



**Universidad de Concepción**  
**Dirección de Postgrado**  
**Facultad de Ingeniería - Programa de Magíster en Ciencias de la Ingeniería con mención en**  
**Ingeniería Civil**

**EVALUACIÓN DEL EFECTO DE LA AUTOREPARACIÓN BIOLÓGICA EN LA  
CORROSIÓN DE ESTRUCTURAS DE HORMIGÓN ARMADO**

POR

**Manuel Alejandro Valenzuela Muñoz**

Tesis presentada a la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Concepción para optar al grado de  
Magíster en Ciencias de la Ingeniería con mención en Ingeniería Civil

Profesor Guía  
Marcelo Aybar Lagos

Julio, 2022  
Concepción (Chile)

© 2022 Manuel Alejandro Valenzuela Muñoz

© 2022 Manuel Alejandro Valenzuela Muñoz

Se autoriza la reproducción total o parcial, con fines académicos, por cualquier medio o procedimiento, incluyendo la cita bibliográfica del documento.



## RESUMEN

Chile es un país que utiliza mayoritariamente el hormigón armado como material de construcción de sus obras civiles, por ejemplo, puentes, carreteras, edificios, represas, entre otras. Aun cuando el hormigón presenta propiedades y ventajas únicas para ser usado de manera masiva en este tipo de infraestructura, genera un gran impacto económico y ambiental en la sociedad, el cual depende fuertemente de la resiliencia en servicio del hormigón. La durabilidad de las estructuras de hormigón es función de las sollicitaciones mecánicas y de las condiciones ambientales, las cuales impactan directamente en el costo de mantenimiento, reparación y reemplazo de la infraestructura. El reemplazo relativamente anticipado de obras civiles dañadas, provoca un impacto medioambiental negativo en la comunidad debido a la producción excesiva de hormigón y acero. Es en este marco en el que se identifica a la corrosión como la principal patología que afecta gradualmente a las propiedades del hormigón armado y, por otro lado, al fenómeno de la autoreparación como una alternativa tecnológica para mitigar sus efectos. La autoreparación es un fenómeno de reparación de daños en el hormigón (principalmente de fisuras) generado de manera inteligente por los mismos componentes que conforman la matriz del material.

A pesar de que el hormigón es el material de construcción más ampliamente usado en el país, esto no se ha visto reflejado en el desarrollo de tecnologías para su protección adecuada. Esto se debe, en parte, por disponer de escasos resultados empíricos y modelos experimentales que puedan predecir el efecto de alternativas sustentables de protección donde se evidencien mejoras en su resiliencia.

El objetivo de esta tesis es modelar el efecto de la autoreparación biológica (impulsada por bacterias) en la magnitud de la corrosión en el hormigón armado. Para esto se realizó una simulación numérica de la corrosión y del proceso biológico de reparación en grietas superficiales de la matriz de hormigón, para evaluar el cambio en la magnitud de la corrosión generado por la inclusión del fenómeno de la autoreparación. De esta manera, se pudo concluir que las bacterias inciden en la reparación del material debido a la producción de calcita lo que sella las grietas y causa una disminución en la velocidad de difusión de oxígeno hacia la capa de acero y, por otro lado, debido al consumo biológico de este elemento necesario para el metabolismo celular. Con esto se ralentiza el proceso de corrosión y aumenta la resiliencia del hormigón en comparación con el material tradicional.

## **ABSTRACT**

*Chile is a country that mostly uses reinforced concrete as construction material for its civil works, for example, bridges, roads, buildings and dams. Although concrete has unique properties and advantages to be used massively in this type of infrastructure, it generates a great economic and environmental impact on society, which depends heavily on the resilience in service of concrete. The durability of concrete structures is a function of mechanical stresses and environmental conditions, which directly impact the cost of maintenance, repair and replacement of the infrastructure. The relatively anticipated replacement of damaged civil works causes a negative environmental impact on the community due to excessive production of concrete and steel. In this context that corrosion is identified as the main pathology that gradually affects the properties of reinforced concrete and, on the other hand, the phenomenon of self-repairing as a technological alternative to mitigate its effects. Self-repairing is a phenomenon of repair of damage in concrete (mainly cracks) generated intelligently by the same components that form the matrix of the material.*

*Although concrete is the most widely used building material in the country, this has not been reflected in the development of technologies for its adequate protection. This is due, partly, to the limited empirical results and experimental models that can predict the effect of sustainable protection alternatives where improvements in their resilience are evident*

*The aim of this thesis is to model the effect of biological self-repairing (driven by bacteria) on the magnitude of corrosion in reinforced concrete. For this purpose, a numerical simulation of the corrosion and the biological repair process in surface cracks of the concrete matrix was carried out to evaluate the change in the magnitude of corrosion generated by the inclusion of the self-repair phenomenon. In this way, it could be concluded that bacteria affect the repair of the material due to the production of calcite which seals the cracks and causes a decrease in the rate of diffusion of oxygen to the steel layer and, on the other hand, due to the biological consumption of this element necessary for cellular metabolism. This slows down the corrosion process and increases the resilience of concrete compared to traditional material*

## DEDICATORIA



Este trabajo está dedicado especialmente a mis padres Manuel y Susana por su apoyo incondicional durante todos estos años de estudio. Gracias a ellos he sido capaz de alcanzar mis metas y sueños. A mi polola Catalina por acompañarme y motivarme en el desarrollo de este trabajo.

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradezco a mi profesor patrocinante Dr. Marcelo Aybar y a la estudiante de Doctorado Javiera Anguita, por su orientación para desarrollar esta Tesis de Magíster enfocada en la evaluación de la autoreparación biológica y la corrosión en el hormigón armado.



**ÍNDICE DE CONTENIDOS**

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Planteamiento del problema.....	1
1.2 Hipótesis.....	3
1.3 Objetivos .....	3
1.3.1 Objetivo General .....	3
1.3.2 Objetivos Específicos.....	3
1.4 Metodología de trabajo.....	3
1.5 Principales resultados y conclusiones .....	4
1.6 Organización de la tesis.....	4
CAPÍTULO 2 MARCO TEÓRICO: CORROSIÓN Y AUTOREPARACIÓN BIOLÓGICA .....	5
2.1 Introducción .....	5
2.2 Antecedentes de la Corrosión.....	5
2.3 Fundamentos de la Corrosión.....	6
2.4 Clasificación de la Corrosión .....	8
2.4.1 Según el Mecanismo .....	8
2.4.2 Según la Morfología.....	9
2.4.3 Según el medio.....	10
2.5 Cinética de la Corrosión.....	10
2.6 Fundamentos de la Corrosión Atmosférica en el Hormigón Armado.....	12
2.7 Termodinámica de la Corrosión.....	15
2.8 Distribución de la Corriente Eléctrica.....	16
2.8.1 Distribución de la Corriente Primaria .....	16
2.8.2 Distribución de la Corriente Secundaria .....	17
2.8.3 Distribución de la Corriente Terciaria.....	18
2.9 Teoría de Butler-Volmer .....	19
2.9.1 Curvas de Tafel .....	20
2.10 Reactores de Biopelícula.....	22

2.11 Modelación de Precipitados .....	26
2.12 Conclusión.....	27
CAPÍTULO 3 METODOLOGÍA.....	28
3.1 Introducción .....	28
3.2 Consideraciones Generales .....	28
3.3 Esquema de Corrosión .....	28
3.3.1 Esquema de Corrosión Real .....	29
3.3.2 Esquema de Corrosión Conceptual .....	30
3.4 Procedimiento para la modelación numérica .....	32
3.5 Modelación Computacional .....	34
3.5.1 Supuestos de la Modelación.....	34
3.5.2 Variables de Estado.....	35
3.5.3 Formulas Variables .....	35
3.5.4 Procesos Activos .....	36
3.5.5 Reactores .....	44
3.5.6 Enlaces Difusivos.....	46
3.5.7 Definiciones de Cálculo .....	48
3.5.8 Datos Empleados en el Modelo.....	48
3.6 Conclusión.....	50
CAPÍTULO 4 RESULTADOS .....	51
4.1 Introducción .....	51
4.2 Resumen de Modelación .....	51
4.3 Resultados del Hormigón Autoreparante .....	53
4.4 Resultados del proceso de Corrosión .....	60
4.4.1 Hormigón Autoreparante.....	60
4.4.2 Hormigón Tradicional .....	66
4.5 Comparación de los modelos de Hormigón Autoreparante y Hormigón Tradicional .....	72
4.6 Modelo de Autoreparación Completa .....	76
4.7 Conclusión.....	82

CAPÍTULO 5 CONCLUSIONES Y COMENTARIOS .....	83
REFERENCIAS .....	86
ANEXOS.....	89
Anexo 4.1 Cálculo de pérdida de espesor para el modelo de hormigón autoreparante. ....	89
Anexo 4.2 Cálculo de pérdida de espesor para el modelo de hormigón tradicional. ....	90
Anexo 4.3 Cálculo de pérdida de espesor para el modelo de autoreparación completa. ....	91



**ÍNDICE DE TABLAS**

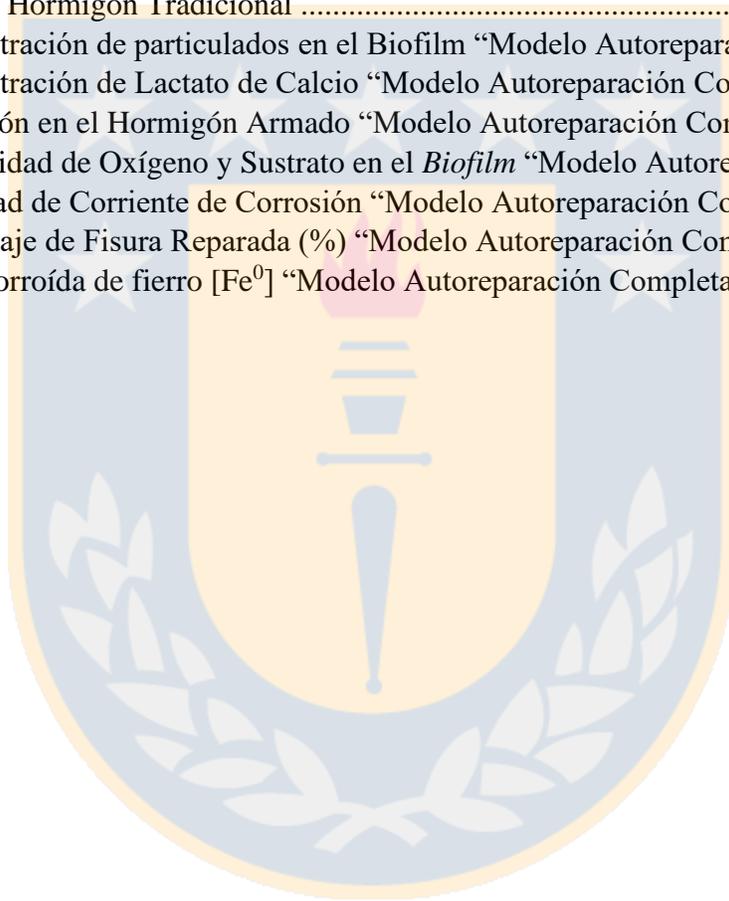
Tabla 2.1: Estequiometría del proceso de crecimiento de bacterias (HetGro).....	24
Tabla 2.2 Estequiometría del proceso de decaimiento de bacterias (HetResp) .....	24
Tabla 3.1 Resumen de datos empleados en la simulación .....	33
Tabla 3.2 Estequiometría del proceso de carbonatación .....	37
Tabla 3.3 Estequiometría del proceso de crecimiento de bacterias.....	38
Tabla 3.4 Estequiometría del proceso de decaimiento de bacterias .....	39
Tabla 3.5 Estequiometría del proceso electroquímico en la corrosión atmosférica.....	40
Tabla 3.6 Estequiometría del proceso de hidróxido ferroso.....	43
Tabla 3.7 Resumen de datos empleados en la modelación .....	49
Tabla 3.7 Resumen de datos empleados en la modelación (Continuación) .....	50



**ÍNDICE DE FIGURAS**

Figura 2.1 Esquema de celda electroquímica.....	7
Figura 2.2 Esquema probetas para velocidad de corrosión por pérdida de masa y espesor.....	11
Figura 2.3 Esquema de Corrosión en el Hormigón Armado.....	13
Figura 2.4 Curvas densidad de corriente ( $i$ ) v/s sobrepotencial ( $\eta$ ).....	20
Figura 2.5 Extrapolación de Tafel para determinar $\eta_{corr}$ y $i_{corr}$ ,.....	21
Figura 2.6 Esquema de Biomineralización de bacterias heterotróficas.....	23
Figura 3.1 Esquema de Corrosión Atmosférica.....	29
Figura 3.2 Autoreparación Biológica en el Hormigón.....	30
Figura 3.3 Esquema de Modelación adoptado.....	31
Figura 3.4 Esquema Geométrico de la microgrieta para la modelación.....	32
Figura 3.5 Ingreso de Variable de Estado de $O_2$ .....	35
Figura 3.6 Ingreso de Fórmula Variable de Concentración Inicial de $O_2$ .....	36
Figura 4.1 Procesos físico-químicos empleados en la modelación.....	52
Figura 4.2 Reactores empleados en la modelación.....	52
Figura 4.3 Enlaces difusivos empleados en la modelación.....	53
Figura 4.4 Concentración de particulados en el Biofilm.....	54
Figura 4.5 Concentración del sustrato en el Biofilm.....	54
Figura 4.6 Tasa de crecimiento de Bacterias Heterotróficas en el Biofilm.....	55
Figura 4.7 Concentración de la Biomasa dentro del espesor del Biofilm.....	55
Figura 4.8 Espesor del Biofilm.....	56
Figura 4.9 Porcentaje de Fisura Reparada (%).....	57
Figura 4.10 Concentración de Oxígeno en la Atmósfera.....	57
Figura 4.11 Concentración de Oxígeno en la Atmósfera.....	58
Figura 4.12 Difusividad de Oxígeno y Sustrato en el Biofilm.....	58
Figura 4.13 Concentración de Oxígeno en el espesor del Biofilm para el día 60.....	59
Figura 4.14 Proceso de Carbonatación.....	59
Figura 4.15 Corrosión en el Hormigón Armado “Modelo Hormigón Autoreparante”.....	60
Figura 4.16 Potencial del Ánodo “Modelo Hormigón Autoreparante”.....	61
Figura 4.17 Potencial del Cátodo “Modelo Hormigón Autoreparante”.....	61
Figura 4.18 Potencial del Electrodo “Modelo Hormigón Autoreparante”.....	62
Figura 4.19 Sobrepotencial de los Electrodos “Modelo Hormigón Autoreparante”.....	62
Figura 4.20 Pendientes de las Curvas de Tafel “Modelo Hormigón Autoreparante”.....	63
Figura 4.21 Sobrepotencial de Corrosión “Modelo Hormigón Autoreparante”.....	64
Figura 4.22 Densidad de Corriente de Corrosión “Modelo Hormigón Autoreparante”.....	64
Figura 4.23 Masa Corroída de Fierro “Modelo Hormigón Autoreparante”.....	65
Figura 4.24 Corrosión en el Hormigón Armado “Modelo Hormigón Tradicional”.....	66
Figura 4.25 Potencial del Ánodo “Modelo Hormigón Tradicional”.....	67
Figura 4.26 Potencial del Cátodo “Modelo Hormigón Tradicional”.....	67
Figura 4.27 Potencial del Electrodo “Modelo Hormigón Tradicional”.....	68
Figura 4.28 Sobrepotencial del Electrodo “Modelo Hormigón Tradicional”.....	68
Figura 4.29 Pendientes de las Curvas de Tafel “Modelo Hormigón Tradicional”.....	69
Figura 4.30 Sobrepotencial de Corrosión “Modelo Hormigón Tradicional”.....	70
Figura 4.31 Densidad de Corriente de Corrosión “Modelo Hormigón Tradicional”.....	70

Figura 4.32 Masa Corroída de Hierro “Modelo Hormigón Tradicional” .....	71
Figura 4.33 Contraste entre los productos de corrosión para el modelo de (a) Hormigón Autoreparante y (b) Hormigón Tradicional .....	72
Figura 4.34 Contraste entre los productos de corrosión para el modelo de (a) Hormigón Autoreparante y (b) Hormigón Tradicional .....	73
Figura 4.35 Contraste entre los sobrepotenciales de los electrodos para el modelo de (a) Hormigón Autoreparante y (b) Hormigón Tradicional .....	74
Figura 4.36 Contraste entre la densidad de corriente de corrosión para el modelo de (a) Hormigón Autoreparante y (b) Hormigón Tradicional .....	74
Figura 4.37 Contraste entre la masa corroída de hierro [Fe <sup>0</sup> ] entre el modelo de (a) Hormigón Autoreparante y (b) Hormigón Tradicional .....	75
Figura 4.38 Concentración de particulados en el Biofilm “Modelo Autoreparación Completa” .....	77
Figura 4.39 Concentración de Lactato de Calcio “Modelo Autoreparación Completa” .....	77
Figura 4.40 Corrosión en el Hormigón Armado “Modelo Autoreparación Completa” .....	78
Figura 4.41 Difusividad de Oxígeno y Sustrato en el <i>Biofilm</i> “Modelo Autoreparación Completa” .....	79
Figura 4.42 Densidad de Corriente de Corrosión “Modelo Autoreparación Completa” .....	79
Figura 4.43 Porcentaje de Fisura Reparada (%) “Modelo Autoreparación Completa” .....	80
Figura 4.44 Masa corroída de hierro [Fe <sup>0</sup> ] “Modelo Autoreparación Completa” .....	81



# CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN

## 1.1 Planteamiento del problema

El Instituto del Cemento y del Hormigón de Chile establece que desde el año 2006 se ha incrementado aceleradamente la tasa de utilización del hormigón armado en Chile. Actualmente su uso alcanza un 60 % del total de las materialidades empleadas en construcción. Esta alternativa constructiva comenzó a desarrollarse en la época de los antiguos griegos, ampliando su estudio y conocimiento hasta producir la tecnología tal como se conoce en la actualidad, siendo aplicada en grandes obras civiles como puentes, carreteras, edificios y represas (ICH, 2019).

El hormigón corresponde a un material heterogéneo que incluye un aglomerante de cemento compuesto por cal y arcilla, que al reaccionar con agua provoca un endurecimiento de la mezcla, lo cual le otorga excelentes propiedades a la compresión. Por otro lado, el hormigón no posee la misma capacidad ante esfuerzos de tracción, lo cual comúnmente se soluciona al proporcionarle una armadura de acero; este comportamiento dual entre hormigón y acero es el que les brinda una adecuada respuesta estructural frente a las solicitaciones impuestas en terreno.

Actualmente se estima que un 8 % de las emisiones de CO<sub>2</sub> del mundo provienen de la elaboración del cemento para el hormigón (PBL, 2018). Asimismo, es importante destacar que el hormigón armado no está exento de complicaciones, una de las más importantes corresponde a la disminución en la resiliencia del material (habilidad del hormigón para recobrar su funcionalidad después de un evento adverso) producto de las condiciones atmosféricas, que afectan el desempeño y durabilidad de las obras civiles. Una de las causas más comunes es el agrietamiento en el hormigón permitiendo la entrada de agentes agresivos hasta la armadura de acero, tales como sulfatos, cloruros y carbonatos, los que provocan un desgaste en la estructura y principalmente un deterioro electroquímico en el metal, lo cual comúnmente se denomina como corrosión.

El documento ACI 224R de la American Concrete Institute (Instituto Americano del Hormigón; ACI según sus iniciales en inglés), publicado en el 2001, recomienda reparar las grietas cuando estas superen un ancho de 0.41mm, 0.30 mm y 0.18 mm para condiciones de baja humedad, alta humedad y medioambientes salinos, respectivamente. Estas fisuras no suponen un problema a corto plazo, sin

embargo, a largo plazo puede aumentar la permeabilidad del hormigón y afectar su durabilidad (Stuckrath, 2013). Actualmente existen diversos productos para tratar la permeabilidad del hormigón, algunos de estos son los selladores acrílicos, selladores con poliuretano, siliconas y epóxicos, las desventajas de estos productos es que poseen distintos comportamientos al combinarse con el hormigón, modificando la rigidez y coeficientes térmicos del material (Siddique y Chahal, 2011).

Una alternativa contemporánea involucra aprovechar la reparación autógena de cierto de tipo de agentes curativos para recobrar las propiedades de los materiales. Es en este enfoque que se estudia la alternativa del *self-healing Concrete* (hormigón autoreparante). El *self-healing* biológico corresponde a una alternativa sustentable que busca disminuir los efectos producidos por las microfisuras en el hormigón mediante la precipitación de carbonato de calcio (Calcita;  $\text{CaCO}_3$ ) por medio de la acción metabólica de bacterias, con la finalidad de rellenar estas grietas (Jonkers y Wiktor, 2011). Esto conlleva a una serie de beneficios tanto económicos por la disminución en la mantención y durabilidad de las estructuras, como medioambientales al disminuir el efecto de contaminación en la producción de hormigón por la síntesis de caliza y arcilla, en función de obtener un material más sustentable con una capacidad regenerativa y resiliente ante efectos atmosféricos.

Actualmente no existen modelos matemáticos que acoplen la corrosión y la autoreparación biológica para predecir el efecto teórico y práctico de la precipitación de calcita en el hormigón armado, por lo tanto, no se cuenta con una evaluación directa de indicadores de la corrosión. De esta manera se infiere la importancia de un modelo numérico para evaluar la eficacia del *self-healing* en la corrosión de estructuras con hormigón armado, lo que brindaría diversos beneficios en el área de la construcción en las etapas de: anteproyecto, diseño, ingeniería, ejecución y mantenimiento de obras civiles, derivando en una disminución en los costos, tiempos y calidad de los proyectos desarrollados.

En la problemática anterior, las evaluaciones de distintos expertos en el área cuantifican de manera conservadora el efecto de la corrosión con un costo promedio del 3,5 % del producto interno bruto (PIB) de un país (González, 2012). Si bien el hormigón autoreparante tiene un costo 2 veces mayor en su fabricación que el hormigón tradicional, la resiliencia de esta alternativa en las estructuras indica que es un material con grandes proyecciones. De esta manera se infiere el impacto económico que se puede reducir al estudiar, modelar e implementar tecnologías que disminuyan el efecto corrosivo del ambiente mediante la disminución en la permeabilidad de las construcciones en hormigón armado.

## 1.2 Hipótesis

El modelo acoplado de corrosión y *self-healing* biológico permite predecir el efecto del sellado de las grietas en el hormigón mediante la precipitación de calcita, al evaluar el cambio en la tasa del potencial de corrosión.

## 1.3 Objetivos

### 1.3.1 Objetivo General

Evaluar la autoreparación biológica mediante bacterias que precipiten calcita como mecanismo de disminución en la corrosión de estructuras de hormigón armado.

### 1.3.2 Objetivos Específicos

- Identificar variables que controlen la corrosión en el acero.
- Formular un modelo numérico de corrosión del acero que simule dos escenarios: corrosión en hormigón autoreparante (con material biológico) y corrosión en hormigón tradicional mediante la simulación numérica en AquaSim.
- Predecir la autoreparación de microgrietas en el hormigón y sus efectos en la corrosión del acero.
- Comparar el potencial de corrosión del acero del hormigón autoreparante y el del hormigón tradicional mediante el uso de la modelación numérica.

## 1.4 Metodología de trabajo

La metodología contempla dos enfoques de trabajo, el primero de ellos corresponde a identificar el proceso de corrosión de manera teórica revisando el estado del arte asociado a este fenómeno, y posteriormente, con el correspondiente análisis, se realiza un esquema y modelo numérico. El segundo enfoque busca replicar la evaluación del proceso de corrosión integrando bacterias autoreparantes al

modelo producto de la adición de material biológico, simulando el efecto de la reparación de microgrietas.

## 1.5 Principales resultados y conclusiones

La simulación numérica de los dos escenarios de evaluación de la corrosión en el acero (1) Hormigón Autoreparante y (2) Hormigón Tradicional, evidencia que en la primera alternativa se muestra una disminución en todos los indicadores de corrosión del acero (considerando condiciones estándar de la teoría de Butler-Volmer), asociados a una menor tasa de la reacción electroquímica, sobrepotenciales de las celdas locales y una disminución en la pérdida de masa del hierro ( $\text{Fe}^0$ ) de un 74,8% en contraste a la alternativa de hormigón tradicional. Este fenómeno se explica por la precipitación de carbonato de calcio (Calcita;  $\text{CaCO}_3$ ) y el crecimiento de las bacterias autoreparantes que disminuyen la velocidad de difusión de oxígeno disuelto en el *bulk* hacia el acero.

## 1.6 Organización de la tesis

Esta Tesis de Magister está compuesta por cinco capítulos. En el segundo capítulo se presenta el marco teórico para la evaluación y modelación de la corrosión en el hormigón armado y de los reactores con biopelículas (*biofilm reactor*), centrando el análisis en las bacterias autoreparantes del hormigón. Además, se detallan algunas metodologías y consideraciones de simulación para las variables, procesos y velocidades en los reactores. En el tercer capítulo se aborda el esquema de simulación adoptado realizando la descripción y detalle de cada reactor, diferenciando las tipologías de cada uno, por último, se especifican las consideraciones adoptadas para la evaluación de las variables, procesos y tasas para los reactores. El cuarto capítulo evidencia los dos modelos (1) Hormigón Autoreparante y (2) Hormigón Tradicional mediante las tasas de corrosión, resultados del comportamiento de las variables de simulación por la teoría de Butler-Volmer y del comportamiento de los microorganismos en el reactor de biopelícula, realizando un contraste numérico entre ambas alternativas. Finalmente, el quinto capítulo presenta las principales conclusiones y proyecciones de la investigación.

## CAPÍTULO 2 MARCO TEÓRICO: CORROSIÓN Y AUTOREPARACIÓN BIOLÓGICA

### 2.1 Introducción

En este capítulo se presenta el estado del arte de los distintos tipos de procesos de corrosión, sus fundamentos teóricos, destacando sus características, los procesos físicos y químicos involucrados y sus respectivas formas de modelación. El análisis se centrará en la corrosión atmosférica en las barras de acero del hormigón armado. Además, se describen metodologías para evaluar la autoreparación de microgrietas en el hormigón mediante la acción metabólica de bacterias.

### 2.2 Antecedentes de la Corrosión

A lo largo de la historia el hombre ha utilizado los metales que dispone de la naturaleza para brindar soluciones en los ámbitos del desarrollo de la civilización. Estos metales se encuentran en forma combinada con otros elementos como óxidos, hidróxidos, sulfuros, etc., los cuales son termodinámicamente más estables en la naturaleza. Sin embargo, existen metales más nobles que se encuentran en estado puro, es decir, sin combinación con otros elementos (Cockrell *et al.*, 2012).

El desarrollo de la tecnología ha llevado a la humanidad a transformarlos en sus estados de metales puros mediante la aplicación de energía para buscar cambiar las condiciones termodinámicas de la reacción (reducción y temperatura). Sin embargo, este proceso es reversible, el metal tenderá a reaccionar con el ambiente (atmósfera, agua y suelo) o con otros metales retomando su forma combinada. Este proceso se conoce como corrosión, cuan mayor es la energía que se haya empleado en el proceso de obtención del metal puro, mayor será la tendencia termodinámica de la reacción de corrosión.

La corrosión tiene un impacto económico en una sociedad, debido a los costos de reposición de estructuras producto de un mal desempeño, durabilidad o un sobredimensionamiento para suplir los efectos del ataque químico del ambiente.

### 2.3 Fundamentos de la Corrosión

La corrosión es un proceso de deterioro de las propiedades de un material por la acción de un ataque electroquímico del entorno, este proceso es natural y espontáneo, donde la tendencia general de los materiales es a buscar un estado de mayor estabilidad o menor energía interna, y ocurre en consecuencia de la búsqueda del metal refinado a su estado en forma de óxido. Este deterioro del material depende de factores como las propiedades (1) de los metales en contacto, (2) la conductividad del medio, que a su vez depende de la temperatura, salinidad y/o presencia de iones, y (3) geometría espacial donde se ubican los electrodos en contacto con el electrolito (Ahmad, 2006).

La corrosión es una reacción electroquímica de óxido-reducción donde intervienen tres factores (1) el metal (electrodo), (2) el ambiente (3) el agua (electrolito). Lo que genera la corrosión es el flujo de electrones (carga eléctrica) de un metal que se está oxidando (Ánodo) hacia el compuesto que los recibe (Cátodo) en presencia de un medio conductor, lo que resulta en una diferencia de potencial (V) entre un punto y otro provocando una densidad de corriente eléctrica (I) (González, 2012).

A continuación, se darán algunas definiciones del proceso de corrosión en una celda electroquímica (Ahmad, 2006)

- **Celda Electroquímica:** Es un sistema donde transcurren reacciones químicas, del cual se produce energía eléctrica producto del traspaso de electrones, donde dos electrodos son sumergidos en soluciones que se conectan mediante un puente salino.
- **Electrodo:** Uno de los dos terminales metálicos diferentes en una celda electroquímica. Los electrones son liberados desde el ánodo, que es el metal más reactivo dirigiéndose hacia el cátodo. Los electrones son insolubles en soluciones acuosas y solo se mueven entre los terminales.
- **Electrolito:** Es la solución eléctricamente conductora, esta debe estar presente para que ocurra la corrosión, existen soluciones que ofrecen mayor o menor resistividad al flujo de electrones, y este depende directamente de la cantidad de iones en el agua, recordando que el agua pura no es un buen conductor eléctrico.

- **Ánodo:** Electrodo donde ocurre la oxidación, liberándose los electrones que provienen del Metal.
- **Cátodo:** Electrodo donde ocurre la reducción, captando los electrones que provienen del ánodo.
- **Diferencia de Potencial:** Diferencia de energía (potencial eléctrico) entre dos puntos de un terminal (V).
- **Densidad de Corriente:** Corriente eléctrica que circula en una unidad de área ( $A/m^2$ ), corresponde a una medida de las velocidades de las reacciones anódicas y catódicas que ocurren en un electrodo cuando está en su potencial reversible o fuera del potencial de equilibrio (estándar).

En la Figura 2.1 se muestra el esquema de celda electroquímica donde se sintetizan las definiciones presentadas en el proceso de corrosión.

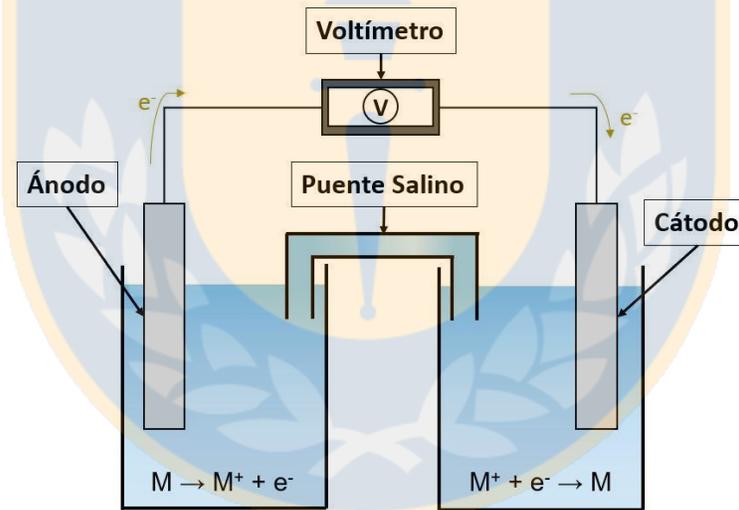


Figura 2.1 Esquema de celda electroquímica

La Ecuación 2.1 representa la reacción química de oxidación de un metal dentro de una celda electroquímica (Ánodo), el metal cede electrones al cátodo formándose un catión.



La Ecuación 2.2 muestra la reacción química de reducción de un metal dentro de una celda electroquímica (Cátodo), el metal capta electrones provenientes del ánodo formándose un depositado como el hidróxido ferroso (herrumbre).



## 2.4 Clasificación de la Corrosión

La corrosión se puede clasificar según (1) el mecanismo del proceso, (2) según la morfología del sistema o (3) conforme al medio de ataque químico (Ahmad, 2006).

### 2.4.1 Según el Mecanismo

Existen tres tipos de corrosión según el mecanismo de acción. Por un lado, la corrosión directa se define como el proceso de deterioro sin presencia de una película de humedad en la superficie, ocurre principalmente por el ataque de gases expuestos a alta presión y temperatura.

