NADA ES PARA SIEMPRE

Química de la degradación de los materiales

Dr. Ricardo M. Carranza
Dr. Gustavo Duffo
Dra. Silvia Farina

Colección: LAS CIENCIAS NATURALES Y LA MATEMÁTICA

Colección: LAS CIENCIAS NATURALES Y LA MATEMÁTICA

NADA ES PARA SIEMPRE

Química de la degradación de los materiales

Dr. Ricardo M. Carranza, Dr. Gustavo Duffo y Dra. Silvia Farina

ADVERTENCIA

La habilitación de las direcciones electrónicas y dominios de la web asociados, citados en este libro, debe ser considerada vigente para su acceso, a la fecha de edición de la presente publicación. Los eventuales cambios, en razón de la caducidad, transferencia de dominio, modificaciones y/o alteraciones de contenidos y su uso para otros propósitos, queda fuera de las previsiones de la presente edición -Por lo tanto, las direcciones electrónicas mencionadas en este libro, deben ser descartadas o consideradas, en este contexto-.

Distribución de carácter gratuito.

autoridades

Presidente de la Nación
Dra. Cristina Fernández de Kirchner

Ministro de Educación
Dr. Alberto E. Sileoni

Secretaria de Educación
Prof. María Inés Abrile de Vollmer

Directora Ejecutiva del Instituto Nacional de Educación Tecnológica
Lic. María Rosa Almandoz

Director Nacional del Centro Nacional de Educación Tecnológica
Lic. Juan Manuel Kirschenbaum

Director Nacional de Educación Técnico Profesional y Ocupacional
Ing. Roberto Díaz

Ministerio de Educación.
Instituto Nacional de Educación Tecnológica.
Saavedra 789. C1229ACE.
Ciudad Autónoma de Buenos Aires.
República Argentina.
2010

NADA ES PARA SIEMPRE

Química de la degradación de los materiales

Dr. Ricardo M. Carranza
Dr. Gustavo Duffo
Dra. Silvia Farina

Colección: LAS CIENCIAS NATURALES Y LA MATEMÁTICA

Colección “Las Ciencias Naturales y la Matemática”.
Director de la Colección: Juan Manuel Kirschenbaum
Coordinadora general de la Colección: Haydeé Noceti.

Queda hecho el depósito que previene la ley N° 11.723. © Todos los derechos reservados por el Ministerio de Educación - Instituto Nacional de Educación Tecnológica.

La reproducción total o parcial, en forma idéntica o modificada por cualquier medio mecánico o electrónico incluyendo fotocopia, grabación o cualquier sistema de almacenamiento y recuperación de información no autorizada en forma expresa por el editor, viola derechos reservados.

Industria Argentina

ISBN 978-950-00-0749-8

Director de la Colección:
Lic. Juan Manuel Kirschenbaum
Coordinadora general y académica de la Colección:
Prof. Ing. Haydeé Noceti
Diseño didáctico y corrección de estilo:
Lic. María Inés Narvaja
Ing. Alejandra Santos
Coordinación y producción gráfica:
Tomás Ahumada
Diseño gráfico:
Martin Alejandro Gonzalez
Ilustraciones:
Diego Gonzalo Ferreyro
Federico Timerman
Retoques fotográficos:
Roberto Sobrado
Diseño de tapa:
Tomás Ahumada
Administración:
Cristina Caratozzolo
Néstor Hergenrether
Colaboración:
Téc. Op. en Psic. Soc. Cecilia L. Vazquez
Dra. Stella Maris Quiroga

Nuestro agradecimiento al personal del Centro Nacional de Educación Tecnológica por su colaboración.

Carranza, Ricardo
Nada es para siempre / Ricardo Carranza; Gustavo Duffo; Silvia Farina; dirigido por Juan Manuel Kirschenbaum.
- 1a ed. - Buenos Aires: Ministerio de Educación de la Nación. Instituto Nacional de Educación Tecnológica, 2009.
180 p.; il.; 24x19 cm. (Las ciencias naturales y la matemática / Juan Manuel Kirschenbaum.)

ISBN 978-950-00-0749-8

1. Enseñanza Secundaria.
I. Duffo, Gustavo
II. Farina, Silvia
III. Kirschenbaum, Juan Manuel, dir.
IV. Título

CDD 540.712

Fecha de catalogación: 16/12/2009

Impreso en Artes Gráficas Rioplatense S. A., Corrales 1393 (C1437GLE), Buenos Aires, Argentina.

Tirada de esta edición: 100.000 ejemplares

Los Autores

Dr. Ricardo Mario Carranza

Lic. en Fisicoquímica de la Universidad Nacional de Córdoba. Doctor en Ciencias Químicas de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires. Posdoctorado en el Depto. de Física de Líquidos y Electroquímica de la Universidad de Paris VI, Francia. Investigador de la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA). Jefe de la Sección Cinética Electroquímica del Departamento de Materiales de la CNEA.

Director Académico de la Maestría en Ciencia y Tecnología de Materiales del Instituto Sabato, Universidad Nacional de San Martín (UNSAM) / CNEA. Profesor Titular de la Cátedra de Degradación de Materiales I del Instituto Sabato.

Dr. Gustavo Sergio Duffó

Doctor en Ciencias Químicas de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires. Investigador Independiente del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET). Investigador del Departamento de Materiales de la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA).

Profesor Titular de la Cátedra de Degradación de Materiales I del Instituto Prof. Jorge Sabato, Universidad Nacional de Gral. San Martín (UNSAM). Profesor Asociado del Departamento de Química de la Escuela de Ciencia y Tecnología de la UNSAM.

Autor del libro *Biomateriales, una mejor calidad de vida* (Eudeba, 2006) y coautor del libro *Degradación de Materiales-Corrosión* (Baudino Editores, 2006).

Dra. Silvia B. Farina

Licenciada en Física de la Universidad de Buenos Aires (UBA) y Doctora en Ciencia y Tecnología de Materiales de la Universidad Nacional de General San Martín (UNSAM). Es investigadora adjunta de la Carrera de Investigador Científico del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y desarrolla sus actividades en la División Corrosión del Departamenro de Materiales de la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA). Docente del Departamento de Física de la Escuela de Ciencia y Tecnología de la UNSAM.

ÍNDICE

Capítulo 1:

Introducción 8

Capítulo 2:

Características Generales de los Materiales 13

- 2.1. Introducción al estado sólido 13
- 2.2 Algunos tipos de materiales 15
- 2.3 Propiedades mecánicas de los materiales 18

Capítulo 3:

Degradación de Metales 28

- 3.1. Procesos de corrosión general 28
- 3.2 Corrosión localizada 43
- 3.3 Métodos generales de protección contra la corrosión 64

Capítulo 4:

Degradación de Vidrios y Cerámicos 73

- 4.1 Introducción 73
- 4.2 Clasificación de los cerámicos 73
- 4.3 Propiedades de los cerámicos 76
- 4.4 Metales vs. cerámicos 80
- 4.5 Estructura de los cerámicos cristalinos 81
- 4.6 Ejemplos de uso de algunos cerámicos menos conocidos 83
- 4.7 Vidrios 85
- 4.8 Métodos de fabricación de vidrios y cerámicos 87
- 4.9 Resistencia mecánica de materiales cerámicos 88
- 4.10 Corrosión 91
- 4.11 Conclusiones 97

Capítulo 5:

Degradación de Plásticos 99

- 5.1. Introducción 99
- 5.2 Breve introducción a la química de los polímeros 99
- 5.3 Degradación de polímeros 106

Capítulo 6:
Degradación de Maderas 118
- 6.1 Introducción 118
- 6.2 Estructura de la madera 118
- 6.3 Propiedades de la madera 121
- 6.4 Agentes de degradación de la madera. Clasificación general 123
- 6.5 Agentes de degradación abióticos 124
- 6.6 Agentes de degradación bióticos 127
- 6.7 Categorías de riesgo 131
- 6.8 Tratamientos protectores de la madera 132
- 6.9 Métodos para determinar la durabilidad de las maderas 139

Capítulo 7:
Casos Especiales de Degradación de Materiales y sus Consecuencias 142
- 7.1. Degradación de estructuras de hormigón armado 142
- 7.2 Degradación de biomateriales 149
- 7.3 Degradación de obras de arte 156
- 7.4 Degradación de contenedores de residuos radiactivos y preservación del medio ambiente 163

Capítulo 8:
Guía de Actividades 172

Lecturas Sugeridas 179

1. Introducción

En mayor o en menor medida, la mayoría de los materiales experimentan algún tipo de interacción con los diversos ambientes. A menudo, estas interacciones modifican las características del material provocando el deterioro de sus propiedades (**Figura 1.1**); de su apariencia (**Figura 1.2**) o de ambas (**Figura 1.3**). A menudo, la degradación de los materiales en algunas aplicaciones es ignorada y las consecuencias son adversas.

Figura 1.1. *Tuerca y tornillo de acero utilizado en la construcción del Ferrocarril Trasandino, Estación Las Cuevas, Provincia de Mendoza, Argentina.*

La forma correcta de evitar la degradación de los materiales es comprendiendo el mismo proceso que la produce y, consecuentemente, previniéndola. Un poco de tiempo y dinero invertidos en evitarla nos recompensará con una larga vida útil sin problemas. La naturaleza desde siempre ha tendido a reducir a la materia a sus formas más estables: se pudre la madera como elemento orgánico (**Figura 1.4**), se degradan las piedras (**Figura 1.5**) y se oxidan los metales (**Figura 1.6**).

El estudio de la degradación de los materiales no sólo consiste en exponer piezas de diversos materiales a la acción de diferentes medios y esperar a ver qué ocurre tras una exposición equivalente al tiempo de uso. El creciente desarrollo tecnológico y la larga vida útil que se espera, en ciertos materiales, obligan a desarrollar métodos más rápidos. Los ingenieros en materiales y, más específicamente, aquellos especializados en la degradación de los mismos, deben predecir el comportamiento a largo plazo, basándose en ensayos de laboratorio más o menos breves. Esto lleva, en

Figura 1.2. *Corrosión de una estatua metálica. Córdoba, Argentina.*

Figura 1.3. *Degradación de una construcción de mármol. Templo de Zeus construido entre el siglo VI a.C. y el II d.C. Atenas, Grecia.*

muchos casos, a simular en el laboratorio las condiciones reales a las que estarán expuestos los materiales (**Figura 1.7**). Para poder predecir el comportamiento a largo plazo de un material dado en un medio específico es necesario conocer los mecanismos básicos de los procesos de degradación, lo que constituye un problema complejo y objeto de varias disciplinas. Esto significa que, en la mayoría de los casos, se requiere la colaboración de especialistas de distintas disciplinas: Física, Química, Metalurgia, etc. Por ejemplo, al estudiar la degradación de implantes en el cuerpo humano se requiere no sólo de esos especialistas, sino también de médicos. Del mismo modo, si se estudia la corrosión en suelos o ambientes marinos es necesario recurrir a la microbiología para entender los procesos de biodegradación (**Figura 1.8**).

Figura 1.4. *Degradación de una vivienda de madera por efecto de la exposición a la intemperie sin una adecuada protección. Osorno, Chile.*

Figura 1.5. *Degradación de la piedra (tipo particular de cerámico). Gárgolas en la Catedral de Nôtre Dame, París, Francia.*

Figura 1.6. *Degradación (corrosión atmosférica) de piezas metálicas expuestas a un ambiente marino. (a) Obra escultórica metálica; (b) Amarre costero. Fortaleza, Brasil.*

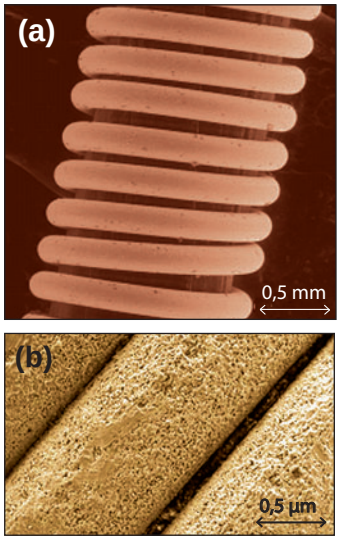


Figura 1.7. *(a) Dispositivo Intrauterino (DIU) fabricado con alambre de cobre enrollado alrededor de un alma de plástico; (b) Detalle del DIU corroído luego de ser expuesto a una solución que simula el fluido uterino (1µm =10^{-6}m).*

Figura 1.8. *Biodeterioro de una estructura de hormigón.*

Si bien se suele utilizar el concepto "corrosión" para hacer referencia a la degradación de los metales, también es habitual hacer extensivo el uso de este término para hacer referencia a la degradación de cualquier tipo de material. En realidad es difícil dar una definición exacta de corrosión. Algunas propuestas son las siguientes:

"La corrosión puede ser definida como la consecuencia de la reacción de un material con su entorno".

"La corrosión consiste en una oxidación del metal y, si el óxido no es adherente y es poroso, puede dar lugar a la destrucción de todo el metal".

"Corrosión es el ataque de un material por el medio que le rodea con la consiguiente pérdida de masa y deterioro de sus propiedades".

En cualquier caso, la corrosión es un proceso destructivo en lo que a ingeniería se refiere, y representa una enorme pérdida económica. El costo debido a fallas por corrosión por año, en Estados Unidos, es mayor que los daños combinados anuales debidos a desastres naturales. Se estima que en un país industrializado el 5% de su ingreso (denominado Producto Bruto Interno) se gasta en costos derivados de la corrosión (mantenimiento o reemplazo de partes o componentes). Aunque la corrosión es en general inevitable, se puede reducir el costo asociado a ella mediante prevención, mantenimiento y/o selección de materiales adecuados.

Dejando de lado el impacto económico de la corrosión, cabe destacar que otro aspecto importante de la degradación de los materiales lo constituye la eventual consecuencia que dicha degradación pueda tener sobre el medio ambiente. Así, podemos citar a modo de ejemplo, la corrosión de tanques subterráneos de combustibles en estaciones de servicio cuyo contenido va a parar a las napas de agua; o la corrosión de los sistemas de distribución de gas natural, que genera emanaciones tóxicas y explosivas en la atmósfera. El caso opuesto, que es tema de actualidad, lo constituyen los plásticos, cuya extremadamente baja velocidad de degradación, hace que se acumulen indefinidamente. El ejemplo clásico es la presencia de botellas y bolsas de plástico en cursos de agua. Paradójicamente, en este caso la degradación es deseable, al menos a mediano plazo, y el estudio de los mecanismos de degradación debe realizarse con el objeto de favorecerla en lugar de minimizarla.

Los materiales se clasifican en varios grupos: metales, vidrios y cerámicos, plásticos y materiales de origen orgánico. Los materiales de cada uno de estos grupos poseen estructuras y propiedades distintas. También existen los materiales compuestos, formados por dos o más materiales de distintos grupos y que presentan propiedades que no se encuentran en ninguno de los materiales que los constituyen de forma individual. En el Capítulo 2 del presente libro se resumirán las CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LOS MATERIALES, dando una descripción básica de la estructura atómica de la materia, los tipos de uniones químicas, los tipos de materiales y sus propiedades.

En el Capítulo 3 se tratará la DEGRADACIÓN DE LOS METALES y se explicará cómo la corrosión de los mismos ocurre, principalmente, por ataque electroquímico. La corrosión de metales puede ser considerada como el proceso inverso de la metalurgia extractiva. Muchos metales existen en la naturaleza en estado combinado, por ejemplo, como óxidos, sulfatos, carbonatos o silicatos. En estos estados, las energías de los metales son más bajas. En el estado metálico las energías de los metales son más altas, y por eso, hay una tendencia espontánea de los metales a reaccionar, químicamente, para formar compuestos (**Figura 1.9**). Por fortuna, ciertas velocidades de reacción son lentas, lo que permite usar metales en la vida diaria.

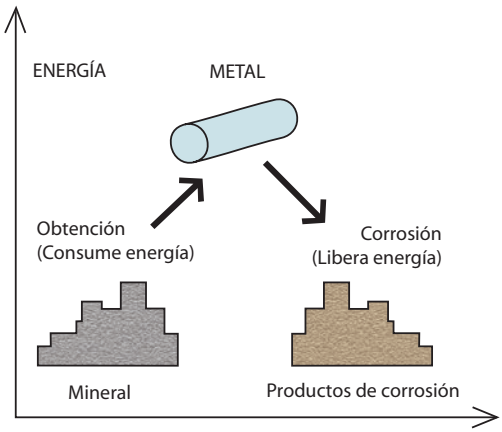


Figura 1.9. *Energía asociada a la obtención de un metal puro a partir del mineral y a su posterior degradación.*

Materiales no metálicos como las cerámicas, vidrios y plásticos no sufren ataque electroquímico pero pueden ser deteriorados por ataques químicos directos. Por ejemplo, los materiales cerámicos refractarios pueden ser atacados químicamente a altas temperaturas por las sales fundidas. El agua es absorbida por algunos plásticos, provocando en ellos cambios dimensionales o de propiedades.

El Capítulo 4 versará sobre la DEGRADACION DE VIDRIOS Y CERÁMICOS y el Capítulo 5 sobre la DEGRADACIÓN DE PLÁSTICOS.

Dentro de los materiales orgánicos, la madera es un material compuesto natural formado, principalmente, por una disposición compleja de células de celulosa reforzadas por una sustancia polimérica llamada lignina y otros compuestos orgánicos. Dado que la madera es el material de construcción en ingeniería con más amplia utilización en cuanto a tonelaje, es menester estudiar las razones que conducen a su degradación, tema que se abordará en el Capítulo 6, DEGRADACIÓN DE MADERAS.

Finalmente, en el Capítulo 7 se tratarán CASOS ESPECIALES DE DEGRADACIÓN DE MATERIALES Y SUS CONSECUENCIAS, para lo cual se han elegido algunos ejemplos representativos. En principio se abordará el estudio de la degradación de estructuras de hormigón armado, el cual constituye un tema de relevancia debido a que el hormigón es un importante material de ingeniería usado para la construcción estructural de grandes obras. En las construcciones de hormigón, las fallas debidas a problemas de corrosión tienen consecuencias no sólo estéticas (**Figura 1.10**) sino que en algunos casos suelen ser catastróficas (ruptura de puentes, fisuración de represas, caída de balcones, etc.), no sólo en términos de costos materiales, sino que en algunos casos también de vidas humanas. El segundo ejemplo es la degradación de los biomateriales (materiales para implantes óseos, dentales, prótesis, etc.), que también constituye un desafío importante a la hora de evaluar su durabilidad ya que está en juego la salud de los pacientes. La degradación de bienes del patrimonio cultural y, en particular, de obras de arte, es otro de los ejemplos que se desarrollarán debido al interés que ha despertado el tema en los últimos años, en los cuales se ha empezado a tomar conciencia de la importancia de la restauración y conservación de dichos objetos. Para concluir, se tratará el tema de la degradación de contenedores

de residuos radioactivos. Este tema constituye un verdadero desafío para la ingeniería de materiales, dado que el tiempo que tardan los materiales radioactivos en transformarse en inocuos para los seres vivos puede superar los 10.000 años y, por ende, la concepción de barreras múltiples y redundantes en los repositorios, se hace imprescindible. Dentro de estas barreras está la ingenieril que involucra el empleo de contenedores, y los materiales empleados para su construcción deben asegurar una vida útil superior a este plazo para preservar la seguridad de las personas y del medio ambiente.

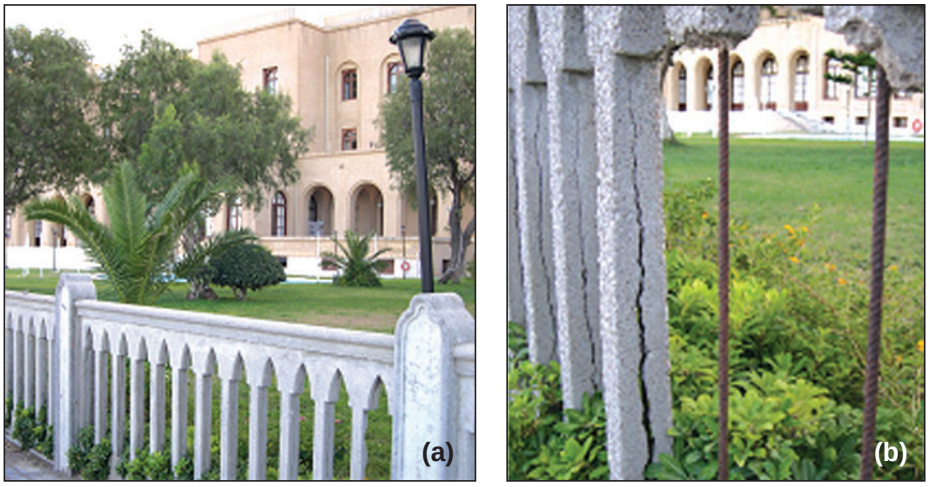


Figura 1.10. *(a) Cerco de hormigón armado, Casino de Rodas, Grecia. (b) Detalle de la degradación del hormigón armado.*

2. Características Generales de los Materiales

A lo largo de una jornada típica de nuestra vida recurrimos a diversos utensilios: nos levantamos y nos peinamos con un **peine de plástico;** calentamos el agua para el café en una **pava metálica;** tomamos el café en una **taza cerámica** mientras miramos el jardín a través de los **vidrios de la ventana.** Consultamos nuestra **agenda de papel** y salimos de casa cerrando cuidadosamente la **puerta de madera.** ¿Se pusieron a pensar por qué el peine es de plástico y no de vidrio; por qué la pava es de acero y no de plástico; y por qué la taza es de cerámica y no de madera?

Las diversas propiedades de superficie y de volumen de un material tienen influencia directa sobre sus características. Es por ese motivo que dichas propiedades deben ser conocidas previamente a cualquier aplicación que se le dé a los materiales, como así también debe conocerse cualquier posible cambio que puedan sufrir a lo largo del tiempo una vez que estén en servicio. La información relacionada con las propiedades básicas de los materiales se puede encontrar en diversos manuales y tablas; sin embargo, esta información debe ser evaluada en el contexto del uso particular que se les va a dar. A continuación se hará mención a las propiedades básicas que deben conocerse de los materiales, de cómo éstas son determinadas experimentalmente, y de la manera en que ellas determinan la factibilidad del uso de determinado material.

□ 2.1 Introducción al estado sólido

Los sólidos se diferencian de otros estados de la materia (líquido y gaseoso) por el hecho de que sus átomos se mantienen unidos entre sí por fuerzas interatómicas fuertes (enlaces). Como consecuencia de ello, casi todas las propiedades de un sólido dependerán de la naturaleza y fuerza de estos enlaces interatómicos.

Un enlace es la unión entre los átomos de un compuesto. Esta unión se produce como consecuencia de la estructura electrónica de los mismos. En efecto, la actividad química de los elementos radica en su tendencia a adquirir, mediante su unión con otros átomos, la configuración de los gases nobles (ocho electrones en la capa más externa, salvo el helio, que sólo tiene dos), que es una configuración extremadamente estable.

Aunque dichos enlaces tienen propiedades bien definidas, la clasificación no es rigurosa ya que existe una transición gradual de uno a otro que permite considerar tipos de enlaces intermedios.

Generalmente, se consideran tres tipos principales de enlaces químicos: iónico, covalente y metálico.

Por ejemplo, la sal común está formada por un no metal, el cloro, y un metal alcalino, el sodio. En estado puro, ambos son extremadamente peligrosos para el hombre; sin embargo, juntos forman una sustancia que es inocua en pequeñas cantidades. Se dice, por tanto, que han formado un nuevo compuesto químico, el cloruro de sodio, sustancia muy diferente de los elementos que la componen. Muchas de las sustancias que conocemos están formadas por uniones de distintos elementos.

1. **IÓNICO:** en este enlace iónico, un átomo dador de electrones transfiere uno o más electrones a un átomo aceptor de electrones y con ello se logra la atracción electrostática (análoga, por ejemplo, a la atracción que un imán ejerce sobre el hierro) entre partículas con cargas eléctricas de signo contrario: los cationes, con carga positiva, y los aniones, con carga negativa. Este tipo de enlace se establece entre átomos de elementos electropositivos (elementos que tienen tendencia a portar una carga positiva, ubicados a la izquierda en la tabla periódica) con elementos electronegativos (elementos con tendencia a portar carga negativa, ubicados a la derecha en la tabla periódica). Esta atracción entre aniones y cationes es la que genera el enlace iónico. Las configuraciones electrónicas de los átomos involucrados después del proceso de ionización (es decir, la formación de partículas con carga eléctrica denominados iones) son muy importantes, ya que los dos han conseguido la configuración externa correspondiente a los gases nobles, ganando los átomos en estabilidad. Los sólidos iónicos están compuestos por muchos iones, que se disponen en el espacio de forma tal que cada catión está rodeado por la mayor cantidad posible de aniones a efectos de evitar las repulsiones con otros cationes. Este empaquetamiento genera un alto ordenamiento denominado estructura cristalina. En el caso particular del cloruro de sodio (NaCl, sal de cocina) se produce una red cúbica en la que, en los vértices, se alternan iones Cl^- y Na^+. De esta forma, cada ión Cl^- queda rodeado de seis iones Na^+, y recíprocamente (**Figura 2.1**). La mayoría de los sólidos iónicos son muy poco conductores de la electricidad, a menos que se los funda y lleve al estado líquido.

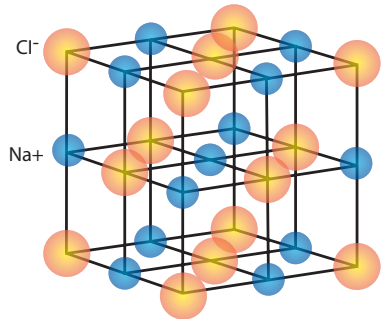


Figura 2.1. *Estructura cristalina del cloruro de sodio donde se observa que cada ión está rodeado de iones de carga opuesta.*

2. **COVALENTE:** en el enlace covalente no existe atracción electrostática como en el caso anterior. Aquí la situación es totalmente diferente, pues en este caso los dos átomos comparten los electrones ubicados en su capa más externa (denominados electrones de valencia). En este caso dos átomos se acercan entre sí ofreciéndose, mutuamente, el electrón más externo de su capa electrónica. De esta manera, la coparticipación de los dos electrones involucrados genera una unión muy fuerte. Esto ocurre, particularmente, para los elementos que tienen la misma tendencia a ceder o a recibir electrones (por ejemplo carbono y silicio). Al igual que los sólidos iónicos, la localización de los electrones de valencia hace que los compuestos con enlaces covalentes sean pobres conductores eléctricos.

3. **METÁLICO:** el enlace metálico se realiza entre elementos metálicos que de esta manera forman redes cristalinas con elevado ordenamiento. En el enlace metálico, los electrones se desplazan alrededor de muchos átomos. Intuitivamente, la red cristalina metálica puede considerarse formada por una serie de núcleos atómicos positivos localizados en posiciones fijas, alrededor de los cuales los electrones libres forman una nube que mantiene unido al conjunto. La presencia de esa nube electrónica genera una alta conductividad térmica y eléctrica, como así también le provee el brillo característico a los metales.

□ 2.2 Algunos tipos de materiales

2.2.1 Metales

Los metales fueron los primeros materiales que revolucionaron el modo de vida de la humanidad, acompañándola, virtualmente, desde el inicio de su existencia. Salvo algunas excepciones, como lo son los metales preciosos (platino, oro, plata, etc.), los metales rara vez se encuentran en la naturaleza en forma pura, por lo que tuvieron que desarrollarse métodos para obtenerlos. Esta importancia radica en que los metales resultan insustituibles en muchas aplicaciones debido a sus particulares propiedades mecánicas y electrónicas.

Los metales, en su estado natural, son relativamente blandos; es decir, muy fáciles de deformar. Sin embargo, por medio de diversos tratamientos puede conseguirse que aumenten su dureza. También pueden fabricarse *aleaciones,* que son mezclas de distintos metales y que originan materiales más duros que sus componentes originales.

La mayoría de los metales y aleaciones metálicas tienen a sus átomos distribuidos según alguna de las estructuras cristalográficas mostradas en la **figura 2.2,** y que se denominan *cúbica centrada en las caras (fcc: face-centered cubic), cúbica centrada en el cuerpo (bcc: body-centered cubic) y hexagonal compacta (hcp: hexagonal closed-packed).*

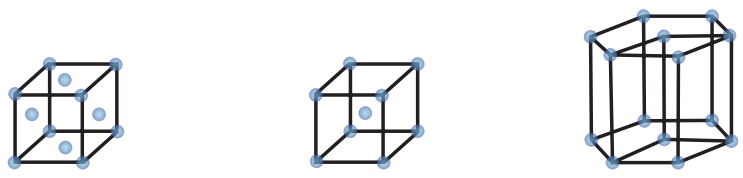


Figura 2.2. *Diferentes estructuras cristalográficas de los metales.*

A su vez, los metales están formados por una gran cantidad de cristales (o granos) que pueden ser observados con el microscopio óptico luego de atacarlos, adecuadamente, con reactivos

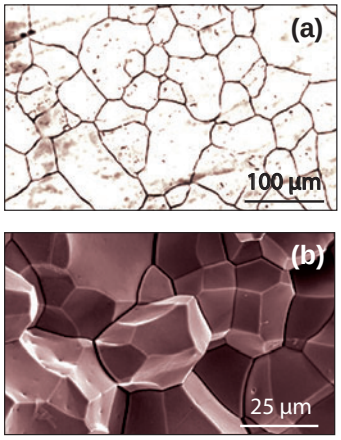


Figura 2.3. *(a) Metalografía de un acero inoxidable donde se aprecian los límites de grano de la aleación. (b) Imagen por microscopía electrónica de barrido de titanio comercialmente puro mostrando los granos que forman el material.*

químicos determinados mediante un proceso denominado ***metalografía*** (**Figura 2.3a**); o mediante la fractura de dichos materiales bajo determinadas condiciones, y su posterior observación con el microscopio electrónico de barrido (**Figura 2.3b**). En el primer caso, la diferencia entre un grano y sus vecinos radica en la distinta orientación de su estructura cristalina y lo que se observa es la traza de los límites de granos, mientras que en el segundo se observan los granos directamente.

Las aleaciones metálicas se usan, sistemáticamente, para fabricar elementos estructurales (que deben soportar cargas) y es imprescindible que tengan una buena resistencia a la corrosión (degradación de un material por el medio que lo rodea). La corrosión es un problema general de los metales. Algunos metales escapan a este problema, como los preciosos (platino y oro). Otros, al formar una capa de óxido protectora sobre su superficie, lo pasivan y protegen del proceso corrosivo, tal como ocurre con el titanio y los aceros inoxidables.

2.2.2 Cerámicos

Cronológicamente, las cerámicas aparecieron después que los metales y, debido a que nunca existió un período específico en el que fuera el material más relevante, su importancia no quedó plasmada en una Edad de la Cerámica equivalente a la Edad del Hierro o Edad del Bronce, tal como ocurrió con los metales. La fabricación de ladrillos permitió la construcción de casas que resistían a las inclemencias del tiempo, y los recipientes de barro cocido permitieron el almacenamiento de agua y alimentos. Hoy en día, existen muchos tipos de cerámicas que se destacan debido a su gran variedad de propiedades.

Las cerámicas son los materiales más duros que existen, pero por eso mismo no soportan los golpes y se quiebran con mucha facilidad. Existen aplicaciones donde la resistencia a la deformación es fundamental; por ejemplo, en una escultura, cuya forma tiene valor artístico y no puede permitirse que la pierda. Por lo tanto, no es de extrañarse que estas obras casi siempre sean de cerámica, aunque haya que pagar el precio de tener cuidados especiales con ellas puesto que, como es harto sabido, si llegan a caerse se destruyen por completo. Otra característica de las cerámicas es que resisten muy bien las altas temperaturas: a temperaturas para las cuales otros materiales ya se encuentran en estado líquido, las cerámicas siguen siendo sólidas e incluso, en algunos casos, su dureza aumenta.

