



Estudio comparativo de hormigones autosellantes

Máster en Ingeniería de las Estructuras, Cimentaciones y Materiales

(Septiembre 2014)

Alumno: Cristina Úbeda Bernabé

Tutor: Pilar Alaejos Gutiérrez



Índice

1.	Introducción.....	4
2.	Aspectos generales de los hormigones autosellantes.....	6
3.	Métodos de autosellado.....	7
3.1.	Autosellado intrínseco.....	7
3.1.1.	Autosellado autógeno.....	7
3.1.2.	Sellado autógeno mejorado.....	8
3.1.3.	Sellado en hormigón polimérico modificado.....	13
3.2.	Autosellado basado en encapsulados.....	14
3.2.1.	Reacción debida al contacto con la humedad, el aire o el calor.....	15
3.2.2.	Reacción con la matriz cementosa.....	16
3.2.3.	Reacción con un segundo componente presente en la matriz.....	17
3.2.4.	Reacción con un segundo componente proporcionado por cápsulas adicionales.....	18
3.3.	Autosellado vascular.....	19
3.3.1.	Sistema vascular de canal único.....	20
3.3.2.	Sistema vascular de varios canales.....	22
4.	Mecanismos para desencadenar el sellado autónomo.....	22
4.1.	Incorporación de líquidos o gases.....	23
4.2.	Aplicación de calentamiento.....	24
4.3.	Formación de fisuras.....	25
5.	Técnicas de encapsulación adecuadas.....	25
5.1.	Supervivencia del proceso de mezclado y la influencia en la trabajabilidad.....	25
5.2.	Influencia en las propiedades mecánicas.....	28
5.3.	Compatibilidad con la matriz y el agente de sellado.....	29
5.4.	Probabilidad de que se produzca la fisura.....	30
5.5.	Eficiencia del proceso de liberación del agente sellante.....	30
5.6.	Volumen de fisura capaz de ser sellado.....	31
6.	Requisitos de los diferentes tipos de agentes de sellado.....	32
6.1.	Propiedades reológicas.....	33
6.2.	Condiciones y tiempo de curado.....	34
6.3.	Capacidad de sellado.....	35
6.4.	Propiedades mecánicas.....	36



6.5. Estabilidad a lo largo del tiempo.....	37
6.6. Criterios de selección de materiales autosellantes: solidez del autosellado.....	38
6.6.1. Tiempo de vida.....	38
6.6.2. Distribución.....	39
6.6.3. Recuperación de propiedades mecánicas.....	39
6.6.4. Confiabilidad.....	39
6.6.5. Versatilidad.....	39
6.6.6. Repetibilidad.....	40
7. Incremento en la durabilidad, recuperación de propiedades mecánicas y valoración de la actividad sellante.....	41
7.1. Incremento en la durabilidad.....	41
7.2. Recuperación de las propiedades mecánicas.....	42
8. Perspectivas futuras.....	43
9. Vida útil y costes de ciclo de vida.....	45
10. Estudio detallado de un caso particular.....	46
10.1 Introducción.....	46
10.1.1 Tipos de bacterias utilizadas en el ámbito de la construcción.....	47
10.1.2 Principio de funcionamiento: actividad metabólica de bacterias con precipitación de CaCO_3	48
10.2 Estudio de un caso concreto: Bacillus encapsulados en la estructura porosa de un árido ligero.....	49
10.2.1 Descripción de la tecnología.....	49
10.2.2 Química del proceso de autosellado. Imitación del fenómeno natural de autorreparación del hormigón (<i>autogenous healing</i>).....	51
10.2.3 Beneficios del autosellado por precipitación de CaCO_3 frente a otro tipo de estrategias presentes en el estado del arte.....	52
10.3 Posible cuantificación de la eficiencia del proceso de autosellado basado en la precipitación de CaCO_3 por acción metabólica bacteriana.....	52
10.3.1 Cuantificación mediante microscopía.....	53
10.3.2 Cuantificación elemental y morfología cristalina.....	54
10.3.3 Cuantificación del consumo de oxígeno.....	55
10.4 Necesidad de un método estandarizado para la cuantificación de la eficiencia del proceso de autosellado basado en la acción metabólica bacteriana.....	56
11. Agradecimientos.....	58
12. Bibliografía.....	59



1. Introducción

El hormigón es el material que más se utiliza en la construcción por las características resistentes que posee, la agilidad que ofrece en la construcción de edificios, además de su reducido coste.

Uno de los mayores inconvenientes que presenta el hormigón es la reducida resistencia a tracción que tiene y por tanto su facilidad para que le aparezcan fisuras por esta causa. Tradicionalmente se compensa esta deficiencia introduciendo en el hormigón barras de acero que colaboran soportando las tracciones, reduciendo el número y anchura de las fisuras, pero salvo en el caso de elementos de hormigón pretensado, las fisuras siempre están presentes.

Las fisuras que se forman en el hormigón ponen en peligro la durabilidad de las estructuras ya que por ellas pueden penetrar en la matriz gases y líquidos agresivos que generen daños. Cuando esto ocurre las fisuras crecen más rápido y el acero que tiene el hormigón en su interior puede quedar expuesto a la intemperie. Por este motivo, la inspección, mantenimiento y reparación de las fisuras que aparecen en el hormigón son imprescindibles.

En Europa, la cantidad dedicada a las tareas de reparación se eleva hasta la mitad del presupuesto anual de construcción [1]. Además de los costes directos, los costes indirectos ocasionan pérdidas en productividad y la existencia de atascos de tráfico conllevan una alta sanción económica. Evitar todos estos costes supondría ahorros importantes, por lo que el empleo de hormigones con capacidad de cerrar por sí mismos las fisuras que han desarrollado (hormigones autosellantes) tendría una repercusión económica muy importante.

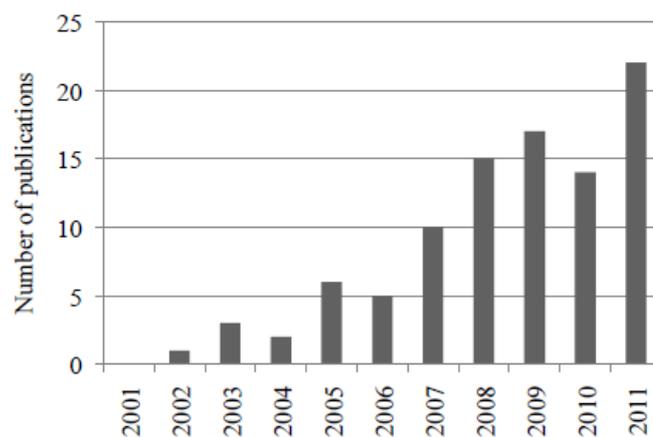
El autosellado realmente es un fenómeno en el hormigón que es ya antiguo y conocido pues este material posee algunas propiedades naturales de sellado autógeno: debido a la constante hidratación de los minerales del clinker o la carbonatación del hidróxido de calcio, las fisuras podrían sellarse transcurrido un cierto tiempo. Sin embargo, el sellado autógeno está limitado a fisuras pequeñas, sólo es efectivo cuando se dispone de agua y es difícil de controlar. No obstante, se están investigando y poniendo a punto técnicas que permiten el autosellado controlado de fisuras de mayor tamaño.

Así, alrededor de la última década el concepto de que una estructura de hormigón pueda repararse por sí misma sin la intervención humana ha surgido como una posible solución frente al inminente deterioro de las infraestructuras civiles. Dado que la

patología más dañina del hormigón son las fisuras, se le presta una especial atención a la reparación de éstas.

El hormigón autosellante podría convertirse en el principal medio para conseguir una infraestructura civil sostenible.

En 1969, Malinskii *et al.* [2] fue el primero que desarrolló las propiedades del autosellado aplicadas a los materiales poliméricos. En 1979 [3] y 1981 [4] aparecieron publicaciones relacionadas con los sistemas de autosellado en termoplásticos. En los años 90, Dry comenzó a trabajar con hormigón autosellado [5] y polímero autosellado [6]. A pesar de todo, fue a partir de la publicación en 2001 de White *et al.* [7], cuando los materiales autosellantes empezaron a cobrar relevancia y a ser estudiados. En la última década se han llevado a cabo numerosas investigaciones y el ritmo se prevé en aumento. El desarrollo se extiende más rápidamente en Europa y Japón.



Evolución de publicaciones relacionadas con hormigón autosellante

En el presente estudio se elabora un estado del arte del hormigón autosellante tomando como base fundamentalmente la publicación de Van Tittleboom y De Belie referenciada en la bibliografía, ampliándolo con otras fuentes bibliográficas consultadas. En él se explica el concepto de solidez del autosellado, las diferentes posibilidades de autosellado disponibles, se analizan las ventajas e inconvenientes de los diferentes tipos de agentes de autosellado y técnicas de encapsulado. También se tratan los mecanismos a aplicar para activar el proceso, y se tienen en cuenta las propiedades recuperadas a causa del autosellado y las técnicas empleadas para cuantificarlo.



2. Aspectos generales de los hormigones autosellantes

Se define como hormigones autosellantes aquellos que, mediante diferentes técnicas y agentes incluidos durante su fabricación, tienen la capacidad de rellenar y cerrar las fisuras que aparecen en el mismo. Esos hormigones tienen la propiedad de prolongar la vida útil y durabilidad de la estructura a la que pertenecen así como alargar los períodos de mantenimiento por tratarse de un sistema de prevención del daño.

Para conseguir la capacidad de autosellado se pueden utilizar diferentes técnicas entre las que se encuentran el sellado autógeno con partículas de cemento sin hidratar y el sellado autónomo mediante agentes de sellado en el interior de cápsulas.

El autosellado en materiales cementosos se puede clasificar con carácter general en tres grandes grupos: sellado intrínseco, sellado encapsulado y sellado vascular. Cada sistema se diferencia de los demás en el mecanismo utilizado para conseguir sellar la zona dañada.

Así pues existen el autosellado autógeno e intrínseco en el que el hormigón se autorepara por los procesos químicos de hidratación del cemento, el autosellado encapsulado donde partículas químicas o bacterianas son los agentes reparadores y el autosellado con sistema vascular que se ayuda de tubos insertados en el hormigón para liberar los agentes sellantes al producirse la fisura.

En el siguiente apartado se desarrolla ampliamente cada mecanismo de autosellado.

Cuanto más pequeñas sean las fisuras, más alta será la probabilidad de que éstas se cierren. Un producto con base cementosa diseñado para fisuras de pequeña anchura es el ECC (Materiales compuestos cementosos), desarrollado por Li *et al.* [9]. La finalidad principal para diseñar este material consistía en generar un material dúctil y elástico con gran capacidad de recuperación tras la fisuración.



3. Métodos de autosellado

3.1 Autosellado intrínseco

Los materiales denominados de autosellado intrínseco presentan propiedades de autosellado debido a la composición de la masa cementosa, capaz de desarrollar reacciones químicas a lo largo del tiempo, entre estos se encuentra el hormigón. Dentro de este tipo de autorreparación se distinguen además tres subgrupos: el sellado autógeno del hormigón, el sellado autógeno mejorado o la derivada de la reacción de los compuestos presentes en el hormigón polimérico modificado.

3.1.1 Sellado autógeno

Uno de los mecanismos de sellado intrínseco de fisuras en materiales cementosos estudiados más ampliamente es el sellado autógeno, entendido como la autorreparación del hormigón al hidratarse partículas de cemento que han permanecido deshidratadas hasta que se produce la fisura.

El sellado de la fisura autógena puede atribuirse principalmente a dos métodos [10,11]:

- Hidratación de partículas de cemento deshidratadas
- Disolución y posterior carbonatación de CaOH_2

La contribución de estos mecanismos al fenómeno del autosellado supone un tema de debate y en principio está relacionada con la edad del hormigón en el momento de generarse la fisura. Debido al relativo alto contenido de partículas de cemento deshidratado, el progreso de la hidratación es el principal mecanismo de sellado en hormigón joven. A una edad más avanzada la precipitación del carbonato cálcico (CaCO_3) por el fenómeno de la carbonatación se convierte en un método más importante [9]. A pesar de que existan numerosas opiniones relativas al principal método de generación de sellado autógeno, los investigadores coinciden en que en ambos mecanismos la presencia de agua es imprescindible.

La anchura máxima de la fisura que puede ser sellada mediante sellado autógeno es diferente en función de las fuentes consultadas, oscilando entre 5 y 300 μm [12-16], e incluso llegando a los 400 μm que permite la AASHTO en exposición exterior, basándose en el estudio realizado por Li *et al.* en 2010 en el que el sellado se produce por hidratación en presencia de un ambiente altamente alcalino [17, 18]. De los

estudios mencionados se deduce que cuanto más estrecha sea la fisura más probabilidades habrá de que quede completamente sellada mediante sellado autógeno.

3.1.2 Sellado autógeno mejorado

Se puede promover y mejorar el proceso de sellado autógeno del hormigón descrito en el apartado anterior, fundamentalmente mediante tres procedimientos diferentes: limitación de la anchura de fisura, suministro de agua al hormigón para mantener el proceso de hidratación del cemento y desarrollo de reacciones químicas para cristalizar compuestos que se depositen en la fisura.

Tomando como base lo expuesto previamente, queda de manifiesto que el sellado autógeno es más eficiente cuando la anchura de la fisura está limitada o se provoca un efecto de cierre de fisura. Este hecho fue probado por N. ter Heide *et al.* [19-22], quienes investigaron la eficiencia del sellado autógeno mediante el efecto del cierre de fisura y concluyeron que se producía una mejora del sellado al utilizar fuerzas de compresión que unieran las dos caras de la fisura entre sí (Figura 1).

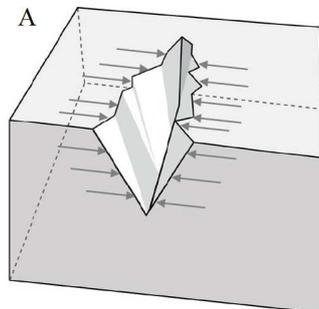


Fig.1.- Reducción del tamaño de fisura para mejorar la autoreparación autógena

Dado que el agua siempre ha de estar presente para que tenga lugar el sellado autógeno, el suministro continuo de agua al hormigón, manteniendo un cierto grado de humedad, es otro factor de mejora. Esto favorece el mantener en el tiempo los procesos de la hidratación o el desarrollo de la carbonatación, mejorando así el efecto del sellado autógeno (Figura 2).

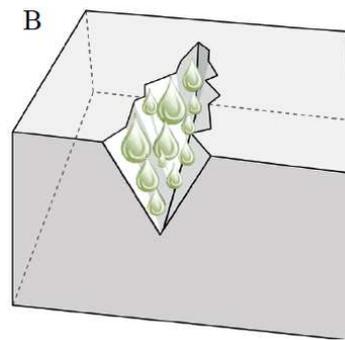


Fig.2.- Aporte adicional de agua para mejorar la autoreparación autógena

Finalmente, hay investigaciones encaminadas a incorporar agentes químicos en el hormigón que, al reaccionar lentamente en el tiempo, depositen compuestos en las fisuras para sellarlas (Figura 3).

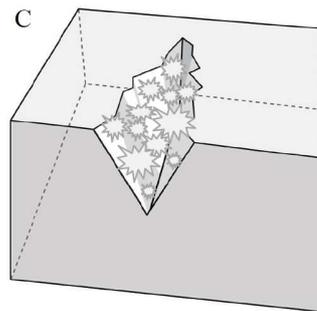


Fig.3.- Mejora de la hidratación y cristalización para mejorar la autorreparación autógena

Seguidamente, se revisarán en detalle cada uno de estos procesos de mejora.

- **Limitación de la anchura de fisura**

En la limitación de la anchura de fisura para favorecer el autosellado autógeno del hormigón, se está investigando fundamentalmente en las siguientes líneas: el uso de fibras, utilización de materiales con alto comportamiento elástico y la utilización de materiales con capacidad de postensado.

Li y coinvestigadores fueron los primeros en proponer el uso de fibras reforzadas creando un material compuesto cementoso (Engineered Cementitious Composite ECC) para reducir el ancho de fisura y por consiguiente promover el sellado autógeno. En



sus primeras investigaciones, se usaron fibras de polietileno (PE) [23], posteriormente emplearon fibras más económicas de acetato de polivinilo (PVA) [24-29]. Es característico del ECC la gran ductilidad que posee y el cambio que se produce en el patrón de fisuración que desarrolla: en lugar de presentar una única fisura con una anchura considerable se forman varias fisuras en la matriz de ECC y la máxima anchura de fisura se queda por debajo de 60 μm .

La eficacia de las fibras de acero (SC), de polipropileno (PP), PE y de acetato de polivinilo (PVA) se compararon en el estudio realizado por Homma *et al.* [30] y Nishiwaki *et al.* [31]. Mientras que las fibras SC presentaron una menor eficiencia al cierre de fisura y las fibras de acero se corroían en el interior de la fisura, las fibras de PVA conseguían mayor eficacia en el sellado. Este hecho se atribuyó a que las fibras de PVA favorecían la deposición de productos cristalizados, como grupos de hidróxidos, agregados en la estructura de la fibra atrayendo iones de calcio. En sus últimas investigaciones, Mihashi *et al.* [32] combinaron el uso de fibras de PVA con tubos frágiles embebidos en cuyo interior se encontraban agentes reparadores. El fluido con los agentes reparadores reaccionaba químicamente con partículas de sílice en la matriz del hormigón para formar cristales. En este caso concreto, el sellado era más eficiente cuando las fisuras eran más grandes de 200 μm . Para anchuras de fisura menores de ese valor, las fibras de PVA no sobresalían lo suficiente como para descubrir el material de sílice necesario para cerrar la fisura.

En el estudio propuesto por Sakai *et al.* [33] y Kuang y Ou [34, 35], las anchuras de fisura no están limitadas en el momento en que las fisuras se desarrollan al entrar el material en carga, pero en el instante en que se descargan, las fisuras se cierran debido al extraordinario comportamiento elástico de fibras metálicas de aleaciones con memoria de forma introducidas (SMA, Shape Memory Alloys), siendo la aleación más ampliamente utilizada la de níquel y titanio, llamada Nitinol, que posee buenas propiedades mecánicas, resistencia a la fatiga y a la corrosión y propiedades eléctricas. En la Universidad de Cardiff se examinó la posibilidad de autosellado de materiales cementosos utilizando un post tensionado del elemento mediante cordones, de entre 3 y 15 mm de diámetro, de polímero activos [36-40]. En este caso, las muestras previamente fisuradas se sellaron en un horno obteniendo como resultado la reducción de la longitud de los cordones de poli tereftalato de etileno (PET) seguidas del cierre de fisura.

