

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 987 977**

21 Número de solicitud: 202430363

51 Int. Cl.:

**G01R 19/00** (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN

B2

22 Fecha de presentación:

**08.05.2024**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**18.11.2024**

Fecha de concesión:

**16.05.2025**

45 Fecha de publicación de la concesión:

**23.05.2025**

73 Titular/es:

**UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA  
(100.00%)**

**Camí de Vera, s/n  
46022 Valencia (Valencia) ES**

72 Inventor/es:

**MARTÍNEZ IBERNÓN, Ana;  
SOTO CAMINO, Juan;  
GANDÍA ROMERO, José Manuel;  
GASCH MOLINA, Maria Isabel;  
LLISO FERRANDO, Josep Ramon y  
VALCUENDE PAYÁ, Manuel Octavio**

74 Agente/Representante:

**MALDONADO JORDAN, Julia**

54 Título: **PROCEDIMIENTO PARA LA MONITORIZACIÓN DE pH EN MATERIALES POROSOS**

57 Resumen:

Procedimiento para la monitorización de pH en materiales porosos

La presente invención se refiere a un procedimiento para la monitorización de pH en materiales porosos, preferiblemente en estructuras de hormigón armado. Se utiliza un sensor voltamétrico que comprende un electrodo de metal cuyo potencial de oxidación/reducción tiene una respuesta de tipo Nernstiana ante la variación de pH, o un electrodo de un material conductor cuyas reacciones de oxidación/reducción no se solapan con los inicios de las curvas de oxidación y reducción del disolvente y el potencial al que comienzan dichas curvas tiene una respuesta de tipo Nernstiana ante la variación de pH. Al electrodo se aplica una señal de excitación potenciodinámica que produce una respuesta en intensidad de corriente eléctrica que está relacionada con el pH en el material monitorizado. Preferiblemente, la señal de excitación potenciodinámica aplicada es de forma rectangular o triangular.

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 41 LP 24/2015. Dentro de los seis meses siguientes a la publicación de la concesión en el Boletín Oficial de la Propiedad Industrial cualquier persona podrá oponerse a la concesión. La oposición deberá dirigirse a la OEPM en escrito motivado y previo pago de la tasa correspondiente (art. 43 LP 24/2015).

ES 2 987 977 B2

## DESCRIPCIÓN

### PROCEDIMIENTO PARA LA MONITORIZACIÓN DE pH EN MATERIALES POROSOS

#### 5 SECTOR DE LA TÉCNICA

La presente invención se refiere al campo de los sistemas de monitorización de pH en materiales porosos, especialmente en estructuras de hormigón armado, y más concretamente a un procedimiento para la monitorización de pH.

10

#### ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Los sistemas de monitorización de pH en materiales porosos son una de las medidas más efectivas para lograr la extensión de la vida útil de las estructuras, lo que mejora la sostenibilidad en el sector de la construcción: permite ahorrar recursos, disminuir la huella de carbono y reducir los residuos de construcción y demolición. Indirectamente, dado que la construcción es una industria de intenso consumo energético, el aumento de la vida útil de las estructuras da lugar a una reducción en el consumo de energía y de las emisiones de calor; dos de los principales objetivos en el nuevo programa marco de investigación e innovación de la Unión Europea Horizonte 2030.

20

En el caso de las Estructuras de Hormigón Armado (EHA), el desarrollo de sistemas eficientes y longevos todavía es un desafío. Uno de los sistemas de mayor interés emplea sensores embebidos.

25

El pH de la disolución de poro del hormigón es un parámetro clave en la durabilidad de las EHA. El pH en un hormigón fabricado con cemento Portland oscila entre aproximadamente 12,5 y 13,5. La fuerte alcalinidad de la disolución de poro del hormigón es debida, principalmente, a la formación de iones hidróxido a partir de los óxidos de potasio, de sodio y de calcio presentes en los minerales de clinker del cemento y de otros materiales constituyentes (adiciones), cuando pasan a disolución. Mayoritariamente es la portlandita ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), formada durante la hidratación del hormigón, quien provee la reserva de álcali en el cemento.

30

El pH fuertemente alcalino de la disolución de poro del hormigón favorece la formación de

35

una capa de óxido altamente estable sobre las armaduras embebidas en él. Esta capa, llamada capa pasiva, protege a las armaduras de la corrosión. Sin embargo, este efecto de pasivación puede verse alterado por procesos como la carbonatación, ataque ácido o la lixiviación alcalina. Todos ellos producen la caída del pH. Cuando el pH disminuye por debajo de aproximadamente 11, la capa pasiva comienza a volverse inestable y se destruye dejando desprotegida la armadura de acero frente a la corrosión.

Teniendo todo esto en cuenta, medir el pH del hormigón de forma precisa y fiable es un punto clave en el estudio de la durabilidad de las EHA.

10

Se conocen varios métodos para evaluar el pH de la disolución de poro del hormigón mediante ensayos con muestra. Uno de los más actuales es el método estándar denominado procedimiento de "extracción a alta presión", que emplea equipos muy costosos. Otros métodos convencionales implican la perforación, la extracción de agua de la red porosa y el análisis químico. Estos experimentos suelen ser tediosos y no permiten la monitorización en continuo del pH en las EHA.

15

Por otra parte, los principales sistemas para medir el pH del hormigón se realizan tradicionalmente mediante sensores potenciométricos que presentan problemas de durabilidad y solapamiento de reacciones. Otras tecnologías recientemente utilizadas en sensores de pH para EHAs son los sensores de fibra óptica. Sin embargo, en este tipo de sensores también existen algunas limitaciones, por ejemplo, la señal no sólo cambia por las variaciones de pH y por lo general el mínimo pH que detectan es 10. Esta baja sensibilidad, por ejemplo, no contempla la detección de la carbonatación total del hormigón ( $\text{pH} \leq 8,5$ ) con lo que no se podrán hacer modelos de predicción fiables a través de los valores obtenidos con estos sistemas.

20

25

El uso de sensores embebidos en el hormigón es el sistema de mayor eficiencia para estimar de forma continua y en tiempo real el pH de la disolución de poro del hormigón en las EHAs.

30

La estimación fiable del pH en continuo permitiría definir modelos de predicción que ayudarían a intervenir sobre la estructura de forma óptima, definiendo la zona de ataque antes de que se desarrolle la corrosión activa de las armaduras, reduciendo así costes tanto económicos como medioambientales (menor consumo de recursos en las

35

reparaciones y menor generación de residuos).

Sin embargo, a pesar de los beneficios que supondría el uso de sensores, actualmente no existe ningún sistema comercial. Se puede mencionar una solicitud de patente  
5 US2003211011A1, que divulga un sistema sensor y método de medida para monitorizar el pH de un medio basándose en las características de un material cromático sensible al pH. El sistema incluye una carcasa de superficie transparente, un circuito sensible a la luz encerrado dentro de la carcasa y un material cromático sensible al pH que recubre al menos una parte de la superficie transparente de la carcasa. Pero no se han encontrado indicios  
10 de su comercialización o implementación en estructuras reales.

Por ello, el desarrollo de un sistema de estimación y seguimiento del pH de la disolución de poro del hormigón sigue siendo un desafío abierto.

15 También se conoce el uso de los sensores voltamétricos en distintos campos relacionados con la caracterización de sistemas en disolución y el control de calidad, como por ejemplo en la tecnología de alimentos o para la monitorización de procesos de depuración de aguas residuales, pero esta tecnología no ha sido explotada en medios no acuosos, como por ejemplo es el caso del hormigón. El sistema Corrochip es uno de los pocos ejemplos que  
20 se pueden encontrar en los que se utilice este tipo de sensores embebidos en hormigón. El sistema Corrochip (Ramón Zamora JE. Sistema de Sensores Embebidos para Monitorizar la Corrosión de Estructuras de Hormigón Armado. Fundamento, Metodología y Aplicaciones. [Internet]. Ph.D. Thesis, Universitat Politècnica de València, València, Spain.]: Universitat Politècnica de València; 2018.  
25 <https://riunet.upv.es/handle/10251/111823>) utiliza sensores voltamétricos a los que se les aplica una señal de tren de pulsos voltamétricos para estimar la velocidad de corrosión de las armaduras. Otros ejemplos de sensores voltamétricos que han sido propuestos para uso en EHA, pero que no han sido testados en hormigón y, por tanto, solo se basan en resultados iniciales, son: el sensor de Bujes-Garrido (Bujes-Garrido J, Arcos-Martínez MJ.  
30 Disposable sensor for electrochemical determination of chloride ions. Talanta [Internet]. 2016 Aug; 155:153–7. <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2016.04.038>) para la detección de cloruros y el sensor de Correia para la estimación de la disponibilidad de O<sub>2</sub> (Plusquellec G, Geiker MRR, Lindgård J, Duchesne J, Fournier B, De Weerd K, et al. "Determination of the pH and the free alkali metal content in the pore solution of concrete: Review and  
35 experimental comparison." Cem Concr Res [Internet]. 2017 Jun;96(1):13–26.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.03.002>).

Frente a sensores del tipo fibra óptica y piezoeléctricos, que ya han sido utilizados embebidos en el hormigón, o sistemas tipo self-sensing, los sensores voltamétricos, como  
5 sensores electroquímicos, presentan la ventaja de que la respuesta está directamente relacionada con la composición o la cantidad de una especie electroquímica específica, o con la presencia de un elemento o ion determinado. Si se compara con otros sensores electroquímicos, como son los sensores potenciométricos, cuyo uso está más extendido en la monitorización de las EHA por su simplicidad, los sensores voltamétricos reducen el  
10 efecto de interferencia y solapamiento de reacciones que se produce en los sensores de tipo potenciométrico. Esto es debido a que en los sensores potenciométricos se utiliza un electrodo ion selectivo y se mide su variación de potencial a lo largo del tiempo frente a un electrodo de referencia. Su respuesta de potencial sigue una relación de tipo Nernstiana con el ion al que es selectivo el electrodo. Sin embargo, que sea selectivo no quiere decir  
15 que no reaccione con otros componentes o que no se vea afectado por variaciones en la temperatura, el pH y la humedad. Es por ello por lo que muchas veces con este tipo de sensores se incurre en errores debido a interferencias o solapamientos. Por otra parte, no se puede asegurar su durabilidad a largo plazo. Sin embargo, en el caso de los sensores voltamétricos al aplicar una señal de excitación, dependiendo del potencial aplicado se  
20 favorece una u otra reacción, por lo que analizando la parte de la respuesta correspondiente a la reacción de interés se puede reducir el efecto de las interferencias. En los sensores voltamétricos, técnicas como el electropulido, que no se pueden aplicar en sistemas sensor potenciométrico, aseguran su durabilidad ya que permiten conservar el estado de la superficie del sensor más o menos constante a lo largo del tiempo.

