

CAPITULO 3:

EL PROBLEMA DE LA

CORROSIÓN

3.1. Introducción

Conocer la el mecanismo de la corrosión resulta imprescindible para entender el papel que realizan los polímeros conductores.

La corrosión se define como el deterioro de un material a consecuencia de un ataque químico o electroquímico por su entorno.

El tipo de corrosión más conocida es la que se produce en los metales, como la que se produce en el hierro o acero por la formación de óxido en su superficie, o la que se produce en la superficie del cobre y sus aleaciones, de color verde.

Sin embargo la corrosión es un fenómeno amplio que podemos dividir en dos tipos principales: corrosión seca por oxidación directa a alta temperatura y corrosión electroquímica. Esta última será el tipo que centrará nuestro mayor interés.

3.2. Corrosión electroquímica

3.2.1. Introducción

Si se dispone de dos metales, uno con potencial de reducción mucho mayor que el otro y se introducen en un medio que disponga de un electrolito, resultará una migración electrónica desde el metal con el potencial de reducción más elevado hasta el de potencial de reducción más bajo. A estas dos zonas se les denominará área anódica y área catódica respectivamente.

El abandono de electrones de la zona anódica hacia la zona catódica es posible debido a que el metal es capaz de ceder sus electrones de sus átomos metálicos para que pasen a ser cationes en disolución. Mientras tanto, en la zona catódica se mantiene inmune recibiendo los electrones procedentes de la disolución.

Si se representa químicamente dicho comportamiento químicamente será:



Donde:

- Me =Metal
- OX = especie oxidada
- RED = especie reducida

Generalmente las disoluciones que facilitan este fenómeno tienen alguna sustancia que actúe como captador de electrones u oxidante. Generalmente en medios neutros u alcalinos es el oxígeno el que ejerce este papel, mientras que en medio ácido es el ión hidrógeno



La circulación de la corriente tiene lugar porque los metales están dotados de electrones de valencia móviles con un grado de libertad relativamente elevado que favorece su transferencia a otras sustancias que llegan a la superficie metálica con capacidad para fijarlos.

La cantidad de energía necesaria para separar un electrón en el proceso de ionización de un átomo metálico marcará la diferente afinidad de un metal a otro.

Llamaremos *activos* a los metales de baja energía de ionización y *nobles* los de alta.

3.2.2. Aspectos termodinámicos

Las diferencias de potencial electroquímico son el origen de que unas regiones actúen como ánodos y otras como cátodos, por lo que su conocimiento es muy importante para determinar el mecanismo de corrosión electroquímica.

El *potencial electródico* se define como la diferencia de potencial entre un metal y sus iones presentes en una disolución en el momento del equilibrio.

Según la ley de Faraday, es posible relacionar la velocidad de disolución de un metal a cualquier potencial v_M , y la densidad de corriente parcial anódica para la disolución i_{aM} , mediante la expresión de la ecuación 5:

$$v_M = \frac{i_{aM}}{nF} \quad (5)$$

Donde:

- n es el número de carga (adimensional), que indica el número de electrones intercambiados en la reacción de disolución, y F es la constante de Faraday, $F = 96485 \text{ C/mol}$, que indica la carga que transporta un mol de electrones.

En ausencia de polarización externa, un metal en un medio oxidante adquiere espontáneamente un potencial determinado, el potencial de corrosión, E_{cor} . La densidad de corriente parcial anódica en el potencial de corrosión es igual a la densidad de corriente de corrosión i_{cor} .

$$v_{M(E=E_{cor})} = v_{cor} = \frac{i_{cor}}{nF} \quad (6)$$

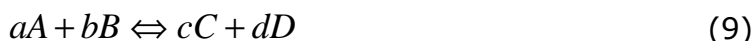
Por otro lado la energía libre de Gibbs para una reacción química, ΔG , puede expresarse generalmente en función del cambio de energía libre en condiciones estándar ΔG° , de la constante de los gases R , de la temperatura T y de la constante de la ley de acción de masas a presión constante K , a través de la ecuación:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K \quad (7)$$

De esta forma para una sustancia s y siendo a_s su actividad se tiene:

$$G_s = G_s^\circ + RT \ln a_s \quad (8)$$

En una reacción cualquiera de tipo:



La energía libre es la energía libre molar de productos y reactivos:

$$\Delta G = cG_c + dG_d - aG_a - bG_b \quad (10)$$

Sustituyendo las ecuaciones se obtiene:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_c^c a_d^d}{a_a^a a_b^b} \quad (11)$$

Para una reacción electroquímica, el cambio de energía libre también se puede expresar en función de la constante de Faraday F , del número de electrones intercambiados n y del potencial al que tiene lugar el proceso E , de acuerdo con la expresión:

$$\Delta G = -nFE \quad (12)$$

Y teniendo en cuenta la ecuación anterior:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_c^c a_d^d}{a_a^a a_b^b} \quad (13)$$

Ésta es la conocida ecuación de Nernst, que expresa el potencial de un electrodo en función de las actividades de los iones y de la temperatura. E° representa el cambio de energía libre estándar para la reacción electroquímica y se denomina potencial normal o estándar.