- **Suministro de agua**

Muchas investigaciones se centran en la posibilidad de mezclar polímeros súper absorbentes (SAP - Super absorbent polymers), también llamados hidrogeles, en los materiales cementosos para proporcionar una cantidad extra de agua [41-45]. Los SAP son polímeros que pueden absorber grandes cantidades de líquido e hincharse de manera considerable para formar un gel blando indisoluble. Su capacidad de hinchamiento depende de la alcalinidad y la concentración iónica de la solución. Debido a este comportamiento, las partículas de SAP absorben agua hinchándose durante el proceso de amasado del hormigón. Posteriormente, durante la hidratación del cemento liberan este agua que tienen absorbida y al hacerlo se contraen dando lugar a la formación de pequeños poros. En el momento en que las fisuras aparecen en el hormigón, éstas se propagan por los poros. En períodos húmedos, la introducción de agua por la fisura origina que el SAP absorba agua de nuevo y se expanda por fuera del poro introduciéndose dentro de la fisura y produciendo un efecto directo de cierre físico. Durante los periodos secos, los SAP liberan su contenido de agua de nuevo, permitiendo procesos de hidratación del cemento y estimulando así el sellado autógeno.

Como la contracción de las partículas de SAP durante la hidratación del cemento origina la formación de poros y por tanto una reducción en resistencia, López-Tendero *et al.* [45] intentaron modificar los polímeros para que sólo se hincharan en un nivel de pH bajo. Como durante la fabricación del hormigón el pH está en torno a 13, con esta modificación se evitaba el hinchamiento del SAP y la aparición posterior de los macroporos. Con el mismo propósito, Xia [46] revistió las partículas de SAP hinchadas con una cera de parafina, con el fin de impedir el drenaje del agua absorbida por las partículas de SAP durante la hidratación del cemento, y por tanto, para evitar la pérdida de la capacidad de sellado autógeno.

En su estudio, Janssen [47] encapsuló agua pura con parafina, pero constató que entre el 60 y el 90 % del agua se perdía tras los primeros días posteriores a la fabricación de las cápsulas migrando por las paredes de las mismas.

Otro mecanismo para promocionar el comportamiento autosellante es el propuesto por Qian *et al.* [48] en el que utilizaron nano arcilla como reserva interna de agua en ECC y demostraron que la capacidad retenedora de agua de la nano arcilla proporcionaba agua en el interior para poder dar lugar a posteriores hidrataciones.

- **Hidratación y cristalización**

Otros intentos de estimulación del sellado autógeno se centran en la incorporación de agentes que pueden promover la deposición de cristales dentro de la fisura. Entre los métodos más conocidos y estudiados se encuentran las investigaciones [13, 22, 29, 49-53] que sustituyen parte del cemento por ceniza volante o escoria de alto horno que son respectivamente materiales puzolánicos e hidráulicamente latentes. Estos materiales son de reacción muy lenta, pueden actuar incluso a edades muy avanzadas mejorando el proceso del sellado autógeno:

Otros investigadores han usado aditivos expansivos para conseguir mejoras de sellado. Sisomphon y Copuroglu [54] mezclaron agentes basados en sulfo aluminato de calcio y mezclas cristalinas. Cuando se introduce agua en la fisura, se forman cristales de etringita que la rellenan. Sin embargo, el proceso expansivo puede generar la formación de microfisuras en la zona de transición interfacial entre la matriz y los áridos, por lo que propusieron el encapsulado de la etringita para evitar el riesgo de expansiones incontroladas y formación de nuevas fisuras [55].

Tras las primeras investigaciones [56, 57] Ahn y Kishi concluyeron que el sellado de fisuras se podía obtener sustituyendo el 10 % del contenido de cemento mediante una combinación de agentes expansivos, geo-materiales y agentes químicos [58-60]. Cuando el agua penetra en la fisura el agente expansivo, como por ejemplo el sulfoaluminato de calcio, hace su función, los geo-materiales crecen y los agentes químicos provocan la precipitación de cristales iniciando el cierre de la fisura.

Un inconveniente del uso de partículas que pasado un tiempo pueden hidratarse y cristalizar es que su funcionalidad de sellado queda limitada al alcanzar el momento en que el propio agente de sellado se consume en el proceso. Jonkers [61] propuso la utilización de precipitaciones de esporas bacterianas de CaCO_3 para paliar este inconveniente.

En su primer intento de crear hormigón biológico, Jonkers *et al.* aplicaron esporas bacterianas y nutrientes en la mezcla de hormigón fresco [61-62]. Cuando una fisura aparece en la matriz y el agua entra a través de ella, ambos, las esporas y los nutrientes se disuelven dando lugar a la activación de las esporas bacterianas. Es entonces cuando la bacteria empieza a producir cristales de CaCO_3 que se depositan en las caras de la fisura: el dióxido de carbono (CO_2), liberado a causa de una conversión metabólica de la bacteria, reacciona con Ca(OH)_2 filtrado por la matriz cementosa para formar cristales de CaCO_3 . Los ensayos mostraron, sin embargo, que las esporas sólo eran

viables durante un tiempo limitado y que las células fallaban debido a la constante hidratación del cemento dando lugar a diámetro de poro en la matriz más pequeños que las propias esporas bacterianas, con medidas de 1 μm .

3.1.3 Sellado en hormigón polimérico modificado

Abd-Emoaty [63] estudió el comportamiento del sellado autógeno dentro del hormigón polimérico modificado (PMC-Polymer Modified Concrete). El PMC se obtiene por la dispersión de polímeros orgánicos dentro del agua de amasado del hormigón. Desde la hidratación del cemento, tiene lugar una coalescencia de los polímeros que dan lugar a una co-matriz de cemento hidratado rodeado por una película de polímero. Ellos defendieron que el sellado en el PMC se daba de la misma manera que en hormigón tradicional. Sin embargo, el sellado tenía un gran alcance y se prolongaba más en el tiempo en comparación con el hormigón tradicional puesto que estaba disponible en la matriz más cantidad de cemento ya que los polímeros envolvían las partículas de cemento como si fueran membranas.

Katsuhata *et al.* [64] estudió la eficacia del auto sellado de PMC introduciendo resina epoxi sin endurecer en forma de gotas con un recubrimiento duro y un núcleo líquido [65]. Ante la formación de fisuras, la resina no endurecida dentro de las gotas rellenaba las fisuras y endurecía dentro al contacto con los álcalis o los iones de hidróxido presentes en la pasta de cemento hidratada.

En sus investigaciones, Reddy y Liang [66] trabajaron en el desarrollo de cementos impermeables para pozos petroleros impermeables. Teniendo en cuenta que la eficacia del sellado de partículas de SAP depende de que entren en contacto con determinados fluidos, prefirieron utilizar para el sellado otros materiales como los elastómeros cuyo funcionamiento se basa en el bajo punto fundente o la baja temperatura de transición de fase sólida a líquida o aquellos que muestran flujo frío, sin necesidad de tener contacto con ningún tipo de fluido. Comprobaron el buen funcionamiento de esta alternativa, obteniendo una reducción del flujo de agua a través de muestras fisuradas.

Yuan *et al.* [67] propusieron mezclar partículas copoliméricas de acetato vinil etileno (EVA) en la matriz. Tras la formación de la fisura las probetas se calentaron hasta la temperatura de 150°C, momento en el que las partículas de EVA se derretían y el adhesivo fluía dentro de la fisura rellenándola y sellándola.

3.2 Autosellado basado en encapsulados

Los materiales autosellantes encapsulados presentan agentes reparadores distribuidos en el seno del material en forma de cápsulas individuales. Cuando estas cápsulas se rompen debido a causas tales como un daño físico en el material, el mecanismo autosellante se inicia a través de la liberación del agente sellante y la consiguiente reacción del mismo en la región dañada. Mientras que algunos agentes reaccionan al contacto con la humedad, el aire o el calor o bien debido al contacto con la propia matriz cementosa, otros agentes reaccionarán al contacto con un segundo componente ya presente en la matriz o bien con compuestos liberados por cápsulas adicionales presentes en la misma. Los agentes encapsulados pueden ser de origen químico o bacteriano (Figura 4), y pueden utilizarse cápsulas de diferentes geometrías (esférica, cilíndrica, etc, Figura 5).

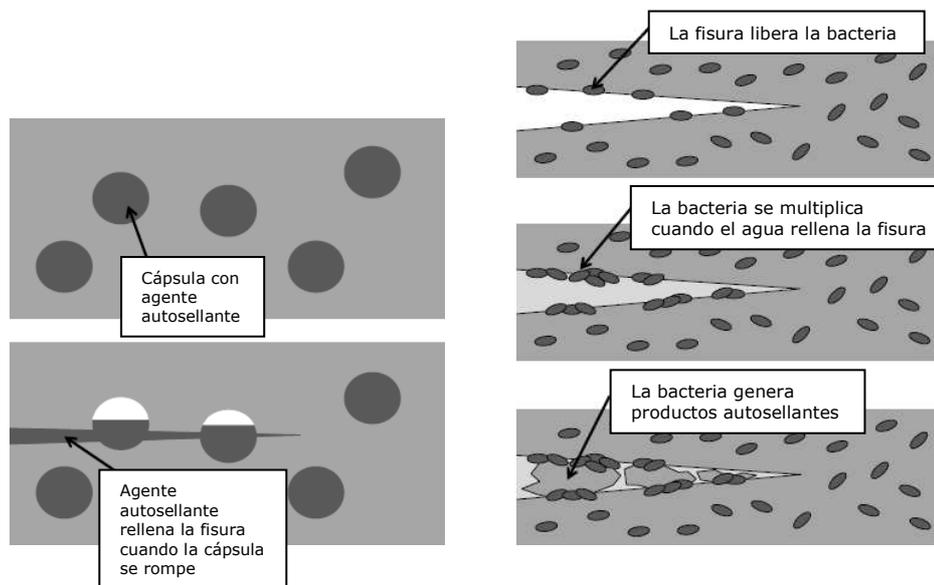


Fig.4.- Encapsulados químico y bacteriano

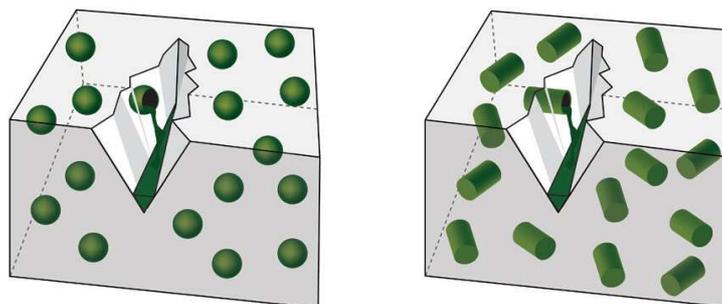


Fig.5.- Encapsulado en microcápsulas cilíndricas o esféricas

La dinámica del agente autosellante desde las cápsulas hacia el punto dañado se produce gracias a fenómenos basados en capilaridad y gravedad.

3.2.1 Reacción debida al contacto con la humedad, el aire o el calor

Un ejemplo de agentes encapsulados que reaccionan al aire es el sistema estudiado por Cailleux y Pollet [1], en el cual aceite de Tung y $\text{Ca}(\text{OH})_2$ fueron encapsulados en el interior de microcápsulas esféricas delimitadas por una corteza gelatinosa. Cuando el agente sellante encapsulado se incorporó a una mezcla formada por un mortero de hormigón reparador, se constató que algunas de las cápsulas fueron destruidas durante el proceso de mezclado, dando como resultado la liberación de una parte del agente sellante en la mezcla. Las cápsulas que no sufrieron daño durante el mezclado rompieron tras la aparición de las fisuras. En este punto, el aceite de Tung solidificó al contacto con el aire. El segundo agente sellante incorporado, el $\text{Ca}(\text{OH})_2$, formó cristales de carbonato de calcio al reaccionar con el dióxido de carbono.

Carolyn Dry utilizó cápsulas cilíndricas porosas de polipropileno rellenas de metacrilato de metilo (MMA) recubiertas por un revestimiento de cera en hormigón. Tras la aparición de la fisura, las vigas fabricadas en la investigación tuvieron que ser calentadas para permitir la fusión del recubrimiento cerúleo, permitiendo la liberación del agente sellante a través de los poros de las cápsulas. Debido al calentamiento, el metacrilato de metilo comenzó el proceso de curado en el interior de la fisura [5].

En su última investigación, Dry [68] hizo uso de cápsulas cilíndricas de vidrio rellenas de cianoacrilato (CA). A la aparición de fisura, las frágiles cápsulas de vidrio quebraron, dando como resultado la liberación del CA que curó al contacto con el aire.

Joseph *et al.* [39], Van Tittelboom y De Belie [69], y Sun *et al.* [70] también utilizaron CA encapsulado en cápsulas cilíndricas capaz de curar al contacto con el aire. Sin embargo, Josep *et al.* observaron que apenas una mínima cantidad de agente sellante filtró desde las cápsulas hasta la zona fisurada. Comprobaron que la capilaridad positiva de la fisura junto con la fuerza de tipo gravitacional parecía resultar insuficiente para contrarrestar la capilaridad negativa en las cápsulas cilíndricas, así como las fuerzas causadas por las presiones negativas en los extremos sellados de las cápsulas.

Para solventar este último problema, Li *et al.* [23] combinó el uso de cápsulas de vidrio cilíndricas contenedoras de CA con el uso de una gran cantidad de fibras de polietileno. Las fibras limitaron la anchura de la fisura, provocando así el aumento de

la capilaridad a favor de la salida del agente sellante desde el interior de los tubos. Mientras que algunas muestras recuperaron rigidez y resistencias tras el proceso de reparación, los resultados obtenidos en otras probetas pertenecientes a la misma serie de ensayos no fueron satisfactorios. El examen a las muestras fisuradas indicó que el agente sellante había curado en el interior de las cápsulas incluso antes de la aparición de la fisura.

Como alternativa al uso del CA, demostrado altamente reactivo, Pang y sus colaboradores [71] optaron por el uso de un agente sellante epoxi monocomponente. En un proceso similar a los descritos en los estudios mencionados anteriormente, el agente sellante fue encapsulado en cápsulas de vidrio cilíndricas y curó tras la exposición al aire. Sin embargo, debido a la menor reactividad de dicho agente, no apareció endurecimiento en el interior de los tubos antes de la aparición de la fisura.

Para reducir el efecto de succión ejercido por los extremos sellados de las cápsulas cilíndricas, de Rooij y colaboradores [72] propusieron el encapsulado del agente sellante en el interior fibras vegetales huecas presentando un tipo de recubrimiento protector. Cuando las fisuras se propagan por la matriz de hormigón, los haces de fibra tienden a delaminarse y el agente sellante es liberado desde los haces de fibras delaminados hacia las zonas dañadas en cuyo seno tiene lugar la reacción reparadora.

3.2.2 Reacción con la matriz cementosa

Huang y Ye [73] y Pelletier *et al.* [74] encapsularon una solución de silicato de sodio (Na_2SiO_3) en cápsulas esféricas. Tras la liberación de la solución con la ruptura de la cápsula, ésta reacciona con el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ presente de manera natural en el hormigón para formar un hidrato de silicato de calcio (CSH), compuesto que actúa sellando la fisura.

Después de una serie de intentos previos infructuosos (ver Sección Hidratación y Cristalización), Jonkers y colaboradores [62, 75], cargaron partículas de arcilla expandida aditivadas con esporas de bacterias y lactato de calcio ($\text{CaC}_6\text{H}_{10}\text{O}_6$), el cual sirve de nutriente para las esporas. La porosidad de las partículas de

arcilla evita la aglomeración de las esporas y hace posible también la precipitación del carbonato cálcico. Una desventaja es la pérdida de resistencia ocasionada por la arcilla expandida provocaron una disminución en un 50% en la resistencia a compresión de la matriz [75].

3.2.3 Reacción con un segundo componente presente en la matriz

Otras líneas en la investigación del autosellado con agentes encapsulados se basa en el hecho de que el agente sellante liberado no reacciona con la matriz cementosa en sí, sino con un segundo agente incorporado en la misma para permitir el proceso de autosellado de manera autónoma.

En la Figura 6 se representa el mecanismo de actuación: la reacción de los agentes autosellantes en los encapsulados de tipo esférico/cilíndrico se representan en color oscuro, el segundo componente presente en la matriz son las partículas representadas en color claro.

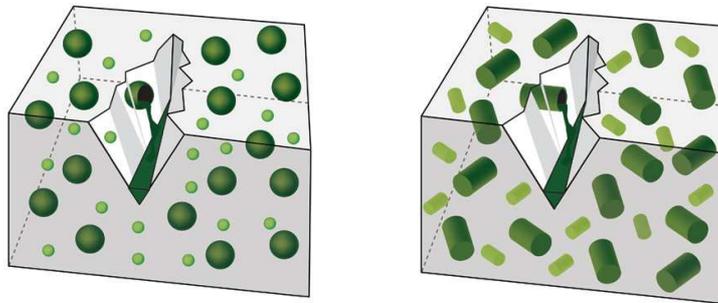


Fig.6.- Encapsulado en microcápsulas de dos componentes

Un ejemplo lo constituyen las investigaciones desarrolladas por Cailleux y Pollet [1], en las cuales una resina epoxi-bisfenol-F es encapsulada en el interior de microcápsulas de geometría esférica, siendo posteriormente integradas en el hormigón. Asimismo fue dispersado un endurecedor en el seno de la matriz de mortero. Cuando la resina epoxi es liberada desde el interior de las cápsulas y entra en contacto con el endurecedor incorporado en la matriz, se produce una reacción de polimerización.

Wang *et al.* [76] inmovilizó esporas bacterianas en diatomita para proteger a las mismas del alto pH del hormigón. La cepa utilizada por Jonkers *et al.* [62] (*Bacillus cohnii*) difiere de la cepa de *Bacillus sphaericus* utilizada por Wang *et al.* en que no reacciona con lactato cálcico sino con urea hidrolizada presente en el interior de la matriz cementosa, precipitando CaCO_3 .

3.2.4 Reacción con un segundo componente proporcionado por cápsulas adicionales

En la figura 7 se representa el mecanismo de actuación: la reacción de los agentes autosellantes en los encapsulados de tipo esférico/cilíndrico se representan en color oscuro, y un segundo componente proporcionado por cápsulas adicionales se representa con formas de mayor tamaño en color claro (Figura 8).

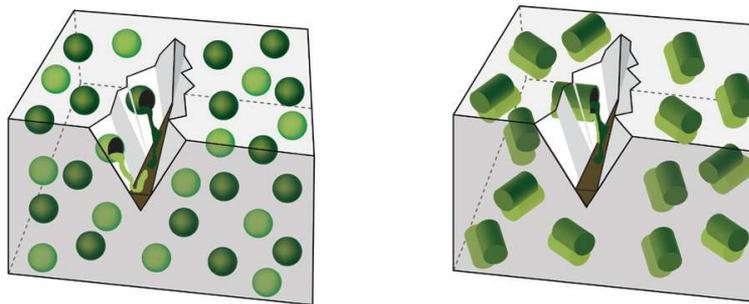


Fig.8.- Encapsulado de dos componentes en microcápsulas

En el escenario multi-cápsula representado en las figuras anteriores el sistema de autosellado se compone de dos o más tipos diferentes de cápsulas conteniendo componentes individuales del agente sellante. El sellado tiene lugar tras la ruptura de los diferentes tipos de cápsula y la liberación y posterior reacción de los componentes presentes en las mismas. Un ejemplo de esta aproximación es el sistema propuesto por Mihashi *et al.* [77]. En este caso, fueron utilizadas cápsulas esféricas compuestas por una corteza de urea-formaldehído (UFF) conteniendo una resina epoxi bicomponente en su interior. Sin embargo, los investigadores apreciaron la dificultad de ambos componentes para curar debido al pobre grado de mezcla de sendos componentes en la fisura.