Por otro lado, la corrosión electroquímica es un proceso corrosivo donde se forman pilas electroquímicas microscópicas o en zonas donde existe contacto físico-químico entre distintos metales. Ésta se divide en 2 mecanismos:

- **Corrosión Metal + Electrolito:** Este mecanismo se forma del contacto del agua, disoluciones salinas, humedad del aire y/o suelo con la superficie metálica, formándose un esquema de celda electroquímica. Este es el mecanismo utilizado para la modelación de la problemática de esta investigación.
- **Corrosión Galvánica:** Mecanismo corrosivo que se produce del contacto de dos metales con distinto potencial electroquímico en presencia de un electrolito conductor, el metal más activo actúa de ánodo en la celda, protegiendo al otro metal, este proceso es el fundamento de la protección catódica.

Por último, la corrosión biológica se define como el proceso de deterioro producto de la acción metabólica de bacterias sobre la superficie del metal

### 2.4.2 Según la Morfología

Existen dos tipos de corrosión según la morfología del proceso. Una de estas es la corrosión uniforme que corresponde a un tipo de corrosión generalizada, se caracteriza por presentar una reacción electroquímica homogénea en toda la superficie expuesta a la atmósfera. (Polo Universitario de Tecnología Avanzada, 2016). Este criterio de morfología es el empleado en la metodología de simulación numérica de la corrosión de esta investigación, debido a que es el tipo de corrosión más frecuente y simplificada de los fenómenos de desgaste electroquímico de las estructuras con acero.

La segunda es la corrosión localizada, la cual se define como un tipo de corrosión que ocurre en puntos determinados del metal, manteniendo zonas pasivadas en el mismo material, se puede clasificar según el origen del ataque como:

- **Corrosión por Resquicio (*Crevice*):** Corrosión localizada que ocurre entre uniones, generalmente del tipo pieza metálica y tornillo, debido a la existencia de una aireación diferencial producto de vientos de diferentes direccionalidades y sentidos.
- **Corrosión por Picaduras (*Pitting*):** Fenómeno electroquímico que surge del daño de la película de óxido pasivada por esfuerzos mecánicos o arañazos en el metal provocando la disolución de la capa protectora de agujeros localizados.
- **Corrosión por Cavitación:** Deterioro que se produce por un fenómeno hidrodinámico en el material, este consiste en la formación de pequeñas cavidades donde se presenta vapor en condiciones de un cambio brusco de presión; las cavidades al experimentar una alta presión colapsan formando una onda de choque.

- **Corrosión por Esfuerzos:** Proceso de deterioro del metal producto de una tensión cíclica en la superficie produciendo agrietamiento que favorece la acción de ambientes agresivos.
- **Corrosión Intergranular:** Proceso de corrosión de pequeñas celdas galvánicas que se forman en el contacto de granos de carbono favorecidas por el proceso de altas temperaturas en la etapa de soldadura del metal.
- **Corrosión por Erosión:** Deterioro del metal que es causada o acelerada por el movimiento relativo de la superficie de metal y el medio.

### 2.4.3 Según el medio

La corrosión también se puede identificar por medio del ambiente en el que se encuentra sometido, los principales medios corrosivos se clasifican en: (1) Corrosión Atmosférica, (2) Corrosión Marina, (3) Corrosión en Suelos, (4) Corrosión en Aguas Naturales, (5) Corrosión por Ácidos, (6) Corrosión por Sales Fundidas.

En esta investigación se considera utilizar la corrosión atmosférica para la modelación numérica de la problemática dado que es el ataque electroquímico más común y constante en el hormigón armado.

## 2.5 Cinética de la Corrosión

Los primeros estudios de corrosión sobre metales ferrosos se remontan al siglo XIX y corresponde a los trabajos de R. Mallet en la *British Association* en 1838, donde se evaluó la influencia del agua natural y de mar a varias temperaturas en el hierro fundido, la evaluación de estos primeros estudios se basaba en la pérdida de masa por unidad de tiempo. La Ecuación 2.3 sirve para determinar la velocidad de corrosión de un metal en determinadas condiciones según la cuantificación por pérdida de masa.  $v_{\text{corr}}(\text{DM})$  (Ahmad, 2006).

$$v_{corr}(DM) = \frac{(m_i - m_f)}{S \cdot t} \quad (2.3)$$

Donde,  $v_{corr}(DM)$  es la velocidad de corrosión por pérdida de masa ( $\frac{g}{cm^2 \cdot h}$ ),  $m_i$  es la masa inicial de metal (g),  $m_f$  es la masa final de metal (g),  $S$  es la superficie de la probeta ( $cm^2$ ),  $t$  es el tiempo (generalmente en horas).

Siguiendo la misma analogía, la Ecuación 2.4 se utiliza para determinar la velocidad de corrosión por pérdida de espesor  $v_{corr}(DE)$ .

$$v_{corr}(DE) = \frac{v_{corr}(DM)}{\rho_{metal}} \quad (2.4)$$

Donde,  $v_{corr}(DE)$  es la velocidad de corrosión por pérdida de espesor ( $\frac{cm}{h}$ ), y  $\rho_{metal}$  ( $\frac{g}{cm^3}$ ) es la densidad del metal empleado en la probeta. En la Figura 2.2 se presenta el esquema experimental de probetas para medir la velocidad de corrosión por pérdida de masa y espesor.

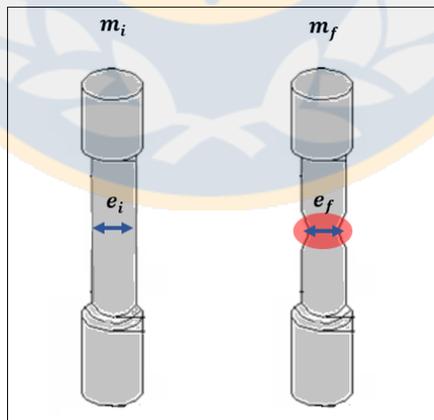


Figura 2.2 Esquema probetas para velocidad de corrosión por pérdida de masa y espesor

Michael Faraday en 1840 estableció una relación cuantitativa entre la corriente eléctrica que circula en el metal y la cantidad de masa que se transforma. Según la Ley de Faraday, una cierta cantidad de energía eléctrica (Constante de Faraday; F) provoca la disolución y depósito de un gramo de sustancia. Esta ley demostró la naturaleza electroquímica de la corrosión (Meas, s.f.).

La Ecuación 2.5 muestra la Ley de Faraday en forma diferencial.

$$\frac{dm}{dt} = \frac{I}{n \cdot F} \quad (2.5)$$

Donde,  $\frac{dm}{dt}$  es la pérdida de masa, medida en masa molar (g/mol) por unidad de tiempo, **I** es la intensidad eléctrica de corrosión (A), **n** son los números de electrones transferidos (e-) y, **F** es la constante de Faraday (96.500 Coulomb/e-).

## 2.6 Fundamentos de la Corrosión Atmosférica en el Hormigón Armado

El proceso electroquímico de deterioro del metal no solo requiere conocer las propiedades intrínsecas del material, sino también los fundamentos termodinámicos y cinéticos que integran el proceso y las distintas variables que intervienen en el sistema. En una atmósfera perfectamente seca y a una temperatura ambiente, la corrosión ocurre a una velocidad infinitesimal, por lo que el proceso en términos prácticos es despreciable, sin embargo, dadas las características de porosidad en el hormigón y humedad en el medio se forma una fina capa de agua que recubre al material el cual actúa como electrolito, formando microceldas electroquímicas. En este esquema el oxígeno del aire es el agente oxidante, captando los electrones del hierro logrando reducirse. La Figura 2.3 describe el proceso de corrosión en el hormigón armado (Ghassemi y Steinberger-Wilckens, 2020).

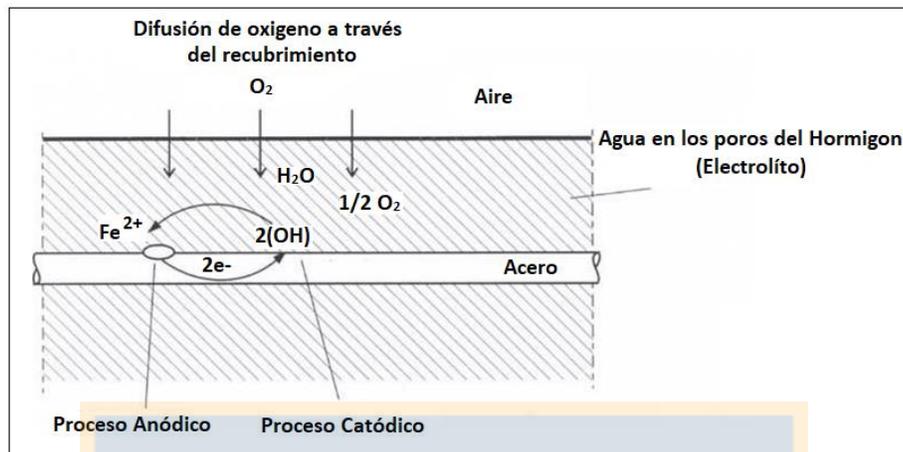


Figura 2.3 Esquema de Corrosión en el Hormigón Armado

En este tipo de corrosión el metal de hierro cede electrones por medio acuoso al oxígeno que proviene de la atmósfera en contacto, el metal presente recibe el nombre de Ánodo. La reacción de oxidación ocurrirá en los ánodos locales microscópicos liberando iones  $Fe^{2+}$  a la solución (reacción anódica) describiendo un comportamiento de pérdida de masa. La Ecuación 2.6 muestra la reacción química de oxidación del hierro.



La reacción fundamental en medios aireados neutros es la reducción del oxígeno disuelto en el agua para producir iones hidroxilo ( $OH^{-}$ ). Como el hierro se encuentra sumergido bajo una película de agua, la reacción de reducción se produce en los **cátodos locales**, donde el oxígeno acepta los electrones (reacción catódica). La Ecuación 2.7 muestra la reacción química de reducción del oxígeno.



En este esquema de semirreacciones de óxido-reducción los productos obtenidos de la reacción anódica [ $Fe^{2+}$ ] y catódica [ $OH^{-}$ ] forman coloides característicos de la corrosión. El hidróxido ferroso

[ $Fe(OH)_2$ ] precipita de la solución, ya que este compuesto es insoluble en soluciones acuosas oxigenadas, se caracteriza por ser un compuesto de color blanco precipitando a pH relativamente altos ( $pH > 7$ ). La Ecuación 2.8 muestra la reacción de precipitación de hidróxido ferroso.



El Hidróxido Ferroso posteriormente es oxidado a hidróxido férrico ( $Fe(OH)_3$ ). Este precipitado tiene el color marrón rojizo característico de la herrumbre, formándose para pH's relativamente bajos ( $pH < 2.2$ ). La reacción de oxidación de hidróxido ferroso a férrico se presenta en la Ecuación 2.9.



Los precipitados de hierro formado en las reacciones anteriores cumplen un rol importante en la cinética de corrosión del metal, estos conforman una película relativamente inerte que cubre la superficie del metal, lo cual lo protege de los agentes externos. Este proceso es conocido como pasivación. Para esta investigación se simuló sólo la precipitación de hidróxido ferroso el cual es un tipo de herrumbre muy común y presente en las estructuras de hormigón armado.

## 2.7 Termodinámica de la Corrosión

Todo proceso de corrosión de los metales involucra una reacción de carácter espontánea y natural, a excepción de los metales nobles, esto implica que se experimente una disminución en la energía libre de Gibbs ( $\Delta G$ ), evidenciando su tendencia a producirse y su dirección.

Por otro lado, Walther Nerst en 1889 postuló una relación cuantitativa del potencial redox de un electrodo estándar de un par redox determinado para una celda electroquímica. La Ecuación de Nerst vincula el potencial observado en condiciones no estándar y la proporción de concentraciones entre el donador y el aceptor de electrones (Alva, 2003). La Ecuación 2.10 se utiliza para determinar el potencial del electrodo en condiciones no estándar.

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln(Q) \quad (2.10)$$

Donde, **E** es el potencial del electrodo en condiciones no estándar (V), **E<sup>0</sup>** es el potencial estándar de equilibrio (V), **R** es la constante de los gases ( $\frac{J}{K \cdot mol}$ ), **T** es la temperatura absoluta (°K), **n** es el numero de electrones transferidos ( $e^-$ ), **F** es la constante de Faraday ( $\frac{C}{mol}$ ), **Q** corresponde a la actividad de los elementos en la reacción elevados a su respectivo coeficiente estequiométrico.

Así para una reacción genérica:  $aA + bB \rightarrow cC + dD$ , se puede determinar el cociente **Q** de la reacción. La Ecuación 2.11 sirve para determinar el coeficiente Q.

$$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (2.11)$$

El potencial estándar de equilibrio (**E<sup>0</sup>**) se encuentran tabulados en la literatura para cada semirreacción. Este coeficiente está referido a la reacción de  $H^+/H^2$  en condiciones normales de una atmósfera y actividad igual a uno.

## 2.8 Distribución de la Corriente Eléctrica

Como se detalló anteriormente, la ecuación de Nerst se utiliza para determinar el potencial de un electrodo para condiciones no estándar, sin embargo, en un esquema de corrosión electroquímica se debe determinar cómo se distribuye la corriente eléctrica a lo largo de la geometría de la microcelda.

Una celda electroquímica se caracteriza por la relación entre la corriente que pasa y el potencial eléctrico que la atraviesa. La relación corriente-potencial depende de diversos fenómenos físicos y es fundamental para el rendimiento de la celda.

Los factores principales que determinan la corriente eléctrica ( $i$ ) y el potencial eléctrico ( $\Phi$ ) en un electrodo corresponden a: (1) la Geometría del Sistema (2) Conductividad de la solución y electrodos (3) Sobrepotencial de activación (4) Sobrepotencial de concentración. La teoría esencial se conoce como ley de distribución de la corriente y el modelo físico-químico que relaciona la importancia relativa de la cinética finita en los electrodos y el transporte de masa se conoce como ecuación de Nerst-Planck. A continuación, se presentan los tres modelos de distribución que se interpretan de la ecuación de Nerst-Planck (Pfaffe, 2014).

### 2.8.1 Distribución de la Corriente Primaria

La distribución de corriente primaria solo tiene presente las pérdidas debido a la resistencia de la solución, sin considerar los efectos cinéticos y dependientes de la concentración en los electrodos. De esta manera la transferencia de carga en el electrolito obedece a la ley de Ohm. Los supuestos en este escenario son que el electrolito es electroneutral, lo que cancela la contribución convectiva de la ecuación de densidad de la corriente de Nerst-Planck, además se asume que la variación de composición del electrolito es pequeña (supuesto de homogeneidad). Con respecto a la interfaz electrodo-electrolito se asume que la reacción de electrólisis es lo suficientemente rápida para despreciar la cinética del electrodo (no hay sobrepotencial de activación). De esta manera la

distribución de la corriente se simplifica a la ley de Ohm. La Ecuación 2.12 se utiliza para determinar la distribución de corriente primaria.

$$i = -\sigma \nabla \Phi \quad (2.12)$$

Donde,  $\mathbf{i}$  es el vector de densidad de corriente eléctrica ( $A/m^2$ ) en el electrodo o electrolito,  $\sigma$  es la conductividad eléctrica de la solución (S/m) y,  $\Phi$  es el potencial eléctrico en el conductor metálico (V).

### 2.8.2 Distribución de la Corriente Secundaria

La distribución de corriente secundaria incorpora el efecto de la cinética en el electrodo además de la resistencia de la solución. Los supuestos referentes al comportamiento del electrodo y electrolito son las mismas que para la corriente primaria, de esta manera el resultado del comportamiento del electrolito es la ley de Ohm. La diferencia radica en la descripción de la reacción electroquímica en la interfaz electrodo-electrolito, incorporando la influencia de la velocidad finita de la transferencia de carga en la reacción de electrólisis, la diferencia de potencial difiere en muchos casos al de equilibrio, esta desigualdad entre el potencial real y el potencial de equilibrio se conoce como sobrepotencial de activación ( $\eta$ ). La densidad de corriente en la interfaz física se puede modelar con las ecuaciones de Butler-Volmer y las Ecuaciones de Tafel incorporadas.

### 2.8.3 Distribución de la Corriente Terciaria

La distribución de corriente terciaria incorpora el efecto de la variación en la composición del electrolito y la fuerza iónica en la reacción electroquímica, además de integrar la resistencia de la solución y cinética del electrodo. Para ello, se debe resolver la ecuación de Nerst-Planck en su totalidad por medio de los procesos de transporte de masa a través de difusión, migración y convección de las especies químicas. Bajo estos supuestos las expresiones cinéticas deben incorporar tanto el sobrepotencial de activación como el de concentración, esto quiere decir que en la interfaz no solo no se desprecia la influencia de la velocidad de las reacciones, sino también las variaciones de concentraciones en el electrolito, por lo tanto, los coeficientes de difusión son distintos de cero. La forma de modelar la interfaz física obedece a la ecuación de Butler-Volmer pero se incorpora la dependencia en las concentraciones de las especies electroactivas.

Para el alcance de esta investigación se optó por la distribución de corriente secundaria que incorpora el análisis del potencial real del fenómeno, el cual incluye la variación de la actividad de los iones de hierro ( $\text{Fe}^{2+}$ ), oxígeno ( $\text{O}_2$ ) y el ion hidroxilo ( $\text{OH}^-$ ) en la simulación para la determinación del potencial de corrosión de la celda electroquímica. Es importante mencionar que no se consideró la corriente de distribución primaria por no contener un análisis de la influencia de estos elementos en la tasa de corrosión por centrar el enfoque solo en una resistencia óhmica de la solución, de la misma manera no se empleó el modelo de distribución de corriente terciaria dado que el alcance de esta investigación implica concentraciones de estos elementos considerablemente menores, no aplicando el sobrepotencial de concentración en el modelo.

## 2.9 Teoría de Butler-Volmer

La Ecuación de Butler-Volmer es una de las fórmulas fundamentales de la cinética electroquímica, esta teoría permite determinar la velocidad de un proceso electroquímico, es decir, la relación densidad de corriente y transferencia de electrones entre el electrodo y el electrolito para una reacción de óxido-reducción. En este modelo se considera que la corriente total que atraviesa un electrodo es la suma de las componentes anódica y catódica. (Ghassemi y Steinberger-Wilckens, 2020). La Ecuación 2.13 muestra las curvas de polarización de Butler-Volmer para determinar la corriente en la interfaz del electrodo-electrolito.

$$i = i_o \left\{ \exp\left(\frac{\alpha_a z F(\eta)}{RT}\right) - \exp\left(\frac{\alpha_c z F(\eta)}{RT}\right) \right\} \quad (2.13)$$

Donde,  $i$  es la densidad de corriente ( $A/m^2$ ),  $i_o$  es densidad de corriente de intercambio ( $A/m^2$ ),  $\alpha_a$  es el coeficiente de carga anódico (adimensional),  $\alpha_c$  es el coeficiente de carga catódico (adimensional),  $z$  es el número de electrones transferidos en la reacción electroquímica ( $e^-$ ),  $F$  es la constante de Faraday ( $C/mol$ ),  $R$  es la constante de los gases ( $\frac{J}{mol \cdot K}$ ),  $T$  es la temperatura absoluta ( $K^\circ$ ) y  $\eta$  es el sobrepotencial (V).

El sobrepotencial se define como la diferencia del potencial real que se observa en una reacción electroquímica y el potencial de equilibrio de dicha reacción. La Ecuación 2.14 se utiliza para determinar el sobrepotencial.

$$\eta = E - E^0 \quad (2.14)$$

Donde,  $\eta$  es el sobrepotencial (V),  $E$  es el potencial de la reacción (V), y  $E^0$  es el potencial de equilibrio (V). En la Figura 2.4 se detalla el gráfico de las curvas  $i$  vs  $\eta$ , para las componentes anódicas, catódicas y la corriente global.

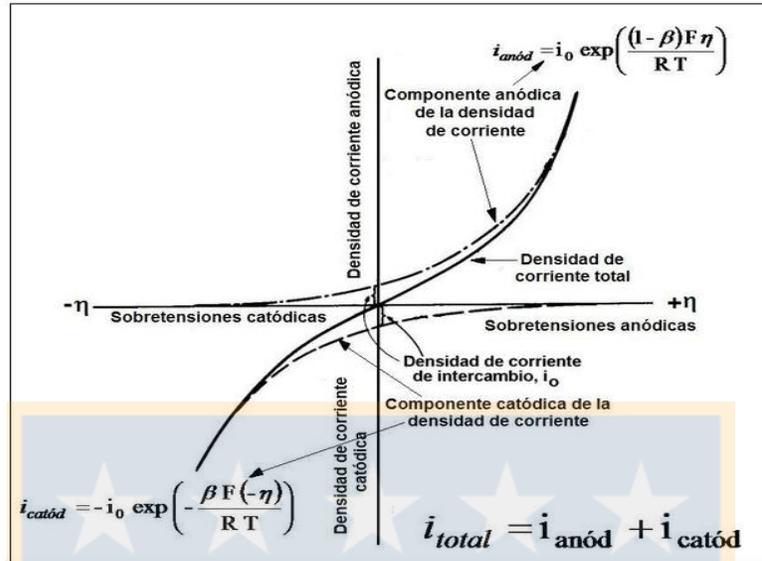


Figura 2.4 Curvas densidad de corriente (i) v/s sobrepotencial (η)

Fuente: González, J. (2012)

### 2.9.1 Curvas de Tafel

El método de Tafel para determinar la tasa de corrosión consiste en extrapolar los datos de la curva  $i$  vs  $\eta$  de cada reacción electroquímica a rectas, esto se supone trabajar con curvas de polarización experimentales, este proceso no se ajusta exactamente al proceso de corrosión ya que implica tomar registro con curvas fuera de un sistema en equilibrio (Ahmad, 2006).

La extrapolación de la región de Tafel permite determinar  $E_{corr}$  y  $i_{corr}$ . El método consiste en intersecar las rectas anódica y catódica de la extrapolación de las curvas de polarización, este proceso es más preciso mientras las curvas de polarización estén fuera del equilibrio. La densidad de corriente de intercambio  $i_0$ , depende de cada semirreacción. La Ecuación 2.15 sirve para determinar la pendiente de la curva anódica de Tafel.

$$m_a = \frac{\alpha_a z F(\eta)}{2.3RT} \tag{2.15}$$

Donde,  $\alpha_a$  es el coeficiente de carga anódico (adimensional),  $z$  es el número de electrones transferidos en la reacción electroquímica ( $e^-$ ),  $F$  es la constante de Faraday (C/mol),  $R$  es la constante de los gases ( $\frac{J}{mol \cdot K}$ ),  $T$  es la temperatura absoluta ( $K^\circ$ ) y  $\eta$  es el sobrepotencial (V). La Ecuación 2.16 se utiliza para determinar la pendiente de la curva catódica de Tafel.

$$m_c = -\frac{\alpha_c z F(\eta)}{2.3RT} \tag{2.16}$$

Todos los términos fueron definidos con anterioridad. La Figura 2.5 muestra el gráfico de intersección de las curvas de Tafel para determinar el sobrepotencial de corrosión y la densidad de corriente de corrosión ( $\eta_{corr}$  y  $i_{corr}$ , respectivamente).

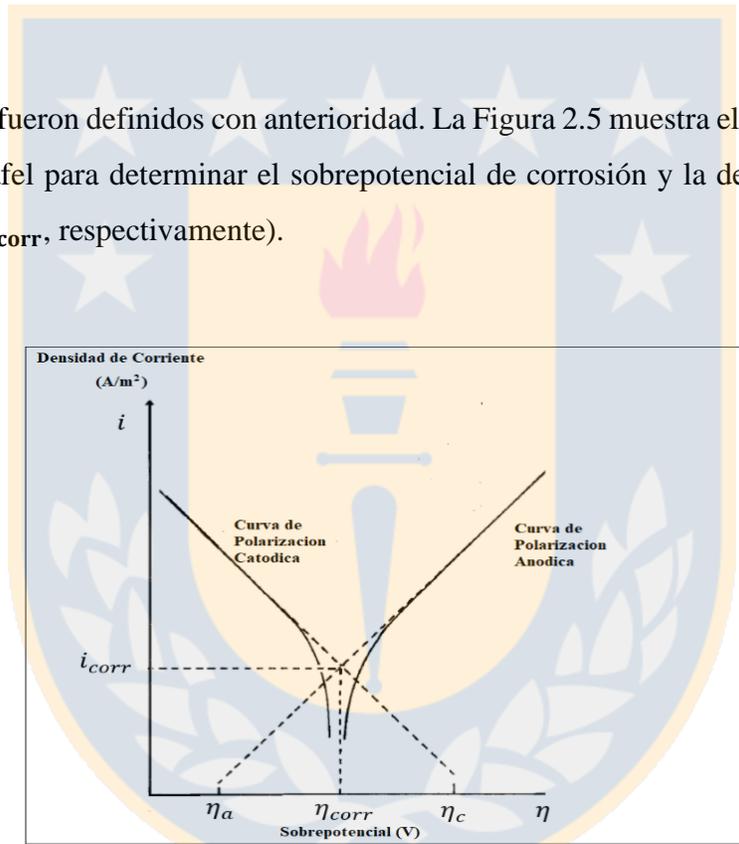


Figura 2.5 Extrapolación de Tafel para determinar  $\eta_{corr}$  y  $i_{corr}$ ,

El Método de Tafel presentado se utilizó para determinar el potencial de corrosión de la modelación de esta investigación, ya que permite tener una velocidad del fenómeno determinada por la presencia de las actividades de los elementos que provocan la corrosión (oxígeno). Este proceso se realizó mediante una continua resolución del sistema de ecuaciones de las curvas de polarización presentadas en la Figura 2.5, obteniendo una tasa de corrosión variable según el fenómeno físico-químico que ocurra en el modelo.

## 2.10 Reactores de Biopelícula

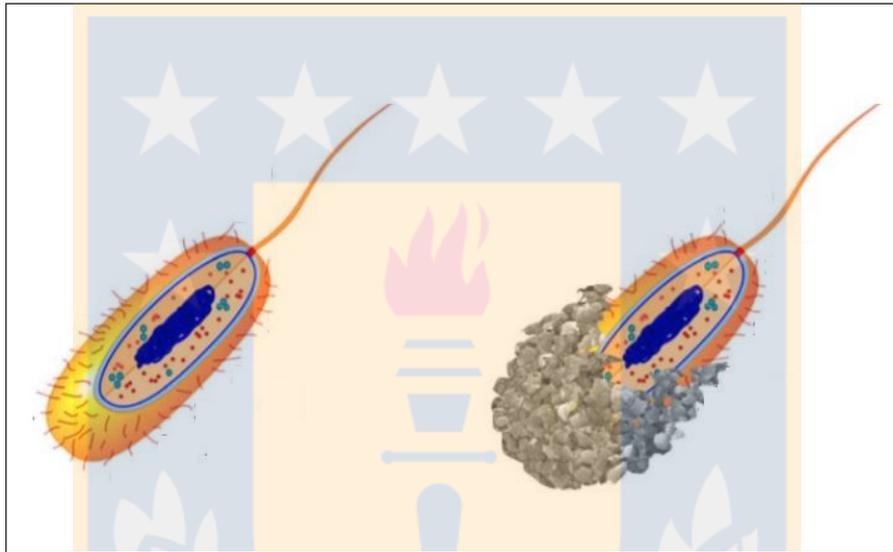
La autoreparación biológica es el mecanismo en el cual bacterias autoreparantes precipitan calcita para sellar las grietas en la matriz del hormigón, este fenómeno incluye variables principalmente de concentraciones de bacterias presentes en una interfaz física llamada biopelícula (*biofilm*) donde realizan procesos biológicos propios de microorganismos. Para esta investigación se procedió a modelar la autoreparación biológica mediante reactores de biopelículas que contengan a este tipo de bacterias autoreparantes que precipiten calcita y rellenen las microgrietas en el hormigón. El reactor de biopelícula simula el espacio generado por la grieta dentro del hormigón.

Los reactores con biopelículas (*biofilm reactor*) involucran una comunidad de microorganismos que crecen agregados y rodeados por una matriz extracelular que estos mismos producen para la adhesión a superficies inertes o vivas en presencia de una fase líquida (*bulk*), el tamaño de los reactores con biopelículas están controlados principalmente por la geometría y características del entorno y de las bacterias en el *biofilm*, en particular al caso de estudio, está directamente relacionado con el tamaño de la grieta en el hormigón y está sujeto a cambios constantes en el volumen y porosidad debido a la actividad microbiana. En este sistema biológico ocurren procesos de crecimiento de bacterias (*HetGro*) y los procesos de inactivación y muerte celular (Respiración Endógena).

Dentro de los reactores con biopelícula se pueden identificar dos tipos de variables: las variables sólidas y las variables disueltas, en la primera de estas se encuentran las relacionadas a la densidad de bacterias heterotróficas y concentraciones de precipitados como carbonatos. En la segunda, se enmarcan todas las variables referentes al consumo de bacterias para los procesos de crecimiento y muerte celular.

En el marco de esta tesis se estudian los reactores con bacterias para la autoreparación biológica basadas en la precipitación de carbonato de calcio (Calcita;  $\text{CaCO}_3$ ) a través de la biomineralización inducida por estos organismos, estos procesos comúnmente requieren de oxígeno para ser utilizado por bacterias heterotróficas, viéndose afectado por la presencia del sustrato (Lactato de Calcio), el sitio de nucleación (cambio de las condiciones físico-químicas del medio extracelular producidas por el metabolismo de las bacterias), el pH, la temperatura, entre otros. (Jonkers y Wiktor, 2011)

En la Figura 2.6 se presenta el esquema de biomineralización de bacterias heterotróficas para la producción de carbonato cálcico. Donde se observa como estas recubren su material biológico con elementos carbonatados (calcita), las bacterias se activan cuando ingresa oxígeno a la biopelícula utilizando como sustrato el lactato de calcio presente en la mezcla el cual sirve de alimento para los microorganismos. La calcita sella las grietas del hormigón y las bacterias vuelven a inactivar su función celular producto del consumo total del oxígeno que ingreso a la microfisura.



**Figura 2.6 Esquema de Biomineralización de bacterias heterotróficas**

Los fenómenos que ocurren en los reactores con biopelículas se pueden clasificar por el tipo de variables, procesos biológicos involucrados y las velocidades de difusión de los componentes dentro de la matriz biológica. (Feng *et al.*, 2021).

Por un lado, en los reactores de biopelícula se encuentran las variables particuladas (bacterias heterotróficas) las cuales se clasifican según su estado en el *biofilm*, ya sean en estado activo, muertas o inertes.

- **Bacterias Activas:** Corresponden a todas las bacterias en el *biofilm*, que en estado estacionario crecen y por lo tanto realizan procesos biológicos para su subsistencia, tales como el consumo de sustrato y oxígeno disueltos dispuestos en la matriz biológica. La estequiometría del proceso se expone en la tabla 2.1.

**Tabla 2.1: Estequiometría del proceso de crecimiento de bacterias (HetGro)**

Nombre del proceso	Variables			
	Concentración de bacterias (X_H)	Concentración del sustrato (C_S)	Concentración de oxígeno disuelto (C_O2)	Precipitación de solidos
Het Gro (Crecimiento de bacterias)	1	$\frac{-1}{Y_H}$	$-\frac{(alp_H - Y_H)}{Y_H}$	0.05

Donde,  $Y_H$  es el rendimiento de la biomasa heterotrófica y  $alp_H$  es el factor de conversión de oxígeno a sustrato ( $gO/gCOD$ )

La velocidad del proceso de crecimiento de bacterias queda determinada por la tasa de Monod. La Ecuación 2.17 sirve para determinar la tasa de Monod para el crecimiento de bacterias.

$$\mu = \mu_{max} \frac{S}{K_S + S} \tag{2.17}$$

Donde,  $\mu$  es la tasa de crecimiento específico de los microorganismos,  $\mu_{max}$  es la tasa de crecimiento específica máxima de los microorganismos,  $K_S$  es la constante de media velocidad y  $S$  es la concentración del sustrato limitante para el crecimiento (Lactato de Calcio).

