

ÍNDICE

MOTIVACIÓN	1
OBJETIVOS	2
<u>CAPÍTULO I. ESTADO DEL ARTE</u>	5
1. INTRODUCCIÓN	7
2. DURABILIDAD DE LAS ESTRUCTURAS DE HORMIGÓN ARMADO	8
2.1. FACTORES QUE INFLUYEN EN LA CORROSIÓN DE LAS ARMADURAS	9
2.1.1. Factores desencadenantes	9
2.1.2. Factores condicionantes	14
2.2. TRANSFERENCIA ELECTRÓNICA EN LOS PROCESOS DE CORROSIÓN DE LAS ARMADURAS	16
3. SENSORES	17
3.1. SISTEMAS SENSOR USADOS EN HORMIGÓN	18
3.1.1. Sensores de fibra óptica	18
3.1.2. Sensores piezoeléctricos	20
3.1.3. Sensores electroquímicos	20
3.1.4. Hormigón self-sensing	24
3.2. SENSORES VOLTAMÉTRICOS	25
3.2.1. Fundamentos de la señal de excitación	25
3.2.2. Fundamentos electroquímicos	28
3.2.3. Circuitos equivalentes	32
4. LENGUAS ELECTRÓNICAS	34
4.1. DEFINICIÓN DE LENGUA ELECTRÓNICA	34
4.2. TIPOS DE LENGUAS ELECTRÓNICAS	36
4.2.1. Lenguas electrónicas potenciométricas	36

4.2.2.	Lenguas electrónicas impedimétricas	36
4.2.3.	Lenguas electrónicas voltamétricas	37
4.3.	ANÁLISIS DE DATOS	37
4.3.1.	Desarrollo de modelos	38
4.3.2.	Preprocesado de datos	38
4.3.3.	Análisis de componentes principales (PCA)	39
4.3.4.	Regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS)	41
4.3.5.	Redes neuronales artificiales (RNA)	47
5.	DESARROLLO DE UN SISTEMA MULTISENSOR	47
6.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	49
<u>PRÓLOGO DEL EXPERIMENTAL</u>		61
1.	TRABAJOS INICIALES Y DEFINICIÓN DE METODOLOGÍA DE TRABAJO	63
2.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65
<u>CAPÍTULO II. SENSOR VOLTAMÉTRICO DE Au</u>		67
1.	INTRODUCCIÓN	69
2.	METODOLOGÍA	70
3.	SISTEMA SENSOR VOLTAMÉTRICO DE Au	71
3.1.	TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS	71
3.2.	ELECTRODO DE Au	72
4.	FASE1. ESTUDIOS EN DISOLUCIÓN	73
4.1.	EXPERIMENTAL	73
4.2.	ANÁLISIS DE RESULTADOS	74
4.2.1.	Oxidación de la superficie del electrodo de Au y reacción de reducción de oxígeno, sobre su superficie, en medio alcalino	74
4.2.2.	Efecto del pH sobre la respuesta del electrodo de Au	78

4.2.3.	Influencia sobre el comportamiento electroquímico de otras especies químicas	83
5.	FASE 2. ESTUDIOS EN HORMIGÓN. ESTUDIO DE LA RESPUESTA DEL SENSOR ANTE DISTINTAS CONDICIONES QUE AFECTAN A LA DURABILIDAD DE LAS EHA	88
5.1.	EXPERIMENTAL	88
5.1.1.	Sensores y probetas	88
5.1.2.	VARIABLES DE ESTUDIO Y ESCENARIOS	90
5.1.3.	ANÁLISIS PCA	95
5.1.4.	Calibrado y validación del modelo PCA	96
5.2.	ANÁLISIS DE RESULTADOS	94
5.2.1.	Comparación de voltagramas en condiciones normales de hormigón (pH=12.4)	97
5.2.2.	Detección de la variación de O ₂	100
5.2.3.	Estudio de la morfología de los voltagramas ante diferentes condiciones del hormigón	104
5.2.4.	Modelo de identificación del estado del hormigón. Modelo PCA	110
6.	FASE 3. ESTUDIOS EN HORMIGÓN. ESTIMACIÓN DEL pH DE LA DISOLUCIÓN DE PORO DEL HORMIGÓN	115
6.1.	EXPERIMENTAL	115
6.1.1.	Sensores y probetas	115
6.1.2.	VARIABLES DE ESTUDIO Y ESCENARIOS	117
6.1.3.	ANÁLISIS DE DATOS. Calibrado, ajuste y validación de modelos	117
6.2.	ANÁLISIS DE RESULTADOS	119
6.2.1.	Modelo simple de estimación de pH	122
6.2.2.	Modelo PLS de estimación de pH	124
7.	CONCLUSIONES	126
7.1.	ESTUDIOS EN DISOLUCIÓN	126