Las cerámicas, al no ser reciclables, incrementan sus costos de fabricación. La gran mayoría de las cerámicas son malas conductoras de la electricidad y muchas aplicaciones tecnológicas se derivan de esta propiedad: es común ver piezas de cerámica utilizadas como aislantes eléctricos en las líneas de transmisión urbanas.

2.2.3 Polímeros (Plásticos)

A diferencia de los metales y las cerámicas, los polímeros hicieron su aparición mucho más recientemente. Los polímeros son materiales orgánicos que se obtienen a partir del petróleo y se caracterizan por su poca resistencia a la temperatura. Cuando se someten a altas temperaturas, los termoplásticos se derriten, mientras que los plásticos termo resistentes se chamuscan o se queman.

Los ***polímeros*** son mucho más blandos que los metales y, en cuanto a su conductividad térmica, son mejores aislantes que las cerámicas. Tanto sus propiedades de aislamiento eléctrico como de aislamiento térmico están limitadas por su poca resistencia a la temperatura. A bajas temperaturas el mejor aislante será un polímero, pero a altas temperaturas, las cerámicas siempre serán la mejor opción. En todos aquellos casos en que no es necesaria resistencia a altas temperaturas, los polímeros han logrado introducirse en todos los ámbitos, desplazando muchas veces a otros materiales más consolidados. Las bolsas del mercado están hechas de polietileno y dejaron en el olvido a aquellas hechas de fibras naturales. El poliéster, a su vez, compite también con bastante éxito con las fibras naturales en la industria del vestido. Los polímeros más duros han reemplazado a las cerámicas en la fabricación de vasos y platos que no se rompen al caer, y también pueden reemplazar a los metales en la fabricación de tornillos y otros componentes estructurales en máquinas ligeras.

2.2.4 Materiales compuestos

Un material compuesto es un material que está formado por dos materiales diferentes, combinados de modo tal que se puedan aprovechar las propiedades mecánicas ventajosas de cada uno de ellos. Un ejemplo típico de material compuesto es el plástico reforzado con fibras. Entre estos el más común es la fibra de vidrio (fiberglass) que está formado por pequeñas fibras de vidrio (glass fibers) encapsuladas por medio de una resina de poliéster. Las fibras de vidrio son muy duras, pero al doblarse se quiebran con facilidad. El poliéster es muy flexible y fácil de deformar. Cuando los dos materiales se combinan, el plástico que sostiene a las fibras evita que éstas se doblen y quiebren, mientras que las fibras no permiten que el conjunto se deforme. De este modo, se consigue un material mucho más resistente a la rotura que cada uno de los materiales que lo constituyen. Con fibra de vidrio se fabrican desde carrocerías de automóviles hasta tablas de surf. Otro ejemplo de plástico reforzado con fibras es la fibra de carbono que se utiliza para fabricar bicicletas de carrera o raquetas de tenis, debido a que combina una alta resistencia mecánica con un muy bajo peso. La tecnología moderna permite el uso de diversos materiales para fabricar los distintos componentes de un dispositivo de acuerdo a los requerimientos del mismo (**Figura 2.4**).

Figura 2.4. *Auto moderno cuyas partes están construídas de diversos materiales, según las propiedades específicas que se requieran.*

□ 2.3 Propiedades mecánicas de los materiales

2.3.1 Esfuerzos a los que están sometidos los materiales

Muchos materiales cuando están en servicio, están sometidos a esfuerzos mecánicos y, en tales condiciones, es necesario conocer las características del material para poder diseñar la estructura o dispositivo de interés, de forma tal que los esfuerzos a los que vaya a estar sometido no sean excesivos y que el material se rompa. El conocimiento de las propiedades mecánicas de un material implica el conocer la relación existente entre las fuerzas aplicadas y la deformación resultante.

Los materiales se seleccionan para diversas aplicaciones y componentes a partir del conocimiento de las propiedades del material y de las condiciones funcionales requeridas por dicho componente o dispositivo. El primer paso en el proceso de selección requiere del análisis de la aplicación para determinar las características más importantes que debe poseer el material.

¿Debe ser resistente, rígido o dúctil? ¿Estará sometido a la aplicación de una gran fuerza, o a una fuerza súbita intensa? ¿Estará en contacto con medios agresivos?

Una vez determinadas las propiedades requeridas, se selecciona el material apropiado usando datos que se encuentran en manuales y tablas. Sin embargo, se debe conocer cómo se obtienen los datos listados en los manuales, saber qué significan y darse cuenta de que resultan de pruebas ideales que pueden no aplicarse con exactitud a casos reales. En esta sección se analizarán algunas propiedades mecánicas de un material que deben conocerse, previo a su selección para una aplicación específica.

Figura 2.5. *Material sometido a fuerzas de compresión donde se comparan su forma inicial (en blanco) con su forma final (en gris). Las flechas muestran la dirección y sentido de la aplicación de las fuerzas.*

Las fuerzas de compresión son las que, aplicadas sobre el eje longitudinal del material, tienden a acercar los extremos (**Figura 2.5**). Como consecuencia de ello, se produce una disminución en la longitud de la pieza y un incremento de área sobre la sección transversal. La resistencia a la compresión de un material es la máxima tensión de compresión que puede soportar dicho material sin que se produzca su rotura.

Las fuerzas de tracción son las que, aplicadas sobre el eje longitudinal del material, tienden a *separar sus extremos* (**Figura 2.6**). Como resultado de estas fuerzas, la pieza incrementa su longitud y se produce una disminución en su sección transversal. La resistencia a la tracción de un material está relacionada con la máxima tensión de tracción que soporta sin que se produzca su rotura.

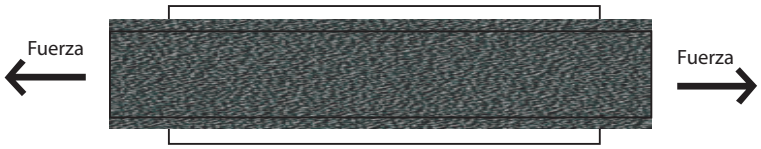


Figura 2.6. *Material sometido a fuerzas de tracción donde se comparan su forma inicial (en blanco) con su forma final (en gris). Las flechas muestran la dirección y sentido de la aplicación de las fuerzas.*

Otros tipos de esfuerzos a los que están sometidos los materiales son las fuerzas de corte, que son las cargas que actúan sobre una pieza y que le provocan un deslizamiento tangencial de dos partes en contacto en una sección plana (**Figura 2.7**); las fuerzas de flexión, que son las que se aplican transversalmente al eje longitudinal de la pieza y que provocan sobre ella una deformación por giro de las secciones paralelas a la fuerza actuante (**Figura 2.8**); y las fuerzas de torsión, que son un par de fuerzas opuestas que tienden a hacer girar a un material sobre su eje longitudinal (**Figura 2.9**).

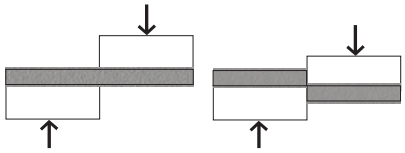


Figura 2.7. *Material sometido a esfuerzos de corte donde se comparan el estado inicial (a la izquierda) con el final (a la derecha). Las flechas muestran la dirección y sentido de la aplicación de las fuerzas.*

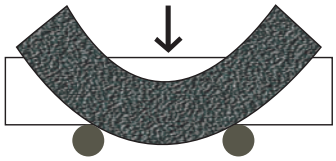


Figura 2.8. *Material sometido a esfuerzos de flexión, donde la flecha indica la dirección y sentido de la aplicación de la fuerza sobre el material, que se encuentra apoyado en sus extremos. La situación inicial se muestra en blanco y la final en gris.*

2.3.2 Ensayos de tracción. Conceptos de tensión y deformación

El experimento básico para determinar las propiedades mecánicas de un material es el denominado *ensayo de tracción.* Este ensayo consiste en deformar la muestra (denominada probeta) hasta la rotura, incrementando gradualmente la tensión que se le aplica uniaxialmente (en una sola dirección) a lo largo del eje longitudinal de la muestra. Las muestras, normalmente, tienen sección transversal circular, como la mostrada en la **figura 2.10a,** aunque también suelen emplearse probetas de sección rectangular. La muestra se fija a la máquina de tracción por sus extremos a través de mordazas o soportes, que a su vez la someten a deformación a velocidad constante a través de un sistema de palancas, mecánico o hidráulico (**Figura 2.11**).

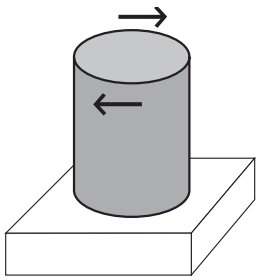


Figura 2.9. *Material sometido a esfuerzos de torsión, donde las flechas indican la dirección y sentido de la aplicación de las fuerzas sobre un material que se encuentra adherido firmemente a la base donde está apoyado.*

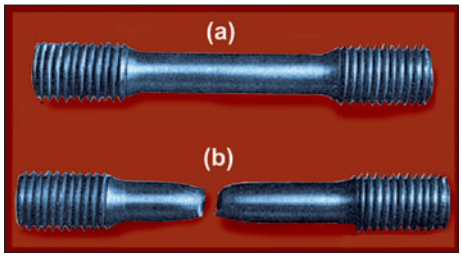


Figura 2.10. *(a) Probeta de sección circular para ensayos mecánicos. (b) Probeta luego del ensayo donde se puede observar la fractura y que se ha incrementado su longitud total.*

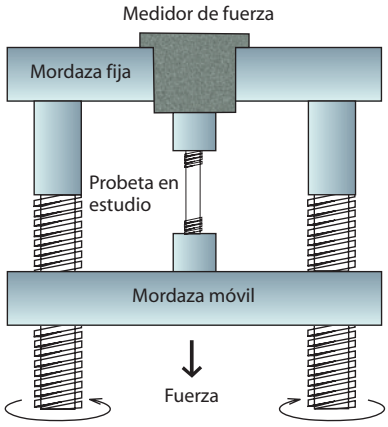


Figura 2.11. *Esquema de una máquina para ensayos de tracción uniaxial donde se muestran sus componentes principales.*

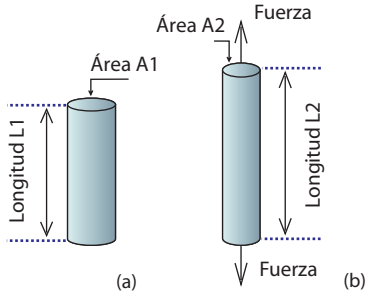


Figura 2.12. *Alargamiento de una varilla cuando se aplica sobre ella una fuerza unidireccional F.*

La máquina mide, simultáneamente, la fuerza aplicada (por medio de un dispositivo denominado celda de carga o strain-gauge) y la deformación resultante (por medio de un *extensómetro*). Estos ensayos de tracción duran, generalmente, unos pocos minutos y es un ensayo del tipo destructivo ya que la muestra es deformada hasta su rotura, tal como se muestra en la **figura 2.10b.**

Los dos parámetros fundamentales asociados con el comportamiento de los materiales sometidos a fuerzas mecánicas son la tensión y la deformación. La **figura 2.12a** muestra una varilla de sección transversal uniforme de superficie A1 y longitud L1. Si actúa una fuerza F longitudinalmente sobre la varilla, ésta se estirará hasta una longitud L2 y la superficie de la sección transversal se reducirá a A2, como se muestra en la **figura 2.12b.** La tensión es una medida de la fuerza que actúa por unidad de superficie en la sección transversal. Esto es:

$$Tensión\ (\sigma) = \frac{Fuerza}{Superficie\ de\ la\ sección} = \frac{F}{A1}$$

La unidad de fuerza es el Newton y la superficie es medida en metros cuadrados, de manera que las unidades de tensión mecánica son Newton por metro cuadrado (N/m^2). Esta unidad, también, es denominada como Pascal (Pa) y es habitual emplear múltiplos de esta unidad, tal como Mega Pascal –MPa– que corresponde a un millón de Pascales; o Giga Pascal –GPa– que corresponde a mil millones de Pascales.

La deformación es una medida de la modificación dimensional que se produce al actuar una fuerza. Puede ser medida en términos del cambio de longitud o de superficie de la sección y está relacionada con la dimensión original y expresada en porcentaje. De esta manera:

$$Deformación\ (\xi) = \frac{Cambio\ de\ longitud}{Longitud\ original} x\,100 = \frac{L2 - L1}{L1} x\,100$$

La tensión y la deformación mecánicas están referidas a valores por unidad de área y de longitud, respectivamente, y por ello pueden ser utilizadas para definir las propiedades mecánicas de cualquier material sin hacer referencia al tamaño real del cuerpo sobre el que es realizado el ensayo.

2.3.3 Deformaciones elástica y plástica

Si un material está en reposo, hay un ordenamiento de los átomos como se muestra la **figura 2.13a.** Los átomos se encuentran en sus posiciones de equilibrio correspondiente a un mínimo de energía. Sin embargo, la aplicación de una fuerza mecánica tiende a desplazar estos átomos de su posición de mínima energía (**Figura 2.13b**). La energía introducida en el sistema por la fuerza mecánica es utilizada para mover los átomos hacia posiciones de mayor energía. Las propiedades mecánicas indican en qué medida puede producirse ese desplazamiento.

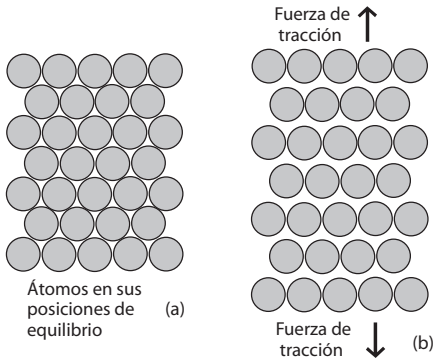


Figura 2.13. *(a) Átomos en sus posiciones de equilibrio. (b) Átomos separados por la acción de una fuerza.*

Si las fuerzas aplicadas son pequeñas, los átomos no modifican sus posiciones relativas sino que, simplemente, se desplazan de sus posiciones de equilibrio en virtud de la energía aplicada. En estas circunstancias, si es retirada la fuerza, los átomos vuelven a sus posiciones originales. Esta deformación es, por lo tanto, reversible o elástica. Todos los materiales cambian reversiblemente al ser aplicadas cargas pequeñas. Cuando se aplica una fuerza a un material, los enlaces entre los átomos se estiran y el material se alarga. Cuando se retira la fuerza, los enlaces retornan a su longitud original y la probeta vuelve a su tamaño inicial (análogo a un resorte).

Si las fuerzas son mayores puede ocurrir una de dos cosas: que el material se fracture, lo que significa que las uniones entre los átomos se rompen completamente al ser aplicada una energía a nivel interatómico mayor que la energía de la unión en sí misma; o que el material se siga deformando, pero en este caso en forma irreversible o plásticamente. En este caso algunos de los átomos han tenido que moverse a una posición nueva como lo indica la **figura 2.14,** pero las distancias interatómicas se mantienen dentro de los límites correspondientes a la deformación elástica.

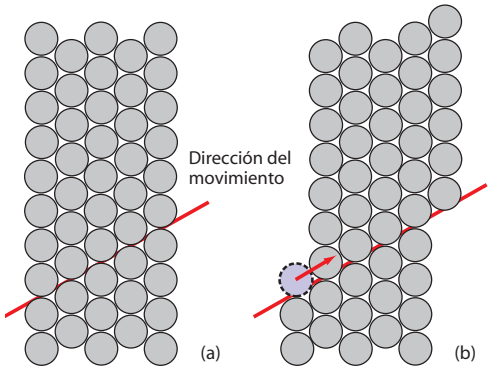


Figura 2.14. *Movimientos atómicos que producen la deformación plástica.*

2.3.4 Propiedades de tracción

Las principales propiedades mecánicas que pueden ser determinadas por medio de los ensayos de tracción son las que a continuación se detallan (**Figura 2.15**):

- ***límite elástico:*** para muchos materiales estructurales se ha encontrado que la parte inicial de la gráfica tensión-deformación puede ser aproximada por la recta AB de las **figura 2.15** y **figura 2.16.** En este intervalo, la tensión y la deformación son

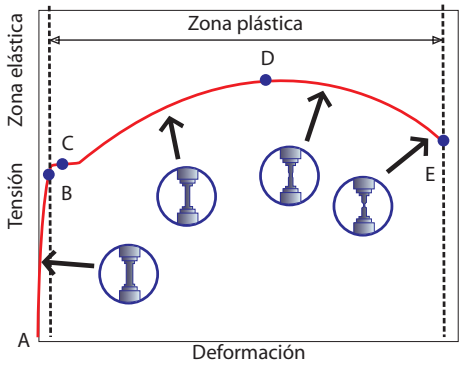


Figura 2.15. *Gráfico tensión-deformación obtenido en un ensayo de tracción uniaxial, mostrando el aspecto de la muestra en determinados instantes durante el ensayo (para la explicación del significado de cada letra, ver el texto).*

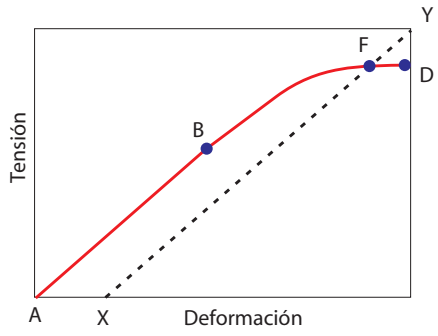


Figura 2.16. *Parte inicial de una curva tensión-deformación donde se muestra cómo se obtiene experimentalmente el límite de fluencia.*

proporcionales entre sí. De esta manera, cuando aumenta la tensión en un material, la deformación aumenta en forma proporcional;

Ya en 1678, el físico inglés Robert Hooke había demostrado que un material sólido sometido a una fuerza de tracción se extiende en la dirección de la tracción en una cantidad que es proporcional a la carga aplicada, por lo que se dice que el comportamiento del material en esta región cumple con la Ley de Hooke, de forma tal que cualquier incremento en la tensión resultará en un aumento proporcional a la deformación. Si se retira la carga aplicada sobre la probeta, la deformación regresará a cero (el extensómetro marcará cero), indicando que la deformación producida por la carga es elástica. Si la carga se aumenta continuamente y se libera después de cada incremento, cuando se revisa el extensómetro, se alcanzará un punto en el que éste no regresa a cero. Esto indica que ahora el material tiene una deformación permanente y que se ha sobrepasado el límite elástico; por tanto, el límite elástico puede definirse como el esfuerzo mínimo al que ocurre la primera deformación permanente.

- ***resistencia a la fluencia*** (Yield strenght): es la carga a la cual un material exhibe una desviación especificada de la proporcionalidad entre el esfuerzo y la deformación. Por lo general, este valor se determina por el método de la deformación permanente especificada. En la **figura 2.16** la deformación especificada AX se marca sobre el eje de la deformación. Enseguida, se traza la línea XY paralela a AB, localizando de esta manera el punto F intersección de la línea XY con el diagrama carga-deformación. El valor de la carga en el punto F indica la resistencia a la fluencia. El valor de la deformación permanente especificada suele ser el 0,20% de la longitud calibrada (correspondiente a AX). Al Yield strenght, habitualmente, se lo representa como $\sigma_{0,2}$;

- ***resistencia máxima:*** conforme aumenta la carga aplicada sobre la pieza ensayada, la carga y la deformación se incrementan, como lo indica la porción de la curva CD (**Figura 2.15**) hasta que se alcanza el esfuerzo máximo en el punto D. Por tanto, la resistencia máxima (o resistencia a la tracción) es la carga máxima soportada por el material, basado en el área transversal original;

- ***tensión (o resistencia) a la ruptura:*** para un material dúctil, hasta el punto de resistencia máxima, la deformación es uniforme a lo largo de la longitud de la barra. A la carga máxima, la probeta experimentará una deformación localizada o formación de un adelgazamiento sobre la muestra y la carga disminuirá a medida que el área decrece. Esta elongación en forma de cuello es una deformación no uniforme y ocurre rápidamente hasta el punto en que el material se rompe. La resistencia a la ruptura (punto E

en la **figura 2.15**) es determinada al dividir la carga de ruptura por el área transversal original, y es siempre menor que la resistencia máxima. Para un material frágil, la resistencia máxima y la resistencia de ruptura coinciden;

- ***ductilidad:*** la ductilidad de un material se determina a partir de la deformación que soporta hasta que se fractura. Ésta se determina en un ensayo de tracción mediante dos técnicas:

  alargamiento, deformación o elongación a la rotura: se determina juntando después de la fractura las partes de la muestra x, midiendo la longitud final de la misma y empleando la expresión:

$$Elongación\ (\%) = \frac{L_f - L_i}{L_i} x100$$

  donde L_f y L_i son las longitudes finales e iniciales de la probeta utilizada en el ensayo.

  reducción en área: ésta también se determina a partir de las mitades rotas de la muestra utilizada en el ensayo de tracción, midiendo para ello el área transversal mínima y con la fórmula:

$$Reducción\ de\ área\ (\%) = \frac{A_i - A_f}{A_i} x100$$

  donde A_i es el área transversal original y A_f el área transversal final.

Los materiales dúctiles exhiben una curva tensión-deformación que llega a su máximo en el punto de resistencia máxima (**Figura 2.17**). En materiales más frágiles, la carga máxima o resistencia a la tensión ocurre en el punto de falla. En materiales extremadamente frágiles, como cerámicos, la resistencia a la tensión y la tensión de ruptura son iguales (**Figura 2.17**).

La ductilidad es importante para el diseño y la fabricación. El diseñador de un componente preferirá un material que tenga cierta ductilidad, de manera que, si la tensión aplicada es demasiado alta, el componente se deforme plásticamente antes de romperse. Un fabricante deseará un material dúctil de manera que pueda producir piezas de formas complicadas sin que el material se rompa durante el proceso.

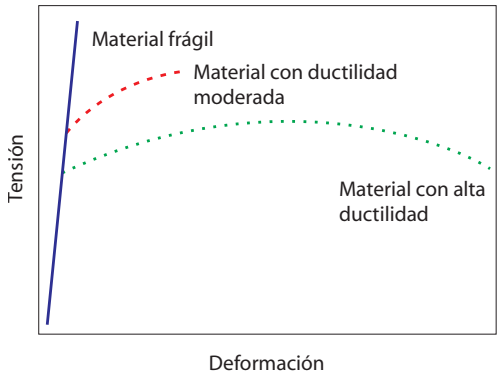


Figura 2.17. *Comportamiento esfuerzo-deformación de materiales frágiles y dúctiles.*

La ductilidad puede ser cuantificada en términos de la deformación producida al ocurrir la fractura. Los materiales frágiles tienen ductilidad prácticamente cero; mientras que un material muy dúctil puede tener entre 50 y 70% de ductilidad. Algunos polímeros pueden mostrar una ductilidad por encima de 500%. La capacidad de un material para deformarse plásticamente está determinada por su estructura. Considerando las sustancias altamente cristalinas con uniones iónicas

o las sustancias metálicas, la ductilidad está controlada por las características de los átomos y las uniones interatómicas. Así, en un metal puro, cada átomo tiene vecinos cercanos idénticos y no existen uniones direccionales. No hay, por lo tanto, restricciones a la posición de cualquier átomo en el reticulado y por ello los metales puros tienden a ser muy dúctiles. La situación en las aleaciones es mucho más compleja. En las uniones iónicas existen dos o más especies iónicas y éstas son mantenidas ensambladas por uniones fuertes y direccionales. El movimiento de los iones en este caso es sumamente difícil y en algunos casos es imposible, debido a que representaría forzar al acercamiento a una gran cantidad de átomos similares. Las estructuras cerámicas, por este motivo, no exhiben prácticamente ductilidad.

Los polímeros son mantenidos en estado sólido, principalmente, por medio de fuerzas de valencia secundaria. La tensión aplicada puede alterar estas uniones intermoleculares con facilidad, de manera que el deslizamiento de las moléculas, unas sobre las otras, puede dar lugar a grandes deformaciones plásticas. Es aquí donde podemos ver con claridad el concepto de la resistencia de un sólido como vinculada a su eslabón más débil. Es posible encontrar una amplia gama de comportamiento en los polímeros; sin embargo, así como existen polímeros muy dúctiles, hay otros, como el polimetacrilato de metilo, que tienen grupos colaterales grandes en las moléculas y ello impide el deslizamiento de las moléculas entre sí, de manera que el material puede ser relativamente frágil;

- ***tenacidad:*** la tenacidad es la energía absorbida en el campo plástico y corresponde a la capacidad de un material para absorber energía y deformarse plásticamente antes de fracturarse; y corresponde al área bajo la totalidad de la curva tensión-deformación en el ensayo de tracción. Ésta es, principalmente, una propiedad del intervalo plástico, ya que sólo una pequeña parte de la energía total absorbida es energía elástica que puede recuperarse cuando se suprime el esfuerzo.

- ***dureza:*** es muy frecuente que la dureza y tenacidad sean fácilmente confundidas a pesar de que tienen conceptos totalmente diferentes. Por ejemplo, es un hecho conocido que el diamante es el material más duro que existe; no obstante, no es tenaz ya que si se le da un martillazo se romperá en muchos pedazos, aunque el acero del martillo sea menos duro. Sin embargo, las barras metálicas que forman parte de una estructura de hormigón armado son muchísimo más tenaces que el diamante, aunque el diamante tenga una dureza mucho mayor.

  La dureza se relaciona con la capacidad que tiene un material de soportar esfuerzos sin deformarse permanentemente. Hay diversas formas de medir la dureza, si bien la mayoría consiste en utilizar un indentador, esto es, un dispositivo que trata de penetrar el material, como podría ser una pequeña cuña o una aguja. Por ejemplo, si se intenta comparar la dureza de un trozo de plastilina con la de un vaso de vidrio, podríamos utilizar un lápiz como indentador. El lápiz penetra sin dificultad la plastilina, demostrando que el lápiz es más duro que la plastilina. Por otra parte, el lápiz no puede atravesar el vaso de vidrio, así que el vidrio es más duro que el lápiz. Del resultado de ambos experimentos también podemos concluir que el vidrio es más duro que la plastilina;

- ***resistencia al impacto:*** en la discusión que se ha venido llevando a cabo sobre las propiedades mecánicas de los materiales, hasta ahora se había supuesto que el material era sometido a fuerzas progresivamente en aumento. Sin embargo, la situación real no es tan simple. Las tensiones pueden ser aplicadas muy repentinamente y es necesario caracterizar el comportamiento del material en estas condiciones. El factor crítico para determinar este comportamiento es la capacidad del material para absorber energía. Un material que puede absorber una gran cantidad de energía mecánica será capaz de resistir una fuerza que es aplicada en forma súbita. Decimos entonces que ese material tiene alta resistencia al impacto, la que es medida como la cantidad de energía que es absorbida antes de la fractura.

Por todo lo expuesto, se destaca que no existe un único parámetro que permita caracterizar a un material, sino que deben ser empleados varios en función de la aplicación requerida. No obstante ello, es frecuente describir mecánicamente a un material a través de 3 parámetros: límite de fluencia y la tensión y deformación de ruptura. En la **tabla 2.1** se muestran (a modo de ejemplo) los valores de propiedades mecánicas de 3 materiales de distinto origen (cerámico, metálico y plástico).

VALORES DE PROPIEDADES MECÁNICAS DE MATERIALES DE DISTINTO ORIGEN. TABLA 2.1

Material	Límite de fluencia ($\sigma_{0.2}$) (MPa)	Tensión de ruptura (MPa)	Deformación a la ruptura (%)
Alúmina (Al_2O_3) (cerámico)	---	1000 a 10000	0
Acero Inoxidable tipo 316 (metal)	240	600	55
Polietileno (plástico)	---	30	15-100

Cuando se quiere construir una pieza estructural se requiere que dicha pieza resista las fuerzas que se apliquen sobre ella. A los efectos prácticos, si la pieza se deforma o se rompe el resultado será el mismo: una falla de funcionamiento. Para que sea confiable, el material no debe sufrir ningún cambio a partir de su forma original durante su función.

2.3.5 Resistencia a la fatiga

Si se aplica una tensión a un material, éste puede ser deformado o fracturado como se indicó anteriormente. Por ese motivo, un determinado material puede ser caracterizado por medio de sus valores de resistencia y ductilidad. Estos valores, sin embargo, están referidos a la aplicación de una única tensión. Si el material es sometido a tensiones repetidas puede ser fracturado con una tensión mucho más baja que la resistencia a la rotura normal y, a menudo, aún más baja que la resistencia a la fluencia (este fenómeno se emplea, por ejemplo, para cortar un alambre flexionándolo repetidas veces). Esto se produce porque las fisuras y defectos internos que posee el material pueden abrirse en los sitios de concentración

de tensiones. Inicialmente estas fisuras pueden ser muy pequeñas, demasiado para tener algún efecto en condiciones normales, pero la aplicación repetida de la tensión las abre y, eventualmente, se puede provocar una fractura.

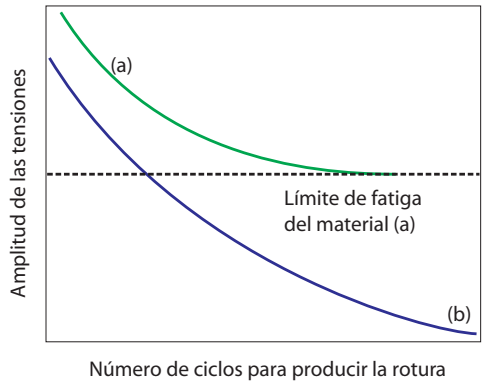


Figura 2.18. *Curvas de fatiga que muestran la relación entre la amplitud de tensión y la cantidad de ciclos necesaria para provocar la rotura de dos materiales diferentes (a y b).*

Existen varios parámetros que definen el comportamiento de los materiales ante la fatiga. El ensayo es llevado a cabo aplicando ciclos de tensiones y registrando el número de ciclos necesarios para producir la fractura y repitiendo esto a diferentes niveles de tensión, confeccionando un gráfico de la tensión (esto es, la diferencia entre las tensiones máxima y mínima, en un ciclo) y su relación con la cantidad de ciclos necesarios para producir la fractura. La **figura 2.18** muestra un ejemplo de este tipo de gráfico. Los valores para algunos materiales (**Figura 2.18a**) muestran una tensión por debajo de la cual no hay falla por fatiga, cualquiera sea el número de ciclos. Esa tensión se encuentra a menudo entre 30 y 50% de la resistencia a la rotura. Otros materiales no presentan límite de fatiga (**Figura 2.18b**). Su comportamiento está caracterizado por el límite de durabilidad, que es el nivel de tensión con el cual se produce la fractura después de un número especificado de ciclos, generalmente 10^7 (10 millones de ciclos).

La fatiga es un factor importante, ya que muchos equipos o estructuras están sometidos a tensiones repetidas más que a una única tensión. Es de importancia notar que las concentraciones de tensiones que inician las fisuras, generalmente se producen en defectos superficiales y que muchas fracturas por fatiga están asociadas con un deficiente acabado de la superficie.

2.3.6 Deformación dependiente del tiempo

En el análisis tensión-deformación que se ha venido llevando a cabo hasta aquí, se asume que, si se aplica una tensión a un material, la deformación asociada con ella se produce en forma instantánea. Aunque esto es así para muchos materiales, no siempre es el caso, ya que puede existir una deformación asociada con el tiempo de aplicación de la tensión. Existen dos fenómenos para considerar en este tema que, aunque relacionados, conciernen a dos tipos diferentes de material:

1. el denominado **VISCOELASTICIDAD,** que está relacionado con los polímeros. Es la respuesta lenta de un material a una tensión aplicada de manera tal que la deformación va por detrás de la tensión. A un polímero puede llevarle varios segundos alcanzar la deformación que está asociada con el nivel de tensión aplicada. El término es utilizado debido a que el material exhibe características de un fluido viscoso, así como las de un sólido elástico. La viscoelasticidad puede ser relevante al analizar el uso de algunos materiales poliméricos;

2. el **FENÓMENO DEL CREEP,** o escurrimiento, que puede ser observado en algunos materiales. Bajo las condiciones apropiadas la mayoría de los materiales continúa deformándose si la tensión es mantenida, aunque no sea aumentada, después de que ha sido alcanzado el valor instantáneo de deformación. Con los metales esto resulta evidente sólo a temperaturas cercanas al punto de fusión, pero no es observado a temperatura ambiente.