Feng *et al.* [78] también utilizaron microcápsulas esféricas compuestas por una corteza de urea-formaldehído (UF) conteniendo una resina epoxi bicomponente. No obstante, en este caso los investigadores modificaron la resina epoxi por medio de un disolvente químico para modificar su viscosidad, con vistas a la obtención de un mayor grado de mezcla de ambos componentes. Aunque la reacción de esta resina bicomponente puede tener lugar a temperatura ambiente al contacto con el agente de curado, el curado a 120°C proporciona ventajas adicionales. Kaltzakorta y Erkizia [79] encapsularon una resina epoxi bicomponente en microcápsulas de sílice en lugar de en su homólogo polimérico. Esta investigación está actualmente en su fase inicial, y hasta el momento



los investigadores sólo han demostrado la posibilidad de mezclado de este tipo de compuestos en la pasta cementosa, no pudiéndose concluir aún nada acerca de sus propiedades autosellantes.

Yang *et al.* [80] utilizaron microcápsulas presentando una corteza compuesta por gel de sílice albergando en su interior monómero MMA y trietilborano (TEB). Demostraron la posibilidad de mezclado de las microcápsulas en una matriz de mortero, así como que la mezcla de ambos componentes tras la rotura de la cápsula desembocó en la posterior reparación de las fisuras.

Van Tittelboom *et al.* [81] encapsularon los dos componentes del agente sellante en cápsulas cilíndricas de naturaleza cerámica y vítrea conectadas dos a dos. El contacto de ambos componentes tras la rotura del encapsulado resultó maximizado debido a la proximidad de los pares de cápsulas. La eficiencia de diferentes tipos de agentes sellantes, tales como resinas epoxi, poliacrilatos, poliuretano (PU) y MMA, fue objeto también de este mismo estudio. Los resultados más satisfactorios fueron los obtenidos a partir del PU y el MMA, puesto que la polimerización de estos agentes es mínima en proporción a la mezcla.

Wang *et al.* [82] investigaron la posibilidad de mejorar la impermeabilidad del mecanismo mencionado anteriormente mediante el uso de PU encapsulado. Se añadió una tercera cápsula cilíndrica incluyendo nutrientes en forma de carbonato cálcico y bacterias, no encontrándose sin embargo mejora alguna. Cuando el PU fue sustituido por gel de sílice junto con los nutrientes y las bacterias, se observó una clara mejora en la impermeabilidad en comparación con el caso en el cual únicamente el gel de sílice fue utilizado.

3.3 Autosellado vascular

El autosellado de tipo vascular aloja el agente sellante en una red o malla de tubos que conectan el interior de la estructura con el exterior. Si se utiliza un agente sellante monocomponente se aplica un sistema vascular de canal único mientras que para el caso de los sistemas de sellado basados en agentes sellantes multicomponente se requiere un sistema vascular que presenta un número proporcional de canales.

La circulación del agente sellante desde el tanque a través de la red de canales hasta la fisura se produce por gravedad, capilaridad y, eventualmente, mediante la aplicación de presión hidrostática.

3.3.1 Sistema vascular de canal único

Joseph *et al.* [39, 83] utilizaron un agente sellante basado en CA con capacidad de curado a temperatura ambiente alojado en tubos de vidrio. Uno de los extremos del tubo se mantuvo abierto a presión atmosférica con el objeto de servir como canal de suministro del agente sellante. Cuando los tubos se rompen debido a la aparición de fisuras, el agente se libera a través de la fuga y se produce la reparación de las fisuras (Figura 9).

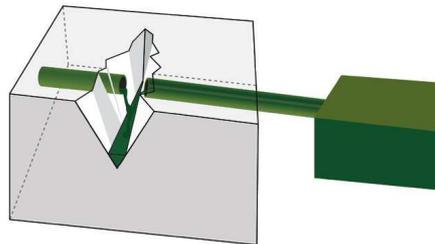


Fig.9.- Sistema vascular de canal único

Sun *et al.* [70] investigaron sobre la máxima dimensión de fisura capaz de ser sellada utilizando este mecanismo, concluyendo que los mejores resultados eran obtenidos cuando el ancho de fisura era inferior a 0.3mm. Mientras que tradicionalmente las vigas son los elementos estándar utilizados para evaluar la eficiencia del proceso de autosellado, Dry *et al.* experimentaron con otros elementos estructurales. Incluyeron tubos de fibra en el interior de estructuras de hormigón en miniatura [84].

En los ejemplos mencionados hasta el momento, el agente sellante precisa de la intervención humana para su alimentación por bombeo. Para solucionar este inconveniente, el agente sellante puede alojarse en el interior de un tanque conectado al extremo de los tubos. Puesto que el tanque se encuentra posicionado a una altura superior, la acción de la gravedad es la encargada de hacer circular el agente a través de los canales y seguidamente al interior de la fisura.

Mihashi *et al.* [77] utilizaron esta técnica en combinación con una disolución sílica-alcalina como agente sellante. Dry [5] conectó una bomba de vacío a uno de los extremos de los tubos para bombear el agente sellante desde los tanques al interior de los tubos de vidrio.

En vez de utilizar largos tubos de vidrio para la distribución del agente sellante, los cuales son propensos a la rotura por su fragilidad, Pareek y Oohira [85] procuraron

pequeñas perforaciones sobre la superficie del hormigón. Estas fueron rellenas con agente sellante de tipo epoxi por medio de una jeringa conectada a un extremo abierto a presión atmosférica. Puesto que estas perforaciones huecas restan resistencia a la matriz, Sangadji y Schlangen [86] propusieron un mallado hueco basado en un hormigón de tipo poroso. Incluyeron cilindros de hormigón poroso rodeados por un film de PVA (Acetato de Polivinilo) en el interior de vigas de hormigón. Cuando la matriz de hormigón de alta densidad rodea los elementos porosos, el film de PVA es disuelto químicamente haciendo posible el intercambio de masa. El daño puede ser detectado por sensores que activan una bomba que permite la inyección del agente sellante epoxídico procedente del tanque a través del mallado poroso, densificándolo y sellando las roturas.

Nishiwaki *et al.* [87] sustituyeron los tubos de vidrio por canalizaciones compuestas por un cableado de geometría espiral aislado por medio de un film de EVA (Etilvinil Acetato). Tras la formación de la fisura, un material compuesto conformado por una matriz de fibra de vidrio reforzada y una dispersión adicional a base de un polvo altamente conductor de la electricidad situado bajo el cableado conectado a una placa de cobre que hace las veces de puente térmico, calienta de forma selectiva las partes dañadas por efecto Joule. Esto produce la fusión de la superficie de EVA en la zona sobrecalentada, lo cual facilita el escape del agente epoxi que posteriormente inicia el curado en el interior de la parte dañada.

Además incluyeron su mecanismo en el interior de una capa de hormigón armado reforzado con fibra situado en la zona basal de la viga. Aunque el sistema puede disponer de un agente sellante adicional que facilite el sellado de fisuras de mayores dimensiones, la experiencia muestra que el agente sellante puede derramarse de las fisuras cuando éstas presentan demasiada anchura. Kuang y Ou [34] combinaron este enfoque junto con un mecanismo para disminuir la anchura de fisura. Incluyeron cable SMA (Shape Memory Alloys, aleaciones con memoria de forma) y un entramado continuo de tubos de vidrio rellenos de adhesivo. Tras la aparición de la fisura, los tubos rompieron. La deformación de la estructura se recupera debido a la súper elasticidad del cableado de SMA (limitación de la anchura de fisura). Al mismo tiempo, el agente sellante es liberado a través de las fibras rotas procediendo al relleno y sellado las fisuras.

3.3.2 Sistema vascular de varios canales

Mihashi *et al.* [77] integraron dos tubos de vidrio conectados a un depósito externo en el interior de vigas de hormigón, cada uno relleno por uno de los dos componentes individuales de un pegamento epoxi bicomponente (Figura 10).

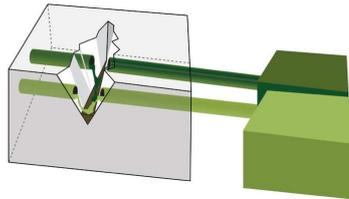


Fig.10.- Sistema vascular de varios canales

Tras la aparición de fisura, ambos tubos son fisurados y los dos componentes son liberados produciendo una reacción de polimerización. Sin embargo, los dos componentes no presentaron un buen grado de mezclado, afectando como consecuencia a la resistencia del componente estructural, que resultó ser similar a las muestras que no incluían el agente sellante.

En uno de sus estudios al respecto, Dry y McMillan [88] utilizaron un agente sellante basado en un compuesto tricompente a base de MMA. Tras el mezclado de dos de los componentes, el sistema fue reducido a un sistema bicomponente. En lugar de utilizar capilares de vidrio, incluyeron varillas de acero en el hormigón, las cuales fueron retiradas tras 24 horas de curado. Tras ello, los huecos tubulares resultantes a lo largo de la muestra fueron cargados con ambos componentes del agente sellante.

4. Mecanismos para desencadenar el sellado autónomo

Para obtener el sellado de fisuras autónomo, se precisa de un mecanismo que desencadene la acción de sellado, a diferencia del autosellado autógeno que se produce de forma natural en los materiales cementosos, si bien pueden realizarse intervenciones para acelerarlo o mejorarlo. Los estudios de autosellado, que se han estado nombrado hasta ahora, se activan por la incorporación de líquidos o gases, esfuerzos de calor o por formación de fisuras (Tabla 1).

A continuación, para cada mecanismo desencadenante se presentan las principales ventajas e inconvenientes.

Fase	Detonante	Resultado
Penetración de líquidos y gases	Agua	Sellado autógeno / hidratación posterior
	Agua + CO ₂	Sellado autógeno / precipitación de CaCO ₃
	Agua	Expansión, tumefacción y precipitación de aditivos
	Agua	Tumefacción de los SAP y sellado autógeno [41, 44]
	Alta humedad relativa	Tumefacción de los SAP y sellado autógeno
	Solución clorhídrica	Degradación del recubrimiento alrededor de los tubos de PP y filtrado de Ca(NO ₂) ₂ a través de los poros
	Agua + O ₂	Activación de esporas y precipitación de CaCO ₃ por acción bacteriana [75]
	Agua	Precipitación de CaCO ₃ por acción bacteriana [76]
	CO ₂	Degradación del recubrimiento alrededor de partículas de arcilla expandida y liberación de Na ₂ PFO ₃
Aporte de calor	Externo	-
	90°C	Sellado de fisura por SMA (PET) (seguido de sellado autógeno)
	100°C	Fusión del recubrimiento de cera alrededor de las cápsulas porosas de PP y liberación de MMA
	150°C	Fusión de las partículas de EVA
	Interno	-
	48°C	Fusión del recubrimiento de parafina y liberación de agente retardante de la hidratación
	93°C	Fusión del film de EVA alrededor del filamento espiral y liberación de epoxy
Formación de la fisura	(+Agua)	Sellado de la fisura por SMA (seguido de sellado autógeno)
		Rotura de la cápsula y liberación del agente sellante
		Delaminación de las fibras vegetales y liberación del agente sellante
		Actuación de una bomba de vacío e inyección del agente sellante en una capa de hormigón poroso

Tabla 1. Visión de conjunto de los mecanismos que pueden desencadenar el autosellado de fisuras

4.1 Incorporación de líquidos o gases

Ventajas asociadas a este mecanismo son que los agentes de sellado están muy dispersos en la matriz y que pueden incorporarse durante la fabricación del hormigón. Un inconveniente es que en tanto que el agente no se introduce en la fisura, el sellado no se activa, por lo que puede desencadenarse un proceso de degradación en el hormigón en el periodo entre la formación del daño y la activación del sellado. Por ejemplo, las partículas de SAP taponan la fisura en el momento en que el agua entra

pero no evita la introducción de gases (carbonatación y por tanto riesgo de corrosión en las armaduras) durante los periodos secos.

En los estudios basados en la introducción de agua como mecanismo autosellante autógeno, se utilizan muestras sumergidas en agua o expuestas a ciclos de humedad/secado durante todo el periodo de sellado. Sin embargo, en la práctica, la mayoría de las estructuras sólo se humedecerán cuando llueva y algunas incluso nunca se mojarán. Se precisa de más investigaciones para descubrir si los otros mecanismos de sellado pueden también desencadenarse utilizando condiciones más reales. Esto también se hace extensivo a la utilización de los sistemas que incorporan SAP (polímeros superabsorbentes), en los que se ha comprobado en laboratorio que funcionan desencadenando el sellado autógeno tras someterlas a una relativamente alta humedad para que puedan captar la humedad del ambiente y después cederla. Para activar el hormigón autosellante bacteriano propuesto por Jonkers *et al.* [62], tanto el agua como el O_2 requieren estar presentes en la fisura. Mientras que el agua es succionada en las más pequeñas micro fisuras por la acción de capilaridad, se plantea la incertidumbre si si habrá suficiente O_2 en el interior de la fisura. Hasta este momento, los resultados han constatado la presencia de cristales de $CaCO_3$ en la superficie de la fisura pero no se ha investigado si los cristales se depositan también dentro de las fisuras hasta su completo sellado. Wang *et al.* [82] añadió nitrato a los nutrientes como una alternativa para formar una precipitación de $CaCO_3$ bacteriana posible sin la presencia de O_2 .

4.2. Aplicación de calentamiento

Cuando se hace necesaria la aportación de calor externo, el mecanismo no puede ser considerado como un sistema de sellado de fisuras completamente autónomo. Además, la aplicación de calor por medios externos aumenta los costes no sólo de la aplicación en sí misma, sino también por la necesaria inspección previa con vistas a determinar dónde se producen las fisuras.

Por otra parte, si se produce un sobrecalentamiento, el hormigón puede sufrir deterioros. El agua presente en el hormigón vaporiza a $100^\circ C$, con la consiguiente falta de hidratación para el cemento. También pueden desarrollarse fenómenos de retracción, sobre todo si la temperatura de calentamiento se eleva a $180^\circ C$ [148]. Isaacs *et al.* [36] calentaron hasta $90^\circ C$ para activar los polímeros de PET retráctiles, de manera que la matriz no sufriera daño alguno. Sin embargo, Dry [68] calentó hasta $100^\circ C$ y Yuan *et al.* [67] lo hicieron hasta $150^\circ C$ con la intención de reducir la viscosidad de las partículas fundidas de EVA.



Estas temperaturas pueden derivar en daños sobre la matriz de hormigón. Por otro lado, el uso de calor para detonar el mecanismo de sellado tiene como ventaja que el material encapsulado no tiene que presentar tan alto grado de fragilidad, lo cual hace que el vertido y fabricación de las muestras presente una menor complejidad.

4.3. Formación de fisuras

La mayor ventaja en el uso de formación de fisuras como mecanismo detonante es la rápida respuesta del sistema. La formación de fisura es seguida de manera inmediata por la liberación del agente sellante en el interior de la misma, y por tanto el sellado sólo depende de la capacidad de curado del agente.

Para asegurar que las fisuras rompen las cápsulas, es necesario garantizar un alto grado de adherencia entre la cubierta de la cápsula y la matriz, manteniendo en las paredes de la cápsula un cierto grado de fragilidad. Sin embargo, la fragilidad de la cápsula hace casi imposible el mezclado de las mismas con la matriz cementosa. Por tanto, deben desarrollarse sistemas que permitan la distribución de las cápsulas en la matriz cementosa, evitando en la medida de lo posible su ruptura durante el proceso.

Otra opción es el uso de materiales encapsulados inicialmente flexibles y susceptibles de ser incluidos en la mezcla sin sufrir daño en su estructura, aumentando su fragilidad con el paso del tiempo hasta llegar a romperse en el momento de la aparición de la fisura, tal y como describió Dry [89]. Sin embargo, hasta el momento ninguna investigación ha desarrollado esta línea.

5. Técnicas de encapsulación adecuadas

En la tabla 2 se presenta un resumen de las diferentes técnicas de encapsulación. En los siguientes párrafos se describen las exigencias más significativas para cápsulas.

5.1 Supervivencia del proceso de mezclado y la influencia en la trabajabilidad

Con el fin de facilitar la producción de hormigón autosellante, es preferible añadir los agente de sellado encapsulados en el hormigón durante la preparación de la mezcla.

Esto implica que las cápsulas deberían sobrevivir al proceso de mezclado. No sólo debido a las fuerzas aplicadas por la hormigonera sino también por las fuerzas de impacto de las partículas agregadas, conseguir permanecer intacto tras el proceso de mezcla es un gran reto. Además la incorporación de las cápsulas no debería influir demasiado en la trabajabilidad del hormigón fresco.

Resulta obvio que los sistemas de encapsulación tubular (sistemas vasculares) no se puedan aplicar durante el mezclado. Los tubos requieren situarse en los moldes de antemano, lo que supone el consiguiente aumento de coste. Incluso en el momento de vertido del hormigón se precisa tener mucho cuidado para no romper los frágiles y largos tubos. Por este motivo se considera que este método no es adecuado para una aplicación práctica.