7.2.	DETECCIÓN DE LA VARIACIÓN DE O ₂	126
7.3.	MODELO PCA	127
7.4.	ESTIMACIÓN DEL pH DE LA DISOLUCIÓN DE PORO DEL HORMIGÓN	127
8.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	128
<u>CAPÍTULO III. SENSOR VOLTAMÉTRICO DE Ag</u>		133
1.	INTRODUCCIÓN	135
2.	METODOLOGÍA	136
3.	SISTEMA SENSOR VOLTAMÉTRICO DE Ag	137
3.1.	TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS	137
3.2.	ELECTRODOS/SENSORES DE Ag	138
4.	FASE 1. ESTUDIOS EN DISOLUCIÓN	139
4.1.	ANÁLISIS DE RESULTADOS	139
4.1.1.	Reducción del O ₂ sobre la superficie del electrodo de Ag	139
4.1.2.	Influencia del pH en el electrodo de Ag	142
4.1.3.	Influencia de la presencia de Cl ⁻ sobre el comportamiento de la Ag	144
5.	FASE 2. ESTUDIO INICIAL CON EL SENSOR EMBEBIDO EN HORMIGÓN	146
5.1.	EXPERIMENTAL	146
5.1.1.	Materiales	146
5.1.2.	Escenarios y estrategia de estudio	146
5.1.3.	Proceso seguido en el análisis de datos	147
5.2.	ANÁLISIS DE RESULTADOS	148
5.2.1.	Análisis de voltagrama. Definición del parámetro de detección de cloruros	148
5.2.2.	Estudio de la relación entre el pico C1' y la concentración de cloruros	149
5.2.3.	Contraste de resultados	154

6.	FASE 3. ESTUDIO CON EL SENSOR EMBEBIDO EN HORMIGÓN. DESARROLLO DE LOS MODELOS DE DETECCIÓN, ESTIMACIÓN Y PREDICCIÓN DE LA PRESENCIA DE Cl ⁻	155
6.1.	EXPERIMENTAL	155
6.1.1.	Probetas	155
6.1.2.	Escenarios, montaje y estrategia de ensayo	156
6.1.3.	Desarrollo de los modelos de: DETECCIÓN, ESTIMACIÓN y PREDICCIÓN	157
6.2.	ANÁLISIS DE RESULTADOS	158
6.2.1.	Modelo de detección de la presencia de Cl ⁻	159
6.2.2.	Modelo de estimación del porcentaje de Cl ⁻ libres respecto la cantidad de cemento	161
6.2.3.	Modelo de predicción. Tiempo en llegar la concentración crítica de Cl ⁻ a las armaduras	164
6.2.4.	Diagrama de flujo del sistema sensor voltamétrico	167
7.	FASE 4. PROPUESTA DE PROTOTIPO DE SISTEMA “SMART STRUCTURE”	169
7.1.	EXPERIMENTAL	169
7.1.1.	Probetas	169
7.1.2.	Ensayos de caracterización del hormigón	171
7.1.3.	Acondicionamiento de probetas y estrategia de ensayo	172
7.1.4.	Proceso de fisuración y caracterización de fisuras	173
7.1.5.	Medida de la resistividad eléctrica	175
7.1.6.	Procesado y análisis de datos	176
7.2.	ANÁLISIS DE RESULTADOS	177
7.2.1.	Subfase 4.1. Efecto del sistema de autosanado por capsulas en la resistividad eléctrica del hormigón	177
7.2.2.	Subfase 4.2.1 Evaluación de la efectividad de los sensores y desempeño del sistema de autosanado en diferentes estados mediante análisis PCA	182