2.3.7 Desgaste

La calidad de la mayoría de los productos depende de la condición de su superficie y del deterioro debido al uso. Este deterioro suele ser el factor principal que limita la vida útil y el desempeño de componentes. El desgaste es el deterioro no intencional resultante del empleo o del medio ambiente y debe considerarse como un fenómeno superficial. El desgaste es una de las acciones más destructivas a las que está sometido un material y la importancia de la resistencia al desgaste no necesita ampliarse. El desplazamiento y la separación de partículas de una superficie pueden producirse por el contacto con otro material de similares características o con otro tipo de material. Cada forma de desgaste está afectada por una cantidad de parámetros que incluyen el medio ambiente, el tipo de carga aplicada, las velocidades relativas de las partes en contacto, el lubricante, la temperatura, dureza, terminación de la superficie, presencia de partículas extrañas (denominada desgaste por tercer cuerpo) y composición y compatibilidad de las piezas en contacto. Como en la mayoría de las aplicaciones el desgaste rara vez puede evitarse por completo, aún con la mejor lubricación, debe disponerse de materiales que en contacto produzcan la menor velocidad de desgaste posible.

Como se habrá podido apreciar a lo largo del presente capítulo, la determinación de las propiedades mecánicas de los materiales, no es simplemente un ejercicio dentro de la ciencia de los materiales, sino que es indispensable para el diseño de estructuras que deberán soportar cargas. Quienes diseñen estas estructuras deben determinar las tensiones en servicio de todos los componentes estructurales y estar seguros de que en cada punto estas tensiones estén bien por debajo del límite de fluencia del material y que, además, si están involucradas tensiones cíclicas, las tensiones en servicio deben estar por debajo del límite de fatiga.

Sin embargo, aún teniendo en cuenta todas las propiedades de los materiales a la hora de diseñar una estructura o dispositivo, su vida útil puede verse drásticamente reducida si no se consideran, además, los procesos de degradación de los materiales con el tiempo. Por ejemplo, ¿por qué preferimos los anillos de oro a los de latón (aleación de cobre-zinc)? Ambos materiales metálicos (oro y latón) poseen una maleabilidad adecuada para fabricar anillos y un color similar y vistoso. Sin embargo, todos preferimos que nos regalen un anillo de oro pues sabemos que el oro es un metal noble y que permanece inalterable con el paso del tiempo, mientras que el latón pierde su brillo en contacto con la piel. En el siguiente capítulo veremos las razones por las cuales algunos metales son más resistentes que otros al paso del tiempo, de qué forma se pueden degradar y de qué manera podemos evitarlo.

3. Degradación de Metales

□ 3.1 Procesos de corrosión general

Se denomina comúnmente metales a los elementos químicos que se caracterizan por ser buenos conductores del calor y la electricidad que, generalmente, tienen la capacidad de reflejar la luz (lo que les da su brillo peculiar), que poseen una densidad elevada, que son sólidos a temperatura ambiente (excepto el mercurio y el galio) y cuyas sales forman iones electropositivos (cationes) del metal al disolverse en algún líquido. Muchas de estas características se deben a que una pieza metálica macroscópica está compuesta por átomos metálicos distribuidos, espacialmente, en forma característica y, todos estos átomos, comparten sus electrones de valencia (electrones más exteriores del átomo) formando el enlace metálico en el cual se dice que los núcleos metálicos con sus electrones más cercanos están inmersos en un mar de electrones que tienen libertad de moverse en toda la pieza (**Figura 3.1**).

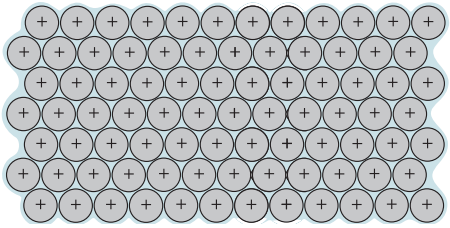


Figura 3.1. *Enlace metálico. Núcleos metálicos positivos inmersos en un mar de electrones.*

El concepto de metal se refiere tanto a elementos puros, así como a aleaciones con características metálicas, como el acero, el latón y el bronce. Los metales comprenden la mayor parte de la tabla periódica de los elementos. Sin embargo, si pensamos en los metales más comúnmente utilizados con fines ingenieriles o estructurales no son muchos los nombres que vienen a nuestra mente. Hierro, aceros, aceros inoxidables, aluminio, titanio, cobre, latón, bronces, latones y no muchos más.

Figura 3.2. *Mineral de hierro, óxido ferroso-diférrico o Magnetita* Fe_3O_4.

Y si pensamos en ellos en función del lugar en donde se encuentran en la naturaleza, nos damos cuenta de que no existen como tales. No hay minas de hierro metálico o aluminio metálico, y menos aún de aceros y bronces, como sí las hay de oro o platino. Es que los metales de uso ingenieril se encuentran en la naturaleza en forma de minerales, o sea como óxidos o sales (**Figura 3.2**). El hombre, a través de un proceso industrial, tiene que invertir energía (generalmente, en forma de calor) para transformar ese mineral en metal. Los átomos metálicos que forman los minerales se encuentran en estado oxidado. Esto significa que han entregado algunos de sus electrones más alejados de su núcleo (formado por protones y neutrones), llamados electrones de valencia, a los átomos no metálicos con los que forman el óxido o la sal. Para recuperar su estado metálico o elemental es necesario que recupere esos electrones y eso significa que hay que entregarle energía:

$$MeO \xrightarrow{calor} Me + \frac{1}{2}O_2$$

Pero el problema es que, una vez que el hombre, haciendo uso de alguna fuente de energía, le devolvió sus electrones a los átomos metálicos oxidados y los transformó en metal, estos se encuentran, a partir de ese momento, en un estado que no es termodinámicamente estable. O sea, si en la naturaleza se los encuentra siempre oxidados, es porque es así como les gusta estar, es decir ese es su estado termodinámicamente estable. Por lo tanto, intentarán volver por todos los medios a su estado termodinámicamente estable, es decir, se oxidarán.

$$Me + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow MeO \qquad \text{a temperatura ambiente}$$

Sólo unos pocos metales se encuentran en la naturaleza como tales, los llamados metales nobles porque no se oxidan: oro, plata, platino.

Esta oxidación de los metales de uso ingenieril, también llamada corrosión o degradación, puede retrasarse, y tanto que pueden llegar a comportarse como metales nobles para algunos usos particulares. Para poder retrasar esta oxidación o degradación es necesario conocer las causas que la producen y los mecanismos actuantes.

Como primera medida hay que tener en cuenta que toda oxidación necesita de la presencia de una sustancia que haga posible la oxidación. A esa sustancia se la denomina oxidante.

Pero, ¿qué es un oxidante?

Dijimos que si los átomos metálicos están en su estado oxidado es porque han entregado alguno de sus electrones externos. Un oxidante entonces es otro átomo o molécula que puede tomar esos electrones. Se dice entonces que el oxidante se reduce al tomar electrones. Como los electrones no pueden quedar por ahí sin dueño, entonces es necesario que haya un oxidante que tome esos electrones para que los metales (o cualquier otra sustancia) se oxiden. Eso significa que si un metal estuviese en el vacío, o sea, en ausencia de toda otra sustancia, no se oxidaría. Lo cual es, absolutamente, correcto. En nuestro ejemplo de la ecuación anterior el oxidante es el oxígeno del aire (O_2).

Como primera medida podemos dividir a los procesos de corrosión en dos grandes ramas: corrosión química y corrosión electroquímica.

3.1.1 Corrosión química

Normalmente la palabra química se utiliza para reacciones en las cuales no hay intercambio de electrones y la palabra electroquímica para aquellas reacciones que involucran el cambio de estado de oxidación de sus reactivos. Éste no es el significado que, normalmente, se le da al término corrosión química. En la corrosión química los átomos metálicos se oxidan (pierden electrones) y en general se trata de la degradación de los metales en ausencia de electrolitos (líquidos en los cuales los metales estén sumergidos). Por lo general, esto ocurre con los metales en forma significativa para temperaturas mucho más elevadas que la temperatura ambiente.

Como se describió anteriormente, el átomo metálico necesitará de un oxidante para poder oxidarse. El oxidante más abundante y comúnmente encontrado en la naturaleza es el oxígeno del aire. Si exponemos una superficie metálica limpia al aire (oxígeno), el metal comenzará a reaccionar con el oxígeno formando óxidos como vimos en las ecuaciones anteriores.

Según la temperatura y la concentración de oxígeno, se obtendrán diferentes espesores de óxido. A bajas temperaturas, la primera etapa será la formación de una capa de oxígeno sobre la superficie metálica. Si la temperatura es suficientemente baja o la concentración del oxidante es escasa, la reacción puede detenerse luego de formar dicha capa adsorbida. A mayor temperatura y concentración de oxidante se forma una película de óxido cuyo espesor varía según las condiciones. Es usual hacer una distinción entre películas delgadas y gruesas. Se suelen llamar óxidos delgados aquellos cuyo espesor es inferior a los 100 nm (10^{-7} m ó 0,0001 mm), y óxidos gruesos los que tienen un espesor mayor.

Los óxidos delgados con espesores inferiores a 100 nm son invisibles al ojo y el aspecto exterior de la pieza sigue siendo metálico con su brillo y color característico. Estos óxidos delgados son muy adherentes y no causan, por lo general, ningún problema para el uso de la pieza metálica. Esto ocurre a temperatura ambiente con la mayoría de los metales de uso ingenieril en ambientes secos. No se habla de degradación u oxidación en estos casos, simplemente porque no causa problemas tecnológicos.

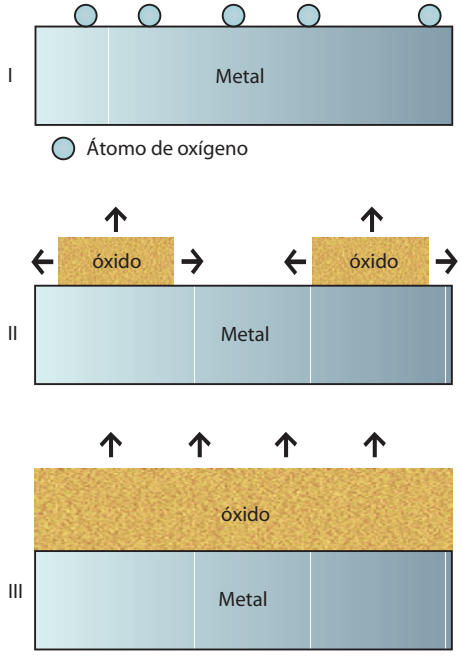


Figura 3.3. *Etapas en la corrosión química de un metal.*

Para temperaturas más elevadas el espesor comienza a aumentar. Los óxidos gruesos con espesores de entre 100 y 1.000 nm (0,0001 y 0,001 mm) se detectan, visualmente, pues las piezas metálicas presentan colores de interferencia pero su adherencia sigue siendo buena en general. Es sólo para espesores superiores a 0,001 mm (l µm) que los óxidos pueden comenzar a ser poco adherentes y se caracterizan por sus colores grises y negros (o colores característicos de cada metal cuando los espesores son superiores a 10 µm). A temperaturas elevadas es, entonces, cuando comienzan los problemas de corrosión química de metales y, por lo tanto, estos problemas afectan, fundamentalmente, a las industrias con procesos secos que ocurren a temperaturas altas.

El mecanismo general más aceptado en la oxidación o corrosión química de los metales en presencia de oxígeno u otros gases como el azufre consta de tres etapas (**Figura 3.3**).

Primero la superficie del metal aparece limpia y brillante por un tiempo (sólo hay átomos de oxígeno sobre la superficie metálica). Luego aparecen, súbitamente, núcleos de óxido que comienzan a extenderse sobre la superficie del metal. Esta segunda etapa concluye cuando los núcleos se encuentran entre sí y cubren toda la superficie. La tercera etapa es la de engrosamiento del óxido resultante de este conglomerado de núcleos. Se trata de un proceso de nucleación que depende de la temperatura y de la presión

(concentración) de oxidante. En todos los casos se ha observado que el número de núcleos es independiente del tiempo, pero que aumenta con la presión del gas oxidante.

Si la formación de la película de óxido sobre la superficie metálica y su posterior crecimiento resulta en una película compacta y adherente, entonces el óxido será protector y disminuirá la velocidad a la cual se degrada la superficie metálica. Si se mide el espesor de tal película en función del tiempo se obtendrá una curva tipo parabólica como la que se muestra en la **Figura 3.4.**

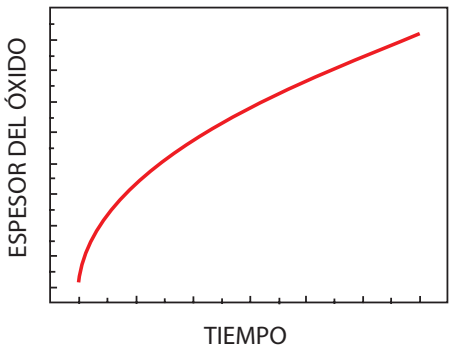


Figura 3.4. *Crecimiento parabólico de un óxido protector sobre un metal.*

Esta curva parabólica corresponde a una ecuación de crecimiento

$$\text{Espesor} = k \cdot \text{tiempo}^{1/2}$$

En donde k es una constante que depende del metal, del oxidante y de la temperatura. Lo que indican la **figura 4** y la ley parabólica es que la velocidad de crecimiento del óxido va disminuyendo a medida que el tiempo pasa. O sea, crece más el óxido en la primera hora de exposición que en una hora en el segundo día de exposición, por ejemplo. Esto es porque el óxido que se forma es protector e impide o retrasa el acceso del oxidante a la superficie metálica imponiendo una barrera física al pasaje de iones para que siga su crecimiento. Mientras más grueso sea el óxido (mientras más tiempo haya estado expuesto al medio oxidante a alta temperatura) más lento será su crecimiento posterior. Los metales que forman, un óxido protector de este tipo son: hierro, cobre, níquel, aluminio, etc.

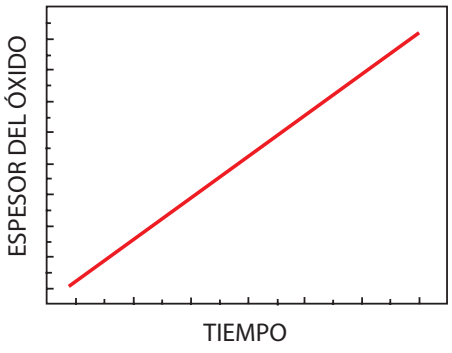


Figura 3.5. *Crecimiento lineal de un óxido poroso (no protector) sobre un metal.*

Por el contrario, si la película de óxido formada es porosa, o sea que presenta huecos a los cuales el oxígeno o el oxidante gaseoso tienen libre acceso y, por lo tanto, hay permanente exposición de una porción de la superficie metálica al oxidante, esta película no será protectora y la velocidad de corrosión de la superficie metálica será la misma en todo tiempo como si no tuviese un óxido sobre su superficie. Si se midiese el espesor de la película de óxido en función del tiempo se obtendría una línea recta como se muestra en la **figura 3.5.**

Esto quiere decir que, independientemente de cuál sea el espesor de la película porosa, el óxido crecerá en la misma magnitud en una hora de exposición al comienzo de la exposición que, al día siguiente, por ejemplo. La ecuación de crecimiento para los óxidos porosos es:

$$\text{Espesor} = k \cdot \text{tiempo}$$

en donde nuevamente k es una constante que depende, fundamentalmente, del metal, del oxidante y de la temperatura. Los metales que tienen este tipo de comportamiento son los alcalinos (litio, sodio, potasio, etc.) y los alcalino térreos (magnesio, calcio, estroncio, etc.)

Se puede generalizar diciendo que, si el volumen de los átomos metálicos que se oxidan (Vmet) es menor que el volumen de la molécula de óxido formada (Vox), entonces el óxido será protector; de lo contrario el óxido será poroso. O sea:

Vox/Vmet > 1: óxido protector compacto
Vox/Vmet < 1: óxido poroso poco protector

Como el volumen de una sustancia está relacionado con su densidad (δ) y su masa (m), V = m/δ, Pilling y Bedworth propusieron en 1923 un criterio para predecir la característica de los óxidos formados a alta temperatura. Definieron un coeficiente que lleva su nombre y que es función del peso atómico del metal y del peso fórmula del óxido (PAmet y PMox) y de las densidades del metal y del óxido (δmet y δox)

$$\text{Coeficiente P\&B} = (PMox \cdot \delta met)/(PAmet/\delta ox)$$

Este coeficiente es equivalente a la relación de volúmenes mencionada anteriormente y, por lo tanto, el criterio es el mismo

Coeficiente P&B > 1 (óxido protector compacto)
Coeficiente P&B < 1 (óxido poroso poco protector)

El crecimiento de los óxidos porosos poco protectores se realiza por reacción del oxidante (el oxígeno del aire en el caso de óxidos) con la superficie metálica expuesta por el óxido poco protector (**Figura 3.6**).

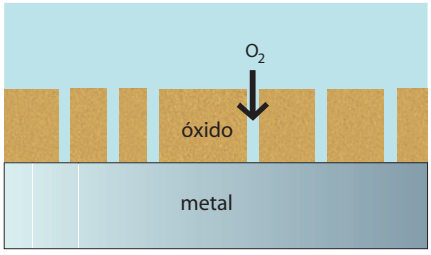


Figura 3.6. *Óxido poroso, poco protector. Ley de crecimiento lineal.*

Pero, en el caso de los óxidos compactos y protectores que controlan la velocidad de formación de la película protectora es la velocidad de difusión de la especie reactiva a través del espesor de la película. En el caso de los óxidos la especie que difunde puede ser tanto el catión metálico como el anión oxígeno. En cualquiera de estas situaciones se obtendría una ley parabólica (**Figura 3.7**).

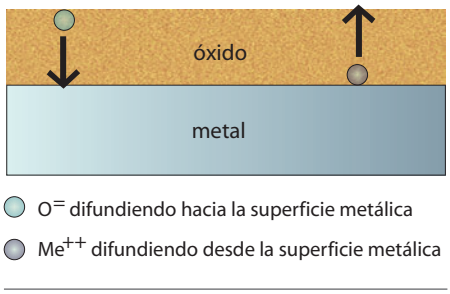


Figura 3.7. *Óxido compacto, protector. Ley de crecimiento parabólico.*

Para determinar cuál es la especie que difunde, se usaron marcadores radioactivos y se encontró que en los metales de mayor interés tecnológico (cobre, hierro, cobalto y níquel) la especie que difunde es el catión metálico, sin evidencia alguna de movimiento de los isótopos radioactivos del oxígeno dentro del óxido. Pero puede haber situaciones en las que difunde más velozmente dentro del óxido el anión oxígeno, o ambos a velocidades similares. Esto dependerá de la composición de la aleación metálica, de la temperatura, de la concentración de oxidante, etc.

La formación de óxidos compactos y protectores no es perfecta, sino que en esta formación hay defectos como la falta de algún átomo en su lugar en la red (vacancias) o un átomo de más al correspondiente en la fórmula molecular del óxido (intersticiales). Mientras mayor sea la concentración de estos defectos, más fácil resultará la difusión a través del óxido y

menos protector será el mismo. La cantidad o concentración de defectos que tenga un óxido dependerá de la temperatura, de la concentración del oxidante, etc. (**Figura 3.8**).

El óxido de hierro FeO tiene, generalmente, una concentración de defectos muy elevada y su capacidad protectora a alta temperatura es muy pobre. Por el contrario, para los óxidos de níquel NiO, de cromo Cr_2O_3 y de aluminio Al_2O_3, la concentración de defectos es baja y resultan óxidos más protectores que el FeO.

Otra manera de modificar la concentración de defectos en un óxido es agregando pequeñas cantidades de **aleantes** al metal, con lo cual deja de ser un metal puro y pasa a ser una aleación. Así , el níquel se oxida mucho más rápidamente cuando es puro que cuando está aleado con pequeñas cantidades de metales monovalentes como la plata, pues disminuye la concentración de defectos del óxido. Por el contrario, si el aleante del níquel es el cromo, la concentración de defectos se incrementa y también la velocidad de crecimiento del óxido y por ende la velocidad de corrosión.

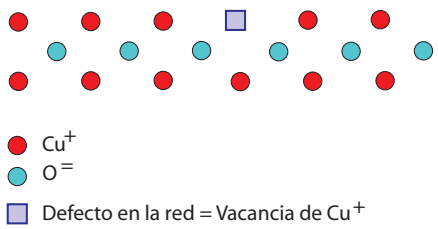


Figura 3.8. *Esquema de la disposición de los átomos en el óxido cuproso (Cu_2O) con un defecto correspondiente a la ausencia de un catión Cu^+ en su sitio de la red. Este defecto se llama vacancia catiónica. Los defectos facilitan la difusión a través del óxido y por lo tanto incrementan la velocidad de oxidación.*

También se puede modificar el comportamiento a la corrosión preparando aleaciones con alto contenido de aleantes. Por ejemplo, si al hierro se le agrega más de un 12% de cromo, se transforma en un acero inoxidable y la película de óxido que se forma sobre la superficie del acero es mucho más rica en óxido de cromo que en óxido de hierro y, dado que el óxido de cromo es mucho más protector que el de hierro, disminuye enormemente la velocidad de crecimiento de la película de óxido.

Entre los métodos de protección contra la corrosión química u oxidación a alta temperatura encontramos:

- agregado de aleantes en bajas proporciones
  Como mencionamos anteriormente, un método muy utilizado para prolongar la vida de un metal es el agregado de pequeñas proporciones del aleante adecuado. Se disminuye de esa manera la velocidad de degradación del metal;

- aleaciones resistentes
  Se forma una aleación con porcentajes elevados de un componente que forme óxidos más protectores y así se prolonga la vida de la pieza a utilizar;

- protección por metalizado
  Se puede depositar una capa superficial, rica en un metal resistente a la corrosión química y la resistencia a la oxidación estará dada por la composición de la aleación superficial. El recubrimiento puede obtenerse por proyección (Al, Zn, acero inoxidable, etc.), por inmersión en el metal fundido (Al, Pb, Sn, Zn, etc.), por electrodeposición (Cd, Cu, Cr, Ni, etc.), por difusión superficial a partir de fases sólidas o gaseosas a alta temperatura (Cr, Mo, Ni, etc.).

3.1.2 Corrosión electroquímica

Se habla de corrosión electroquímica cuando la superficie metálica está en contacto con un líquido o electrolito. Al igual que en la oxidación química los átomos metálicos tratarán de ceder electrones a los oxidantes presentes en la solución. En el caso de la oxidación química, los átomos metálicos oxidados junto con los oxidantes reducidos forman una película sólida. Si el oxidante es el oxígeno del aire, la película sólida es un óxido del metal en cuestión. Dependiendo de cuán compacta o protectora sea la película sólida, se retrasará más o menos la corrosión subsiguiente y hasta puede llegar a detenerse el crecimiento de esta película después de un tiempo (en realidad la velocidad de crecimiento se hace tan pequeña que en la práctica se dice que la corrosión se detiene). En la llamada "corrosión electroquímica" esto también puede pasar aunque de una manera un poco diferente. En la corrosión química, el oxígeno que se reduce es el que forma la molécula de óxido. En la corrosión electroquímica en solución, el átomo de oxígeno de la molécula de óxido que se forma, no, necesariamente, corresponde a la molécula de oxígeno disuelta en la solución que se redujo para permitir la oxidación metálica. El átomo de oxígeno que forma la molécula de óxido puede provenir, por ejemplo, de una molécula de agua adyacente como puede verse esquemáticamente en la **figura 3.9.**

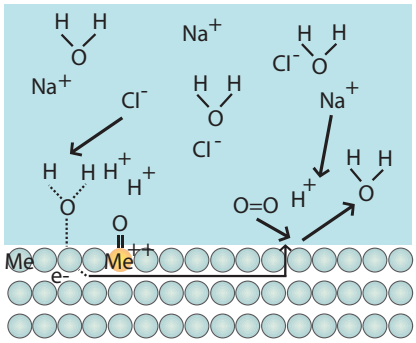


Figura 3.9. *Esquema de corrosión electroquímica de un metal en una solución acuosa. La reacción de oxidación del metal puede tener lugar en una zona de la superficie alejado de donde ocurre la reacción catódica.*

En esta figura un metal, que llamaremos genéricamente "Me" está en contacto con una solución acuosa de sal (NaCl). El NaCl es un sólido iónico que al disolverse en el agua se disocia completamente en aniones cloruros Cl^{-} (un átomo de cloro con un electrón de más) y en cationes sodio Na^{+} (un átomo de sodio con un electrón de menos):

$$NaCl_{sól} + H_2O_{líq} = Na^{+}_{líq} + Cl^{-}_{líq} + H_2O_{líq} \qquad \textit{reacción química de disolución}$$

En este electrolito también se encuentra disuelto el gas oxígeno del aire

$$O_{2\ as} + H_2O_{lí} = O_{2\ lí} + H_2O_{lí} \qquad \textit{reacción química de disolución}$$

Los electrones que pierden el átomo de metal en la figura pueden desplazarse, libremente, en el cuerpo del metal, por el mar de electrones libres que caracteriza a la unión metálica, y el oxígeno disuelto que se reduce toma ese electrón en otra parte de la superficie metálica, simplemente, porque le resulta más fácil (porque hay más oxígeno en esa zona, por ejemplo).

$$O_{2\ líq} + 4\ e^{-} + 4\ H^{+}_{líq} = 2\ H_2O_{líq} \qquad \textit{reacción electroquímica de reducción}$$

La molécula de agua más cercana al catión metálico que acaba de oxidarse:

$$Me_{sól} = Me^{++}{}_{liq} + 2e^{-} \qquad \textit{reacción electroquímica de oxidación}$$

ofrece su oxígeno ($O^{=}$) o su oxhidrilo (OH^{-}) y forma un óxido MeO o un hidróxido [$Me(OH)_2$] que formará la película sólida equivalente a la formada en la oxidación química.

$$Me^{++}{}_{liq} + H_2O_{líq} = MeO_{sól} + 2\ H^{+}{}_{líq} \qquad \textit{reacción química}$$

$$Me^{++}{}_{liq} + 2\ H_2O_{líq} = Me(OH)_{2\ sól} + 2\ H^{+}{}_{líq} \qquad \textit{reacción química}$$

Se produce, entonces, una separación física de las reacciones de oxidación (reacciones anódicas) y de reducción (reacciones catódicas). Se dice que en la corrosión electroquímica puede haber separación de áreas anódicas y catódicas. Eso quiere decir, simplemente, que en algún lugar de la superficie se produce la oxidación del metal y en otro lugar diferente la reducción del oxidante correspondiente (el oxígeno disuelto en nuestro caso).

Esto es posible porque además del O_2 líquido hay otras moléculas que contienen O en la solución (H_2O), pero además porque en el agua hay disueltas especies cargadas (Cl^{-} y Na^{+}) que pueden moverse de un lugar a otro de manera de mantener la electroneutralidad local, impidiendo, de esa manera, que se formen campos eléctricos por separación de cargas que impidan que las reacciones de oxidación y reducción sigan ocurriendo en lugares separados. Así, los Cl^{-} migrarán en la solución hacia la zona en donde un átomo metálico soltó sus electrones (para compensar la carga negativa perdida por el metal) y los Na^{+} se acercarán a la zona de la superficie en donde el átomo de oxígeno tomó los electrones del metal (para compensar esa carga negativa ganada). De esa manera la electroneutralidad se mantiene y la separación de las zonas anódicas de las catódicas es posible.

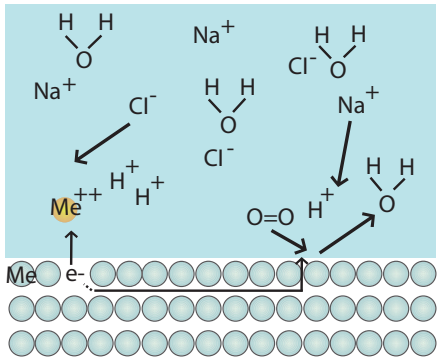


Figura 3.10. *Disolución metálica en una solución agresiva que impide la formación de un óxido protector.*

Pero también puede suceder que el catión metálico en lugar de formar un óxido sólido se disuelva en la solución (**Figura 3.10**).

Esto no ocurre en la corrosión química debido a la ausencia de solución, en ese caso al catión metálico no le queda otra opción que formar una película sólida.

Pero si esto ocurre en solución, entonces no hay formación de película sólida y la corrosión metálica continuará indefinidamente hasta que el metal se haya disuelto totalmente en la solución y hayamos perdido por corrosión nuestra pieza metálica.

Esta situación, en general, se da, por ejemplo, cuando uno sumerge un trozo de cinc en una solución ácida. Las soluciones ácidas tienen una concentración de protones muy elevada (H^{+}). Esta alta concentración de H^{+} anda libremente por la solución produciendo desastres entre muchos metales como el cinc y el hierro. En la corrosión en medio ácido, lo que sucede es que se suma otra reacción de reducción muy intensa en la solución, además de la reacción de reducción del O_2 disuelto: la reducción del H^{+} para producir hidrógeno gaseoso:

$$2\ H^{+}_{lí} + 2\ e^{-} = H_{2\ as} \qquad \textit{reacción catódica}$$

Efectivamente, en la pieza de cinc sumergida en ácido sulfúrico se ven burbujas de gas que se desprenden. Eso indica que para mantener la electroneutralidad el cinc se está oxidando y entregándole esos electrones al H^{+}:

$$Zn_{sól} = Zn^{++}_{lí} + 2\ e^{-} \qquad \textit{reacción anódica}$$

En soluciones neutras o básicas en donde la concentración de H^{+} es muy baja y despreciable el cinc no puede oxidarse tan rápidamente porque no hay suficiente concentración de oxidantes.

Pero no todos los metales reaccionan de la misma manera y con la misma intensidad. Cada metal tiene su personalidad a la cual llamaremos Potencial de Electrodo.