	Material de la corteza	Contenido	Øi [µm]	Øo [µm]	Espesor de la corteza [µm]	Longitud [mm]	Mezclado	Referencia
Sistema capsular esférico	Arcilla expandida	Na ₂ FPO ₃	x	4000	x	x	√	[88]
	Arcilla expandida	Bacterias	x	1000-4000	x	x	√	[92]
	Arcilla expandida	CaC ₆ H ₁₀ O ₆	x	1000-4000	x	x	√	[92]
	Tierra de diatomeas	Bacterias	x	-	x	x	√	[76]
	Gelatina	Resina acrílica	-	125-297	-	x	-	[77]
	Gelatina	Epoxy	-	50	-	x	√	[1]
	Gelatina	Aceite de Tung	-	50	-	x	√	[1]
	Gelatina	Ca(OH) ₂	-	50	-	x	√	[1]
	Cera	Agente retardante	-	120	-	x	√	[96]
	Parafina	Agua	-	900	-	x	-	[47]
	Cemento +parafina	SAP	-	-	-	x	-	[46]
	UF	Epoxy	-	120	4	x	√	[78]
	UFF	Epoxy	-	20-70	-	x	-	[77]
	PU	Na ₂ SiO ₃	-	40-800	-	x	√	[74]
	Gel de sílice	MMA	-	4.15	-	x	√	[80]
Gel de sílice	TEB	-	4.15	-	x	√	[80]	
Sílice	Epoxy	-	-	-	x	√	[79]	

Estudio comparativo de hormigones autosellantes

Sistema Capsular Cilíndrico	Sílice	Na ₂ SiO ₃	-	5000	-	x	/	[73]	
	Vidrio	CA	800	1000	100	100	/	[23]	
	Vidrio	CA	800	-	-	75	/	[39]	
	Vidrio	CA	1500	-	-	75	/	[39]	
	Vidrio	CA	3000	-	-	100	/	[39]	
	Vidrio	Epoxy	3000	5000	-	250	/	[95]	
	Vidrio	Epoxy	4000	6000	-	250	/	[95]	
	Vidrio	Epoxy	4000	7000	-	-	-	[95]	
	Vidrio	CA	3200	4000	400	200	/	[70]	
	Vidrio	CA	-	100	-	63.5	/	[68]	
	Vidrio	CA	2000-3000	2200-3500	100	20-80	/	[69]	
	Vidrio	Epoxy	2000-3000	2200-3500	100	20-80	/	[69]	
	Vidrio	Poliacrilato	2000-3000	2200-3500	100	20-80	/	[69]	
	Vidrio	PU	2000-3000	2200-3500	100	20-80	/	[81]	
	Vidrio	Bacterias	2000-3000	2200-3500	100	20-80	/	[82]	
	Sistema Vascular (Tubular)	Cerámica	PU	2500-3500	3000-4000	250	15-50	/	[81]
		PMMA	Epoxy	-	-	-	-	/	[95]
Fibra vegetal		-	-	40-188	-	-	-	[72]	
PP con cera		MMA	-	-	-	-	/	[5]	
Vidrio		Sílice Básico	800	2000	600	x	/	[77]	
Vidrio		Epoxy	800	2000	600	x	/	[77]	
Vidrio		CA	3000	4000	500	x	/	[39]	
Vidrio		Epoxy	4800	6000	600	x	/	[34]	
Vidrio		CA	3200	4000	400	x	/	[70]	
Vidrio		Espuma	1500	-	-	x	/	[84]	
Vidrio	Epoxy	1500	-	-	x	/	[84]		
Vidrio	Silicio	1500	-	-	x	/	[84]		
Vidrio	CA	1500	-	-	x	/	[84]		
EVA	Epoxy	2000	3400	700	x	/	[87]		
Hormigón poroso	Epoxy	-	2500-3500	-	x	/	[86]		

Tabla 2. Resumen de las técnicas de encapsulado que se han referenciado en el documento.

En cuanto a la utilización de cápsulas esféricas o cilíndricas, las esféricas pueden sobrevivir más fácilmente al proceso de mezclado y además influirán menos en la trabajabilidad del hormigón fresco.

Entre las cápsulas cilíndricas detalladas en la Tabla 2, las fibras vegetales tendrían mayor potencial para sobrevivir en el mezclado. Para resistir el proceso de amasado

podría aumentarse la delgada pared de las cápsulas, pero con el inconveniente de que al utilizar una pared más gruesa, no se produzca su rotura al abrirse la fisura y no producirse la liberación del agente desellado y la consiguiente reparación de la fisura. Tran Diep *et al.* [71] experimentaron esto: mientras que los tubos de cristal de 2 mm de espesor de pared era suficiente para romperse tras la formación de la fisura, los tubos de 3 mm de espesor no se rompían. En sus siguientes investigaciones los tubos de cristal se enrollaban con un cable en espiral y una capa de mortero de 3,5 mm. Esto no permitía introducir las cápsulas en el mezclado pero servía como protección frente a los daños prematuros durante la fundición.

Dry [84] propuso atar las cápsulas cilíndricas de cristal mediante un pegamento soluble diluido para evitar roturas durante el proceso de mezclado. Durante la mezcla, las cápsulas se dispersan, al igual que el pegamento se diluye en el agua del hormigón. Dry probó que utilizando esta técnica las cápsulas cilíndricas de cristal podían sobrevivir al proceso de mezclado dentro de un camión hormigonera.

También propuso centrar futuras líneas de investigación en el desarrollo de cápsulas que fueran flexibles en el momento de fabricación y se hicieran más frágiles tras el fraguado de la mezcla de hormigón. Se postula que el uso de materiales de encapsulación frágil, que no sobreviven al mezclado, quizá puede servir en elementos de hormigón prefabricado. A pesar de que se precisa de un paso adicional para situar las cápsulas en los moldes, ocasionando sobrecostes, las cápsulas se pueden concentrar en las zonas donde van a ser necesarias, por lo que se pueden añadir menos cápsulas.

5.2 Influencia en las propiedades mecánicas

La adición de cápsulas huecas rellenas con el agente de sellado puede influir en los esfuerzos de tracción y compresión del hormigón. Además, tras liberar el agente de sellado, agujeros esféricos, cilíndricos o tubulares permanecen en la estructura. Por tanto, las dimensiones de la cápsula tienen que ser lo suficientemente pequeñas para no modificar demasiado las propiedades de la estructura.

En su estudio, Feng *et al.* [78] utilizaron microcápsulas esféricas de UF de diámetro 120 μm y dedujeron que el esfuerzo de compresión del hormigón quedaba inalterado por la presencia de esas cápsulas. También Pelletier *et al.* [74] destacaron que el esfuerzo de compresión permanecía inalterable cuando las microcápsulas esféricas de PU se embebían. En general, las cápsulas esféricas tendrán menos influencia en las

propiedades mecánicas ya que su forma reduce las concentraciones de esfuerzos alrededor del vacío dejado por las cápsulas vacías. [39].

5.3 Compatibilidad con la matriz y el agente de sellado

Una vez que las cápsulas han sobrevivido al mezclado de hormigón y al proceso de curado, es importante que permanezcan estables dentro de la matriz cementosa altamente alcalina y que la cubierta no se vea afectada por el material encapsulado. Por eso, el uso de materiales de encapsulación inertes, como cristales, puede resultar ventajoso. Aunque el cristal se usa habitualmente como material de encapsulado, se debería resaltar que éste puede conllevar una reacción álcali-sílice cuando exista una alta cantidad de álcalis en la matriz cementosa. Este inconveniente se evita cuando se utilizan cápsulas cerámicas inertes, como proponen Tittelboom *et al.* [81].

En su estudio, Tran Diep *et al.* [95] compararon la eficacia de las cápsulas cilíndricas hechas de cristal y metacrilato (PMMA). Aunque el metacrilato es más resistente y dúctil que el cristal, este material no es apropiado pues reacciona con el agente sellante. Otros materiales orgánicos como son PP, PU, UF, EVA y gelatina presentaron buenos resultados al utilizarlos como material encapsulado [1, 5, 68, 74]. Sin embargo, no se sabe si estos investigadores prestaron especial atención a la compatibilidad como se hizo en el estudio de Tran Diep *et al.*

Kalzakkorta y Erkizia [79] usaron cápsulas de sílice en lugar de sus homólogos poliméricos, ya que la naturaleza química de estas microcápsulas las supone más compatibles con la matriz cementosa y pueden conllevar una mejor interfaz.

5.4 Probabilidad de que se produzca la fisura

Al utilizar agentes de sellado encapsulados, el componente activo se encuentra localizado disperso en la matriz en puntos determinados. Para aumentar la fiabilidad del sistema, se precisa incluir suficientes cápsulas para que la probabilidad de que la fisura atraviese la cápsula y la rompa sea suficiente. Por otro lado, aumentar la cantidad de cápsulas disminuirá las propiedades intrínsecas de la matriz y elevará el coste. Por esto se debe llegar a un compromiso en la cantidad de cápsulas añadidas.

En el caso de cápsulas tubulares, en general las fisuras se propagarán hacia ellas atravesándolas y rompiéndolas si la longitud de la fisura se agranda lo suficiente.

En el caso del uso de cápsulas esféricas o cilíndricas, no puede hablarse de un 100% en cuanto a la probabilidad de que la fisura fracture o circule a través de las mismas. Zemskov *et al.* [96] desarrollaron dos modelos analíticos para determinar la probabilidad de que una fisura alcanzase y fragmentase las cápsulas de geometría esférica. Estos modelos tienen en cuenta la combinación de la anchura de fisura, el tamaño de cápsula utilizado y la distancia entre cápsulas individuales – es decir, la densidad de cápsulas por unidad de área suponiendo una dispersión homogénea de las mismas en la matriz cementosa, – de cara a cuantificar la eficiencia del fenómeno de autosellado. Sin embargo, si las cápsulas se acumulan conformando puntos débiles en la matriz, actuarán indirectamente orientando la dirección de la fisura hacia esa zona, incrementando la probabilidad de ruptura en dicho punto. Más aún, debido a que las cápsulas cilíndricas poseen una relación superficie/volumen mayor que las de tipo esférico, su probabilidad de fractura es mayor.

Para las cápsulas de tipo esférico, la fuerza de cohesión entre la cubierta de la cápsula y la matriz necesita ser más elevada que la resistencia mecánica de la propia cápsula, permitiendo así que la fisura pase a través de la misma sin bordearla [77].

5.5. Eficiencia del proceso de liberación del agente sellante

Una vez que la corteza de las cápsulas fractura, es fundamental que éstas liberen de forma efectiva el agente sellante. En el caso de los sistemas de encapsulado tubulares (sistema vascular), el proceso de liberación del agente puede optimizarse interviniendo de manera activa desde el exterior de la estructura objeto de estudio, por ejemplo, inyectando el agente sellante por medio de una bomba de vacío en el interior de la fisura [68] simplemente situando el volumen contenedor del mismo en un punto a una altura superior a la cota de la estructura, permitiendo así la circulación por presión hidrostática [77], o bien ejerciendo una presión moderada por medio de una pequeña bomba auxiliar [144].

En el caso en el que el agente sellante no es monocomponente, las cápsulas esféricas ofrecen una liberación más controlada y optimizada del agente en comparación con las de geometría cilíndrica. Para estas últimas, el índice de liberación del agente en el interior de la fisura es ligeramente inferior debido a los efectos de succión intrínsecos a su geometría, propiciados por los efectos de borde. Para asegurarse de que las fuerzas de tipo atractivo ejercidas por los bordes de la fisura son mayores que las fuerzas de tipo capilar que retienen al agente sellante en el interior de la cápsula, la anchura de fisura en la matriz debe ser menor que el diámetro interno de la cápsula. No obstante,

el uso de materiales de encapsulación que en cierto modo sean repelentes del agente encapsulado puede permitir una reducción en el diámetro de las cápsulas cilíndricas.

5.6. Volumen de fisura capaz de ser sellado

Rule *et al.* [97] demostraron que tanto la liberación autónoma del agente de sellado como la liberación manual o por medios mecánicos externos arrojan una eficiencia de sellado similares en fisuras pequeñas. Sin embargo, cuando el volumen de la fisura excede a la cantidad de agente sellante disponible en las cápsulas, el grado de sellado disminuye. El tipo de técnica de encapsulado empleada influirá en la máxima anchura de fisura capaz de ser reparada por medio del agente sellante. Para el caso de un sistema de tipo vascular, esto no supone un problema, ya que el agente sellante extra precisado puede aportarse desde el exterior, tal y como se ha descrito en apartados anteriores, de manera que la anchura de fisura no resulta crítica para un proceso óptimo de reparación. Sin embargo, una desventaja de este tipo de sistemas es que una excesiva liberación de agente sellante puede conllevar problemas estéticos.

Es evidente que en el caso del sistema basado en cápsulas esféricas o cilíndricas, el aporte de agente sellante adicional no resulta posible, por lo que el volumen de cápsulas debe ser lo suficientemente grande como para suministrar el agente sellante suficiente para reparar la fisura.

En el caso de las cápsulas esféricas, el rango de diámetros empleados presentes en la bibliografía oscila entre los 5 μm y los 5 mm. En el caso de las cápsulas de morfología cilíndrica, los diámetros empleados oscilan entre los 0.8 mm y los 5 mm.

Las cápsulas de geometría esférica muestran una liberación de agente sellante insuficiente cuando la anchura de la fisura se incrementa [77]. En su estudio, Feng *et al.* [78] advirtieron que algunas fisuras eran reparadas con resina epoxídica liberadas desde cápsulas esféricas, mientras que otras no eran completamente rellenadas debido al agotamiento del material en el interior de las cápsulas. Mookhoek [98] demostró que para la misma fracción de volumen, una gran cantidad de agente sellante podía ser suministrado a la superficie de la fisura por parte de las cápsulas cilíndricas permitiendo así el sellado de volúmenes mayores de fisura. Además, el modelo de Mookhoeks demostró de forma inequívoca que un aumento en la relación longitud/diámetro de la cápsula de tipo cilíndrico resultaba en un aumento del aporte de agente sellante por unidad de área de fisura. Podría así concluirse que una menor concentración de cápsulas por unidad de volumen en la mezcla podría llegar a

producir el mismo efecto que una concentración mayor si se tiene en cuenta una relación longitud/diámetro óptima.

6. Requisitos de los diferentes tipos de agentes de sellado

En la tabla 13 se ofrece una visión de conjunto de los agentes de sellado utilizados para aplicar en el hormigón auto sellante. Para cada agente se mencionan las propiedades más importantes. Para que se puedan considerar agentes de sellado se precisa que se cumplan muchos requisitos, los cuales se discuten en los siguientes puntos.

Agente	n° de componentes		Viscosidad [mPas]	Forma de curado	Tiempo de curado	Expansión		Resistencia [MPa]	Referencia
	1	>2				Sí	No		
CA	x	-	<10	Humedad	segundos	-	x	20	[23,39,69,70]
Epoxy	x	-	-	Humedad, aire, calor	60°C, <100min	-	x	-	[87]
	x	-	250-500	Humedad, aire	-	-	x	22	[9]
	x	-	-	Humedad, aire	-	-	x	25	[35]
	-	x	-	Componente de contacto	-	-	x	-	[77]
	-	x	-	Componente de contacto	±1h	-	x	-	[1]
	-	x	200	Componente de contacto	-	-	x	17.6	[78]
	-	x	150	Componente de contacto	30min	-	x	5.1	[69]
	-	x	80	Componente de contacto	30min	-	x	4.2	[69]
	-	x	360	Componente de contacto	40min	-	x	45	[69]
MMA	x	-	-	Calor	-	-	x	-	[68]
	-	x	±1	Componente de contacto	30min	-	x	50-75	[88]
	-	x	±1	Componente de contacto	-	-	x	-	[80]

Estudio comparativo de hormigones autosellantes

	-	x	34	Componen nte de contacto	1h	-	x	50	[90]
Silicona	x	-	-	aire	-	-	x	-	[84]
Espuma	x	-	-	-	-	x	-	-	[84]
PU	x	-	7200	Humedad	40- 180min	x	-	-	[69]
	-	x	600	Componen nte de contacto	50-300s	x	-	-	[69, 81]
Poli- acrilato	-	x	7	Componen nte de contacto	40s	-	x	-	[69]
Aceite de Tung	x	-	-	Aire	-	-	x	-	[1]
Solución Básica de Sílice	x	-	-	Aire	-	-	x	-	[77]
Solución de Ca(OH) ₂	x	-	-	CO ₂ en el aire	-	-	x	-	[1]
Solución de Na ₂ SiO ₃	x	-	-	Matriz de Ca(OH) ₂	-	-	x	-	[73, 74]
Solución de Na ₂ FO ₃	x	-	-	Productos de hidratació n y carbonata ción	28 días	-	x	-	[88]
Solución de Ca(NO ₂) ₂	x	-	-	Matriz	-	-	x	-	[89]
Solución bacter. de PU+	-	x	600	Componen nte de contacto	-	x	-	-	[82]
Solución bacter.	x	-	-	Agua y O ₂	100 días	-	x	-	[101]
	-	x	-	Agua	-	-	x	-	[76]

Tabla 3. Visión de conjunto de los agentes de sellado de fisuras

6.1 Propiedades reológicas

Un parámetro importante es la viscosidad del agente de sellado. La viscosidad no debería ser muy alta con el fin de poder fluir desde las cápsulas y rellenar la fisura. Sin embargo, si la viscosidad es muy baja, el agente podría gotear fuera de la fisura y desaparecer por la absorción que ejercería la matriz circundante.

Dry [138] propuso como recomendación que la viscosidad del agente sellante debería estar entre 100 y 500 cps. Sin embargo, aunque el CA tiene menor viscosidad que el rango aconsejable, (<10 cps) también se usa habitualmente en hormigón autosellante. Los investigadores se percataron de que este agente rellenaba macro fisuras y, además, se infiltraba en la red de micro fisuras generada en la zona con el proceso de fractura [39]. Se consideró una ventaja que el agente pudiera penetrar por detrás de las caras de la fisura rellenando tanto la matriz alrededor de la fisura como la propia fisura. Esto es característico del CA y es consecuencia del corto periodo de curado que presenta.

El MMA es otro ejemplo de agente de sellado de muy baja viscosidad. Como el MMA no endurece tan rápido como un CA (30 segundos frente a algunos segundos), puede quedar absorbido por la matriz envolvente sin llegar a rellenar la fisura, tal como indicaban Dry y McMillan [88]. Van Tittleboom *et al.* [90] intentó evitar el problema aumentando la viscosidad del MMA mediante la adición de poli metacrilato de metilo (PMMA) como un agente espesante, con el fin de mantener el agente sellante dentro de la fisura. Esto es más práctico que la solución propuesta por Huang y Ye [73], que envolvieron sus muestras en papel de aluminio para prevenir pérdidas.

Por otra parte, las resinas epoxi son demasiado viscosas como para penetrar en la fisura por lo que Feng *et al.* [78] propusieron añadir un diluyente químico para ajustar la viscosidad.

6.2 Condiciones y tiempo de curado

Dado que las estructuras de hormigón pueden estar en ambiente húmedo en el momento de aparición de la fisura, el agente de sellado debería poder reaccionar en estas condiciones. Los agentes sellantes que inician su reacción en cuanto hay contacto con la mezcla no tienen dificultades para ello. Los problemas pueden aparecer con agentes mono componentes que reaccionan en contacto con el aire (aceite de tung [1]), con el CO₂ del aire (solución de Ca(OH)₂ [1]), con la matriz (solución Na₂SiO₃ [73]) y nitrito de calcio (solución Ca(NO₂)₂) [89] o con sellado continuo (epoxi [87] y MMA [68]). Para esos agentes, la capacidad de endurecer en entornos húmedos es un parámetro importante que precisa de investigaciones específicas en cada caso.

Estas investigaciones también son necesarias para comprobar la capacidad de agentes de sellado bicomponentes para reaccionar en ambientes húmedos. En estos agentes bicomponentes el problema es más complejo, ya que la cinética de la reacción depende de la proporción utilizada de ambos componentes. Cuando Mihashi *et al.* [77] aplicaron

epoxi para realizar un sellado de fisura, la aplicación manual utilizando una proporción adecuada de ambos componentes y mezclándolos de forma adecuada conllevó una elevada recuperación de fuerza durante la recarga. Sin embargo, el autosellado no funcionó cuando los dos componentes se introducían dentro de cápsulas separadas y se mezclaban dependiendo de la fuga en la fisura. Como conclusión de estas investigaciones, se apuntó que el curado de la resina epoxi depende enormemente de la correcta mezcla estequiométrica, no es adecuado el uso de resinas epoxi bicomponentes en hormigón auto sellante.