Sin embargo lo normal es trabajar con concentraciones en vez de actividades ya que las primeras son más fáciles de conocer y tomar el factor de actividad con valor uno.

3.2.3. Series electroquímicas y galvánicas

Al introducir un metal en una disolución, algunos de sus átomos pierden sus electrones y pasan a la disolución en forma de ión, dando lugar a una diferencia de potencial en la interfase metal-electrolito, que se opone a la entrada en solución de más iones. Para una diferencia específica para cada sistema metal-solución, se alcanza un equilibrio en el cual el intercambio entre átomos metálicos y sus iones se realiza a igual velocidad en ambos sentidos. En este punto, la variación de energía libre es cero, por lo que, atendiendo a la ecuación, el potencial también lo será y por tanto:

$$E^{\circ} = -\frac{RT}{nF} \ln Me^{n+} \quad (14)$$

En condiciones estándar se puede obtener un valor de potencial para cada sistema de este tipo, de manera que pueden establecerse series de potenciales ordenando los distintos equilibrios en función de los valores que toma E° .

Los potenciales normales o estándar se refieren al semielemento H^{+}/H_2 constituido por una lámina de platino cubierta con negro de platino sumergida en una disolución ácida de actividad igual a 1 y saturada con gas hidrógeno a la presión de 1 atmósfera. Este potencial se toma como cero arbitrario de potenciales. El otro semielemento lo forman los diversos metales frente a soluciones de sus iones de actividad la unidad. De este modo es posible disponer los potenciales normales de los metales, de reducción u oxidación, de una forma ordenada. A estas disposiciones se las denomina series electroquímicas.

Esta serie aparece ordenada respecto al proceso de reducción, de modo que los metales que tienen un potencial de reducción positivo se oxidan con mayor dificultad que los de potencial de reducción negativo.

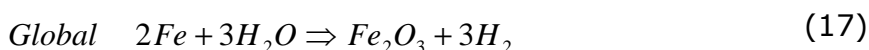
Puesto que el potencial depende directamente de las actividades, el valor del mismo se puede ver muy afectado por el medio en que se encuentre el metal, hasta el punto de invertir la secuencia de la serie electroquímica. Esto da lugar a las series galvánicas, que son disposiciones de metales y aleaciones de acuerdo con los potenciales reales medidos en un determinado medio.

3.2.4. Corrosión del acero

El acero es una aleación constituida principalmente por hierro y una pequeña parte de carbono (0,05%-2%).

De forma natural el hierro, constituyente principal del acero, no se encuentra nunca en estado debido a su enorme facilidad para formar óxido de hierro o herrumbre, dado que posee un estado energético más elevado que sus óxidos o sales. Así, el hierro tiene tendencia a volver a su estado natural en forma de óxido y es lo que conocemos como corrosión.

Las reacciones que intervienen en este proceso de corrosión son:



3.3. Métodos generales de protección contra la corrosión

La lucha contra la corrosión empieza en la etapa de diseño y ubicación de la pieza que se quiera proteger. Existen numerosos factores que afectan, los más importantes son:

- Clase y estado del metal
- Medio en el que se encuentra
- Clase de contacto entre el metal y el medio

Estos hacen que se deba aplicar una protección al acero para darle vida y seguridad. Estos son algunos de los métodos más comunes para la protección del acero contra la corrosión:

3.3.1. *Protección con revestimientos:*

a) Revestimientos metálicos

Se recubre un metal con otro mediante diferentes procedimientos como electrólisis, inmersión en un metal fundido (galvanizado, estañado), metalización, cementación o chapado.

b) Revestimientos no metálicos

Estos consisten en añadir una capa protectora de diferentes sustancias no metálicas o provocar que se forme una pequeña película de óxido capaz de proteger al resto de la pieza. Pueden ser métodos como la fosfatación, oxidación superficial por diferentes procedimientos, esmaltado con determinados borosilicatos de calcio, potasio o plomo o *revestimientos orgánicos*, que centraran el interés en cuestión. Estos podrán ser mediante planchas de elastómeros u otros polímeros que se adhieren a la superficie, o más comúnmente, *revestimientos orgánicos con pinturas*, más comunes y que centran el interés que acaece.

3.3.2. *Protección anódica*

Esta técnica, cada día de más aplicación, consiste en someter el metal a proteger de forma que se mantenga siempre en forma de cátodo y de esta manera el metal no se oxidará según los principios electroquímicos vistos. Esta técnica supone especial interés y merecerá un apartado (3.5) donde se explica su relación con los polímeros conductores.

3.3.3. *Protección con inhibidores*

Consiste en actuar sobre el medio corrosivo agregando sustancias en pequeña proporción de forma que se genere una protección sobre las superficies metálicas que se quiera proteger. Si actúan sobre superficies anódicas serán inhibidores anódicos o catódicos si lo que se desea es proteger una superficie anódica. Estos podrán ser de origen inorgánico (sales alcalinas para el primer caso o sulfatos de magnesio, níquel y zinc para el segundo caso) o también orgánicos, como gelatinas o taninos.