La **figura 3.11** muestra la experiencia electroquímica más sencilla. Consiste en sumergir una barra de metal "Me" en una solución de sus iones Me^{++} (se consigue disolviendo en agua una sal del metal, por ejemplo hierro sumergido en una solución de sulfato de hierro FeSO4. Inmediatamente después de la inmersión y, dependiendo del metal, pueden ocurrir dos situaciones diferentes:

1) los metales como el zinc o el magnesio (llamados metales activos) tenderán a oxidarse y pasar a la solución como iones, quedando el metal con un potencial negativo respecto de la solución:

$$Me_{sól} \rightarrow Me^{++}_{lí} + 2e^{-} \qquad \textit{reacción anódica (de oxidación)}$$

2) en el caso de metales nobles (oro, platino, etc.) los iones metálicos disueltos en la solución tenderán reducirse y a depositarse sobre la superficie metálica y quedando el metal con un potencial positivo respecto de la solución (**Figura 3.11**):

$$Me^{++}_{lí} + 2e^{-} \rightarrow Me_{sól} \qquad \textit{reacción catódica (de reducción)}$$

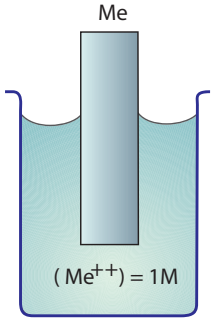


Figura 3.11. *Metal sumergido en una solución de sus cationes metálicos.*

Este intercambio de cargas hacia uno u otro lado entre el metal y la solución, desarrolla una diferencia de potencial, la cual se incrementa a medida que la reacción continúa y esta misma diferencia de potencial irá oponiéndose al intercambio de nuevas cargas. Se logrará, en un momento dado, una diferencia de potencial tal que impedirá el pasaje neto de cargas hacia uno u otro lado de la interfaz, llegándose a una situación de equilibrio.

$$Me^{++}_{lí} + 2e^{-} \leftrightarrow Me_{sól} \qquad \textit{reacción electroquímica en equilibrio}$$

Este equilibrio se logra cuando se igualan las energías de los reactivos ($Me^{++}_{líq} + 2e^{-}$) y los productos ($Me_{sól}$). Esta equiparación significa, en términos sencillos, que en "esas condiciones" el metal es igualmente estable como átomo neutro en el sólido, que como catión metálico en solución. Y "esas

condiciones" significa que la reacción llegó a un equilibrio y que tiene asociado un Potencial de Electrodo de Equilibrio que es igual a la diferencia de potencial existente entre el metal y la solución de sus iones en el equilibrio. Ese potencial de electrodo es característico de cada metal porque cada metal tiene diferente energía, o sea que tiene diferente tendencia a oxidarse. Cuando se quiere medir este potencial con un medidor de potenciales (voltímetro) es necesario cerrar el circuito (**Figura 3.12a**). Para ello se debe disponer de otro electrodo B cuyo potencial permanezca invariable durante la medición (**Figura 3.12b**). Este electrodo "especial" se denomina *Electrodo de Referencia.* Hay muchos electrodos que pueden ser empleados como electrodos de referencia para efectuar estas mediciones, pero el Electrodo Estándar de Hidrógeno es el elegido por convención para que el valor de su potencial en el equilibrio sea de 0 volt.

Luego, es factible medir el potencial de cualquier metal en contacto con una solución que contenga sus iones por comparación con el potencial estable del electrodo de referencia elegido. Los potenciales de equilibrio han sido medidos en condiciones normales de concentración y temperatura para todos los metales (concentración de ion metálico de 1 mol/L, presión de 1 atm, temperatura de 25ºC) y puestos en tablas como potenciales normales de reducción.

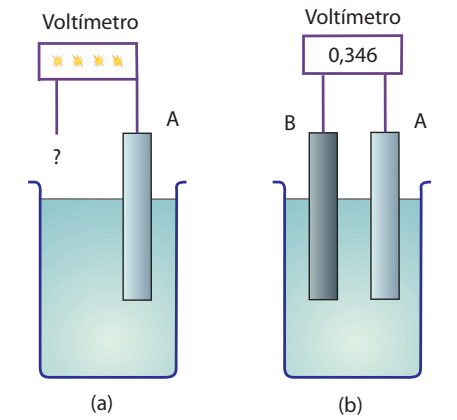


Figura 3.12. *Medición del potencial de un electrodo.*

Mientras más positivo sea el potencial normal de reducción de un electrodo, más noble es el metal y presenta menos tendencia a oxidarse. A continuación se muestran los potenciales normales de algunos metales medidos en voltios con el Electrodo Estándar de Hidrógeno.

E_{oro} = +1,498 V
E_{plata} = +0,799 V
E_{cobre} = +0,342 V
$E_{hidrógeno}$ = +0,000 V
E_{hierro} = - 0,447 V
E_{cinc} = - 0,763 V
$E_{magnesio}$ = - 2,372 V

Estos valores indican que el oro por tener un potencial normal de electrodo muy elevado es un metal noble y no se oxidará fácilmente, por el contrario el magnesio, el cinc y el hierro tienen potenciales mucho más bajos indicando que se oxidarán rápidamente en soluciones acuosas.

Imaginemos otro experimento sencillo. Se tiene un recipiente dividido en dos compartimientos por una placa porosa. En uno de ellos se coloca una solución de $CuSO_4$ 1M a 25ºC y una barra de cobre. Según lo mostrado anteriormente, el potencial de este electrodo será un potencial normal y será de 0,342 V. En el otro recipiente se coloca una solución de $ZnSO_4$ 1M a 25ºC y una barra de cinc. El potencial de este electrodo será de -0.763 V. La placa porosa permitirá la continuidad eléctrica (pasaje de iones con cargas negativas o aniones y positivas o cationes ante una acumulación de cargas de cualquiera de los dos recipientes) pero no la mezcla rápida de ambas soluciones. Entre los dos electrodos se conecta un voltímetro (aparato que mide las diferencias de potencial). ¿Qué diferencia de potencial se medirá entre los dos electrodos? Efectivamente, la diferencia entre los dos potenciales normales:

$$E_{pila} = E_{Cu} - E_{zn} = 0{,}342\ V - (-\ 0{,}763\ V) = 1{,}105\ V$$

Esta diferencia de potencial se llama el potencial de la pila galvánica y a esta pila se la llama pila de Daniell. Un esquema de este experimento puede verse en la **figura 3.13.**

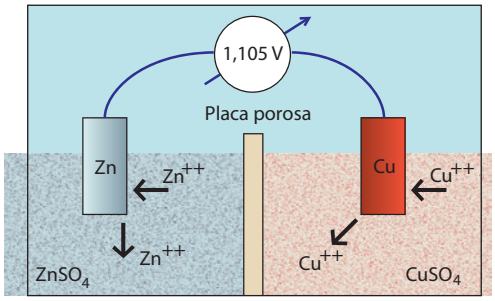


Figura 3.13. *Pila de Daniell. Cinc sumergido en 1M $ZnSO_4$, E_{Zn} = -0,763 V. Cobre sumergido en 1M $CuSO_4$, E_{Cu} = 0,342 V. Epila = $E_{Cu} - E_{Zn}$ = 1,105 V.*

Lo que ocurre en cada electrodo es la oxidación y la reducción de los metales y de sus cationes, respectivamente, a la misma velocidad. De esta manera, están en equilibrio y por cada átomo metálico que se oxida hay un catión metálico que se reduce. De tal modo que el peso de los electrodos no se modificará con el tiempo de inmersión en la solución. Es un equilibrio dinámico en el cual ocurren oxidaciones y reducciones, o sea ocurren cosas pero ciertas propiedades no cambian, como el peso del electrodo, por ejemplo.

Si ahora se saca el voltímetro y se unen las dos barras metálicas externamente con un conductor metálico (un alambre de cobre, por ejemplo), los potenciales de las dos barras tendrán que igualarse por estar unidas eléctricamente. Si con el auxilio de un electrodo estándar de hidrógeno se midiese el potencial único de ese par galvánico se encontraría que el potencial adquiere un valor intermedio entre 0,342 V y -0,763 V. O sea, para el cobre su potencial estará por debajo de su potencial de equilibrio, y para el cinc su potencial estará por encima de su potencial de equilibrio. El cobre está polarizando anódicamente al cinc y el cinc está polarizando catódicamente al cobre. Al no estar en sus potenciales de equilibrio, las reacciones de oxidación y de reducción sobre cada electrodo no ocurrirán a la misma velocidad. Sobre el cinc la reacción de oxidación ocurrirá en mayor proporción que la reducción

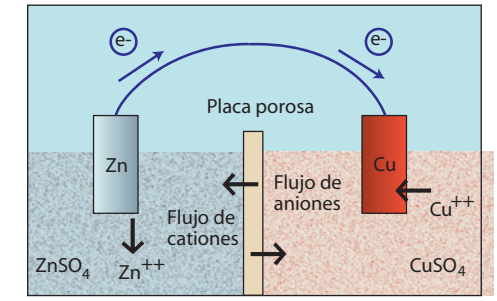


Figura 3.14. *Pila de Daniell en cortocircuito. El ánodo de cinc se oxida y el cátodo de cobre incrementa su volumen y peso por depósito de cobre desde la solución.*

$$Zn \underset{\leftarrow}{\longrightarrow} Zn^{++} + 2e^{-}$$

Y sobre el cobre será la reacción de reducción la que ocurra en mayor proporción

$$Cu^{++} + 2e^{-} \underset{\rightarrow}{\longleftarrow} Cu$$

Y todo debido a que sus potenciales están por encima y por debajo de los potenciales de equilibrio respectivamente.

En consecuencia, habrá pérdida neta de átomos metálicos de cinc en la barra de cinc y ganancia neta de átomos metálicos de cobre en la barra de cobre (**Figura 3.14**). El cinc se corroerá disminuyendo su tamaño y peso y el cobre aumentará su tamaño y peso debido al depósito de iones Cu^{++} desde la solución, como puede verse en la foto de las barras después de tal experimento (**Figura 3.15**).

Todo esto ocurre con circulación de corriente eléctrica a través de la unión externa entre las barras metálicas (los electrodos). Con lo que, si se coloca una lamparita eléctrica en el circuito externo, ésta se encenderá. Éste es el principio de las pilas galvánicas.

Figura 3.15. *Electrodos de cobre y cinc luego de haber estado cortocircuitados en la pila de Daniell un tiempo prolongado. Se nota cómo se engrosó la barra de cobre en su parte sumergida en la solución de $CuSO_4$ (inferior) por el depósito de Cu desde la solución y cómo se adelgazó la barra de cinc por corrosión.*

3.1.3 Pares galvánicos

Cuando los metales se sumergen en soluciones salinas que no contienen sus iones los potenciales de electrodo variarán con respecto a los valores de sus potenciales normales, pero seguirán en general la misma tendencia. Como se vio anteriormente, en estas condiciones, la reacción anódica será la oxidación del metal y la reacción catódica será la reducción del oxidante, que puede ser el oxígeno del aire disuelto en la solución o los H^+ de una solución ácida. En estas condiciones no se denomina Potencial Normal de Equilibrio porque las reacciones anódicas y catódicas tienen diferente identidad química. Por esta razón se lo llama Potencial Mixto, o más comúnmente Potencial de Corrosión (E_{corr}) o Potencial de Circuito Abierto (PCA). El E_{corr} de un metal es la diferencia de potencial que hay entre el metal y la solución, cuando esa solución no contiene iones del mismo metal.

¿Qué sucedería si se pusiesen en contacto dos metales con diferente Ecorr, por ejemplo Cu y Zn, sumergidos en una solución salina?

En la **figura 3.16** puede verse un esquema de esta situación. Al estar unidos eléctricamente ambos tienen que tener el mismo potencial, cuyo valor es posible medir empleando un electrodo de referencia. O sea que tendrán que asumir un potencial idéntico e intermedio entre ambos potenciales de corrosión. Por lo tanto, el potencial de este par galvánico Cu-Zn será único e idéntico para ambos metales, de manera que para el Cu ese potencial será inferior a su potencial de corrosión y para el Zn será superior a su propio potencial de corrosión. Como vimos anteriormente el Zn se oxidará perdiendo peso, pero, en este caso, como no hay iones Zn^{++} en la solución las reacciones catódicas sobre el Zn serán las del medio:

$$2\ H^+_{líq} + 2\ e^- = H_{2gas} \qquad \textit{reacción catódica}$$

$$O_{2\ líq} + 4\ e^- + 2\ H_2O_{líq} = 4\ OH^-_{\ líq} \qquad \textit{reacción catódica}$$

La barra Cu no se oxidará porque el potencial al cual está sometida por el contacto eléctrico con la barra de Zn es inferior a su E_{corr}, y como no hay Cu^{++} en solución para que se depositen sobre la barra de Cu, ésta permanecerá inalterable. Pero tienen que ocurrir las mismas reacciones catódicas sobre el Cu que sobre el Zn porque están al mismo potencial. Como la intensidad de las reacciones catódicas tiene que ser igual a la intensidad de las reacciones anódicas para mantener la electroneutralidad del sistema, la oxidación del Zn tendrá que aumentar para cubrir las reacciones catódicas que tienen lugar tanto

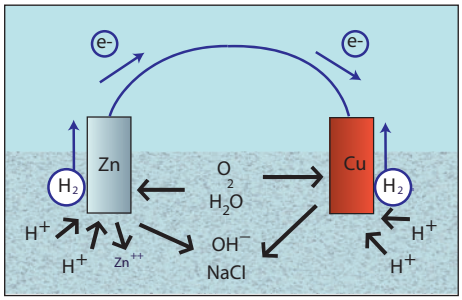


Figura 3.16. *Par galvánico Zn-Cu en solución de NaCl. La reacción de corrosión ocurre solamente en el ánodo de Zn. Sobre el Cu no hay corrosión, sólo las reacciones catódicas del medio.*

sobre el Zn como sobre el Cu. Se dice que la formación de un par galvánico produce el aumento de las áreas catódicas y la oxidación preferencial del ánodo, dejando al cátodo inalterado (**Figura 3.16**). Otro ejemplo lo constituye el par galvánico formado por acero al carbono y acero inoxidable, en donde el acero inoxidable se mantiene limpio a expensas del acero al carbono que se corroe (**Figura 3.17**).

Al ocurrir estas reacciones sobre el electrodo de Cu no dejarán huellas, salvo si la reacción de reducción del H^+ ocurre con mucha intensidad, se verán burbujas sobre el electrodo de Cu. Cuando se forma un par galvánico con dos metales con E_{corr} muy diferentes, uno de los metales, el menos noble (el Zn en este caso) será un ánodo de sacrificio ya que se corroerá impidiendo que el Cu se oxide.

El concepto de par galvánico es importantísimo en el estudio de las causas de la corrosión y protección de metales. Indica que hay que tener mucho cuidado con que metales diferentes se pongan en contacto eléctrico, ya sea que se toquen físicamente entre sí o que estén unidos por un cable. Uno de ellos puede resultar perjudicado y corroerse más rápidamente que cuando no está en contacto con el otro metal. Eso pasa cuando se necesita reparar una cañería metálica, por ejemplo. No se debe reparar una cañería de acero galvanizado con una de bronce. El bronce es una aleación de cobre que es más noble que el acero, que es una aleación de hierro. La cañería de acero se corroerá rápidamente cuando esté en contacto con otra de bronce porque se formará un par galvánico en el cual el acero será el ánodo. Como consecuencia, la cañería se romperá localmente en sus partes de acero. También es importante tener en cuenta el fenómeno de par galvánico cuando hay que hacer una soldadura. Si el material de aporte con el que se suelda es diferente del metal de la pieza a soldar puede haber corrosión acelerada de la zona soldada y falla de la pieza en poco tiempo.

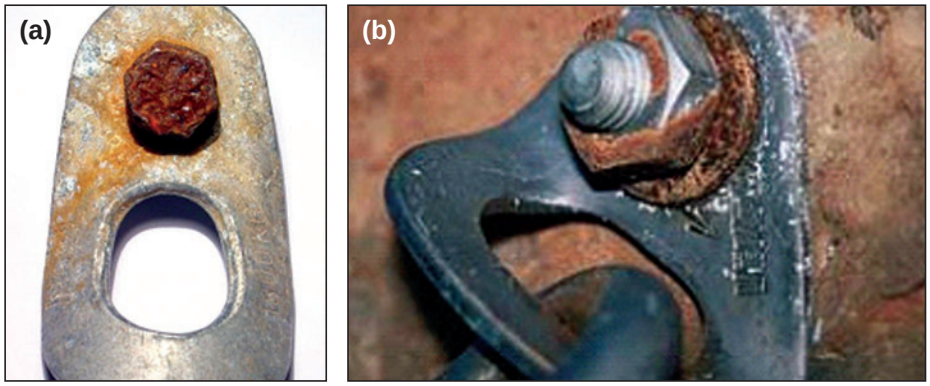


Figura 3.17. *(a) Ejemplos de pares galvánicos formados por (a) bulón de acero al carbono y soporte de acero inoxidable; (b) arandela y tuerca de acero al carbono y soporte de acero inoxidable.*

Aunque no sólo ocurren catástrofes cuando se forman pares galvánicos. También pueden formarse adrede para proteger ciertas estructuras. Es muy común proteger cañerías enterradas, cascos de barcos, estructuras metálicas de ciertos puentes o termotanques hogareños conectándolos eléctricamente con un metal mucho menos noble que la estructura que se desea proteger (**Figura 3.18**). Estos metales se llaman ánodos de sacrificio pues protegen estructuras metálicas, corroyéndose intensamente. En general los ánodos de sacrificio se fabrican con aleaciones especiales de magnesio o de aluminio.

Figura 3.18. *Casco de barco protegido con ánodo de sacrificio de aleación de aluminio.*

3.1.4 Pasividad de metales

Como se mencionó anteriormente, en ciertas condiciones, al oxidarse un metal sumergido en una solución o medio electrolítico puede formarse un óxido protector en lugar de pasar los iones metálicos a la solución. Este fenómeno se denomina pasividad de los metales y sorprende pues, en algunas condiciones, se esperaría, según la termodinámica, un ataque severo del metal.

Las leyes de la termodinámica predicen qué especies químicas serán estables a determinados potenciales de electrodo y para los distintos grados de acidez o pH de las soluciones. En la **figura 3.19** puede verse un diagrama termodinámico de equilibrio. Este diagrama se llama diagrama de Pourbaix en honor a Marcel Pourbaix que fue quien los desarrolló por primera vez en 1966. Este diagrama tiene en cuenta no solamente las especies estables con respecto al potencial de electrodo que corresponderían a las reacciones de oxidación y de reducción (con intercambio de electrones) de las especies metálicas como en:

$$Me^{++}_{líq} + 2e^{-} \leftrightarrow Me_{sól}$$

ó

$$MeO_{sól} + 2\ H^{+}_{líq} + 2e^{-} \leftrightarrow Me_{sól} + H_2O_{líq}$$

sino también las reacciones químicas sin intercambio de electrones como la disolución de un óxido al aumentar o disminuir el pH de la solución:

$$MeO + 2\ H^{+} \leftrightarrow Me^{++} + H_2O$$

El diagrama de Pourbaix (**Figura 3.19**) se interpreta de la siguiente manera: dado un punto en el diagrama (un potencial con su correspondiente pH) la especie termodinámicamente estable en el equilibrio es la indicada en la zona en la que cae el punto. Si nuestro sistema metal/solución se encuentra en la zona indicada como "Me", serán estables los átomos metálicos sin oxidarse (sin haber cedido sus electrones de valencia) y se

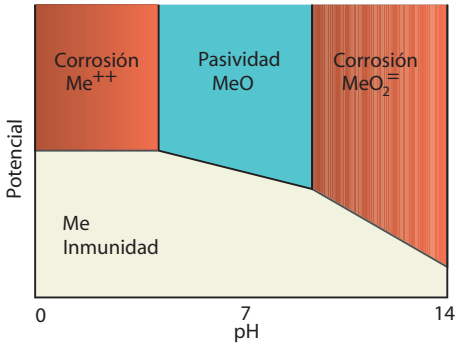


Figura 3.19. *Diagrama de Pourbaix esquemático para un metal que se corroe tanto en soluciones ácidas (pH bajo) como básicas (pH alto) y presenta pasividad a pH cercanos al neutro.*

dice que es zona de inmunidad. Eso puede suceder con el Cu que es uno de los metales de uso ingenieril más noble. Si el metal se encuentra en zonas como Me^{++} ó $MeO_2^{=}$ del diagrama, las especies estables son iones solubles en solución y el metal se corroerá rápidamente. Si se encuentra en zonas como MeO, se formará una película de óxido que protegerá al metal de la corrosión y se llamará zona de pasividad.

El caso del hierro en medio ácido es un caso sorprendente porque presenta pasividad en zonas del diagrama de Pourbaix en las cuales se esperaría corrosión. La pasividad del hierro en medio ácido es conocida desde hace más de 150 años. Faraday en 1836 atribuyó este fenómeno a la formación de una película protectora de óxido sobre la superficie metálica, atribución que tiene validez aún hoy.

La explicación para este fenómeno, que va contra la termodinámica de equilibrio, es que, localmente y, a nivel microscópico, en la interfase entre el metal y la solución el pH local (distinto del pH del resto de la solución) permite formar un óxido muy delgado y protector en la superficie del metal y luego, una vez formado, se disuelve muy, lentamente, con el tiempo. Si a la pieza de hierro en medio ácido que se encuentra en zona de pasividad se la deja en esas condiciones el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio (pueden ser muchos años), finalmente, todo el óxido de hierro se disolverá químicamente y la pieza metálica desaparecerá. La respuesta a la pregunta del porqué el hierro está pasivo en zonas en las cuales tendría que estar disuelto en solución, es que la causa de esta pasividad es una cinética extremadamente lenta de disolución de la película de óxido. Para los fines prácticos un metal o una aleación en estado pasivo es como si fuese un metal noble pues durante el tiempo que se necesita se mantiene inalterado.

Hay metales pasivos cuyos óxidos se disuelven muchísimo más lentamente que los óxidos de hierro. Es el caso del cromo y del níquel en determinadas condiciones de interés práctico. Pero estos metales son muy caros y menos abundantes que el hierro. Es así como nacen los aceros inoxidables. Son aleaciones fabricadas con gran contenido en hierro (abundante y barato) y porcentajes variables de Cr, Ni. Por obra de la disolución selectiva (se forman más fácilmente los óxidos de Cr que los de Fe) los óxidos de los aceros inoxidables están enriquecidos en Cr si se los compara con la composición del acero del que provienen. Y como el óxido de Cr se disuelve muy lentamente, se obtiene de esta manera una aleación con alta resistencia a la corrosión.

Con el aluminio ocurre todo lo contrario a temperatura ambiente. Cuando está puro (no formando aleación con otros metales), el óxido de aluminio formado en soluciones neutras es termodinámicamente estable. La pasividad en este caso, no se contradice con la termodinámica y no se disuelve en estos medios neutros y, por lo tanto, impedirá que el aluminio entre en contacto con la solución y será de formación muy lenta y protegerá de la corrosión en forma permanente. Si se hace una aleación de aluminio con Cu, Ni o Fe, la corrosión se acelerará. Por lo tanto, formar aleaciones no siempre es beneficioso para la corrosión y hay que estudiar caso por caso.

Los metales pasivos como el aluminio, el circonio, el titanio son llamados metales válvula y tienen la característica de que, en determinados medios y pH pueden formar un óxido

que, además de ser protector e impedir que el metal base se siga oxidando, es aislante eléctrico. Al no permitir la circulación de electrones a su través, no se podrán producir las reacciones electroquímicas de descomposición del agua y, por lo tanto, se podrán aplicar potenciales elevados al metal, lo que llevará a la posibilidad de crecer óxidos muy gruesos sobre esos metales. El espesor del óxido cuando sobrepasa los 10 nm (0,00001 mm) comienza a presentar colores de interferencia y esta propiedad es aprovechada en la joyería artesanal especialmente el Ti (**Figura 3.20**) y en la fabricación de piezas estructurales con distintos colores (especialmente el Al).

Los metales que forman óxidos conductores eléctricos o que permiten el pasaje de electrones a su través no pueden ser anodizados (no se les puede aplicar un potencial muy elevado) como los metales válvula, porque apenas se les aplica un par de volts, el agua de la solución comienza a descomponerse dando oxígeno gaseoso y es imposible seguir aumentando el potencial porque no hay fuente que soporte las altas corrientes que circulan.

Figura 3.20. *Pulsera de titanio anodizado. Cada color corresponde un espesor diferente de óxido crecido a diferentes potenciales mientras el resto de la superficie permanecía cubierta por una laca.*

□ 3.2 Corrosión localizada

En las secciones anteriores consideramos exclusivamente procesos de corrosión homogénea, en donde en todos los casos el metal era atacado con igual velocidad en toda su superficie. Sin embargo, una de las formas más graves de corrosión es el *ataque localizado.*

El ataque localizado aparece siempre como resultado de una heterogeneidad del sistema, heterogeneidad que puede ser de tipo química (diferente composición del medio en una determinada zona); o bien una heterogeneidad en el metal (diferente composición química o estructura metálica localizada). Debido a ella, una zona del metal se corroe más rápidamente que las otras. Debe destacarse que el ataque localizado es una de las formas más peligrosas en que puede presentarse la corrosión. El motivo es que en los casos de ataque localizado, la cantidad de material afectado es, generalmente, pequeño y no guarda relación con la magnitud de los inconvenientes que puede causar, que es, generalmente, muy grande. En las próximas secciones del presente capítulo se analizarán distintos tipos de ataque localizado: ataque intergranular, picado, corrosión bajo tensión, corrosión fatiga y corrosión microbiológica.

3.2.1 Corrosión intergranular

El ataque o corrosión intergranular se presenta como una zona muy estrecha de ataque que se propaga a lo largo de los límites de grano. Este tipo de ataque se extiende hasta inutilizar el material por completo, desintegrando totalmente una pieza metálica. En la **figura 3.21** puede

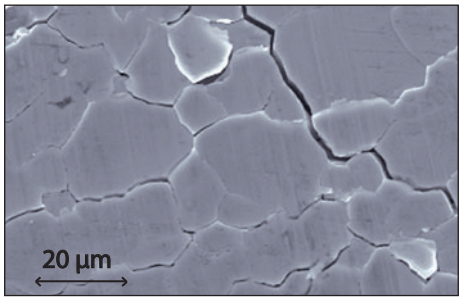


Figura 3.21. *Aspecto superficial de una muestra de titanio que ha sufrido corrosión intergranular.*

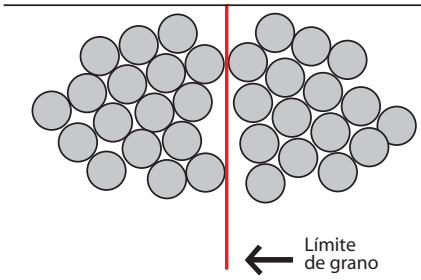


Figura 3.22. *Esquema de un límite de grano.*

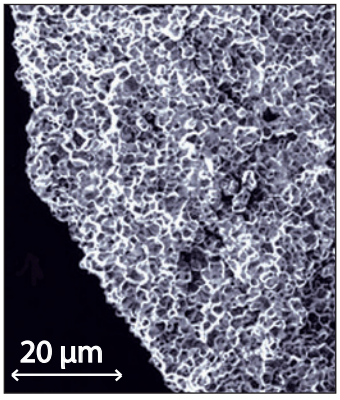


Figura 3.23. *Muestra de titanio que ha sufrido intenso ataque intergranular, en la cual se puede apreciar el desgranamiento ocurrido en el material.*

verse el aspecto superficial de un material que ha sufrido corrosión intergranular. Se trata de una muestra de titanio que ha sido expuesta a una solución de yodo y alcohol durante 24 horas.

Este tipo de ataque se ha encontrado en numerosos metales y aleaciones de uso común: hierro y aceros inoxidables, aluminio puro y aleaciones de aluminio, aleaciones de níquel (Incoloy, Inconel, Hastelloy), titanio, etc. En algunos casos el ataque intergranular ocurre sólo en presencia de iones agresivos, como por ejemplo los cloruros o bromuros.

3.2.1.1 Causas de la corrosión intergranular

La causa del fenómeno está relacionada con la diferente estructura que presentan los límites de granos y las zonas próximas a los mismos. Tal como se puede observar en la **figura 3.22**, en la unión de dos granos los átomos presentan una distribución menos compacta que en el seno de los mismos. Esto hace que estas interfases, los límites de grano, tengan propiedades distintas de los granos. Por ejemplo, la movilidad de los átomos en los límites de grano es mucho mayor que en su interior. Además, las impurezas presentes en el metal tienden a concentrarse en los límites de grano. De esta manera, el metal presenta una heterogeneidad en los límites de grano.

Cuando la diferencia de composición química o de estructura en el límite de grano es muy distinta a la del resto del grano, también son diferentes sus propiedades electroquímicas. Puede ocurrir que el material en el límite de grano tenga menor tendencia a corroerse que en el seno del grano, en cuyo caso no habrá mayores dificultades. Pero si ocurre lo contrario, es decir, si el material del límite de grano se corroe más rápidamente que el del resto del grano, ocurre el fenómeno de corrosión intergranular. Los granos comienzan a separarse y, si la exposición al medio corrosivo es lo suficientemente prolongada, puede ocurrir la desintegración total del metal (**Figura 3.23**).

3.2.1.2 Algunos casos particulares de corrosión intergranular

La composición química de los límites de grano puede ser distinta a la del seno del grano debido a impurezas que se alojan en los mismos; debido al enriquecimiento de algunos aleantes de la aleación, o bien debido al empo-

brecimiento de determinados aleantes. Por ejemplo, cuando se agregan pequeñas cantidades de hierro al aluminio (donde la solubilidad del hierro es baja), el hierro se ubica, preferencialmente, en los límites de grano y ocasiona corrosión intergranular.

También se observa que el empobrecimiento de cromo en los límites de grano de los aceros inoxidables conduce al ataque intergranular. Este hecho se explica teniendo en cuenta que lo que determina que un acero sea inoxidable es su contenido de cromo. Cuando el contenido de cromo del acero es mayor que 10%, se forma sobre la superficie del acero una capa de óxido de cromo que pasiva o protege al acero, impidiendo que éste se corroa. Si el contenido de cromo es menor, la resistencia a la corrosión del acero disminuye bruscamente. Si en los límites de grano el contenido de cromo disminuye por algún motivo, el efecto protector del óxido de cromo no se manifiesta y la corrosión avanza por el límite de grano. La pregunta es:

¿cuáles son las razones por las cuales podría disminuir el contenido de cromo en los límites de grano?

Cuando esto ocurre se dice que el acero está "sensibilizado" y, en medios agresivos como por ejemplo medios ácidos, se observa un intenso ataque intergranular que puede llegar a perforar el acero. El acero se sensibiliza cuando es calentado entre aproximadamente 600 y 850ºC, situación que típicamente ocurre durante el proceso de soldadura de componentes de acero inoxidable. A estas temperaturas precipitan partículas de carburo de cromo ($Cr_{23}C_6$) en los límites de grano. Luego, en una zona adyacente (pero cercana) al límite de grano disminuye notablemente el contenido de cromo del acero, ya que el cromo se encuentra formando los carburos de cromo (**Figura 3.24**). Esta zona adyacente está empobrecida en cromo y no presenta la capa protectora de óxido de cromo necesaria para evitar la corrosión. Por este motivo se observa un rápido ataque en las zonas próximas a los límites de grano.

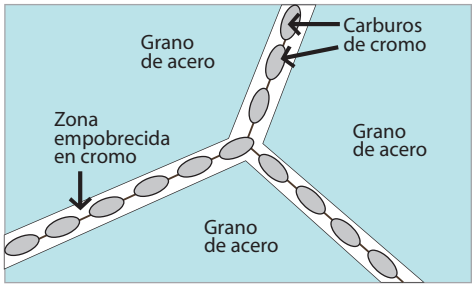


Figura 3.24. *Representación esquemática del borde de grano de un acero inoxidable sensibilizado. Se muestran los carburos de cromo y la zona adyacente al límite de grano empobrecida en cromo.*

Muchas fallas en aceros inoxidables ocurrieron durante las primeras aplicaciones de este material debido a que se desconocía el mecanismo de corrosión intergranular, y aún siguen ocurriendo cuando este fenómeno no es tenido en cuenta. Para evitar, o al menos disminuir el fenómeno existen cuatro métodos, a saber:

- efectuar un tratamiento térmico del material a altas temperaturas (1.000-1.100ºC) de manera que se disuelvan los carburos de cromo y luego enfriar la aleación rápidamente de manera de evitar la formación de nuevos carburos. Así se obtiene una aleación más homogénea;

- agregar a la aleación, durante el proceso de fabricación, elementos estabilizadores.