Otro aspecto importante es el tiempo de endurecimiento del agente autosellante. Así, el agente no debería endurecer demasiado rápido ya que debería poder rellenar la fisura completamente. Pero, por otro lado, los adhesivos acelerados, que pueden reparar una fisura casi al instante, pueden frenar posteriores crecimientos de fisura y pueden ser ventajosos en condiciones de rápidas cargas cíclicas.

Como consecuencia del corto periodo de curado del CA, Joseph *et al.* [39] ya notaron una rápida recuperación de las propiedades mecánicas durante la creación de la fisura, produciéndose una migración del agente en el área fisurada por encima y debajo de las cápsulas. Además, en cargas posteriores se produjo una liberación adicional de CA. Los autores concluyeron que la capacidad de curado del CA era muy rápida si se depositaba en finas capas mientras que era significativamente inferior cuando se deposita en grandes volúmenes.

Cuando otros agentes base poliméricos, tal como el epoxi o el MMA, están encapsulados, el sellado requiere un poco más de tiempo. Tran Diep [91] sólo percibió un endurecimiento total de su resina epoxi tras siete días de la formación de la fisura. Nishiwaki *et al.* [87] pudieron reducir el tiempo de sellado de su resina epoxi a 100 minutos calentándola a 60 °C. Wiktor y Jonkers [92] observaron que el sellado de una fisura por medios bacterianos comenzaba 20 días después de una inmersión en agua y se prolongaba hasta alcanzar 100 días de inmersión en agua.

6.3 Capacidad de sellado

Cuando el agente sellante se libera de las cápsulas para rellenar las fisuras, queda un espacio vacío dentro de las cápsulas que contenía el agente. En este sentido, sería beneficioso si el agente de sellado se expandiera tras la polimerización, ya que así se podrían rellenar fisuras de gran tamaño con un material que ocupaba un pequeño espacio durante la encapsulación.

La reacción expansiva del PU utilizado por Van Tittelboom *et al.* [81] no sólo rellenaba el espacio adicional sino que además actuaba como una fuerza impulsora del agente de sellado para salir de las cápsulas. A pesar de que se precisa de una reacción expansiva para sellar la fisura por completo, se ha de cuidar que el esfuerzo expansivo no exceda la resistencia a tracción del hormigón. Sisomphon y Copuroglu [54] descubrieron numerosas micro fisuras causadas por la expansión durante la formación de la etringita, que servía como un agente reparador.

Cuando los cambios de temperatura y las cargas cíclicas originan que la fisura aumente y disminuya su anchura, se requiere un comportamiento elástico del agente endurecido. Para no perder la adherencia entre el agente reparador y la matriz cementosa, y por consiguiente preservar la capacidad selladora en la fisura, Letsch [93] apuntó la necesidad de utilizar agentes cuyo volumen se pudiera comprimir. Para ello, mezcló microesferas en cuyo interior había gases compresibles con resina epoxi y así formó un nuevo tipo de material reparador manteniendo estas especificaciones. Dry *et al.* [84] presentó un agente similar en su hormigón autosellante, introduciendo gotas vacías de PP en CA encapsulado.

6.4 Propiedades mecánicas

La acción expansiva inicial y el comportamiento elástico son ambos muy importantes para garantizar el mínimo de aire y agua en la fisura y evitar su degradación. Sin embargo, si la fisura reparada es más débil que la matriz de hormigón del entorno, se pueden formar posteriormente nuevas fisuras en el mismo lugar donde el agente sellante ya se ha agotado. Por eso es importante también que resistencia del agente reparador sea mayor que la resistencia del hormigón.

Esto no constituye un problema en la mayor parte de los agentes sellantes utilizados. Por ejemplo, para una resistencia a tracción del hormigón no superior a 5 MPa (valor bastante normal), la resistencia a tracción del CA curado ronda los 20 MPa [39] la resistencia de PMMA oscila entre 50 y 75 MPa [94] y la resina epoxi va de 5 a 45 MPa [78]. Aunque la solución álcali-sílice utilizada por Mihashi *et al.* [77] tiene una resistencia menor que los que los valores para agente de base polimérica antes indicados, en cualquier caso sigue siendo mayor que la del hormigón.

Otras propiedades mecánicas deseables del material endurecido reparador dependen del tipo de aplicación. La liberación de adhesivos rígidos permite a la estructura dañada recuperar rigidez lateral. Transfieren los esfuerzos mejor pero sólo permiten un



movimiento de fisura con un margen muy pequeño. Las resinas más flexibles pueden colaborar con las características amortiguadoras de la estructura, permitiendo un mayor movimiento de fisura pero teniendo menor capacidad de transmisión de esfuerzos.

Dry *et al.* [85] examinaron los adhesivos con alto y bajo módulo de elasticidad. Tras recargar las muestras se advirtió que los adhesivos con mayor módulo de elasticidad, como el CA, pueden evitar la reapertura de la fisura y transmitir los esfuerzos a otra sección de la pieza, mientras que los adhesivos con bajo módulo, como siliconas y espumas, permitían la reapertura de la fisura.

6.5 Estabilidad a lo largo del tiempo

Como las fisuras pueden aparecer después de un largo período de vida de las estructuras de hormigón, el agente sellante, debería permanecer activo incluso después de varios años.

Los agentes monocomponentes suelen reaccionar tras tener contacto con la mezcla o el aire. La presencia de burbujas de aire dentro de las cápsulas o la intrusión de aire a través de la pared de la cápsula puede ocasionar una reacción prematura del agente. Esto fue resaltado por Li *et al.* [23] y Van Tittelboom y De Belie [69] quienes usaron CA curado al aire como agente de sellado. También el aumento de temperatura debido al calentamiento por la luz solar podría dar lugar a un prematuro endurecimiento del agente sellante dentro de las cápsulas.

En el método de base capilar, los tubos pueden cargarse de agente de sellado tras la aparición de la fisura, sin embargo, como la continuidad del tubo puede estar interrumpida cuando el agente endurece dentro de la parte rota del tubo, la continuidad de sellado del sistema está disminuida. Para paliar este inconveniente, Joseph *et al.* [83] sugirieron el uso de una triple red de huecos interconectados dimensionalmente o el uso de unos tubos dimensionados de forma determinada consistiendo en un tubo externo frágil y otro interno flexible, permeables para conservar su continuidad.

Con el objetivo de aumentar la estabilidad a lo largo del tiempo, puede ser preferible el uso de un agente sellante bicomponente. Mientras que los dos componentes estén embebidos dentro de cápsulas separadas, no habrá riesgo de endurecimiento

prematureo. Sin embargo, en este caso debe garantizarse la reactividad de los componentes de manera individual en el tiempo.

En el método de Jonkers [75] y Wang *et al.* [76] el interés radica en si las bacterias permanecen activas pasado un largo periodo de tiempo. En este sentido, es más conveniente tal como hizo, Jonkers no trabajar con células bacterianas activas sino con esporas. Las esporas son células inactivas que pueden resistir esfuerzos mecánicos y químicos y permanecer útiles para periodos superiores a 50 años. A partir de los experimentos de viabilidad que actualmente se están haciendo se ha probado que tras seis meses de haberlas incorporado al hormigón no se observa ninguna pérdida de viabilidad cuando las esporas se han protegido frente al aplastamiento.

6.6 Criterios de selección de materiales autosellantes: solidez del autosellado

Para materializar el objetivo de sostenibilidad de infraestructuras se precisa demostrar la viabilidad del autosellado en el hormigón. El autosellado requiere contemplar al menos seis características para asegurar la solidez de su funcionalidad y su fin previsto en estructuras reales. Aparte de para cuantificar la solidez del autosellado, estos seis criterios se pueden utilizar para evaluar las ventajas e inconvenientes de algunos métodos para obtener autosellado en estructuras de hormigón.

6.6.1 Tiempo de vida

A diferencia de muchos productos fabricados, la infraestructura civil tiene una relativa larga vida útil que oscila entre cincuenta y cien años. Tomando en consideración que es imposible predecir el momento en que tendrá lugar el deterioro del hormigón por

encima de este periodo de tiempo, cualquier característica de autosellado también ha de poseer una vida útil de entre cincuenta y cien años. Este requisito tan prolongado en el tiempo para aplicaciones estructurales es posiblemente único entre materiales y productos de la ingeniería. Este criterio indica que el proceso de autosellado, siendo físico, químico, biológico o una combinación de los mismos, ha de tener una vida útil tan prolongada como la vida prevista en el diseño para la estructura.

6.6.2 Distribución

Desde que la mayoría de las estructuras experimentan cargas complicadas medioambientales y mecánicas combinadas, es prudente suponer que el fallo en el hormigón pueda ocurrir en cualquier punto de la estructura y que la orientación de la fisura pueda ser difícil de predecir con certeza. Esta conjetura implica que la funcionalidad del autosellado necesita entrar en la estructura, más que estando disponible solamente en partes limitadas y separadas del componente estructural. Las fisuras deberían volverse a sellar a pesar de su vigente orientación.

6.6.3 Recuperación de propiedades mecánicas

De manera ideal, el autosellado debería liderar la recuperación total de las propiedades mecánicas y de transporte. Las propiedades de transporte incluyen la permeabilidad y la difusividad, mientras que las propiedades mecánicas incluyen rigidez, resistencia y

ductilidad posible. Si sólo se cubren las propiedades de transporte la funcionalidad del autosellado se ve muy reducida a solamente autosellar. El porcentaje de recuperación respecto de un nivel de daño dado también es un indicador de la calidad del sellado. El criterio de calidad implica que el proceso de autosellado debe conducir a productos que no sólo rellene las fisuras, sino que también unan químicamente las caras de la fisura.

6.6.4 Confiabilidad

La fiabilidad del autosellado está relacionada con la consistencia en la recuperación de las propiedades mecánicas y/o de transporte. Una pérdida de consistencia entre dos pruebas (con grandes coeficientes de variación) implicaría la pérdida de fiabilidad del método de autosellado que se estuviera revisando.

6.6.5 Versatilidad

La infraestructura civil está expuesta a una variedad de situaciones ambientales, algunas constantemente secas, otras continuamente húmedas, y aún así otros periodos alternando aridez y humedad. También pueden verse expuestas a un ambiente con alto contenido en cloruros, como los tableros de los puentes y carreteras de los climas septentrionales donde se usan sales para favorecer la descongelación, o en regiones

costeras en las que la infraestructura puede entrar en contacto con la sal del agua de mar. Los estudios en autosellado que consiguen la recuperación de las propiedades materiales en un amplio abanico de ambientes podrían ser considerados como muy versátiles.

6.6.6 Repetibilidad

El daño en una infraestructura civil tendrá lugar repetidas veces debido a los continuos episodios de sobrecarga una vez sobrepasado el periodo de vida útil de la estructura. Los estudios de autosellado deberían por tanto poder funcionar más de una vez por encima de la vida útil fijada en el diseño. Este criterio supone que en el mecanismo de autosellado debe permanecer operativo cuando la fisura aparece varias veces, incluso en el mismo punto de la estructura.

En la Tabla 4 se recogen los diferentes criterios de selección de materiales autosellantes y las características de solidez del autosellado.

MATRIZ COMPARATIVA DE DESEMPEÑO

	Encapsulación Química	Encapsulación Bacteriana	Adiciones Minerales	Químicos en Microtubos
Tiempo de Vida	Larga Vida Dependiendo del Agente Químico	No menos de 6 meses	Larga Vida mientras la adición no se hidrate	Larga Vida Dependiendo del Agente Químico
Distribución	Dispersión Uniforme en la masa de concreto	Dispersión Uniforme en la masa de concreto	Dispersión Uniforme en la masa de concreto	Orientación discreta donde se preven fisuras
Recuperación de Propiedades Mecánicas	Sellado completo, aún no se conoce grado de recuperación	Sellado completo, recuperación mínima	Sellado completo, aún no se conoce grado de recuperación	Sellado y recuperación extensos pero no completo
Confiabilidad	Aún en evaluación	Aún en evaluación	Aún en evaluación	Aún en evaluación
Versatilidad	Mecanismo Independiente de agentes externos	Requiere presencia continua de humedad	Requiere presencia continua de humedad	Mecanismo Independiente de agentes externos
Repetibilidad	Aún en evaluación	Aún en evaluación	Aún en evaluación	No es repetible

Tabla 4. Criterios de selección y características de autosellado

7. Incremento en la durabilidad, recuperación de propiedades mecánicas y valoración de la actividad sellante

En este punto se describen las diferentes propiedades del hormigón que se recuperan tras la acción autosellante. La Tabla 4 resume los métodos analíticos utilizados para la valoración de la eficiencia del fenómeno de autosellado.

7.1. Incremento en la durabilidad

La durabilidad del hormigón puede ser incrementada si el proceso de autosellado de las fisuras conduce a los valores de partida del material en cuanto a su capacidad para resistir a la penetración de gases y agua. De hecho, gran parte de las estrategias que se señalarán a continuación tienen como objetivo la obtención de un hormigón muy resistente a la penetración de agua.

Los procesos de autosellado del hormigón son especialmente necesarios cuando está sometido a ambientes agresivos, como por ejemplo el ambiente marino. Sin embargo, Lee *et al.* [41] advirtieron que el proceso de sellado utilizando partículas de SAP se producía de manera normal cuando penetraba en la fisura agua dulce, agua subterránea e incluso una solución de cloruro de sodio, mientras que el hinchamiento de las partículas de SAP no resultaba óptimo en presencia de agua de mar. Debido a esto, concluyeron que la estrategia de autosellado era poco apropiada para hormigones en ambientes marinos. Además, bajo congelación, el agua alojada en el interior de las partículas de SAP aumenta su volumen y puede causar daños debidos a la generación de tensiones mecánicas internas. Más aún, las partículas de SAP son susceptibles de liberar el líquido alojado en su interior y contraerse durante periodos secos. Esto puede dar lugar a la degradación del hormigón, debido a que la sustancia liberada puede contener iones de sulfatos, cloruros, etc. A esto se suma el hecho de que las partículas de SAP pierden sus propiedades de efecto barrera cuando no están hinchadas, por lo que no se puede evitar el ingreso de gases nocivos para la matriz tales como CO_2 u O_2 , los cuales son susceptibles de generar reacciones de carbonatación en la matriz, así como corrosión en la armadura del hormigón.

Los inconvenientes antes expuestos al utilizar partículas SAP respecto a la pérdida de resistencia a la penetración de gases y agua no se presentan cuando la fisura se autosella mediante el mecanismo de relleno por cristales depositados. En este caso la impermeabilidad inicial se recupera, pasando a ser permanente e independiente del líquido penetrante. En el sistema estudiado por Ahn y Kishi [59], y Sisomphon y

Copuroglu [54], las fisuras fueron completamente rellenas por material depositado dotando a la misma de resistencia a la penetración de gases y agua. También las fisuras presentes en los sistemas autosellantes basados en hormigón autosellante por actividad bacteriana propuestos por Jonkers *et al.* [62] y Wang *et al.* [76] se volvieron resistentes a la penetración de gases y agua tras la iniciación de la actividad bacteriana, el consumo de los nutrientes presentes en la matriz por parte de las mismas y el relleno de la fisura con cristales de carbonato cálcico. Paralelamente, Cailleux y Pollet [1] y Van Tittelboom *et al.* [81] concluyeron que la permeabilidad al agua de las muestras dañadas que contenían cápsulas rellenas de agente sellante polimérico eran similares a los valores de las muestras que no presentaban daño alguno.

Yang *et al.* [80] midieron la permeabilidad al aire de muestras que contenían microcápsulas compuestas por un núcleo oleoso y una cubierta de gel de sílice, demostrando que, en relación a las muestras de control, el porcentaje mayor en la reducción del coeficiente de permeabilidad era observado para muestras dañadas que incluían mortero autosellante (50.2%).

En una aplicación a escala real, se demostró que el agente autosellante encapsulado es capaz de dotar a las estructuras fisuradas de cierta hidrofobicidad. Dry [68] creó juntas de control en la superficie del tablero de un puente de hormigón en forma de hileras transversales de tubos rellenos con agente sellante. Los tubos, que presentaban menor resistencia que el hormigón, rompieron debido a tensiones internas, canalizando así las fisuras a lo largo de esta dirección. En ese momento un adhesivo era liberado desde los tubos, sellando las fisuras. El agente sellante utilizado presentaba un módulo de elasticidad inferior, permitiendo así que el movimiento futuro de las fisuras no redundara en favor de la penetración de agua.

7.2. Recuperación de las propiedades mecánicas

Aunque la ganancia en resistencia a la penetración de aire y agua es la razón de ser fundamental del hormigón autosellante, muchos investigadores han enfocado sus esfuerzos en la posibilidad del recuperación de ciertas propiedades mecánicas como consecuencia del sellado autónomo de las fisuras.

Normalmente, cuando las fisuras son reparadas por autosellado, las propiedades mecánicas de las muestras analizadas después del sellado resultan mermadas en comparación con aquellas que no han sufrido daño. Aunque los materiales sellantes que rellenan la fisura (productos secundarios de reacciones de hidratación y cristales

de carbonato cálcico) son idénticos a los elementos constitutivos de la matriz cementosa, el gel de CSH producto de hidratación secundaria muestra peores propiedades mecánicas comparadas con productos de hidratación primarios, y los cristales de carbonato cálcico depositados no forman un enlace lo suficientemente fuerte con la cara de las fisuras. Esto implica que, incluso mediante el uso de carbonato cálcico precipitado por acción bacteriana, las propiedades mecánicas del material original jamás sean recuperadas de forma completa.

La recuperación del 100% de rigidez y resistencia tan sólo se produce mediante la aplicación de agentes sellantes poliméricos encapsulados. Ésta dependerá del tipo de cápsulas empleadas y, por consiguiente del volumen de agente sellante liberado, así como de su naturaleza química. Mientras que la recuperación para materiales tipo espuma y siliconas es pobre, resinas epoxi y CA pueden recuperar más de un 100% de su resistencia inicial.

8. Perspectivas futuras

El interés por los materiales autosellantes se ha incrementado de manera exponencial en los últimos años. Tal y como se ha mostrado en este trabajo, numerosos grupos de investigación a nivel internacional han planteado diferentes aproximaciones experimentales de cara a la obtención de propiedades autosellantes en materiales cementosos. Sin embargo, también se constata la necesidad todavía de continuar con la investigación para garantizar la eficacia y calidad de los mecanismos de autosellado propuestos. En particular sería de gran utilidad, el desarrollo de una normativa de ensayo para garantizar las propiedades y eficiencia del autosellado en el hormigón.