3.4.Revestimientos orgánicos con pinturas

Es preciso explicar este método ya que es gran responsable de la protección buscada y que formará un “equipo” anticorrosivo con los polímeros conductores.

Las principales funciones que tiene una pintura para proporcionar su efecto anticorrosivo son:

- Formar una barrera entre el sustrato a proteger y el medio agresivo
- Aumentar la resistencia eléctrica de medio gracias a sus constantes dieléctricas.

La mayoría de los problemas de los recubrimientos son de adherencia y están ligados al estado de la superficie, por que lo que su preparación es la clave del éxito en la aplicación del revestimiento.

El método más empleado en la protección contra la corrosión metálica es la aplicación de revestimientos con pinturas, debido a que existen una gran variedad de ellas en el mercado que cubren todas las necesidades y a que es una técnica sencilla y de coste asequible.

Los principales problemas de estos revestimientos son la dificultad de aplicación uniforme, la porosidad y la baja resistencia ante cambios de temperatura extremos y ciertos efectos de erosión-abrasión. En condiciones en que se trabaje con agentes muy agresivos, temperaturas elevadas, abrasión-erosión, o bien sea necesaria una cierta resistencia mecánica o una durabilidad de más de 15 años, no es recomendable la utilización de pinturas.

3.4.1. Composición de las pinturas

Esencialmente una pintura es un fluido que es capaz de extenderse sobre una superficie y a continuación es capaz de solidificarse y formar una capa sobre el sustrato. Bajo diversos nombres, como barnices, esmaltes, etc. se agrupan unos preparados que en su formulación contienen fundamentalmente:

- Un vehículo compuesto por un aglutinante y un disolvente
- Un pigmento
- Aditivos

A continuación el esquema de la figura 2 muestra los componentes principales:

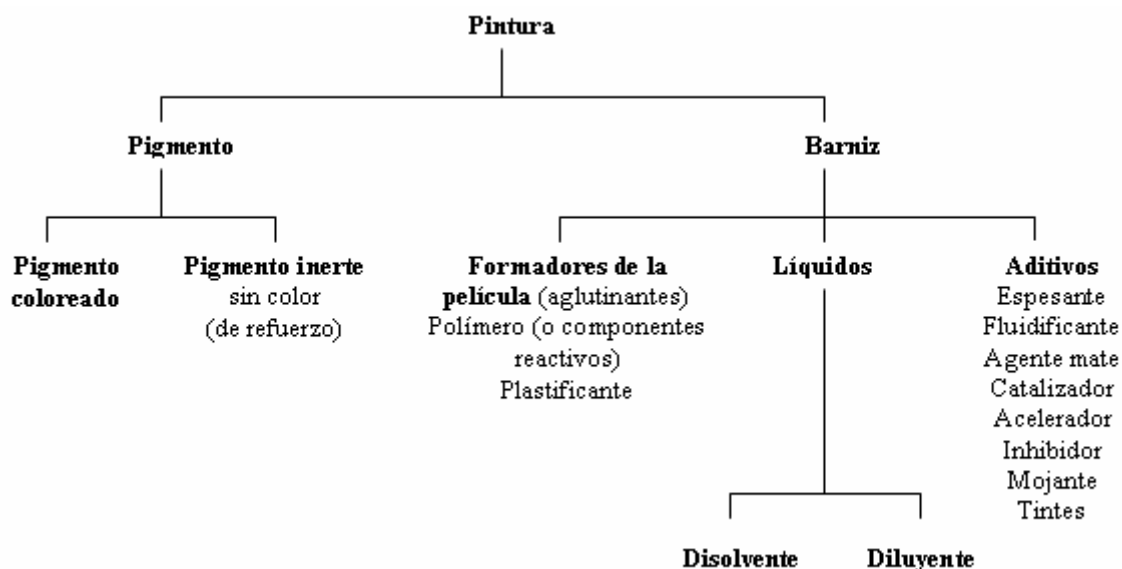


Figura 2. Componentes de las pinturas

3.4.2. Pigmento

El pigmento es la parte sólida de la pintura, formada por pequeñas partículas sólidas que se mantienen insolubles y dispersadas en la parte líquida de la pintura en estado de suspensión. Se ocupan de dar color a la pintura, aumentar la impermeabilidad de la película y contribuir como protector anticorrosivo.

Existen numerosas formas de clasificación de los pigmentos. La clasificación de los pigmentos según su función específica los pigmentos podrían clasificarse como:

1. *Pigmentos anticorrosivos*: impiden o inhiben la corrosión metálica.
 - Pigmentos barrera: separan el medio y el metal, y son químicamente inertes.
 - Pigmentos pasivadores: actúan mediante pasivación anódica o catódica.
 - Pigmentos que generan una protección catódica.

Tanto a los pasivadores como a los de protección catódica se los engloba dentro del grupo de los pigmentos anticorrosivos activos.

