.66	4.71	2.08	5.30
4.58	3.08	2.98	2.95	3.01	3.11	3.09	3.04	2.16	5.27

Pits Galvanostáticos

L / cm	Pit 1	Pit 2	Pit 3	Promedio	Desviación Standard	Coefficiente de Variación
0	7.32	7.69	7.42	7.48	0.1912	2.56
0.9	6.21	6.01	5.97	6.06	0.1285	2.12
2.75	5.19	5.33	5.06	5.19	0.1350	2.60
4.58	3.93	4.02	3.81	3.92	0.1054	2.69

SOLUCIÓN II (0.25 M NaCl)

Pits Potenciostáticos

L / cm	Pit 1	Pit 2	Pit 3	Promedio	Desviación Standard	Coefficiente de Variación
0	7.02	7.16	7.39	7.19	0.1868	2.60
0.9	5.27	4.91	5.2	5.13	0.1909	3.72
2.75	4.72	4.61	4.86	4.73	0.1253	2.65
4.58	3.32	3.36	3.57	3.42	0.1343	3.93

Pits Galvanostáticos

L / cm	Pit 1	Pit 2	Pit 3	Pit 4	Promedio	Desviación Standard	Coefficiente de Variación
0	6.85	7.10	7.08	6.87	6.98	0.1333	1.91
0.9	5.54	5.95	5.47	5.72	5.67	0.2143	3.78
2.75	5.19	5.42	5.17	5.24	5.26	0.1139	2.17
4.58	4.07	4.04	3.99	3.91	4.00	0.0699	1.75

SOLUCIÓN III (0.1 M NaCl)

Pits Potenciostáticos

L / cm	Pit 1	Pit 2	Pit 3	Promedio	Desviación Standard	Coefficiente de Variación
0	7.08	7.15	7.39	7.21	0.1626	2.26
0.9	6.05	5.74	6.15	5.98	0.2138	3.57
2.75	5.72	5.47	5.79	5.66	0.1682	2.97
4.58	4.11	4.03	4.24	4.13	0.1060	2.57

Pits Galvanostáticos

L / cm	Pit 1	Pit 2	Pit 3	Promedio	Desviación Standard	Coefficiente de Variación
0	6.57	6.50	6.81	6.63	0.1626	2.45
0.9	5.26	5.51	5.36	5.38	0.1258	2.34
2.75	5.03	5.30	5.33	5.22	0.1652	3.16
4.58	4.44	4.37	4.19	4.33	0.1290	2.98

SOLUCIÓN A (0.5 M NaCl + 0.4 M NaNO₂)

Pits Potenciostáticos

L / cm	Pit 1	Pit 2	Pit 3	Pit 4	Pit 5	Pit 6	Pit 7
0	7.3	7.29	7.31	7.43	7.26	7.69	7.65
0.9	5.09	5.31	5.04	5.33	5.36	5.28	5.21
2.75	4.94	5.23	4.98	5.21	5.27	5.18	5.02
4.58	4.7	5.01	4.74	4.82	4.73	5.03	4.76

L / cm	Pit 8	Pit 9	Promedio	Desviación Standard	Coefficiente de Variación
0	7.35	7.49	7.42	0.1956	2.64
0.9	5.19	5.27	5.23	0.1272	2.43
2.75	5.06	5.18	5.12	0.1541	3.01
4.58	4.81	4.91	4.83	0.1435	2.97

Pits Galvanostáticos

L / cm	Pit 1	Pit 2	Pit 3	Promedio	Desviación Standard	Coefficiente de Variación
0	7.25	7.55	7.27	7.36	0.1677	2.28
0.9	5.44	5.45	5.19	5.36	0.1473	2.75
2.75	5.31	5.41	5.13	5.28	0.1419	2.68
4.58	5.04	5.29	5.04	5.12	0.1443	2.82

SOLUCIÓN B (0.25 M NaCl + 0.2 M NaNO₂)

Pits Potencioestáticos

L / cm	Pit 1	Pit 2	Pit 3	Pit 4	Promedio	Desviación Standard	Coefficiente de Variación
0	6.89	7.02	6.70	7.08	7.00	0.0793	1.13
0.9	4.99	5.21	5.05	5.04	5.07	0.1031	2.03
2.75	4.79	5.00	4.87	4.87	4.89	0.0875	1.79
4.58	4.46	4.69	4.51	4.43	4.52	0.1169	2.58