25

Otra ventaja de los sensores voltamétricos frente a los sensores que se han mencionado anteriormente, es que la gran cantidad de información recogida en la respuesta del sensor se puede procesar a través de protocolos estadísticos de análisis multivariante como son el análisis de componentes principales (PCA, por sus siglas en inglés "Principal Component  
30 Analysis"), regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS, por sus siglas en inglés "Partial Least Squares regression") y redes neuronales artificiales (RNA).

No obstante, estos sensores también tienen algunas desventajas como: que la calidad de la medida tiene una gran dependencia de la estabilidad del electrodo de referencia, siendo  
35 los sensores de referencia estables bastante caros.

La aplicación de sensores voltamétricos en un medio poroso como el hormigón presenta ciertas dificultades, pero es prometedora porque puede permitir la detección y la cuantificación de agentes que afectan a la durabilidad de las EHA, así como desarrollar  
5 modelos de control y predicción relacionados con el deterioro de estas, resultando estos modelos más precisos que los desarrollados con sistemas de monitorización ya existentes.

Por tanto, teniendo en cuenta las deficiencias de las tecnologías actuales para su aplicación en materiales porosos, el desarrollo de un sistema de detección, estimación y  
10 predicción de pH en las EHA sigue siendo un reto.

### EXPLICACIÓN DE LA INVENCION

La presente invención se basa en la aplicación de las técnicas voltamétricas en sistemas  
15 para la monitorización de las estructuras de hormigón armado. Se ha desarrollado un sensor electroquímico, aplicable para su uso en materiales porosos como los hormigones y morteros. Particularmente, se ha desarrollado un método capaz de monitorizar el pH en esos medios, cuando el sensor electroquímico está embebido en ellos. El sensor permite medir el valor de pH del hormigón, pero puede ser usado en otros medios como son: suelos,  
20 tanques de almacenamiento de reactivos químicos, aguas residuales, medios biológicos y similares.

Según un aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento para la monitorización de pH en materiales porosos, preferiblemente en estructuras de hormigón  
25 armado. En este procedimiento se utiliza un sensor voltamétrico que comprende un electrodo (a) de metal cuyo potencial de oxidación/reducción tiene una respuesta de tipo Nernstiana ante la variación de pH, o un electrodo (b) de un material conductor cuyas reacciones de oxidación/reducción no se solapan con los inicios de las curvas de oxidación y reducción del disolvente y el potencial al que comienzan dichas curvas tiene una  
30 respuesta de tipo Nernstiana ante la variación de pH. Al electrodo se aplica una señal de excitación potenciodinámica que produce una respuesta en intensidad de corriente eléctrica que está relacionada con el pH en el material monitorizado. Preferiblemente, la señal de excitación potenciodinámica aplicada es de forma rectangular o triangular.

35 Según otro aspecto, la presente invención se refiere al uso del procedimiento arriba

descrito en la monitorización de la carbonatación del hormigón en las estructuras de hormigón armado según el pH estimado.

La presente invención también se refiere al uso del procedimiento arriba descrito para la estimación del pH de la disolución de poro del hormigón.

En las reivindicaciones dependientes se describen realizaciones preferidas de la presente invención.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Además, la palabra "comprende" incluye el caso "consiste en". Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención. Además, la presente invención cubre todas las posibles combinaciones de realizaciones aquí indicadas.

## BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

20

Para complementar la descripción que se está realizando y con objeto de ayudar a una mejor comprensión de las características de la invención, se acompaña como parte integrante de dicha descripción, un juego de dibujos en donde con carácter ilustrativo y no limitativo, se ha representado lo siguiente:

25

Figura 1A - Configuración monosensor.

Figura 1B - Configuración multisensor.

Figura 2A - Señal de excitación de potencial de forma triangular.

Figura 2B - Respuesta de intensidad eléctrica normalizada por la superficie del electrodo de trabajo, frente a la diferencia de potencial aplicada sobre el electrodo de trabajo (voltagrama), densidad de corriente eléctrica. Línea continua negra - pH de la disolución de poro del hormigón 12.4. Línea discontinua - pH de la disolución de poro del hormigón 11,7. Línea discontinua gris - pH de la disolución de poro del hormigón 8.15. PRO - la reacción de reducción de oxígeno.

Figura 3A - Respuesta de intensidad eléctrica normalizada por la superficie del electrodo

de trabajo, frente a la diferencia de potencial aplicada sobre el electrodo de trabajo (voltagrama), densidad de corriente eléctrica, cuando no existe solapamiento entre los picos de oxidación/reducción del electrodo y el inicio de las curvas de oxidación y reducción del disolvente. Línea continua negra - pH de la disolución de poro del hormigón 13. Línea discontinua - pH de la disolución de poro del hormigón 11,7. Línea discontinua gris - pH de la disolución de poro del hormigón 8.

Figura 3B - Correlación del potencial de inicio de la curva de oxidación del agua ( $\Delta E_{OX}$ ) y del potencial de inicio de la curva de reducción del agua ( $\Delta E_{RED}$ ) con el pH.

Figura 4A - Señal de onda rectangular.

10 Figura 4B - Respuesta del sensor embebido en hormigón, densidad de corriente. Línea negra - hormigón con pH de la disolución de poro 13. Línea gris - hormigón con pH de la disolución de poro 8.

Figura 4C - Respuesta del sensor embebido en hormigón. Curva de carga acumulada. Línea negra - hormigón con pH de la disolución de poro 13. Línea gris - hormigón con pH

15 de la disolución de poro 8.

Figura 5 - Gráfico modelo PLS. Valores calculados vs. medidos.

Figura 6 - Correlación del potencial del pico de reducción del Au con el pH.

Figura 7 - Gráfica validación curvas de ajuste. Datos de pH medidos vs. estimados.

Figura 8 - Representación de datos de pH vs  $\beta'_{CO_2}$  obtenidos en probetas de distintos hormigones, en condiciones de humedad diferente, a través de la respuesta del sensor de Ni.

## REALIZACIÓN PREFERENTE DE LA INVENCION

25 La presente invención se refiere a un procedimiento para la monitorización de pH en materiales porosos. En este procedimiento se utiliza un sensor voltamétrico, siendo un aspecto muy novedoso su aplicación en un medio como es el hormigón.

El sensor de pH de tipo voltamétrico puede ser generado a partir de metales u otros materiales conductores, con las siguientes características:

(a) metales cuya oxidación reducción tenga una respuesta de tipo Nernstiana ante la variación de pH. Algunos ejemplos de los metales que tienen este comportamiento son el oro (Au), la plata (Ag), el níquel (Ni), el rutenio (Ru), el rodio (Rh), el platino (Pt) y el iridio (Ir). En estos metales el potencial de los picos relacionados con la adsorción/desorción de

$\text{OH}^-$  y  $\text{O}_2$  se desplazan a valores más positivos a medida que el pH decrece (Fig. 2B).

(b) otros materiales conductores cuyas reacciones de oxidación/reducción no se solapan con las curvas de inicio de oxidación y reducción del disolvente (Fig. 3A) y el potencial al que comienzan dichas curvas tiene una respuesta de tipo Nernstiana ante la variación de pH, siendo el agua el disolvente más común tanto en hormigón como en suelos. Algunos ejemplos de los materiales conductores que tienen este comportamiento son: el grafito, materiales basados en grafito como la fibra de carbono, o el rodio (Rh).

10 A los sensores voltamétricos se aplica una señal de excitación potenciodinámica, en el rango de potenciales de barrido en el que se produce la formación y reducción de las primeras especies oxidadas y se produce el inicio de las curvas de oxidación y reducción del agua (según se observa en las figuras 2B y 3A). Según la invención, se aplica al electrodo la señal de excitación potenciodinámica en un rango de potenciales con una  
15 amplitud máxima de señal de  $2,0 \pm 1,2$  V y una amplitud mínima de  $-2,0 \pm 1,2$  V para pHs comprendidos entre 13 y 4. A partir del procesado y análisis de la corriente eléctrica obtenida como respuesta se estima el pH del electrolito en el que se ha embebido el sensor.

#### Preparación del sensor de pH

20

A modo de ejemplo, se describe la fabricación de un sensor de pH usando Au policristalino o Ni (de 90% de pureza como mínimo). Según una realización de la presente invención, cuando el electrodo este fabricado con un metal, dicho metal tiene una pureza  $\geq 90\%$ , preferiblemente 99%. El procedimiento para la preparación del sensor con cualquiera de  
25 los otros materiales anteriormente enunciados es similar.

Los electrodos se pueden fabricar con los materiales arriba especificados usando laminas o hilos, que a modo de ejemplo se dimensionan de la siguiente manera:

- Laminas: 0,1 a 0,5 mm de espesor; 5 mm a 30 mm de longitud.
- 30 • Hilos: diámetros entre 0,1 mm y 2 mm; longitudes entre 5 mm a 30 mm.

La longitud del electrodo efectiva, entendiendo como efectiva aquella que está en contacto con el hormigón, depende de la porosidad y de la resistividad eléctrica del material en el que el sensor sea embebido. En hormigones de menor porosidad y mayor resistividad  
35 eléctrica se usan superficies mayores. En la Tabla 1 se especifican algunas

recomendaciones según porosidad accesible al agua del hormigón obtenida mediante el ensayo estandarizado UNE 83980.