2. *Pigmentos cubrientes y colorantes*.
3. *Pigmentos de extensión o refuerzo*: también conocidos como cargas. Son pigmentos sin aporte de color, mucho más baratos, que realizan misiones muy útiles: mejora de la adhesión, aportan fortaleza a la película, facilitan la limpieza,
4. *Pigmentos antiincrustantes*: impiden el crecimiento de microorganismos, especialmente en cascos de buques y circuitos de refrigeración.
5. *Pigmentos fungicidas*: impiden el crecimiento de hongos.
6. *Pigmentos ignífugos*: aumentan la resistencia de la pintura al fuego.

Otra forma de clasificación es según su origen, según la cual hay:

- *Pigmentos naturales y sintéticos*: los pigmentos orgánicos en su forma natural no se emplean industrialmente, en contraposición con los inorgánicos. Normalmente existe un equivalente sintético, es decir, un pigmento fabricado a partir de otros componentes, que resulta aparentemente igual desde el punto de vista químico, pero puede presentar otras propiedades. Las diferencias surgen porque el pigmento natural se encuentra disponible en una forma cristalina determinada y el sintético se puede manipular hasta obtener otra forma más adecuada. También existe la posibilidad de que el producto natural esté contaminado con alguna impureza, o bien que tenga una gama de tamaños de partícula muy amplia que provoque que los métodos de clasificación normales sean insuficientes.

También si son clasificados según su naturaleza química

- *Pigmentos orgánicos e inorgánicos*: En la actualidad hay más pigmentos orgánicos que inorgánicos. En la mayoría de casos se podría optar por los pigmentos inorgánicos, pero el brillo y la claridad que aportan los orgánicos provocan que su utilización prevalega sobre los inorgánicos en la mayoría de los casos.

También pueden clasificarse los pigmentos según:

- Su método de fabricación (Si es por precipitación o calcinación)
- Su aplicación (Decorativos o funcionales)
- Sus características ópticas (opacos, transparentes, coloreados..etc)

3.4.3. Vehículo

El vehículo es la parte líquida de la pintura. Se compone fundamentalmente de un *ligante* o aglutinante que consiste generalmente en una resina de alto peso molecular que es responsable de la adherencia de la pintura al sustrato, tiempo de secado o de proporcionar resistencia química. De hecho, las propiedades básicas de una pintura dependen del aglutinante o también como *binder*.

El otro componente principal que actúa como vehículo es el disolvente, que se encarga de disolver o diluir el ligante. Es la parte volátil del vehículo, que se seca al aplicar la pintura. Tiene influencia en el tiempo de vida y en el punto de inflamación. Pueden ser disolventes el agua, las parafinas, terpenos, hidrocarburos aromáticos, éteres...etc.

El desarrollo de alternativas al empleo de los disolventes orgánicos, que son tóxicos e inflamables, ha llevado al empleo de resinas líquidas de baja viscosidad que no precisan disolventes, pues curan por la acción de los rayos ultravioleta, y a la utilización de agua en resinas emulsionables en este medio.

3.4.4. Aditivos

Los aditivos son sustancias que se añaden en pequeñas cantidades a la pintura para mejorar determinadas propiedades específicas, como la mejora de la estabilidad, el aumento de la vida útil, la disminución del tiempo de secado y la

disminución de la tendencia al goteo. Son productos muy importantes que suelen representar entre el 0,001% y el 5% en la composición de la pintura y que, aun así, tienen una gran influencia sobre sus propiedades físicas y químicas .

Entre los numerosos aditivos que se utilizan existen:

- *Aditivos que afectan a la viscosidad:* espesantes, dispersantes, tixotrópicos.
- *Aditivos que afectan a las tensiones superficiales e interfaciales:* surfactantes (agentes tensioactivos), agentes de flujo, antiespumantes.
- *Aditivos que afectan a la apariencia:* absorbedores de UV, ceras.
- *Aditivos que afectan a las reacciones químicas:* activadores, secantes, inhibidores, aceleradores.
- *Aditivos que afectan a los microorganismos vivos:* fungicidas, alguicidas, antiincrustantes.

3.4.5. Tipos de pinturas

Existen diferentes formas de clasificación de las pinturas:

- *Según el medio dispersante:* dispersas en agua, dispersas en disolventes orgánicos (aglutinante disuelto en el disolvente, aglutinante dispersado en el disolvente).
- *Según la cantidad de medio dispersante:* bajo contenido en sólidos, alto contenido en sólidos, en polvo.
- *Según el proceso en que se basa el secado de la película de pintura:* por evaporación del disolvente, por reacción química de dos componentes (la reacción se produce al mezclarlos), o de un componente (la reacción tiene lugar con el oxígeno del aire o la humedad), por radiación.
- *Según su función:* imprimación, de fondo, de acabado.
- *Según la naturaleza química del aglutinante:* alquídicas, clorocauchos, epoxídicas, poliuretanos, vinílicas, acrílicas, siliconadas.