Pits Galvanostáticos

L / cm	Pit 1	Pit 2	Pit 3	Pit 4	Promedio	Desviación Standard	Coefficiente de Variación
0	7.19	7.29	7.33	7.45	7.32	0.1082	1.48
0.9	4.76	4.72	4.81	4.83	4.78	0.0554	1.16
2.75	4.74	4.64	4.74	4.78	4.16	0.0610	1.29
4.58	4.37	4.30	4.44	4.52	4.41	0.0980	2.22

SOLUCIÓN C (0.1 M NaCl + 0.08 M NaNO₂)

Pits Potencioestáticos

L / cm	Pit 1	Pit 2	Pit 3	Promedio	Desviación Standard	Coefficiente de Variación
0	6.93	6.95	7.24	7.04	0.1735	2.46
0.9	4.31	4.42	4.21	4.31	0.1050	2.44
2.75	4.10	4.29	4.04	4.14	0.1306	3.15
4.58	2.38	2.23	2.31	2.31	0.0751	3.25

Pits Galvanostáticos

L / cm	Pit 1	Pit 2	Pit 3	Promedio	Desviación Standard	Coefficiente de Variación
0	6.88	6.97	7.03	6.96	0.0755	1.08
0.9	4.84	4.63	4.61	4.69	0.1274	2.71
2.75	4.46	4.36	4.26	4.36	0.1000	2.29
4.58	2.09	2.01	2.14	2.08	0.0656	3.15

SOLUCIÓN D (0.1 M NaCl + 0.15 M NaNO₂)

Pits Potencioestáticos

L / cm	Pit 1	Pit 2	Pit 3	Promedio	Desviación Standard	Coefficiente de Variación
0	7.10	6.72	6.89	6.90	0.1904	2.76
0.9	5.40	5.06	5.08	5.18	0.1908	3.68
2.75	5.32	4.98	4.99	5.10	0.1935	3.80

4.58 4.96 4.57 4.59 4.71 0.2196 4.67

Pits Galvanostáticos

L / cm	Pit 1	Pit 2	Pit 3	Promedio	Desviación Standard	Coefficiente de Variación
0	7.31	7.13	7.23	7.22	0.0902	1.25
0.9	4.84	4.8	4.83	4.82	0.0208	0.43
2.75	4.74	4.78	4.81	4.77	0.0351	0.74
4.58	4.2	4.37	4.22	4.26	0.0929	2.18

SOLUCIÓN NI (0.4 M NaNO₂)

Pits Potenciostáticos

L / cm	Pit 1	Pit 2	Pit 3	Promedio	Desviación Standard	Coefficiente de Variación
0	7.28	7.11	7.45	7.28	0.1700	2.34
0.9	5.26	5.09	5.21	5.19	0.0874	1.68
2.75	5.19	4.98	5.14	5.10	0.1097	2.15
4.58	4.98	4.66	4.91	4.85	0.1682	3.47

Pits Galvanostáticos

L / cm	Pit 1	Pit 2	Pit 3	Pit 4	Pit 5	Pit 6	Promedio	Desviación Standard	Coefficiente de Variación
0	7.28	7.56	7.63	7.55	7.57	7.59	7.53	0.1424	1.89
0.9	4.48	4.33	4.45	4.35	4.31	4.38	4.38	0.0991	2.26
2.75	4.40	4.22	4.24	4.29	4.27	4.32	4.29	0.0721	1.68
4.58	4.15	3.96	3.98	3.96	3.97	4.02	4.01	0.0916	2.28

SOLUCIÓN NII (0.2 M NaNO₂)

Pits Potenciostáticos

L / cm	Pit 1	Pit 2	Pit 3	Promedio	Desviación Standard	Coefficiente de Variación
0	7.23	7.30	7.51	7.26	0.0495	0.68
0.9	5.11	4.88	4.89	5.00	0.1626	3.26
2.75	4.72	4.76	4.66	4.74	0.0283	0.60
4.58	4.63	4.58	4.37	4.60	0.0354	0.77

Pits Galvanostáticos

L / cm	Pit 1	Pit 2	Pit 3	Promedio	Desviación Standard	Coefficiente de Variación
0	7.32	7.55	7.70	7.52	0.1914	2.54
0.9	3.89	3.97	4.14	4.00	0.1277	3.19

2.75	3.75	3.78	4.02	3.85	0.1480	3.84
4.58	3.29	3.47	3.67	3.48	0.1901	5.47

A.II.4. POTENCIALES A CIRCUITO ABIERTO (en V)