Estos elementos son aquellos que forman carburos más estables que los carburos de cromo (es decir que tienen mayor afinidad por el carbono que el cromo) y, en consecuencia, "dejan libre" al cromo, evitando el sensibilizado. Ejemplos de elementos estabilizadores son el niobio y el titanio;

- emplear aceros con contenidos de carbono muy bajos (menores que 0,03%), de manera tal que no haya suficiente carbono para que se formen los carburos de cromo. Este método presenta la dificultad de que al reducir el contenido de carbono del acero también se reduce la resistencia mecánica del mismo;

- agregar inhibidores de la corrosión para proteger al acero (por ejemplo la tiourea y sus derivados son eficientes para evitar la corrosión intergranular de los aceros inoxidables en soluciones de ácido sulfúrico), o bien eliminar por completo los iones agresivos del medio, lo cual es generalmente difícil en las aplicaciones prácticas.

Existe un numeroso conjunto de aleaciones de aluminio y cobre (duraluminio) de gran interés tecnológico debido a que, siendo muy livianos, presentan elevada resistencia mecánica cuando son sometidas a tratamientos térmicos adecuados. Por ejemplo, cuando se templa (es decir cuando se enfría rápidamente) una aleación Al-4%Cu desde, aproximadamente, 550ºC, se obtiene una única fase cuya resistencia mecánica, medida en términos de dureza, es baja. Sin embargo, si a esta aleación se la recuece hasta, aproximadamente, 200ºC, se produce el denominado "envejecimiento". Durante este proceso se forman precipitados de Al_2Cu en los límites de grano y, como consecuencia de ello, la dureza del material aumenta considerablemente. Sin embargo, este aumento de la resistencia mecánica trae aparejado una disminución del contenido de cobre en las zonas adyacentes al límite de grano. Estas zonas empobrecidas en soluto (cobre en este caso) tienden a corroerse más fácilmente que el resto de la aleación, dando origen al fenómeno de corrosión intergranular.

La conclusión que se extrae del comportamiento de las aleaciones envejecibles de Al-Cu es que conforme mejoran las propiedades mecánicas, empeora la resistencia a la corrosión intergranular, debiendo tomarse medidas adecuadas para proceder a su uso en medios potencialmente peligrosos.

3.2.2 Picado de metales

3.2.2.1 Morfología del picado y características generales del fenómeno

El ataque por picado es una forma de corrosión, extremadamente localizada que produce pequeños agujeros en un metal. Se observa como un ataque muy intenso en áreas del orden del mm^2, mientras que el resto del metal permanece inalterado. Se trata de un tipo de corrosión muy destructiva que puede provocar la perforación total del metal.

Frecuentemente, la picadura es difícil de detectar debido a que los pequeños orificios pueden ser tapados por los productos de corrosión. Además, el número y profundidad de los orificios puede variar enormemente, y por eso la extensión del daño producido puede ser difícil de evaluar. En los ensayos de laboratorio donde se induce la formación de picaduras se obtienen, en algunos casos, picaduras que se propagan en forma de huecos regulares (**Figura 3.25a**), mientras que en otros se obtienen picaduras que siguen ciertos planos cristalinos (**Figura 3.25b**). Sin embargo, las picaduras que se generan espontáneamente presentan, en la mayoría de los casos, un aspecto irregular. Un ejemplo típico es el picado de aluminio en soluciones de cloruro, del cual un ejemplo cotidiano lo constituye el picado de ollas de aluminio que, luego de varios años de uso, presentan picaduras hasta la zona donde, usualmente, llega el líquido salado (**Figura 3.26**). Otro ejemplo clásico es el picado de cañerías de acero en agua potable. Hay que destacar que el picado se presenta en numerosos metales, como níquel, magnesio, cobre, estaño, cinc, titanio, así como en muchas aleaciones, entre ellas los aceros inoxidables.

Para que ocurra picado, el medio corrosivo debe contener ciertos aniones "agresivos", entre los cuales el que aparece con más frecuencia es el cloruro. Otros aniones que causan picado son los bromuros, yoduros, percloratos, nitratos y sulfatos. En general, los iones agresivos son aniones de ácidos fuertes.

Algunos iones son inhibidores del proceso de picado. Por ejemplo, en acero inoxidable se observa que la propensión al picado por cloruros desaparece si se agrega a la solución una concentración determinada de ciertos aniones como nitrato, perclorato, cromato o sulfato.

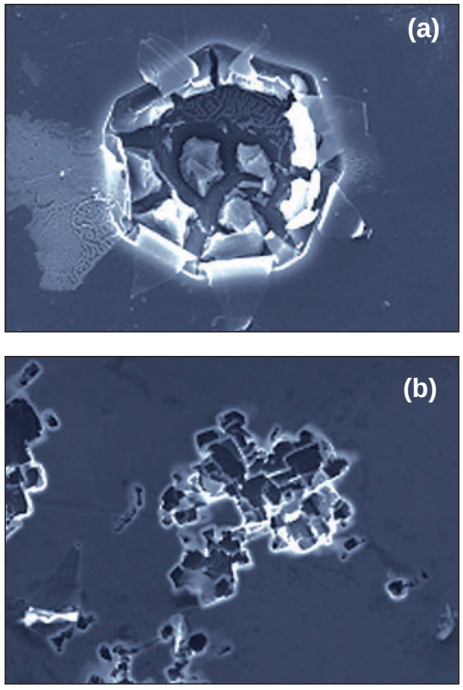


Figura 3.25. *(a) Picadura de morfología regular; (b) Picadura de morfología cristalográfica.*

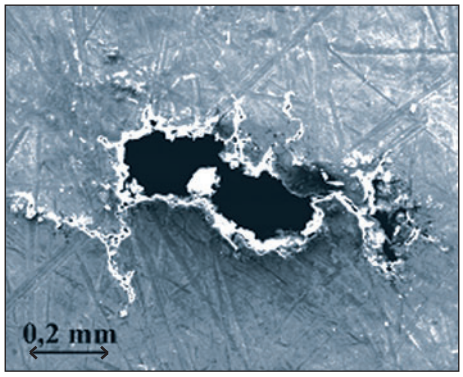


Figura 3.26. *Picadura pasante de forma irregular observada en un jarro de cocina de aluminio luego de varios años de uso.*

3.2.2.2 Mecanismo de picado

Se ha observado que la solución dentro de la picadura tiene una mayor concentración salina y un pH mucho más bajo que el resto de la solución. Por ejemplo, dentro de las picaduras de aluminio y hierro el pH suele estar comprendido entre 3 y 4, en tanto que en aceros inoxidables alcanza valores inferiores a 1. Estos valores de pH son independientes del pH de la solución, el cual puede ser mayor a 10.

Estas observaciones se explican a través del siguiente mecanismo de picado. Cuando el metal se corroe pasa a la solución en forma de iones:

$$Me \rightarrow Me^{++} + 2e^{-} \qquad [3.1]$$

(asumiendo a modo de ejemplo que el metal actúa con valencia 2). A su vez, los iones metálicos reaccionan con las moléculas de agua del medio corrosivo:

$$Me^{++} + H_2O \leftrightarrow Me(OH)^{+} + H^{+} \qquad [3.2]$$

La reacción [3.2] muestra una etapa simple de hidrólisis de los iones metálicos. La misma puede continuar de modo que el ion $Me(OH)^{+}$ reaccione con otra molécula de agua para dar $Me(OH)^{2}$.

Si el medio corrosivo contiene sales de ácidos débiles, o sea sales poco disociadas, los protones producidos en la reacción [3.2] reaccionarán con la sal de ácido débil:

$$H^{+} + NaL \leftrightarrow HL + Na^{+} \qquad [3.3]$$

donde L es el anión de un ácido débil. Así, la reacción [3.3] consumirá los protones producidos por la reacción [3.2] y no se observará una modificación importante del pH.

Sin embargo, si el medio contiene, solamente, aniones de ácidos fuertes (cloruros, bromuros, sulfatos) los aniones no captarán protones según la reacción [3.3]. Al sumar las reacciones [3.1] y [3.2] se ve que el proceso de corrosión conduce a una acumulación de protones, es decir, a un descenso del pH o formación de una zona de acidificación localizada. Por otra parte, valores bajos de pH hacen que los óxidos que pasivan a los metales dejen de ser estables. Luego, concluimos que si la disolución del metal ocurre en presencia de sales de ácidos fuertes, desciende el pH y esto conduce a la depasivación localizada del metal y al picado. Por otro lado, la presencia de iones de ácidos débiles (boratos, cromatos, carbonatos) evita el descenso del pH, actuando como inhibidores del picado.

3.2.2.3 Protección contra el picado

De todo lo expuesto se concluye que el picado se puede controlar agregando inhibidores o mediante una adecuada selección de aleaciones. Los inhibidores actúan, generalmente, consumiendo protones y, así, evitan la acidificación localizada. En última instancia, la mejor solución es recurrir a aleaciones que presenten gran resistencia al picado, como por ejemplo, los aceros inoxidables con altos contenido de cromo y molibdeno.

3.2.3 Corrosión bajo tensión

3.2.3.1 Descripción general del fenómeno

La ruptura en forma inesperada de ciertos materiales por la acción del medio ambiente es un problema que, a pesar de haber afectado a la tecnología desde la Edad de Bronce hasta la actualidad, aún no tiene una explicación científica completamente satisfactoria.

Pero,

¿qué es la corrosión bajo tensión? ¿cómo se manifiesta?

Para responder estas preguntas debemos conocer un poco las propiedades de los materiales. La idea de fragilidad está comúnmente asociada a materiales tales como el vidrio o las cerámicas. Si tomamos una pieza de vidrio que se haya partido en dos y unimos ambas partes, encontramos que el conjunto tiene las mismas dimensiones que antes de romperse. Decimos entonces que el material se ha roto en forma frágil, es decir sin deformarse. Por otra parte, materiales como la plastilina se deforman mucho antes de romperse. A este tipo de materiales los denominamos dúctiles. La gran mayoría de los metales son dúctiles. Basta pensar en un alambre de hierro común o en un alambre de algún metal precioso como la plata o el oro para convencerse que los metales pueden ser deformados, extensamente, antes de que se produzca la fractura.

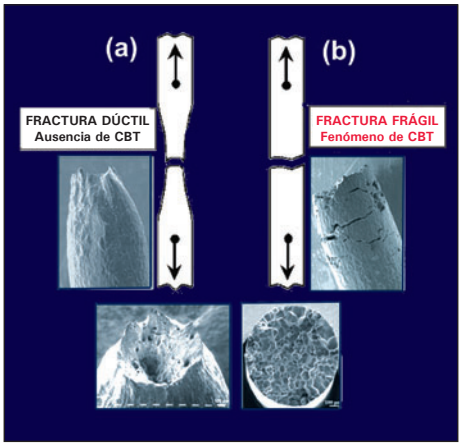


Figura 3.27. *(a) Metal sometido a fuerzas de tracción en un medio inerte (fractura dúctil y ausencia de corrosión bajo tensión, CBT). (b) Metal sometido a fuerzas de tracción en un medio corrosivo (fractura frágil y aparición del fenómeno de CBT).*

Obviamente, los materiales frágiles son evitados en aplicaciones o estructuras sometidas a fuerzas de tracción. Cuando se trata de calderas, aviones, gasoductos, turbinas, centrales nucleares, implantes para el cuerpo humano, etc., se evitan los materiales frágiles y se opta por los dúctiles. El problema aparece cuando, habiendo elegido un material dúctil, éste se comporta, inesperadamente, como frágil por acción del medio que lo rodea. **Este fenómeno es el que se ha dado en llamar "corrosión bajo tensión".**

Tal como hemos adelantado, la corrosión bajo tensión es el fenómeno por el cual un material dúctil (metal o aleación) expuesto a la acción de determinado medio corrosivo y en presencia de fuerzas de tracción, se fractura de forma frágil y a niveles de tensión inferiores a las esperadas en ausencia del medio corrosivo (**Figura 3.27**). En la **figura 3.28** se muestran las tres condiciones necesarias, pero no suficientes, para que ocurra el fenómeno de corrosión bajo tensión.

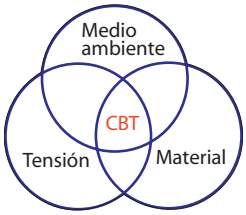


Figura 3.28. *Condiciones necesarias, pero no suficientes, para producir corrosión bajo tensión (CBT) en un material.*

Con respecto a los materiales que sufren corrosión bajo tensión, podemos decir que dicho fenómeno no está limitado a los metales y sus aleaciones sino que los plásticos y los vidrios, también, sufren corrosión bajo tensión. Con respecto al medio ambiente agresivo involucrado, puede ser una solución electrolítica o puede tratarse de otros medios iónicos tales como electrólitos fundidos o no iónicos, soluciones de no-electrólitos en solventes apolares e inclusive medios gaseosos. Las tensiones pueden ser fuerzas externas o tensiones residuales que posea el material como producto del modo de fabricación (cuando un metal es deformado en frío queda sometido a fuerzas internas; éstas sólo pueden ser eliminadas calentando el material durante un determinado lapso, proceso que se conoce como "relevado de tensiones"). La susceptibilidad a la corrosión bajo tensión se presenta sólo para determinadas combinaciones específicas de material y medio corrosivo. En la **tabla 3.1** se muestran algunas combinaciones material-medio corrosivo en donde se ha observado corrosión bajo tensión.

Algunas de las combinaciones material-medio corrosivo en las que se ha observado el fenómeno de corrosión bajo tensión. TABLA 3.1

Aleación	Medio
Aceros de baja aleación	Soluciones de nitrato, hidróxido, carbonatos y bicarbonatos
Aceros de bajo contenido de carbono	Electrólitos acuosos, en especial conteniendo ácido sulfhídrico
Aceros inoxidables austeníticos	Soluciones concentradas de cloruro a alta temperatura; vapor contaminado con cloruros
Aleaciones con alto contenido de níquel	Vapor de alta pureza
Latones	Soluciones amoniacales y de nitrito
Aleaciones de aluminio	Soluciones acuosas de cloruro, bromuro y yoduro
Aleaciones de titanio	Soluciones acuosas de cloruro, bromuro y yoduro; líquidos orgánicos; tetróxido de nitrógeno
Aleaciones de magnesio	Soluciones acuosas de cloruro
Aleaciones de circonio	Soluciones acuosas de cloruro; líquidos orgánicos; yodo gaseoso

El fenómeno de corrosión bajo tensión se manifiesta a través de la aparición de fisuras que se propagan en el tiempo hacia el interior del material en dirección perpendicular a la dirección de las fuerzas a las que se encuentra sometido el material (**Figura 3.29**). Estas fisuras no se propagan en forma instantánea, sino que avanzan en el material con una determinada velocidad. La velocidad de propagación de tales fisuras puede variar entre unos pocos milímetros por año hasta varios milímetros por hora. Una de las particularidades de las fisuras por corrosión bajo tensión es que presentan una pequeña abertura (la relación entre la profundidad y el ancho de las fisuras es en general muy grande), lo que hace que la corrosión bajo tensión sea una de las formas más insidiosas de ataque localizado, puesto que las pequeñas fisuras son, en la mayoría de los casos imperceptibles y, sin embargo, llevan a la ruptura total de un componente (**Figura 3.30**).

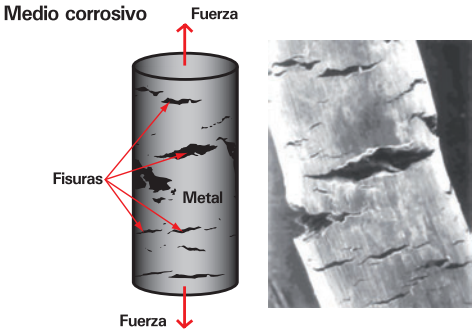


Figura 3.29. *Esquema del fenómeno de corrosión bajo tensión, en el cual aparecen fisuras en el material que se propagan perpendicularmente a la dirección de aplicación de la fuerza y fisuras en un alambre de latón.*

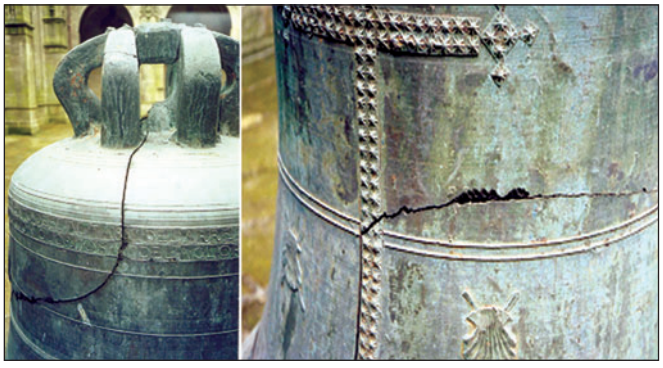


Figura 3.30. *Fisuras en campanas de bronce debidas a corrosión bajo tensión. Catedral de Santiago de Compostela, España.*

En su avance hacia el interior del material, las fisuras pueden seguir dos caminos (**Figura 3.31**): o bien la fisura avanza siguiendo los límites de grano (propagación intergranular), o bien avanza a través de los granos (fisuración transgranular). El modo de propagación depende del metal y el medio corrosivo, aunque, en algunos casos, se observan ambos modos de propagación simultánea o consecutivamente (propagación mixta).

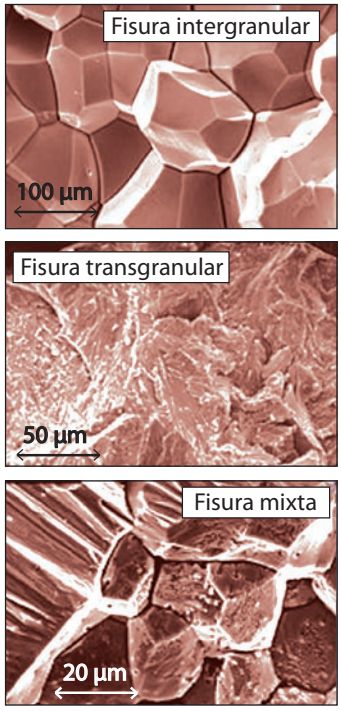


Figura 3.31. *Modos de propagación de fisuras por corrosión bajo tensión: intergranular, transgranular y mixta.*

3.2.3.2 Antecedentes históricos de corrosión bajo tensión

Es probable que ya en la Edad del Bronce, el hombre haya observado casos de fisuración por corrosión bajo tensión. Estudios arqueológicos muestran que piezas metálicas, particularmente de aleaciones de cobre, sufrían fallas de esta naturaleza. Sin embargo, no fue hasta fines del siglo XIX que se demostró por primera vez que la presencia de tensiones mecánicas sumadas a la acción de un medio corrosivo específico puede llevar a la ruptura frágil de un material dúctil. Se encontró que las aleaciones de oro de 13 quilates, deformadas en frío de manera que estaban sometidas a tensiones residuales, se fisuran cuando se las sumerge en una solución de cloruro férrico. El descubrimiento surgió a raíz del desarrollo de aleaciones nobles con el menor contenido posible de oro para fabricar, entre otras cosas, marcos de lentes. El descubrimiento fue motivado por la alta frecuencia con que estas lentes se fisuraban, posiblemente, por la acción del cloruro contenido en el sudor.

Otro caso importante de corrosión bajo tensión es el del latón (aleación de cobre con alrededor de 30 % de cinc). El descubrimiento ocurrió durante la guerra anglo-boer (a principios del siglo XX), cuando los cartuchos de armas de fuego construidos en latón y que habían estado almacenados cerca de establos presentaban abundantes fisuras. El problema era que estos cartuchos fisurados explotaban en las armas y causaban más bajas en las tropas propias que en las del enemigo. Luego de numerosos estudios se encontró que el origen del problema radicaba en la combinación de tensiones residuales que tenían los cartuchos con la acción de un medio corrosivo muy específico: el amoníaco que abunda en las zonas cercanas a los establos como resultado de la fermentación.

Con el correr del tiempo se fueron detectando otros metales que sufrían corrosión bajo tensión. Las aleaciones de aluminio (que son livianas y poseen buena resistencia mecánica) presentan características óptimas para la tecnología aeronáutica y aeroespacial. Sin embargo, sufren corrosión bajo tensión y fueron causa de fallas durante la construcción de los dirigibles en Alemania y, más recientemente, en el cohete Saturno y en el módulo lunar, durante el programa Apolo de la NASA. Otra falla por corrosión bajo tensión que sufrió este programa de la NASA fue la fisuración de tanques de combustibles construidos de una aleación de titanio. Estos tanques se utilizaban para almacenar tetróxido de dinitrógeno N_2O_4, oxidante muy enérgico que sólo era resistido por el

titanio. Sin embargo, ocurrieron fallas por corrosión bajo tensión, lo que originó un intenso programa de estudios para determinar las causas de la falla, que representaba un problema muy serio, no solamente por el costo que significaba desechar los recipientes ya fabricados, sino también por el retraso que causaría en el proyecto un cambio de diseño. Finalmente se descubrió que la falla ocurría cuando se usaba N_2O_4 de alta pureza. El proveedor de dicho compuesto, sabiendo que se trataba de un programa de gran interés nacional decidió mejorar la calidad del N_2O_4. Modificó la línea de producción logrando producir N_2O_4 de 99,99% de pureza, frente al 99,26% de pureza del producto standard. Pero eran las impurezas del producto anterior las que inhibían la corrosión bajo tensión del titanio en dicho medio.

El desarrollo del acero inoxidable sin duda revolucionó las industrias química, alimenticia, farmacéutica y otras, ya que constituye un material relativamente económico que permite manipular productos corrosivos. Sin embargo, este material también sufre corrosión bajo tensión y, en este caso, el agente corrosivo es una simple solución caliente de un compuesto muy extendido en la naturaleza: el cloruro de sodio (sal común). Este hecho es conocido por la comunidad científica desde hace tiempo. Las primeras publicaciones relacionadas con este tema datan del año 1944, a consecuencia de fallas en la industria cafetera y en máquinas para el teñido de lanas. No obstante, no siempre se toman los recaudos necesarios para evitar nuevas fallas.

Prueba de ello es lo que ocurrió en el año 1985, cuando colapsó el cielo raso de una piscina cubierta en Uster, cerca de Zurich, Suiza. El accidente causó 12 muertos y 2 heridos. El techo suspendido de hormigón era de una pieza, de aproximadamente 30 x 40 m, y pesaba unas 160 toneladas. Estaba suspendido por 207 barras de acero inoxidable, 30 de las cuales aparecieron fracturadas por corrosión bajo tensión. El dueño de la empresa constructora y el arquitecto fueron sometidos a juicio y declararon que nadie sabía, hasta 1985, que el acero inoxidable se podía corroer. El fenómeno que produjo la ruptura del techo de las piscinas no fue la corrosión general, sino la corrosión bajo tensión, ocurrida por la acción de las fuerzas a las que estaban sometidas las barras y a un medio ambiente muy húmedo con presencia de cloruro proveniente del cloro agregado a las piscinas, lo que permitió el desarrollo del proceso. El desconocimiento del fenómeno fue lo que produjo la catástrofe. Tanto el dueño como el arquitecto fueron encontrados culpables y condenados a prisión.

El problema se ha seguido repitiendo. Por ejemplo, en Holanda en 2001, un conducto de ventilación de una piscina cubierta se derrumbó por corrosión bajo tensión y ha habido muchos otros casos que no aparecen registrados. Recientemente, se ha tenido conocimiento de otro caso relacionado con un enorme acelerador de partículas, con el cual se busca recrear las condiciones inmediatamente posteriores al "Big Bang."

Se trata del Gran Colisionador de Hadrones (LHC por su sigla en inglés), la mayor y más compleja máquina jamás construida, que podría develar misterios sobre la física y responder interrogantes acerca del universo y su origen. Han participado del Proyecto 150 laboratorios de 34 países distintos. El acelerador es del tipo circular, de 27 km de longitud y está construido en la frontera entre Francia y Suiza. Ha costado 3.800 millones de dólares. Dicho acelerador posee un detector de partículas subatómicas compuesto de un número muy grande de tubos de latón (370.000), doblados en “L” por los cuales circula gas. Una vez finalizada la construcción del detector y antes de que se pusiera en funcionamiento el

acelerador, se encontró que los tubos de latón estaban fisurados por corrosión bajo tensión. Este inconveniente trajo aparejado una demora de un año y medio en el Proyecto, ya que debieron reemplazarse los 370.000 tubos ya instalados. El fenómeno podría haberse evitado, ya que la corrosión bajo tensión del latón es conocida desde la época en que se fisuraban los cartuchos en presencia de amoníaco. Hubiera bastado con realizar un relevamiento de las tensiones de los tubos deformados antes de su instalación. Luego, una vez fisurados, los tubos debieron ser reemplazados. Pero, lo llamativo es que fueron reemplazados por tubos de acero inoxidable, con el convencimiento de que el acero inoxidable no se corroe. Sin embargo, como ya se ha visto, en el caso de las piscinas esto no siempre es cierto. En el caso particular del detector de partículas se sabe que existe una alta humedad en el túnel. Por otra parte, el efecto de la radiación sobre tubos de PVC presentes en el túnel creará un medio muy agresivo (ácido clorhídrico HCl). Si gotas de este ácido cayesen sobre los nuevos tubos de acero inoxidable las consecuencias podrían ser nuevamente negativas, pues, se sabe que el acero inoxidable, sufre corrosión bajo tensión, en atmósfera de HCl, a temperatura ambiente. La conclusión que se obtiene de este hecho es que la cantidad de información acumulada es tan grande que ningún ser humano puede conocer todo. Por lo tanto, ningún proyecto serio se puede llevar adelante sin un enfoque interdisciplinario.

3.2.3.3 Modelos que explican el fenómeno de corrosión bajo tensión

A lo largo de los años se han propuesto numerosos modelos para explicar el fenómeno de corrosión bajo tensión. Algunos de ellos han tenido que ser descartados con el correr del tiempo al conocerse mejor la estructura de los metales. Otros están aún vigentes, pero ninguno de ellos ha sido totalmente exitoso a la hora de explicar el efecto de cada una de las variables sobre el fenómeno. En la Argentina, en la División Corrosión de la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), el Profesor Dr. José Galvele, investigador del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), se ha dedicado extensamente a estudiar el fenómeno de corrosión bajo tensión y ha propuesto un mecanismo que explica satisfactoriamente el porqué y a qué velocidad ocurre el fenómeno. Este mecanismo, que se ha dado en llamar "Mecanismo de movilidad superficial" (por razones que luego se explicarán brevemente), presenta la ventaja, a diferencia de otros, de que permite predecir nuevos casos de corrosión bajo tensión y la velocidad de propagación de fisuras a partir de ciertas propiedades del metal, del medio agresivo y de la temperatura. Sin embargo, este mecanismo aún no ha tenido aceptación general a pesar de haber sido aplicado exitosamente en muchos casos.

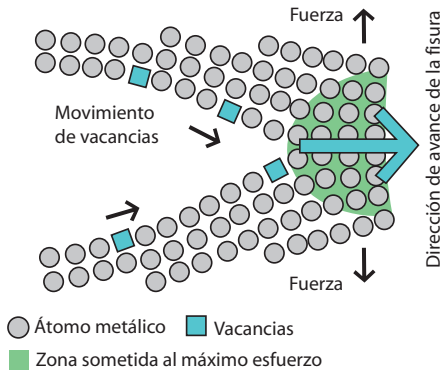


Figura 3.32. *Esquema del avance de la fisura en una red metálica.*

Como ya se ha explicado con anterioridad, los metales son sólidos cristalinos, en los cuales los átomos están perfectamente ordenados. Sin embargo, existen defectos en la estructura cristalina de los metales. Uno de estos defectos se denomina "vacancia" y es la ausencia de

un átomo de metal dentro de la estructura. Todos los metales poseen cierta concentración de vacancias o sitios en los que falta un átomo. Según el modelo de movilidad superficial, las fisuras se propagan en el metal cuando las vacancias se mueven hacia la punta de la fisura: cada vez que una vacancia llega a la punta de la fisura, ésta avanza una pequeña longitud (aproximadamente, el tamaño de un átomo) (**Figura 3.32**).

Pero,

¿qué es lo que hace que las vacancias se muevan hacia la punta de la fisura permitiendo el avance de la misma?

La movilidad de las vacancias está regulada, entre otras cosas, por la temperatura y por la presencia de ciertos compuestos sobre la superficie del metal. La temperatura aumenta la movilidad de las vacancias, produciendo un aumento de la velocidad con que se propagan las fisuras. Por otra parte, cuando el metal es expuesto a un determinado medio ambiente, se forman compuestos que se depositan sobre la superficie del mismo. Si los compuestos formados poseen bajo punto de fusión, la movilidad de las vacancias aumenta. Además, la existencia de tensiones también favorece el movimiento de las vacancias hacia la punta de la fisura. Por todo lo expuesto se concluye que, en la medida en que se forme un compuesto de bajo punto de fusión y que existan fuerzas de tracción sobre el metal, la presencia de algún defecto sobre la superficie del mismo, hará que una fisura comience a crecer a partir de allí y avance dentro del metal hasta que éste se rompa. Esta es la base del "mecanismo de movilidad superficial".

A partir de principios termodinámicos es posible hallar una ecuación para calcular la velocidad de avance de las fisuras. Este desarrollo teórico ha sido satisfactoriamente comprobado mediante experimentos en los cuales se ha medido la velocidad de propagación de fisuras, encontrándose buena correlación entre los valores predichos por la teoría y los medidos experimentalmente. Quedan todavía algunas cosas por explicar, pero teniendo en cuenta la complejidad del tema podemos afirmar que es muy probable que el "mecanismo de movilidad superficial" apunte en la dirección correcta, aunque, como toda teoría, necesite quizás de alguna corrección. Según el propio Dr. Galvele la dificultad radica en que no se sabe qué es lo que está ocurriendo a nivel atómico en el fondo de la fisura. Se espera, por lo tanto, que aparezca alguna técnica experimental que responda a esta pregunta, o el modelo computacional lo suficientemente sofisticado como para proveer esta información.

3.2.3.4 Métodos para combatir la corrosión bajo tensión

Los métodos para combatir la corrosión bajo tensión deben tener en cuenta las condiciones necesarias para que se produzca el fenómeno. Por ello, las medidas preventivas a adoptar pueden ser:

- eliminar las tensiones mecánicas, residuales o de servicio. Las tensiones residuales pueden ser eliminadas mediante adecuados tratamientos térmicos. Otra forma es convertir

las tensiones de tracción en tensiones superficiales de compresión mediante el bombardeo superficial con esferas de acero o de otro tipo (granallado). Las tensiones de servicio, por su parte, son prácticamente imposibles de eliminar;

- actuar sobre el medio corrosivo eliminando los iones agresivos que inducen al fenómeno, ya sea por destilación, desmineralización, degasificación, etc. En caso de no ser posible, se pueden agregar inhibidores al medio para contrarrestar su efecto;

- utilizar recubrimientos orgánicos que actúen como barrera entre el medio agresivo y el material para evitar el fenómeno, principalmente cuando estos recubrimientos son aplicados conjuntamente con inhibidores;

- modificar la aleación utilizando materiales con el agregado de determinados aleantes que disminuyen la susceptibilidad al fenómeno;

- realizar tratamientos superficiales. La modificación química y física de la superficie produce modificaciones importantes en el comportamiento de un material dado. Por ejemplo, los aceros de alta resistencia mejoran sus propiedades frente a la corrosión bajo tensión cuando se les efectúa un descarburizado superficial. El bombardeo superficial con esferas de acero, como ya se vio, también mejora las propiedades.

3.2.4 Corrosión-fatiga

3.2.4.1 Fatiga de los materiales

Se denomina fatiga a la tendencia de un material a fracturarse bajo la acción repetida de fuerzas cíclicas. Generalmente, estas fallas ocurren a niveles de tensiones bajos (menores al límite de fluencia del material) y luego de muchas aplicaciones cíclicas de las tensiones. En estos casos se origina una fisura por la fatiga y ésta se propaga hasta que el material se fractura. Al examinar una estructura que haya fallado por fatiga se observa que la falla comenzó en una grieta microscópica o en otro defecto similar. En cada ciclo de carga, la grieta va en aumento. Durante las cargas sucesivas, la grieta se va propagando por toda la sección y el material no dañado resulta insuficiente para soportar las cargas, entonces, de forma abrupta ocurre la rotura del elemento debido a la sobrecarga estática. Aun en el vacío, en gases inertes y en líquidos inertes como por ejemplo aceites, aparecen fisuras aunque la amplitud de la carga aplicada sea inferior al límite de ruptura del material.