3.4.6. Las resinas epoxi

Se cree oportuno hablar sobre este tipo de pinturas ya que durante los ensayos de corrosión acelerada se usó una pintura que contiene una resina de tipo epoxi.

Las resinas epoxídicas se produjeron por primera vez en 1947, están constituidas por moléculas de mayor o menor peso molecular que contienen en su estructura grupos reactivos epoxi tal como muestra la figura 3, susceptibles de reaccionar con hidrógenos activos de otras moléculas, polimerizando con ellas y formando estructuras reticulares tridimensionales de propiedades muy apreciadas en una pintura. Además, la mayoría de estas resinas contienen también grupos -OH susceptibles de tomar parte en las reacciones de polimerización formando enlaces cruzados que refuerzan la retícula.

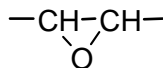


Figura 3. Grupo epoxi

En general, los tipos de moléculas que se emplean para polimerizar con resinas epoxi son aminas, amidas, ácidos orgánicos, anhídridos, resinas fenólicas, etc.

Una pintura formulada con resinas epoxi variará sus propiedades en función de las características de la propia resina y de la que polimeriza con ella, también llamada endurecedor o agente de curado.

Según el tipo de agente de curado empleado, la reacción puede producirse a temperatura ambiente o bien a temperatura del orden de 170-200°C. En estos últimos casos, obviamente, el curado debe realizarse en el interior de hornos adecuados.

Las pinturas epoxi de curado a temperatura ambiente se presentan en dos envases, uno contiene la resina epoxi y el otro el endurecedor, constituyendo un producto de dos componentes que hay que mezclar íntimamente antes de proceder a su aplicación.

Según el grado de reactividad del sistema, a veces es necesario esperar un cierto período de tiempo entre la mezcla y la aplicación (de 15 a 30 minutos), denominado período de inducción, para que la reacción entre ambas resinas se inicie. Esto no es necesario en sistemas muy reactivos formulados a base de resinas epoxi de bajo peso molecular.

Dado que la reacción se inicia y va avanzando una vez realizada la mezcla, cada tipo de producto posee una vida limitada de mezcla (pot-life) transcurrido el cual la viscosidad ha aumentado de tal manera que el producto es inaplicable. Los fabricantes facilitan en sus fichas técnicas el valor del pot-life, dentro del cual debe efectuarse la aplicación. Además, la reacción suele ser exotérmica por lo que la pintura se calienta de forma más o menos apreciable según la reactividad del sistema, lo que va acelerando la reacción.

Es frecuente que el componente que contiene la resina epoxi vaya pigmentado y el otro no, aunque a veces sucede al revés e incluso, en algunas ocasiones se pigmentan ambos componentes.

Las pinturas formuladas con resina epoxi tienen una serie de propiedades generales apreciadas:

- Muy buena adherencia a la mayoría de los sustratos.
- Gran tenacidad.
- Elevada dureza superficial y en profundidad.
- Elevada resistencia química a polucionantes atmosféricos y a la inmersión en gran número de productos químicos.
- Gran impermeabilidad y resistencia a la penetración de agua dulce y de mar.

También tienen una serie de limitaciones, la principal de ellas consiste en la baja retención de color y brillo, por lo que muestra una marcada tendencia a amarillear y a motear a la intemperie.

La mayoría de productos de curado a temperatura ambiente precisan de una temperatura mínima para desarrollar correctamente las reacciones de reticulación, que se sitúa en unos 5-10°C, aunque en la actualidad es posible encontrar productos que curan a 0°C e incluso a bajo cero.

En general las resinas epoxi se obtienen a partir de la reacción entre la epiclorhidrina y un compuesto polihidroxiado, normalmente el difenol propano o Bisfenol A, aunque también pueden emplearse monómeros de fenol-formaldehído como el Bisfenol F

Esta reacción en presencia de hidróxido sódico da en primer lugar diglicidil éter del Bisfenol A, que contiene dos grupos epoxi reactivos en cada molécula. Se puede observar esta relación en la figura 4.