SOLUCIÓN I (0.5 M NaCl)

Pit 1	Pit 2	Pit 3	Pit4	Pit 5	Pit 6
-0.548	-0.565	-0.568	-0.576	-0.569	-0.577
Pit 7	Pit 8	Pit 9	Promedio	Desviación Standard	Coefficiente de Variación
-0.574	-0.545	-0.579	-0.5668	0.01239	2.19

SOLUCIÓN II (0.25 M NaCl)

Pit 1	Pit 2	Pit 3	Pit 4	Pit 5	Pit 6	Pit 7	Promedio	Desviación Standard	Coefficiente de Variación
-0.562	-0.540	-0.545	-0.571	-0.569	-0.553	-0.565	-0.5579	0.01206	2.16

SOLUCIÓN III (0.1 M NaCl)

Pit 1	Pit 2	Pit 3	Pit 4	Pit 5	Pit 6	Promedio	Desviación Standard	Coefficiente de Variación
-0.496	-0.507	-0.498	-0.482	-0.497	-0.502	-0.497	0.00839	1.69

SOLUCIÓN A (0.5 M NaCl + 0.4 M NaNO₂)

Pit 1	Pit 2	Pit 3	Pit 4	Pit 5	Pit 6	Pit 7	Pit 8
-0.179	-0.169	-0.200	-0.193	-0.185	-0.203	-0.174	-0.191
Pit 9	Pit 10	Pit 11	Pit 12	Promedio	Desviación Standard	Coefficiente de Variación	
-0.177	-0.195	-0.186	-0.172	-0.1853	0.0113	6.08	

SOLUCIÓN B (0.25 M NaCl + 0.2 M NaNO₂)

Pit 1	Pit 2	Pit 3	Pit4	Pit 5	Pit 6
-0.189	-0.177	-0.188	-0.184	-0.188	-0.174

Pit 7	Pit 8	Promedio	Desviación Standard	Coefficiente de Variación
-0.179	-0.186	-0.1827	0.0065	3.55

SOLUCIÓN C (0.1 M NaCl + 0.08 M NaNO₂)

Pit 1	Pit 2	Pit 3	Pit 4	Pit 5	Pit 6	Promedio	Desviación Standard	Coefficiente de Variación
-0.164	-0.172	-0.163	-0.165	-0.191	-0.170	-0.1704	0.0105	6.14

SOLUCIÓN D (0.1 M NaCl + 0.15 M NaNO₂)

Pit 1	Pit 2	Pit 3	Pit 4	Pit 5	Pit 6	Promedio	Desviación Standard	Coefficiente de Variación
-0.182	-0.173	-0.198	-0.172	-0.171	-0.186	-0.1803	0.0106	5.85

SOLUCIÓN NI (0.4 M NaNO₂)

Pit 1	Pit 2	Pit 3	Pit 4	Pit 5	Pit 6
-0.152	-0.179	-0.163	-0.151	-0.144	-0.168
Pit 7	Pit 8	Pit 9	Promedio	Desviación Standard	Coefficiente de Variación
-0.158	-0.153	-0.161	-0.1588	0.0105	6.59

SOLUCIÓN NII (0.2 M NaNO₂)

Pit 1	Pit 2	Pit 3	Pit 4	Pit 5	Pit 6	Promedio	Desviación Standard	Coefficiente de Variación
-0.188	-0.181	-0.167	-0.184	-0.201	-0.195	-0.186	0.00935	5.03

A.II.5. CORRIENTES ANÓDICAS MEDIAS (en mA) (EXPERIENCIAS POTENCIOSTÁTICAS)

SOLUCIÓN I (0.5 M NaCl)

Pit 1	Pit 2	Pit 3	Pit 4	Pit 5	Pit 6	Promedio	Desviación Standard	Coefficiente de Variación
1.14	1.11	1.02	1.05	1.09	1.02	1.072	0.0496	4.62

SOLUCIÓN II (0.25 M NaCl)

Pit 1	Pit 2	Pit 3	Promedio	Desviación Standard	Coefficiente de Variación
0.587	0.598	0.582	0.589	0.00818	1.39

SOLUCIÓN III (0.1 M NaCl)

Pit 1	Pit 2	Pit 3	Promedio	Desviación Standard	Coefficiente de Variación
0.273	0.258	0.255	0.262	0.0096	3.68

SOLUCIÓN A (0.5 M NaCl + 0.4 M NaNO₂)