5 Tabla 1: Dimensiones recomendadas de electrodo de hilo según porosidad accesible al agua del hormigón.

% de porosidad accesible al agua	Electrodos de hilo recomendados	
	Humedad relativa > 50% (T≈25°C)	Humedad relativa < 50% (T≈25°C)
Entre 14 y 16	0,8 mm de diámetro y 30 mm de longitud	1 mm de diámetro y 10 mm de longitud
Entre 12 y 14	1 mm de diámetro y 10 mm de longitud	1 mm de diámetro y 10 mm de longitud
Menor a 9	1 mm de diámetro y 5 mm de longitud	0,8 mm de diámetro y 30 mm de longitud

Se ha mencionado anteriormente que la calidad de la medida de los sensores voltamétricos tiene una gran dependencia de la estabilidad del electrodo de referencia, siendo los sensores de referencia estables bastante caros. Pero este problema puede resolverse  
 10 usando una configuración de celda a dos electrodos. Se ha comprobado que siempre y cuando el contraelectrodo tenga una superficie al menos cuarenta veces superior al electrodo de trabajo, el comportamiento del primero será similar al de una pseudoreferencia.

15 Según la presente invención, existen dos configuraciones de sistema sensor:

Configuración monosensor (Figura 1A): Un electrodo de trabajo (WE) queda embebido en un cilindro de material conductor eléctrico (grafito, acero inoxidable...). Dentro del cilindro se hace la conexión eléctrica al electrodo mediante cable multifilar con cobertura de teflón.  
 20 Para proteger la conexión cable-electrodo y aislar eléctricamente el electrodo del cilindro de material conductor eléctrico se rellena el cilindro, por ejemplo, con resina epoxy. El cilindro de material conductor eléctrico preferiblemente tiene una superficie exterior de al menos 40 veces la superficie útil del electrodo. El cilindro de material conductor eléctrico es el contraelectrodo (CE) del sistema sensor de pH. La conexión eléctrica al CE se hace  
 25 mediante cable multifilar con cobertura de teflón. La unión cable cilindro queda protegida mediante, por ejemplo, resina epoxy.

Configuración multisensor (Figura 1B): Se embeben n sensores de los materiales anteriormente especificados, en el cilindro conductor eléctrico del mismo modo que se hace con un solo electrodo.

5

La configuración multisensor permite que una misma zona esté controlada por varios sensores, por lo que se aumenta la fiabilidad del resultado de estimación frente al caso de configuración monosensor. Por lo que en situaciones en las que la estructura sea de alta sensibilidad por la repercusión que tiene su daño a nivel económico o medioambiental se recomienda el uso de configuración multisensor.

10

#### Técnicas electroquímicas aplicadas

En el sistema sensor la técnica electroquímica utilizada puede ser la voltametría cíclica en forma triangular (CV, por sus siglas en inglés "Cyclic Voltammetry") o la voltametría de escalones de potencial.

15

Se puede aplicar utilizando dos configuraciones:

Configuración tradicional a 3 electrodos, donde el electrodo de trabajo (WE) es el sensor y como contraelectrodo (CE) se usa el cilindro de material conductor eléctrico mostrado en la Figura 1B o bien, en caso de EHAs, la propia armadura de la estructura. Se usa un electrodo de referencia (REF) embebido también en el hormigón.

20

Configuración a 2 electrodos, donde el electrodo de trabajo (WE) es el sensor y como contraelectrodo-pseudoreferencia (CER) se usa el cilindro de material conductor eléctrico mostrado en la Figura 1A o bien la propia armadura de la estructura.

25

La selección de configuración de celda dependerá de la disponibilidad o no de un electrodo de referencia estable, de tal manera que, en caso de no disponerse, se recomienda el uso de la configuración a dos electrodos.

30

#### Señal de forma triangular

Según una realización preferente de la presente invención, en el sensor se aplica una señal

35

de excitación potenciodinámica de forma triangular, según la Figura 2A, en el rango de potenciales donde se produce la reacción de interés, de manera que, tras someter al sensor a un pulso de excitación oxidativa, se aplica uno de relajación reductiva con el fin de alterar lo menos posible la superficie del sensor (recuperando su estado metálico original),  
5 consiguiendo con ello aumentar y asegurar la durabilidad del mismo.

Para el tipo (a) de electrodos, la señal de forma triangular se aplica en el rango de potenciales comprendido entre las curvas de oxidación y reducción del agua ( $\text{pH} \approx 13$ ) y sin llegar a potenciales por encima de 1,1 V respecto al electrodo saturado de calomelanos  
10 (SCE, por sus siglas en inglés, ing. Saturated Calomel Electrode), ya que se forma la capa pasiva de óxido. A modo de ejemplo, para un  $\text{pH} = 13$  los rangos preferentes estarían entre  $0,8 \pm 0,2\text{V}$  y  $-0,8 \pm 0,2\text{V}$  respecto al SCE.

Según una realización preferente de la invención, la velocidad de barrido, en valor absoluto,  
15 puede estar comprendida entre 20 mV/s y 70 mV/s.

Según una realización preferente de la invención, se aplica el rango de potenciales con una amplitud máxima de señal de  $2,0 \pm 1,2\text{V}$  y una amplitud mínima de  $-2,0 \pm 1,2\text{V}$  vs. SCE. En la Figura 2A se muestra un ejemplo de la morfología de las señales de excitación  
20 aplicada.

En las Figuras 2B y 3A se representan dos ejemplos de la respuesta del sensor embebido en hormigón a la señal de excitación de la Figura 2A.

25 Señal de forma rectangular

Según otra realización preferente de la presente invención, se puede aplicar una señal de forma rectangular, que puede ser del tipo mostrado en la Figura 4A, en el rango de potenciales donde se produce la reacción de interés.

30

La señal rectangular aplicada se caracteriza porque durante medio periodo el potencial vale  $\Delta E t = n \neq 0$  (pulso de excitación), y durante el otro medio periodo vale 0 (pulso de relajación).

35 Según una realización preferente de la presente invención, la señal de forma rectangular

se aplica en el rango de potenciales con una amplitud máxima de señal de  $2,0 \pm 1,2V$  y una amplitud mínima de  $-2,0 \pm 1,2 V$ .

Según una realización preferente de la presente invención, la frecuencia de la señal puede estar comprendida entre 1 Hz y 5 Hz.

Según una realización preferente de la presente invención, la amplitud de la señal ( $\Delta E$ ) cambia, en valor absoluto, a razón de 50 mV/T, siendo T el periodo de la señal.

10 En la Figura 4A se muestra un ejemplo de la morfología de las señales de excitación aplicada. En la Figura 4B se muestra un ejemplo de la respuesta al pulso de excitación mostrado en la Figura 4A. Se observa una clara diferencia en la morfología de la curva con el cambio de pH. En la Figura 4C se muestran las curvas de carga acumulada obtenidas a partir de las curvas de densidad de corriente de la Figura 4B. Se puede identificar,  
15 fácilmente, que la carga máxima guarda correlación con el pH de la disolución de poro del hormigón.

Procesado de datos, estimación de pH y predicción de pH

20 Onda triangular

Con la respuesta del sistema en onda triangular, los datos de densidad de corriente eléctrica se almacenan y procesan mediante dos métodos:

25 Método 1: Teniendo en cuenta la gran cantidad de datos que componen la respuesta del sensor, se puede utilizar una técnica de análisis multivariante tradicionalmente utilizada con sensores voltamétricos, que es la regresión de mínimos cuadrados parciales (PLS, por sus siglas en inglés), mediante cualquier software matemático.

30 Método 2: Se utiliza para el caso en el que el electrodo es de metal cuyo potencial de oxidación/reducción tiene una respuesta de tipo Nernstiana ante la variación de pH. Este método se basa en que debe existir una correlación lineal entre el valor de potencial del pico de oxidación o reducción señalado en la Figura 2B (que se nombra como  $\Delta E_{pR}$ ) y el valor del pH de la disolución de poro del material, según la ecuación de Nernst.

35

$$E = E^0 - 0.0591 \cdot pH \quad \text{Ec. 1}$$

donde:

E: es la diferencia de potencial del electrodo en las condiciones de trabajo (V),

5 E<sup>0</sup>: es la diferencia de potencial del electrodo en condiciones de equilibrio (V).

Método 3: Se utiliza para el caso en el que el electrodo es de un material conductor cuyas reacciones de oxidación/reducción no se solapan con los inicios de las curvas de oxidación y reducción del disolvente y el potencial al que comienzan dichas curvas tiene una  
 10 respuesta de tipo Nernstiana ante la variación de pH. Este método se basa en que debe existir una correlación lineal entre el valor de potencial del inicio de las curvas de reducción y oxidación del disolvente señalado en la Figura 3A (que se nombra como  $\Delta E_{ox}$ , para el inicio de la oxidación, y  $\Delta E_{red}$  para el inicio de la reducción) y el valor del pH de la disolución de poro del material, según la ecuación de Nernst (Ec.1). En la Figura 3B se muestra la  
 15 relación lineal de los potenciales  $\Delta E_{ox}$  y  $\Delta E_{red}$  obtenidos de los voltogramas de la Figura 3A con el pH.

Onda rectangular

20 La respuesta del sistema ante la señal de onda rectangular se procesa a través de la densidad de carga acumulada. La carga se obtiene a partir de la integral de función de intensidad respecto del tiempo (Ec. 2). Esta integral se puede resolver geoméricamente teniendo en cuenta que la integral es igual al área que queda bajo la curva (Ec. 3). La curva de carga acumulada se define en cada paso de tiempo según Ec. 4.

25

$$Q = \int i \times dt \quad \text{Ec. 2}$$

$$Q_n = \frac{(i_n + i_{n-1})}{2} \times (t_n - t_{n-1}) \quad \text{Ec. 3}$$

$$Q_{acumulada} = Q_n + Q_{n-1} \quad \text{Ec. 4}$$

donde:

Q: es la carga acumulada (unidad de medida C),

i: es la intensidad de corriente eléctrica (unidad de medida A),

dt: es el diferencial de tiempo,

$Q_n$ : es la carga para un instante de tiempo  $dt$  (unidad de medida C),

$Q_{acumulada}$ : es la carga acumulada para un tiempo (unidad de medida C).

Para obtener un valor de carga acumulada máxima debido solo a cambios de pH la  
 5  $Q_{acumulada\ MÁX}$  se refiere al primer día de medición cuando el material aún no ha sido  
 expuesto lo suficiente para que cambien sus condiciones de pH “normales” (carga máxima  
 acumulada a  $t=0$ ,  $Q_{acumulada\ MÁX\ 0}$ ).