Los ensayos para evaluar si un determinado material es susceptible a la fatiga son realizados sometiendo el material a tensiones o cargas cíclicas de varias magnitudes (S) y registrando el número de ciclos necesarios para que se produzca la fractura (N). Los resultados de tales ensayos son ejemplificados en la **figura 3.33.** Por medio de estos ensayos se encuentra, por ejemplo, que el tiempo de

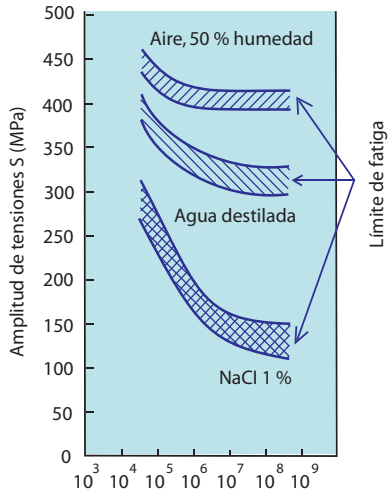


Figura 3.33. *Curvas S-N para un acero ensayado en aire (50% humedad), en agua destilada y en solución de cloruro de sodio 1%.*

vida de un acero u otra aleación ferrosa sometida a fatiga a bajos niveles de tensiones, es independiente del nivel de tensiones y este valor es llamado "límite de fatiga". En general, se asume que si un metal es tensionado por debajo de su límite de fatiga, perdurará un número infinito de ciclos sin fracturarse, es decir que es inmune al fenómeno de fatiga. Por su parte, los materiales no ferrosos tales como el aluminio y el magnesio, no poseen límite de fatiga. Su resistencia a la fatiga disminuye a medida que el nivel de tensiones disminuye, pero no llega a ser independiente del nivel de las mismas.

3.2.4.2 Corrosión-fatiga: descripción del fenómeno

Por su parte, la corrosión-fatiga puede ser definida como la acción combinada de un medio agresivo y fuerzas cíclicas, que conducen a la ruptura prematura del material. En esta definición, el término "combinada" debe ser enfatizado, puesto que ha sido demostrado que ni la aplicación de tensiones cíclicas por sí mismas (por ejemplo, en aire) ni el ataque corrosivo debido al medio, aplicados en forma separada, producen el mismo daño que su acción conjunta. Esto es, un material precorroído no muestra, necesariamente, una reducción en su resistencia a la fatiga, mientras que un material prefatigado al aire tampoco incrementa su velocidad de corrosión. En la **Figura 3.33** se muestra el efecto de la corrosión-fatiga para un acero en agua destilada y en solución acuosa de cloruro de sodio. Se puede observar que en estos medios el material sufre una brusca disminución de su resistencia a la fatiga.

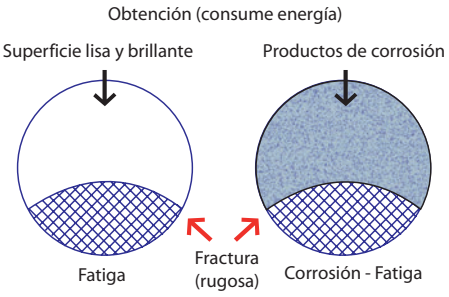


Figura 3.34. *Esquema de las diferencias entre la superficie de fractura correspondiente a un fenómeno de fatiga "pura" y la correspondiente a corrosión-fatiga.*

Como se ha mencionado anteriormente, los materiales se fracturan por fatiga y por corrosión-fatiga. Las superficies de fractura de los materiales que han sufrido fatiga "pura" son diferentes de las que han sufrido corrosión-fatiga. Mientras que en el primer caso se observa siempre una zona que corresponde a una superficie lisa y brillante, que es la que corresponde al fenómeno de fatiga, en el segundo caso puede ocurrir que la zona correspondiente al fenómeno de corrosión-fatiga se encuentre enmascarada por productos de corrosión que se van formando a medida que la fisura progresa (**Figura 3.34**). La mayoría de los casos observados de fallas por fatiga, son en realidad fallas por corrosión-fatiga, puesto que únicamente la fatiga que se produce en el vacío puede ser denominada como fatiga "pura". Se ha observado que para varios metales, aún el aire tiene una fuerte influencia al incrementar la velocidad de propagación de las fisuras por fatiga.

La primera observación de corrosión-fatiga data de 1917 cuando se notó el efecto que tenía el agua de mar sobre cables de acero. En este caso, obviamente, las fuerzas cíclicas eran originadas por las mareas y el movimiento del mar. En la actualidad, se le asigna una gran importancia al estudio de la corrosión-fatiga, debido a las roturas catastróficas potenciales en estructuras aeroespaciales, nucleares y marinas (plataformas offshore, submarinas), etc., y aunque es generalmente aceptado el hecho de que la corrosión-fatiga en medios acuosos es un proceso electroquímico, no se ha en-

contrado hasta el momento un mecanismo que sea capaz de explicar completamente el porqué del decrecimiento de la resistencia a la fatiga de un material en un medio corrosivo y la influencia de las diversas variables involucradas en el proceso.

3.2.4.3 Factores que afectan el fenómeno de corrosión-fatiga

Los factores ambientales influyen fuertemente en la resistencia a la corrosión-fatiga. En fatiga "pura", la frecuencia del ciclo de tensiones tiene poca influencia sobre el fenómeno. Este hecho es muy ventajoso puesto que los ensayos pueden llevarse a cabo rápidamente a altas frecuencias del ciclado de tensiones. Sin embargo, la corrosión-fatiga es fuertemente afectada por el ciclo de tensiones, siendo más pronunciada a bajas frecuencias. Esta dependencia puede ser debida al hecho de que a bajas frecuencias, se produce un mayor contacto metal-medio corrosivo para un mismo número de ciclos. Luego, al evaluar la susceptibilidad a la corrosión-fatiga es importante llevar a cabo los ensayos bajo las mismas condiciones experimentales que las que se encuentran en la práctica.

La presencia de determinados agentes corrosivos: el contenido de oxígeno, la temperatura, el pH y la composición de la solución influyen en la corrosión-fatiga. Por ejemplo, el hierro, los aceros, los aceros inoxidables y los bronces al aluminio poseen buena resistencia a la corrosión-fatiga en agua. Sin embargo, en agua de mar, los bronces al aluminio y los aceros inoxidables austeníticos retienen el 70 u 80% de su resistencia a la fatiga y las aleaciones con alto contenido de cromo sólo retienen el 30 ó 40%.

Los ensayos para determinar si un material es susceptible a la corrosión-fatiga son llevados a cabo aplicando tensiones cíclicas para lo cual se emplean máquinas hidráulicas. En estos ensayos se registra el número de ciclos hasta la fractura. Los resultados obtenidos son graficados en una curva del tipo S-N: la amplitud del ciclo de tensiones como una función del número de ciclos hasta la rotura (**Figura 3.33**).

3.2.4.4 Mecanismos tendientes a explicar el fenómeno de corrosión-fatiga

A la hora de explicar el fenómeno de corrosión-fatiga, ninguna de las teorías propuestas da una explicación exhaustiva. En general, estas teorías están basadas en alguno de los siguientes fenómenos:

- *existencia de concentración de tensiones en la base de picaduras creadas por un proceso corrosivo.* Esta propuesta se basa en la observación de que los materiales que fallaron por corrosión-fatiga presentan gran cantidad de fisuras que se originan en picaduras hemisféricas sobre la superficie del material;

- *ataque electroquímico donde se produce la ruptura de películas protectoras.* La ruptura de la película pasiva debida a las tensiones mecánicas incrementaría el ataque corrosivo en dichas zonas. Según esta explicación bajas frecuencias permitirían dar tiempo para la reparación de la película y se encontraría un aumento de la resistencia a la corrosión-fatiga;

- *efecto de moléculas adsorbidas sobre el metal.* Esta explicación se basa en el hecho de que la resistencia mecánica de un acero puede ser reducida por el mojado de la superficie con agua, alcohol y otros agentes químicos. Dicho mojado produce una dilatación en el cuerpo sólido debido a la reducción de la energía superficial, y consecuentemente la posterior deformación mecánica puede ser llevada a cabo más fácilmente;

- *ataque electroquímico que ocurre, preferencialmente, sobre áreas deformadas del metal.* El metal distorsionado actuaría como ánodo mientras que el metal sin deformar actuaría como cátodo. Luego, las fisuras avanzarían por la combinación de una acción mecánica con una electroquímica. Según este mecanismo la corrosión-fatiga aparecería cuando el metal es tensionado cíclicamente y cuando los átomos en la punta de la fisura se transforman en electroquímicamente activos. Si estos átomos no están activos (condición estática) el material deja de ser susceptible al fenómeno.

3.2.4.5 Prevención de la corrosión-fatiga

La prevención del fenómeno de corrosión-fatiga puede llevarse a cabo de las siguientes formas:

- reduciendo o eliminando las tensiones sobre el componente en cuestión. Si se trata de tensiones externas, se debe modificar el diseño de la estructura. Por ejemplo, se ha encontrado corrosión-fatiga en materiales sometidos a vibraciones. Por lo tanto en la etapa de diseño se debe asegurar la ausencia de vibraciones estructurales significativas. Por otro lado, si se trata de tensiones internas del material se puede optar por realizar tratamientos térmicos de relevados de tensiones, o por el granallado de la superficie que induce la presencia de tensiones de compresión (las cuales son inofensivas);

- usando inhibidores de corrosión;

- realizando recubrimientos tales como zinc electrodepositado, níquel, cobre o nitruros depositados sobre la superficie del material de manera que lo protejan del medio ambiente;

- utilizando materiales con bajo límite de fluencia (en la medida de lo posible). El aumento del límite de fluencia de un material, mejora la resistencia a la fatiga "pura", pero tiene efectos opuestos sobre la corrosión-fatiga. En el caso de resistencia de la fatiga "pura", las aleaciones con alto límite de fluencia ven dificultada la formación de fisuras. Sin embargo, una vez que se nucleó una fisura en un material de alto límite de fluencia, ésta generalmente se propaga mucho más rápidamente que en un material de bajo límite de fluencia. Dado que en la corrosión-fatiga las fisuras son nucleadas por la acción corrosiva del medio, los materiales de alto límite de fluencia presentan una baja resistencia a la corrosión-fatiga.

3.2.5 Corrosión microbiológica

3.2.5.1 Generalidades

La corrosión microbiológica es un proceso de corrosión electroquímica en el cual participan microorganismos. El sistema de dos componentes (metal+solución) presente en la corrosión electroquímica cambia a un sistema de tres componentes (metal+solución+microorganismos). Por ende, la corrosión microbiológica constituye un área de estudio interdisciplinario donde deben aunarse criterios de varias especialidades científicas. A partir de la década del 60 la cantidad creciente de problemas de ensuciamiento biológico y corrosión debida a la presencia de microorganismos en diversas industrias (principalmente en la del petróleo y sus derivados) ha motivado que se haya tomado mayor conciencia de la necesidad de entender mejor estos procesos y desarrollar métodos de protección y prevención.

La corrosión microbiológica se presenta en numerosas industrias. El 50% de los casos de corrosión en estructuras metálicas enterradas en suelos (cañerías de distribución) son de origen biológico. La industria del petróleo también presenta numerosos problemas de corrosión y ensuciamiento biológico. La corrosión microbiológica de tanques integrales de aviones construidos en aleaciones de aluminio, así como los problemas de taponamiento de filtros y mal funcionamiento del instrumental de medida e inyectores, es reconocida en la aviación comercial y militar desde el uso masivo de aviones a retropropulsión como consecuencia de los contaminantes microbianos de los combustibles tipo querosene.

Obviamente, la presencia de microorganismos también afecta a la industria naval en general, atacando cascos de embarcaciones, motores marinos, tanques de combustibles y plataformas marinas de extracción de petróleo. Otras actividades industriales afectadas por la corrosión microbiológica son la distribución y almacenamiento de agua potable, las industrias petroquímicas y de procesos químicos, alimentaria, de producción de papel, refinerías de alcohol, etc. Finalmente, entre otros casos relacionados con degradación microbiana cabe citar el deterioro del mármol, del hormigón y la destrucción de la madera.

En la corrosión microbiológica, la acción de los microorganismos tiene lugar en la interfase entre el metal y el líquido circundante, en donde se forma una biopelícula. En general, los tamaños de los microorganismos involucrados en los procesos de corrosión (bacterias, hongos, levaduras y microalgas) varían bastante, pero se encuentran dentro del orden de los micrómetros. Estas dimensiones tan pequeñas permiten que los microorganismos puedan colonizar áreas generalmente inaccesibles como el interior de picaduras y resistir a la fuerza de desplazamiento proveniente del flujo de líquido en una tubería. Las reducidas dimensiones y peso, a su vez, facilitan una rápida dispersión de los microorganismos por los factores ambientales. Estos factores, sumados a la gran capacidad de multiplicación de los microorganismos (una bacteria se reproduce con un tiempo de generación promedio de 30 minutos, de modo que de una sola célula inicial se originan un millón de células en tan solo 10 horas), permiten entender que la interfase metal/solución puede ser totalmente modificada por la presencia microbiana en pocas horas.

La pregunta que surge es ¿por qué la presencia de bacterias sobre la superficie de un metal puede resultar nociva para el mismo? La razón es que gran parte de los productos metabólicos producidos por los microorganismos son de naturaleza corrosiva y transforman el medio circundante al metal de inerte en agresivo. Además, la alta relación superficie/volumen de la mayoría de los microorganismos les permite interaccionar en forma muy activa con el medio líquido circundante haciendo que un proceso de corrosión incremente su velocidad en mil a cien mil veces.

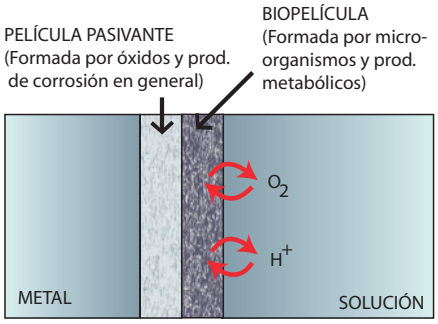


Figura 3.35. *Esquema idealizado de la interfase metal-solución en presencia de una biopelícula. Se muestra la transferencia a través de la interfase de los dos reactivos más importantes en los procesos de corrosión.*

En presencia de microorganismos la interfase metal/solución se cubre de depósitos orgánicos vivientes o de sus productos de descomposición, proceso denominado *bioensuciamiento.* Los microorganismos se adhieren firmemente a casi todas las superficies que se sumergen en un medio acuoso. Estas células microbianas inmovilizadas en la interfase crecen y se reproducen produciendo además, material polimérico extracelular. Esta producción de material polimérico es propia de los microorganismos encontrados en ambientes industriales y naturales caracterizados por la presencia de bajos niveles de nutrientes y no se encuentra en los microorganismos cultivados en laboratorio en medios ricos en nutrientes. La biopelícula puede alcanzar rápidamente un espesor cercano a dos milímetros y puede contener aproximadamente un millón de bacterias o varios cientos de miles de microalgas por centímetro cuadrado. Luego de establecida esta microcomunidad, es seguida por la colonización de microorganismos de mayores dimensiones, fácilmente visibles a simple vista en instalaciones portuarias, cascos de embarcaciones o instalaciones fuera de la costa. La presencia de biopelículas en el casco de una embarcación puede ser aceptada sin consecuencias importantes como no sean el aumento de la fricción con el agua y el consiguiente incremento del consumo de combustible, pero su presencia en la superficie interna de tubos de intercambiadores de calor puede ser altamente perjudicial. Así, la existencia de una película de 250 micrómetros de espesor puede ocasionar una reducción de hasta un 50% en el coeficiente de transferencia de calor en un equipo intercambiador de energía térmica oceánica.

Un esquema simplificado de la interfase metal/solución en presencia de *una biopelícula* es mostrado en la **figura 3.35**, en la cual se ha señalado la transferencia a través de la estructura mixta (película pasivante inorgánica/biopelícula) de protones y oxígeno, reactivos importantes del proceso de corrosión. Si se considera que los microorganismos pueden alterar la concentración o difusión de esas dos especies a través de la respiración (consumo de oxígeno) o la producción de metabolitos ácidos (producción de protones) se puede comprender la importancia de las biopelículas en las reacciones de corrosión.

3.2.5.2 Mecanismos de corrosión microbiológica

A continuación se presentan los ejemplos más frecuentes de corrosión microbiológica, con sus correspondientes mecanismos, clasificando estos casos según el efecto que los microorganismos producen sobre el medio:

- corrosión debida a la formación de ácidos;
- corrosión por la acción de bacterias reductoras;
- corrosión por aireación diferencial;
- corrosión por la acción combinada de bacterias;

3.2.5.2.a Corrosión debida a la formación de ácidos

Un grupo de bacterias del género *Thiobacillus* oxida al azufre y a sus compuestos con la producción de ácido sulfúrico que actúa como agente corrosivo. Estas bacterias son aerobias y autotróficas, es decir necesitan del oxígeno y sintetizan su propio material celular a partir de compuestos inorgánicos de nitrógeno y carbono (**Figura 3.36)**. La energía para dicha síntesis proviene justamente de la oxidación del azufre y sus compuestos a ácido sulfúrico, a través de la siguiente reacción:

$$2\,S + 3\,O_2 + 2\,H_2O \longrightarrow 2\,H_2SO_4 + \text{energía}$$

La temperatura óptima para el crecimiento de estas bacterias está entre los 25 y 30ºC, y no sobreviven por encima de los 60ºC. Sus procesos metabólicos originan pH cercanos a 2. Como ejemplo de corrosión causada por estas bacterias, cabe señalar la destrucción de tuberías de hormigón o de aceros al carbono que conducen aguas poluídas y que contienen H_2S, aunque también la fuente de azufre puede ser la misma atmósfera poluída. La protección contra esta forma de corrosión se basa en eliminar la fuente de azufre, el empleo de protección catódica (que se describirá más adelante) o la sustitución de tubos de acero o de cemento por tubos plásticos como polietileno o poliéster reforzado con fibra de vidrio.

Figura 3.36. *Bacteria Acidithiobacillus ferrooxidans responsable de oxidar al azufre y a sus compuestos. El nombre de esta bacteria indica varias cosas: Acidithiobacillus, es acidófilo, porque crece en pH ácido, es thio, porque es capaz de oxidar compuestos de azufre y es un bacillus, porque tiene forma de bastón, y ferrooxidans, porque además puede oxidar el hierro.*

Otro ejemplo lo constituyen las bacterias del género *Ferrobacillus ferroxidans,* capaces de acelerar la oxidación de depósitos de pirita (FeS_2) a ácido sulfúrico:

$$2\,FeS_2 + 7\,O_2 + 2\,H_2O \longrightarrow 2\,FeSO_4 + 2\,H_2SO_4 + \text{energía}$$

Estas bacterias son responsables de la oxidación de pirita a ácido sulfúrico en minas de carbón y de oro, y debido a la naturaleza ácida del agua generada, se produce corrosión en las máquinas de bombeo y en todas las instalaciones de las minas. La protección contra la corrosión está dada por el empleo de materiales resistentes al ácido sulfúrico en bombas y cañerías o por la neutralización de la acidez mediante el agregado de cal (CaO).

3.2.5.2.b Corrosión por la acción de bacterias reductoras

El hierro en medios desaireados tales como aguas o suelos, normalmente no sufre una corrosión considerable. Sin embargo, en ciertos casos se presenta una corrosión impor-

tante. Eso ocurre en aguas o suelos húmedos que contienen bacterias capaces de utilizar en sus metabolismos hidrógeno libre o combinado con compuestos orgánicos. Dentro de dichas bacterias se encuentran las siguientes:

- bacterias reductoras de nitrato (*Micrococcus denitrificans*);
- bacterias reductoras de dióxido de carbono (*Methanobacterium omeliansky*);
- bacterias reductoras de sulfato (*Desulfovibrio desulfuricans*).

Las reacciones a las que dan lugar son, respectivamente:

$$8\ H + NO_3^- \longrightarrow NH_3 + 2\ H_2O + OH^- + \text{energía}$$

$$8\ H + CO_2 \longrightarrow CH_4 + 2\ H_2O + \text{energía}$$

$$8\ H + SO_4^{2-} \longrightarrow 4\ H_2O + S^{2-} + \text{energía}$$

Tomando como ejemplo la corrosión del hierro, las reacciones correspondientes son:

$$4\ Fe + HNO_3 + 5\ H_2O \longrightarrow 4\ Fe(OH)_2 + NH_3$$

$$4\ Fe + CO_2 + 6\ H_2O \longrightarrow 4\ Fe(OH)_2 + CH_4$$

$$4\ Fe + H_2SO_4 + 2\ H_2O \longrightarrow 3\ Fe(OH)_2 + FeS$$

Estas bacterias, que son anaerobias, y que por lo tanto se desenvuelven en ausencia de aire, obtienen la energía necesaria para sus procesos metabólicos a partir de las reacciones arriba señaladas.

En el campo de la corrosión, los casos más frecuentes son los relacionados con la presencia de bacterias reductoras de sulfato. Estas bacterias se encuentran generalmente en regiones estancas, debajo de depósitos, en el interior de picaduras, en filtros (principalmente de arena), alrededor de estructuras enterradas o en pozos de recuperación secundaria de petróleo.

Como métodos de protección para este tipo de corrosión podemos citar los siguientes:

- protección catódica;
- revestimientos protectores como asfalto, concreto, etc;
- empleo de materiales no ferrosos como caños plásticos y en algunos casos cobre, aluminio o plomo;
- empleo de cromatos como inhibidores del crecimiento de bacterias. Este método es empleado en sistemas cerrados, como intercambiadores, tanques de almacenamiento, sistemas de agua caliente, etc., aunque en los últimos años, y por razones ecológicas, se trata de evitar el uso de cromatos;
- empleo de bactericidas, tales como telurito de potasio, bromuro de cetil piridinio, o-nitrofenol, selenuros inorgánicos, fenoles halogenados (pentaclorofenóxido de sodio es el de mejores resultados), cloro, sales de amonio cuaternario, imidazolinas, etc.

3.2.5.2.c Corrosión por bacterias oxidantes del hierro

Varios microorganismos tales como algas, hongos y bacterias forman productos metabólicos insolubles que quedan adheridos a la superficie metálica bajo la forma de películas o tubérculos. Los sistemas de refrigeración presentan condiciones particularmente adecuadas para la supervivencia y crecimiento de los microorganismos (temperatura y presencia de nutrientes) y, en ellos, se produce un gran desarrollo bacteriano. Por ejemplo, las bacterias aerobias del hierro tales como la *Gallionella ferruginea,* oxidan los iones Fe^{2+} presentes en el agua a iones Fe^{3+}, que forman $Fe_2O_3.H_2O$ o $Fe(OH)_3$ insolubles. Estas bacterias se desarrollan en un ámbito de temperaturas entre 0 y 40ºC, siendo el rango óptimo entre 6 y 25ºC, y a valores de pH entre 5,5 y 8,2, siendo el mejor 6,5.

Si el agua del sistema de refrigeración contiene bicarbonato de hierro (II) soluble, se tiene la siguiente reacción que es acelerada por las bacterias del hierro:

$$2\ Fe(HCO_3) + 1/2\ O_2 \longrightarrow Fe_2O_3 + H_2O + 2\ CO_2$$

El óxido férrico (Fe_2O_3), insoluble, se adhiere a las paredes de las cañerías formando tubérculos que ocasionan inconvenientes tales como la disminución del diámetro de la cañería imposibilitando altos caudales y las interferencias en la transferencia de calor.

Para evitar los inconvenientes causados por las bacterias del hierro, las medidas más importantes a tomar son:

- remover el hierro del agua oxidándolo por aireación o por cloración y luego filtrándolo;
- precipitar el hierro durante el proceso de ablandamiento del agua por medio de hidróxido de calcio y burbujeo de aire;
- usar biocidas;
- limpiar periódicamente el sistema. Esta limpieza puede ser efectuada con el sistema parado o en funcionamiento. En sistemas parados se puede emplear ácido clorhídrico que contenga inhibidores de corrosión. Para sistemas en operación deben usarse reactivos no ácidos, conteniendo complejantes del hierro tales como el etilendiamino tetraacetato de sodio o el gluconato de sodio conjuntamente con agentes dispersantes y tensioactivos;
- emplear inhibidores como silicato de sodio o polifosfatos que evitan la formación de tubérculos.

3.2.5.2.d Corrosión por la acción combinada de bacterias

Varios casos de corrosión microbiológica son debidos a la acción simultánea de diversas bacterias, como por ejemplo:

- reducción de sulfato y formación de un medio ácido: en este caso actúan conjuntamente las bacterias reductoras de sulfato, formando H_2S que luego es oxidado a H_2SO_4 por la especie *Thiobacillus thiooxidans;*

- acción conjunta de bacterias reductoras de sulfato y bacterias del hierro que actúan simultáneamente cuando en el centro de los tubérculos ocasionados por las bacterias del hierro, crecen bacterias anaerobias reductoras del sulfato, ocasionando corrosión localizada por debajo de los tubérculos y produciendo picaduras. Cuando se remueve un tubérculo de $Fe_2O_3.H_2O$ se observa un residuo negro de sulfuro de hierro (FeS) y un residuo oscuro de magnetita (Fe_3O_4), producto formado por un proceso de corrosión localizada.

3.2.5.3 Protección general contra la corrosión microbiológica

Como medidas generales y más importantes contra la corrosión ocasionada por el crecimiento microbiano deben ser citadas las siguientes:

- limpieza sistemática de los equipos: puede ser química o mecánica;
- eliminación de áreas estancas: esta medida en general dificulta el crecimiento microbiano;
- empleo adecuado de biocidas: puede ser efectuado por medio de la adición continua de pequeñas cantidades o por el agregado periódico de grandes cantidades. En algunos casos suele emplearse una mezcla de biocidas o alternar el tipo empleado a efectos de evitar que los microorganismos generen resistencia a determinados biocidas;
- aireación: evita el desarrollo de bacterias reductoras de sulfato que son anaerobias;
- variación del pH: a pH elevados se dificulta el desarrollo de bacterias. No es aconsejable la disminución del pH debido a que el medio ácido generado es frecuentemente corrosivo;
- revestimientos: para la protección externa de cañerías enterradas se aconseja usar revestimientos de polietileno, PVC o alquitrán;
- protección catódica: además de proteger a los aceros al carbono de otros tipos de corrosión, genera sobre la interfase metal-medio un pH alcalino que impide el desarrollo de bacterias (esto se describirá en detalle en la próxima sección).

□ 3.3 Métodos generales de protección contra la corrosión

Básicamente, todos los métodos que existen para lograr controlar la corrosión de los materiales metálicos son intentos para interferir con el mecanismo que la genera, de manera tal que se pueda hacer que ésta sea lo más lenta posible. Para que exista el fenómeno de corrosión deben existir simultáneamente una reacción anódica (la disolución del metal), una reacción catódica (que consume los electrones generados en la reacción anódica), un conductor metálico y una solución conductora, además de una diferencia de potencial entre los electrodos o zonas anódicas y catódicas. Si se elimina alguno de estos componentes será factible detener al proceso de corrosión. En la práctica, existen tres maneras de lograr esto:

1) empleando recubrimientos protectores. Esto puede lograrse mediante el empleo de pinturas o resinas, depósitos metálicos de espesor suficiente o por la aplicación de

recubrimientos diversos. De esta forma, se puede aislar el metal del contacto directo con el medio agresivo (agua, suelo y atmósfera por lo general);

2) protegiendo catódicamente. Por ejemplo, si se conecta eléctricamente al acero con un metal más activo (cinc o magnesio), se puede llegar a suprimir la corrosión del acero, ya que dejará de actuar como ánodo y pasará a comportarse como cátodo, dejando el papel de ánodo al metal más activo. Éste es el principio de la protección catódica, que también se puede lograr "inyectando" electrones al metal que se quiere proteger;

3) agregando inhibidores de corrosión. La adición en el medio agresivo de ciertas sustancias, llamadas inhibidores, puede llegar a disminuir o detener el proceso de corrosión. En la práctica, esto lleva a una modificación del entorno o medio ambiente al cual está expuesto el metal.

A continuación se verá con cierto detalle, en qué consiste cada una de las tres maneras propuestas de luchar contra la corrosión.

3.3.1 Recubrimientos protectores

Estos recubrimientos se utilizan para aislar el metal del medio agresivo. En primer lugar, se verán aquellos recubrimientos metálicos y no-metálicos que se pueden aplicar al metal a proteger, sin una modificación notable de la superficie metálica.

Dentro de los recubrimientos no-metálicos se pueden incluir a las pinturas, barnices, lacas, resinas naturales o sintéticas y a las grasas, ceras y aceites empleados durante el almacenamiento o transporte de materiales metálicos ya manufacturados y que proporcionan una protección temporal. También se encuentran dentro de este grupo a los recubrimientos orgánicos de materiales plásticos tales como esmaltes vitrificados resistentes a la intemperie, al calor y a los ácidos.

Por su parte, los recubrimientos metálicos pueden lograrse mediante la electrodeposición de metales como el níquel, cinc, cobre, cadmio, estaño, cromo, etc.; por inmersión en metales fundidos tal como el cinc (galvanizado en caliente) o aluminio (aluminizado), etc.; o por proyección del metal fundido tal como el cinc, aluminio, estaño y plomo mediante el empleo de una pistola atomizadora.

También es posible realizar un recubrimiento metálico por reducción química, sin el pasaje de corriente, por medio de un proceso denominado *electroless.* Por ese procedimiento se pueden lograr depósitos de níquel, cobre, paladio, etc. Los recubrimientos formados por modificación química de la superficie del metal son los denominados recubrimientos de conversión, y consisten en el tratamiento de la superficie del metal con la consiguiente modificación de la misma. Entre las modificaciones químicas de la superficie del metal podemos distinguir los recubrimientos de fosfato, de cromato y los producidos por anodizado.

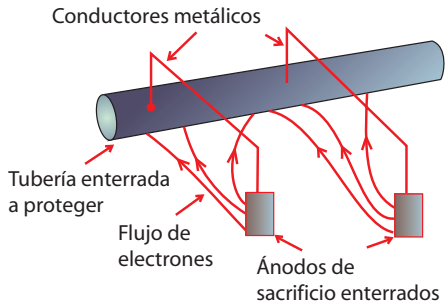


Figura 3.37. *Protección catódica de estructuras enterradas mediante el empleo de ánodos de sacrificio.*

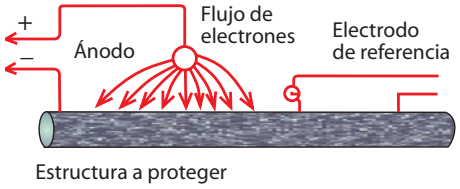


Figura 3.38. *Protección catódica mediante el empleo de corriente impresa.*

El fosfatado se aplica, principalmente, al acero, pero también puede realizarse sobre cinc y cadmio y consiste en tratar al material en una solución diluida de fosfato de hierro, cinc o manganeso en ácido fosfórico diluido. Los recubrimientos de fosfato proporcionan una protección limitada, pero en cambio resultan ser una base excelente para la pintura posterior. El recubrimiento de cromato se puede efectuar sobre el aluminio y sus aleaciones, magnesio y sus aleaciones, cadmio y cinc. Por lo general, confieren un alto grado de resistencia a la corrosión y son una buena preparación para la aplicación posterior de pintura. Finalmente, los recubrimientos producidos por anodizado consisten en efectuar un proceso electrolítico en el cual sobre el metal tratado se produce una capa de óxido en su superficie. Este proceso se aplica a varios metales no-ferrosos, pero principalmente al aluminio y a sus aleaciones. Proporciona una buena protección y también resulta un buen tratamiento previo para la pintura posterior.