- **Bacterias Muertas e Inertes:** Corresponde a una autooxidación de los microorganismos donde metabolizan su propio material celular (respiración endógena) provocando la autodestrucción de los organismos o inactivando su función biológica quedando como material inerte en el *biofilm*. La estequiometría del proceso se expone en la tabla 2.2.

**Tabla 2.2 Estequiometría del proceso de decaimiento de bacterias (HetResp)**

Nombre del proceso	Variables		
	Concentración de bacterias (X_H)	Concentración de bacterias inertes (X_I)	Concentración de oxígeno disuelto (C_O2)
Het Resp (Decaimiento de bacterias)	-1	$fi$	$-(1 - fi)$

Donde,  $fi$  es el contenido inerte en la biomasa ( $gCOD/gCOD$ ).

La velocidad del proceso de respiración endógena de bacterias queda determinada por la Tasa de Monod modificada. La Ecuación 2.18 sirve para determinar la tasa de Monod modificada para la respiración endógena de bacterias.

$$\mu_{resp} = b_H \frac{C_{O_2}}{K_{O_2H} + C_{O_2}} X_H \quad (2.18)$$

Donde,  $\mu_{resp}$  es la tasa de decaimiento de bacterias,  $b_H$  es el coeficiente de respiración endógena para biomasa heterotrófica,  $C_{O_2}$  es la concentración de oxígeno disuelto ( $g/m^3$ ),  $K_{O_2h}$  es el coeficiente de semisaturación de Oxígeno para biomasa heterotróficas y  $X_H$  es la concentración de bacterias heterotróficas ( $gCOD/m^3$ ).

Por otro lado, en los reactores de biopelícula se identifican las variables disueltas, que corresponden a las variables que cumplen la función de suministro para los procesos aeróbicos y de alimento para el crecimiento de los microorganismos. Dentro de estas variables se encuentran el oxígeno disuelto  $[O_2]$  y el sustrato (lactato de calcio).

Los reactores de biopelícula presentan una tasa de transferencia de masa dentro del *biofilm*, esta se define como la velocidad de transferencia de masa dentro de la biopelícula y está determinada por la difusión de los sustratos y/o por el crecimiento de la biomasa medida por el crecimiento del *biofilm*. La velocidad global del proceso depende directamente de las ecuaciones de transporte de masa y la porosidad del *biofilm*, esta a su vez depende de las bacterias heterotróficas que contribuyen en la biomasa, sin embargo, los precipitados productos del metabolismo de las bacterias también contribuyen en aumentar la porosidad en el *biofilm* provocando una disminución en la difusividad de los compuestos. Las bacterias contribuyen con la disminución de la difusión del oxígeno dentro del *biofilm* mediante el crecimiento de los microorganismos (espesor de la biopelícula), asimismo los elementos carbonatados como la calcita también afectan la difusividad del oxígeno ya que se encuentran dentro de la matriz de crecimiento del reactor de biopelícula.

## 2.11 Modelación de Precipitados

La precipitación corresponde al proceso de formación de un sólido producto de la disolución de compuestos que terminan conformando el precipitado, estos ocurren producto de reacciones químicas con otros elementos, o por el enfriamiento y/o polarización de una disolución.

Dentro del marco de esta investigación se estudian los procesos de precipitados producto de la carbonatación en el hormigón y la formación de herrumbre en el acero.

En primer lugar, la carbonatación se define como un proceso lento donde la portlandita (Cal apagada o hidróxido de calcio ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) del cemento hidratado y endurecido reacciona con el dióxido de carbono del aire produciendo carbonato de calcio (Calcita;  $\text{CaCO}_3$ ). Esta patología en el hormigón involucra un descenso en el  $\text{pH}$  produciendo que la armadura de acero pierda su protección frente a la corrosión debido a la disminución del  $\text{pH}$  (debido a la disolución de la capa protectora).

La estequiometría y tasa del proceso de carbonatación se modela como la precipitación de un sólido en una solución acuosa dentro de la biopelícula. La Ecuación 2.19 muestra la reacción química de carbonatación en el hormigón (Brunatti, s.f.)



En segundo lugar, como se explicó en el capítulo 2.6, la herrumbre se produce por una serie de reacciones químicas que involucran los cationes de hierro [ $\text{Fe}^{2+}$ ] y el ion hidroxilo [ $\text{OH}^-$ ] formando el precipitado de hidróxido de hierro [ $\text{Fe(OH)}_2$ ]. La Ecuación 2.20 muestra la reacción química de precipitación de hidróxido de hierro.



La velocidad de depositado o precipitación de sólidos se puede determinar conociendo el producto de solubilidad de ambos procesos, en general la tasa de precipitado queda determinada por las concentraciones de los iones solubles o sólidos en la reacción, este tipo de modelación de la velocidad de precipitación se aplicó en la formación de hidróxidos de hierro para la herrumbre del acero aplicable para el interfaz de la barra de acero. La Ecuación 2.21 muestra la tasa de precipitación de un sólido en agua.

$$V_s = K_r \left\{ \left( \sqrt{[A]^\alpha * [B]^\beta} \right) - \left( \sqrt{K_{sp}} \right) \right\}^2 \quad (2.21)$$

Donde,  $V_s$ , es la tasa de precipitación (mol/s)  $K_r$  es la constante de precipitación (1/s),  $[A]$  y  $[B]$  son las concentraciones de los reactivos disueltos o sólidos (mol/L),  $\alpha$  y  $\beta$  son los coeficientes estequiométricos de la reacción y  $K_{sp}$ , es la constante de solubilidad.

## 2.12 Conclusión

En este capítulo se presentó el estado del arte de la investigación, se describieron los tipos de procesos de corrosión, sus fundamentos teóricos, los procesos físicos y químicos involucrados y sus respectivas formas de modelación. Además de esto, se analizaron metodologías para evaluar la autoreparación del hormigón mediante la acción metabólica de bacterias heterotróficas.

## CAPÍTULO 3 METODOLOGÍA

### 3.1 Introducción

En este capítulo se presenta el procedimiento de análisis, en primer lugar, se explican algunas condiciones generales para el caso real a modelar y la metodología de simulación adoptada. En segundo lugar, se detallan los procesos de corrosión, crecimiento metabólico y respiración endógena de bacterias heterotróficas. En tercer lugar, se muestra la evaluación de los precipitados formados y los procesos físico-químicos que se presentan en el hormigón armado en contacto con la atmósfera, por último, se resume la metodología de simulación numérica.

### 3.2 Consideraciones Generales

El modelo se basa en los fundamentos teóricos de reactores completamente mezclados conectados en serie mediante enlaces difusivos. Las variables de estado corresponden a las concentraciones de oxígeno y dióxido de carbono en la atmósfera, las concentraciones de bacterias heterotróficas y precipitados de carbonato de calcio en la matriz de hormigón y por último la presencia de los iones de hierro ( $\text{Fe}^{2+}$ ), hidroxilo ( $\text{OH}^-$ ) y precipitados de hidróxido ferroso en los límites de la interfaz física de la barra de acero (superficies expuestas al acero).

### 3.3 Esquema de Corrosión

La simulación del proceso de corrosión atmosférica y la autoreparación biológica en el hormigón armado requiere identificar los compuestos y procesos involucrados en los procesos de reparación de microgrietas y de desgaste de la película de acero en contacto directo con el oxígeno, en este ítem se analizan y contrastan el esquema de corrosión real y la simulación teórica adoptada.

### 3.3.1 Esquema de Corrosión Real

La corrosión atmosférica requiere de oxígeno molecular disuelto para provocar el desgaste electroquímico del acero, además de un electrolito como el agua presente en la humedad de la atmósfera, a estos compuestos hay que sumarle la presencia de dióxido de carbono para el proceso de carbonatación junto al hidróxido de calcio presente en la matriz de hormigón. En la Figura 3.1 se presenta como actúan los elementos en la corrosión atmosférica del hormigón armado.

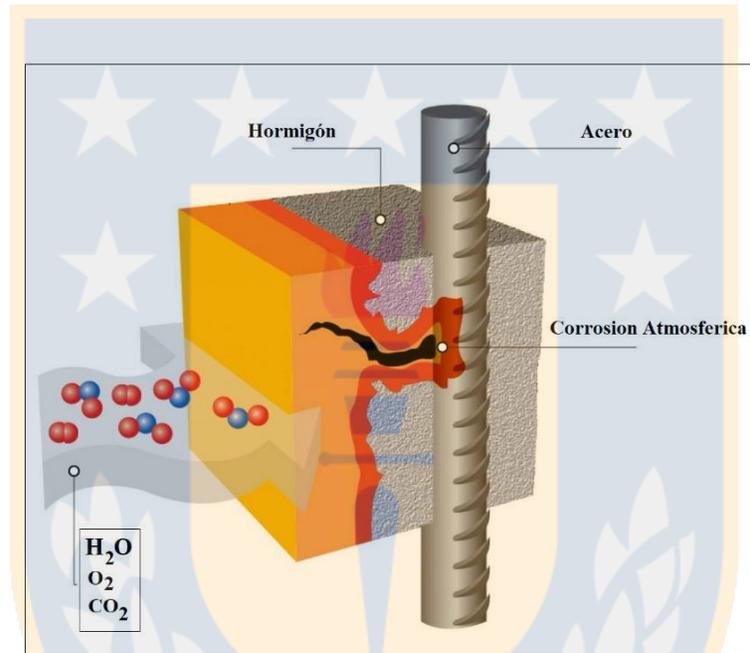


Figura 3.1 Esquema de Corrosión Atmosférica

Dentro de la barra de acero, el hierro en estado estacionario libera iones de hierro ( $\text{Fe}^{2+}$ ) cuando la humedad y el oxígeno ingresan por las microfisuras del hormigón, a una tasa que está determinada por la celda de corrosión.

En el caso del hormigón autoreparante se adicionan dos componentes (1) bacterias heterotróficas en formas de esporas que después de la germinación catalizan la conversión metabólica de los (2) compuestos orgánicos formando calcita, este compuesto orgánico se trata de lactato de calcio. Ambos componentes se mezclan en la pasta de cemento añadiendo los organismos biológicos de manera integral al hormigón (Jonkers y Wiktor, 2011)

Con respecto a las características de las bacterias utilizadas, las que son de origen *Bacillus*, *Arthrobacter* y *Rhodococcus* han demostrado tener un crecimiento heterótrofo produciendo minerales carbonatados (Seifan *et al.*, 2016). Principalmente la *Bacillus Pseudofirmus* la cual es alcalifilo anaeróbico facultativo creciendo en un rango de pH de 7.5 a más de 11.4, esta bacteria se ve alterada por condiciones fuera de las normales, tales como una baja humedad, extremas temperaturas y salinidad. En la Figura 3.2 se muestra cómo actúa la autoreparación biológica cuando se crea una microfisura en el hormigón permitiendo el ingreso de agua y otros componentes a la mezcla.

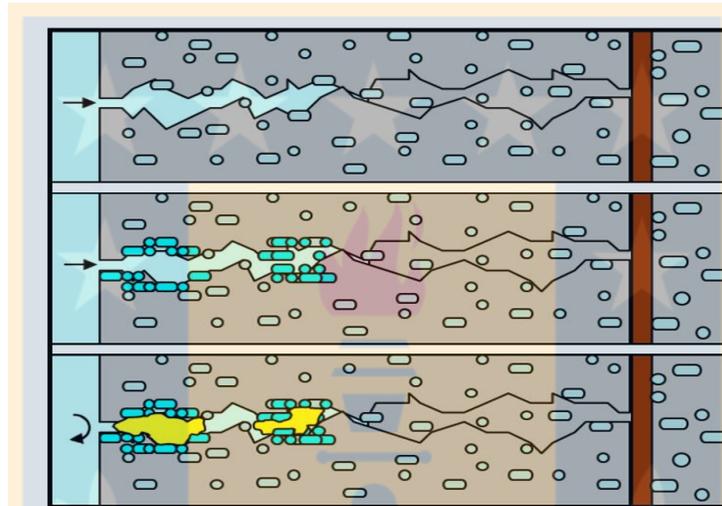


Figura 3.2 Autoreparación Biológica en el Hormigón

En la Figura anterior se muestra como las bacterias se activan al ingresar agua y otros compuestos consumiendo el sustrato de lactato de calcio incorporado en la mezcla, esto produce que se libere carbonato de calcio (calcita) al exterior reparando las grietas.

### 3.3.2 Esquema de Corrosión Conceptual

La forma de simulación de este proceso es mediante tres reactores conectados en serie mediante enlaces difusivos, el primero consiste en un reactor completamente mezclado (RCCM) con un gran volumen, donde se encuentran concentraciones de oxígeno, dióxido de carbono y agua, el segundo involucra un reactor de biopelícula donde ocurre el proceso de crecimiento bacteriano, respiración endógena, e inactivación de las bacterias, además se incluye los procesos de precipitación de calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) y carbonatación, por último el tercer reactor es un RCCM donde ocurren los procesos

electroquímicos de oxidación del hierro y reducción del oxígeno. Estos procesos ocurren cuando se ve afectada la geometría de la grieta, modelada como un área efectiva que provoca la difusión de los agentes atmosféricos al hormigón. En la Figura 3.3 se presenta el esquema de modelación del hormigón autoreparante y la corrosión del acero.

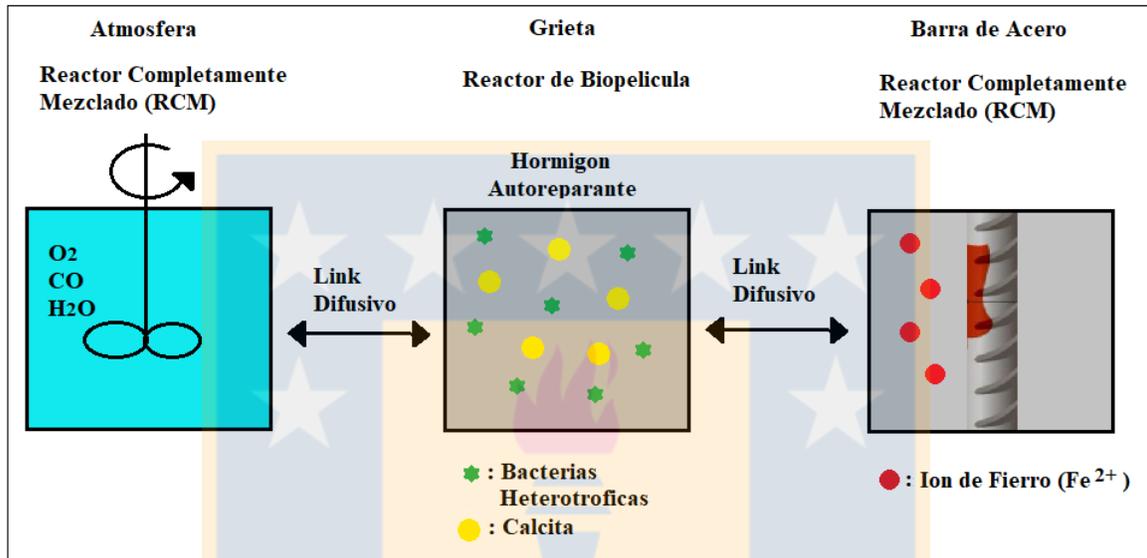


Figura 3.3 Esquema de Modelación adoptado

Las características geométricas de la grieta también influyen en la tasa de corrosión de las barras de acero, una grieta considerablemente más grande involucra una mayor superficie de contacto entre el acero y la atmósfera, así mismo, las bacterias autoreparantes funcionan dentro de límites acotados de grietas en el hormigón, ya que estas se encuentran adheridas a las paredes del hormigón y se activan ya sea por procesos mecánicos o del ambiente que provocan las microfisuras en el concreto.

En la Figura 3.4 se muestra el esquema geométrico adoptado en la simulación de la corrosión en el hormigón armado evaluando una grieta de 0.05 mm de arista, y 1 cm de profundidad. esto para el crecimiento de bacterias en las 4 caras perpendiculares al plano del muro de hormigón, se debe destacar que se asumió el área afectiva de crecimiento de las bacterias como el 10% del área real dispuesta en el perímetro de la grieta.

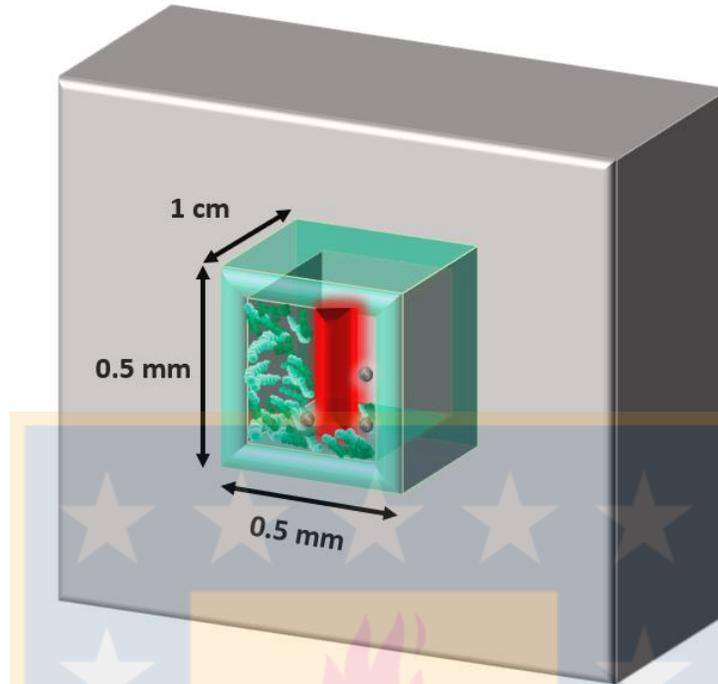


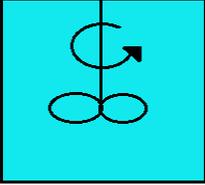
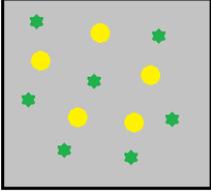
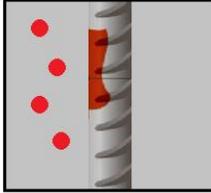
Figura 3.4 Esquema Geométrico de la microgrieta para la modelación

### 3.4 Procedimiento para la modelación numérica

Para la simulación numérica del modelo se adopta la esquematización de dos escenarios el primero incluye al hormigón autoreparante empleando todos los procesos mencionados como mecanismo de protección del acero contra la corrosión asumiendo la geometría presentada en la Figura 3.4, el otro esquema a emplear es el Hormigón Tradicional con una grieta igual al esquema anterior, pero sin biopelícula para proteger la barra de acero. Ambos modelos se evaluarán mediante reactores completamente mezclados (RCCM) para la atmosfera y barra de acero, mientras que la grieta del modelo de hormigón autoreparante contempla un reactor con biopelícula, el software numérico para el cálculo y la simulación de los procesos se realizara en AquaSim. A continuación, se presentará el detalle de las consideraciones y procedimientos para la modelación numérica del escenario con hormigón autoreparante.

En la tabla 3.1 se presentan el detalle del tipo de reactor empleado, las variables de estado y sus respectivas condicionales iniciales involucradas, incluyendo el tipo de proceso y la tasa que se emplea para su cálculo, y por último se muestra los datos de volumen del respectivo reactor.

Tabla 3.1 Resumen de datos empleados en la simulación

Reactor	Variables de estado	Condiciones Iniciales	Procesos Activos	Tasa del proceso	Volumen del Reactor
Reactor RCCM “Atmósfera” 	<b>C<sub>O</sub></b> : Concentración de Oxígeno (g/m <sup>3</sup> ) <b>C<sub>CO2</sub></b> : Concentración de Dióxido de Carbono (g/m <sup>3</sup> )	<b>C<sub>O</sub><sub>i</sub></b>  <b>C<sub>CO2</sub><sub>i</sub></b>	-	-	1000 L
Reactor MBR Hormigón Autoreparante “Biofilm” 	<b>C<sub>O</sub></b> : Concentración de Oxígeno (g/m <sup>3</sup> ) <b>C<sub>CO2</sub></b> : Concentración de Dióxido de Carbono (g/m <sup>3</sup> ) <b>X<sub>H</sub></b> : Concentración de Bacterias Heterotróficas (gCOD/m <sup>3</sup> ) <b>X<sub>I</sub></b> : Concentración de Bacterias Inertes (gCOD/m <sup>3</sup> ) <b>X<sub>C</sub></b> : Concentración de Carbonato de Calcio (gCOD/m <sup>3</sup> ) <b>C<sub>S</sub></b> : Concentración del Sustrato de Lactato de Calcio (g/m <sup>3</sup> ) <b>C<sub>CaOH2</sub></b> : Concentración de Hidróxido de Calcio (g/m <sup>3</sup> )	<b>C<sub>O</sub><sub>i</sub></b> <b>C<sub>CO2</sub><sub>i</sub></b> <b>Rho_X*eps_Hini</b>  <b>Rho_X*eps_lini</b>  <b>Rho_X*eps_Cini</b>  <b>C<sub>Sin</sub></b>  <b>C<sub>CaOH2</sub><sub>i</sub></b>	Proceso de Carbonatación  Proceso de Crecimiento de Bacterias (HetGro)  Proceso de Respiración Endógena (HetResp)	Determinado por la concentración de <b>C<sub>CaOH2</sub></b> y <b>C<sub>CO2</sub></b>  Determinada por la Ecuación de Monod  Determinada por la Ecuación de Monod con coeficiente de Respiración Endógena	Ancho de la grieta (0.5mm*0.5mm)  1 cm de profundidad  Área efectiva perímetro de las 4 caras
Reactor RCCM Barra de Acero “Corrosión” 	<b>C<sub>O</sub></b> : Concentración de Oxígeno (mol/L) <b>C<sub>OH</sub></b> : Concentración de Ion Hidroxilo (mol/L)  <b>C<sub>Fe_2mas</sub></b> : Concentración de Catión de Hierro Fe <sup>2+</sup> (mol/L) <b>C<sub>FeOH2</sub></b> : Concentración del precipitado de Hidróxido Ferroso (mol/L)	<b>C<sub>O</sub><sub>i</sub></b> <b>C<sub>OH</sub><sub>i</sub></b>  <b>C<sub>Fe_2mas</sub><sub>i</sub></b>  <b>0</b>	Proceso de Corrosión  Proceso de precipitación de Hidróxido Ferroso	Determinada por la Ecuación de Butler-Volmer  Determinado por la concentración de <b>C<sub>Fe_2mas</sub></b> y <b>C<sub>OH</sub></b>	Ancho de la grieta (0.5mm*0.5mm)  1 cm de profundidad

### 3.5 Modelación Computacional

La modelación del proceso de autoreparación del hormigón y la corrosión en las barras de acero se efectuaron en el *software* computacional AquaSim, este por su facilidad para simular varios procesos activos en régimen estacionario, mediante aplicaciones de algoritmos matemáticas discretos a sistemas con procesos físico-químicos que involucren reactores RCCM, MBR y modelos de transporte de masa.

#### 3.5.1 Supuestos de la Modelación

Para la confección del modelo de acople de corrosión y autoreparación biológica se realizaron una serie de supuestos y alcances según el escenario real de corrosión en el hormigón armado. Como se explicó en el Capítulo 2, se optó por modelar el fenómeno de corrosión según la distribución de corriente secundaria que mediante las ecuaciones de Nerst, permite simular el proceso de tasa de corrosión mediante la actividad de los elementos presentes, tales como el oxígeno. No se optó por la corriente de distribución primaria dado que esta limita el modelo a la ley de Ohm, de la misma manera, la distribución terciaria no se encuentra en el alcance de esta investigación al omitir el sobrepotencial de concentración producto de las pequeñas escalas de densidad de los elementos. Con respecto a los supuestos físicos del modelo estos involucran despreciar la corrosión por permeabilidad intrínseca en el hormigón, adoptando una única superficie de corrosión dado por la geometría del fenómeno presentada en la Figura 3.4 de 0.5mmx0.5mmx1cm como ancho de la grieta. Se debe destacar que no se consideraron los efectos del contenido de sales en el agua dentro de la grieta, los procesos de crecimiento de bacterias se modelaron en forma de biopelícula. El fenómeno global de la grieta en el hormigón se modelo como un reactor completamente mezclado que solo presenta resistencia a la difusión en la matriz de la biopelícula y capa líquida en su superficie. Por último, se debe destacar que no se analizaron los efectos del pH en la herrumbre de la barra de acero, no considerando los efectos de pasivación propios de los metales ferrosos.

### 3.5.2 Variables de Estado

Las variables de estado en AquaSim son magnitudes físicas presentes en un reactor determinado que dependen de la temporalidad o espacialidad del sistema. La forma de simular el ingreso de variables de estado en AquaSim se presenta en la Figura 3.5

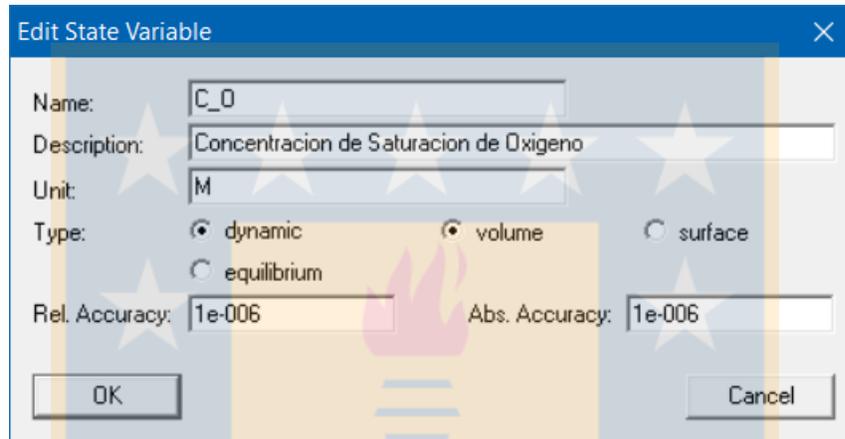


Figura 3.5 Ingreso de Variable de Estado de O<sub>2</sub>

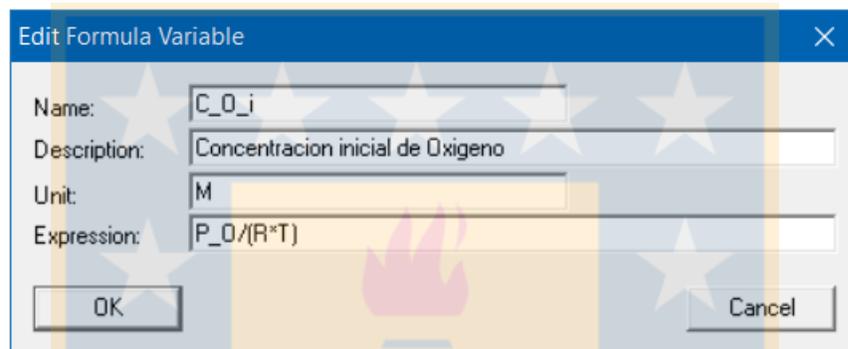
En la formulación de las variables de estado se debe tener un principal énfasis en las unidades empleadas, dado que AquaSim no considera unidades ni transformaciones de ellas en los cálculos, en particular en la simulación de los procesos se optó por las unidades de ( $g/m^3$ ) en todas las concentraciones de las variables de estado presentes en el modelo de *biofilm* y ( $mol/L$ ) para las variables presentes en el reactor de corrosión. La precisión de los resultados es la definida por el programa.

### 3.5.3 Formulas Variables

En la modelación de la autoreparación de estructuras de hormigón armado se optó por una serie de variables auxiliares para simular los procesos, estas variables pueden depender o no estar en función de variables de estado, y por lo tanto son un complemento a la simulación de los procesos, ya sean

fórmulas variables para determinar; tasas de velocidad en reacciones químicas, definir la geometría del problema, establecer condiciones iniciales de variables de estado, funciones variables para determinar cálculos en los procesos biológicos o de corrosión, etc.

La forma de ingreso de las fórmulas variables en la simulación se muestra en la Figura 3.6.



The image shows a software dialog box titled "Edit Formula Variable". It has four input fields: "Name" with the value "C\_O\_i", "Description" with "Concentracion inicial de Oxigeno", "Unit" with "M", and "Expression" with "P\_O/(R\*T)". At the bottom, there are "OK" and "Cancel" buttons. The dialog box is overlaid on a background featuring a large, faint watermark of a university crest.

Figura 3.6 Ingreso de Fórmula Variable de Concentración Inicial de O<sub>2</sub>

### 3.5.4 Procesos Activos

Los procesos que se simularon dentro del modelo de autoreparación biológica y corrosión en el acero fueron:

**Carbonatación:** Como se detalló en el Capítulo 2, la carbonatación es un proceso donde la portlandita (hidróxido cálcico,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) reacciona con el dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) formando carbonato cálcico ( $\text{CaCO}_3$ ), produciendo una disminución del pH generando la disminución de la capa protectora del acero (solo este último fenómeno generado por la carbonatación no se consideró en la modelación de esta investigación).

La forma de simular este proceso asume que el primero de estos compuestos no es un reactivo limitante, ya que está siempre presente en el hormigón en forma de cal apagada. El segundo compuesto proviene directamente de la atmósfera a una velocidad definida por la difusividad del dióxido de carbono en agua (sin considerar el CO<sub>2</sub> generado, debido a las reacciones biológicas). Todo este proceso se simulará dentro del reactor MBR.

La reacción química del proceso obedece a la Ecuación 2.19, los coeficientes estequiométricos de esta reacción se resumen en la Tabla 3.2.

**Tabla 3.2 Estequiometría del proceso de carbonatación**

Nombre del proceso	Variables		
	[CaOH <sub>2</sub> ]	[CO <sub>2</sub> ]	[CaCO <sub>3</sub> ]
Carbonatación	-1	-1	1

La tasa del proceso de carbonatación se simula como un proceso de precipitación de un sólido, en este caso el carbonato de calcio (CaCO<sub>3</sub>). Esta depende de la concentración de los reactivos de hidróxido de calcio y CO<sub>2</sub> en el reactor MBR. La Ecuación 3.1 sirve para determinar la tasa de carbonatación para la precipitación de carbonato de calcio. (Snoeyink y Jenkins, 1980).

$$V_s = K_r \left\{ \left( \sqrt{[CaOH_2] * [CO_2]} \right) - \left( \sqrt{K_{sp}} \right) \right\}^2 \quad (3.1)$$

Donde,  $V_s$  es la tasa de precipitación (mol/día)  $K_r$  es la constante de precipitación para la calcita (1/día),  $[CaOH_2]$  y  $[CO_2]$  son las concentraciones del hidróxido de calcio y dióxido de carbono respectivamente (mol/L), y  $K_{sp}$ , es la constante de solubilidad para la calcita.

**Crecimiento de Bacterias (HetGro):** Este proceso involucra el crecimiento de bacterias heterotróficas dentro de la biopelícula, estas bacterias realizan procesos de metabolización donde consumen el sustrato (Lactato de Calcio) y el oxígeno disuelto en el *bulk*. Para este proceso se consideró la tasa de Monod para la proliferación de los microorganismos dentro del *biofilm*, además del proceso de precipitación de carbonato de calcio, propio de las bacterias autoreparantes en el hormigón, estos procesos disminuyen la porosidad y la difusividad dentro del reactor de biopelícula. los coeficientes estequiométricos para el crecimiento de bacterias autoreparantes se resumen en la Tabla 3.3.

**Tabla 3.3 Estequiometría del proceso de crecimiento de bacterias**

Nombre del proceso	Variables			
	Concentración de Bacterias (X_H)	Concentración del Sustrato (C_S)	Concentración de oxígeno disuelto (C_O2)	Precipitación de Calcita
Het Gro (Crecimiento de Bacterias)	1	$-\frac{1}{Y_H}$	$-\frac{(alp_H - Y_H)}{Y_H}$	0.05

Donde, **Y\_H** es el rendimiento de las bacterias autoreparantes y **alp\_H** es el factor de conversión de Oxígeno a Sustrato (*gO/gCOD*).

La velocidad del proceso de crecimiento de bacterias queda determinada por la tasa de Monod. La Ecuación 3.2 sirve para determinar la tasa de Monod para el crecimiento de bacterias.

$$\mu = \mu_{max} \frac{S}{K_S+S} \tag{3.2}$$

Donde, **μ** es la tasa de crecimiento específico de las bacterias autoreparantes, **μ<sub>max</sub>** es la tasa de crecimiento específica máxima de las bacterias, **K<sub>S</sub>** es la constante de media velocidad y **S** es la concentración del sustrato de lactato de calcio en el reactor de biopelícula.