Por otra parte, teniendo en cuenta que el electrodo auxiliar y el electrodo de referencia no  
 10 estarán siempre a la misma distancia del electrodo de trabajo en todos los ensayos y para  
 todos los electrodos, la constante de celda variará de un caso a otro, por lo que para  
 compensar esta variación se divide la resta anteriormente definida por el valor de carga  
 máxima acumulada a  $t=0$ .

15 De acuerdo con lo anterior, el parámetro de correlación (el coeficiente) se define según la  
 Ec. 5.

$$\beta_{CO_2} = \frac{Q_{acumulada\ MÁX} - Q_{acumulada\ MÁX\ 0}}{Q_{acumulada\ MÁX\ 0}} \quad \text{Ec. 5}$$

El coeficiente  $\beta_{CO_2}$  está relacionado directamente con pH como se demuestra a  
 20 continuación.

La carga se define según Ec. 2, donde  $i$  es la suma de todas las corrientes farádicas  
 producidas por la reacción del electrodo con distintos iones contenidos en el electrolito y  
 que pueden expresarse según Ec. 6 (ecuación de Cottrell). En esta ecuación, se expresa  
 25 la variación de la intensidad respecto del tiempo para un determinado ion, en función de su  
 coeficiente de difusión (D) y su concentración (C).

$$i(t) = \frac{n \cdot F \cdot S \cdot D^{\frac{1}{2}} \cdot C}{\sqrt{\pi \cdot t_e}} \quad \text{Ec. 6}$$

donde:

30  $n$ : es el número de electrones en la reacción de reducción u oxidación del analito,

$F$ : es la constante de Faraday (96485 C/mol),

S: es el área del electrodo plano en cm<sup>2</sup>,  
 t<sub>e</sub>: es el tiempo en segundos, en el ensayo.

Por tanto, resolviendo la integral:

$$Q = \int \frac{n \cdot F \cdot S \cdot \sum D_a^{\frac{1}{2}} \cdot C_a}{\sqrt{\pi \cdot t}} \times dt = \frac{F \cdot S \cdot \sum \left( n_a \cdot D_a^{\frac{1}{2}} \cdot C_a \right)}{\sqrt{\pi}} \left[ 2 \cdot t_e^{1/2} \right]_0^m \quad \text{Ec. 7}$$

5

En la ecuación Ec. 7 el subíndice **a** se refiere a todas las especies iónicas contenidas en el electrolito y que reaccionen durante el ensayo con el electrodo, **m** se refiere al tiempo de duración del ensayo en el que se hace la integral. El coeficiente de difusión y la concentración del analito son fijas para un tiempo determinado de exposición a un ambiente.

10

La carga acumulada máxima se dará para un t<sub>e</sub> determinado del ensayo (t<sub>QMAX</sub>), de tal manera que la carga acumulada máxima se puede expresar como:

$$Q_{acumulada}^{MÁX} = \frac{F \cdot S \cdot \sum \left( n_a \cdot D_a^{\frac{1}{2}} \cdot C_a \right)}{\sqrt{\pi}} \left[ 2 \cdot t_e^{1/2} \right]_0^{t_{QMAX}} \quad \text{Ec. 8}$$

15

Además, el sumatorio n<sub>a</sub>·D<sub>a</sub><sup>1/2</sup>·C<sub>a</sub>, se puede descomponer separando el termino referido a los OH<sup>-</sup> contenidos en la disolución de poro del hormigón.

$$Q_{acumulada}^{MÁXIMA} = \frac{F \cdot S \cdot \left[ n_{OH^-} \cdot D_{OH^-}^{\frac{1}{2}} \cdot C_{OH^-} + \sum_{b \neq OH^-} \left( n_b \cdot D_b^{\frac{1}{2}} \cdot C_b \right) \right]}{\sqrt{\pi}} \left[ 2 \cdot t_e^{1/2} \right]_0^{t_{QMAX}} \quad \text{Ec. 9}$$

20 Se sustituye Ec. 9 en Ec. 5 y saca como factor común, tanto en numerador como en denominador,  $\frac{F \cdot S}{\sqrt{\pi}} \left[ 2 \cdot t^{1/2} \right]_0^{t_{QMAX}}$ , de tal manera que se cancelan los términos.

$$\beta_{CO2} = \frac{\left[ n_{OH} \cdot D_{OH}^{\frac{1}{2}} \cdot C_{OH} + \sum_{b \neq OH} \left( n_b \cdot D_b^{\frac{1}{2}} \cdot C_b \right) \right] - \left[ n_{OH0} \cdot D_{OH0}^{\frac{1}{2}} \cdot C_{OH0} + \sum_{b \neq OH} \left( n_b \cdot D_b^{\frac{1}{2}} \cdot C_b \right) \right]}{\left[ n_{OH0} \cdot D_{OH0}^{\frac{1}{2}} \cdot C_{OH0} + \sum_{b \neq OH} \left( n_b \cdot D_b^{\frac{1}{2}} \cdot C_b \right) \right]}$$

Ec. 10

Por otra parte, teniendo en cuenta que la señal de excitación ha sido diseñada para que en

la respuesta del sensor la reacción predominante sea la producida con los OH<sup>-</sup>, tanto en oxidación como en reducción, entonces el termino referido a otros analitos puede despreciarse frente al de OH<sup>-</sup>.

$$\beta_{CO_2} = \frac{\left[ n_{OH} \cdot D_{OH}^{\frac{1}{2}} \cdot C_{OH} \right] - \left[ n_{OH_0} \cdot D_{OH_0}^{\frac{1}{2}} \cdot C_{OH_0} \right]}{\left[ n_{OH_0} \cdot D_{OH_0}^{\frac{1}{2}} \cdot C_{OH_0} \right]} \quad \text{Ec. 11}$$

5

Considerando que los coeficientes de difusión se mantienen prácticamente constantes con el tiempo de exposición, entonces la Ec. 11 queda del siguiente modo:

$$\beta_{CO_2} = \frac{C_{OH} - C_{OH_0}}{C_{OH_0}} = \frac{C_{OH}}{C_{OH_0}} - 1 \quad \text{Ec. 12}$$

10 donde:

C<sub>OH</sub>: es la concentración de OH<sup>-</sup> a un determinado tiempo de exposición,

C<sub>OH 0</sub>: es la concentración de OH<sup>-</sup> el primer día de medida o exposición.

Por tanto, β<sub>CO2</sub> depende de la variación de la concentración de OH<sup>-</sup> en el tiempo.

15 Si se tiene en cuenta:

$$pOH = -\log(OH^-) \quad \text{Ec. 13}$$

$$pH + pOH = 14 \quad \text{Ec. 14}$$

Entonces la Ec. 12 se puede expresar como:

$$\beta_{CO_2} = \frac{10^{pH-14}}{10^{pH_0-14}} - 1 \quad \text{Ec. 15}$$

20 Siendo pH<sub>0</sub>, el pH el primer día de medida o exposición.

Simplificando:

$$\beta_{CO_2} = 10^{pH-pH_0} - 1 \quad \text{Ec. 16}$$

25 Pasando -1 al otro lado de la igualdad y aplicando logaritmo decimal:

$$\log(\beta_{CO_2} + 1) = pH - pH_0 \quad \text{Ec. 17}$$

$$\beta'_{CO_2} = \log(\beta_{CO_2} + 1) \quad \text{Ec. 18}$$

La ecuación queda:

$$\beta'_{CO_2} = pH - pH_0 \quad \text{Ec. 19}$$

$$pH = \beta'_{CO_2} + pH_0 \quad \text{Ec. 20}$$

## 5 Modelo de estimación y predicción del grado de carbonatación del hormigón

Teniendo en cuenta el pH estimado a la profundidad del sensor en un tiempo determinado se puede indicar el grado de carbonatación del hormigón, entendiendo la carbonatación del hormigón en 3 grados o fases según pH y según lo especificado en la tabla 2.

10

Tabla 2: Grados de carbonatación según el pH de la disolución de poro del hormigón

pH	Grado de carbonatación
>12	Hormigón en condiciones normales, no carbonatado
12 ≥ pH > 9	Inicio de la carbonatación del hormigón
9 ≥ pH ≥ 7.5	Hormigón totalmente carbonatado

A través del resultado obtenido en la estimación del tiempo que tarda en llegar el frente de variación de pH a la altura de la armadura se puede estimar en cuanto tiempo se alcanzará un grado determinado de carbonatación a la profundidad de la armadura.

15

Sabiendo el tiempo al que se da un pH determinado a la altura del sensor se puede estimar cuanto tiempo tardará el frente de variación de pH en llegar a la altura del sensor. Considerando que el avance del frente de cambio de pH en un material poroso seguirá la ecuación:

20

$$d = K_{CO_2} \sqrt{t} \quad \text{Ec. 21}$$

dónde:

d: es profundidad a la que ha llegado el frente de cambio de pH (mm),

$K_{CO_2}$ : es una constante (mm/año<sup>1/2</sup>) y

25 t: es el tiempo (años).

## Ejemplos

## Ejemplo 1. Onda triangular

5

A modo de ejemplo, en la Figura 5, a través de resultados empíricos obtenidos con sensor de Au embebido en hormigón, se muestran los valores de pH predichos mediante modelo PLS frente a los medidos. El número de muestras usadas en el modelo fue 60. Se utilizaron dos variables Latentes (LV). La calibración y ajuste del modelo era buena. La recta de ajuste (Figura 5, línea Fit) es muy próxima a la recta 1:1, siendo el valor de  $R^2$  muy bueno (0,937) y, además, el valor de RMSEC (raíz del error cuadrático medio de calibración) es de 0,39 unidades de pH. Todos estos parámetros miden la bondad del ajuste entre los datos y el modelo de calibración. En este caso, los valores de los mismos indican un ajuste bueno con los datos de calibración.

15

El ensayo se realizó con el sensor de Au embebido en un hormigón convencional sin adiciones de relación a/c=0,8. La señal de excitación utilizada fue de forma triangular del tipo mostrado en la Figura 2A, estando el rango de potenciales barrido entre -1,1 V y 1 V vs. SCE y siendo la velocidad de barrido de 20 mV/s.

20

Para obtener los valores reales de pH de la disolución de poro del hormigón en la probeta se realizó una perforación de 4 cm de profundidad y 1 cm de diámetro en el centro de esta para la medida de pH según el método "in-situ leaching".