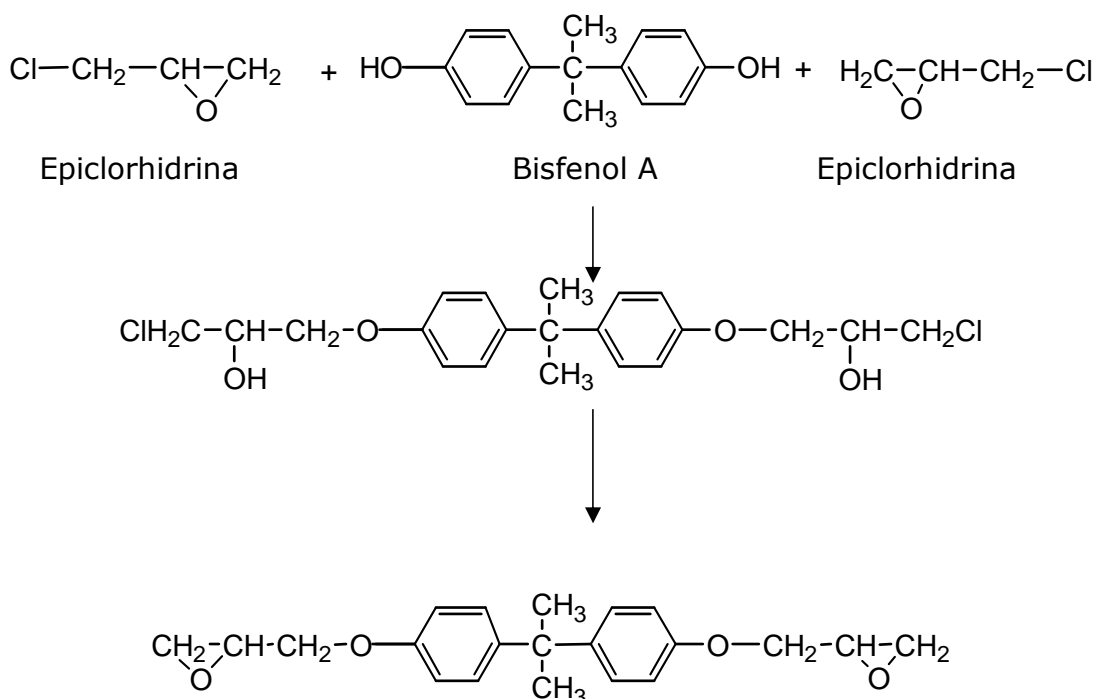


Figura 4. Reacción entre el Bisfenol A y la epiclorhidrina para formar una resina epoxi

De esta forma se producirán la resina epoxi de menor peso molecular y menor viscosidad existente. A medida que aumenta el grado de polimerización se irán repitiendo la unidad repetitiva formando cada vez cadenas más largas y de pesos moleculares mayores, aumentando además la viscosidad.

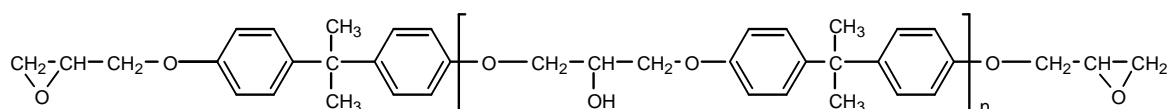


Figura 5. Resina epoxi de cadena larga y peso molecular grande.

A medida que n aumenta, también aumenta el peso molecular y la viscosidad.

Los pesos moleculares de las resinas que contienen el bisfenol A pueden variar mucho en lo respecta a su peso molecular y viscosidades.

- Las resinas líquidas de bajo peso molecular se usarán en pinturas que precisen buena fluidez y penetración en el sustrato.
- Para resinas de peso molecular medio pueden utilizarse hidrocarburos aromáticos como xileno o tolueno que pueden ir mezclados con alcoholes superiores tipo butanol.
- Para resinas de peso molecular elevado hay que recurrir mezclas de hidrocarburos aromáticos con cetonas, ésteres y éteres de glicol. Su uso se centra en protecciones que precisen una alta impermeabilidad.

3.4.7. *Técnicas de caracterización fisicoquímica de una pintura*

a) Espectroscopia de infrarrojo

La espectroscopia molecular se basa en la interacción entre la radiación electromagnética y las moléculas. Dependiendo de la región del espectro en la que se trabaje y, por tanto, de la energía de radiación utilizada (caracterizada por su longitud o número de onda), esta interacción será de diferente naturaleza: excitación de electrones (espectros moleculares electrónicos), vibraciones moleculares (espectros moleculares de vibración) y rotaciones moleculares (espectros moleculares de rotación).

La espectroscopia de infrarrojo incluye la radiación con números de onda comprendidos entre los 12800 y los 10 cm^{-1} . A su vez, este espectro puede ser dividido en tres regiones: cercano, medio y lejano. La principal utilización de esta técnica ha sido la identificación de compuestos orgánicos, que por lo general presentan espectros complejos en el infrarrojo medio con numerosos máximos y mínimos, proporcionando una huella única, con unas características que se distinguen fácilmente del resto de los compuestos.

Un espectro de infrarrojo puede representarse en la ordenada una escala lineal de transmitancia y en la abscisa los números de onda en unidades de cm^{-1} . La escala lineal de números de onda se debe a la proporcionalidad directa que hay entre esta magnitud y la energía o frecuencia. La frecuencia de la radiación absorbida es a su vez la frecuencia de la radiación molecular que es en realidad la responsables del proceso de absorción, sin embargo a la hora de representarse se realiza con un número de onda.

Para absorber radiación infrarroja, una molécula debe experimentar un cambio neto en el momento bipolar como consecuencia de su movimiento de vibración o de rotación. Sólo en estas circunstancias, el campo eléctrico alternante de la radiación puede interactuar con la molécula, y causar así cambios en alguno de sus movimientos.

En caso de los sólidos o los líquidos la rotación está muy restringida con lo que se observan prácticamente solo picos vibracionales algo ensanchados.