7.2.3	Subfase 4.2.2 Evaluación de la efectividad de los sensores y desempeño del sistema de autosanado con respecto a la penetración de cloruros a lo largo del tiempo	184
8.	CONCLUSIONES	185
8.1.	ESTUDIO EN DISOLUCIÓN Y ESTUDIO EN HORMIGÓN	185
8.2.	DESARROLLO DE MODELOS DE DETECCIÓN, ESTIMACIÓN Y PREDICCIÓN	186
8.3.	PLANTEAMIENTO DE PROTOTIPO DE SISTEMA <i>SMART STRUCTURE</i>	187
9.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	187
<u>CAPÍTULO IV. SENSOR VOLTAMÉTRICO DE Ni</u>		193
1.	INTRODUCCIÓN	195
2.	METODOLOGÍA	196
3.	SISTEMA SENSOR VOLTAMÉTRICO DE Ni	197
3.1.	TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS	197
3.2.	ELECTRODO DE Ni	199
4.	FASE1. ESTUDIOS EN DISOLUCIÓN	199
4.1.	ANÁLISIS DE RESULTADOS	199
4.1.1.	Efecto de la variación de O ₂ y H ₂ sobre el voltagrama obtenido con Ni en medio alcalino	199
4.1.2.	Estudio de reversibilidad del par de picos Ni(II)/Ni(III)	201
4.1.3.	Influencia pH sobre el electrodo de Ni	203
4.1.4.	Influencia sobre el comportamiento electroquímico de otras especies químicas	208
5.	FASE 2. ESTUDIOS EN HORMIGÓN. DETERMINACIÓN DEL ESTADO DEL HORMIGÓN. MODELO PCA	212
5.1.	EXPERIMENTAL	212
5.1.1.	Calibrado y validación del modelo PCA	212
5.2.	ANÁLISIS DE RESULTADOS	212

5.2.1.	Comparación de voltagramas en condiciones normales de hormigón (pH=12.4)	212
5.2.2.	Modelo de identificación del estado del hormigón. Modelo PCA	215
6.	FASE 3. ESTUDIOS EN HORMIGÓN. ESTIMACIÓN DEL pH EN LA DISOLUCIÓN DE PORO DEL HORMIGÓN	222
6.1.	EXPERIMENTAL	222
6.1.1.	Sensores	222
6.1.2.	Análisis de datos. Calibrado, ajuste y validación de modelos	222
6.1.3.	Modelo PLS	223
6.2.	ANÁLISIS DE RESULTADOS	223
6.2.1.	Modelo simple de estimación de pH	225
6.2.2.	Modelo PLS de estimación de pH	226
7.	CONCLUSIONES	228
7.1.	ESTUDIOS EN DISOLUCIÓN Y ESTUDIOS EN HORMIGÓN	229
7.2.	MODELO PCA	229
7.3.	ESTIMACIÓN DEL pH DE LA DISOLUCIÓN DE PORO DEL HORMIGÓN	229
8.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	230
<u>CAPÍTULO V. SENSOR VOLTAMÉTRICO DE INOX</u>		235
1.	INTRODUCCIÓN	237
2.	METODOLOGÍA	238
3.	SISTEMA SENSOR INOX	239
3.1.	TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS	239
3.2.	ELECTRODO DE INOX	2340
4.	FASE 1. ESTUDIO EN DISOLUCIÓN	241
4.1.	EXPERIMENTAL	241