25

Tras el curado la probeta se sumergió en una disolución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  con el fin de inhibir la difusión masiva de hidróxido desde la disolución de poro del hormigón a la disolución en la que se encontraba sumergida la probeta (pH≈13).

30

Acabados los ensayos en condiciones normales de pH, se introdujo la probeta en una cámara de carbonatación donde permaneció durante 86 días. De este modo, se aseguró la carbonatación completa de la misma según estudios previos de caracterización. Tras la carbonatación, se consiguió un pH muy próximo a la neutralidad.

35

A continuación, para variar el pH de la disolución de poro hacia pHs más básicos, la probeta se fue sumergiendo en disoluciones tampón compuestas de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y  $\text{NaHCO}_3$ . El pH de

estas disoluciones se iba aumentando hasta llegar a 11.

Se varió el pH de la probeta en un rango comprendido entre 12,5 (pH en condiciones normales de la disolución de poro del hormigón) y 8 (pH de disolución de poro del hormigón en condiciones de carbonatación). El estudio a cada pH se realizó en estado saturado (SAT) y en condiciones atmosféricas (ATM) ( $T=22 \pm 3^\circ\text{C}$ ;  $HR \approx 60\%$ ).

Los ensayos a cada pH se comenzaron siempre en SAT. Para estado ATM, tras los ensayos en SAT, se secó la probeta durante 48 h en estufa a  $50^\circ\text{C}$ . A continuación, se dejó enfriar en desecador durante 24h y, finalmente, se dejó expuesta a condiciones de laboratorio. Al cambiar de estado, de SAT a ATM o viceversa, a un mismo pH, se comenzaba el ensayo cuando la variación del peso de la probeta entre dos días consecutivos no variaba más de un 2 %.

El pH de la disolución de poro del hormigón en cada estado se midió mediante el método de "in-situ leaching" en las condiciones de SAT.

El modelo también se validó usando 20 muestras no utilizadas en la calibración. En esta validación el resultado de  $R^2$  fue 0,908 y el valor de RMSE fue 0,637 unidades de pH.

#### Ejemplo 2. Onda triangular

A modo de ejemplo, en la Figura 6, se demuestra, a través de resultados empíricos obtenidos con sensor de Au, que el potencial del pico de reducción obtenido en voltametría cíclica (pico señalado en Figura 2B) aplicando una señal triangular (Figura 2A), guarda relación lineal con el pH de la disolución de poro del hormigón, mostrando valores de  $R^2$  superiores a 0,82 (Figura 6). El RMSE obtenido en la curva de condiciones SAT fue de 0,342 unidades de pH y el de las condiciones ATM fue de 0,977.

El ensayo se realizó con el sensor de Au embebido en un hormigón convencional sin adiciones de relación  $a/c=0,8$ . La señal de excitación utilizada fue de forma triangular del tipo mostrado en la Figura 2A, estando el rango de potenciales barrido entre  $-1,1\text{ V}$  y  $1\text{ V}$  vs. SCE y siendo la velocidad de barrido de  $20\text{ mV/s}$ . La metodología utilizada para obtener el pH de la disolución de poro del hormigón era la misma que la explicada en el Ejemplo 1. También se siguieron los mismos pasos de ensayo. Las medidas realizadas en condiciones

de probeta saturada de agua se han representado en la gráfica de la Figura 6 bajo el nombre de SAT, y las medidas realizadas en condiciones ambientales bajo el nombre de ATM.

- 5 El ajuste anterior se validó mediante 20 muestras no usadas en el mismo. La recta de ajuste (Figura 7, línea Fit) es muy próxima a la recta 1:1, siendo el valor de  $R^2$  muy bueno (0,857) y, además, el valor de RMSEV (raíz del error cuadrático medio de calibración) es de 0,39 unidades de pH.
- 10 Por tanto, el modelo de estimación se basa en una función lineal, Ec. 21. El  $\Delta E_{PR}$  es el valor del potencial del pico de reducción (Fig.2A). Los parámetros  $m_1$  y  $n_1$  serán constantes para unas condiciones de humedad específicas. Estos parámetros deben corregirse en función de la humedad.

$$pH = m_1 \cdot \Delta E_{PRR} + n_1 \quad \text{Ec. 22}$$

15

Ejemplo 3. Onda rectangular

A modo de ejemplo, en la Figura 8, se demuestra, a través de resultados empíricos obtenidos con sensor de Ni, que el parámetro guarda relación lineal directa con el pH de la disolución de poro del hormigón. La representación de los datos de pH medidos frente al  $\beta'_{CO_2}$  correspondiente muestran una buena correlación lineal, con un  $R^2$  mayor a 0,96. Se puede comprobar como la ordenada en el origen tiene un valor cercano a 13 en todo caso, que es un valor cercano al valor típico de pH de un hormigón en condiciones normales (valores de pH entre 12,5 y 13).

25

El ensayo se realizó con el sensor de Ni embebido en tres tipos diferentes de hormigones convencionales sin adiciones de relaciones  $a/c=0,8$ ,  $a/c=0,6$  y  $a/c=0,5$ . La señal de excitación utilizada fue de forma rectangular del tipo mostrado en la Figura 4A. La frecuencia de la señal fue de 2 Hz (periodo  $T= 500$  ms). La metodología utilizada para obtener el pH de la disolución de poro del hormigón era la misma que la explicada en el

30 Ejemplo 1.

También se siguieron los mismos pasos de ensayo en cada probeta. Las medidas realizadas en condiciones de probeta saturada de agua se han representado en la gráfica

de la Figura 7 bajo el nombre de SAT, y las medidas realizadas en condiciones ambientales bajo el nombre de ATM.

Por tanto, el modelo de estimación se basa en una función lineal, Ec. 23. Los parámetros  $m_2$  y  $n_2$  son constantes para unas condiciones de humedad específicas. Estos parámetros deben corregirse en función de la humedad.

$$pH = m_2 \cdot \beta'_{CO_2} + n_2 \quad \text{Ec. 23}$$

Ejemplo 4. Predicción

10

Sabiendo el tiempo al que se estima un  $pH \leq 9$  (hormigón carbonatado según se muestra en la tabla 2), a la altura del sensor se calcula la constante de carbonatación:

$$K_{CO_2} = \frac{d_{sens}}{\sqrt{t_{sens}}} \quad \text{Ec. 24}$$

dónde:

15

$d_{sens}$ : es profundidad del sensor (mm),

$t_{sens}$ : tiempo en el que se estima un  $pH \leq 9$  a la profundidad del sensor y

$K_{CO_2}$ : es una constante ( $mm/año^{1/2}$ ).

20

Con la  $K_{CO_2}$  calculada y una profundidad determinada ( $d$ ) en mm, usando la ecuación Ec. 25 se puede estimar en cuanto tiempo ( $t$ ) llegara el frente de variación de pH a ese punto.

$$t = \frac{d_{sens}^2}{K_{CO_2}^2} \quad \text{Ec. 25}$$

Conclusiones: Sensibilidad del sensor, interferencias y error de estimación

25

El rango de pHs que los sensores son capaces de detectar en el hormigón está comprendido entre 8 y 13. En disolución, el rango de pHs al que se ha calibrado los sensores es de 4 a 13.

30

Se ha comprobado que la respuesta de los sensores es independiente del efecto de la fuerza iónica.

Cuando el procesado de datos se hace mediante el modelo PLS el efecto de la temperatura y de la humedad es despreciable.

5 Cuando el procesado de datos se hace a través del modelo simple de regresión lineal mediante el parámetro  $\beta_{CO_2}$  en el modelo se introducen correcciones por humedad. Siendo el efecto de la temperatura prácticamente despreciable.

En la tabla aparecen valores aproximados de RMSE obtenidos con los dos métodos de estimación y con los dos tipos de sensores en distintos ensayos

10

Sensor	RMSE modelo PLS	RMSE modelo lineal (onda triangular)	RMSE modelo lineal (onda rectangular)
<b>Au</b>	0,64 ud. pH	0,76 ud. pH	0,92 ud. pH
<b>Ni</b>	0,66 ud. pH	1,2 ud. pH	0,44 ud. pH

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la monitorización de pH en materiales porosos, caracterizado porque:
  - 5 - se utiliza un sensor voltamétrico de pH embebido en el material poroso, dicho sensor comprende:
    - un electrodo de metal cuyo potencial de oxidación/reducción tiene una respuesta de tipo Nernstiana ante la variación de pH, o
    - un electrodo de un material conductor cuyas reacciones de oxidación/reducción
    - 10 no se solapan con los inicios de las curvas de oxidación y reducción del disolvente y el potencial al que comienzan dichas curvas tiene una respuesta de tipo Nernstiana ante la variación de pH,
  - se aplica al electrodo una señal de excitación potenciodinámica,
  - se produce una respuesta en intensidad de corriente eléctrica que está relacionada
  - 15 con el pH en el material monitorizado.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que los materiales porosos se conforman de hormigón.
- 20 3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el metal del electrodo se elige del grupo que comprende Ag, Au, Ni, Ru, Rh, Pt e Ir.
4. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que el metal del electrodo se elige del grupo que comprende Ni y/o Au.
- 25 5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el metal del electrodo tiene una pureza  $\geq 90\%$ .
6. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que el metal del electrodo tiene una
- 30 pureza de 99%.
7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en el que el material conductor del electrodo se elige del grupo que comprende Rh, grafito y materiales basados en grafito como fibra de carbono.

35

8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el electrodo tiene forma de una lámina o un hilo.
9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que la lámina tiene un espesor de entre 0,1 y 0,5 mm, y una longitud de entre 5 y 30 mm.
10. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que el hilo tiene un diámetro de entre 0,1 y 2 mm, y una longitud de entre 5 y 30 mm.
- 10 11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se aplica al electrodo la señal de excitación potenciodinámica en un rango de potenciales con una amplitud máxima de señal de  $2,0 \pm 1,2$  V y una amplitud mínima de  $-2,0 \pm 1,2$  V.
12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la señal de excitación potenciodinámica que se aplica es de forma triangular o rectangular.
- 15 13. Procedimiento según la reivindicación 12, en el que para la señal de forma triangular se aplica una velocidad de barrido comprendida entre 20 mV/s y 70 mV/s.
- 20 14. Procedimiento según la reivindicación 12, en el que para la señal de forma rectangular se aplican pulsos con una frecuencia de la señal de entre 1 y 5 Hz.
15. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 12 ó 14, en el que para la señal de forma rectangular la amplitud de la señal cambia a razón de 50 mV/T, siendo T el periodo de la señal.
- 25 16. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se utiliza el sensor voltamétrico en configuración monosensor que comprende un electrodo embebido en un cilindro de material conductor eléctrico.
- 30 17. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-15, en el que se utiliza el sensor voltamétrico en configuración multisensor que comprende n electrodos embebidos en un cilindro de material conductor eléctrico.

18. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 16-17, en el que el cilindro de material conductor eléctrico constituye un contraelectrodo (CE) y tiene una superficie exterior de al menos cuarenta veces la superficie útil del electrodo.
- 5 19. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-13, en el que
- al electrodo se aplica rampa de potencial de forma triangular, y
  - se calcula el valor del pH basado en un modelo PLS.
20. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-6, 8-13, en el que
- 10 - al electrodo del metal cuyo potencial de oxidación/reducción tiene una respuesta de tipo Nernstiana ante la variación de pH, se aplica una rampa de potencial de forma triangular, y
- se calcula el valor de pH basado en una correlación entre el potencial de pico de oxidación o reducción del metal de tipo Nernstiana basado en la correlación
- 15 existente con el pico de reducción.
21. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-2, 7-13, en el que
- al electrodo del material conductor cuyas reacciones de oxidación/reducción no se solapan con los inicios de las curvas de oxidación y reducción del disolvente y el
- 20 potencial al que comienzan dichas curvas tiene una respuesta de tipo Nernstiana ante la variación de pH, se aplica rampa de potencial de forma triangular y
- se calcula el valor de pH basado en una correlación entre el potencial de pico de oxidación o reducción del material conductor de tipo Nernstiana basado en la
- 25 correlación existente con el inicio de la curva de oxidación del agua y/o de reducción del agua.
22. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-11 ó 14-15, en el que
- al electrodo se aplican pulsos de excitación de forma rectangular, y
  - se calcula el pH basado en un parámetro de correlación  $\beta'_{CO_2}$  según la siguiente
- 30 fórmula:

$$\beta'_{CO_2} = \log(\beta_{CO_2} + 1) \quad \text{Ec. 18}$$

donde:

$$\beta_{CO_2} = \frac{Q_{acumulada\ MÁX} - Q_{acumulada\ MÁX\ 0}}{Q_{acumulada\ MÁX\ 0}} \quad \text{Eq. 5}$$

donde:

$Q_{\text{acumulada MÁX}}$ : es el valor de carga acumulada máxima para un periodo de exposición  $t$ .

$Q_{\text{acumulada MÁX } 0}$ : es el valor de carga acumulada máxima para el primer día de medición.

- 5 23. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 19-22, que comprende calcular tiempo ( $t$ ) que tarda en llegar el frente de variación del pH de la disolución de poro del hormigón a una profundidad determinada, según las siguientes fórmulas:

$$K_{CO2} = \frac{d_{sens}}{\sqrt{t_{sens}}} \quad \text{Ec. 24}$$

dónde:

- 10  $d_{sens}$ : es profundidad del sensor (mm),  
 $t_{sens}$ : tiempo en el que se estima un  $\text{pH} \leq 9$  a la profundidad del sensor, y  
 $K_{CO2}$ : es una constante ( $\text{mm/año}^{1/2}$ ).

$$t = \frac{d_{sens}^2}{K_{CO2}^2} \quad \text{Ec. 25}$$

15

24. Uso del procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 19-23, para la monitorización de la carbonatación del hormigón en las estructuras de hormigón armado según el pH estimado.

- 20 25. Uso del procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 19-22, para la estimación del pH de la disolución de poro del hormigón.