Entre los recubrimientos con modificación de la superficie del metal también se pueden incluir los procesos de cementación. En este proceso, se convierte la superficie externa de la parte metálica que se quiere proteger, en una aleación de alta resistencia a la corrosión. El proceso consiste en calentar la superficie metálica en contacto con polvo de cinc, polvo de aluminio o un compuesto gaseoso de cromo. Se obtienen capas de un considerable espesor y muy resistentes a la corrosión.

3.3.2 Protección catódica

La protección catódica constituye, sin duda, el más importante de todos los métodos empleados para prevenir la corrosión de estructuras metálicas enterradas en el suelo o sumergidas en medios acuosos. Como la corrosión es un fenómeno electroquímico, se puede intentar combatirlo conectando eléctricamente el metal que se quiere proteger a otro metal menos noble, según la serie galvánica, que actuará entonces como ánodo de sacrificio (también llamado galvánico); o bien conectándolo al polo negativo de una fuente exterior de corriente continua de manera de "obligarlo" a que se encuentre dentro de la zona de *Inmunidad* del Diagrama de Pourbaix. El primer caso constituye la protección catódica con los denominados *ánodos de sacrificio* y el segundo la protección catódica por *corriente impresa.*

Una estructura puede ser protegida contra la corrosión mediante un ánodo de sacrificio, conectando eléctricamente al metal que se quiere proteger con uno más activo, que es el que actuará como ánodo de sacrificio. De esta manera la estructura actuará como cátodo y quedará protegida por el "sacrificio" del ánodo que se corroerá. Este método se utiliza cuando resulta inconveniente una fuente externa de corriente (ver más adelante protección por

corriente impresa) y los ánodos de sacrificio más habituales son de magnesio, aleaciones base de magnesio, cinc y aluminio (**Figura 3.37**).

En cuanto a la protección catódica por corriente impresa, la protección se logra aplicando una corriente externa a partir de un rectificador que suministra corriente continua de bajo voltaje. El terminal positivo de la fuente de corriente se conecta a un ánodo auxiliar (grafito o titanio, por ejemplo) localizado a una determinada distancia de la estructura a proteger y el terminal negativo se conecta a la estructura metálica (**Figura 3.38**). Algunos de los materiales que se pueden proteger por este método incluyen al acero, cobre, plomo y bronce (aleación cobre-estaño). Las aplicaciones de esta técnica incluyen barcos, tuberías, tanques de almacenamiento, puentes, etc. En la práctica, la corriente necesaria para proteger una estructura desnuda suele ser demasiado grande como para ser rentable económicamente. Es por ese motivo que la estructura se recubre con algún revestimiento para proporcionarle protección frente al medio agresivo, reservándose la protección catódica para proteger la estructura sólo en aquellos puntos en que no pueda lograrlo el revestimiento.

Dentro de las aplicaciones prácticas de la protección catódica cabe destacar la protección de depósitos de agua dulce. Estos depósitos de agua potable, tanto industriales como domésticos, se pueden proteger mediante el empleo de ánodos de sacrificio. Es lo que ocurre en las instalaciones domiciliarias de agua caliente, donde los termotanques contienen en su interior barras de metal activo (magnesio, generalmente) que protegen al acero del tanque, y que deben ser reemplazados periódicamente para que puedan seguir cumpliendo con su función.

La protección de tuberías enterradas es, probablemente, uno de los casos donde es más empleada la protección catódica. Los miles y miles de kilómetros de tuberías enterradas que se utilizan para transportar agua o petróleo están protegidos, por lo general, mediante tratamiento catódico, además de determinados revestimientos, cuando el caso lo requiere. Básicamente, se determina la resistencia eléctrica del suelo para identificar aquellos lugares en los cuales tal resistencia es baja, ya que es indicio de posibilidad de corrosión.

Sólo se han citado algunas de las aplicaciones de la protección catódica ya que su campo es mucho más amplio. En general, por este procedimiento se pueden proteger los metales que están en contacto con medios conductores agresivos.

3.3.3 Los inhibidores de corrosión

Los inhibidores de corrosión son sustancias químicas que protegen al metal contra el ataque electroquímico de soluciones agresivas. Son usados ampliamente por la industria para modificar el comportamiento de las aguas, a efectos de un mejor control de la corrosión.

El principio del funcionamiento de los inhibidores es formar sobre la superficie del metal que se corroe, un compuesto insoluble o absorber una determinada materia orgánica que lentifique el fenómeno de la corrosión. El comportamiento de los inhibidores puede

ser muchas veces peligroso, ya que en función de la concentración o de las circunstancias, pueden jugar tanto el papel de inhibidores como de estimuladores de la corrosión.

Los hay de dos tipos, aunque a veces se utiliza una combinación de ambos: por un lado están los denominados inhibidores anódicos, que desfavorecen la reacción de disolución del metal. Dentro de este grupo se encuentran el hidróxido de sodio, carbonato, silicatos y borato de sodio, ciertos fosfatos, cromato de sodio, nitrito y benzoato de sodio, etc. Los inhibidores catódicos, a su vez, impiden la ocurrencia del proceso catódico. Dentro de este grupo cabe destacar al sulfato de cinc, sulfato de magnesio, bicarbonato de calcio, etc.

Por ejemplo, la disolución del acero en aguas de pH neutro tiene lugar en zonas asociadas con defectos en la capa superficial del óxido formado sobre el acero. En cambio, la reacción catódica puede ocurrir en cualquier lugar de la superficie. Los inhibidores anódicos actúan formando un compuesto insoluble (óxido férrico), el cual precipita en los lugares anódicos, evitando la reacción anódica y por tanto, inhibiendo todavía más la corrosión.

Los inhibidores catódicos actúan sobre toda la superficie y son menos eficaces. Reducen la corrosión mediante la formación de una capa o película de alta resistencia eléctrica sobre la superficie, la cual funciona como una barrera para la corriente de corrosión.

Uno de los principales problemas de los inhibidores anódicos es que tienen que estar presentes en una concentración suficiente, con el objeto de asegurar que cualquier posible defecto en la película de óxido será cubierto, ya que, de lo contrario puede ocurrir una corrosión localizada muy intensa. Este riesgo se puede minimizar utilizando los llamados sistemas de inhibidores de efecto sinérgico, los cuales, básicamente, son mezclas de inhibidores anódicos y catódicos. El constituyente catódico disminuye la velocidad de corrosión y así permite al constituyente anódico "sellar" la capa de óxido con una concentración mucho menor que si estuviera actuando solo. Actualmente, los sistemas de inhibidores que se están empleando para el control de la corrosión de aguas son de este tipo, citando como más frecuente al sistema cromato/polifosfato de cinc. En los medios ácidos, los cuales disuelven la película superficial protectora de óxido formada sobre el acero, los inhibidores anteriores, obviamente, no tienen efecto. En este caso se emplean los llamados inhibidores de adsorción específica, que suelen ser moléculas orgánicas, que aíslan el metal del medio ácido, protegiendo la superficie por adsorción. Algunos inhibidores de adsorción actúan predominantemente sobre la reacción anódica, mientras otros lo hacen sobre la catódica. Hay que tener muy presente cuando se emplean estos inhibidores que los procesos de adsorción, muy a menudo, son muy específicos y están afectados por muchos factores, como la temperatura, la velocidad de flujo del medio y las impurezas presentes en la superficie metálica. Todos estos factores deben ser evaluados cuidadosamente, antes de recomendar el uso de un inhibidor de adsorción.

El empleo de los inhibidores de la corrosión entra dentro del control por modificación del medio ambiente. En este contexto, los ambientes más comunes asociados con la corrosión son de tres tipos: aguas, la atmósfera y los suelos. En el caso del agua hay que tener en cuenta la composición de la misma ya que, tanto en los procesos industriales como de otra naturaleza, puede haber una gran variación en su composición química.

El principal método de tratamiento de aguas para control de la corrosión es la eliminación del oxígeno disuelto, junto con la adición de inhibidores. La presencia de oxígeno en el agua acelera la reacción catódica y, consecuentemente, la velocidad de corrosión aumenta en proporción a la cantidad de oxígeno disponible en el cátodo. La eliminación tanto del oxígeno disuelto como del dióxido de carbono (CO_2) de las aguas, antes de su uso, constituye un camino importante para el control de la corrosión no sólo de los aceros, sino también del cobre, bronce, cinc y plomo. El oxígeno puede ser eliminado por medios físicos de desaireación o químicos de deactivación. La desaireación se puede llevar a cabo subiendo la temperatura, bajando la presión o purgando el agua por el paso de un gas inerte; mientras que la deactivación química se realiza por tratamiento del agua con algún reductor como la hidrazina o sulfito de sodio.

En cuanto a la corrosión atmosférica, hay que tener en cuenta que la corrosión depende fundamentalmente de dos factores: de la presencia de contaminantes (partículas sólidas en suspensión, impurezas gaseosas como el anhídrido sulfuroso, SO_2, etc.) y del contenido de humedad del aire. La humedad relativa es muy importante al considerar los problemas relacionados con la corrosión atmosférica. El hierro (acero) libre de óxido no desarrolla herrumbre en aquellas atmósferas cuya humedad relativa es menor del 70%. En general, para cualquier metal que se pueda corroer en la atmósfera, hay un valor crítico de humedad relativa, por debajo del cual no se corroe. Este valor crítico de humedad está determinado por la naturaleza higroscópica (tendencia a retener agua) de algún contaminante sólido que pueda estar presente y por la del producto o productos de corrosión formados. Por ello, es de destacar la gran influencia ejercida por los contaminantes atmosféricos.

Los métodos de control más efectivos para minimizar la corrosión atmosférica tienen que ver con la modificación de la atmósfera, eliminando los contaminantes, particularmente el SO_2. Esto, obviamente, no puede realizarse fácilmente para estructuras expuestas al ambiente exterior y por ello debe recurrirse a la protección de las estructuras y equipos sometidos a la intemperie por alguno de los métodos citados anteriormente (pinturas, recubrimientos metálicos, etc.).

La corrosión en los suelos se parece en muchos aspectos a la corrosión por las aguas. En ambos casos, el electrolito contiene sustancias disueltas que alteran su comportamiento. La corrosión de un suelo puede cambiar de un área a otra por simple cambio de composición. Los principales factores que determinan cuándo un suelo es susceptible de ser agresivo con respecto a una estructura metálica enterrada son la humedad, el acceso de oxígeno (aireación), conductividad eléctrica (la cual está influida por la presencia de sales disueltas) y el pH del suelo. No hay que olvidar que muchos problemas de corrosión de metales enterrados provienen de las llamadas corrientes eléctricas parásitas o vagabundas producidas, por ejemplo, por los trenes eléctricos.

Como ya se ha indicado, el método más utilizado para prevenir la corrosión de metales o estructuras enterradas es la protección catódica, junto con un adecuado revestimiento (tela asfáltica, por ejemplo).

3.3.4 Selección de materiales

El control de la corrosión es sólo uno de los muchos factores que intervienen en la selección de un material. Cuando se efectúa una determinada selección deben tenerse en cuenta una serie de factores tales como las propiedades físicas y mecánicas del material, resistencia a la corrosión, disponibilidad, facilidad de trabajo, etc., además de los aspectos económicos. La selección debería realizarse en base al material más económico, pero que reuniera la combinación de propiedades necesarias para el uso que se le va a dar.

Las consideraciones económicas son muy importantes, así como el tiempo de vida esperado para el equipo e instalación. No es adecuado seleccionar un material muy resistente a la corrosión, y por lo general muy caro, pero que supere largamente la duración prevista para el equipo. Lo mismo puede aplicarse en el caso de los recubrimientos.

Tanto el diseño como el mantenimiento planificado deben ser tenidos muy en cuenta a la hora de realizar la selección de un material con miras a un buen control de la corrosión. Este control debe realizarse, siempre que sea posible, desde la etapa misma del diseño del componente o de la planta. Por ejemplo, hay que evitar dentro de las limitaciones del propio diseño, la formación de cavidades en las cuales pueda quedar atrapada el agua, eliminar el contacto directo de metales disímiles (pares galvánicos), así como proporcionar un acceso fácil para un posterior y planificado mantenimiento durante el servicio.

Ya que la corrosión es un proceso electroquímico, un camino obvio para evitarla es el empleo de materiales químicamente resistentes. Entran dentro de esta categoría los plásticos, cerámicas, vidrios, gomas y cemento. Sin embargo, el problema es que en muchos casos no reúnen las propiedades -diferentes a la de resistencia a la corrosión- como para satisfacer los requerimientos de servicio. Los metales difieren mucho en cuanto a su resistencia a la corrosión. Por ejemplo, los metales nobles como el platino y el oro son muy resistentes a muchos medios agresivos; el cromo y el titanio tienen una buena resistencia a la corrosión; mientras que el acero, el cinc y el magnesio se corroen fácilmente. La resistencia a la corrosión "intrínseca" de un metal depende de muchos factores, incluyendo su posición en la serie galvánica, así como la adherencia y compacidad de la película formada en su superficie en contacto con el aire o el medio de servicio. Con una película de óxido protectora, el material se comporta como un metal noble, en el supuesto caso de que exista suficiente oxígeno en el medio como para reparar los defectos en la película a medida que se formen. El objetivo consiste en seleccionar el material más económico compatible con las demandas y especificaciones de la aplicación en particular.

Por ejemplo, el acero tiene una resistencia "intrínseca" a la corrosión pequeña, pero aleándolo con otros metales se tiene la forma de combinar lo económico del acero con la intrínsicamente alta resistencia a la corrosión de metales más costosos. Por ejemplo, si se añade 0,2% de cobre a un acero al carbono se aumenta considerablemente su resistencia a la corrosión atmosférica, transformando la herrumbre en un producto más compacto y adherente. El cromo, aluminio, titanio, silicio, tungsteno y molibdeno también forman películas de óxidos protectores y sus aleaciones están similarmente protegidas. El níquel también forma aleaciones con una buena resistencia a la corrosión en medios ácidos, incluso cuando el contenido de oxígeno del medio es bajo.

A continuación se describirán algunos de los tipos más comunes de aleaciones resistentes a la corrosión utilizados en la práctica.

- *Aceros inoxidables*
  Existen tres tipos principales: los **martensíticos, ferríticos** y **austeníticos**. Los dos primeros contienen entre 11 y 18% de cromo, mientras que el acero inoxidable austenítico contiene aproximadamente entre 16 y 27% de cromo y de 8 a 22% de níquel, siendo estos últimos los que presentan una resistencia a la corrosión más elevada.

  Los aceros inoxidables mejoran sus características de resistencia a la corrosión en medios oxidantes o de buena aireación, que aseguran el mantenimiento de su película protectora superficial, pero están sujetos a corrosión por picaduras, por rendijas (crevice) y corrosión bajo tensión en ciertos medios específicos, y son resistentes a la corrosión atmosférica, ácido nítrico, algunas concentraciones de ácido sulfúrico y muchos ácidos orgánicos.

- *Aleaciones de cobre*
  El cobre es resistente al agua de mar, agua fría o caliente, ácidos deaireados y no oxidantes y al ataque atmosférico. Ciertos elementos aleantes mejoran sus propiedades físicas y mecánicas y también su resistencia a la corrosión. De allí la utilización de los bronces de aluminio y de las aleaciones cobre-níquel para los tubos de los condensadores. Los bronces de aluminio también se emplean para la construcción de los cuerpos de las bombas y de las hélices de los barcos.

- *Aleaciones de aluminio*
  El aluminio ofrece una buena resistencia a la corrosión atmosférica y a muchos otros medios agresivos, como por ejemplo: ácido acético, ácido nítrico, ácidos grasos, atmósferas sulfurosas, etc. Se fabrican aleaciones de aluminio con pequeñas adiciones de otros metales, principalmente con el objeto de mejorar sus propiedades mecánicas. Las aleaciones aluminio-magnesio y aluminio-manganeso son las que presentan una mayor resistencia a la corrosión, seguidas por las aleaciones de aluminio-magnesio-silicio y aluminio-silicio. En cambio las aleaciones de aluminio que contienen cobre son las que presentan menor resistencia a la corrosión.

- *Aleaciones de níquel*
  El níquel es resistente a los álcalis en frío y caliente, ácidos orgánicos y ácidos inorgánicos no oxidantes diluidos, así como a la atmósfera. La adición de cobre mejora su resistencia a la corrosión en los medios reductores y en el agua de mar. El cromo aumenta su resistencia a la corrosión en los medios oxidantes mientras que la presencia de molibdeno como aleante también aumenta la resistencia en condiciones reductoras. La adición de cobre y molibdeno mejora la resistencia a la corrosión tanto en medios reductores como oxidantes.

- *Aleaciones de titanio*
  El titanio y sus aleaciones tienen una gran resistencia a la corrosión en agua de mar y en atmósferas industriales, de tal manera que no necesitan protección. También se lo utiliza en plantas químicas y como biomaterial para implantes.

Ya hemos visto que la corrosión de metales es un proceso electroquímico, que se da particularmente en los materiales metálicos debido a la virtud de estos de liberar electrones de su capa de valencia. Luego, para evitarla, se podrían utilizar materiales con otro tipo de unión química que no permita dicha liberación. Es así que se podría pensar que la utilización de vidrios o cerámicos evitaría los problemas de corrosión. Sin embargo, estos materiales también se degradan. ¿Sabían que algunos temblores son producidos por la degradación de las rocas (material cerámico) adyacentes a represas de agua? ¿Saben a qué se debe dicho fenómeno? En el próximo capítulo daremos la respuesta.

4. Degradación de Vidrios y Cerámicos

□ 4.1 Introducción

La palabra cerámica deriva del vocablo griego *keramos,* cuya raíz sánscrita significa "quemar". En su sentido estricto se refiere a la arcilla en todas sus formas. Sin embargo, el uso moderno de este término incluye a todos los materiales inorgánicos no metálicos que se forman por acción del calor.

Por cerámico, actualmente, se entiende no solamente los materiales cerámicos tradicionales tales como hormigón, vidrio, losa cerámica y ladrillos, sino también a los más modernos, tales como materiales para láser, vidrios sensibles a la luz, materiales dieléctricos y aislantes utilizados en todos los equipos electrónicos modernos (**Figura 4.1**), etc. Cuando se encuentra la palabra cerámico, muchos piensan en las vajillas de loza y en las porcelanas, estos usos no están lejos del significado de la palabra griega original, material sometido al fuego.

El término cerámicas está asociado con materiales predominantemente cristalinos aunque los hay amorfos como los vidrios. Los silicatos son ejemplos abundantes y económicos que tienen usos en numerosos productos industriales y de consumo.

Figura 4.1. *Una pieza de cerámica clásica, una azucarera de porcelana, junto a un teléfono celular fabricado con cerámicos en su circuito integrado interior.*

□ 4.2 Clasificación de los cerámicos

Los cerámicos y los vidrios son materiales sólidos inorgánicos que contienen elementos metálicos, tales como el aluminio (Al), o el circonio (Zr); metaloides como el silicio (Si) y el boro (B) y elementos no metálicos tales como el oxígeno (O), el carbono (C) o el nitrógeno (N) enlazados, principalmente, mediante enlaces iónicos y/o covalentes. Las composiciones químicas de los materiales cerámicos varían, considerablemente, desde compuestos puros y sencillos hasta mezclas de muchas fases complejas enlazadas.

Tienen variadas propiedades mecánicas y físicas. Debido a sus enlaces iónicos o covalentes, los cerámicos son fuertes y duros aunque frágiles y quebradizos, con baja tenacidad y ductilidad.

Figura 4.2. *Objeto de arcilla cocida como ejemplo de cerámica cristalina.*

Figura 4.3. *Objetos de vidrio como ejemplo de cerámica amorfa o no cristalina.*

Figura 4.4. *Anafe eléctrico: placa vitrocerámica debajo de la cual hay resistencias eléctricas (hornallas). La placa resiste las altas temperaturas de las resistencias incandescentes.*

Entre los cerámicos puros se destacan el óxido de aluminio Al_2O_3, el nitruro de silicio Si_3N_4 y el carburo de tungsteno WC. Estos materiales presentan una estructura atómica formada por enlaces híbridos iónico-covalentes que posibilitan una gran estabilidad de sus electrones y les confieren propiedades específicas como la dureza, la rigidez y un elevado punto de fusión. Sin embargo, su estructura reticular cristalina tiene menos electrones libres que la de los metales, por lo que resultan menos elásticos y tenaces que estos.

4.2.1 Según su microestructura

Según su microestructura, se pueden clasificar en: cerámicos cristalinos, cerámicos no cristalinos o vidrios y vitrocerámicos.

4.2.1.1 Cerámicos cristalinos

Se obtienen a partir de sílice fundida. Tanto el proceso de fusión como el de solidificación posterior son lentos, lo que permite a los átomos ordenarse en cristales regulares (**Figura 4.2**). Presentan una gran resistencia mecánica y soportan altas temperaturas, superiores a la de reblandecimiento de la mayoría de los vidrios refractarios. Se incluyen también en esta clasificación los óxidos, boruros, carburos, nitruros y siliciuros los cuales no contienen sílice.

4.2.1.2 Cerámicos no cristalinos

Se obtienen también a partir de sílice pero, en este caso, el proceso de enfriamiento es rápido, lo que impide el proceso de cristalización. El sólido es amorfo, ya que los átomos no se ordenan de ningún modo preestablecido. Ejemplo: vidrios (**Figura 4.3**).

4.2.1.3 Vitrocerámicos

Se fabrican a partir de silicatos de aluminio, litio y magnesio con un proceso de enfriamiento también rápido. El sistema vitrocerámico más importante es el compuesto por distintas proporciones de Li_2O, Al_2O_3 y SiO_2. Químicamente son similares a los vidrios convencionales, pero la mayor complejidad de sus moléculas determina la aparición de microcristales que les confieren mayor resistencia mecánica y muy baja dilatación térmica (**Figura 4.4**).

4.2.2 Según su uso

Según su uso pueden clasificarse en: cerámicos estructurales, porcelanas, cerámicos ingenieriles o técnicos y cerámicos refractarios.

4.2.2.1 Materiales cerámicos tradicionales estructurales

Están constituidos por tres componentes básicos: arcilla, sílice y feldespato. Ejemplos: ladrillos y tejas de pisos y techos utilizados en la industria de la construcción, tuberías y las porcelanas eléctricas de uso en la industria eléctrica.

Figura 4.5. *Sanitarios cerámicos*

4.2.2.2 Porcelanas

Comprenden vajillas, objetos de arte decorativo, objetos de sanitarios (**Figura 4.5**), etc.

4.2.2.3 Materiales cerámicos de uso específico en ingeniería o cerámicos técnicos

Están constituidos por compuestos puros o casi puros, tales como el óxido de aluminio (Al_2O_3), carburo de silicio (SiC), y nitruro de silicio (Si_3N_4). Ejemplos: el carburo de silicio en las áreas de alta temperatura de la turbina de un motor y el óxido de aluminio en la base del soporte para los circuitos integrados de los chips en un módulo de conducción térmica. Las aplicaciones estructurales incluyen el motor del automóvil todo de cerámica (**Figura 4.6**), componentes para turborreactores y turbinas. También sirven como sensores en la detección de gases peligrosos.

Figura 4.6. *El peso total que llega a alcanzar un vehículo es un factor crítico de su diseño. La tendencia actual es crear vehículos más livianos. Los motores fabricados de material cerámico son una opción para lograr ese fin.*

Los cerámicos técnicos también incluyen a los cerámicos de uso en la electrónica moderna con los que se construyen circuitos integrados, etc.

A su vez los materiales cerámicos técnicos o ingenieriles se suelen clasificar según su composición química en tres grandes categorías, cada una de las cuales tiene características distintivas:

i) óxidos;
ii) carburos, boruros, nitruros, siliciuros;
iii) compuestos: refuerzos particulados, combinaciones de i) y ii).

Figura 4.7. *Crisol de zirconia (ZrO_2) utilizado para fundir aleaciones metálicas*

4.2.2.4 Refractarios

Son componentes importantes del equipo utilizado en la producción, refinación y manejo de metales y vidrios como revestimiento interno de hornos. Crisoles para fundir vidrio o metales (**Figura 4.7**). Estos deben soportar altas temperaturas sin corroerse o debilitarse, están compuestos por partículas de óxido aglutinadas con un material refractario más fino. Se dividen en 3 grupos: ácidos, básicos y neutros.

4.2.3 Otros materiales cerámicos

Cementos: las materias primas cerámicas se unen utilizando un aglutinante que no requiere horneado o sinterizado, se utiliza para producir concreto.
Recubrimientos: los productos cerámicos se usan como recubrimientos protectores de otros materiales, los recubrimientos comerciales son los vidriados y los esmaltados.
Fibras: a partir de los cerámicos se producen fibras utilizadas como refuerzo de materiales, para ser tejidas en tela, etc.

□ 4.3 Propiedades de los cerámicos

Los materiales cerámicos se caracterizan por las siguientes propiedades:

- son muy duros y presentan una gran resistencia mecánica al rozamiento, al desgaste y a la cizalladura;
- soportan altas temperaturas;
- tienen gran estabilidad química y son resistentes a la corrosión;
- poseen una gran variedad de comportamientos eléctricos;
- los materiales cerámicos son materiales ligeros. Su densidad varía según el tipo de cerámica y el grado de porosidad que presenten.

4.3.1 Dureza

Son mucho más duros que los metales. A diferencia de éstos, se trata de materiales, relativamente, frágiles por sus enlaces iónico-covalentes y las fracturas se propagan de manera irreversible. Para mejorar sus propiedades, se han desarrollado materiales híbridos o compuestos. Estos compuestos constan de una matriz de fibra de vidrio, de un polímero plástico o, incluso, de fibras cerá-

micas inmersas en el material cerámico, con lo que se consigue que el material posea elasticidad y tenacidad, y, por tanto, resistencia a la rotura. Los materiales cerámicos también se utilizan en la fabricación de otros materiales híbridos denominados cermet, abreviatura de la expresión inglesa *ceramic metals*, compuestos, principalmente, de óxido de aluminio, caburo de tungsteno, dióxido de silicio y metales como el cobalto, el cromo y el hierro (**Figura 4.8**).

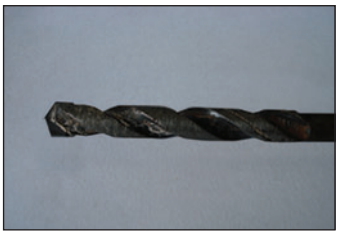


Figura 4.8. *Mecha de vidia utilizada para perforar paredes. Su punta es un cermet de carburo de tungsteno cementado con cobalto (WC - Co).*

4.3.2 Resistencia a la temperatura

Permanecen en estado sólido hasta temperaturas muy elevadas. Exceptuando algunos metales de transición la temperatura de fusión de los cerámicos es superior a la de los metales. Resisten choques térmicos debido a su bajo coeficiente de dilatación. Otros materiales experimentan variaciones de volumen con cambios bruscos de temperatura que determinan la aparición de grietas y su posterior rotura. Su baja conductividad térmica permite su empleo como aislantes.

4.3.3 Resistencia a los químicos corrosivos

La estructura atómica de los materiales cerámicos es la responsable de su gran estabilidad química ante agentes químicos agresivos. Las aplicaciones de los diferentes tipos de materiales dependen de su estructura y de los agentes químicos a que vayan a ser sometidos.

La alúmina de elevada pureza se emplea en prótesis o implantes óseos o dentales por su resistencia al desgaste y a la corrosión, y su gran estabilidad por tiempos prolongados relativos a la vida de un individuo (**Figura 4.9**).

Figura 4.9. *Implante de fémur metálico (titanio) recubierto con alúmina (Al_2O_3).*

4.3.4 Comportamiento eléctrico

Una de las áreas de mayor progreso en cerámicas es su aplicación eléctrica, donde pueden desplegar un sorprendente conjunto de comportamientos.

4.3.4.1 Aislantes, dieléctricos, semiconductores y superconductores

Aislantes y dieléctricos

La mayoría de los materiales cerámicos no son conductores de electricidad, son buenos

aislantes eléctricos. Esto se debe a que los enlaces iónicos y covalentes restringen la movilidad iónica y electrónica.

Las líneas de alta tensión son generalmente sostenidas por torres de transmisión que contienen discos de porcelana, los cuales son lo suficientemente aislantes como para resistir rayos y tienen la resistencia mecánica apropiada como para sostener los cables (**Figura 4.10**).

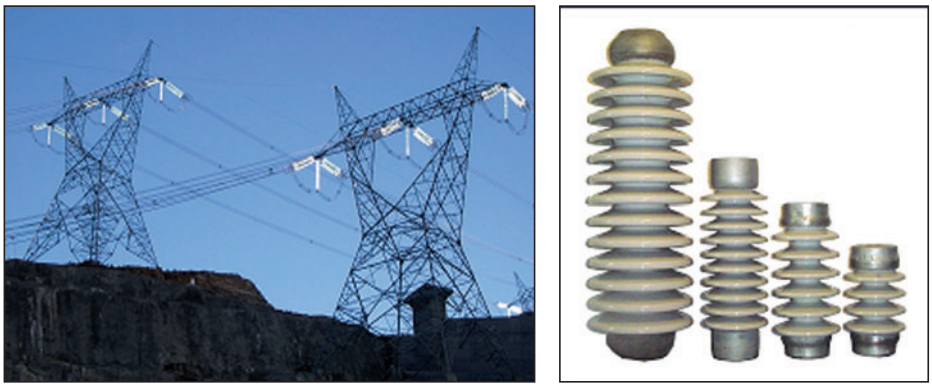


Figura 4.10. *izq.: torres de alta tensión con aislantes cerámicos; der.: detalle de los aislantes cerámicos.*

Aunque se considera, generalmente, que los términos aislante y dieléctrico son sinónimos, el término dieléctrico se utiliza, principalmente, cuando se considera el efecto de campos eléctricos alternos, mientras que aislante se usa cuando el material debe soportar altos campos eléctricos.

Un comportamiento aislante especial es el dieléctrico. Un material dieléctrico mantiene el campo magnético a través de él sin pérdida de energía: se usan como condensadores eléctricos. La cerámica dieléctrica es usada en dos áreas principales: la primera es la pérdida progresiva de dielectricidad de alta frecuencia, usada en aplicaciones tales como microondas y radio transmisores; la segunda, son los materiales con alta dielectricidad constante (ferroeléctricos). Aunque la cerámica dieléctrica es inferior frente a otras opciones para la mayoría de los propósitos, generalmente ocupa estos dos nichos muy bien.

Ferroelecticidad, piezoelectricidad y piroelectricidad

Un material ferroeléctrico es aquel que modifica levemente su estructura cristalina al ser sometido a un campo eléctrico externo y aunque el campo se elimine la polarización persiste. De esta manera se dice que tiene la capacidad de retener información en su estructura cristalina sin estar conectado a una fuente de alimentación eléctrica externa. Por esta particularidad son muy utilizados como memorias en sistemas portátiles (pen drive, disco rígido portátil, etc.) que pueden guardar información que necesita ser transportada de un sitio a otro sin estar conectada a una fuente eléctrica en el ínterin (**Figura 4.11**).

Esta polarización, llamada espontánea, puede modificarse también mediante tensiones mecánicas: piezoelectricidad. Los materiales piezoeléctricos generan un voltaje, cuando se les aplica presión, o se deforman, bajo la acción de un campo eléctrico. El piezoeléctrico vibra cuando el campo eléctrico aplicado es alterno. Los piezoeléctricos se utilizan como sensores para convertir un movimiento en una señal eléctrica o viceversa, y en la fabricación en micrófonos, generadores de ultrasonido y medidores de presión.