**Respiración Endógena:** Este proceso engloba la inactivación y muerte celular de los microorganismos una vez que alcanzan un determinado crecimiento, este se modeló como un proceso directamente proporcional a la cantidad de biomasa presente el reactor de biopelícula, considerando que una vez que realicen sus procesos metabólicos las bacterias, tengan dos formas de inactivar su función biológica: la primera como la autodestrucción de los organismos y la segunda como material inerte en el *biofilm*. La estequiometría del proceso se expone en la tabla 3.4.

Tabla 3.4 Estequiometría del proceso de decaimiento de bacterias

Nombre del proceso	Variables		
	Concentración de bacterias muertas (X_H)	Concentración del Bacterias Inertes (X_I)	Concentración de oxígeno disuelto (C_O2)
Het Resp (Decaimiento de Bacterias)	-1	$f_i$	$-(1 - f_i)$

Donde,  $f_i$  es el contenido inerte en la biomasa ( $gCOD/gCOD$ ).

La velocidad del proceso de respiración endógena de bacterias queda determinada por la tasa de Monod modificada. La Ecuación 3.3 sirve para determinar la tasa de Monod modificada para la respiración endógena de bacterias.

$$\mu_{resp} = b_H \frac{C_{O_2}}{K_{O_2H} + C_{O_2}} X_H \quad (3.3)$$

Donde,  $\mu_{resp}$  es la tasa de decaimiento de bacterias autoreparantes,  $b_H$  es el coeficiente de respiración endógena para las bacterias autoreparantes,  $C_{O_2}$  es la concentración de oxígeno Disuelto ( $g/m^3$ ),  $K_{O_2h}$  es el coeficiente de semisaturación de oxígeno para biomasa de bacterias autoreparantes y  $X_H$  es la concentración de bacterias autoreparantes ( $gCOD/m^3$ ).

**Corrosión:** Las reacciones electroquímicas de óxido-reducción que ocurren en el acero se detallaron en las Ecuaciones 2.6 y 2.7 del Capítulo 2 para la oxidación del hierro y reducción del oxígeno. Asumiendo concentraciones de 0.001M para los iones de hierro e hidroxilo. En la Tabla 3.5 se muestra la estequiometría de ambas reacciones.

Tabla 3.5 Estequiometría del proceso electroquímico en la corrosión atmosférica

Nombre del proceso	Variables			
	[Fe <sup>0</sup> ]	[Fe <sup>2+</sup> ]	[O <sub>2</sub> ]	[OH <sup>-</sup> ]
Oxidación del Hierro	-1	1	-	-
Reducción del Oxígeno	-	-	$-\frac{1}{2}$	2

La simulación de las reacciones electroquímicas en el reactor de corrosión se modeló mediante la distribución de corriente secundaria, es decir, considerando los efectos del sobrepotencial en las celdas locales, la tasa del proceso de corrosión está determinada por la teoría de Butler-Volmer y las extrapolaciones de Tafel, de esta manera se pueden identificar los dos electrodos presentes en las reacciones de óxido-reducción.

La Ecuación 2.6 muestra la reacción química de oxidación del Hierro para producir el ion [Fe<sup>2+</sup>]. Por medio de la aplicación de la Ecuación de Nerst se determinó el potencial local del ánodo en la celda de corrosión. La Ecuación 3.4 se utilizó para determinar el potencial electroquímico del ánodo.

$$E = E_{Fe}^o + \frac{RT}{nF} \ln [Fe^{2+}] \quad (3.4)$$

Donde, **E** es el potencial eléctrico del ánodo (V), **E<sub>Fe</sub><sup>o</sup>** es el potencial estándar de equilibrio para la reacción de oxidación del hierro (V), **R** es la constante de los gases ( $\frac{J}{mol \cdot K^o}$ ), **F** es la constante de Faraday (C/mol), **n** es el número de electrones transferidos (e<sup>-</sup>), **T** es la temperatura absoluta (K<sup>o</sup>) y **[Fe<sup>2+</sup>]** es la concentración del catión de hierro.

Análogamente, la Ecuación 3.5 se utilizó para determinar el potencial electroquímico del Cátodo

$$E = E_{O_2}^o + \frac{RT}{nF} \ln \left\{ \frac{[O_2]^{1/2}}{[OH^-]^2} \right\} \quad (3.5)$$

Donde, **E** es el potencial eléctrico del cátodo (V), **E**<sub>O<sub>2</sub></sub><sup>o</sup> es el potencial estándar de equilibrio para la reducción del oxígeno (V), **R** es la constante de los gases ( $\frac{J}{mol \cdot K^\circ}$ ), **F** es la constante de Faraday (C/mol), **n** es el número de electrones transferidos (e<sup>-</sup>), **T** es la temperatura absoluta (K<sup>o</sup>) y por último **[O<sub>2</sub>]** y **[OH<sup>-</sup>]** son las concentraciones de oxígeno y del ion hidroxilo respectivamente.

Una vez determinados los potenciales de los electrodos se determinaron las pendientes de Tafel para las curvas anódicas y catódica. La Ecuación 3.6 se utilizó para determinar la pendiente de la curva anódica de Tafel.

$$m_a = \frac{\alpha_a z F (\eta_a)}{2.3 RT} \quad (3.6)$$

Donde, **α<sub>a</sub>** es el coeficiente de carga anódico (adimensional), **z** es el número de electrones transferidos en la reacción electroquímica (e<sup>-</sup>), **F** es la constante de Faraday (C/mol), **R** es la constante de los gases ( $\frac{J}{mol \cdot K^\circ}$ ), **T** es la temperatura absoluta (K<sup>o</sup>) y **η<sub>a</sub>** es el sobrepotencial del ánodo (medido como la diferencia entre el potencial de la celda y el potencial de equilibrio). La Ecuación 3.7 se utilizó para determinar la pendiente de la curva catódica de Tafel.

$$m_c = \frac{\alpha_c z F (\eta_c)}{2.3 RT} \quad (3.7)$$

Donde, **α<sub>c</sub>** es el coeficiente de carga catódico (adimensional), **z** es el número de electrones transferidos en la reacción electroquímica (e<sup>-</sup>), **F** es la constante de Faraday (C/mol), **R** es la constante de los gases

$\left(\frac{J}{\text{mol}\cdot\text{K}^\circ}\right)$ ,  $T$  es la temperatura absoluta ( $\text{K}^\circ$ ) y  $\eta_c$  es el sobrepotencial del cátodo (Medido como la diferencia entre el potencial de la celda y el potencial de equilibrio).

Una vez determinadas las pendientes de Tafel, en función de las concentraciones de los iones en los electrodos, se procedió a resolver el sistema de ecuaciones lineales para las curvas de polarización de Butler-Volmer. La Ecuación 3.8 se utilizó para determinar la curva de polarización para la región anódica.

$$i = m_a \eta + i_{0_{Fe}} \quad (3.8)$$

Análogamente, la Ecuación 3.9 se utilizó para determinar la curva de polarización para la región catódica.

$$i = m_c \eta + i_{0_{O_2}} \quad (3.9)$$

La intersección de ambas curvas de polarización determina la tasa del proceso electroquímico de óxido-reducción, donde el sobrepotencial determinado se conoce como sobrepotencial de corrosión ( $\eta_{corr}$ ) y la intensidad eléctrica se conoce como densidad de corriente de corrosión ( $i_{corr}$ )

Por último, la Ecuación 3.10 muestra la tasa de corrosión real del reactor.

$$r_{BV} = \frac{i_{corr} * A}{F * n} \quad (3.10)$$

Donde,  $r_{bv}$  es la tasa de corrosión según Butler-Volmer ( $\text{mol/s}$ ),  $i_{corr}$  es la densidad de corriente de intercambio de corrosión ( $\text{A/m}^2$ ),  $A$  es el área de la grieta en contacto con la superficie líquida ( $\text{m}^2$ ),  $F$  es la constante de Faraday ( $\text{C/mol}$ ) y  $n$  es el número de electrones transferidos ( $e^-$ ).

**Precipitación de Hidróxido Ferroso:** El proceso de producción de hidróxido ferroso se modeló mediante la precipitación de un sólido posterior a la formación de los iones de fierro  $[Fe^{2+}]$  y los iones Hidroxilo  $[OH^-]$  del proceso de corrosión, este producto es el que se utilizó como un mecanismo de evaluación de la corrosión.

En la forma de simular este proceso se asumió que ambos reactivos son limitantes y se forman a medida que se produce la corrosión. Todo este proceso se modeló dentro del reactor de corrosión.

La reacción química del proceso obedece a la ecuación 2.21 los coeficientes estequiométricos se resumen en la Tabla 3.6:

**Tabla 3.6 Estequiometría del proceso de hidróxido ferroso**

Nombre del proceso	Variables		
	$[Fe^{2+}]$	$[OH^-]$	$[FeOH_2]$
Carbonatación	-1	-2	1

La tasa del proceso se simuló como un proceso de precipitación de un sólido, en este caso el hidróxido ferroso. Esta depende de la concentración de los reactivos de ion de fierro  $[Fe^{2+}]$  y el ion hidroxilo  $[OH^-]$  en el reactor de corrosión. La Ecuación 3.11 sirve para determinar la tasa de precipitación de hidróxido ferroso (Brunatti, s.f.).

$$V_s = K_r \left\{ \left( \sqrt{[Fe^{2+}] * [OH^-]^2} \right) - (\sqrt{K_{sp}}) \right\}^2 \tag{3.11}$$

Donde,  $V_s$ , es la tasa de precipitación (mol/día)  $K_r$  es la constante de precipitación para el hidróxido ferroso (1/día),  $[Fe^{2+}]$  y  $[OH^-]$  son las concentraciones del ion de fierro y el ion hidroxilo respectivamente (mol/L), y  $K_{sp}$ , es la constante de solubilidad para el hidróxido ferroso.

### 3.5.5 Reactores

Como se detalló en el Capítulo 3.4 para simular el proceso de autoreparación en el hormigón y corrosión en el acero se optó por una serie de tres reactores conectados en serie. A continuación, se detalla la función de cada reactor y los mecanismos generales que se utilizaron para la modelación correspondiente.

**Reactor Atmósfera:** Este reactor es un RCCM donde se encuentran las variables correspondientes al Oxígeno [O<sub>2</sub>] y el dióxido de carbono [CO<sub>2</sub>] este reactor es lo suficientemente grande para suministrar ambos compuestos al reactor de *biofilm* por medio de la difusión en la interfaz física sin que se genere una disminución apreciable de la concentración inicial de ambos gases. La tasa de transferencia de masa entre ambos reactores se modeló mediante un enlace difusivo.

**Reactor *Biofilm* (Hormigón Autoreparante):** Este reactor se modeló de tal manera que incorpore la biopelícula junto a la interfaz física donde se incluyeron a las variables particuladas X<sub>H</sub> X<sub>I</sub> y X<sub>C</sub> y las variables disueltas C<sub>O2</sub>, C<sub>CO2</sub> y C<sub>S</sub>, a medida que las variables particuladas varíen su concentración dentro de la matriz de la biopelícula también se verá afectado el espesor y difusividad de los compuestos dentro del reactor mediante límites superiores e inferiores de difusividad (LDSF y LIDF, respectivamente). La Ecuación 3.12 muestra la difusividad, corregida por la presencia de calcita, del oxígeno en la biopelícula.

$$D_{O_2-f} = D_{O_2} \left( \frac{LIDF-LSDF}{MaxX} * X_C + LSDF \right) \quad (3.12)$$

Donde, **D<sub>O<sub>2-f</sub></sub>** es la difusión de oxígeno en el *bulk* (m<sup>2</sup>/día), **D<sub>O<sub>2</sub></sub>** es la difusión base de oxígeno (m<sup>2</sup>/día), **LIDF** es el límite inferior de difusión (m<sup>2</sup>/día), **LSDF** es el límite superior de difusión (m<sup>2</sup>/día), **MaxX** es la concentración máxima para difusión en el *bulk* (g/m<sup>3</sup>) y X<sub>C</sub> es la concentración de calcita en fracción de particulados (g/m<sup>3</sup>).

De la misma manera la difusión del lactato de calcio en el *bulk* ( $m^2/día$ ) se determinó mediante la Ecuación 3.13.

$$D_{S_f} = D_S \left( \frac{LIDF - LSDF}{MaxX} * X_C + LSDF \right) \quad (3.13)$$

Donde,  $D_S$  es la difusión base del lactato de calcio ( $m^2/día$ ),  $LIDF$  es el límite inferior de difusión ( $m^2/día$ ),  $LSDF$  es el límite superior de difusión ( $m^2/día$ ),  $MaxX$  es la concentración máxima para difusión en el *bulk* ( $g/m^3$ ) y  $X_C$  es la concentración de calcita en fracción de particulados ( $g/m^3$ ).

La auto reparación del hormigón dentro del reactor de biopelícula se modela mediante el crecimiento de calcita y los volúmenes considerados dentro de los reactores. la Ecuación 3.14 muestra la ecuación del porcentaje de autoreparacion del hormigón dentro del reactor de *biofilm*.

$$Rep_{fis} = L_F \left( \frac{X_C}{X_H + X_I + X_C} * \frac{A}{V} \right) * 100\% \quad (3.14)$$

Donde,  $Rep_{fis}$  es el porcentaje de reparación de la microgrieta (%),  $X_C$  es la concentración de calcita ( $g/m^3$ ),  $A$  es el área ocupada por el *biofilm* ( $m^2$ ),  $V$  es el volumen del reactor. Los otros términos han sido definidos con anterioridad.

El volumen de este reactor es muy pequeño en comparación al reactor atmósfera y estuvo influenciado por los procesos de crecimiento y decaimiento de las bacterias. Los procesos que se simularon en este reactor son los que engloban el crecimiento de bacterias, respiración endógena, y la carbonatación. Por último, se conectó el reactor de biopelícula con el de corrosión mediante un enlace difusivo donde se produce el intercambio de oxígeno entre ambos reactores.

**Reactor Corrosión (Barra de Acero):** Este último reactor se modeló como un RCCM donde se simularon los procesos de óxido-reducción del hierro  $[\text{Fe}^0]$ , en estos se incluyen las variables  $[\text{Fe}^{2+}]$ ,  $[\text{OH}^-]$ ,  $[\text{Fe}(\text{OH})_2]$  y el  $[\text{O}_2]$ , a medida que estas variables cambiaban su concentración con respecto al tiempo, se vieron influenciadas las tasas del proceso de corrosión. El depositado del hidróxido ferroso también depende de las concentraciones de los reactivos mediante la tasa de precipitación del  $[\text{Fe}(\text{OH})_2]$ . El volumen de este reactor depende del área de la fisura en contacto con la barra de acero y el espesor de la capa líquida.

### 3.5.6 Enlaces Difusivos

La simulación numérica de los procesos implicó que se conectaran las variables que se involucran en dos o más reactores, es por esto que se conectaron los reactores mediante dos enlaces difusivos (*Difusive Link*) en el modelo, el primero de estos une el reactor de atmósfera con el reactor de *biofilm* (*Atm-Biofilm*) y el segundo conecta el reactor de *biofilm* con el reactor de corrosión (*Biofilm-Corrosión*). A continuación, se detallan las consideraciones de simulación de ambos enlaces difusivos.

**Enlace *Atm-Biofilm*:** Este *link* conecta la atmósfera con la interfaz física de la biopelícula, los compuestos que se transfieren entre estos reactores corresponden al oxígeno  $[\text{O}_2]$  y el dióxido de carbono  $[\text{CO}_2]$  estos elementos difunden hacia el *bulk* del reactor de *biofilm* siendo importante para que ocurran los procesos metabólicos en las bacterias autoreparantes. La transferencia de masa depende del área efectiva que está en la grieta y el coeficiente de difusión del oxígeno en la interfaz física. La ecuación 3.15 muestra el flujo de oxígeno que se modelo entre la atmósfera y el *bulk* del reactor de *biofilm*.

$$J_{\text{O}_2} = A * K_{\text{O}_2} \quad (3.15)$$

Donde,  $J_{\text{O}_2}$  es el flujo difusivo entre los reactores ( $\text{m}^3/\text{día}$ ),  $A$  es el área de la grieta ( $\text{m}^2$ ) y  $K_{\text{O}_2}$  es la constante de difusividad para el oxígeno en la interfaz física de la biopelícula ( $\text{m}/\text{día}$ ). El valor de esta constante fue supuesta en este estudio, no obstante, para futuros modelos se recomienda una

estimación en base a la resistencia a la transferencia ente una fase gaseosa y una líquida (atmósfera – agua en la grieta. Debido que este modelo simula una interfaz gas-líquido se aplicó un factor de modificación dentro del enlace, El factor de conversión para la interfaz gas-líquida se determinó mediante la ley de Henry. La Ecuación 3.16 muestra el factor de conversión de oxígeno mediante la aplicación de la ley de Henry.

$$J_{O_2\_bulk} = \frac{J_{O_2}}{H_{O_2}} \quad (3.16)$$

Donde,  $J_{O_2\_bulk}$  es el flujo difusivo que se conectó hacia el *bulk* de la biopelícula ( $m^3/día$ ), y  $H_{O_2}$  es la constante de Henry para el oxígeno en la interfaz atmosfera-agua (adimensional).

**Enlace *Biofilm*-Corrosión:** Este *link* conecta los reactores de *biofilm* y de corrosión. Los compuestos que se transfieren son el oxígeno  $[O_2]$  y los iones de hierro  $[Fe^{2+}]$  que no son utilizados para la producción de hidróxido ferroso. La tasa de transferencia de oxígeno entre ambos reactores está determinada por la concentración de bacterias y calcita presente en el reactor de biopelícula dependiendo de la tasa de reparación efectiva y el volumen ocupado por la calcita en el reactor. Una vez que se determina la salida de oxígeno del reactor de *biofilm* este ingresa al reactor de corrosión de manera difusiva, pero, sin experimentar interferencia producto de una interfaz física entre ambos reactores. La Ecuación 3.17 muestra el flujo de oxígeno que se modelo entre el *bulk* del reactor de *biofilm* y el reactor de corrosión.

$$J_{O_2} = A * K_2_{O_2} \quad (3.17)$$

Donde,  $J_{O_2}$  es el flujo difusivo entre los reactores ( $m^3/día$ ),  $A$  es el área de la grieta ( $m^2$ ) y  $K_2_{O_2}$  es la constante de difusividad para el oxígeno entre el reactor de *biofilm* y el reactor de corrosión igual a uno para el modelo ( $m/día$ ).

### 3.5.7 Definiciones de Cálculo

La modelación del proceso de autoreparación biológica y corrosión en el acero se trabajó mediante unidades de días para comprender la información del comportamiento de bacterias en el reactor de biopelícula y los procesos electroquímicos en la barra de acero. Este último proceso se caracteriza por tener una tasa constante y muy bajas dependientes de cuán lejos se encuentren las concentraciones de los compuestos en equilibrio. El tamaño de pasos que se simularon fue de uno y la cantidad de estos pasos fueron de 365 simulando el total de un año.

### 3.5.8 Datos Empleados en el Modelo

El acople del modelo de hormigón autoreparante y la corrosión del acero abarco datos, supuestos y limitaciones según el objetivo de simular ambos procesos en un mismo modelo numérico, dentro de los supuestos más importantes es la modelación del sistema mediante tres reactores continuos completamente mezclados conectados en serie que simulen la Atmosfera, Grieta y Barra de Acero respectivamente, esto involucra analizar el proceso en una dimensión además de la componente temporal. Todos los procesos tienen asociados una tasa determinada por modelos presentados en Capítulo 2 de esta Investigación. Como se detalló anteriormente todos los procesos de autoreparación biológica en el hormigón se modelaron mediante reactores de biopelícula que crecen según la cantidad de oxígeno que ingresa a la grieta y el lactato de calcio presente en la mezcla, además las bacterias mueren a una tasa directamente proporcional a la concentración de ellas, ambos modelos incluyen una serie de supuestos presentados en la Tabla 3.2. Con respecto al modelo de corrosión, este obedece principalmente la geometría presentada en la Figura 3.4, donde la distribución de corriente secundaria es el que controla la tasa de corrosión del proceso, dado que incluye la actividad del oxígeno y fierros presentes en el modelo. Hay que destacar que como supuesto del modelo no existe ingreso de oxígeno por la permeabilidad propia del hormigón, además de no incluir los efectos del  $pH$  en la mezcla y omitir los procesos de pasivación de la armadura debido a los precipitados de Herrumbre. Sin embargo, el modelo en general cuantifica los efectos de autoreparación biológica en el hormigón y permite predecir mediante indicadores la tasa de corrosión del fenómeno.

A continuación, se exponen los datos empleados en la modelación de los reactores de atmósfera, reactor de biopelícula y reactor de corrosión, los antecedentes de la evaluación se realizaron diferenciando los datos utilizados en los modelos de hormigón autoreparante y hormigón tradicional. Es importante destacar que en la alternativa de hormigón tradicional se utilizaron datos iguales al del modelo de hormigón autoreparante exceptuando a los que involucran procesos referentes a la biopelícula. En la Tabla 3.7 se muestran los datos empleados para los modelos mencionados.

**Tabla 3.7 Resumen de datos empleados en la modelación**

Variable	Formula	Unidad	Descripcion	Valor		Referencia
				Modelo Hormigon Autoreparante	Modelo Hormigon Tradicional	
A	-	m <sup>2</sup>	Area Corrosion	2.5e-007	2.5e-007	Este Estudio
alfa_a	-	Adim	Coefficiente de carga anodico	0.5	0.5	Ahmad. Z (2006)
alfa_C	-	Adim	Coefficiente de carga catodico	0.5	0.5	Ahmad. Z (2006)
alp_H	-	gO/gCOD	Factor de Conversion de Oxigeno a Sustrato	5.8	-	Aybar, M. (2018)
A_1	-	m <sup>2</sup>	Area de la fisura expuesta a la atmosfera	2.5e-007	2.5e-007	Este Estudio
A_2	-	m <sup>3</sup>	Area del Biofilm dentro de la fisura	2.0e-006	-	Este Estudio
b_H	-	1/d	Coefficiente de respiración endógena para biomasa heterotrófica	0.04	-	Este Estudio
C_CaOH2	-	g/m3	Concentracion de Hidroxido de Calcio	Variable	-	Variable del Modelo
C_CaOH2in	-	g/m3	Concentracion de Hidroxido de Calcio Inicial	0	-	Este Estudio
C_CO2	-	g/m3	Concentracion de Dioxido de Carbono	Variable	-	Variable del Modelo
C_CO2in	p_co2/(R*T)*32000	g/m3	Concentracion de Dioxido de Carbono Inicial	0.21	-	Este Estudio
C_Fe	-	mol/L	Concentracion de Hierro (Fe)	Variable	Variable	Variable del Modelo
C_Fe2mas	-	mol/L	Concentracion del Ion Fe2+	Variable	Variable	Variable del Modelo
C_Fe2masin	-	mol/L	Concentracion del Ion Fe2+ Inicial	0.01	0.01	Ahmad. Z (2006)
C_Fein	-	mol/L	Concentracion de Hierro Inicial	0	0	Este Estudio
C_FeOH2	-	mol/L	Concentracion de Hidroxido Ferrroso	Variable	Variable	Variable del Modelo
C_FeOH2in	-	mol/L	Concentracion de Hidroxido Ferrroso Inicial	0	0	Este Estudio
C_O2	-	g0/m^3	Concentracion de Oxigeno disuelto	Variable	Variable	Variable del Modelo
C_O2in	p_o2/(R*T)*32000	g0/m^3	Concentracion inicial de Oxigeno en la atmosfera	275	275	Este Estudio
C_O2_M	-	g0/m^3	Concentracion de Oxigeno en la Interfaz (Atm>Corrosion)	-	-	Este Estudio
C_OH	-	mol/L	Concentracion del Ion Hidroxilo	Variable	Variable	Variable del Modelo
C_Ohin	-	mol/L	Concentracion del Ion Hidroxilo Inicial	0.001	0.001	Ahmad. Z (2006)
C_S	-	gCOD/m^3	Concentracion del Sustrato (Lactato de Calcio)	Variable	-	Variable del Modelo
C_Sin	50	gCOD/m^3	Concentracion Inicial del Sustrato	500000	-	Este Estudio
C_S_BL	-	g/m^3	Concentracion de Sustrato en la Interfaz (Atm>Corrosion)	-	-	Variable del Modelo
D_O2	0.0001728	m2/d	Difusividad del Oxigeno (O2)	0.0001728	-	Steward, P (2003)
D_O2_f	D_O2*((LUDF-LSDF)/Max*X_C+LSDF)	m2/d	Difusividad del Oxigeno en la Biopelícula	Variable	-	Steward, P (2003)
D_S	-	m2/d	Difusividad del Sustrato organico	8.2e-005	-	Steward, P (2003)
D_S_f	D_S*f_S	m2/d	Difusividad del Sustrato en la Biopelícula	Variable	-	Steward, P (2003)
E0_Anodo	-	V	Potencial Estandar EMF (Anodo)	-0.447	-	Ahmad. Z (2006)
E0_Catodo	-	V	Potencial Estandar EMF (Catodo)	82	-	Ahmad. Z (2006)
eps_C	X_C/rho_X	Adim	Fraccion de volumen de Calcita	Variable	-	Variable del Modelo
eps_Cini	-	Adim	Fraccion de volumen inicial de Calcita	0.01	-	Este Estudio
eps_H	X_H/rho_X	Adim	Fraccion de volumen de la bacteria heterotrofica (Badillus Pseudofirmus)	Variable	-	Variable del Modelo
eps_Hin	-	Adim	Fraccion de volumen inicial de la bacteria heterotrofica	0.18	-	Este Estudio
eps_I	X_I/rho_X	Adim	Fraccion de volumen de bacterias inertes	Variable	-	Variable del Modelo
eps_lini	-	Adim	Fraccion de volumen inicial de bacterias inertes	0.01	-	Este Estudio
eps_solid	(X_H+X_I)/rho_X	Adim	Fraccion de volumen de solidos	Variable	-	Variable del Modelo
eps_water	(1-(X_H+X_I)/rho_X)	Adim	Fraccion de volumen de agua	Variable	-	Variable del Modelo
E_Anodo	Ecuacion de Nerst para la oxidacion	V	Potencial del Anodo	Variable	-	Ahmad. Z (2006)
E_Catodo	Ecuacion de Nerst para la reduccion	V	Potencial del Catodo	Variable	-	Ahmad. Z (2006)

**Tabla 3.7 Resumen de datos empleados en la modelación (Continuación)**

Variable	Formula	Unidad	Descripcion	Valor		Referencia
				Modelo Hormigon Autoreparante	Modelo Hormigon Tradicional	
F	-		Constante de Faraday	96500	96500	Ahmad. Z (2006)
fi	-	gCOD/gCOD	Contenido inerte en biomasa	0.1	-	Aybar, M. (2018)
H_O2	-	-	Constante de Henry	32.7	32.7	Este Estudio
i0_corrosion	$m_{anodica} * N_{Corrosion} + i0_{Fe}$	A/m2	Densidad de Corriente de Corrosion	Variable	Variable	Dickinson. E (2014)
i0_corrosion2	$m_{catodica} * N_{Corrosion} + i0_{O2}$	A/m2	Densidad de Corriente de Corrosion	Variable	Variable	Dickinson. E (2014)
i0_Fe	-	A/m2	Densidad de Corriente de Intercambio (Fe)	7.1e-005	7.1e-005	Dickinson. E (2014)
i0_O2	-	A/m2	Densidad de Corriente de Intercambio (O2)	7.7e-007	7.7e-007	Dickinson. E (2014)
Kr_CaCO3	-	1/dia	Constante de Precipitacion de Carbonato de Calcio	0.0134	-	Este Estudio
kr_FeOH2	-	1/dia	Constante de Precipitacion de Hidroxido Ferroso	0.0171	0.0171	Este Estudio
Ksp	-	-	Constante de Solubilidad	10 <sup>(-14.5)</sup>	10 <sup>(-14.5)</sup>	Este Estudio
K_MO2	-	m/d	Coefficiente de transferencia de masa en la Biopelícula (O2)	2.6	-	
K_O2H	-	gO/m³	Coefficiente de semisaturación de Oxígeno para biomasa heterotrofica	0.2	-	
K_S	-	gCOD/m³	Coefficiente de semisaturación del Sustrato para biomasa heterotrofica	4	-	Aybar, M. (2018)
LDF	-	Adim	Limite inferior de Difusion	0.01	-	Este Estudio
LL	-	m	Capa liquida	0.0001	-	Este Estudio
LSDf	-	Adim	Limite superior de Difusion	Constante	-	Este Estudio
L_F	-	m	Profundidad de la Biopelícula	Variable	-	Variable del Modelo
L_Fini	-	m	Profundidad inicial de la Biopelícula	1,00E-06	-	Este Estudio
m	Determinada por la corrosion	g/s	Masa corrida de Hierro por unidad de tiempo	Variable	-	Variable del Modelo
MaxX	$\rho_{H_2O} * (\epsilon_{H_2O} + \epsilon_{H_2O} + \epsilon_{H_2O} + \epsilon_{H_2O})$	Adim	Concentracion Maxima Para Difusion	Variable	-	Variable del Modelo
mue_H	-	1/d	Tasa máxima de crecimiento específico de la biomasa heterotrofica	6	-	Este Estudio
m_anodica	$(\alpha_{a,n} * \text{abs}(N_{Anodo}) * F) / (2.3 * R * T)$	Adim	Pendiente Anodica de Tafel	Variable	-	Ahmad. Z (2006)
m_catodica	$(-\alpha_{c,n} * \text{abs}(N_{Catodo}) * F) / (2.3 * R * T)$	Adim	Pendiente Catodica de Tafel	Variable	-	Ahmad. Z (2006)
n	-	e-	Numero de electrones Transferidos	2	2	Variable del Modelo
NuH	-	Adim	Factor de Crecimiento bacterias auto-reparantes	0.1	-	Este Estudio
N_Anodo	$E_{Anodo} - E0_{Anodo}$	V	Sobrepotencial del Anodo	Variable	Variable	Ahmad. Z (2006)
N_Catodo	$E_{Catodo} - E0_{Catodo}$	V	Sobrepotencial del Catodo	Variable	Variable	Ahmad. Z (2006)
N_Corrosion	$(i0_{O2} - i0_{Fe}) / (m_{anodica} - m_{catodica})$	V	Sobrepotencial de Corrosion	Variable	-	Ahmad. Z (2006)
p_co2	$((14.7)^{0.21}) / 14.7$	atm	Presion parcial de Dioxido de Carbono	Constante	-	Este Estudio
p_o2	$((14.7)^{0.21}) / 14.7$	atm	Presion parcial de Oxigeno	Constante	Constante	Este Estudio
R	-	[L*atm/mol/K]	Constante de los gases ideales	0.082	0.082	Cte Universal
Rep_Fis	$L_F * \rho_{H_2O} * C_X_C / (X_H + X_I + X_C) * A_{2/2.5e-009} * 100$	%	Porcentaje de Reparacion de Fisura	Variable	-	Variable del Modelo
rho_C	-	Adim	Peso especifico de la calcita	2.72	-	Variable del Modelo
rho_w	-	g/m³	Densidad del Agua	1,00E+06	1,00E+06	Cte Universal
rho_X	-	gCOD/m³	Densidad de Bacterias (Baillus Pseudofirmus) y Bacterias Inertes	40000	-	Este Estudio
r_XH	$mue_{H^+C_{O2}} / (K_{O2H+C_{O2}} * C_S / (K_S + C_S)) * X_H$	g/m³*d	Tasa de crecimiento de Bacterias Heterotroficas	Variable	-	Ec. Monod
r_XH_r	$b_{H^+C_{O2}} / (C_{O2} + K_{O2H}) * X_H$	g/m³*d	Tasa de muerte de bacterias (Respiracion Endogena)	Variable	-	Ec. Monod
T	-	K	Temperatura	298	298	Este Estudio
X_H	-	gCOD/m³	Concentracion de Bacterias Heterotroficas (Baillus Pseudofirmus)	Variable	-	Variable del Modelo
X_I	-	gCOD/m³	Concentracion de Bacterias Inertes	Variable	-	Variable del Modelo
X_T	$X_H + X_I + X_C$	gCOD/m³	Concentracion Total de Bacterias en la Biopelícula	Variable	-	Variable del Modelo
Y_H	-	Adim	Rendimiento de biomasa heterotrofica	0.63	-	Aybar, M. (2018)
z	-	m	Distancia del Sustrato	Variable	-	Variable del Modelo

Los procesos de corrosión según la teoría de Butler-Volmer y las curvas de polarización de Tafel, carbonatación, crecimiento de bacterias autoreparantes (HetGro), decaimiento de bacterias autoreparantes (HetResp) y precipitación del hidróxido ferroso se simularon en los modelos de hormigón autoreparante y hormigón tradicional considerando los datos empleados en la Tabla 3.7.