Mientras que todavía no resulta posible afirmar si una técnica es mejor que otra de manera taxativa, sí podemos manifestar nuestra opinión general sobre la efectividad de las diferentes aproximaciones. En el pasado, muchas de las investigaciones en este campo fueron enfocadas al estudio del sellado autógeno; sin embargo, dos razones nos llevan a sugerir que los esfuerzos de investigaciones futuras deben ser focalizados en la reparación autónoma (autosellado basado en cápsulas o sistemas de tipo vascular). La primera razón es que el sellado autógeno sólo es factible para pequeñas fisuras. La segunda es que la fiabilidad del sellado autógeno es menor en tanto en cuanto siempre dependerá de la composición de la matriz, lo cual determina y limita al mismo tiempo la viabilidad de los diferentes mecanismos de reacción en el momento de la aparición de la fisura.



En relación al autosellado basado en encapsulados, los agentes sellantes que reaccionan gracias al contacto con el aire o la humedad parecen a priori menos interesantes debido a que los agentes en el interior de la cápsula son susceptibles de experimentar un curado prematuro, haciendo que la reacción de sellado no se inicie inmediatamente después de la aparición de la fisura. Tampoco la reacción bajo calentamiento es plenamente satisfactoria, ya que precisa de la acción humana, lo cual encarece el coste debido a mano de obra. En este sentido, la reacción del agente sellante con un segundo componente presente en la matriz cementosa o suministrado en forma de cápsulas adicionales es la que presenta mayor interés.

Aparte de las necesidades en relación al curado del agente sellante, otros requerimientos adicionales dependerán de la aplicación y casuística particular: antigüedad de las fisuras, anchura y dimensión de las mismas, presencia de fisuras de tipo estacionario o dinámico, presencia de agua en la fisura, importancia o no de la recuperación de las propiedades mecánicas y grado de permeabilidad a agentes nocivos para el material, importancia de la estética del mismo, etc.

Para permitir que la aproximación basada en microcápsulas sea aplicable en la práctica, es importante que las investigaciones futuras se dirijan al desarrollo de cápsulas capaces de resistir el proceso de mezclado del hormigón. La elección de cápsulas de tipo esférico o tubular dependerá de cuál sea la más eficaz de cara a la consecución de los puntos anteriormente mencionados, teniendo en cuenta al mismo tiempo factores tales como la probabilidad del encuentro entre la fisura y la cápsula, la eficacia en la dispersión del agente sellante y el volumen a reparar.

El mecanismo de autosellado vascular será sólo aplicable a elementos de hormigón prefabricado, ya que el sistema tubular precisa de su introducción manual. La ventaja de este sistema es que la probabilidad de que una fisura rompa los tubos es mayor que en el caso de las cápsulas, y que los tubos pueden ser repuestos en caso de ser necesario.

El hormigón autosellante es un tema de investigación necesariamente multidisciplinar que aúna campos como la microbiología, la química, la ciencia de materiales o la ingeniería civil. De cara al desarrollo de materiales autosellantes aplicables en la práctica, la colaboración entre investigadores de diferentes ramas de la ciencia es condición necesaria para la consecución de los retos técnicos pendientes. No obstante, la aplicación in situ de cualquiera de las aproximaciones dependerá siempre del coste económico. Así, resulta de vital importancia mantener los costes a niveles competitivos en cuanto a calidad precio se refiere, siendo óptima la consecución de un mecanismo

cuyo coste fuera inferior a la suma de la solución tradicional y el coste de mantenimiento a lo largo de la vida útil de la misma, la cual a su vez puede verse incrementada gracias al uso de hormigones autosellantes.

9. Vida útil y costes de ciclo de vida

Tal como se ha indicado en apartados anteriores, el autosellado se enfoca fundamentalmente a mejorar la durabilidad del hormigón en ambientes agresivos, ya que los sistemas desarrollados en general presentan poca contribución a la mejora de propiedades mecánicas.

En particular, y dado que una de las principales patologías asociadas al hormigón armado la constituye la corrosión, el autosellado permite la eliminación de fisuras para impedir el transporte del ión cloruro en ambientes marinos, lo que se traduce en una ampliación del tiempo de inicio de corrosión y una mayor vida útil antes de precisar de una reparación. Las siguientes exposiciones resaltan la importancia y el valor económico del autosellado para la durabilidad en la infraestructura civil.

Una de las posibles herramientas para alargar la vida de las armaduras en hormigones expuestos a ambientes de cloruros es la utilización de inhibidores de corrosión. Se estima que la presencia de inhibidores incrementa el tiempo de inicio de corrosión desde 8,9 años a 25,2. Sin embargo este tiempo disminuye hasta 3,5 años cuando en el hormigón se abre una fisura de 400 μm . En hormigones fisurados, la utilización del ECC hace que el tiempo de inicio de corrosión caiga desde los 25,2 años a 9,3 cuando se impone un esfuerzo de tracción de 0,3% pero prácticamente retoma de nuevo el valor de 25,2 años cuando tiene lugar el autosellado y sella del todo las micro fisuras. El periodo de propagación de la corrosión de seis años en hormigón convencional aumenta hasta los 60 años en el ECC basándose en su capacidad de endurecimiento. El ECC es capaz de resistir la tensión provocada por la expansión de una barra de acero como efecto de la corrosión, por tanto limitando y retrasando la fisuración del recubrimiento del hormigón (Lepech [99]). A través de una combinación entre resistencia a la ductilidad y capacidad de autosellado, la vida útil de ECC aumenta considerablemente en comparación con el hormigón convencional.

Considerando el coste de ciclo de vida, incluyendo costes de material y costes de reparación) se estima que se produce un aumento del 50% del coste cuando existe la

presencia de una fisura de 400 μm de ancho respecto al coste cuando no hay fisura. Un hormigón de ECC implica que el coste de material también del doble tomando como origen de estos gastos la inclusión de fibras y otros productos de elevado precio. Sin embargo, los costes de reparación de ECC con un 0,3% de tensión disminuyen a casi la cuarta parte en comparación con un hormigón con una fisura de 400 μm de anchura y desciende hasta la octava parte cuando entra en funcionamiento el autosellado. Por consiguiente, a pesar del elevado coste inicial de material de construcción, el material de componente cementoso termina suponiendo la mitad del coste de ciclo de vida comparado con un hormigón convencional con un ancho de fisura de 400 μm .

Para valorar la posible reducción de un impacto ambiental y social derivado del uso de hormigón autosellante en estructuras se precisa de un cálculo de vida útil extensamente pormenorizado. El primera propuesta desarrollada sobre el tema la proponen Keoleian *et al.* [100] donde se calculan parámetros de entrada y de salida para cada fase de ciclo de vida, a saber, producción de material, construcción, uso y fin de vida. La funcionalidad del autosellado podría incorporarse en el módulo que cuantifica las mayores y menores actividades de mantenimiento y reparación de la fase de uso del ciclo de vida. Así se podrían reducir las constantes actividades de reparación y mantenimiento. Mediante la elaboración de un modelo más completo se podrán evaluar parámetros de sostenibilidad como el potencial del calentamiento global, consumo de energía primaria, pérdida de tiempo de los conductores asociada a la reconstrucción de actividades además de costes de acción.

10. Estudio detallado de un caso particular

Autosellado por precipitación de CaCO_3 por acción metabólica bacteriana

10.1 Introducción

Los mecanismos de sellado por biorremediación constituyen una línea muy activa de investigación, por lo que en este apartado se detallará un caso práctico de aplicación de este sistema de reparación de fisuras en el hormigón.

10.1.1 Tipos de bacterias utilizadas en el ámbito de la construcción

La clasificación general para el dominio *Bacteria* atiende a tres criterios fundamentales: los basados en su forma (bacilos, cocos o espirilos), en su respuesta al conocido como método de tinción de Gram (Gram positivo o Gram negativo) y los basados en su demanda de oxígeno, pudiendo ser en este caso aerobias o anaerobias dependiendo de si precisan o no de este elemento para llevar a cabo sus reacciones metabólicas. Existen varios ejemplos de bacterias que combinadas con diferentes nutrientes han sido aplicadas en el ámbito de la construcción, algunas de las cuales se muestran en la Tabla 5.

Aplicación	Microorganismo	Metabolismo	Nutriente	Ref.
Mortero biológico	<i>Bacillus cereus</i>	Desaminación oxidativa	Peptona, extracto de levadura, KNO ₃ , NaCl, CaCl ₂ .2H ₂ O	De Muynk W, 2008
Reparación de fisuras en hormigón	<i>Bacillus subtilis</i>	Hidrólisis de la urea	Urea, NaHCO ₃ , NH ₄ Cl, CaCl ₂ .2H ₂ O	Ramakrishnan, 2001
Reparación de fisuras en hormigón	<i>Bacillus sphaericus</i>	Hidrólisis de la urea	Extracto de levadura, urea, CaCl ₂ .2H ₂ O	De Muynk W, 2010
Reparación de fisuras en hormigón	<i>Bacillus subtilis</i>	Hidrólisis de la urea	Urea, NaHCO ₃ , NH ₄ Cl, CaCl ₂ .2H ₂ O	De Muynk W, 2008
Reparación de fisuras en hormigón	<i>Bacillus subtilis</i>	Desaminación oxidativa	Peptona, NaCl, extracto de levadura	Seshagiri, Rao M.V., 2012

Tabla 5. Ejemplos de bacterias utilizadas en el ámbito de la construcción

10.1.2 Principio de funcionamiento: actividad metabólica de bacterias con precipitación de CaCO_3

El hormigón autosellante basado en la actividad bacteriana es un material capaz de producir compuestos de calcio a partir de reacciones químicas producto del metabolismo de estos microorganismos sobre la superficie de las fisuras que puedan aparecer en las estructuras de hormigón.

El sistema de autosellado se basa en la adición de una determinada concentración de esporas de bacterias junto a una cantidad optimizada de nutrientes que éstas utilizarán para iniciar las reacciones metabólicas que originarán el agente sellante. Estos agentes pueden permanecer aletargados en la estructura durante más de 200 años, activándose con la aparición de la fisura a consecuencia de la filtración de agua a través de la misma. Así, puede concluirse que la penetración de agua es el verdadero detonante del proceso de autosellado, haciendo germinar a las esporas en el seno de la disolución formada por el agua y los nutrientes presentes en la mezcla. Una vez que las esporas inician su actividad, tenderán a consumir dichos nutrientes de forma natural, originando materiales de sellado como productos de reacción.

Un ejemplo concreto puede encontrarse en ciertas bacterias del género *Bacillus*. En su caso, el nutriente es un compuesto de calcio conocido como lactato de calcio. En contacto con el agua y con elementos secundarios tales como el fósforo y el nitrógeno, estas bacterias tienden a consumir progresivamente el lactato de calcio en presencia de oxígeno, transformando de forma gradual lactato de calcio soluble en calcita insoluble, en un proceso que presenta cierto paralelismo con el modo de reparación de las fracturas óseas, en el cual las células conocidas como osteoblastos reparan la fisura remineralizando la zona dañada para formar masa ósea de calidad. Un aspecto importante del proceso descrito anteriormente es que el consumo de oxígeno por parte de las bacterias favorece asimismo el aumento en la durabilidad de los hormigones armados, ya que este elemento forma parte importante de los mecanismos de corrosión que aparecen en el acero.

En la Tabla 6 se muestran algunos ejemplos de microorganismos empleados en la bibliografía para la precipitación de carbonato cálcico en el hormigón.

Tipo de microorganismo	Sistema	Tipo de cristal	Ref.
<i>Bacillus subtilis</i>	Degradación de urea en medio sintético	Calcita (CaCO ₃)	Castanier S., 2000
<i>Bacillus cereus</i>	Amonificación	Calcita (CaCO ₃)	Castanier S., 1999
<i>Bacillus subtilis</i>	Amonificación	Calcita (CaCO ₃)	Seshagiri, Rao M.V., 2012

Tabla 6. Microorganismos empleados para la precipitación de carbonato cálcico (CaCO₃) en el hormigón

10.2 Estudio de un caso concreto: *Bacillus* encapsulados en la estructura porosa de un árido ligero

10.2.1 Descripción de la tecnología

La tecnología autosellante que se expone en este apartado es un ejemplo de la síntesis entre la acción bacteriana precursora del sellado de fisuras por precipitación de CaCO₃ y la filosofía de encapsulado expuesta en los métodos basados en dispersión de cápsulas descritos en apartados anteriores. Tal y como se enunció en la Introducción, el agente autosellante se presenta en forma de dos compuestos diferenciados, siendo el primero de ellos una determinada concentración de esporas de bacterias del género *Bacillus* y el segundo una solución de lactato cálcico (CLC). Sin embargo, el agente autosellante no se incorpora de forma directa en la mezcla cementosa, sino que se encapsula en un proceso previo de impregnado que permite su alojo en el volumen interno de la estructura porosa de gránulos de arcilla expandida. La arcilla expandida sustituye a una fracción del volumen del árido del hormigón, haciendo las veces de método de encapsulado y reservorio de material. Esto supone una ventaja añadida sobre la adición directa del compuesto a la mezcla, ya que no sólo previene el deterioro o pérdida de parte del agente durante el proceso de mezclado, sino que asegura una mejor dispersión del mismo en la matriz cementosa previniendo el amalgamamiento de las esporas.

Un factor adicional que puede tenerse en cuenta de cara a la optimización del proceso es la utilización de bacterias resistentes a ambientes altamente alcalinos, imitando así las condiciones del hormigón. Un caso exitoso presentado en la bibliografía es el de la

especie *Bacillus alkalinitrilicus* [103], cuyas esporas pueden ser aisladas de forma relativamente sencilla en muestras de suelos altamente alcalinos (pH 9-12) provenientes de ambientes húmedos, tales como lagos y lagunas con un alto índice de salinidad [92]. De esta forma se evita que la población inicial de esporas sufra una merma durante el proceso de mezclado.



Imagen 1. Corte transversal de un gránulo de arcilla expandida. En el interior puede observarse la estructura interna porosa de volúmenes irregulares que permite el alojamiento de las esporas y el lactato cálcico de manera homogénea, ocupando el volumen disponible mediante un proceso de impregnado previo a la adición del árido a la mezcla cementosa

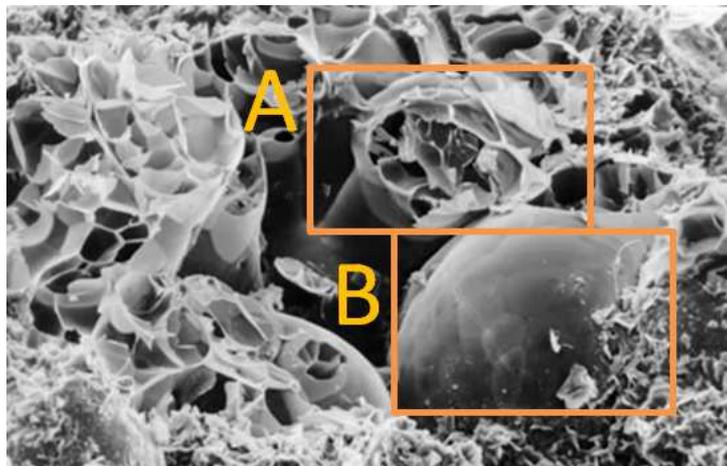


Imagen 2. Imagen SEM (Microscopía Electrónica de Barrido) en la que puede apreciarse la estructura cavernosa de geometría irregular del interior de un gránulo de arlita fragmentado (A) y la estructura completa de un gránulo intacto (B).

El proceso de preparado del agente autosellante y posterior impregnado del mismo en las partículas de arcilla expandida puede resumirse en los puntos enumerados a continuación a modo de método general [92, 61]:

- Calentamiento de las esporas para la eliminación de otras especies indeseadas (bacterias, microorganismos, fungi).
- Mezcla de las esporas con la solución de lactato cálcico.
- Impregnado de la arcilla mediante un proceso de vacío en repetidas ocasiones. De esta manera la mezcla penetra por succión en la estructura cavernosa, como si esta se tratase de una esponja.
- Proceso de secado

Las densidades de población alcanzadas en la bibliografía siguiendo esta metodología muestran promedios de alrededor de un 6% en peso de lactato cálcico y 170000 esporas de bacterias por gramo de material impregnado [92].

10.2.2 Química del proceso de autosellado. Imitación del fenómeno natural de autorreparación del hormigón (*autogenous healing*)

Tal y como se ha mencionado en el apartado introductorio, la química del proceso metabólico de las bacterias es activada tras la aparición de la fisura en la matriz. Las bacterias comenzarán a transformar los reservorios de lactato cálcico ($\text{CaC}_6\text{H}_{10}\text{O}_6$) en carbonato cálcico (CaCO_3) en presencia de oxígeno (O_2), obteniendo como productos de reacción adicionales dióxido de carbono y agua, según la siguiente reacción:



La producción de carbonato cálcico a partir de la conversión de lactato de calcio puede verse incrementada gracias al CO_2 resultante, ya que éste reaccionará con los minerales de cal hidratada ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) presentes en la matriz como productos de hidratación de las partículas de cemento Portland [101], a través de un proceso de carbonatación que permitirá la formación de nuevas moléculas de carbonato cálcico.

El punto a destacar es que, a diferencia de otros métodos de sellado mediante el uso de bacterias, en el caso de la precipitación de carbonato cálcico se imita el fenómeno de autorreparación observado de manera natural en el hormigón para fisuras de pequeño tamaño, el cual se produce por precipitación natural de pequeñas cantidades de este compuesto producto de reacciones químicas secundarias en el seno de la matriz.

10.2.3 Beneficios del autosellado por precipitación de CaCO_3 frente a otro tipo de estrategias presentes en el estado del arte

Los beneficios del sistema descrito en los subapartados 10.2.1 y 10.2.2 con respecto a otras estrategias similares, tales como las basadas en la producción de calcita mediante la hidrólisis enzimática de la urea, pueden resumirse en los siguientes puntos:

- El precipitado de calcita producto de la hidrólisis enzimática de la urea genera compuestos nitrogenados perniciosos para la matriz de hormigón, los cuales supondrán un deterioro progresivo de las propiedades mecánicas de la misma [101].
- En el caso de la utilización de un sistema como el descrito en los subapartados 10.2.1 y 10.2.2 basado en la transformación metabólica del lactato de calcio, pero incorporando las esporas de manera directa en la mezcla, puede anular la acción de parte de la población debido a la alta alcalinidad de la misma [61, 101, 102]. Asimismo, el encapsulamiento en la arlita previene el daño durante el proceso crítico de mezclado, homogeneizando la dispersión del agente sellante y previniendo su amalgamiento [92].

Así pues, la apuesta por el método de autosellado sobre el que versa este punto se basa no sólo en que parte de la acción de microorganismos capaces de imitar y magnificar el fenómeno de autorreparación observado de manera natural en el hormigón (*autogenous healing*) - no añadiendo como productos de reacción compuestos perniciosos indeseados (nitrogenados) -, sino también en la estrategia de encapsulado en un árido poroso que actúa como protector y conservante del agente hasta el inicio de la aparición de la fisura.