Existen vibraciones de tensión y de flexión, y a la vez las vibraciones de flexión pueden ser de tijereteo, de balanceo, de aleteo y de torsión. Además, pueden producirse interacciones y acoplamientos de vibraciones que da lugar a un cambio en estas características. La relación entre frecuencia y vibraciones es representado mediante un modelo matemático mecánico del oscilador armónico.

b) Análisis termogravimétrico

El análisis térmico abarca el grupo de técnicas en las que se mide una propiedad física de una sustancia y/o de sus productos de reacción en función de la temperatura mientras la sustancia se somete a un programa de temperatura controlado. El análisis termogravimétrico es uno entre los diversos métodos térmicos que difieren en las propiedades medidas y en los programas de temperatura.

En un análisis termogravimétrico (TG) continuamente se registra la masa de una muestra controlada en función de la temperatura o del tiempo al ir aumentando la temperatura de la muestra (normalmente de forma lineal con el tiempo). La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo se denomina termograma o curva de descomposición térmica.

Los instrumentos comerciales modernos empleados en termogravimetría constan de una balanza analítica sensible, un horno, un sistema de gas de purga para proporcionar una atmósfera inerte y un microprocesador para el control del instrumento.

En este método una variación de temperatura puede provenir de cualquier cambio en la masa del analito. De hecho, este método es usado sobretodo para el estudio de los polímeros, ya que los termograma proporcionan información sobre los mecanismos de descomposición de diversas preparaciones poliméricas. Además, los modelos de descomposición son característicos de cada tipo de polímero, y en algunos casos, puede ser usado con finalidades de identificación.

Es típico también representar la derivada del termograma, que además puede proporcionar información que no es detectable en un termograma ordinario.

3.5. Protección anódica

3.5.1. Introducción

La protección anódica es una técnica que consiste en añadir un ánodo cuyo potencial de reducción sea mucho menor al del elemento a proteger, y efecto de pila galvánica, se obtiene la protección de dicho elemento, por destrucción del ánodo.

Un metal tendrá carácter anódico respecto a otro si se encuentra por encima de él en la serie galvánica. De este modo, el hierro será anódico con relación al cobre y catódico respecto al zinc. El metal que actúa como ánodo se "sacrifica", es decir, se disuelve en favor del metal que actúa como cátodo. Por este motivo el sistema se conoce como protección anódica. La figura 6 muestra un esquema del mecanismo de protección anódica.

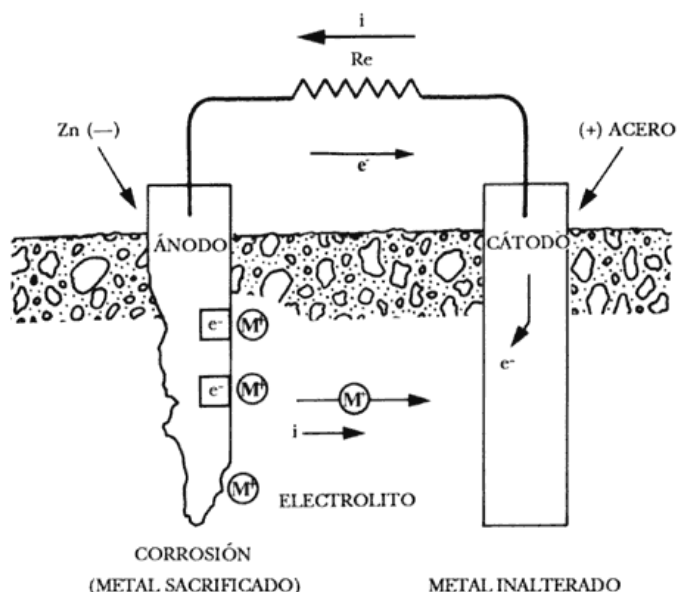


Figura 6. Mecanismo de protección con ánodos de sacrificio.

3.5.2. Requerimientos para un material como protector anódico

- Debe tener un potencial de disolución lo suficientemente negativo como para polarizar la estructura de acero (que es el metal que normalmente se protege) a -0.80 V. Sin embargo, el potencial no debe ser excesivamente negativo ya que eso motivaría un gasto innecesario de corriente. El potencial práctico de disolución puede estar comprendido entre -0.95 V y -1.7 V.
- Cuando el metal actúe como ánodo debe presentar una tendencia pequeña a la polarización, no debe desarrollar películas pasivantes protectoras y debe tener un elevado sobrepotencial para la formación de hidrógeno.
- El metal debe tener un elevado rendimiento eléctrico, expresado en amperes-hora por kg. de material (Ah/kg.) lo que constituye su capacidad de drenaje de corriente.
- En su proceso de disolución anódica, la corrosión deberá ser uniforme.
- El metal debe ser de fácil adquisición y deberá de poderse fundir en diferentes formas y tamaños.
- El metal deberá tener un costo razonable, de modo que en conjunción con las características electroquímicas correctas, pueda lograrse una protección a un costo bajo por ampere-año.