### 3.6 Conclusión

En este capítulo se presentó el procedimiento de análisis, detallando las condiciones generales para el caso real a modelar y la metodología de simulación adoptada. Se explicaron los procesos de corrosión, crecimiento metabólico y respiración endógena de bacterias heterotróficas adoptados y la metodología de evaluación de los precipitados formados y los procesos físico-químicos que se presentan en el hormigón armado, por último, se describieron los parámetros de cálculo adoptados para la simulación.

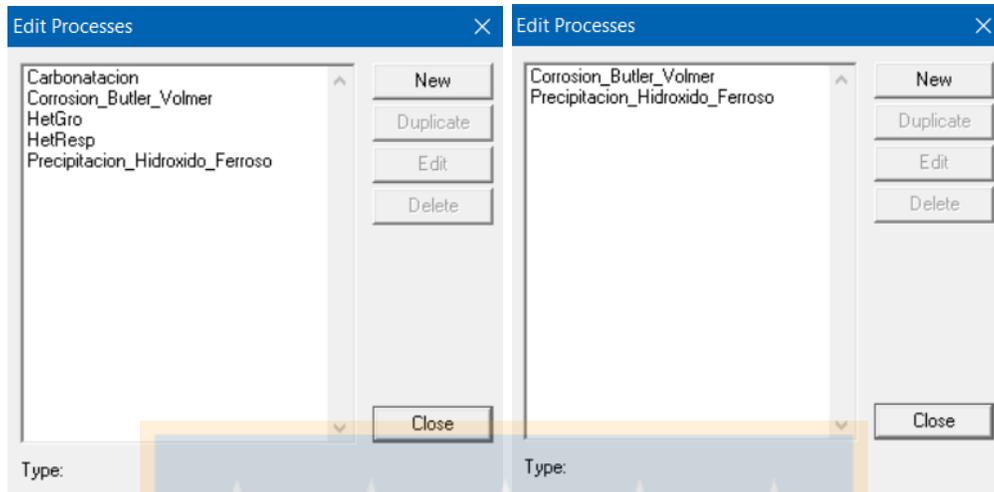
## CAPÍTULO 4 RESULTADOS

### 4.1 Introducción

En este capítulo se analizan los resultados más importantes de la investigación. En primer lugar, se presentan los datos principales para la modelación de las variables de estado, procesos, reactores y *links* difusivos. En segundo lugar, se exponen los resultados del comportamiento de las bacterias autoreparantes, distinguiendo su crecimiento y decaimiento en función del tiempo, las concentraciones de oxígeno y sustrato en el *bulk*, crecimiento del espesor de la biopelícula en el tiempo y el porcentaje de reparación del hormigón. En tercer lugar, se muestran los indicadores relacionados a la corrosión, estos son: concentración de los iones y precipitados en el reactor, los potenciales locales del ánodo y cátodo de la celda electroquímica, sobrepotenciales de activación para cada electrodo, pendientes de Tafel, y la resolución de las correspondientes curvas de polarización de la teoría de Butler-Volmer para la distribución de corriente secundaria. Lo anterior se realizó para los casos de (1) hormigón autoreparante y (2) hormigón tradicional. En cuarto lugar, se comparan ambas alternativas, realizando un contraste entre los indicadores de corrosión y porcentajes de masa corroída en el fierro. Finalmente, se incluye una síntesis de las estimaciones analíticas en términos de los principales resultados de cada modelo.

### 4.2 Resumen de Modelación

A continuación, se exponen los datos referentes a la modelación de los reactores de atmósfera, reactor de biopelícula y reactor de corrosión, los antecedentes de la evaluación se realizaron diferenciando los datos utilizados en los modelos de hormigón autoreparante y hormigón tradicional presentados en la Tabla 3.7. Es importante destacar que en la alternativa de hormigón tradicional se utilizaron datos iguales al del modelo de hormigón autoreparante exceptuando a los que involucran procesos referentes a la biopelícula. En la Figura 4.1 se muestran los procesos empleados para los modelos mencionados.

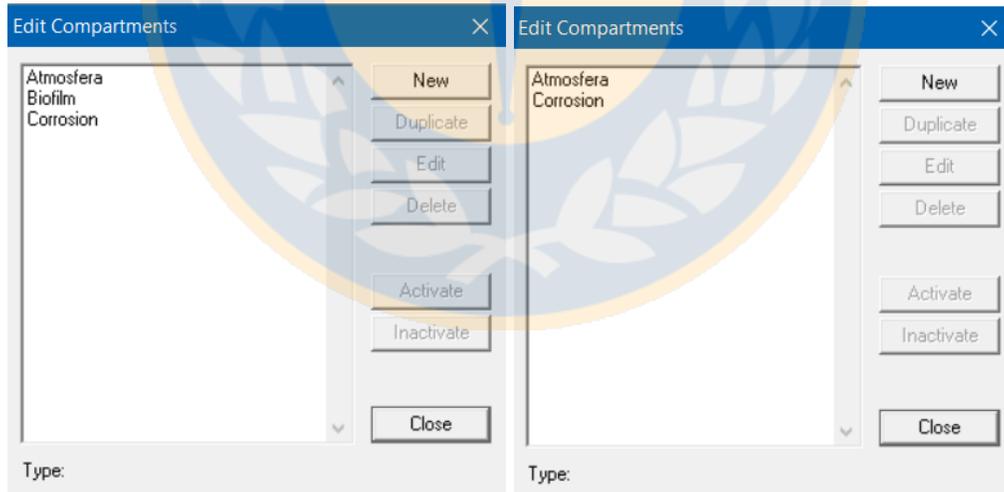


(a) Hormigón Autoreparante

(b) Hormigón Tradicional

**Figura 4.1 Procesos físico-químicos empleados en la modelación**

Los reactores de atmósfera, *biofilm* y corrosión fueron utilizados en los modelos de hormigón autoreparante y hormigón tradicional incorporando los datos empleados en la Tabla 3.7 para su operación. En la Figura 4.2 se muestran los reactores usados en los modelos de hormigón autoreparante y hormigón tradicional.

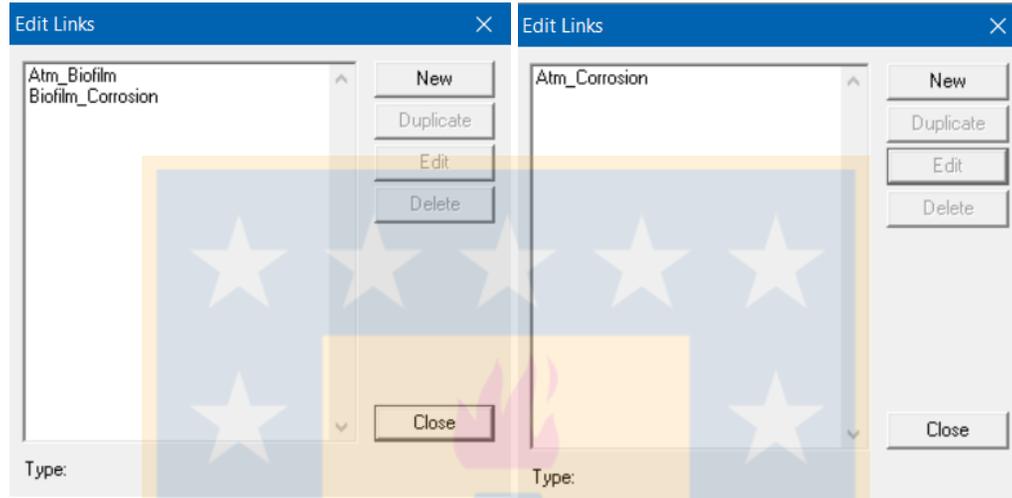


(a) Hormigón Autoreparante

(b) Hormigón Tradicional

**Figura 4.2 Reactores empleados en la modelación**

Por último, en la Figura 4.3 se presentan los distintos enlaces difusivos utilizados en los modelos de hormigón autoreparante y hormigón tradicional los cuales fueron evaluados considerando los datos presentados en la Tabla 3.7.



(a) Hormigón Autoreparante

(b) Hormigón Tradicional

**Figura 4.3 Enlaces difusivos empleados en la modelación**

### 4.3 Resultados del Hormigón Autoreparante

Los resultados del reactor de hormigón autoreparante involucran todos los procesos de crecimiento y decaimiento de bacterias dentro del reactor de *biofilm* considerando un tiempo de evaluación definido de un año.

Los resultados del comportamiento de bacterias autoreparantes evidenciaron que estas se mantienen realizando sus procesos metabólicos hasta el día 170, posterior a esto se visualiza una drástica caída de la biomasa en el *biofilm* debido a que el sustrato (lactato de calcio) es limitado y empieza a consumirse hasta su totalidad en ese tiempo. En este período las bacterias experimentan un decaimiento intrínseco producto de la respiración endógena, donde una fracción de estas mueren y otras inactivan su función celular, de modo que en ese instante no se evidencia un crecimiento de las bacterias, por el contrario, estas descienden lentamente produciendo carbonato de calcio (calcita) hasta

que finalmente en el día 315 culmina completamente su función biológica en la biopelícula. En la Figura 4.4 se muestra el comportamiento de las bacterias autoreparantes relativo a la mitad del espesor del *biofilm*.

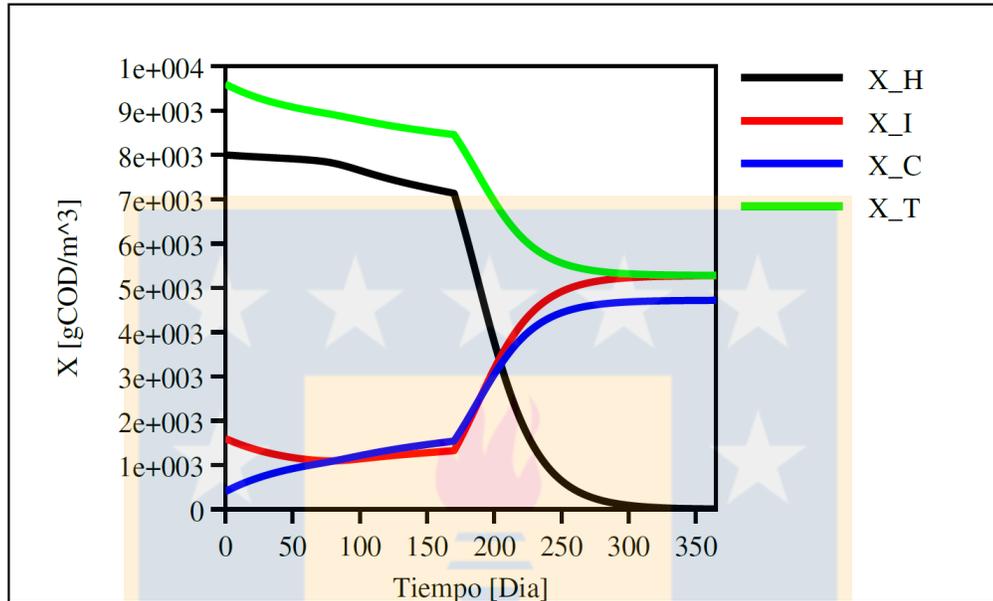


Figura 4.4 Concentración de particulados en el *Biofilm*

En la Figura 4.5 se muestra la concentración del sustrato (lactato de calcio) en la *bulk* del reactor de *biofilm* donde se evidencia que en el día 170 este se acaba provocando la muerte de las bacterias.

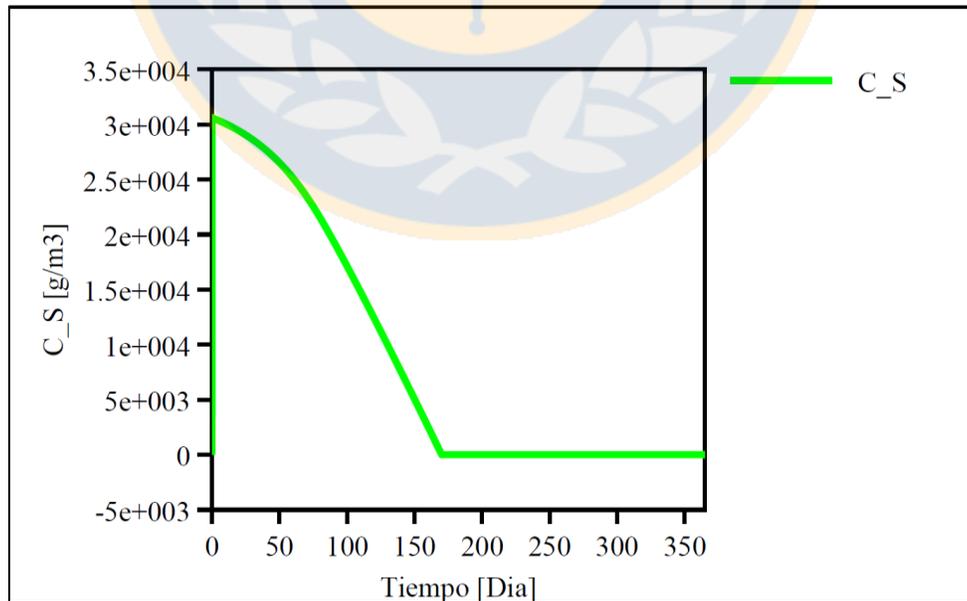


Figura 4.5 Concentración del sustrato en el *Biofilm*

En la Figura 4.6 se detalla la tasa de crecimiento de las bacterias para los períodos de tiempo de 60, 180 y 365 días, donde se puede evidenciar que para estos dos últimos tiempos las bacterias heterotróficas cesan su función biológica de crecimiento.

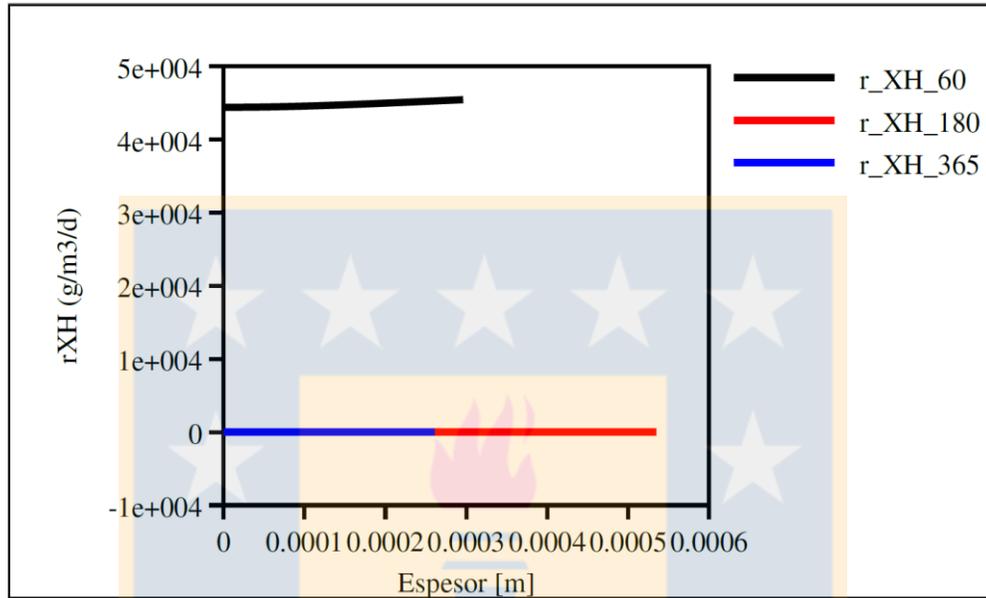


Figura 4.6 Tasa de crecimiento de Bacterias Heterotróficas en el *Biofilm*

En la Figura 4.7 se muestra la concentración de las bacterias heterotróficas y el carbonato cálcico (calcita) dentro del espesor de la biopelícula para el día 60.

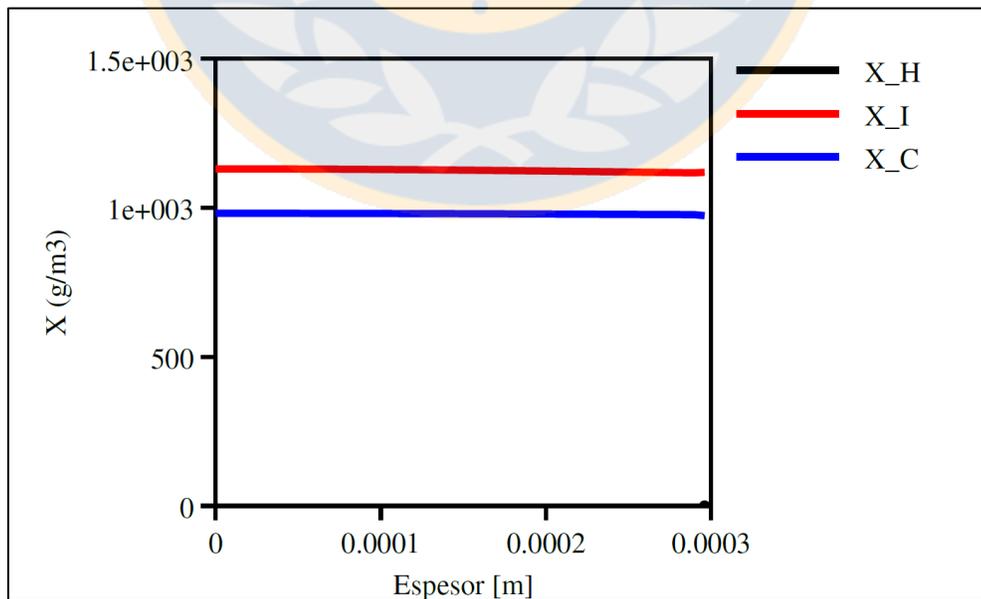
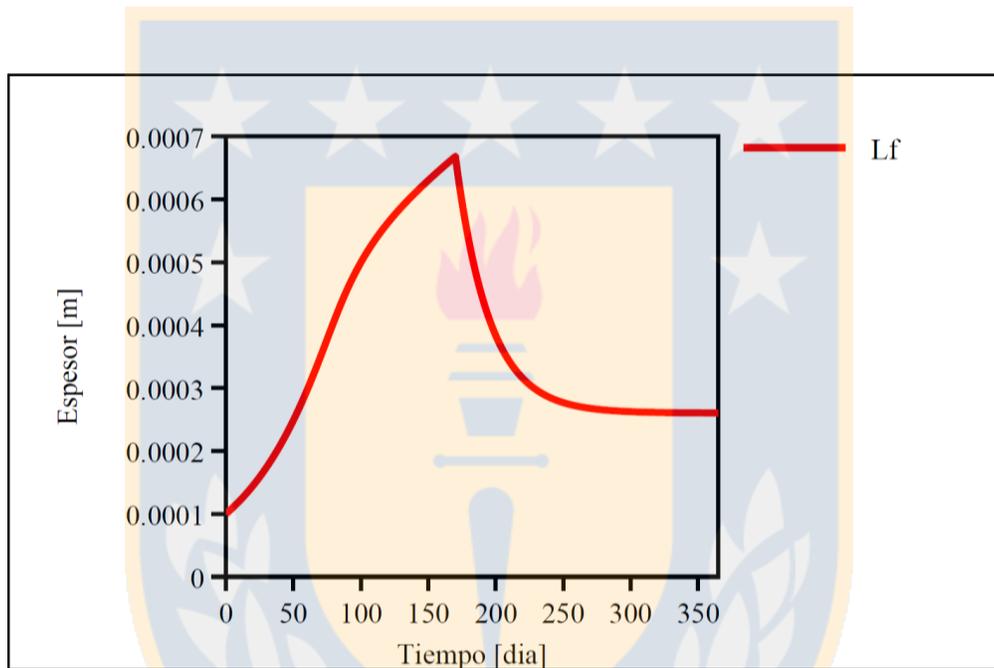


Figura 4.7 Concentración de la Biomasa dentro del espesor del *Biofilm*

A continuación, se presentan los resultados de crecimiento y decaimiento del espesor de la biopelícula en la matriz del *biofilm* producto del comportamiento de las bacterias en el reactor de biopelícula. Evidenciando que en el día 170 las bacterias heterotróficas dejan de crecer, disminuyendo el espesor del *biofilm*. Sin embargo, esto no significa en una menor autoreparación, ya que el espesor de la biopelícula depende netamente de las concentraciones de las bacterias pudiendo aumentar la autoreparación incluso cuando estas empiecen a disminuir. En la Figura 4.8 se muestra el espesor de la biopelícula en función del tiempo.



**Figura 4.8** Espesor del *Biofilm*

Producto de la acción metabólica de las bacterias autoreparantes, estas producen carbonato de calcio (calcita) la cual repara las grietas en el hormigón y sella el área superficial hacia la barra de acero. En la Figura 4.9 se muestra el porcentaje de fisura reparada (%) en el hormigón logrando alcanzar un 47 % de autoreparación.

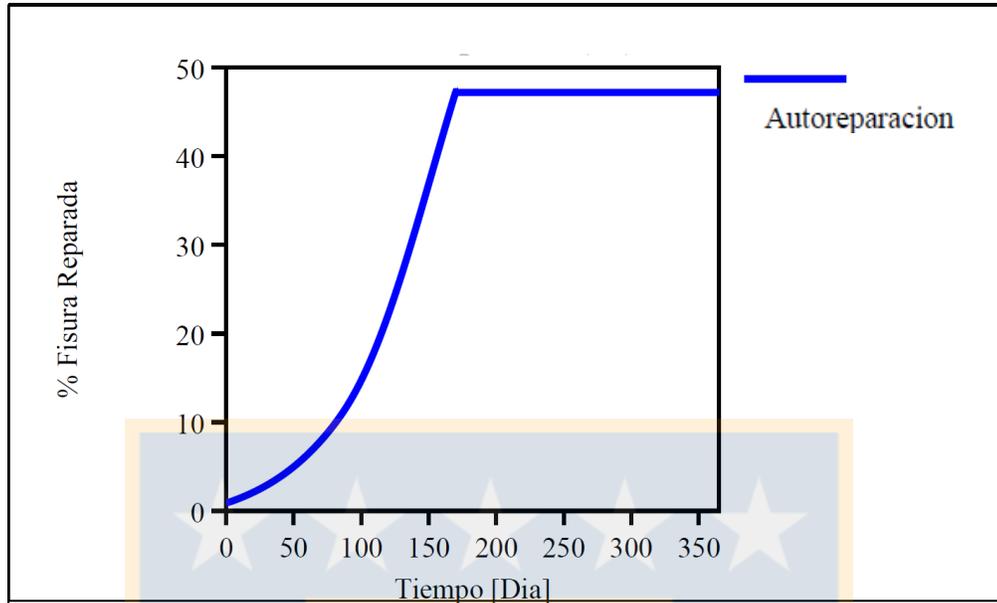


Figura 4.9 Porcentaje de Fisura Reparada (%)

Es importante mencionar que el reactor de *biofilm* está conectado directamente al reactor de atmósfera, este último es el que le suministra el oxígeno para que las bacterias puedan realizar su función celular. En la Figura 4.10 se muestra la concentración de oxígeno en el reactor de atmósfera.

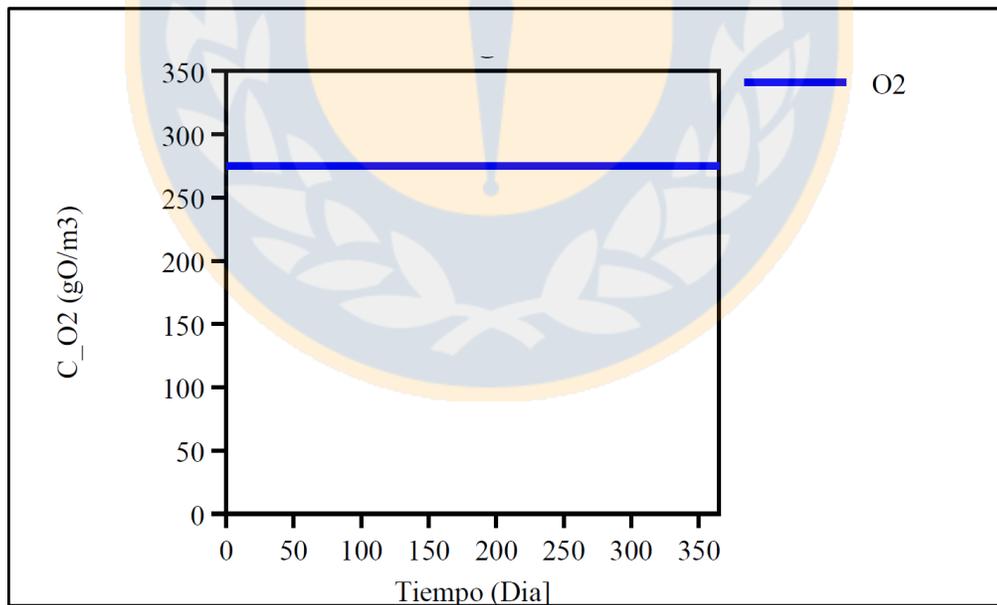


Figura 4.10 Concentración de Oxígeno en la Atmósfera

El oxígeno en el *bulk* cambia debido a la cantidad de bacterias que se encuentren en la biopelícula en el tiempo. La Figura 4.11 muestra como varía el oxígeno en el *bulk* del reactor en función del tiempo.

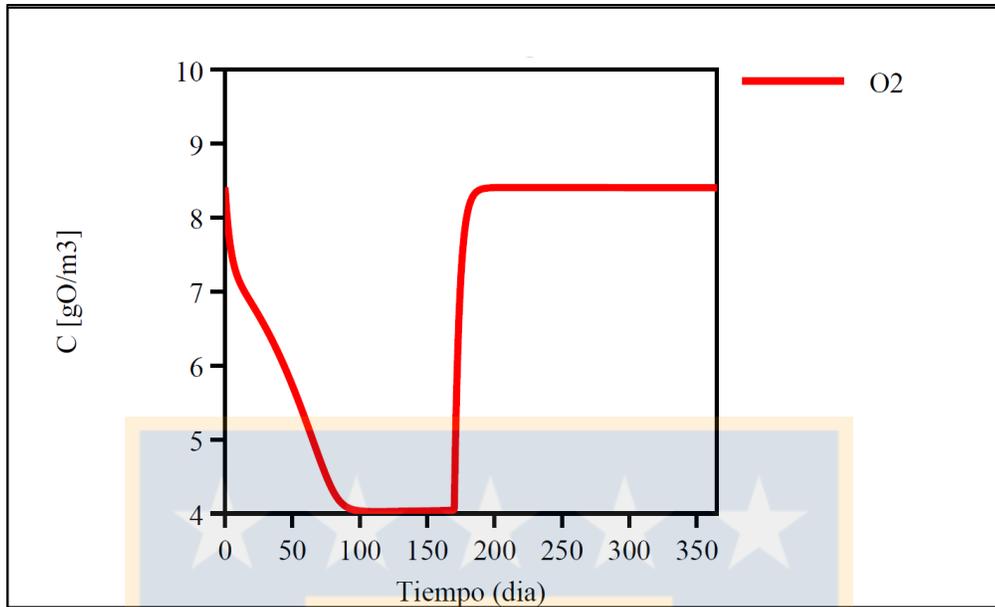


Figura 4.11 Concentración de Oxígeno en la Atmósfera

Una vez que el oxígeno ingresa dentro de la interfaz física de la biopelícula, este difunde junto con el sustrato dentro de este a una tasa determinada por la concentración de las bacterias heterotróficas y principalmente por la concentración de calcita dentro del reactor de *biofilm*. En la Figura 4.12 se detalla la difusión de oxígeno y sustrato dentro del reactor de *biofilm* donde se evidencia una disminución en la difusividad de oxígeno y lactato de calcio producto de un aumento de bacterias en el hormigón y acumulación de calcita en la grieta generando un sellado en el hormigón.

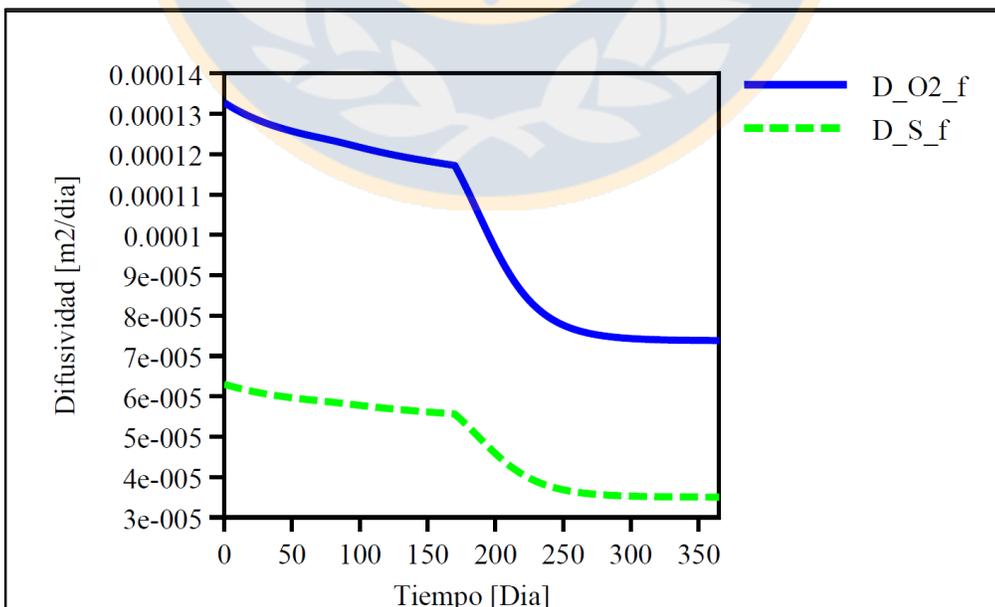


Figura 4.12 Difusividad de Oxígeno y Sustrato en el Biofilm

A continuación, se presenta la concentración del oxígeno dentro del espesor de la biopelícula para un instante específico de tiempo de 60 días. En la Figura 4.13 se muestra la concentración de oxígeno en función del espesor del *biofilm* para el día 60.

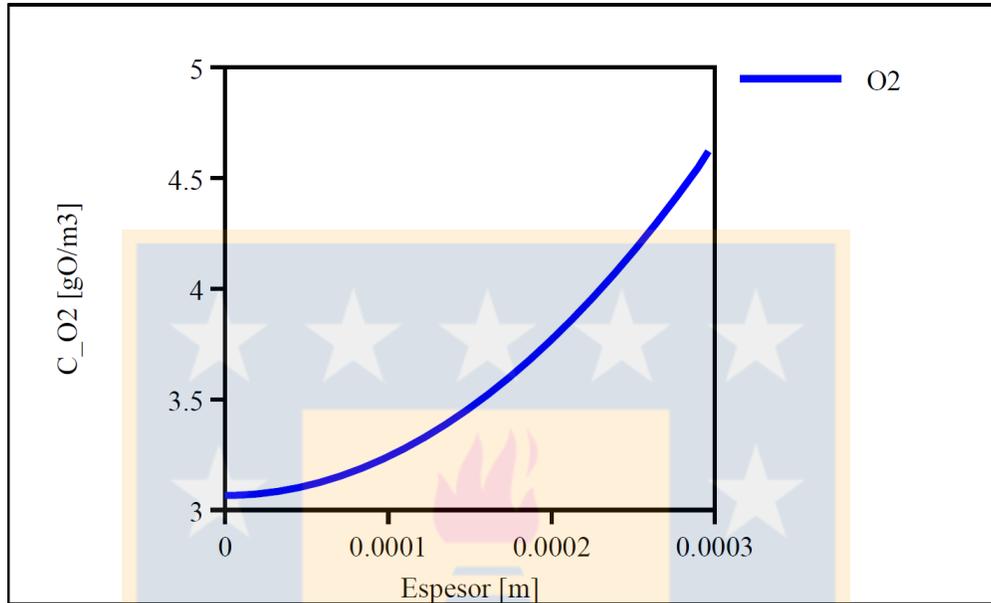


Figura 4.13 Concentración de Oxígeno en el espesor del Biofilm para el día 60

El último proceso que se simula dentro del reactor de biofilm es la carbonatación, este se encuentra en función del dióxido de carbono disuelto en el *bulk* y el hidróxido de calcio  $[Ca(OH)_2]$  no limitante en el reactor. En la Figura 4.14 se detalla la concentración del dióxido de carbono  $[CO_2]$ .