4.1.1.	Electrodos	241
4.2.	ANÁLISIS DE RESULTADOS	241
4.2.1.	Reducción del oxígeno sobre la superficie del electrodo de INOX	241
4.2.2.	Influencia del pH sobre el electrodo de INOX	243
4.2.3.	Influencia sobre el comportamiento electroquímico de otras especies químicas	245
5.	FASE 2. ESTUDIO EN HORMIGONES CONVENCIONALES SIN ADICIONES	248
5.1.	EXPERIMENTAL	248
5.1.1.	Materiales	248
5.1.2.	Escenarios. Estudio de la sensibilidad de los sensores bajo distintas condiciones de disponibilidad de oxígeno	249
5.2.	ANÁLISIS DE RESULTADOS	251
5.2.1.	Evolución de la respuesta del sensor con el tiempo	259
5.2.2.	Influencia de la temperatura y la humedad	261
6.	FASE 3. ESTUDIO EN HORMIGONES ESPECIALES DE ULTRA ALTA RESISTENCIA. DISPONIBILIDAD DE OXÍGENO Y DETECCIÓN DE FISURAS	263
6.1.	EXPERIMENTAL	263
6.1.1.	Materiales	264
6.1.2.	Metodología y programa experimental	265
6.1.3.	Proceso de fisuración	266
6.1.4.	Análisis electroquímico realizado con los sensores	268
6.2.	ANÁLISIS DE RESULTADOS	268
6.2.1.	Subfase 3.1. Análisis en estado no fisurado	269
6.2.2.	Subfase 3.2. Análisis en estado fisurado	275
6.2.3.	Subfase 3.3. Análisis sectorizado en estado fisurado	278

7.	FASE 4. ESTUDIO EN HORMIGONES CONVENCIONALES. MODELOS DE ESTIMACIÓN DE LA VARIACIÓN DE HUMEDAD Y RESISTIVIDAD ELÉCTRICA DEL HORMIGÓN. MODELO PCA	281
7.1.	EXPERIMENTAL	281
7.1.1.	Materiales	281
7.1.2.	Variables de estudio y escenarios	282
7.1.3.	Medida de resistividad eléctrica	285
7.1.4.	Análisis PCA	285
7.1.5.	Calibración y validación de los modelos	286
7.2.	ANÁLISIS DE RESULTADOS	287
7.2.1.	Modelos de humedad y resistividad eléctrica	288
7.2.2.	Modelo de estimación de la variación de la humedad	288
7.2.3.	Modelo de estimación resistividad eléctrica del hormigón	291
7.2.4.	Modelo de identificación del estado del hormigón. Modelo PCA	295
8.	CONCLUSIONES	304
8.1.	ESTUDIOS EN DISOLUCIÓN	304
8.2.	ESTUDIOS EN HORMIGONES CONVENCIONALES	304
8.2.	ESTUDIO DE DISPONIBILIDAD DE OXÍGENO Y DETECCIÓN DE FISURAS EN HORMIGONES DE ULTRA ALTAS PRESTACIONES	304
8.3.	MODELOS DE ESTIMACIÓN DE LA VARIACIÓN DE HUMEDAD Y RESISTIVIDAD ELÉCTRICA DEL HORMIGÓN. MODELO DE ESTADO DEL HORMIGÓN MEDIANTE PCA	305
9.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	306
<u>CAPÍTULO VI. SISTEMA MULTISENSOR LENGUA ELECTRÓNICA DE SENSORES HÍBRIDOS</u>		311
1	INTRODUCCIÓN	313
2	LENGUA ELECTRÓNICA DE SENSORES HÍBRIDOS	314
2.1	ELECTRODOS	314