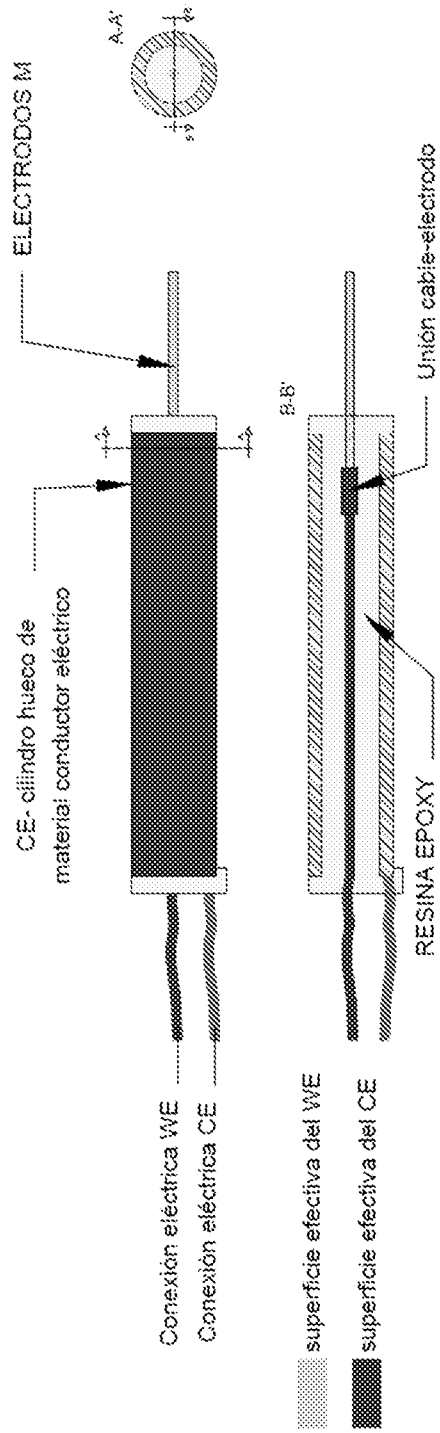


Fig. 1A

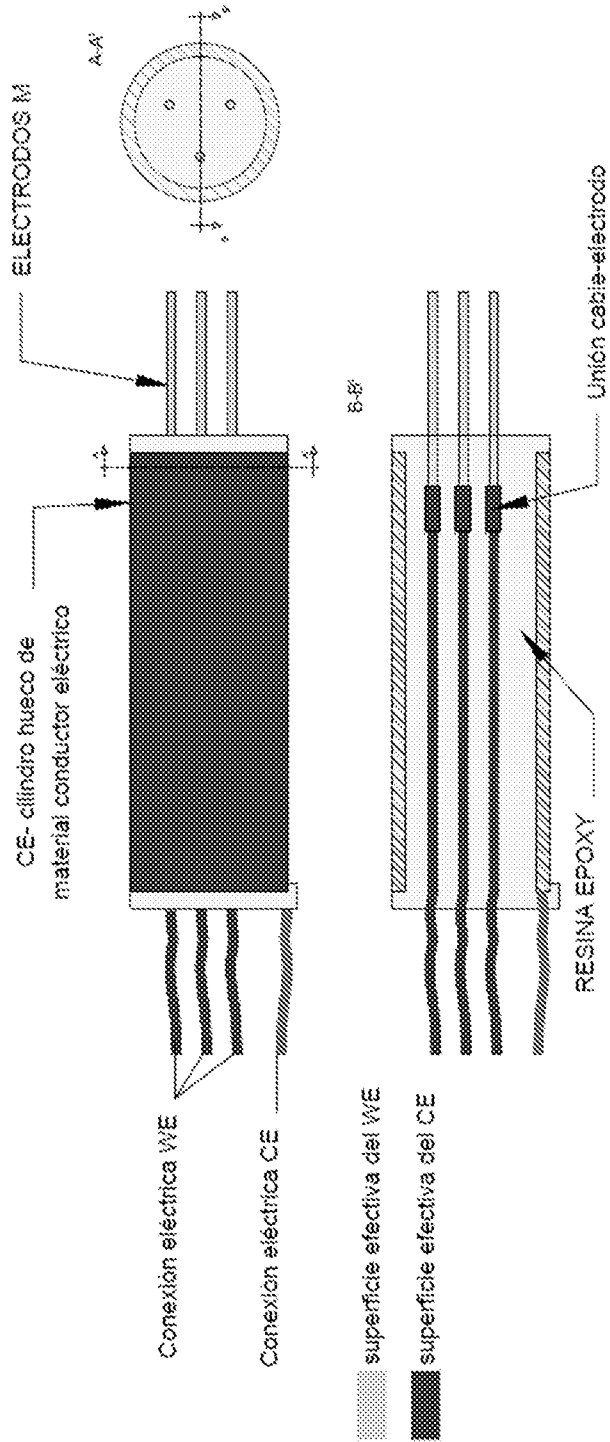


Fig. 1B

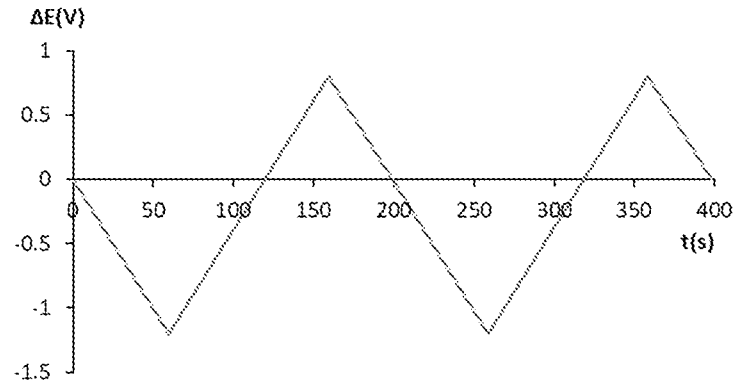


Fig. 2A

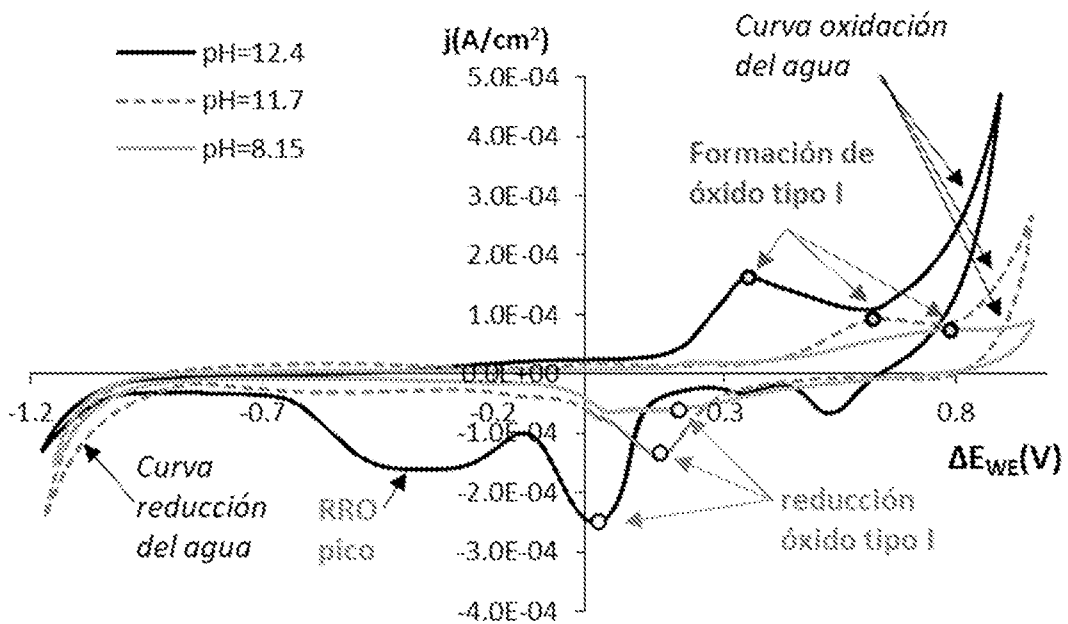


Fig. 2B

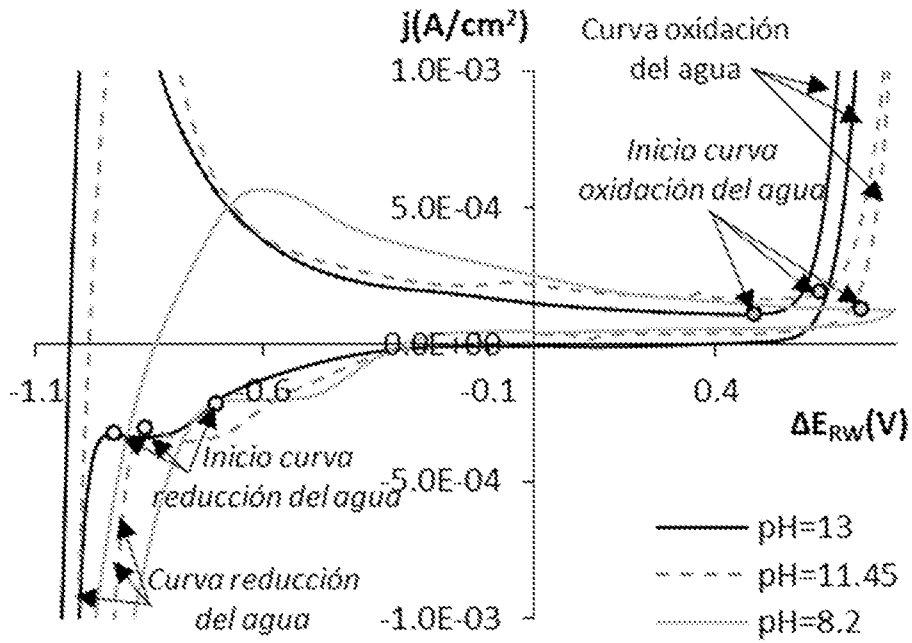


Fig. 3A

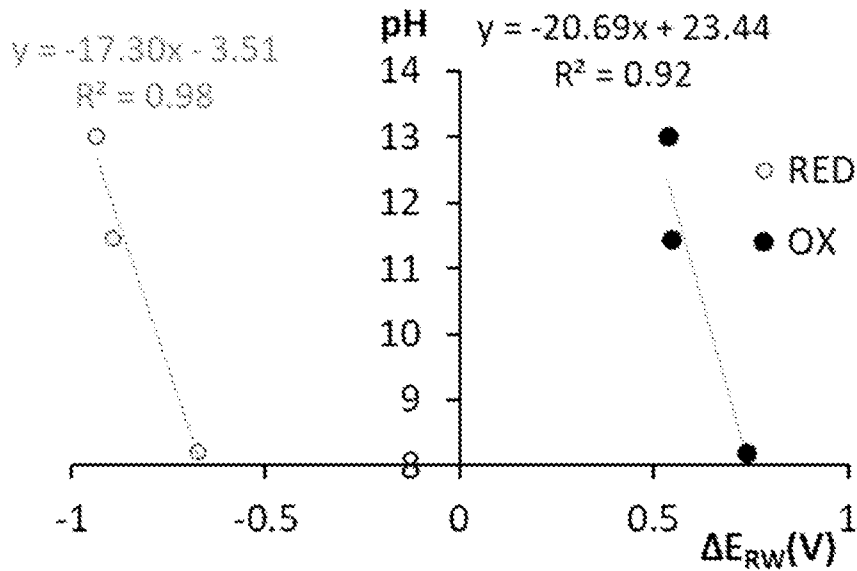


Fig. 3B

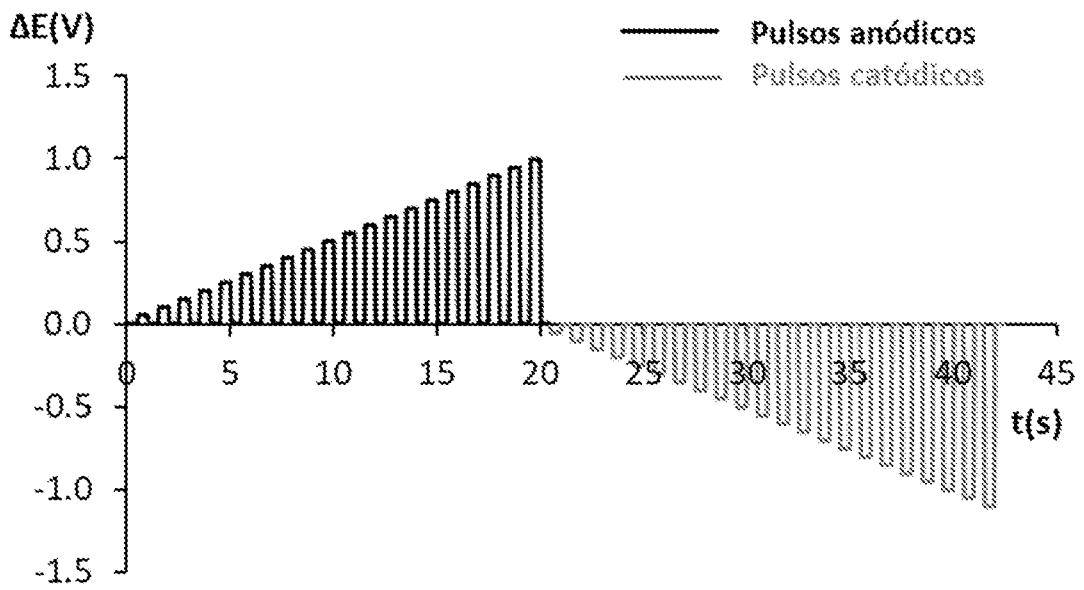