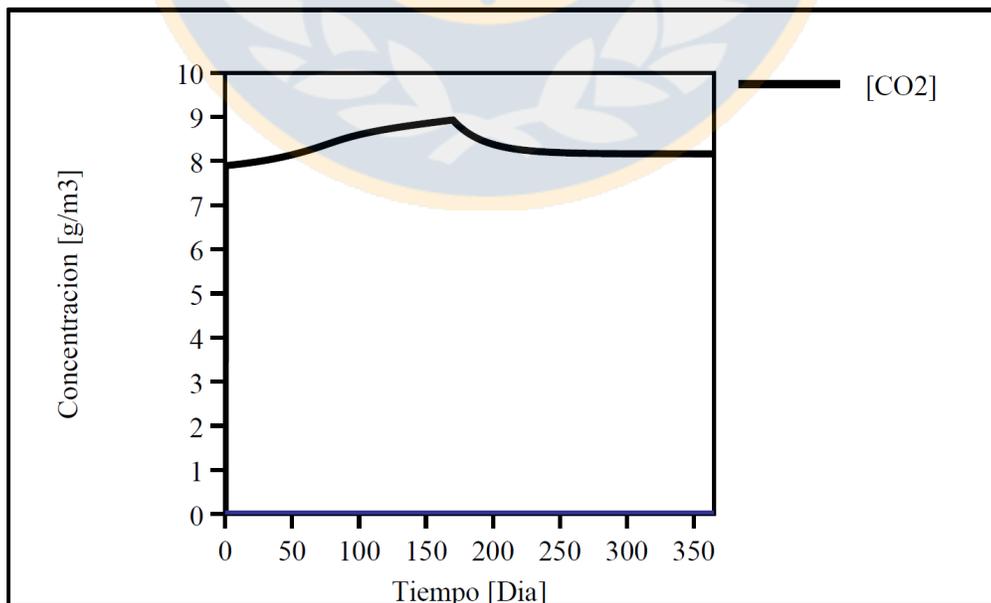


Figura 4.14 Proceso de Carbonatación

## 4.4 Resultados del proceso de Corrosión

Los resultados de indicadores de corrosión reflejaron una menor tasa de corrosión para el modelo que involucra a las bacterias autoreparantes en contraste con la alternativa de hormigón tradicional. Este análisis se realizó mediante el seguimiento de formación de los iones y precipitados en el reactor de corrosión. En la Figura 4.15 y 4.16 se muestran las concentraciones de las variables  $[\text{Fe}^{2+}]$ ,  $[\text{OH}^-]$  y  $[\text{Fe}(\text{OH})_2]$  para el modelo con Hormigón Autoreparante y el modelo con hormigón tradicional.

### 4.4.1 Hormigón Autoreparante

Los resultados de los procesos de oxidación del hierro y reducción del oxígeno muestran la formación de los Iones  $[\text{Fe}^{2+}]$  y  $[\text{OH}^-]$ , que a su vez son los reactivos para la formación del hidróxido ferroso  $[\text{Fe}(\text{OH})_2]$ , estos elementos evidencian una tendencia creciente de formación según cuan alejados estén sus concentraciones del potencial estándar para cada semirreacción Redox, este proceso seguirá aumentando hasta que el proceso de pasivación de la armadura ralentiza el proceso. En la Figura 4.15 se muestra la corrosión en el hormigón armado para el modelo con hormigón autoreparante.

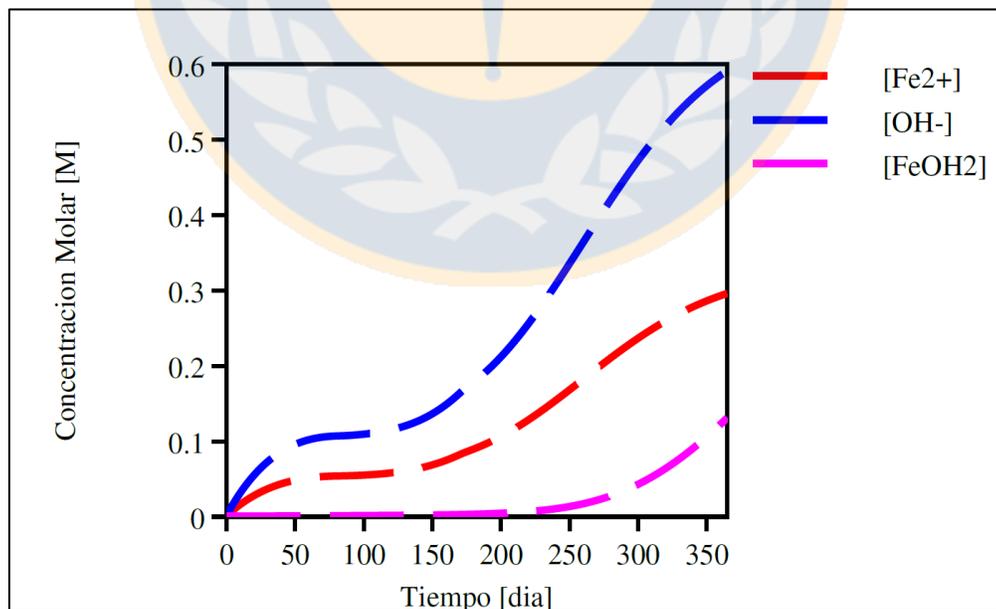
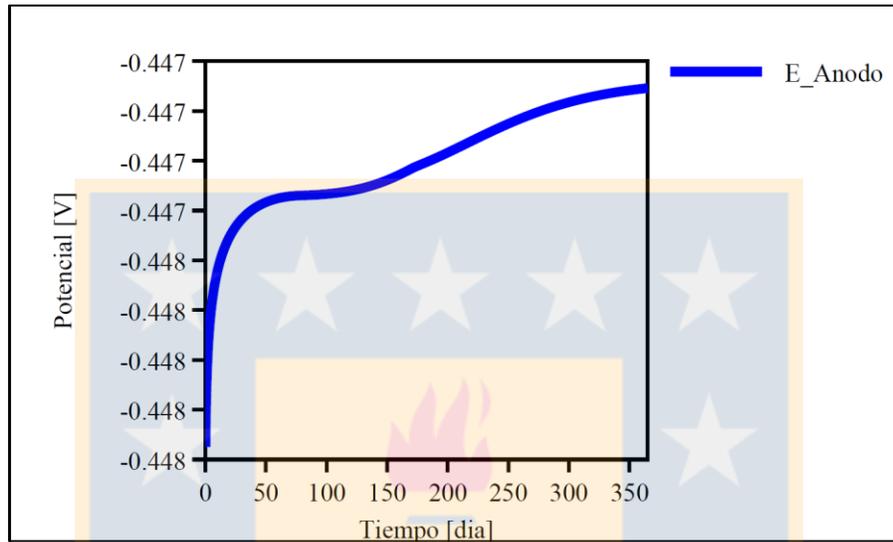


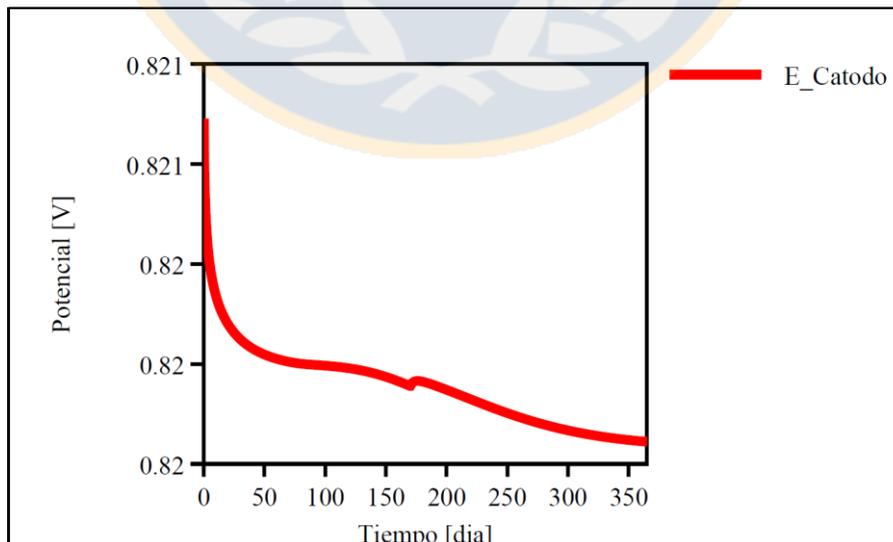
Figura 4.15 Corrosión en el Hormigón Armado “Modelo Hormigón Autoreparante”

Debido a la oxidación del hierro  $[Fe^0]$ , los iones de hierro  $[Fe^{2+}]$  se van acumulando en el límite físico de la barra de acero, lo cual provoca un cambio en el potencial del ánodo local. En la Figura 4.16 se muestra el potencial del ánodo para el modelo con hormigón autoreparante donde se observa como crece la curva producto del aumento del  $[Fe^{2+}]$ .



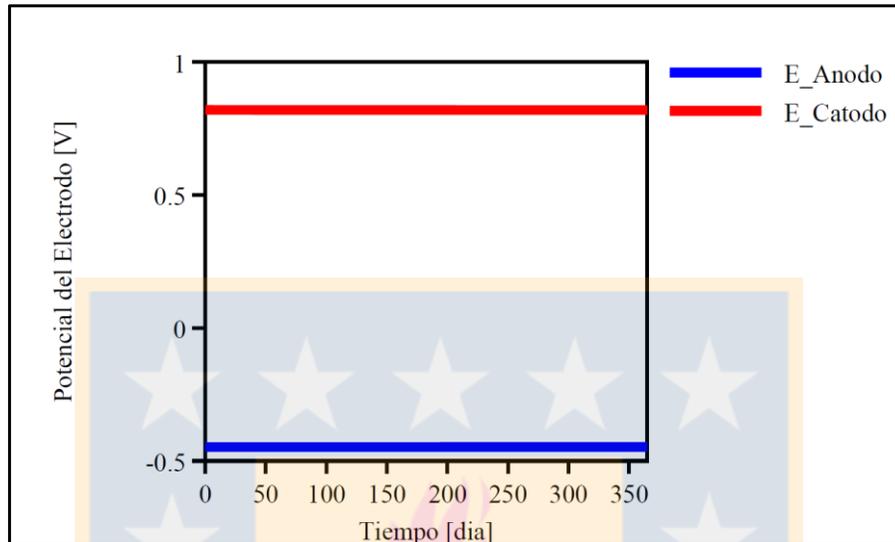
**Figura 4.16 Potencial del Ánodo “Modelo Hormigón Autoreparante”**

De manera análoga, la reducción del oxígeno produce una variación de los iones hidroxilo  $[OH^-]$  en la interfaz de la película de acero, esto provoca un cambio en el potencial del cátodo local. En la Figura 4.17 se muestra el potencial del cátodo para el modelo con hormigón autoreparante. donde se observa como disminuye la curva producto del aumento del  $[OH^-]$ .



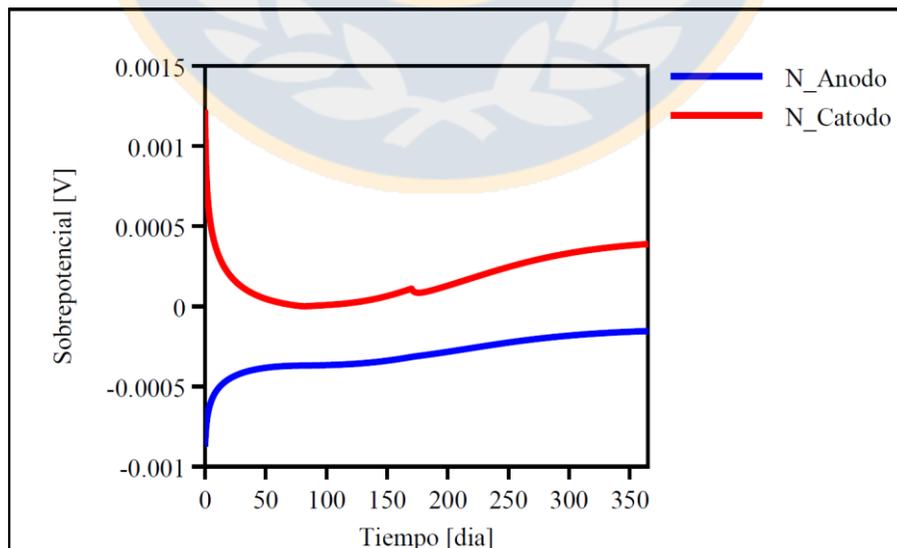
**Figura 4.17 Potencial del Cátodo “Modelo Hormigón Autoreparante”**

En la Figura 4.18 se muestran los resultados del potencial de los electrodos en la celda electroquímica para el modelo con hormigón autoreparante.



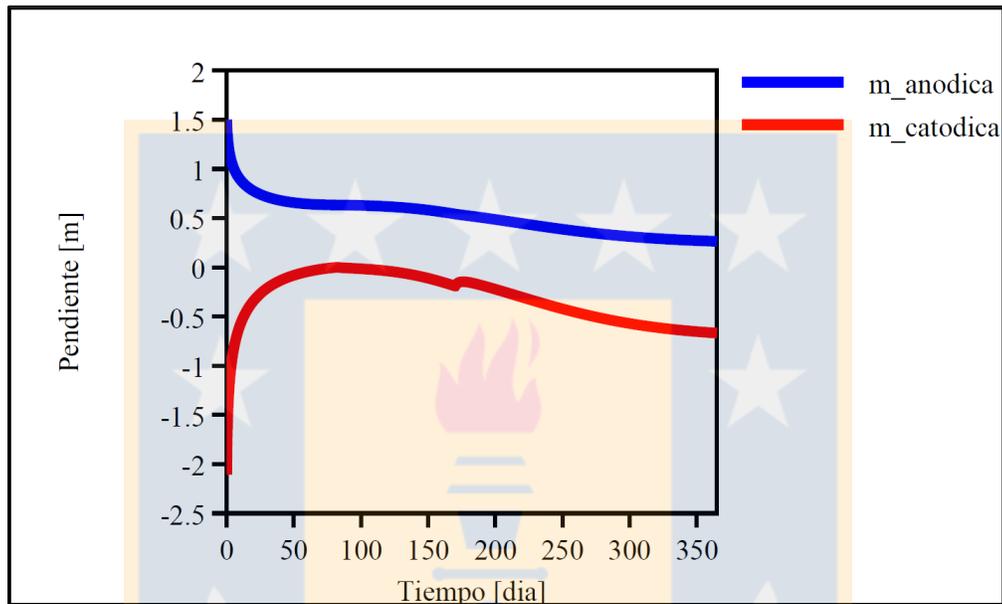
**Figura 4.18 Potencial del Electrodo “Modelo Hormigón Autoreparante”**

La estimación del sobrepotencial de los electrodos se realizó mediante la diferencia del potencial estándar para cada semirreacción y el potencial real asociado a la celda, estos evidencian que tienden a acercarse al valor del potencial de equilibrio ( $\eta=0$ ), donde no se cedan ni liberen electrones al medio. En la Figura 4.19 se muestra el sobrepotencial de los electrodos de la celda para el modelo con hormigón autoreparante.



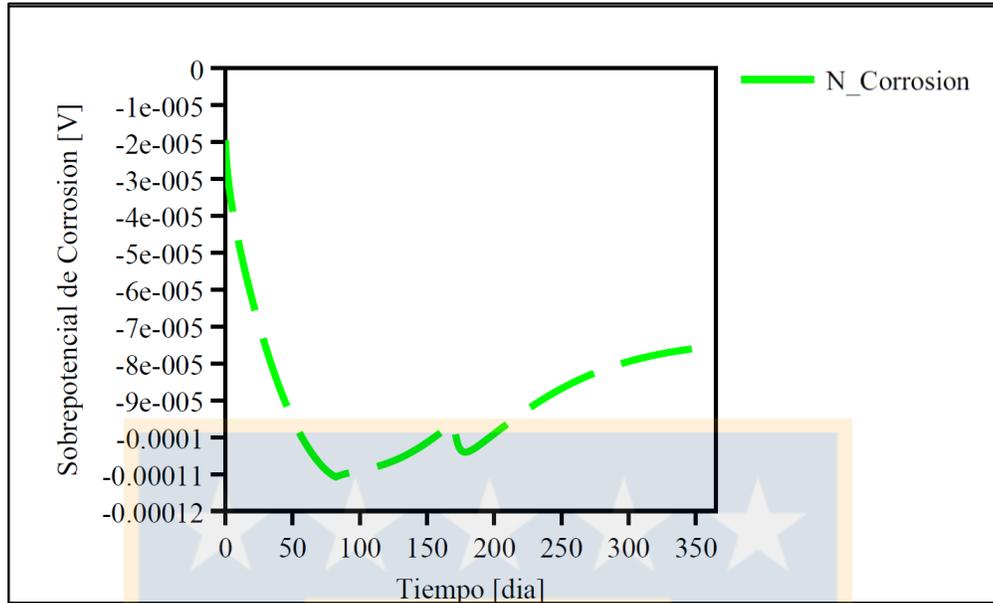
**Figura 4.19 Sobrepotencial de los Electrodos “Modelo Hormigón Autoreparante”**

Las pendientes de las curvas de Tafel se encuentran en función del sobrepotencial asociado a cada electrodo, según estos resultados se realizaron las correspondientes curvas de polarización de la teoría de Butler-Volmer. En la Figura 4.20 se muestran las pendientes de las curvas de Tafel para cada electrodo para el modelo con hormigón autoreparante.



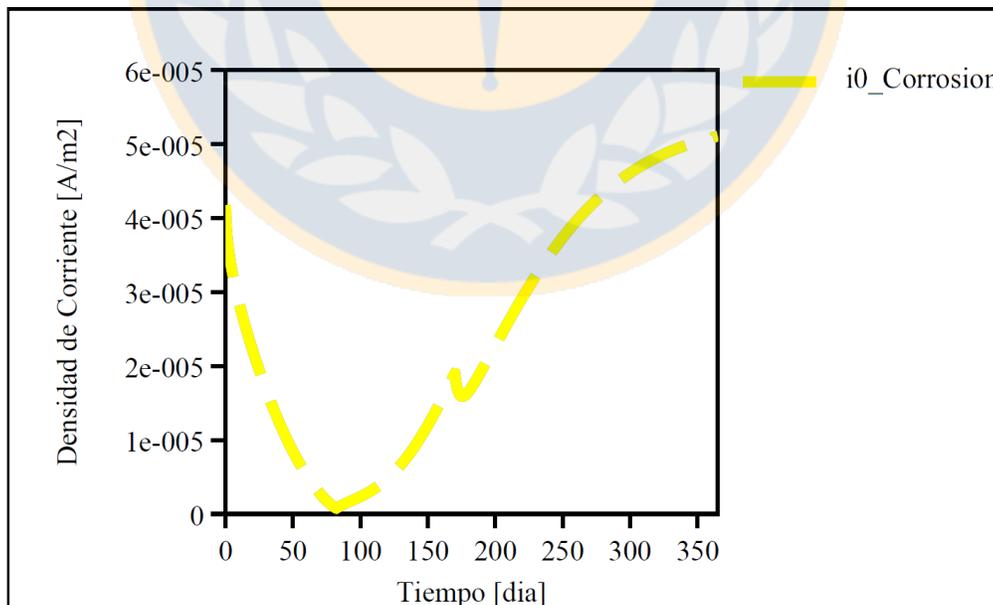
**Figura 4.20 Pendientes de las Curvas de Tafel “Modelo Hormigón Autoreparante”**

En la Figura 4.21 se muestra el sobrepotencial de corrosión calculado de la resolución del sistema de ecuaciones de la Teoría de Butler-Volmer en función del tiempo, esto es mediante la resolución de las curvas de polarización utilizando las densidades de corriente de intercambio para cada semirreacción de óxido-reducción, resultando en una curva que decrece producto de la disminución en el oxígeno.



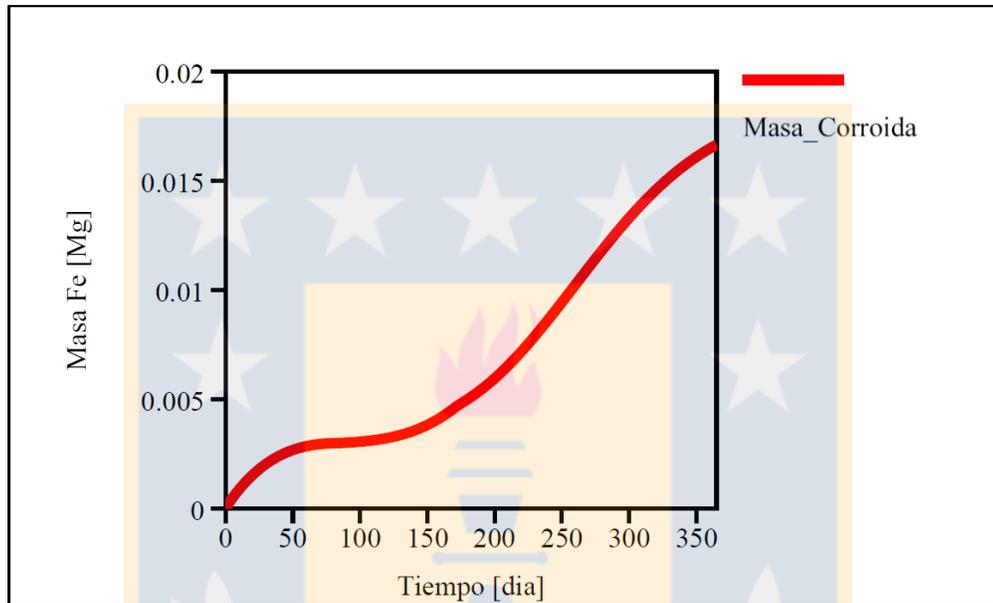
**Figura 4.21 Sobrepotencial de Corrosión “Modelo Hormigón Autoreparante”**

De manera análoga, se determinó la densidad de corriente de corrosión según la resolución del sistema de ecuaciones considerando las densidades de corriente de intercambio de cada semirreacción redox, este parámetro es el que define la tasa de corrosión del proceso. En la Figura 4.22 se presenta la densidad de corriente de corrosión para el modelo con hormigón autoreparante.



**Figura 4.22 Densidad de Corriente de Corrosión “Modelo Hormigón Autoreparante”**

Por último, los resultados anteriores permiten calcular la masa corroída de hierro  $[\text{Fe}^0]$  en unidades de microgramos. Esta cantidad de pérdida de masa es directamente proporcional a la tasa de corrosión determinada en las metodologías presentadas. En la Figura 4.23 se muestran la masa corroída de hierro  $[\text{Fe}^0]$ .



**Figura 4.23 Masa Corroída de Hierro “Modelo Hormigón Autoreparante”**

El cálculo de pérdida de espesor de la barra de acero utilizando los datos simulados en el modelo de hormigón autoreparante resulta en 0.0086mm (Anexo 4.1). esta se realizó siguiendo la metodología descrita en el Capítulo 2.5.

#### 4.4.2 Hormigón Tradicional

Los datos obtenidos de la simulación en el modelo de hormigón tradicional reflejaron una mayor tendencia del proceso de corrosión debido a la ausencia de un mecanismo que evite la difusión de oxígeno (A diferencia de los resultados de la Figura 4.12 del hormigón autoreparante). Este análisis se realizó mediante el seguimiento de la formación de los iones  $[\text{Fe}^{2+}]$  y precipitados  $[\text{Fe}(\text{OH})_2]$  en el reactor de corrosión. En la Figura 4.24 se muestran las concentraciones de las variables  $[\text{Fe}^{2+}]$ ,  $[\text{OH}^-]$  y  $[\text{Fe}(\text{OH})_2]$  para el hormigón armado mediante el análisis del modelo con hormigón tradicional.

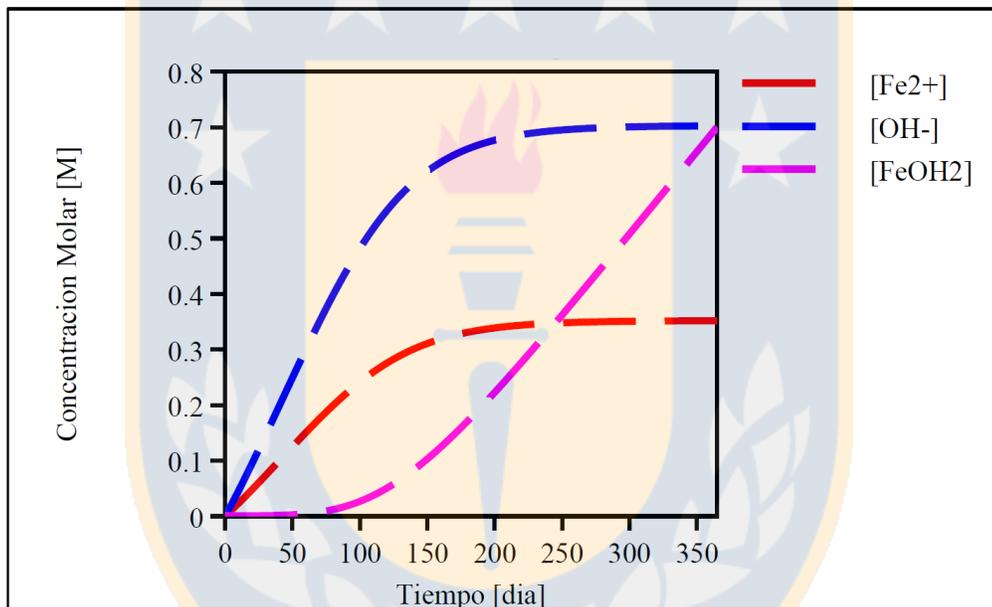
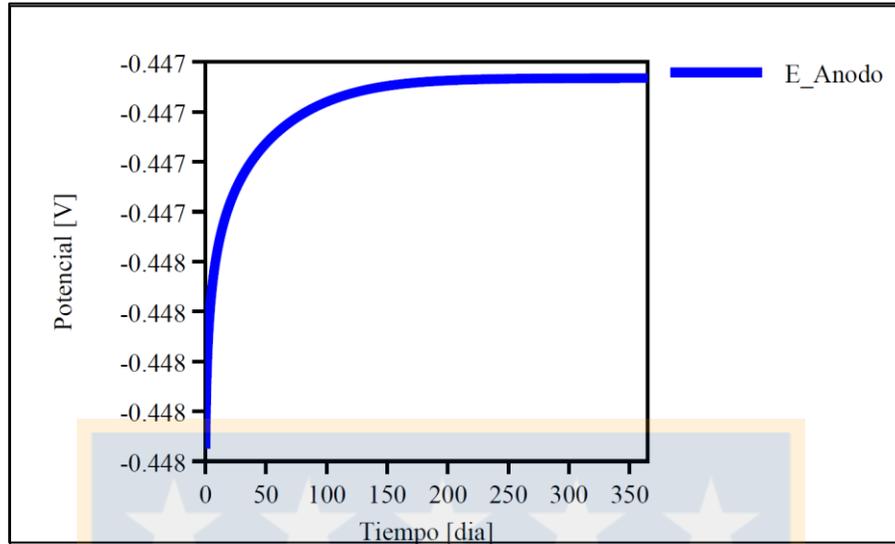


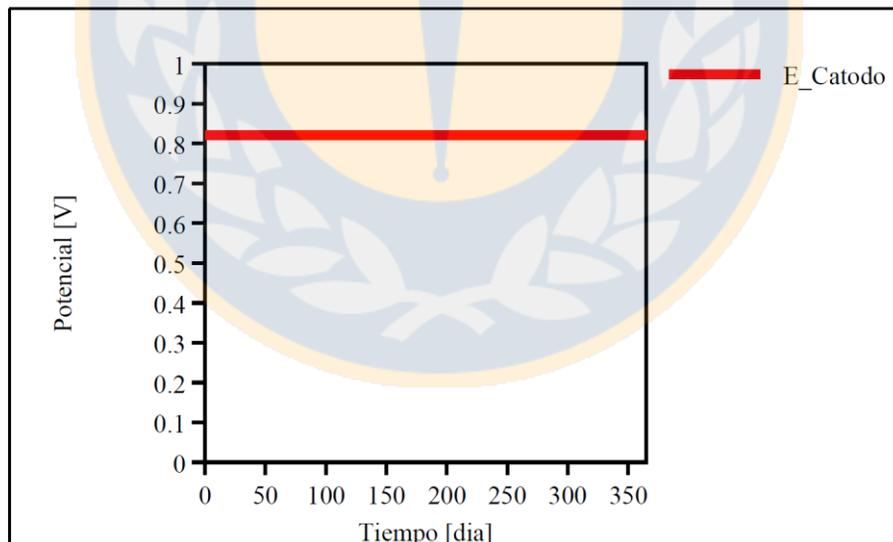
Figura 4.24 Corrosión en el Hormigón Armado “Modelo Hormigón Tradicional”

Como consecuencia de la oxidación del hierro  $[\text{Fe}^0]$ , los iones de hierro  $[\text{Fe}^{2+}]$  se van acumulando en la interfaz de la película de acero, lo cual provoca un cambio en el potencial del ánodo local. En la Figura 4.25 se muestra el potencial del ánodo para el modelo con hormigón tradicional.



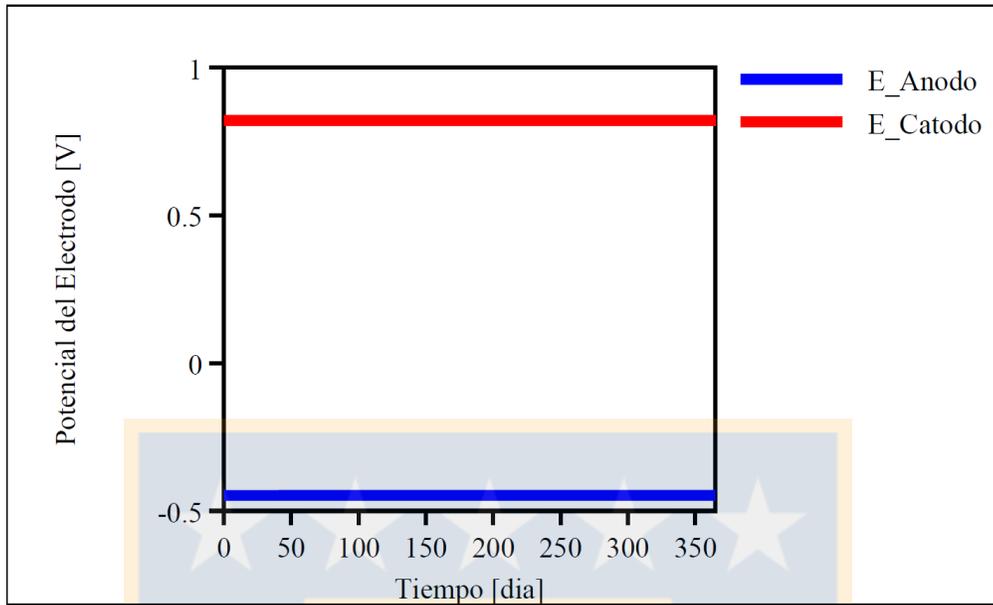
**Figura 4.25 Potencial del Ánodo “Modelo Hormigón Tradicional”**

De manera análoga, la reducción del oxígeno provoca un cambio de los iones hidroxilo  $[OH^-]$  en la interfaz de la película de acero, esto produce una variación en el potencial del cátodo local. En la Figura 4.26 se muestra el potencial del cátodo para el modelo con hormigón tradicional.