Pit 1	Pit 2	Pit 3	Pit4	Pit 5	Pit 6
0.71	0.72	0.74	0.73	0.77	0.69
Pit7	Pit 8	Pit 9	Promedio	Desviación Standard	Coefficiente de Variación
0.74	0.83	0.75	0.7422	0.0402	5.42

SOLUCIÓN B (0.25 M NaCl + 0.2 M NaNO₂)

Pit 1	Pit 2	Pit 3	Pit 4	Promedio	Desviación Standard	Coefficiente de Variación
0.54	0.51	0.56	0.55	0.541	0.0202	3.74

SOLUCIÓN C (0.1 M NaCl + 0.08 M NaNO₂)

Pit 1	Pit 2	Pit 3	Promedio	Desviación Standard	Coefficiente de Variación
0.29	0.30	0.30	0.298	0.0032	1.08

SOLUCIÓN D (0.1 M NaCl + 0.15 M NaNO₂)

Pit 1	Pit 2	Pit 3	Promedio	Desviación Standard	Coefficiente de Variación
0.32	0.32	0.31	0.319	0.0087	2.71

SOLUCIÓN NI (0.4 M NaNO₂)

Pit 1	Pit 2	Pit 3	Promedio	Desviación Standard	Coefficiente de Variación
0.035	0.031	0.032	0.0327	0.0021	6.37

SOLUCIÓN NII (0.2 M NaNO₂)

Pit 1	Pit 2	Pit 3	Promedio	Desviación Standard	Coefficiente de Variación
0.043	0.042	0.044	0.043	0.001	2.33

A.II.6 POTENCIALES MEDIOS (en V) (EXPERIENCIAS GALVANOSTÁTICAS).

SOLUCIÓN I (0.5 M NaCl)

Pit 1	Pit 2	Pit 3	Promedio	Desviación Standard	Coefficiente de Variación
0.124	0.104	0.115	0.114	0.0071	6.195

SOLUCIÓN II (0.25 M NaCl)

Pit 1	Pit 2	Pit 3	Promedio	Desviación Standard	Coefficiente de Variación
0.29	0.293	0.255	0.279	0.0149	5.348

SOLUCIÓN III (0.1 M NaCl)

Pit 1	Pit 2	Pit 3	Promedio	Desviación Standard	Coefficiente de Variación
1.59	1.653	1.66	1.635	1.635	1.112

SOLUCIÓN A (0.5 M NaCl + 0.4 M NaNO₂)

Pit 1	Pit 2	Pit 3	Promedio	Desviación Standard	Coefficiente de Variación
0.3	0.27	0.27	0.28	0.012	4.374

SOLUCIÓN B (0.25 M NaCl + 0.2 M NaNO₂)

Pit 1	Pit 2	Pit 3	Promedio	Desviación Standard	Coefficiente de Variación
0.48	0.43	0.46	0.457	0.0177	3.897

SOLUCIÓN C (0.1 M NaCl + 0.08 M NaNO₂)

Pit 1	Pit 2	Pit 3	Promedio	Desviación Standard	Coefficiente de Variación
1.07	1.06	1.076	1.069	0.0057	0.5348

SOLUCIÓN D (0.1 M NaCl + 0.15 M NaNO₂)

Pit 1	Pit 2	Pit 3	Promedio	Desviación Standard	Coefficiente de Variación
0.89	0.81	0.85	0.85	0.0283	3.328

SOLUCIÓN NI (0.4 M NaNO₂)

Pit 1	Pit 2	Pit 3	Pit 4	Pit 5	Pit 6	Promedio	Desviación Standard	Coefficiente de Variación
2.04	1.77	1.99	1.86	2.05	1.57	1.88	0.0837	4.453

SOLUCIÓN NII (0.2 M NaNO₂)

Pit 1	Pit 2	Pit 3	Promedio	Desviación Standard	Coefficiente de Variación
2.5	2.49	1.99	2.33	0.2062	8.862

A.II.7. PÉRDIDA DE PESO (en gramos)**A.II.7.1. PITS POTENCIOSTÁTICOS****SOLUCIÓN I (0.5 M NaCl)**

Pit 1	Pit 2	Pit 3	Pit 4	Pit 5	Pit 6	Promedio	Desviación Standard	Coefficiente de Variación
0.0039	0.005	0.0042	0.004	0.0051	0.0055	0.0046	0.000668	14.46

SOLUCIÓN II (0.25 M NaCl)

Pit 1	Pit 2	Pit 3	Promedio	Desviación Standard	Coefficiente de Variación
0.0026	0.0023	0.0024	0.00243	0.000153	6.28