Fig. 4A

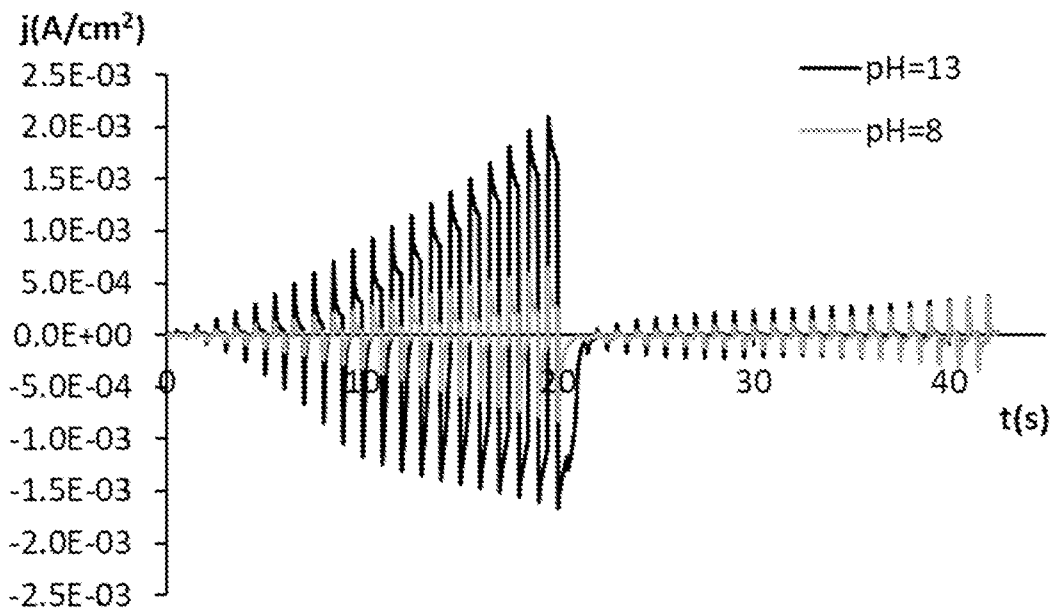


Fig. 4B

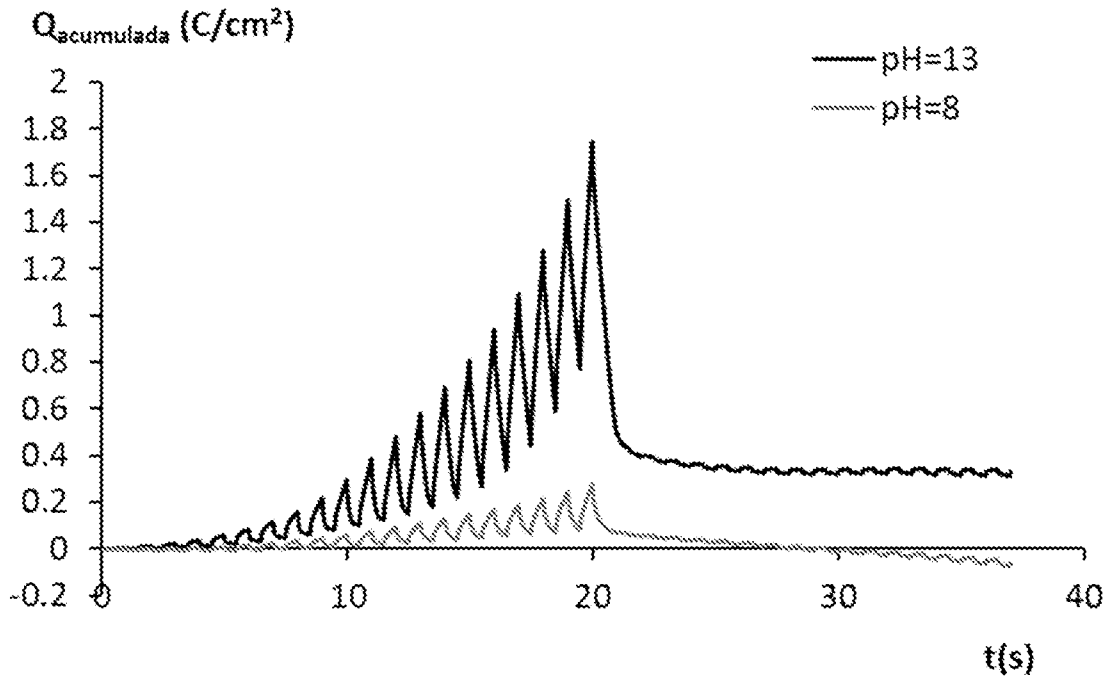


Fig. 4C

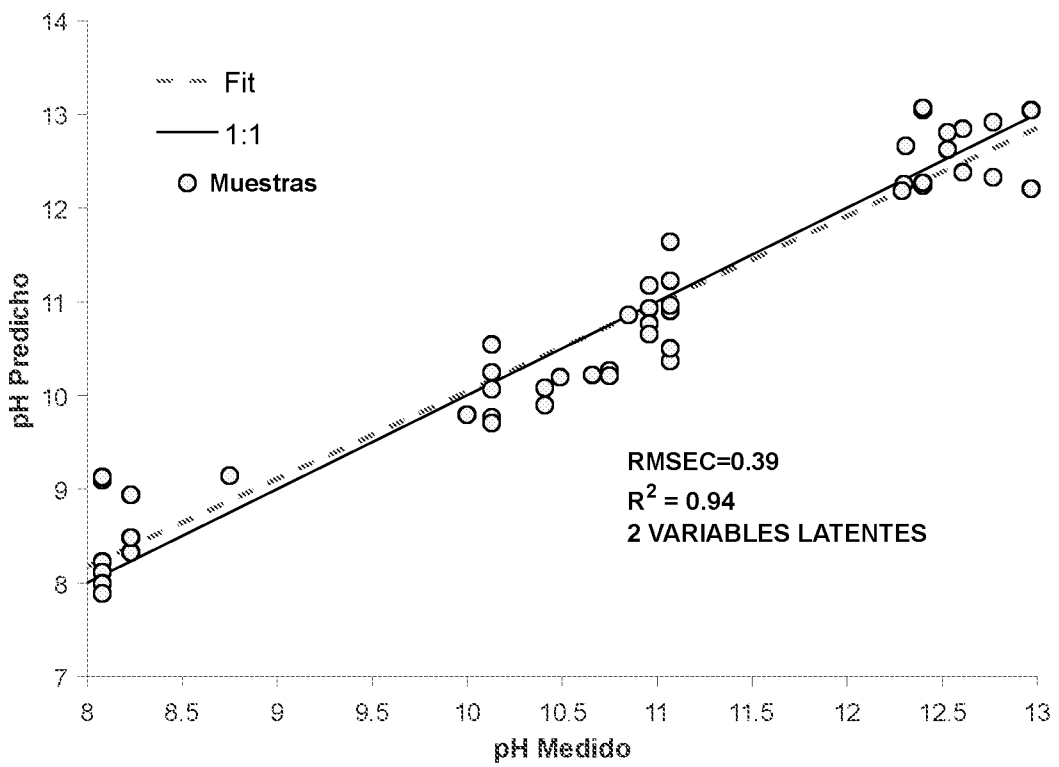


Fig. 5

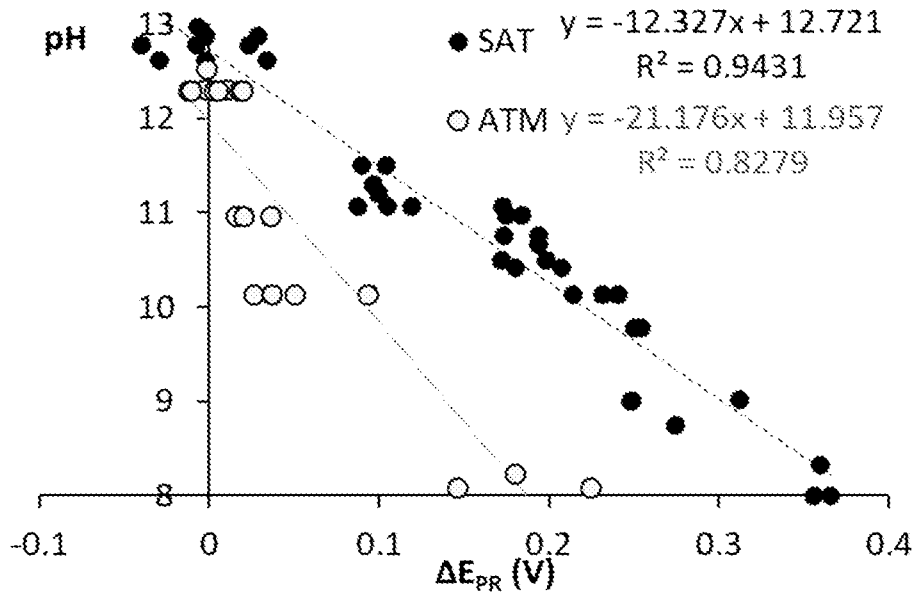


Fig. 6

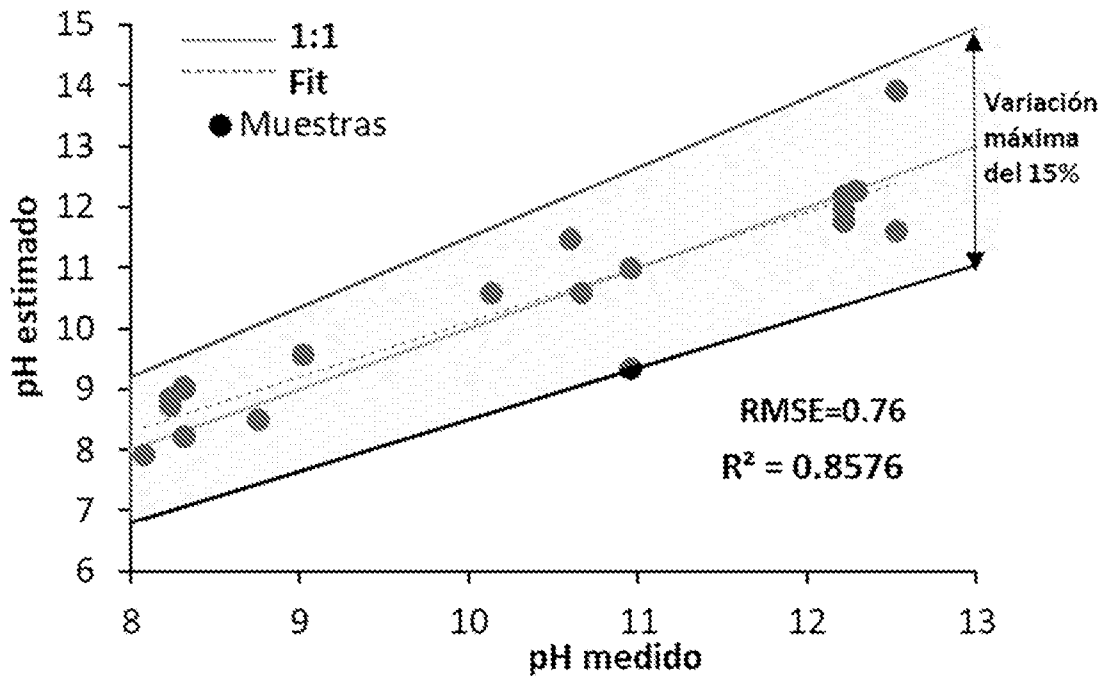


Fig. 7

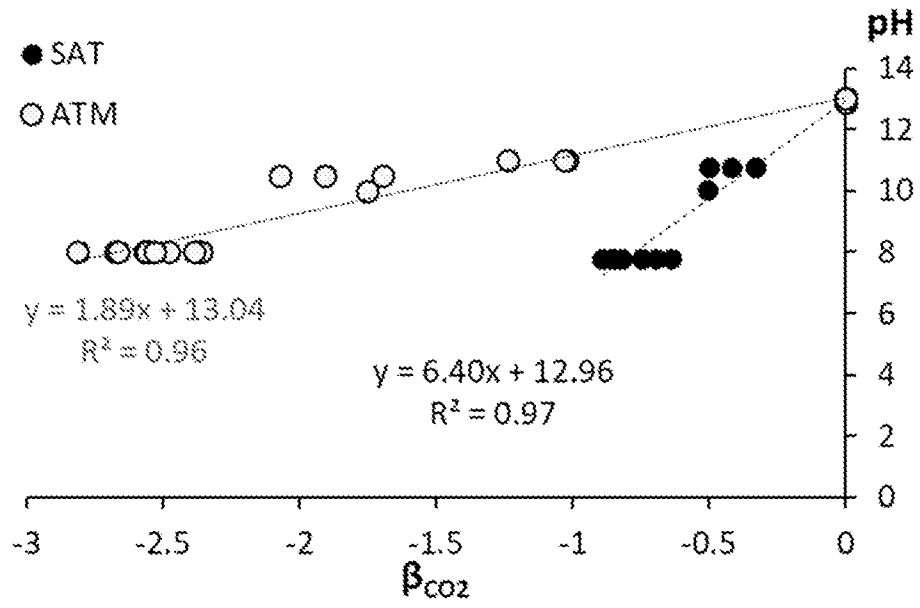


Fig. 8