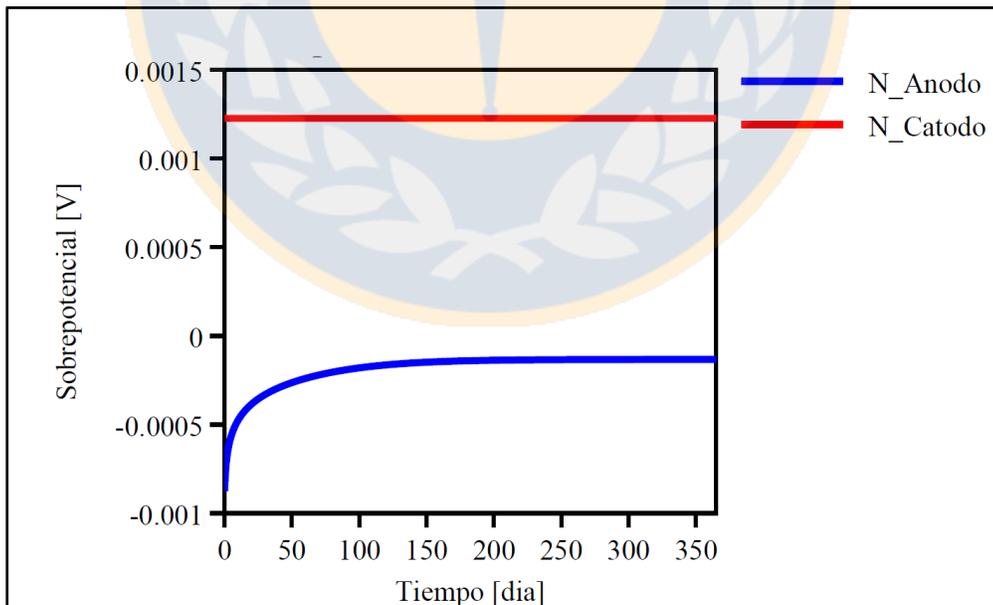
**Figura 4.26 Potencial del Cátodo “Modelo Hormigón Tradicional”**

En la Figura 4.27 se presentan los resultados del potencial de los electrodos en la celda electroquímica para el modelo con hormigón tradicional.



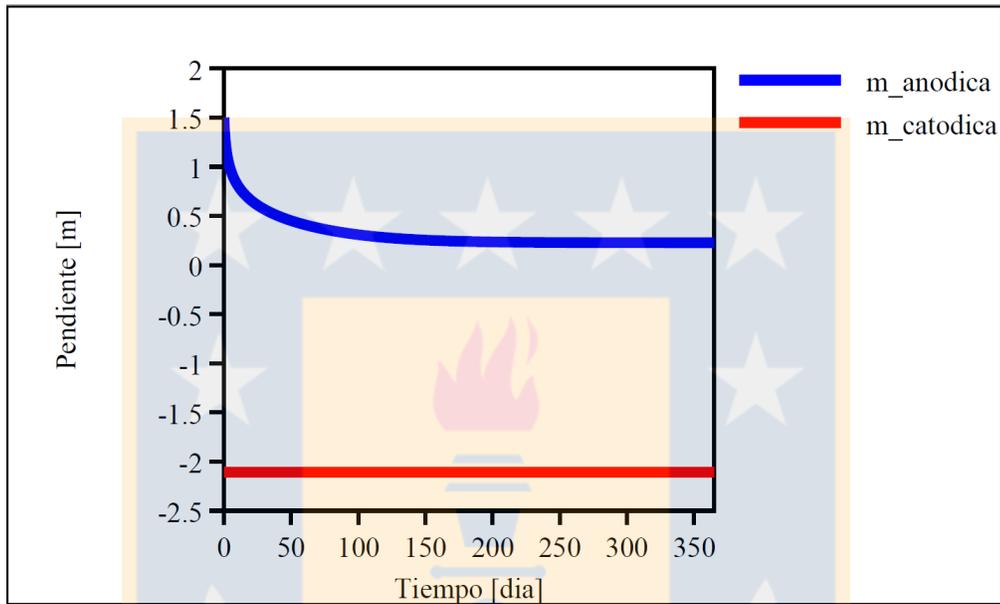
**Figura 4.27 Potencial del Electrodo “Modelo Hormigón Tradicional”**

Los datos simulados del sobrepotencial de los electrodos se realizaron mediante la diferencia del potencial estándar para cada semirreacción y el potencial real asociado a la celda. En la Figura 4.28 se grafica el sobrepotencial de los electrodos de la celda para el modelo con hormigón tradicional.



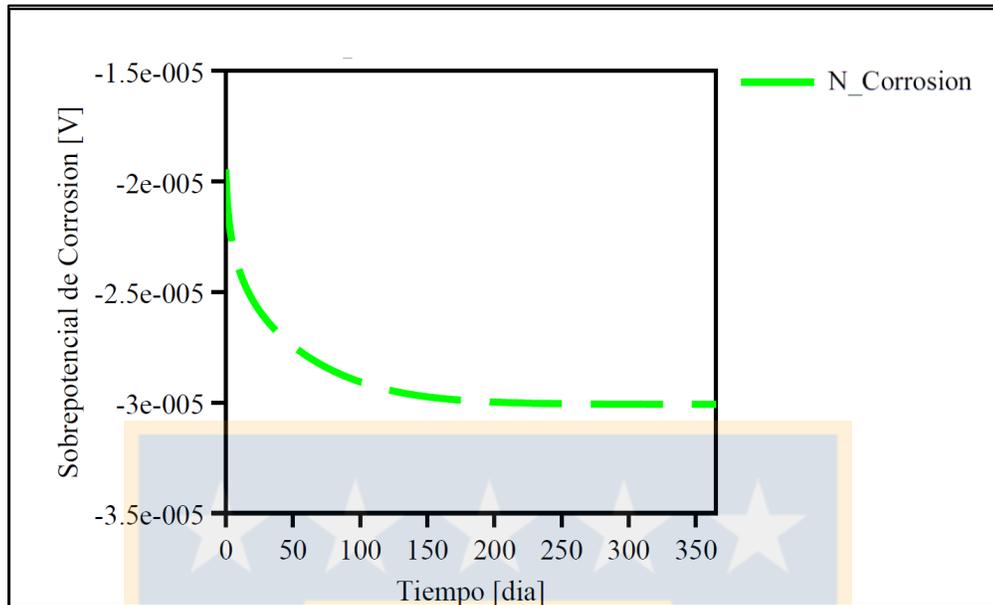
**Figura 4.28 Sobrepotencial del Electrodo “Modelo Hormigón Tradicional”**

Las pendientes de las curvas de Tafel se realizaron mediante la simulación del sobrepotencial que se vincula con cada electrodo, según estos resultados se realizaron las correspondientes curvas de polarización de la teoría de Butler-Volmer. En la Figura 4.29 se muestran las pendientes de las curvas de Tafel para cada electrodo para el modelo con hormigón tradicional.



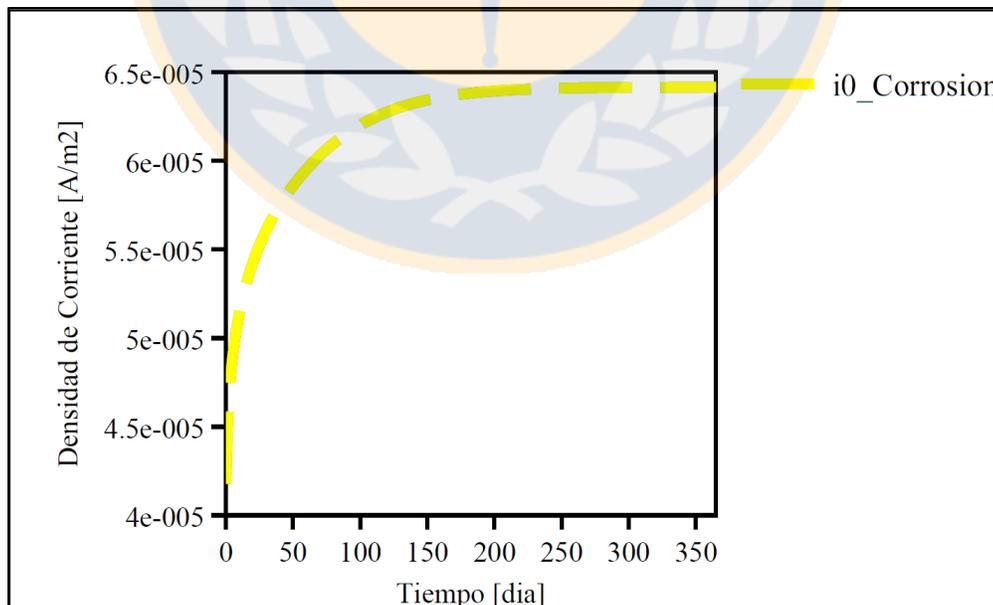
**Figura 4.29 Pendientes de las Curvas de Tafel “Modelo Hormigón Tradicional”**

En la Figura 4.30 se presenta el sobrepotencial de corrosión obtenido de la resolución del sistema de ecuaciones de la Teoría de Butler-Volmer en función del tiempo, esto es mediante la determinación de las curvas de polarización en base a las densidades de corriente de intercambio para cada semirreacción de óxido-reducción



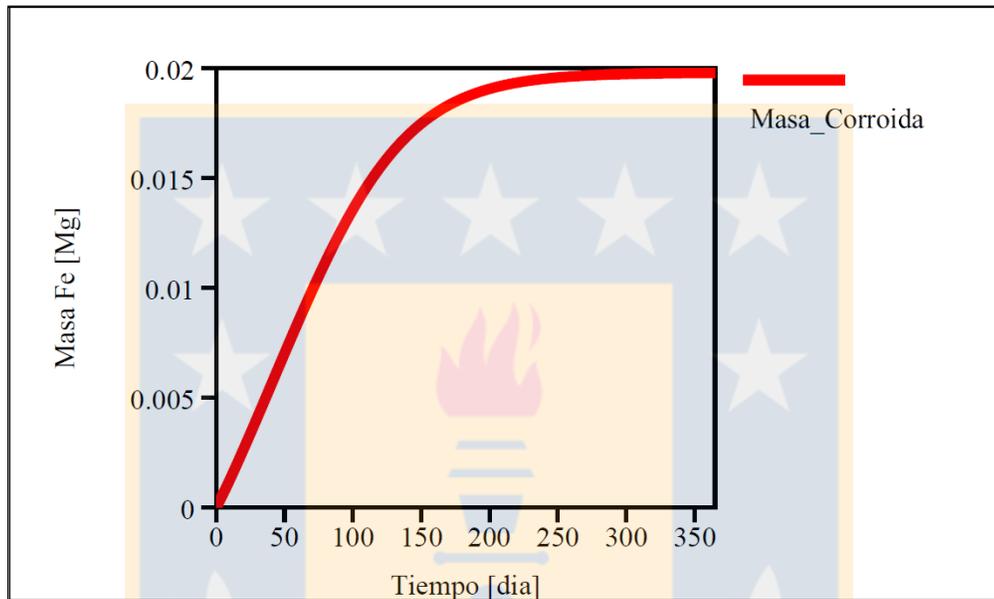
**Figura 4.30 Sobrepotencial de Corrosión “Modelo Hormigón Tradicional”**

Del mismo modo, la densidad de corriente de corrosión se determinó según la resolución del sistema de ecuaciones considerando las densidades de corriente de intercambio de cada semirreacción redox, parámetro que define la tasa de corrosión del proceso electroquímico. En la Figura 4.31 se presenta la densidad de corriente de corrosión para el modelo con hormigón tradicional.



**Figura 4.31 Densidad de Corriente de Corrosión “Modelo Hormigón Tradicional”**

Por último, los datos simulados obtenidos con anterioridad permiten calcular la masa corroída de hierro  $[\text{Fe}^0]$  en unidades de microgramos. Esta cantidad de pérdida de masa es directamente proporcional a la tasa de corrosión determinada en las metodologías presentadas. En la Figura 4.32 se presenta la masa corroída de hierro  $[\text{Fe}^0]$ .



**Figura 4.32 Masa Corroída de Hierro “Modelo Hormigón Tradicional”**

El cálculo de pérdida de espesor de la barra de acero utilizando los datos simulados en el modelo de hormigón tradicional resulta en 0.01 mm (Anexo 4.2). esta pérdida es mayor en contraste al hormigón autoreparante debido a un aumento en la tasa de corrosión.

#### 4.5 Comparación de los modelos de Hormigón Autoreparante y Hormigón Tradicional

Los productos obtenidos de las reacciones electroquímicas en el acero indican que estos se producen en menor escala en el modelo de hormigón autoreparante, además, es importante destacar que la tasa de producción se mantiene baja hasta el día 170 donde posteriormente se incrementa exponencialmente. Esto ocurre debido a que este día las bacterias cesan su función biológica suspendiendo la producción de calcita lo cual ve mermado la difusividad de oxígeno hacia el acero. En la Figura 4.33 se presenta el contraste entre el modelo de hormigón autoreparante y hormigón tradicional.

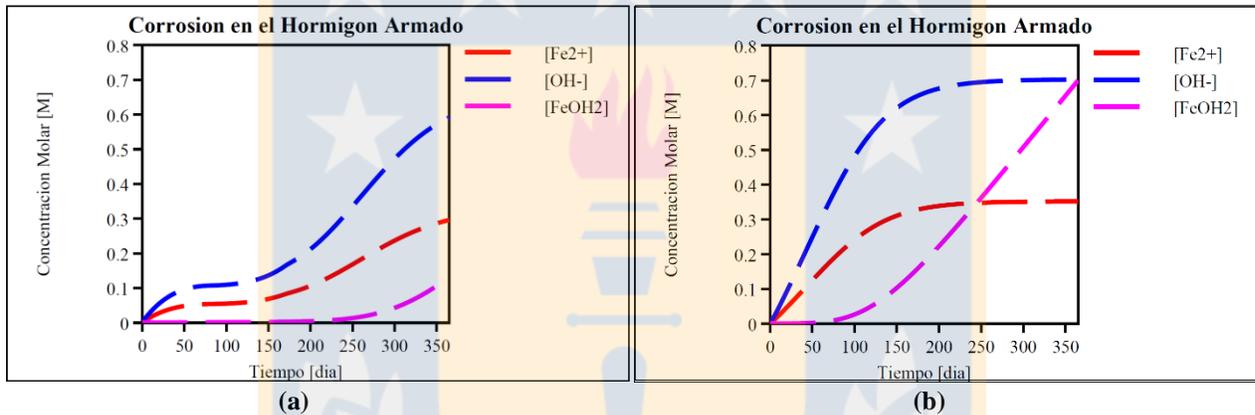
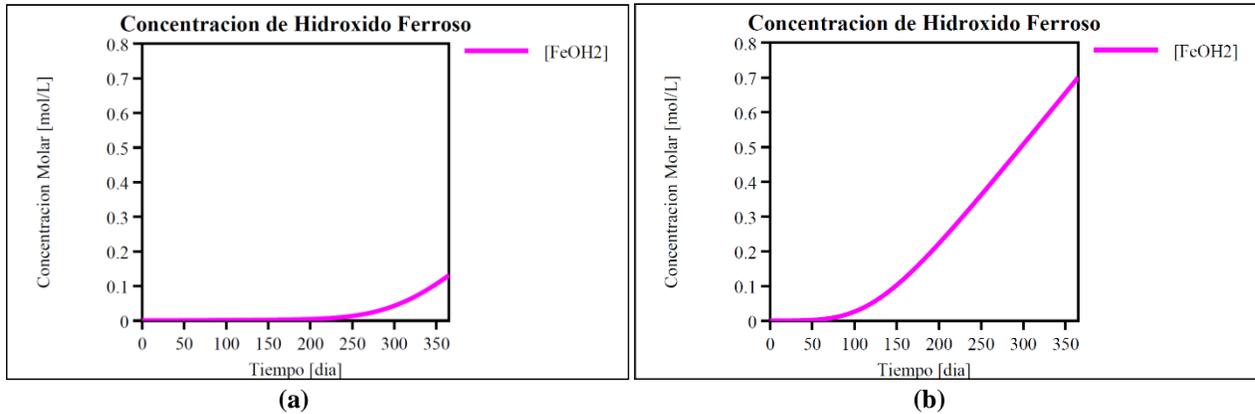


Figura 4.33 Contraste entre los productos de corrosión para el modelo de (a) Hormigón Autoreparante y (b) Hormigón Tradicional

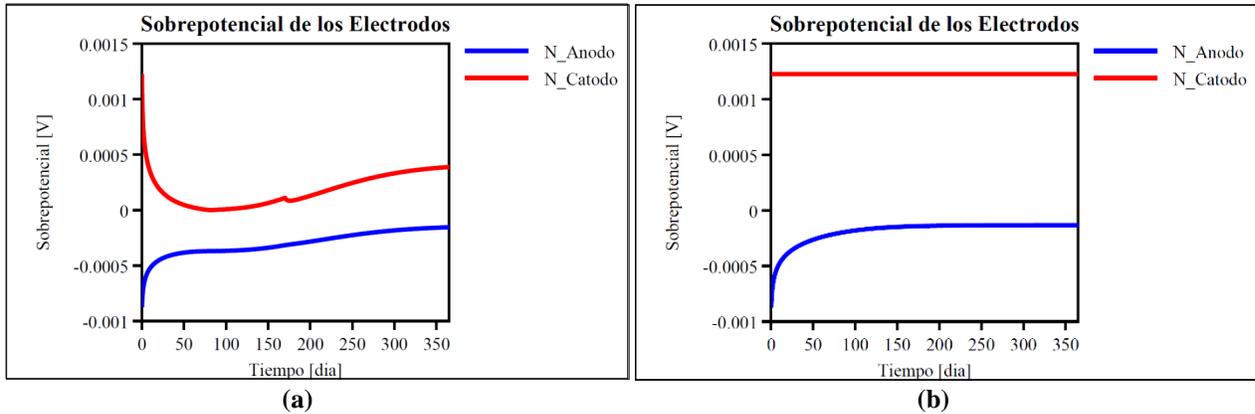
Por otro lado, la precipitación de un subproducto de corrosión como el hidróxido ferroso [Fe(OH)<sub>2</sub>] evidencia que en el modelo de hormigón autoreparante presenta una menor cantidad de este precipitado en comparación al modelo de hormigón tradicional. Esto se debe a la menor producción de los iones [Fe<sup>2+</sup>] y [OH<sup>-</sup>] presentados en la figura anterior. En la Figura 4.34 se presenta la comparación del precipitado de hidróxido ferroso entre el modelo de hormigón autoreparante y hormigón tradicional.



**Figura 4.34** Contraste entre los productos de corrosión para el modelo de (a) Hormigón Autoreparante y (b) Hormigón Tradicional

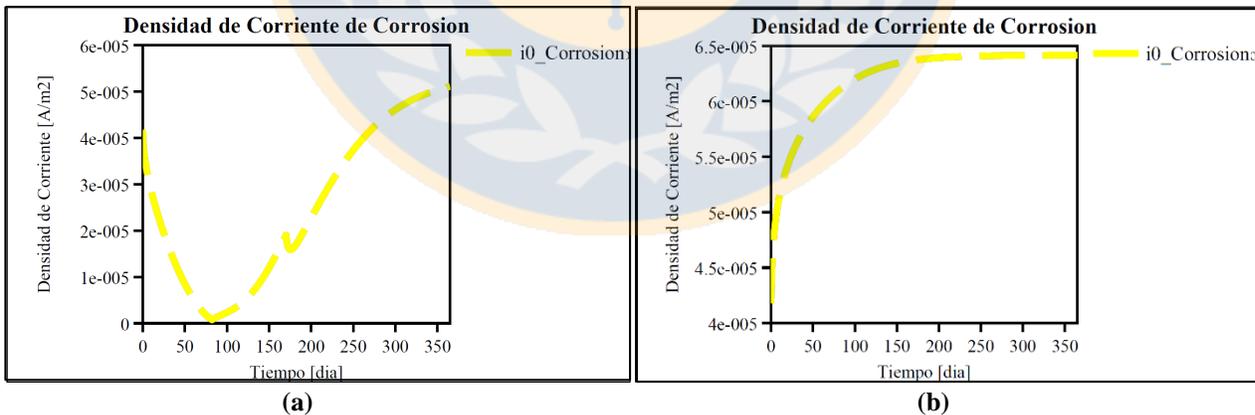
En la Figura 4.34 se puede obtener las concentraciones máximas de producción del precipitado de hidróxido ferroso en el reactor para cada alternativa de hormigón armado en el plazo de evaluación de un año. Donde se puede concluir que utilizando la alternativa de hormigón autoreparante como mecanismo de protección contra la corrosión, este resulta en una disminución de la formación de herrumbre en un 81,2 % en contraste a la alternativa de hormigón tradicional.

Referente a los sobrepotenciales de los electrodos del ánodo y cátodo de la celda electroquímica, se deduce que en la alternativa de hormigón autoreparante el sobrepotencial del cátodo alcanza progresivamente el equilibrio con respecto a su potencial estándar, esto se debe a que posee una biopelícula que regula la difusividad del oxígeno. Mientras que la alternativa de hormigón tradicional agrietado, al estar en contacto con la atmósfera, resulta en un sobrepotencial constante dentro del reactor de corrosión. En la Figura 4.35 se presenta la comparación de los sobrepotenciales del ánodo y cátodo de la celda electroquímica entre el modelo de hormigón autoreparante y hormigón tradicional.



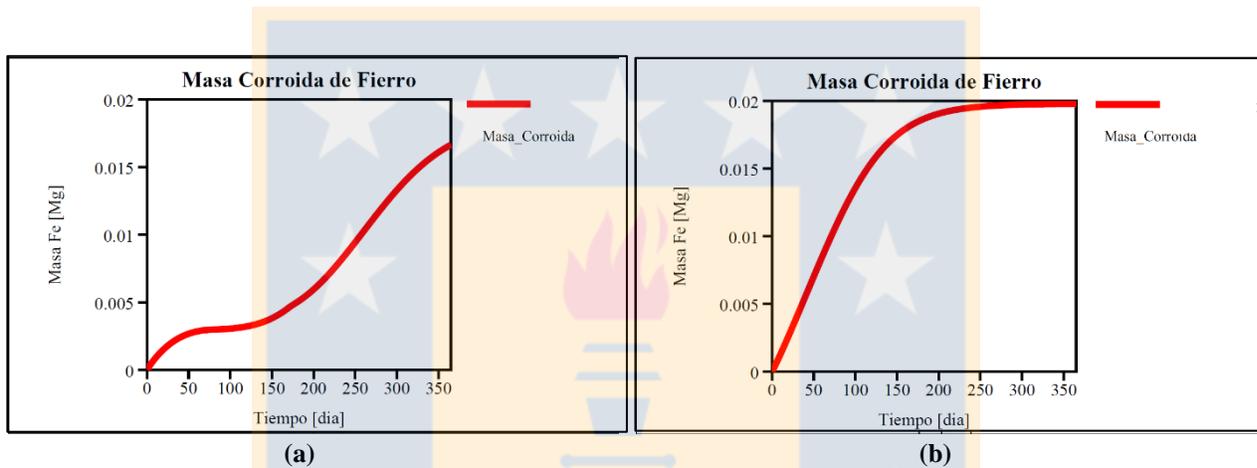
**Figura 4.35** Contraste entre los sobrepotenciales de los electrodos para el modelo de (a) Hormigón Autoreparante y (b) Hormigón Tradicional

Las densidades de corriente de corrosión fueron determinadas según la resolución del sistema de ecuaciones de las curvas de polarización de Tafel. Estas representan una intensidad del proceso electroquímico en donde se concluye que, en contraste al modelo de hormigón tradicional, la alternativa de hormigón autoreparante resulta en una menor densidad de corriente que circula en la celda electroquímica, esto en consecuencia de estar limitado en el ingreso del oxígeno producto de la biopelícula, la que a su vez consume este sustrato para el metabolismo celular. En la Figura 4.36 se presenta la comparación de las densidades de corriente de corrosión que circula en la celda electroquímica entre el modelo de hormigón autoreparante y hormigón tradicional.



**Figura 4.36** Contraste entre la densidad de corriente de corrosión para el modelo de (a) Hormigón Autoreparante y (b) Hormigón Tradicional

Por último, el análisis de la masa corroída de hierro  $[Fe^0]$  producto de la formación de los iones  $[Fe^{2+}]$  en la interfaz de la película de acero, demuestra una disminución en la concentración de este metal para el modelo de hormigón autoreparante, también es posible concluir que producto de la actividad biológica en esta alternativa la tasa de pérdida de masa es menor, hasta el límite de 170 días, cuando las bacterias autoreparantes cesan su función biológica dando paso al ingreso de oxígeno al reactor de corrosión. En la Figura 4.37 se presenta la comparación del seguimiento de pérdida de masa corroída por unidad de tiempo entre el modelo de hormigón autoreparante y hormigón tradicional.



**Figura 4.37** Contraste entre la masa corroída de hierro  $[Fe^0]$  entre el modelo de (a) Hormigón Autoreparante y (b) Hormigón Tradicional

Integrando ambas soluciones con respecto al día 170 se puede concluir que utilizando la alternativa de hormigón autoreparante como mecanismo de protección contra la corrosión, este resulta en una disminución de la pérdida de masa del hierro en un 74,8 % en contraste a la alternativa de hormigón tradicional. En la Ecuación 4.1 se presenta el detalle de cálculo del indicador de corrosión ( $I_{corr}$ ) según la pérdida de masa para el día 170 (Datos obtenidos del Gráfico 4.43).

$$I_{corr}(\%) = \frac{Fe_{dia170}^{H.T} - Fe_{dia170}^{H.A}}{Fe_{dia170}^{H.T}} = \frac{0,0183Mg - 0,0046Mg}{0,0183Mg} * 100\% = 74,8\% \quad (4.1)$$

Asimismo, se puede obtener la diferencia de protección contra la corrosión de ambas alternativas integrando las soluciones del gráfico para el día 365. En la Ecuación 4.2 se presenta el detalle de

cálculo del indicador de corrosión ( $I_{corr}$ ) según la pérdida de masa para el día 365 (Datos obtenidos del Gráfico 4.37).

$$I_{corr}(\%) = \frac{Fe_{dia365}^{H.T} - Fe_{dia365}^{H.A}}{Fe_{dia365}^{H.T}} = \frac{0,0198Mg - 0,0167Mg}{0,0198Mg} * 100\% = 15,9\% \quad (4.2)$$

Este indicador es notoriamente menor debido que en el transcurso de este tiempo las bacterias se encuentran inactivas en el reactor de *biofilm*.

#### 4.6 Modelo de Autoreparación Completa

Como último modelo de evaluación de la autoreparación biológica y corrosión en el hormigón armado se simuló condiciones donde la reparación de la microgrieta alcanzara un 100% del área superficial, estas condiciones requieren mantener la concentración de sustrato lo suficientemente alta para mantener las bacterias realizando la función de precipitación de calcita. En la Figura 4.38 se muestra los resultados de concentración de particulados en *biofilm* donde las bacterias autoreparantes permanecen mayor tiempo en el reactor proporcionando mayor concentración de calcita a la grieta, lo anterior se puede visualizar que hasta el día 300 los microorganismos permanecen activos, posterior a esto las bacterias autoreparantes empiezan a decaer aumentando la biomineralización de las bacterias.

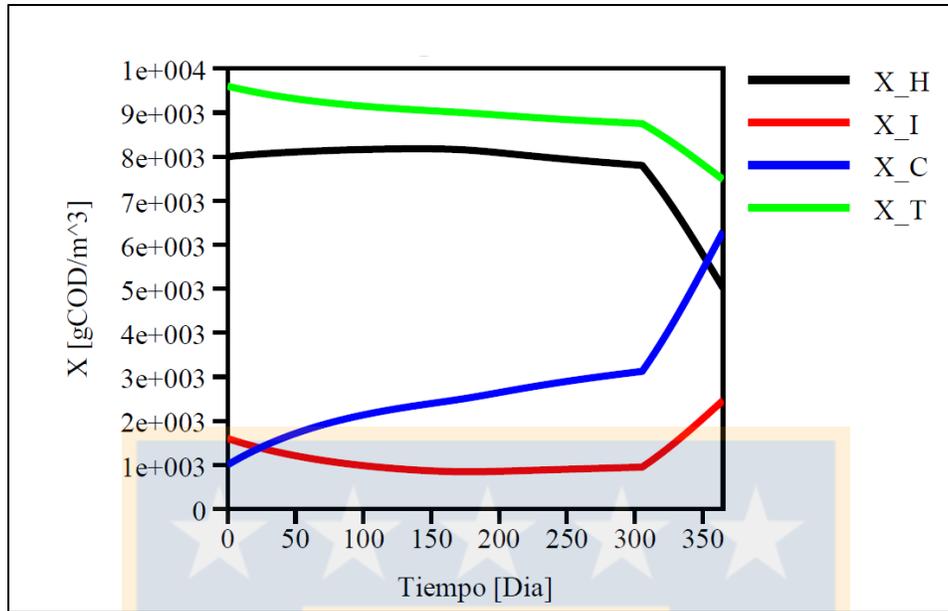


Figura 4.38 Concentración de particulados en el *Biofilm* “Modelo Autoreparación Completa”

El descenso de la concentración de bacterias autoreparantes ocurre por la ausencia del sustrato de lactato de calcio, en el cual se puede observar que acaba totalmente para el día 300, sin embargo, hasta este momento la autoreparación logro un 100% del área superficial sellada. En la Figura 4.39 se muestra la concentración de lactato de calcio para el modelo de autoreparación completa.

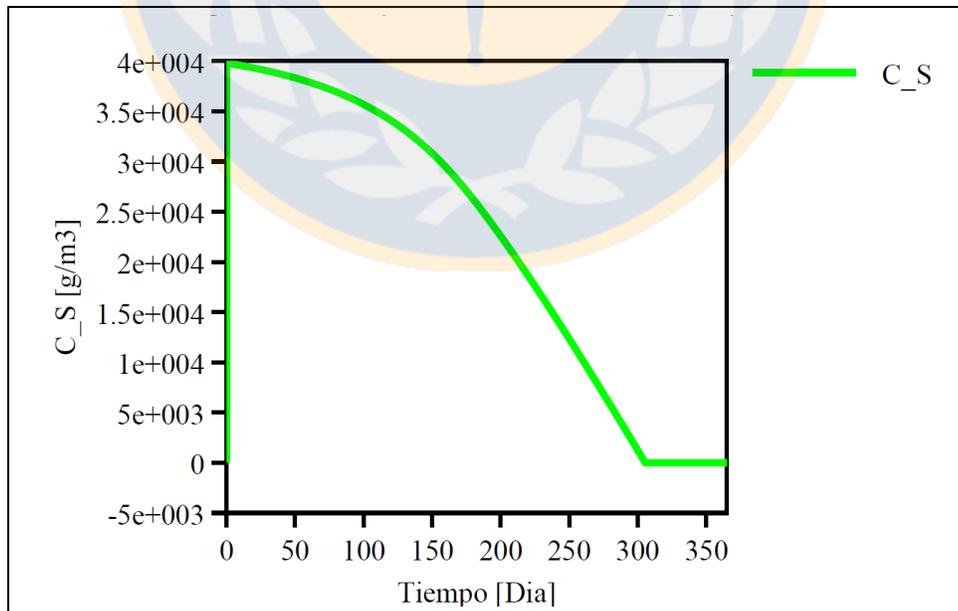


Figura 4.39 Concentración de Lactato de Calcio “Modelo Autoreparación Completa”

Los resultados de corrosión para el modelo de autoreparación completa muestran que se forma precipitado de hidróxido ferroso pero esta cantidad es notoriamente menor a los modelos anteriores, resultando en una concentración de 0.05M para el transcurso de 365 días, un 33% menor a la cantidad formada en el modelo de autoreparación biológica con reparación parcial. En la Figura 4.40 se presenta los resultados de corrosión en el hormigón armado para el modelo de autoreparación completa.