SOLUCIÓN III (0.1 M NaCl)

Pit 1	Pit 2	Pit 3	Promedio	Desviación Standard	Coefficiente de Variación
0.0011	0.0011	0.00125	0.00115	$8.66 \cdot 10^{-5}$	6.0

SOLUCIÓN A (0.5 M NaCl + 0.4 M NaNO₂)

Pit 1	Pit 2	Pit 3	Pit 4	Pit 5	Pit 6
0.0026	0.0021	0.0023	0.0022	0.0025	0.0024
Pit 7	Promedio	Desviación Standard	Coefficiente de Variación		
0.0020	0.0023	0.000216	8.0		

SOLUCIÓN B (0.25 M NaCl + 0.2 M NaNO₂)

Pit 1	Pit 2	Pit 3	Pit 4	Promedio	Desviación Standard	Coefficiente de Variación
0.0015	0.0021	0.002	0.0016	0.0018	0.000336	18.7

SOLUCIÓN C (0.1 M NaCl + 0.08 M NaNO₂)

Pit 1	Pit 2	Pit 3	Promedio	Desviación Standard	Coefficiente de Variación
0.0007	0.001	0.001	0.0009	0.00017	19.24

SOLUCIÓN D (0.1 M NaCl + 0.15 M NaNO₂)

Pit 1	Pit 2	Pit 3	Promedio	Desviación Standard	Coefficiente de Variación
0.0006	0.0009	0.0006	0.0007	0.00017	8.0

SOLUCIÓN NI (0.4 M NaNO₂)

Pit 1	Pit 2	Pit 3	Promedio	Desviación Standard	Coefficiente de Variación
0.0004	0.0006	0.0005	0.0005	0.0001	20.0

SOLUCIÓN NII (0.2 M NaNO₂)

Pit 1	Pit 2	Pit 3	Promedio	Desviación Standard	Coefficiente de Variación
0.0003	0.0002	0.0004	0.0003	0.0001	33.33

A.II.7.2. PITS GALVANOSTÁTICOS

SOLUCIÓN I (0.5 M NaCl)

Pit 1	Pit 2	Pit 3	Promedio	Desviación Standard	Coficiente de Variación
0.0023	0.0022	0.0022	0.00223	$5.77 \cdot 10^{-5}$	2.58

SOLUCIÓN II (0.25 M NaCl)

Pit 1	Pit 2	Pit 3	Promedio	Desviación Standard	Coficiente de Variación
0.0019	0.0024	0.002	0.0021	0.000264	12.6

SOLUCIÓN III (0.1 M NaCl)

Pit 1	Pit 2	Pit 3	Promedio	Desviación Standard	Coficiente de Variación
0.002	0.0023	0.00218	0.00216	0.00015	6.99

SOLUCIÓN A (0.5 M NaCl + 0.4 M NaNO₂)

Pit 1	Pit 2	Pit 3	Promedio	Desviación Standard	Coficiente de Variación
0.0021	0.0018	0.0019	0.00193	0.00015	7.90

SOLUCIÓN B (0.25 M NaCl + 0.2 M NaNO₂)

Pit 1	Pit 2	Pit 3	Promedio	Desviación Standard	Coficiente de Variación
0.0015	0.0018	0.0016	0.00163	0.000153	9.35

SOLUCIÓN C (0.1 M NaCl + 0.08 M NaNO₂)

Pit 1	Pit 2	Pit 3	Promedio	Desviación Standard	Coficiente de Variación
0.002	0.0016	0.0018	0.0018	0.0002	11.11

SOLUCIÓN D (0.1 M NaCl + 0.15 M NaNO₂)

Pit 1	Pit 2	Pit 3	Promedio	Desviación Standard	Coficiente de Variación
0.0017	0.0014	0.0014	0.0015	0.00017	11.55

SOLUCIÓN NI (0.4 M NaNO₂)

Pit 1	Pit 2	Pit 3	Pit 4	Pit 5	Pit 6	Promedio	Desviación Standard	Coefficiente de Variación
0.0008	0.0006	0.0006	0.0007	0.0008	0.0008	0.0007	$9.83 \cdot 10^{-5}$	6.0

SOLUCIÓN NII (0.2 M NaNO₂)

Pit 1	Pit 2	Pit 3	Promedio	Desviación Standard	Coefficiente de Variación
0.0005	0.0003	0.0004	0.0004	0.0001	25.0