10.3 Posible cuantificación de la eficiencia del proceso de autosellado basado en la precipitación de CaCO_3 por acción metabólica bacteriana

En este apartado se pretende mostrar un estudio de los diferentes métodos complementarios para la cuantificación del efecto de autosellado de las fisuras, el cual puede servir de partida para la plantear un método de normalización para la cuantificación de la eficiencia de las demostraciones a escala laboratorio en el marco de los sistemas generales basados en el autosellado por acción bacteriana.

10.3.1 Cuantificación mediante microscopía

La primera fase del análisis de la calidad del sellado de la fisura consiste en la toma de imágenes SEM (Microscopía Electrónica de Barrido) de la misma durante el proceso de sellado a diferentes tiempos (de 1 a 100 días en intervalos de 20 días, por ejemplo), de cara a establecer un seguimiento de la evolución del tamaño de fisura y la calidad del sellado superficial [92, 61, 101, 102], tal y como se muestra en la Imagen 3. La Imagen 4 muestra el sellado de la fisura mediante la utilización de un microscopio óptico convencional.

La microscopía SEM permite asimismo un estudio cualitativo de la morfología de la cristalización, así como una cuantificación precisa del ancho de fisura en función del tiempo.



Imagen 3. Imágenes SEM de una fisura en superficie en una probeta de hormigón. Las situadas en la columna izquierda corresponden a un hormigón sin tratamiento antes (a) y después (c) del proceso de sellado, mientras que las de la derecha corresponden a un hormigón con arcilla expandida impregnada con *Bacillus* y lactato de calcio antes (b) y después (d) del proceso de sellado, considerándose el curado completo a los 100 días. La precipitación de CaCO_3 ocurre de manera natural principalmente en los bordes de la fisura de la muestra sin tratamiento (c), mientras que en la muestra con agente sellante la precipitación de CaCO_3 ocurre también en el interior, sellando por completo la fisura, incluso en la zona de diámetro mayor (3mm) resaltada

en amarillo. En la Imagen 4, tomada con un microscopio óptico a 40 aumentos, puede apreciarse el mismo efecto para una muestra sin tratamiento (fila superior) y con tratamiento (fila inferior). Fuente: H.M Jonkers, "Bacteria Based Self Healing Concrete" Delft University of Technology. 2011



Imagen 4. Imagen en microscopio óptico convencional de sellado de la fisura en una superficie de una probeta de hormigón

10.3.2 Cuantificación elemental y morfología cristalina

La segunda fase consiste en la combinación de un análisis EDS/FT-IR para el estudio profundo del proceso de autosellado a nivel elemental y morfológico (tipología de cristalización).

Mediante el análisis EDS (Espectroscopía de Energía Dispersiva) sobre un punto xy del plano de la muestra, puede obtenerse un espectro de la composición elemental del material de sellado resultante, extrapolando mediante un análisis posterior niveles porcentuales de concentración de los diferentes componentes presentes en la superficie. Así, un espectro formado fundamentalmente por picos de calcio, carbono y oxígeno, sugerirá un precipitado mineral compuesto por CaCO_3 , pudiendo obtenerse información adicional acerca de la calidad del sellado mediante el análisis de la presencia de otros componentes (compuestos del nitrógeno, productos de carbonatación, etc.).

El análisis espectral de los polimorfismos del CaCO_3 mediante Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR) ha sido extensamente estudiado en la bibliografía [104, 105]. Sus estructuras cristalinas pueden ser fácilmente distinguidas a través de esta tecnología, ya que cada forma estructural presenta un espectro bien diferenciado.

Los espectros en la región infrarroja están asociados a las transiciones entre niveles de energía vibracional; estos niveles corresponden a vibraciones (tensión-contracción) y flexiones de los enlaces y otros movimientos complejos de las moléculas.

En la Figura 9 se muestran tres espectros de los diferentes modos de vibración de la calcita.

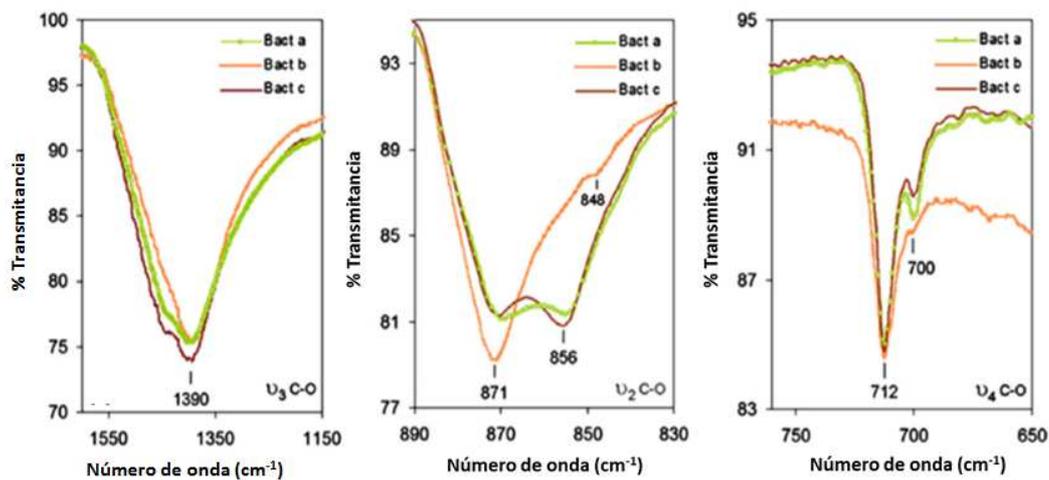


Figura 9. Ejemplo de espectros FT-IR de la calcita. De izquierda a derecha: estiramiento asimétrico del C-O, estiramiento simétrico del C-O, tijereteo (scissoring) del C-O, centrados en 1390, 871 y 712 cm^{-1} , respectivamente. Fuente: V. Wiktor, J. M. jonkers “Quantification of Crack-Healing in Novel Bacteria-Based Self-Healing Concrete” Concrete & Cement Composites. 2011

10.3.3 Cuantificación del consumo de oxígeno

La cuantificación del oxígeno consumido por la acción bacteriana en el proceso aeróbico de conversión del lactato de calcio ($\text{CaC}_6\text{H}_{10}\text{O}_6 + 6\text{O}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + 5\text{CO}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$) supone un método de cuantificación indirecta de la acción de biorremediación, la cual puede estudiarse - suponiendo el estado estacionario - gracias al ratio de difusión expresado por la Primera Ley de Fick [92, 106, 107]:

$$J_z = -D_{\text{O}_2} d\Phi_z/dz$$



siendo D_{O_2} el coeficiente de difusión del O_2 en el agua, y Φ_z la concentración de oxígeno a una determinada profundidad z de la muestra. Mientras que el consumo de oxígeno en las muestras que no presentan microorganismos es casi insignificante [92], el perfil de las muestras que presentan actividad bacteriana puede ayudar a comprender de forma indirecta la calidad del proceso de sellado.

10.4 Necesidad de un método estandarizado para la cuantificación de la eficiencia del proceso de autosellado basado en la acción metabólica bacteriana

El estado del arte ofrece un gran número de alternativas para dotar al hormigón de soluciones autosellantes basadas en la actividad metabólica bacteriana. Existen varios tipos de microorganismos, así como de sustancias alimenticias, que permiten el autosellado de las fisuras con diferente grado de eficacia. No obstante, aún no existe un método unificado que permita comparar las diferentes tecnologías entre sí en términos absolutos.

De la misma manera que existen normas relativas a los ensayos y control de las propiedades mecánicas del hormigón (ASTM, ISO), sería conveniente desarrollar un método estandarizado que sirviera como guía de cara a la obtención de resultados comparables entre las diferentes soluciones propuestas, focalizando la atención tanto en las condiciones de contorno de los ensayos como en la metodología empelada para la fabricación de las probetas. Por ejemplo, es bien sabido que para este tipo de sistemas biológicos la actividad metabólica y de reproducción de las esporas depende de manera crítica de las condiciones de temperatura, humedad y salinidad del medio en el que tienen lugar. Asimismo, sería conveniente controlar las dosificaciones de las probetas de ensayo, de cuyos componentes depende en ocasiones la inhibición de parte de la acción metabólica [61].

La combinación de una batería de ensayos bajo norma mediante los métodos analíticos descritos en el Apartado 3 (SEM, EDS, FT-IR, cuantificación del consumo de O_2) con un método de cuantificación de la actividad autosellante en función del tiempo podría ofrecer un punto de partida satisfactorio. El método propuesto por Wiktor y Jonkers [92] se basa en el estudio del ancho de fisura a tiempos comprendidos entre la aparición de la fisura y el tiempo de curado total, según la fórmula porcentual:

$$\text{Eficiencia de Sellado [\%]} = (C_{wi} - C_{wt}) / C_{wi} = (1 - C_{wt} / C_{wi}) \times 100$$

siendo C_{wi} la anchura de fisura inicial y C_{wt} la anchura de fisura medida a intervalos de tiempo i . Esta forma de proceder podría servir de método comparativo siempre que se definiesen de manera precisa los tiempos de ensayo y los intervalos de toma de datos parciales, los cuales podrían coincidir con la aplicación de las técnicas analíticas anteriormente mencionadas (SEM, EDS, FT-IR, cuantificación del consumo de O_2) para el control de la morfología y calidad del sellado a un nivel más profundo (morfología de los cristales, concentraciones de elementos indeseados, medida de la actividad metabólica), o bien con el inicio y final del ensayo de cara al ahorro de costes, ya que la aplicación de este tipo de técnicas en ocasiones resultará costosa si no se dispone del equipamiento necesario en el propio laboratorio de ensayo.

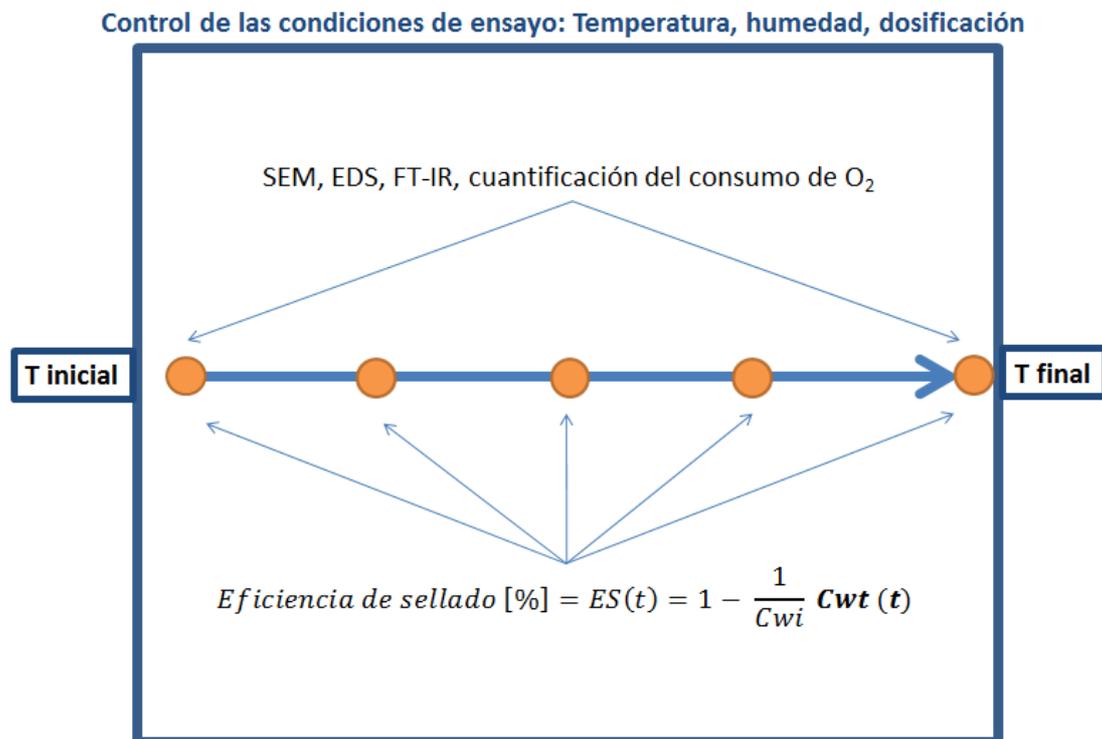


Figura 6. Propuesta de método normalizado para la cuantificación del proceso de autosellado por biorremediación.



11 Agradecimientos

Para completar este punto lo mejor es hacer una humilde reflexión y pensar en las personas que, a lo largo del transcurso del Máster y de la elaboración del presente trabajo, han formado parte de mí hasta llegar al punto donde hoy me encuentro.

En primer lugar querría dar las gracias y mi más sincera enhorabuena a mi tutora Pilar Alaejos, que aceptó el reto que suponía dirigirme y ha demostrado ser una gran profesional y mejor persona también cuando el tiempo apremiaba y el esfuerzo exigido era grande. Ha sido un placer trabajar contigo e ir de tu mano.

Agradecer a mis compañeros del Máster los excelentes momentos que hemos compartido durante el curso, en especial a Miriam Juan Berná y Ana de Santos Alencar ya que tener la fortuna de contar con su amistad, compañerismo, generosidad y paciencia han hecho posible que superara el Máster y también que mi día a día fuera y sea más divertido y anecdótico. Asimismo a Enrique Aguirre y José Daniel Román cuya compañía siempre es grata y amena.

A mi jefe, Faiver Botello, por no ponerme muchos impedimentos a la hora de atender mis obligaciones como alumna y también el apoyo moral de muchos compañeros en la oficina.

A Henar, Sonia, María, Marta, Bea, Sole, Nuria, José Manuel, que me dicen que estoy loca por el ritmo que llevo ya que sus palabras siempre despiertan en mí el deseo de superarme y el tesón para alcanzar los retos que me propongo.

Quiero resaltar mi más sincero agradecimiento y reconocimiento a Ignacio del Val por toda la ayuda prestada, sus palabras de aliento, sus noches en vela y su desinteresada y constante colaboración. Sin él no habría sido capaz de presentar este trabajo.

Y por último he de agradecer a mi familia su incondicionalidad. Siempre a mi lado, en lo sencillo y cuando las cosas se ponen difíciles. En los momentos más duros del Máster y del trabajo fin de Máster siempre me han dado el apoyo necesario para seguir adelante y han respaldado cada una de mis decisiones.

Gracias a todos vosotros y a otros que no menciono pero saben que también les incluyo en estas palabras por, cada día, sin daros cuenta, hacer de mí quien soy.

Muchas gracias por confiar en mí, y no haber dejado de hacerlo.



12 Bibliografía

- [1] Cailleux, E.; Pollet, V. Investigations on the development of self-healing properties in protective coatings for concrete and repair mortars. In Proceedings of 2nd International Conference on Self Healing Materials, Chicago, IL, USA, 28 June–1 July 2009
- [2] Malinskii, Y.M.; Prokopenko, V.V.; Ivanova, N.A.; Kargin, V.A. Investigation of self-healing of cracks in polymers. *Mekhanika Polim.* 1969, 2, 271–275.
- [3] Wool, R.P. Crack healing in semicrystalline polymers, block copolymers and filled elastomers. *Adhes. Adsorpt. Polym.* 1979, 12A, 341–362.
- [4] Wool, R.P.; O'Connor, K.M. A theory of crack healing in polymers. *J. Appl. Phys.* 1981, 52, 5953–5963.
- [5] Dry, C.M. Matrix cracking repair and filling using active and passive modes for smart timed release of chemicals from fibers into cement matrices. *Smart Mater. Struct.* 1994, 3, 118–123.
- [6] Dry, C.M. Procedures developed for self-repair of polymer matrix composite materials. *Compos. Struct.* 1996, 35, 263–269.
- [7] White, S.R.; Sottos, N.R.; Moore, J.; Geubelle, P.; Kessler, M.; Brown, E.; Suresh, S.; Viswanathan, S. Autonomic healing of polymer composites. *Nature* 2001, 409, 794–797.
- [8] Van Tittleboom K., De Belie N., Self-Healing in Cementitious Materials-A Review. *Materials* 2013, 6, 2182-2217.
- [9] Neville, A. Autogenous healing—A concrete miracle? *Concr. Int.* 2002, 24, 76–82.
- [10] Ramm, W.; Biscopig, M. Autogenous healing and reinforcement corrosion of water-penetrated separation cracks in reinforced concrete. *Nucl. Eng. Des.* 1998, 179, 191–200.
- [11] Zamorowski, W. The phenomenon of self-regeneration of concrete. *Int. J. Cem. Compos. Lightweight Concr.* 1985, 7, 199–201.
- [12] Jacobsen, S.; Sellevold, E.J. Self healing of high strength concrete after deterioration by freeze/thaw. *Cem. Concr. Res.* 1995, 26, 55–62.



- [13] Şahmaran, M.; Keskin, S.B.; Ozerkan, G.; Yaman, I.O. Self-healing of mechanically-loaded self consolidating concretes with high volumes of fly ash. *Cem. Concr. Compos.* 2008, 30, 872–879.
- [14] Edvardsen, C. Water permeability and autogenous healing of cracks in concrete. *ACI Mater. J.* 1999, 96, 448–454.
- [15] Aldea, C.-M.; Song, W.-J.; Popovics, J.S.; Shah, S.P. Extent of healing of cracked normal strength concrete. *J. Mater. Civ. Eng.* 2000, 12, 92–96.
- [16] Clear, C.A. *The Effects of Autogenous Healing upon the Leakage of Water through Cracks in Concrete*; Cement and Concrete Association: Slough, UK, 1985; p. 28.
- [17] Li V.C.; Herbert E.; Robust Self-Healing Concrete for Sustainable Infrastructure. *Journal of Advanced Concrete Technology*, volume 10, 2012, pp. 207-218
- [18] Li M, Ranade R., Kan L., Li V.C.; (2010). On improving the infrastructure service life using ECC to mitigate rebar corrosion. In: Van Breugel, K. Ye, G. and Yuan, Y. eds. *Proc., 2nd Int'l Symp. On Service Life Design for Infrastructure*, Delft, The Netherlands, RIL>EM PRO 70, 773-782
- [19] Ter Heide, N.; Schlangen, E. Self healing of early age cracks in concrete. In *Proceedings of 1st International Conference on Self Healing Materials*, Noordwijk aan Zee, The Netherlands, 18–20 April 2007.
- [20] Ter Heide, N.; Schlangen, E.; van Breugel, K. Experimental study of crack healing of early age cracks. In *Proceedings of Knud Hojgaard conference on Advanced Cement-based Materials*, Lyngby, Denmark, 12–15 June 2005.
- [21] Schlangen, E.; ter Heide, N.; van Breugel, K. Crack healing of early age cracks in concrete. In *Measuring, Monitoring and Modeling Concrete Properties*; Konsta-Gdoutos, M.S., Ed.; Springer: Alexandroupolis, Greece, 2006; pp. 273–284.
- [22] Ter Heide, N. Crack Healing in Hydrating Concrete. Master Thesis, Delft University of Technology, Delft, The Netherlands, 2005.
- [23] Li, V.C.; Lim, Y.M.; Chan, Y.-W. Feasibility study of a passive smart self-healing cementitious composite. *Compos. Part B Eng.* 1998, 29, 819–827.
- [24] Li, M.; Li, V.C. Cracking and healing of engineered cementitious composites under chloride environment. *ACI Mater. J.* 2011, 108, 333–340.