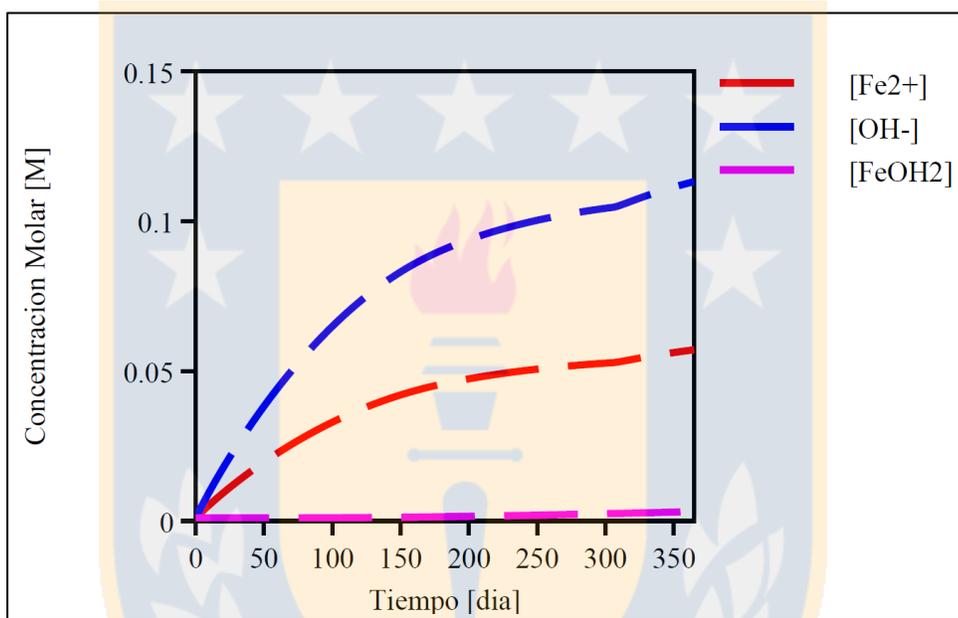
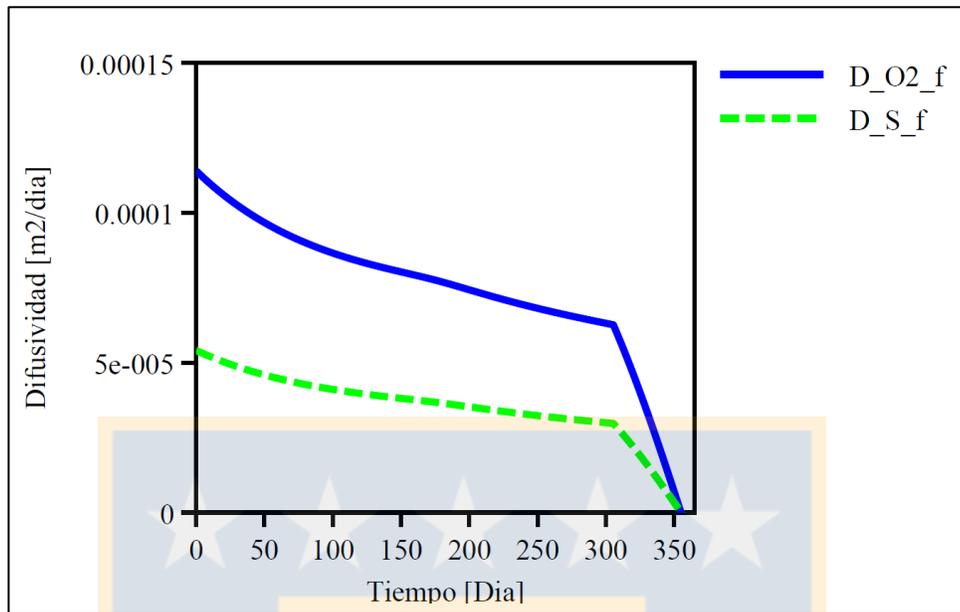


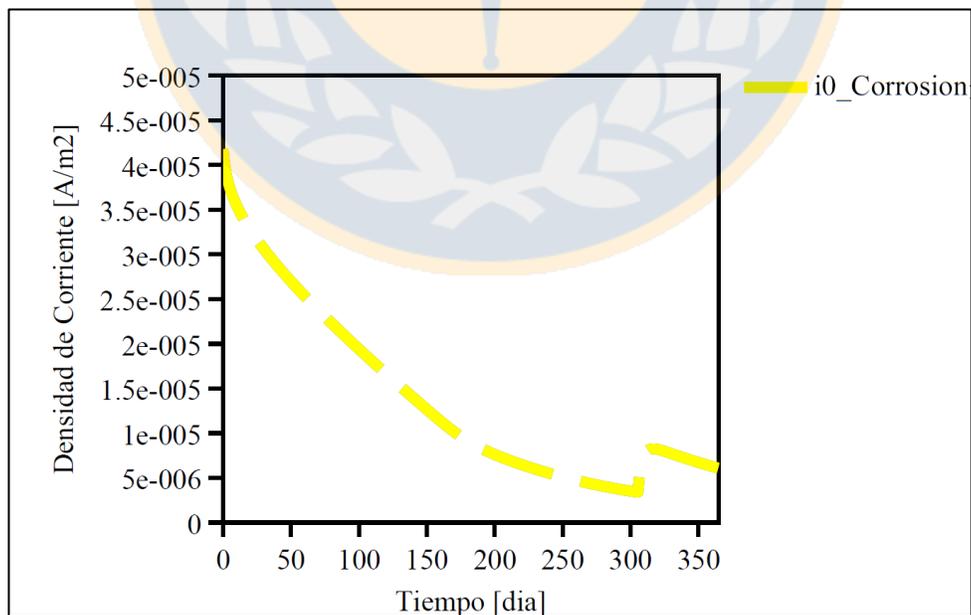
Figura 4.40 Corrosión en el Hormigón Armado “Modelo Autoreparación Completa”

En este modelo se puede visualizar que la difusividad en el *biofilm* tanto del oxígeno como del sustrato decae hasta su totalidad en el día 350 esto ocurre porque a este tiempo la reparación de la grieta es del 100%. En la Figura 4.41 se muestra la difusividad de oxígeno y sustrato en el *biofilm* para el modelo de autoreparación completa.



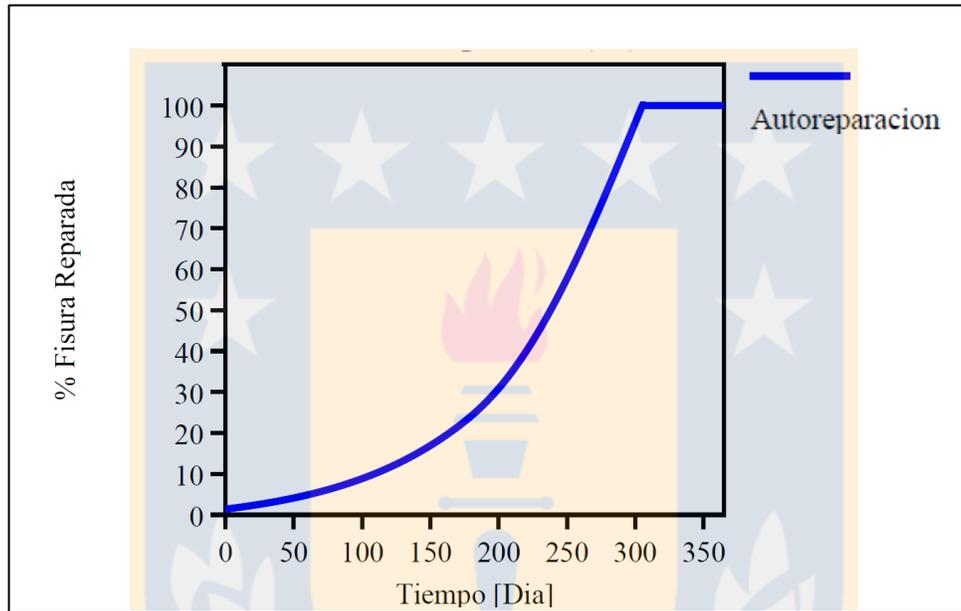
**Figura 4.41** Difusividad de Oxígeno y Sustrato en el *Biofilm* “Modelo Autoreparación Completa”

Este modelo resulta en una densidad de corriente que disminuye a medida que decae la difusividad del oxígeno al reactor de corrosión, observando que llega a un valor cercano a 0 para el día 350, lo anterior producto del cambio de autoreparación de la grieta. La Figura 4.42 muestra la densidad de corriente del modelo de Butler-Volmer para el modelo de autoreparación completa.



**Figura 4.42** Densidad de Corriente de Corrosión “Modelo Autoreparación Completa”

Por último, como se decidió por mantener una cantidad de sustrato no limitante en el modelo, las bacterias autoreparantes del hormigón permanecen en mayor tiempo en la grieta pudiendo liberar la calcita suficiente para rellenar la microfisura en el hormigón, completando un porcentaje de Fisura reparada de un 100%. En la Figura 4.43 se muestra el gráfico de autoreparación completa donde se observa que este se alcanza para el día 300 del modelo.



**Figura 4.43 Porcentaje de Fisura Reparada (%) “Modelo Autoreparación Completa”**

En la Figura 4.44 se muestra la masa corroída de hierro para el modelo de autoreparación completa, donde se puede visualizar una menor cantidad de masa corroída (0.0032Mg) en contraste a los modelos anteriores.

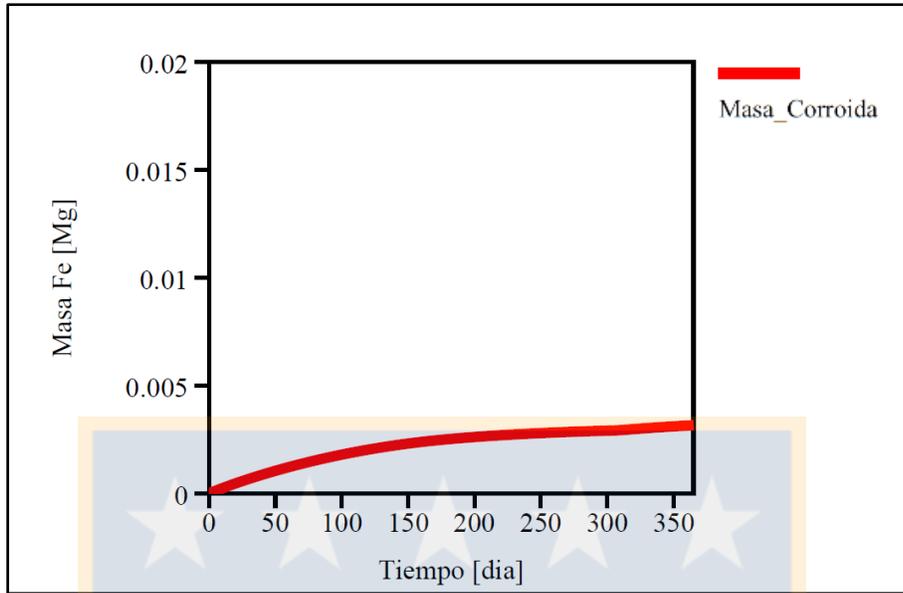


Figura 4.44 Masa corroída de hierro [Fe<sup>0</sup>] “Modelo Autoreparación Completa”

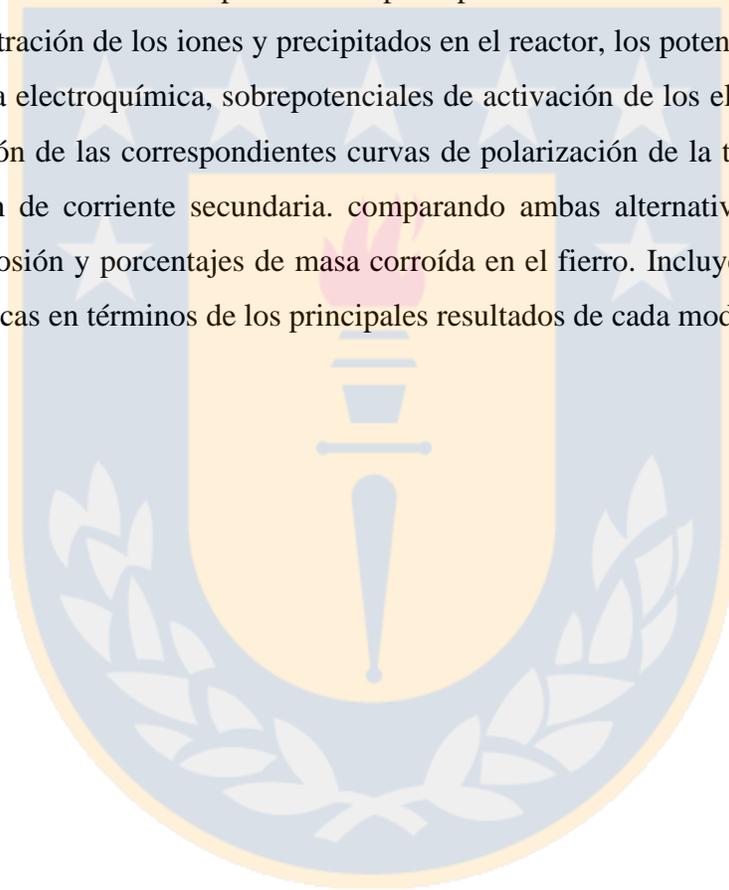
La diferencia de protección contra la corrosión de este modelo con respecto al hormigón tradicional se puede obtener integrando las soluciones del gráfico para el día 365. En la Ecuación 4.3 se presenta el detalle de cálculo del indicador de corrosión ( $I_{corr}$ ) según la pérdida de masa para el día 365 (Datos obtenidos de la Figura 4.44).

$$I_{corr}(\%) = \frac{Fe_{dia365}^{H.T} - Fe_{dia365}^{H.A.C}}{Fe_{dia365}^{H.T}} = \frac{0,0198Mg - 0,0032Mg}{0,0198Mg} * 100\% = 83,9\% \quad (4.3)$$

Para estas condiciones simuladas la pérdida de espesor del modelo de autoreparacion completa resulta en 0.0016mm (Anexo 4.3), el cual es inferior a la evaluación entre los tres modelos.

## 4.7 Conclusión

En este capítulo se presentaron los principales resultados de la modelación numérica de la corrosión en las alternativas de hormigón autoreparante y hormigón tradicional. Se presentaron los principales datos de simulación de las variables de estado, procesos, reactores y *links* difusivos. Se evaluaron los resultados del comportamiento de las bacterias autoreparantes en términos de su crecimiento y decaimiento y como afectó ésta en la autoreparación de las fisuras en el hormigón. Por último, con lo respecta a la corrosión de ambas alternativas se expusieron los principales indicadores relacionados a la corrosión, en términos concentración de los iones y precipitados en el reactor, los potenciales locales del ánodo y cátodo de la celda electroquímica, sobrepotenciales de activación de los electrodos, pendientes de Tafel, y la resolución de las correspondientes curvas de polarización de la teoría de Butler-Volmer para la distribución de corriente secundaria. comparando ambas alternativas, en términos de los indicadores de corrosión y porcentajes de masa corroída en el hierro. Incluyendo una síntesis de las estimaciones analíticas en términos de los principales resultados de cada modelo.



## CAPÍTULO 5 CONCLUSIONES Y COMENTARIOS

En el área de la construcción y la sustentabilidad es indispensable contar con materiales alternativos sostenibles que integren componentes no tradicionales tales como biológicos (microorganismos) que permitan incrementar la resiliencia de los materiales. Debido a esto, se vuelve necesario orientar la investigación de la ingeniería de los materiales hacia una metodología de evaluación de estos procesos en términos de eficiencia y comportamiento frente a agentes ambientales, de tal manera de cuantificar el rendimiento de las soluciones ingenieriles que se proyectan en servicio, ya sea por medio de la modelación numérica y/o de la práctica experimental.

En esta investigación se logró evaluar el efecto de la autoreparación biológica como mecanismo de disminución de la velocidad corrosión de las estructuras de hormigón armado aplicando conceptos teóricos de crecimiento y metabolismo de bacterias heterotróficas y acoplando esta temática a un modelo que incluyó la teoría electroquímica de corrosión de los metales.

Se comparó la corrosión producto de un agrietamiento de hormigón autoreparante (con contenido biológico) con el hormigón tradicional en las barras de acero. El hormigón autoreparante ha demostrado ser una alternativa eficiente para el sellado de grietas en el hormigón según lo investigado por Jonkers y Wiktor (2011) en el marco de esta tesis.

En este trabajo se compararon ambos modelos de corrosión (hormigón tradicional y hormigón autoreparante), para ello se realizó un análisis de las tasas de corrosión mediante la Teoría de Butler-Volmer integrando las curvas de polarización de Tafel. Por un lado, se simuló al hormigón tradicional como un reactor que modela la corrosión y se conecta directamente a la atmósfera para el intercambio de oxígeno. Mientras que la alternativa de hormigón autoreparante se modeló acoplando un reactor de biopelícula conectado entre la atmósfera y el reactor de corrosión con bacterias heterotróficas productoras de calcita. Dicho reactor actuaba como una “resistencia” al paso del oxígeno desde la atmósfera hacia el acero.

Los principales resultados de esta investigación evidenciaron que la alternativa de hormigón autoreparante presenta un menor potencial de corrosión debido a la disminución de difusividad y el consumo de oxígeno por parte de las bacterias en la biopelícula que resulta en una baja tasa de transferencia de oxígeno hacia el hormigón armado. Esto se debe principalmente a la producción de calcita de las bacterias heterotróficas, lo cual influye directamente en la difusividad dentro de la grieta. Esto se refleja en los resultados del potencial de los electrodos locales en la celda electroquímica debido a una menor tasa del proceso de óxido-reducción, lo que provoca que la solución del sistema de ecuaciones de las curvas de polarización de Tafel resulten en sobrepotenciales de corrosión y densidades de corrosión menores en contraste a la utilización de hormigón tradicional.

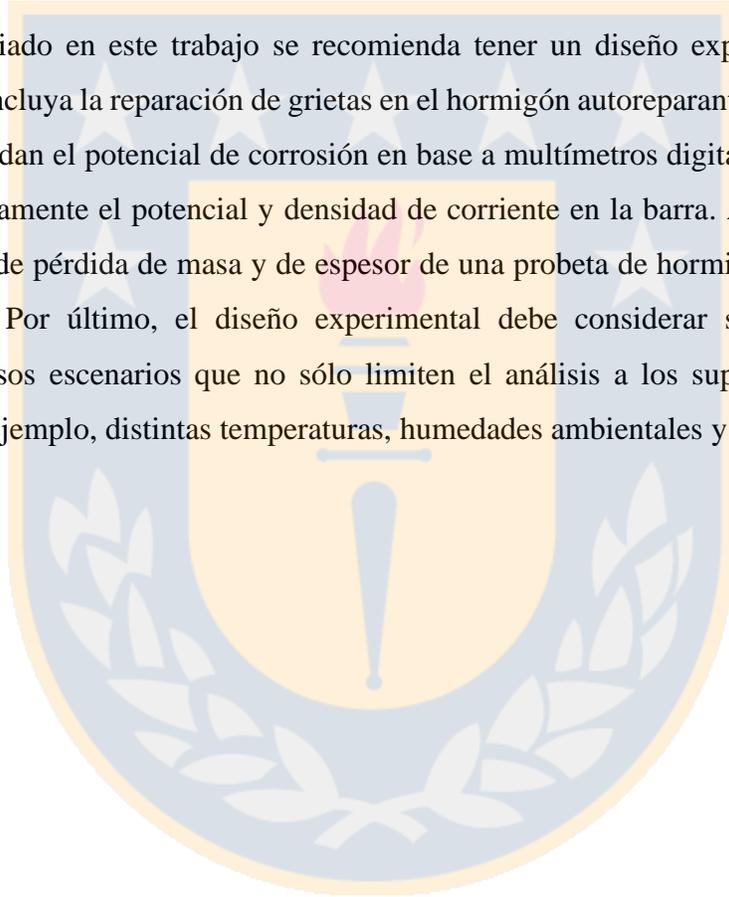
Por otro lado, el enfoque de evaluación de la corrosión según la producción de los iones  $[\text{Fe}^{2+}]$ ,  $[\text{OH}^-]$  y el precipitado de  $[\text{Fe}(\text{OH})_2]$  en el reactor de corrosión, permite concluir que estos productos obtenidos de las reacciones electroquímicas en el acero se encuentran en menor cantidad en el modelo de hormigón autoreparante debido a una menor tasa de corrosión. Esto permitió analizar la precipitación en régimen estacionario del Hidróxido Ferroso  $[\text{Fe}(\text{OH})_2]$  como un modelo patrón de corrosión, lo cual concluye que bajo este enfoque el hormigón autoreparante presenta una diferencia de un 81.2 % de disminución en la corrosión en contraste al modelo de hormigón tradicional.

Asimismo, según los cálculos de pérdida de masa del Hierro de ambos modelos, se concluye que el hormigón autoreparante bajo las mismas condiciones que el hormigón tradicional resulta en una disminución de 74.8 % en la producción de iones  $[\text{Fe}^{2+}]$  esto para el día 170 donde las bacterias cesan su crecimiento. Es importante mencionar que las características de la geometría de la modelación evidencian un cambio en el espesor en la barra, sin embargo, este es despreciable según las condiciones que se simularon entre ambas alternativas, además es importante destacar que esta metodología es influenciada por otros procesos, tales como la expansión del acero producto de la pasivación del metal, los cuales no se incluyeron en los alcances de este trabajo.

El modelo de autoreparación completa del hormigón logra reparar la microgrieta del hormigón si se mantiene la concentración de lactato de calcio presente hasta el día 300, para este tiempo la fisura se sella en un 100% producto de la liberación de calcita de las bacterias autoreparantes, resultando en una tasa de corrosión menor al modelo de autoreparación parcial. El tiempo de consumo del lactato de calcio dependerá de la concentración inicial y disponibilidad de este sustrato para las bacterias.

En base a este trabajo, se propone continuar con futuras líneas de investigación que estén orientadas en evaluar experimentalmente los rendimientos de las bacterias autoreparantes productoras de calcita, estas se deben utilizar como agente curativo en las microfisuras del hormigón. El objetivo de realizar un diseño experimental es cuantificar y calibrar los parámetros de evaluación en el modelo, esto involucra medir la tasa de crecimiento y decaimiento de bacterias, la producción de calcita y su correspondiente cuantificación de la reparación en una probeta de hormigón, con la finalidad de asociar una difusividad de oxígeno hacia el acero.

En base a lo estudiado en este trabajo se recomienda tener un diseño experimental adecuado en laboratorio lo que incluya la reparación de grietas en el hormigón autoreparante, se recomienda contar con equipos que midan el potencial de corrosión en base a multímetros digitales conectados al acero registrando continuamente el potencial y densidad de corriente en la barra. Además, se recomienda realizar un estudio de pérdida de masa y de espesor de una probeta de hormigón armado sometida a agentes agresivos. Por último, el diseño experimental debe considerar someter a las probetas evaluadas en diversos escenarios que no sólo limiten el análisis a los supuestos optados en esta investigación (por ejemplo, distintas temperaturas, humedades ambientales y presencia de sales).



## REFERENCIAS

- Ahmad, Z. (2006) *Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control*. Chem.
- Alva, R. (2003). *Verificación de la ecuación de Nernst*. Laboratorio de investigación UAM Iztapalapa.  
Recuperado de: <http://investigacion.izt.uam.mx/alva/fisicoquimica16.html>
- American Concrete Institute. (2001). *Control of Cracking in Concrete Structures*. ACI 2001.  
Recuperado de: [https://www.concrete.org/Portals/0/Files/PDF/224R\\_01Ch3.pdf](https://www.concrete.org/Portals/0/Files/PDF/224R_01Ch3.pdf)
- Aybar, M., Perez, P., Li, M., Pavissick, J., Nerenberg, R., (2019). Predation creates unique void layer in membrane-aerated biofilms. Recuperado de: [https://ficpubs.uai.cl/files/905\\_Aybar\\_et al2019.pdf](https://ficpubs.uai.cl/files/905_Aybar_et al2019.pdf)
- Brunatti, C., Martín, A. (s.f.) *Equilibrio de precipitación*. Recuperado de: <http://materias.fi.uba.ar/6305/download/EQUILIBRIO%20DE%20PRECIPITACION.pdf>
- Cockrell, B., et al. (2012). *La Química, la Ciencia e Ingeniería de los Materiales*. Recuperado de: <https://www.redalyc.org/pdf/496/49624956011.pdf>
- Dickinson, E. (2014). *Theory of Current Distribution*. COMSOL Blog.  
<https://www.comsol.com/blogs/theory-current-distribution/>
- Feng, K. et al., (2021) *Simulation and Computational Study of CFD on Tube MBR Membrane Assembly*. Hindawi. Recuperado de: <https://www.hindawi.com/journals/ddns/2021/5577715/>

Fernández, R. Sánchez, R. Granados, B. García, J. (2018). *Corrosión*. Universitat Politècnica de Valencia.

Ghassemi, M. y Steinberger-Wilckens, R. (2020). *Fundamentals of electrochemistry*. Science direct. Recuperado de: <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/butler-volmer-equation>

González, J. (2012). *Electroquímica Interfacial*. Cultivalibros. [https://www.researchgate.net/publication/263352973\\_Electroquimica\\_Interfacial\\_Ed\\_Cultivalibros\\_Madrid-2012/figures?lo=1](https://www.researchgate.net/publication/263352973_Electroquimica_Interfacial_Ed_Cultivalibros_Madrid-2012/figures?lo=1)

Instituto del Cemento y del Hormigón de Chile (ICH). (2019). *Hormigón se consolida en Chile*. Biblioteca Técnica. <https://ich.cl/estadisticas>

Jonkers, H. y Wiktor, V. (2011) Quantification of crack-healing in novel bacteria-based self-healing concrete. Researchgate. Recuperado de: [https://www.researchgate.net/publication/251624079\\_Quantification\\_of\\_crack-healing\\_in\\_novel\\_bacteria-based\\_self-healing\\_concrete](https://www.researchgate.net/publication/251624079_Quantification_of_crack-healing_in_novel_bacteria-based_self-healing_concrete)

Meas, Y. (s.f.). *Técnicas electroquímicas de corriente directa para la determinación de la velocidad de corrosión*. Centro de Investigación y Desarrollo en Electroquímica. <http://depa.fquim.unam.mx/labcorr/libro/Teoriacorrosion.PDF>

PBL Netherlands Environmental Assessment Agency (2018). Action and possible impact on CO2 linked to cement production. Recuperado de: <https://www.pbl.nl/en>.

Pfaffe, M., (2014). *Which Current Distribution Interface Do I Use?*. Comsol. Recuperado de: <https://www.comsol.com/blogs/current-distribution-interface-use>.

Polo Universitario de Tecnología Avanzada (2016) *Corrosión*. Universidad Nacional Autónoma de México UNAM. Recuperado de: [http://www.punta.unam.mx/fi\\_papime\\_pe1000720/pdfs/corrosion.pdf](http://www.punta.unam.mx/fi_papime_pe1000720/pdfs/corrosion.pdf)

Sánchez, A. (s.f.). *Montaje y puesta a punto de un potencióstato comercial para llevar a cabo medidas de corrosión electroquímica*. Universidad Carlos III de Madrid. <https://core.ac.uk/download/pdf/30042667.pdf>

Seifan, M., Samani, A., y Berenjian, A. (2016). *Bioconcrete: next generation of self-healing concrete*. *Applied microbiology and biotechnology* 100, 2991-2602.

Siddique, R. y Chahal, N. (2011). *Effect of ureolytic bacteria on concrete properties*. Sciencedirect. Recuperado de: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0950061811001504?via%3Dihub>

Stewart, P., (2003). *Diffusion in Biofilms*. Recuperado de: <https://journals.asm.org/doi/10.1128/JB.185.5.1485-1491.2003>

Stuckrath. C., (2013) *Auto-reparación del hormigón: mejorarla por medio de la precipitación de carbonato de calcio*. Reseachgate. Recuperado de: [https://www.researchgate.net/profile/ClaudiaStuckrath/publication/329360012\\_Autoreparacion\\_del\\_hormigon\\_mejorarla\\_por\\_medio\\_de\\_la\\_precipitacion\\_de\\_carbonato\\_de\\_calcio/links/5c04289592851c63cab5cc41/Auto-reparacion-del-hormigon-mejorarla-por-medio-de-la-precipitacion-de-carbonato-de-calcio.pdf](https://www.researchgate.net/profile/ClaudiaStuckrath/publication/329360012_Autoreparacion_del_hormigon_mejorarla_por_medio_de_la_precipitacion_de_carbonato_de_calcio/links/5c04289592851c63cab5cc41/Auto-reparacion-del-hormigon-mejorarla-por-medio-de-la-precipitacion-de-carbonato-de-calcio.pdf)

Snoeyink, V., Jenkins, D. (1980). *Water Chemistry*. Recuperado de: [http://196.189.45.87/bitstream/123456789/10365/1/Vernon%20L.%20Snoeyink\\_1980.pdf](http://196.189.45.87/bitstream/123456789/10365/1/Vernon%20L.%20Snoeyink_1980.pdf)

## ANEXOS

### Anexo 4.1 Cálculo de pérdida de espesor para el modelo de hormigón autoreparante.

Como se explicó en el Capítulo 2.5 el cálculo de pérdida de masa para el modelo con hormigón autoreparante se realizó mediante los datos simulados de masa corroída de la barra de acero. A continuación, se presenta el cálculo para la estimación de la pérdida de espesor del acero.

Datos:

$$m_f = 0.0167 \text{ mg}$$

$$A = 0,5\text{mm} * 0,5\text{mm} = 2.5 * 10^{-7} \text{m}^2$$

$$t = 365 \text{ dias}$$

$$\rho_{\text{acero}} = 7850 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

Cálculo de velocidad de corrosión por pérdida de masa:

$$v_{\text{corr}}(\text{DM}) = \frac{m_f - m_i}{A * t} = 18.11 \frac{\text{mg}}{\text{m}^2 * \text{dia}}$$

Cálculo de velocidad de corrosión por pérdida de espesor:

$$v_{\text{corr}}(\text{DE}) = \frac{v_{\text{corr}}(\text{DM})}{\rho_{\text{acero}}} = 2.71 * 10^{-13} \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

Pérdida de espesor de la barra de acero para un tiempo de 365 días:

$$\Delta e = v_{\text{corr}}(\text{DE}) * t = 0.0086 \text{ mm}$$

#### Anexo 4.2 Cálculo de pérdida de espesor para el modelo de hormigón tradicional.

El cálculo de pérdida de masa para el modelo con hormigón tradicional se realizó mediante los datos simulados de masa corroída de la barra de acero. A continuación, se presenta el cálculo para la estimación de la pérdida de espesor del acero.

Datos:

$$m_f = 0.0198 \text{ mg}$$

$$A = 0,5\text{mm} * 0,5\text{mm} = 2.5 * 10^{-7} \text{ m}^2$$

$$t = 365 \text{ dias}$$

$$\rho_{\text{acero}} = 7850 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

Cálculo de velocidad de corrosión por pérdida de masa:

$$v_{\text{corr}}(\text{DM}) = \frac{m_f - m_i}{A * t} = 217 \frac{\text{mg}}{\text{m}^2 * \text{dia}}$$

Cálculo de velocidad de corrosión por pérdida de espesor:

$$v_{\text{corr}}(\text{DE}) = \frac{v_{\text{corr}}(\text{DM})}{\rho_{\text{acero}}} = 3.2 * 10^{-13} \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

Perdida de espesor de la barra de acero para un tiempo de 365 días:

$$\Delta e = v_{\text{corr}}(\text{DE}) * t = 0.01 \text{ mm}$$

### Anexo 4.3 Cálculo de pérdida de espesor para el modelo de autoreparación completa.

El cálculo de pérdida de masa para el modelo con autoreparación completa se realizó mediante los datos simulados de masa corroída de la barra de acero. A continuación, se presenta el cálculo para la estimación de la pérdida de espesor del acero.

Datos:

$$m_f = 0.0032 \text{ mg}$$

$$A = 0,5\text{mm} * 0,5\text{mm} = 2.5 * 10^{-7} \text{ m}^2$$

$$t = 365 \text{ dias}$$

$$\rho_{\text{acero}} = 7850 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

Cálculo de velocidad de corrosión por pérdida de masa:

$$v_{\text{corr}}(\text{DM}) = \frac{m_f - m_i}{A * t} = 35.07 \frac{\text{mg}}{\text{m}^2 * \text{dia}}$$

Cálculo de velocidad de corrosión por pérdida de espesor:

$$v_{\text{corr}}(\text{DE}) = \frac{v_{\text{corr}}(\text{DM})}{\rho_{\text{acero}}} = 5.17 * 10^{-14} \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

Perdida de espesor de la barra de acero para un tiempo de 365 días:

$$\Delta e = v_{\text{corr}}(\text{DE}) * t = 0.0016 \text{ mm}$$