Estas exigencias ponen de manifiesto que solamente el Zinc, el Magnesio y el Aluminio y sus respectivas aleaciones pueden ser considerados como materiales aptos para la protección anódica.

3.5.3. Métodos de protección anódica

c) Protección con ánodos galvánicos

Consiste en conectar el metal que se trata de proteger a otro menos noble que él, es decir, más negativo en la serie electroquímica. El sistema se fundamenta

en la creación de una pila galvánica en que el metal a proteger actúe forzosamente de cátodo (polo positivo de la pila), mientras que el metal anódico se "sacrifica", o sea que se disuelve. El acero por ser el metal más comúnmente a proteger precisa al Zinc (Zn), al Aluminio (Al) o al Magnesio (Mg) como principales ánodos de sacrificio para su protección.

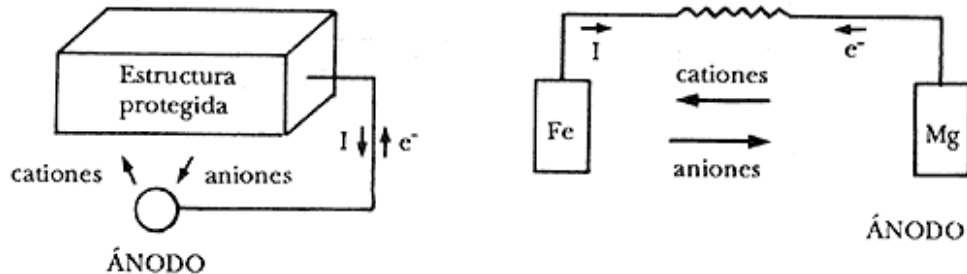


Figura 7. Protección anódica con ánodos galvánicos

En medios marinos es preciso el uso de ánodos de Zinc como protectores de la corrosión en puntos críticos. Se puede observar un ejemplo de su uso en la figura 8, donde los ánodos ya han sufrido degradación y es preciso cambiarlos.



Figura 8. Ejemplo de uso de ánodos de Zinc en puntos críticos de una embarcación con casco de fibra de vidrio

En el casco de un barco se combina la rica presencia de oxígeno en superficie conjuntamente con los esfuerzos de tracción mecánica, la fatiga del metal, la erosión por las partículas disueltas en el agua y, muy especialmente, la cavitación producida a lo largo del casco y la zona de las hélices, donde se producen burbujas que explotan con rapidez y destruyen la capa pasiva que se ha generado.



Figura 9. Ánodos de sacrificio nuevos

Se comentarán 3 casos de la figura 9:

- En el caso a) el ánodo protege una amplia área de la cola del motor. Se puede observar que esta ya ha sido previamente pintada y luego se ha colocado el ánodo. Si la pintura ya ofreciera la protección que dará el ánodo no sería preciso instalar esta pieza periódicamente
- b) En este caso vemos como el fabricante de la cola del motor ya diseña la cola para la disposición del ánodo.
- c) Aquí se observa como el ánodo ha sido instalado previamente al pintado del eje del motor. Si no se le aplicara pintura al eje la protección sería insuficiente. Si la pintura ya hiciera la función de ánodo, esta pieza que resulta poco hidrodinámica sería prescindible.

Tabla 1. Ventajas e inconvenientes del uso de ánodos en un casco

| Ventajas | Inconvenientes |
|--|--|
| No precisan fuente de energía eléctrica | Requieren cambiarse periódicamente |
| Puede encontrarse fácilmente el nivel deseado de protección | Son contaminantes |
| No dan problemas de sobreprotección | Deben estar perfectamente unidos a las estructura a proteger |
| Es fácil obtener distribuciones uniformes de potencial de una estructura | La fauna marina se pega sobre el ánodo y dificulta el intercambio iónico |
| | Provoca turbulencias que dificultan el avance de la embarcación |

d) Protección anódica con corriente impresa

Consiste en conectar el metal a proteger al polo negativo de una fuente de alimentación de corriente continua, y el polo positivo a un electrodo auxiliar que puede estar constituido por chatarra de hierro, ferro-silicio, plomo-plata, grafito, etc.

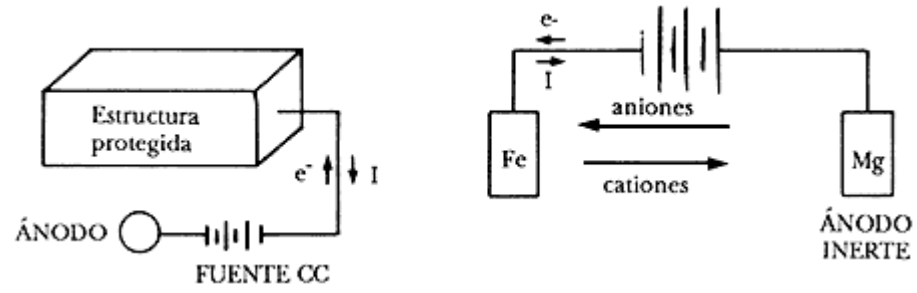


Figura 10. Protección anódica con corriente impresa