2.2	LIMPIEZA Y MANTENIMIENTO DE LOS ELECTRODOS	315
2.3	TÉCNICAS ELECTROANÁLITICAS APLICADAS	315
2.4	PROCESADO DE LA INFORMACIÓN	315
3	EXPERIMENTAL	315
3.1	METODOLOGÍA	315
3.2	CALIBRADO, AJUSTE Y VALIDACIÓN DE MODELOS	316
4	ANÁLISIS DE RESULTADOS	316
4.1	MODELO DE IDENTIFICACIÓN DEL ESTADO DEL HORMIGÓN. MODELO PCA	316
4.1.1	Validación	321
4.1.2	Comparación con los modelos obtenidos con los sensores aislados	322
4.2	MODELO PLS DE ESTIMACIÓN DEL pH	323
4.2.1	Validación	324
4.2.2	Comparación con los modelos obtenidos con los sensores aislados	325
4.3	PROPUESTA DE RUTINA DE TRABAJO PARA EL PROTOTIPO DE SISTEMA MULTISENSOR INTELIGENTE TIPO LENGUA ELECTRÓNICA	326
4.3.1	Rutina de trabajo	326
4.3.2	Ejemplo de aplicación del sistema multisensor Au-Ag-Ni	328
4.4	ALTERNATIVAS AL SISTEMA Au-Ag-Ni	333
5	CONCLUSIONES	333
6	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	334
<u>CAPÍTULO VII. CONCLUSIONES GENERALES</u>		337
1.	CONCLUSIONES GENERALES	339
2.	LÍNEAS DE FUTURO	339
<u>CHAPTER VII. GENERAL CONCLUSIONS</u>		343

1.	GENERAL CONCLUSIONS	345
2.	FUTURE WORKS	345

ANEJO I. HORMIGONES UTILIZADOS EN LAS DISTINTAS FASES DEL ESTUDIO **A1**

1.	INTRODUCCIÓN	A3
2.	HORMIGONES CONVENCIONALES SIN ADICIONES (FASE A)	A4
3.	HORMIGONES FABRICADOS POR ICITECH	A6
4.	HORMIGONES CONVENCIONALES SIN ADICIONES (FASE B)	A7
5.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	A8

ANEJO II. INFLUENCIA DE LA CONFIGURACIÓN DE CELDA EN LOS RESULTADOS DE CV Y EI **A11**

1.	INTRODUCCIÓN	A13
2.	METODOLOGÍA	A14
3.	MATERIALES Y TÉCNICAS ELECTROANALÍTICAS	A14
3.1.	PROBETA SISTEMA MULTISENSOR COMPACTO (PSMC)	A14
3.2.	PROBETA SISTEMA MULTISENSOR CON SENSORES AISLADOS (PSMSA)	A16
3.3.	TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS EMPLEADAS	A17
4.	ANÁLISIS DE RESULTADOS	A17
4.1.	DIFERENCIAS EN EL SISTEMA DESDE EL PUNTO DE VISTA DEL CIRCUITO EQUIVALENTE	A18
4.2.	INFLUENCIA DE LA CONFIGURACIÓN DE CELDA EN LOS RESULTADOS DE LA TÉCNICA CV	A23
4.2.1.	Influencia del tipo de electrodo de referencia. Configuración a 3 electrodos	A23
4.2.2.	Influencia del uso de pseudoreferencias en el ensayo de CV. 2 vs. 3 electrodos	A27
4.3.	INFLUENCIA DE LA CONFIGURACIÓN DE CELDA EN LOS RESULTADOS DE LA TÉCNICA EI	A33
4.3.1.	Influencia del tipo de referencia. Configuración a 3 electrodos	A33

4.3.2.	Influencia del uso de pseudoreferencias. 2 vs. 3 electodos	A35
4.3.3.	Influencia de la posición de Ref	A38
4.3.4.	El $W_{\text{el\u00e9ctrico}}$ requerido en CV para las dos configuraciones de electodos	A41
5.	CONCLUSIONES	A43
6.	REFERENCIAS BIBLIOGR\u00c1FICAS	A44