- [25] Ying-Zi, Y.; Lepech, M.D.; Li, V.C. Self-healing of engineered cementitious composites under cyclic wetting and drying. In Proceedings of International Workshop on Durability of Reinforced Concrete under Combined Mechanical and Climatic Loads (CMCL), Qindao, China, October 2005.
- [26] Li, V.C.; Yang, E.H. Self healing in concrete materials. In *Self healing materials: An Alternative Approach to 20 Centuries of Materials Science*; van der Zwaag, S., Ed.; Springer: Dordrecht, The Netherlands, 2007; pp. 161–193.
- [27] Şahmaran, M.; Li, V.C. Durability properties of micro-cracked ECC containing high volumes fly ash. *Cem. Concr. Res.* 2009, 39, 1033–1043.
- [28] Yang, Y.; Yang, E.-H.; Li, V.C. Autogenous healing of engineered cementitious composites at early age. *Cem. Concr. Res.* 2011, 41, 176–183.
- [29] Li, V.C.; Wu, C.; Wang, S.; Ogawa, A.; Saito, T. Interface tailoring for strain-hardening polyvinyl alcohol-engineered cementitious composite (PVA-ECC). *ACI Mater. J.* 2002, 99, 463–472.
- [30] Homma, D.; Mihashi, H.; Nishiwaki, T. Self-healing capability of fibre reinforced cementitious composites. *J. Adv. Concr. Technol.* 2009, 7, 217–228.
- [31] Nishiwaki, T.; Koda, M.; Yamada, M.; Mihashi, H.; Kikuta, T. Experimental study on self-healing capability of FRCC using different types of synthetic fibers. *J. Adv. Concr. Technol.* 2012, 10, 195–206.
- [32] Mihashi, H.; Nishiwaki, T. Development of engineered self-healing and self-repairing concrete—State-of-the-art Report. *J. Adv. Concr. Technol.* 2012, 10, 170–184.
- [33] Sakai, Y.; Kitagawa, Y.; Fukuta, T.; Iiba, M. Experimental study on enhancement of self-restoration of concrete beams using SMA wire. In Proceedings of Conference on Smart Structures and Materials, San Diego, CA, USA, 2003.
- [34] Kuang, Y.; Ou, J. Self-repairing performance of concrete beams strengthened using superelastic SMA wires in combination with adhesives released from hollow fibers. *Smart Mater. Struct.* 2008, 17, 1–7.
- [35] Kuang, Y.; Ou, J. Passive smart self-repairing concrete beams by using shape memory alloy wires and fibers containing adhesives. *J. Cent. South Univ. Technol.* 2008, 15, 411–417.
- [36] Isaacs, B.; Lark, R.; Jefferson, T.; Davies, R.; Dunn, S. Crack healing of cementitious materials using shrinkable polymer tendons. *Struct. Concr.* 2013, doi: 10.1002/suco.201200013.



- [37] Isaacs, B.; Lark, R.J.; Jefferson, A.D.; Gardner, D.; Dunn, S. Enhancement of self-healing in cementitious materials. In Proceedings of 3rd International Conference on Self Healing Materials, Bath, UK, 27–29 June 2011.
- [38] Lark, R.J.; Jefferson, A.D.; Joseph, C.; Dunn, S.; Isaacs, B. Active confinement of cementitious composites with shape memory plastics. In Proceedings of 2nd International Conference on Self Healing Materials, Chicago, IL, USA, 28 June–1 July 2009.
- [39] Joseph, C.; Jefferson, A.D.; Isaacs, B.; Lark, R.J.; Gardner, D.R. Experimental investigation of adhesive-based self-healing of cementitious materials. *Mag. Concr. Res.* 2010, 62, 831–843.
- [40] Jefferson, A.; Joseph, C.; Lark, R.J.; Isaacs, B.; Dunn, S.; Weager, B. A new system for crack closure of cementitious materials using shrinkable polymers. *Cem. Concr. Res.* 2010, 40, 795–801.
- [41] Lee, H.X.D.; Wong, H.S.; Buenfeld, N.R. Potential of superabsorbent polymer for self-sealing cracks in concrete. *Adv. Appl. Ceram.* 2010, 109, 296–302.
- [42] Lee, H.X.D.; Wong, H.S.; Buenfeld, N. Self-sealing cement-based materials using superabsorbent polymers. In Proceedings of International RILEM Conference on Use of Superabsorbent Polymers and Other New Additives in Concrete, Lyngby, Denmark, 15–18 August 2010.
- [43] Kim, J.S.; Schlangen, E. Self-healing in ECC stimulated by SAP under flexural cyclic load. In Proceedings of 3rd International Conference on Self Healing Materials, Bath, UK, 27–29 June 2011.
- [44] Dejonghe, P.; de Belie, N.; Steuperaert, S.; Snoeck, D.; Dubruel, P. The behaviour of superabsorbing polymers as a sealing agent in concrete: Absorption kinetics, degradation and water permeability. In Proceedings of 3rd International Conference on Self Healing Materials, Bath, UK, 27–29 June 2011.
- [45] Lopez-tendero, M.J.; Diaz, P.; Lloris, J.M.; Gamon, C. Optimized hydrogel for application as repairing agents in cement based products. In Proceedings of 3rd International Conference on Self Healing Materials, Bath, UK, 27–29 June 2011.
- [46] Xia, H. Self-healing of engineered cementitious composites (ECC) in concrete repair system. Master Thesis, Delft University of Technology, Delft, The Netherlands, 2010.
- [47] Janssen, D. Water encapsulation to initiate self-healing in cementitious materials. Master Thesis, Delft University of Technology, Delft, The Netherlands, 2011.



- [48] Qian, S.Z.; Zhou, J.; Schlangen, E. Influence of curing condition and precracking time on the self-healing behavior of Engineered Cementitious Composites. *Cem. Concr. Compos.* 2010, 32, 686–693.
- [49] Termkhajornkit, P.; Nawa, T.; Yamashiro, Y.; Saito, T. Self-healing ability of fly ash-cement systems. *Cem. Concr. Compos.* 2009, 31, 195–203.
- [50] Haddad, R.H.; Bsoul, M.A. Self-healing of polypropylene fiber reinforced concrete: Pozzolan effect. Civil Engineering Department, Jordan University of Science and Technology, Irbid, Jordan, 1999.
- [51] Liu, X.-Y.; Yao, W.; Zheng, X.-F.; Wu, J.-P. Experimental study on self-healing performance of concrete. *J. Build. Mater.* 2005, 2, 184–188.
- [52] Van Tittelboom, K.; de Belie, N. Autogenous healing of cracks in cementitious materials with varying mix compositions. In Proceedings of 2nd International Conference on Self Healing Materials, Chicago, IL, USA, 28 June–1 July 2009.
- [53] Van Tittelboom, K.; Gruyaert, E.; Rahier, H.; de Belie, N. Influence of mix composition on the extent of autogenous crack healing by continued hydration or calcium carbonate formation. *Constr. Build. Mater.* 2012, 37, 349–359.
- [54] Sisomphon, K.; Copuroglu, O. Self healing mortars by using different cementitious materials. In Proceedings of International Conference on advances in construction materials through science and engineering, Hong Kong, China, 5–7 September 2011.
- [55] Sisomphon, K.; Copuroglu, O.; Koenders, E.A.B. Effect of exposure conditions on self healing behaviour of strain hardening cementitious composites incorporating various cementitious materials. *Constr. Build. Mater.* 2013, 42, 217–224.
- [56] Hosoda, A.; Kishi, T.; Arita, H.; Takakuwa, Y. Self healing of crack and water permeability of expansive concrete. In Proceedings of 1st International Conference on Self Healing Materials, Noordwijk aan Zee, The Netherlands, 18–20 April 2007.
- [57] Kishi, T.; Ahn, T.H.; Hosoda, A.; Suzuki, S.; Takaoka, H. Self-healing behaviour by cementitious recrystallization of cracked concrete incorporating expansive agent. In Proceedings of 1st International Conference on Self Healing Materials, Noordwijk aan Zee, The Netherlands, 18–20 April 2007.
- [58] Ahn, T.H.; Kishi, T. The effect of geo-materials on the autogenous healing behavior of cracked concrete. In Proceedings of 2nd International Conference on Concrete Repair, Rehabilitation and Retrofitting, Cape Town, South Africa, 24–26 November 2008.



- [59] Ahn, T.H.; Kishi, T. Crack self-healing behaviour of cementitious composites incorporating various mineral admixtures. *J. Adv. Concr. Technol.* 2010, 8, 171–186.
- [60] Ahn, T.H.; Morita, M.; Kishi, T. Innovative repair methods for civil infrastructures based on crack self-healing technologies using cementitious materials. In Proceedings of 3rd International Conference on Self Healing Materials, Bath, UK, 27–29 June 2011.
- [61] Jonkers, H.M. Self healing concrete: A biological approach. In *Self Healing Materials: An Alternative Approach to 20 Centuries of Materials Science*; van der Zwaag, S., Ed.; Springer: Dordrecht, The Netherlands, 2007; pp. 195–204.
- [62] Jonkers, H.M.; Thijssen, A. Bacteria mediated remediation of concrete structures. In Proceedings of 2nd International Symposium on Service Life Design for Infrastructure, Delft, The Netherlands, 4–6 October 2010.
- [63] Abd-Elmoaty, A.-E. Self-healing of polymer modified concrete. *Alex. Eng. J.* 2011, 50, 171–178.
- [64] Katsuhata, T.; Ohama, Y.; Demura, K. Investigation of microcracks self-repair function of polymer-modified mortars using epoxy resins without hardeners. In Proceedings of 10th International Congress on Polymers in Concrete, Honolulu, HI, USA, 23–25 May 2001.
- [65] Ohama, Y. Recent progress in concrete-polymer composites. *Adv. Cem. Mater.* 1997, 5, 31–40.
- [66] Reddy, B.R.; Liang, F.; Fitzgerald, R. Self-healing cements that heal without dependence on fluid contact: A laboratory study. *SPE Drill. Complet.* 2010, 25, 309–313.
- [67] Yuan, X.-Z.; Sun, W.; Zuo, X.-B.; Li, H. The crack self-healing properties of cement-based material with EVA heat-melt adhesive. *J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci. Ed.* 2011, 26, 774–779.
- [68] Dry, C.M. Three designs for the internal release of sealants, adhesives, and waterproofing chemicals into concrete to reduce permeability. *Cem. Concr. Res.* 2000, 30, 1969–1977.
- [69] Van Tittelboom, K.; de Belie, N. Self-healing concrete: Suitability of different healing agents. *Int. J. 3R's* 2010, 1, 12–21.
- [70] Sun, L.; Yu, W.; Ge, Q. Experimental research on the self-healing performance of micro-cracks in concrete bridge. *Adv. Mater. Res.* 2011, 250–253, 28–32.



[71] Pang, S.D.; Tran Diep, P.T.; Quek, S.T. Self-healing concrete structural elements. In Proceedings of 3rd International Conference on Self Healing Materials, Bath, UK, 27–29 June 2011.

[72] De Rooij, M.R.; Qian, S.; Liu, H.; Gard, W.F.; van de Kuilen, J.W.G. Using natural wood fibers to self heal concrete. In Proceedings of 2nd International Conference on Concrete Repair, Rehabilitation and Retrofitting, Cape Town, South Africa, 24–26 November 2008.

[73] Huang, H.; Ye, G. Application of sodium silicate solution as self-healing agent in cementitious materials. In Proceedings of International Conference on Advances in Construction Materials through Science and Engineering, Hong Kong, China, 2011.

[74] Pelletier, M.; Brown, R.; Shukla, A.; Bose, A. Self-healing concrete with a microencapsulated healing agent.

[75] Jonkers, H.M. Bacteria-based self-healing concrete. *Heron* 2011, 56, 1–12.

[76] Wang, J.; de Belie, N.; Verstraete, W. Diatomaceous earth as a protective vehicle for bacteria applied for self-healing concrete. *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* 2012, 39, 567–577.

[77] Mihashi, H.; Kaneko, Y.; Nishiwaki, T.; Otsuka, K. Fundamental study on development of intelligent concrete characterized by self-healing capability for strength. *Trans. Jpn Concr. Inst.* 2000, 22, 441–450.

[78] Feng, X.; Zhuo, N.; Ningxu, H.; Biqin, D.; Xuexiao, D.; Zhan, H.; Ming, Z. Self-healing mechanism of a novel cementitious composite using microcapsules. In Proceedings of International Conference on Durability of Concrete Structures, Hangzhou, China, 2008.

[79] Kaltzakorta, I.; Erkizia, E. Silica microcapsules encapsulating epoxy compounds for self-healing cementitious materials. In Proceedings of 3rd International Conference on Self Healing Materials, Bath, UK, 27–29 June 2011.

[80] Yang, Z.; Hollar, J.; He, X.; Shi, X. A self-healing cementitious composite using oil core/silica gel shell microcapsules. *Cem. Concr. Compos.* 2011, 33, 506–512.

[81] Van Tittelboom, K.; de Belie, N.; van Loo, D.; Jacobs, P. Self-healing efficiency of cementitious materials containing tubular capsules filled with healing agent. *Cem. Concr. Compos.* 2011, 33, 497–505.

[82] Wang, J.; van Tittelboom, K.; de Belie, N.; Verstraete, W. Use of silica gel or polyurethane immobilized bacteria for self-healing concrete. *Constr. Build. Mater.* 2012, 26, 532–540.



- [83] Joseph, C.; Gardner, D.R.; Jefferson, A.D.; Lark, R.J.; Isaacs, B. Self healing cementitious materials: A review of recent work. *Constr. Mater.* **2010**, *164*, 29–41.
- [84] Dry, C.M. Design of self-growing, self-sensing, and self-repairing materials for engineering applications. *Proc. SPIE* **2001**, *4234*, 23–29.
- [85] Pareek, S.; Oohira, A. A fundamental study on regain of flexural strength of mortars by using a self-repair network system. In Proceedings of 3rd International Conference on Self Healing Materials, Bath, UK, 27–29 June 2011.
- [86] Sangadji, S.; Schlangen, E. Self healing of concrete structures—Novel approach using porous network concrete. *J. Adv. Concr. Technol.* **2012**, *10*, 185–194.
- [87] Nishiwaki, T.; Oohira, A.; Pareek, S. An experimental study on the application of self-repairing system to RC structures using selective heating. In Proceedings of 3rd International Conference on Self Healing Materials, Bath, UK, 27–29 June 2011.
- [88] Dry, C.M.; McMillan, W. Three-part methylmethacrylate adhesive system as an internal delivery system for smart responsive concrete. *Smart Mater. Struct.* **1996**, *5*, 297–300.
- [89] Dry, C.M.; Corsaw, M.J.T. A time-release technique for corrosion prevention. *Cem. Concr. Res.* **1998**, *28*, 1133–1140.
- [90] Van Tittelboom, K.; Adesanya, K.; Dubruel, P.; van Puyvelde, P.; de Belie, N. Methyl methacrylate as a healing agent for self-healing cementitious materials. *Smart Mater. Struct.* **2011**, *20*, doi:10.1088/0964-1726/20/12/125016.
- [91] Tran Diep, P.T. Quasi-brittle self-healing materials: Numerical modeling and applications in civil engineering. Ph.D. Thesis, National University of Singapore, Singapore, 2011.
- [92] Wiktor, V.; Jonkers, H.M. Quantification of crack-healing in novel bacteria-based self-healing concrete. *Cem. Concr. Compos.* **2011**, *33*, 763–770.
- [93] Letsch, R.H. *Adhesion between Polymers and Concrete: Bonding, Protection, Repair*; Sasse, H.R., Ed.; Chapman and Hall: New York, NY, USA, 1986.
- [94] Matbase Homepage. Available online: <http://www.matbase.com>
- [95] Tran Diep, P.T.; Tay, J.S.J.; Quek, S.T.; Pang, S.D. Implementation of self-healing in concrete—Proof of concept. *IES J Part A Civ. Struct. Eng.* **2009**, *2*, 116–125.
- [96] Zemskov, S.V.; Jonkers, H.M.; Vermolen, F.J. Two analytical models for the probability characteristics of a crack hitting encapsulated particles: Application to self-healing materials. *Comput. Mater. Sci.* **2011**, *50*, 3323–3333.
- [97] Rule, J.D.; Sottos, N.R.; White, S. Effect of microcapsule size in the performance of self-healing polymers. *Polymer* **2007**, *48*, 3520–3529.



- [98] Mookhoek, S.D. Novel routes to liquid-based self-healing polymer systems. Ph.D. Thesis, Delft University of Technology, Delft, The Netherland, 2010.
- [99] Lepech, M.D. A paradigm for integrated structures and materials design for sustainable transportation infrastructure. 2006, PhD Thesis, University of Michigan
- [100] Keoleian, G. A., Kendall, A., Chandler, R., Helfand, g. E., Leech, M. and Li., V. C., 2005. Life cycle cost model for evaluating the sustainability of bridge decks. In: Andrzej S. Nowak & Dan M. Frangopol, Eds., Proc. Advances in Life-Cycle Analysis & Design of Civil Infrastructure Systems, 143-150.
- [101] Jonkers HM, Thijssen A, Muyzer G, Copuroglu O, Schlangen E. Application of bacteria as self-healing agent for the development of sustainable concrete. *Ecol Eng* 2010;36:230–5.
- [102] Jonkers HM, Schlangen E. A two component bacteria-based self-healing concrete. In: Alexander MG, Beushausen HD, Dehn F, Moyo P, editors. Concrete repair, rehabilitation and retrofitting II. Boca Raton: CRC Press, Taylor and Francis Group; 2009. p. 119–20.
- [103] Sorokin DY, van Pelt S, Tourova TP. Utilization of aliphatic nitriles under haloalkaline conditions by *Bacillus alkalinitrilicus* sp. nov isolated from soda solonchak soil. *FEMS Microbiol Lett* 2008;288:235–40.
- [104] Mock T, Dieckmann GS, Haas C, Krell A, Tison JL, et al. Micro-optodes in sea ice: a new approach to investigate oxygen dynamics during sea ice formation. *Aquat Microb Ecol* 2002;29:297–306.
- [105] Presens. Instruction manual MICROX TX3: fiber optic meter, software version TX3v531. Presens – precision sensing GmbH; 2006.
- [106] Gadsden JA. Infrared spectra of minerals and related inorganic compounds. London: Butterworths; 1975.
- [107] Ghosh SN. IR spectroscopy. In: Ramachandran VS, Beaudoin JJ, editors. Handbook of analytical techniques in concrete science and technology. Principles, techniques, and applications. New-York: Noyes Publications, William Andrew Publishing; 2001. p. 174–204.