Una de las aplicaciones más extendidas de los piezoeléctricos es el encendedor electrónico (sin pila, sin piedra, sin cable) que en su interior lleva un cristal piezoeléctrico que es golpeado de forma brusca por el mecanismo de encendido (**Figura 4.12**). Este golpe seco provoca una elevada corriente eléctrica capaz de crear una chispa que encenderá el fuego por el flujo de gas.

Figura 4.11. *Pen drive fabricado con materiales ferroeléctricos.*

Figura 4.12. *Encendedor electrónico que contiene un cerámico piezoeléctrico que produce una chispa al presionar el gatillo.*

La polarización de los ferroeléctricos también se puede modificar mediante variaciones de la temperatura: piroelectricidad. Un material piroeléctrico desarrolla un campo eléctrico cuando se calienta. El proceso que tiene lugar es similar al de piezo y ferroelectricidad, ya que al modificar la temperatura la red del cerámico se expande o se retrae, y este movimiento leve de los átomos de sus posiciones originales, produce desplazamiento de cargas, el cual en ciertas direcciones puede producir polarización eléctrica. Algunas cerámicas piroeléctricas pueden detectar cambios de temperatura causados por el ingreso de una persona a un cuarto (aproximadamente 0,0000040ºC). No miden temperaturas absolutas, sino variaciones de temperatura y se utilizan en visión nocturna y detectores de movimiento.

La polarización espontánea de todos los ferroeléctricos y su capacidad de modificación son el origen de su alta constante dieléctrica o permitividad, que tiene aplicación en condensadores.

Semiconductores

Hay también cerámicas semiconductoras. La mayoría de ellas son óxidos de metales de transición que son semiconductores de tipos II-IV, como el óxido de zinc. Un semiconductor puede conducir la electricidad (o las cargas) y por lo tanto su conductividad es mayor que la de un aislante o dieléctrico pero menor que la de cualquier conductor metálico. Los semiconductores y los dieléctricos son la base de la electrónica moderna. Los teléfonos, los celulares, las radios, los televisores, las cámars digitales, los MP3, etc. poseen componentes o dispositivos semiconductores: (transistores, diodos, rectificadores de corriente, etc.) y ya en forma casi excluyente bajo la forma de circuitos integrados. Los cerámicos semiconductores se emplean también como sensores de gas, porque su resistencia eléctrica (o su inversa, la conductividad) cambia cuando pasan gases a través de ellos. Ajustando las respuestas a distintas mezclas de gases, se pueden construir sensores de gas económicos. En la llamada energía solar (fuente de energía alternativa no contaminante) se utilizan paneles que no son otra cosa que enormes dispositivos semiconductores que convierten la energía de la luz del Sol en energía eléctrica.

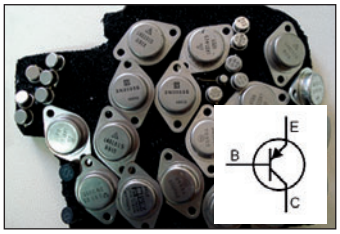


Figura 4.13. *Transistores de estado sólido de distinta potencia y su representación simbólica.*

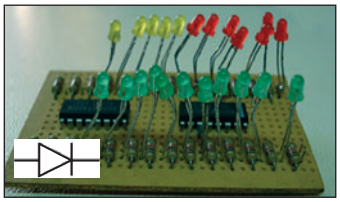


Figura 4.14. *Diodos LED y su representación simbólica.*

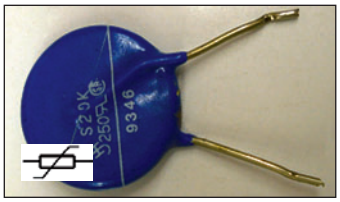


Figura 4.15. *Varistor de estado sólido utilizado para voltajes de línea de 220 V y su representación simbólica.*

El transistor es, tal vez, el dispositivo más revolucionario de la electrónica moderna. Está compuesto por la unión de semiconductores de distinta naturaleza y su uso más común es para amplificar y/o conmutar señales eléctricas, con lo cual puede a la vez amplificar una señal y rectificarla (**Figura 4.13**).

Los diodos emisores de luz, también conocidos como LED (del inglés *Light-Emitting Diode*), son dispositivos semiconductores que emiten luz incoherente de espectro reducido cuando se polarizan y circula por ellos una corriente eléctrica (**Figura 4.14**). Este fenómeno es una forma de electroluminiscencia. El color (longitud de onda), depende del material semiconductor empleado en la construcción del diodo y puede variar desde el ultravioleta, pasando por el visible, hasta el infrarrojo. Los diodos emisores de luz que emiten luz ultravioleta también reciben el nombre de UV LED (Ultra*Violet Light-Emitting Diode*) y los que emiten luz infrarroja suelen recibir la denominación de IRED (*Infra-Red Emitting Diode*). Se utilizan mucho en electrónica como luces indicadoras.

Los varistores son cerámicos cuya resistencia cae abruptamente cuando el voltaje que se le aplica aumenta. Se utilizan para proteger los componentes más sensibles de los circuitos contra variaciones bruscas de voltaje o picos de corriente que pueden ser originados, entre otros, por relámpagos, conmutaciones y ruido eléctrico. (**Figura 4.15**).

Superconductores

A temperaturas extremadamente bajas, algunas cerámicas son superconductoras. Se denomina superconductividad a la capacidad de ciertos materiales cerámicos de conducir corriente eléctrica sin resistencia y sin pérdida de energía. La resistividad eléctrica de un conductor metálico disminuye con la temperatura. Sin embargo, en los conductores metálicos comunes (Cu, etc.), las impurezas y otros defectos otorgan una resistencia residual. Incluso cerca del cero absoluto de temperatura (-273,15ºC) los conductores metálicos muestran resistencia al pasaje de la electricidad. La resistencia de un superconductor, en cambio, cae bruscamente a cero cuando éste se enfría por debajo de su temperatura crítica TC. No se conoce la causa precisa de este fenómeno. Ejemplos: $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, MaB_2, etc. Esta propiedad se aprovecha en computación, entre otras aplicaciones.

Por todas estas propiedades los materiales cerámicos son indispensables para muchos de los diseños de ingeniería.

□ 4.4. Metales vs. cerámicos

En comparación con los metales, los cerámicos son más resistentes a la corrosión en medios agresivos, funden a temperaturas más elevadas, son mucho menos dúctiles y pueden tener me-

nor densidad que los metales y aleaciones de uso ingenieril de alta resistencia mecánica.

La **Tabla 4.1** lista algunas de las diferencias entre las propiedades de los metales y los cerámicos.

COMPARACIÓN DE LAS PRINCIPALES PROPIEDADES DE CERÁMICOS Y METALES. TABLA 4.1

	Cerámicos	Metales
Elementos constituyentes	Metálicos, metaloides y no metálicos	Metálicos
Enlaces	Iónicos y/o covalentes	Metálicos
Estructura cristalina y fragilidad	El plano de la fractura está relacionado con la forma en que están colocados los planos de los átomos. Por eso son frágiles.	El empaquetamiento compacto de los átomos conduce a que ocurra deslizamiento ante los esfuerzos, y eso les confiere ductilidad.
Resistencia a la corrosión	Alta resistencia a la corrosión.	Baja resistencia a la corrosión en comparación a los cerámicos.
Temperatura de fusión (T_m)	1.600 a 4.000°C	Menores que 2.600ºC (excepto algunos metales de transición del período 6)
Rigidez	Material rígido	Material dúctil
Densidad	2 a 6 g/cm^3	Fe = 7,9 g/cm^3

□ 4.5 Estructura de los cerámicos cristalinos

En esta sección y en la siguiente se muestran algunas de las estructuras cristalográficas más comunes de los cerámicos cristalinos.

4.5.1 Estructura Perovskita

Se encuentra en varios cerámicos dieléctricos. En esta clase de celdas hay tres tipos de iones (por ejemplo iones de bario, iones de oxígeno e iones de titanio en el titanato de calcio $CaTiO_3$). La distorsión de la celda unitaria produce una señal eléctrica, lo que permite que ciertos titanatos sirvan como transductores (**Figura 4.16**).

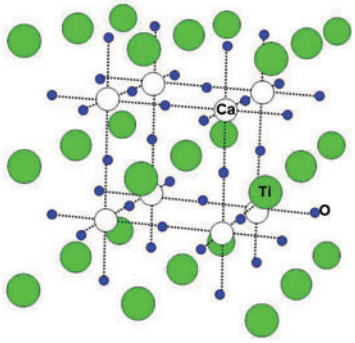


Figura 4.16. *Estructura de la perovskita del titanato de calcio. Sistema cristalino ortorrómbico (pseudocúbico).*

4.5.2 Estructura corindón

Es similar a una estructura hexagonal compacta. Algunos cerámicos tienen esta estructura: Al_2O_3, Cr_2O_3 y Fe_2O_3 (**Figura 4.17**).

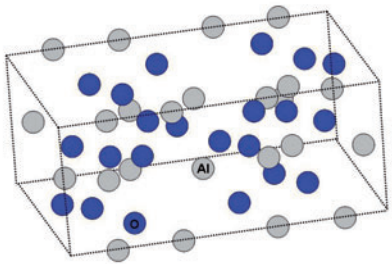


Figura 4.17. *Estructura corindón del Al_2O_3. La celda primitiva contiene 2 moléculas Al_2O_3. Los iones O^- (blancos) casi forman una estructura hexagonal compacta, con los iones aluminio (rojos) llenando 2/3 de los sitios octaédricos intersticiales.*

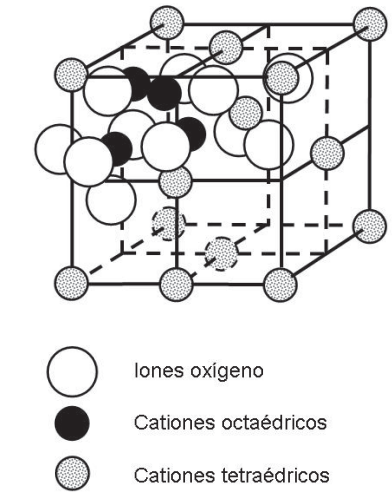


Figura 4.18. *Estructura espinel esquemática*

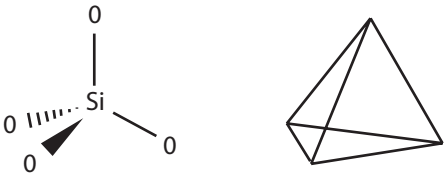


Figura 4.20. *Estructura del ortosilicato, SiO_4; en figura de la derecha se omiten los átomos.*

4.5.3 Estructura espinel

Tiene una celda unitaria cúbica, en cada uno de sus cubos menores hay iones de oxígeno, hay 4 intersticiales octaédricos y 8 sitios intersticiales tetraédricos, de los cuales los cationes ocupan 3. Ejemplos: espinel $MgAl_2O_4$, magnetita Fe_3O_4, cromita $(FeMg)Cr_2O_4$ (**Figura 4.18**).

4.5.4 Grafito

Al carbono grafito a veces se lo considera como cerámico, tiene una estructura hexagonal por capas, en la cual los átomos de carbono están en las bases de los hexágonos unidos por enlaces covalentes fuertes, mientras que la unión entre capas es mucho más débil, debido a fuerzas tipo van der Waals (**Figura 4.19**). El cerámico nitruro de boro (BN) presenta una estructura similar. Se usan como materiales refractarios, lubricantes y como fibras.

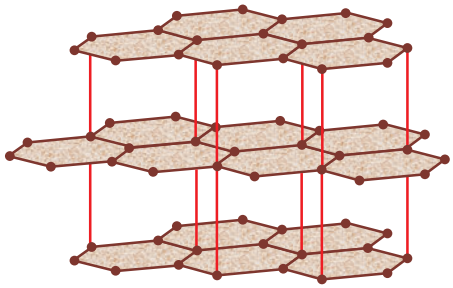


Figura 4.19. *Estructura en capas del carbono grafito.*

4.5.5 Estructuras de los silicatos cristalinos

En los silicatos, el enlace covalente requiere que los átomos de silicio tengan cerca 4 átomos de oxígeno, creando así una estructura tetraédrica (**Figura 4.20**), ésta es la unidad estructural fundamental de la sílice, de las arcillas y de silicatos vítreos. Los compuestos de silicatos forman una serie de soluciones sólidas conocidas como olivinos y ortosilicatos.

4.5.5.1 Estructuras de anillo y de cadena

Se forman cuando dos vértices del tetraedro se comparten con otros grupos tetraédricos. Hay una amplia cantidad de materiales cerámicos que tienen estructura de metasilicato.

4.5.5.2 Estructuras laminares

Cuando la relación O/Si resulta en la fórmula Si_2O_3, los tetraedros se combinan para formar estructuras laminares, (tres vértices en el mismo plano de un tetraedro de silicato se enlazan a los vértices de otros tres tetraedros como se muestra en la **figura 4.21**). La caolinita, que es una arcilla común, está compuesta por láminas de silicato enlazadas iónicamente a estructuras laminares de $Al_2(OH)_4^{2+}$. Las arcillas son componentes importantes de muchos cerámicos.

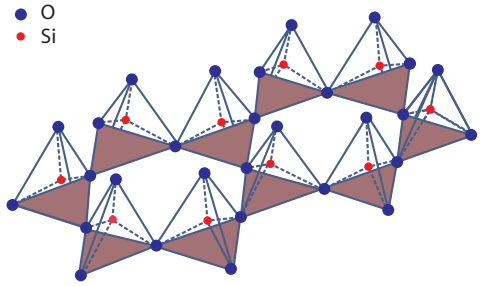


Figura 4.21. *Esquema de estructuras laminares de silicatos.*

4.5.5.3 Estructuras de entramados

Muchas estructuras de silicatos están basadas en un entramado infinito tridimensional de sílice. Conforme incrementa la temperatura, la sílice cambia de cuarzo alfa romboédrico a cuarzo beta hexagonal, a tridimita beta hexagonal, a cristobalita beta cúbica (**Figura 4.22**), todos con este tipo de estructura.

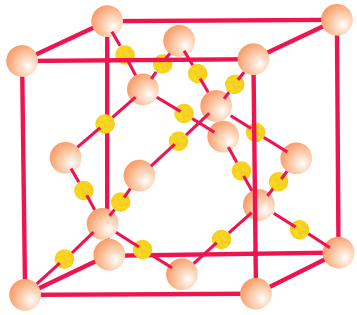


Figura 4.22. *Estructura de entramado de sílice de la cristobalita.*

□ 4.6 Ejemplos de uso de algunos cerámicos menos conocidos

Por su resistencia a la temperatura:

- óxido de uranio (UO_2), empleado como combustible en reactores nucleares (**Figura 4.23**);
- carburo de silicio (SiC): empleado en alabes y toberas de turbinas, hornos a microondas, como material refractario y también en abrasivos. Se utiliza habitualmente en forma de fibras para reforzar materiales metálicos;

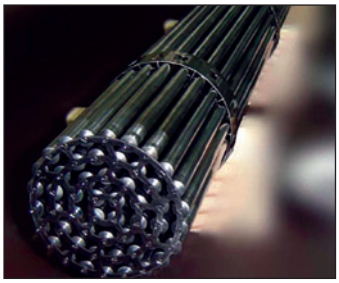


Figura 4.23. *Elemento combustible desarrollado por la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA) para ser empleado en reactores de agua pesada de Embalse y de Atucha. Dentro de los tubos de aleación de Zr se encuentran las pastillas cerámicas de UO_2.*

Figura 4.24. *Transbordador espacial con escudo de TiC.*

Figura 4.25. *Cuchillo con hoja cerámica*

- oxi-nitruros de silicio y aluminio (Sialon): cerámicos refractarios de resistencias altas tanto mecánica, de choque térmico, química, como de resistencia al desgaste que se utiliza en el manipuleo de metales no ferrosos fundidos, en puntas de soldadura y en la industria química;

- carburo de titanio (TiC): cerámico refractario extremadamente duro usado en los escudos de las naves espaciales para el ingreso a la atmósfera terrestre (**Figura 4.24**) y en relojes a prueba de rayados.

Por su dureza:

- dióxido de circonio (ZrO_2, zirconia): se utiliza para fabricar hojas de cuchillos que son muy cortantes y su dureza permite conservar el filo durante largo tiempo en uso (**Figura 4.25**). También es muy utilizado en sensores de oxígeno y celdas combustibles porque permite que los iones oxígeno se muevan libremente a través de su estructura cristalina;

- nitruro de silicio (Si_3N_4): se usa en la industria automotriz en rodamientos y rodillos; en la industria aeroespacial en sistemas de encendido en motores a reacción; en la industria química en tubos en cámaras de combustión; desgaste industrial como polvo abrasivo;

- carburo de boro (B_4C): es uno de los materiales más duros existentes y es muy liviano y por eso se utiliza en los chalecos antibalas en forma de placas combinadas con fibras de poliamida y también en partes de helicópteros (**Figura 4.26**) y en tanques de guerra.

Figura 4.26. *Helicóptero con piezas de carburo de boro.*

Por sus propiedades eléctricas:

• diboruro de magnesio (MgB_2) (**Figura 4.27**), es un superconductor no convencional barato y sencillo. Sus posibles usos son: bobinas superconductoras (imanes) y cables del tendido eléctrico;

- titanato de bario ($BaTiO_3$) (mezclado usualmente con titanato de estroncio $SrTiO_3$): presenta ferroelectricidad, lo que significa que sus respuestas mecánica, eléctrica y térmica están acopladas y son dependientes de su historia. Se usa en transductores electromecánicos, capacitores cerámicos y elementos de almacenamiento de datos;

- titanato-circonato de plomo (PZT) ($Pb[Zr_xTi_{1-x}]O3$ $0<x<1$): material ferromagnético y piezoeléctrico. Son empleados en micromanipuladores de precisión como los que se emplean en las ópticas de los equipos de astronomía (**Figura 4.28**);

- óxido de zinc (ZnO) (**Figura 4.29**), un semiconductor que presenta efecto piezoeléctrico y es utilizado en la construcción de varistores. También es termocrómico, cuando se lo calienta cambia de blanco a amarillo;

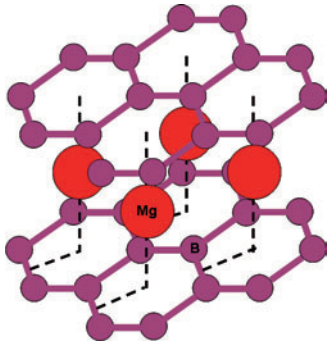


Figura 4.27. *Superconductor diboruro de magnesio. Capas hexagonales de átomos de boro se alternan con capas de átomos de Mg centrados en los hexágonos. Temperatura crítica -243,15ºC.*

Figura 4.28. *Piezas de polvo de PZT sinterizado para distintos usos comerciales.*

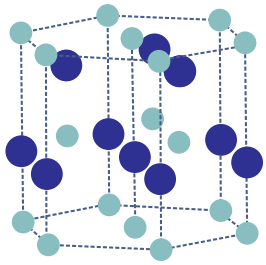


Figura 4.29. *Estructura hexagonal del óxido de cinc.*

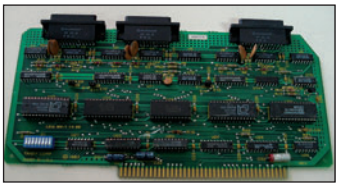


Figura 4.30. *Circuito integrado de un microscopio de alta resolución.*

- ferrita (Fe_3O_4): es un cerámico con estructura espinel. Es ferromagnético y se utiliza en núcleos de transformadores magnéticos y en núcleos de memorias magnéticas;

- óxido mixto de bismuto, estroncio, calcio y cobre $Bi_2Sr_2Ca_nCu_{n+1}O_{2n+6}$: es un superconductor de temperaturas elevadas que se utiliza en los alambres conductores en circuitos integrados (**Figura 4.30**);

- óxido de itrio, bario y cobre (YBCO: $YBa_2Cu_3O_{7-x}$), superconductor de alta temperatura (93 grados Kelvin). Este material puede refrigerarse con nitrógeno líquido, que tiene un precio sensiblemente inferior al de la cerveza: hasta los refrigeradores de laboratorio más pequeños podían enfriarlos por debajo de la temperatura de transición. Posible uso en computadores de alta velocidad.

□ 4.7 Vidrios

Los vidrios tienen propiedades especiales no encontradas en otros materiales. La combinación de transparencia y dureza a temperatura ambiente hacen al vidrio indispensable

para muchas aplicaciones de ingeniería.

Los vidrios son materiales cerámicos no cristalinos químicamente similares a las cerámicas cristalinas. Se obtienen por fusión a unos 1.500ºC de arena de sílice (SiO_2), carbonato sódico (Na_2CO_3) y caliza ($CaCO_3$). No obstante se distinguen de otros cerámicos en que sus constituyentes son calentados hasta fusión y después enfriados hasta un estado rígido sin cristalización. Las moléculas de un vidrio no están colocadas en orden repetitivo de largo alcance, como existe en un sólido cristalino (**Figura 4.31**).

El sustantivo "cristal" es utilizado muy frecuentemente como sinónimo de vidrio, aunque es incorrecto, debido a que el vidrio es un sólido amorfo y no un cristal propiamente dicho.

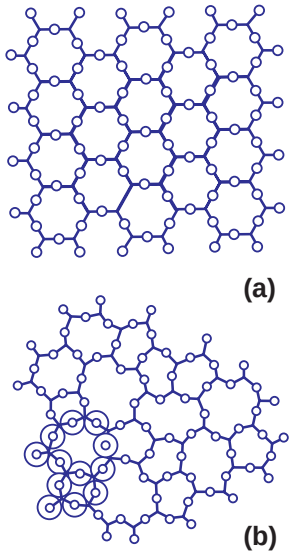


Figura 4.31. *a) Cristal organizado de SiO_2, b) SiO_2 en estado vítreo.*

Una de las propiedades características del vidrio es que no tiene el punto de congelación definido de un sólido cristalino, sino que a medida que se enfría se vuelve, gradualmente, más y más viscoso. La viscosidad de un vidrio es la propiedad más importante. Por eso el vidrio se puede modelar o soplar, dándole forma fácilmente.

La mayoría de las sustancias de uso común, cuando presentan la transición de líquido a sólido, pasan de una estructura amorfa a una cristalina. Existen algunas excepciones importantes a este comportamiento. Sustancias tales como el trióxido de boro (B_2O_3), dióxido de silicio (SiO_2), y numerosos silicatos (mezclas de SiO_2 con óxidos metálicos) al enfriarse pasan del estado líquido al sólido manteniendo la estructura amorfa del líquido. Se dice que alcanzan un estado vítreo. Se sabe que, también, algunas aleaciones metálicas, especialmente con alto contenido en silicio, fósforo o boro, permanecen en estado amorfo si se las enfría muy rápidamente desde el estado líquido, dando lugar a los vidrios metálicos.

Los vidrios de mayor uso práctico son aquellos basados en el dióxido de silicio y en los silicatos.

4.7.1 Temperatura de transición vítrea

El comportamiento frente a la solidificación de un vidrio es diferente del de un cristal, como se puede ver en la **Figura 4.32**, que es una representación esquemática de la temperatura en función del volumen específico (recíproco de densidad) para esos dos tipos de materiales. En general, salvo unas pocas excepciones como el agua, el volumen de una sustancia disminuye al pasar del estado líquido al sólido.

Al enfriar un líquido normal (por ej. un metal puro fundido), su volumen disminuye aumentando así su densidad (camino α-β). Este líquido cristalizará en su punto de fusión, caracterizado por una temperatura Tm con una disminución brusca de su vo-

lumen específico, como se indica con el camino α-β-χ de la **Figura 4.32**. La temperatura T_m permanece constante hasta que todo el líquido solidifica. Por el contrario, un líquido que forma un vidrio bajo enfriamiento a alta velocidad, no cristaliza sino que sigue un camino α-β-ε-ϕ. El líquido de este tipo se vuelve más viscoso a medida que su temperatura va disminuyendo y se transforma desde un estado plástico, blando y elástico a un estado vidrioso, quebradizo y rígido en un margen reducido de temperatura, donde la pendiente de la curva del volumen específico frente a la temperatura es marcadamente decreciente. El punto de intersección de las dos pendientes de esta curva define un punto de transformación llamado temperatura de transición vítrea, T_V. Este punto es sensible a la estructura; con mayores velocidades de enfriamiento se originan valores más elevados de T_V.

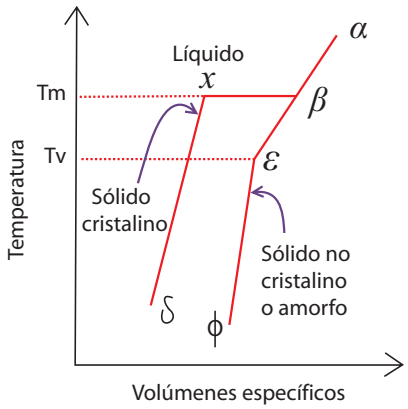


Figura 4.32. *Dependiendo de la velocidad de enfriamiento, se puede obtener un sólido cristalino o un sólido amorfo. Tm: temperatura de fusión. T_V: temperatura de transición vítrea.*

Un vidrio se comporta como un líquido viscoso (subenfriado) por encima de su temperatura de transición vítrea. Bajo esfuerzo, algunos grupos de átomos de silicato pueden deslizarse sobre otros permitiendo la deformación permanente del vidrio. A medida que se incrementa progresivamente la temperatura del vidrio por encima de su temperatura de transición vítrea la viscosidad del vidrio disminuye y se facilita el flujo viscoso.

El vidrio más comúnmente utilizado es la sílice (SiO_2) a la que se le agregan óxidos de sodio (Na_2O) y de calcio (CaO). Este agregado produce interrupciones en las uniones Si-O. De esta manera se reduce T_V desde más de 1.400ºC a menos de 600ºC. El vidrio comercial más común contiene cerca de 15% de Na_2O y, aproximadamente, 10% de CaO.

Otros tipos de vidrio contienen aditivos que no modifican el retículo del SiO_2, sino que entran a formar parte del mismo. Tal es el caso del bórax B_2O_3 que con agregados cercanos al 12% forma el vidrio de borosilicato (Pyrex®), de alta resistencia al choque térmico y al ataque químico (**Figura 4.33**).

Otro vidrio de interés es el que se obtiene agregando entre 17 y 19% de PbO. Se obtiene así el vidrio flint, de uso en instrumentos ópticos. Algunos vidrios utilizados en joyería, por su brillo, contienen Ag_2O.

□ 4.8 Métodos de fabricación de vidrios y cerámicos

Muchos vidrios se forman por un proceso de someter a altas temperaturas arena de cuarzo (SiO_2), enfriarla después, rápidamente, resultando un ma-

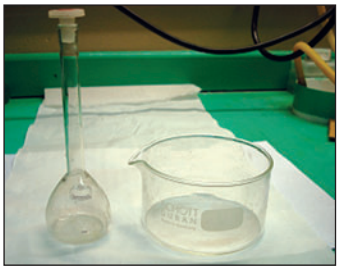


Figura 4.33. *Recipientes de uso en laboratorios químicos construidos con vidrio de borosilicato.*

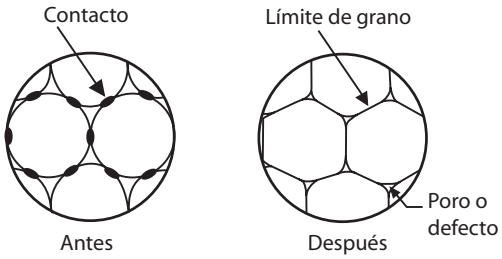


Figura 4.34. *Esquema de la formación de un cerámico formado por la compactación de polvos y su posterior calentamiento. Antes: polvos antes del tratamiento. Después: cerámico ya formado.*

terial claro no cristalino. Por el otro lado, los cerámicos cristalinos no se obtienen por fundición, sino por la unión de partículas finas que constituyen un sólido.

Los cerámicos más tradicionales y técnicos son manufacturados compactando polvos o partículas en matrices que son, posteriormente, calentados a enormes temperaturas para enlazar las partículas entre sí (**Figura 4.34**). Las etapas básicas para el procesado de cerámicas por aglomeración de partículas son: (1) preparación del material; (2) moldeado o fundido; (3) tratamiento térmico por secado (normalmente no es requerido) y horneado por calentamiento de la pieza a temperaturas lo suficientemente altas como para mantener las partículas enlazadas.

Las materias primas varían, dependiendo de las propiedades requeridas por las piezas de cerámica terminadas. Las partículas y otros constituyentes, tales como aglutinantes y lubricantes se pueden mezclar en seco o en húmedo. Para productos cerámicos que no necesitan tener propiedades muy críticas tales como ladrillos comunes, es una práctica común mezclar los ingredientes con agua. Para otros materiales cerámicos se emplean otros aditivos.

El tratamiento térmico es un paso esencial en la fabricación de la mayoría de los productos cerámicos: secado, sinterizado y vitrificación.

*Secado y eliminación del aglutinante: el propósito de secado de cerámicas es eliminar agua antes de ser sometido a elevadas temperaturas.

*Sinterización: el proceso por el cual se consigue que pequeñas partículas de un material se mantengan unidas por difusión al estado sólido se llama sinterización. En la fabricación de cerámicas este tratamiento térmico se basa en la transformación de un producto poroso en otro compacto y coherente. el proceso consiste en la formación de contactos entre partículas adyacentes.

*Vitrificación: algunos productos cerámicos tales como porcelanas y algunos componentes electrónicos contienen una fase vítrea. Esta fase vítrea sirve para que la difusión pueda tener lugar a menor temperatura que en el resto de los materiales sólidos cerámicos, esto es la fase vítrea que licua y rellena los poros del material.

□ 4.9 Resistencia mecánica de materiales cerámicos

La resistencia mecánica de los materiales cerámicos se encuentra, directamente, relacionada con la cantidad o densidad de defectos que acumuló un cerámico en su formación.

4.9.1 Imperfecciones en las estructuras cerámicas cristalinas

4.9.1.1 Defectos puntuales

En los cerámicos se forman soluciones sólidas. Es difícil mantener una distribución equilibrada de cargas cuando se introducen iones en solución sólida, pero los cerámicos se acomodan de muchas maneras a las deficiencias o los excesos en las cargas. El tipo y número de iones absorbidos afectan la química superficial, y esto a su vez afecta la conformabilidad y resistencia de los productos cerámicos basados en arcillas.

4.9.1.2 Dislocaciones

No se mueven con facilidad, como no hay deslizamiento las grietas no se redondean, en consecuencia su propagación es continua.

4.9.1.3 Defectos superficiales

Son los límites de grano (la superficie de cada grano) y las superficies de las partículas.

4.9.1.4 Porosidad

Es un tipo especial de defecto superficial en los cerámicos, los poros pueden estar interconectados o cerrados (**Figura 4.35**).

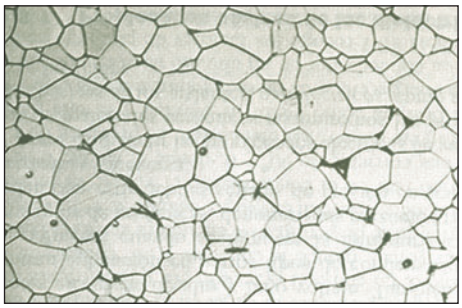


Figura 4.35. *Microestructura de Al_3O_2 formado por sinterizado a 1700ºC. Se pueden observar algunos poros entre los bordes de grano pero se puede decir que esta pieza está muy bien lograda pues tiene un porcentaje muy bajo de poros (ampliación x 500).*

4.9.2 Propiedades mecánicas

Si bien los cerámicos pueden mostrar algo de deformación plástica, la resistencia a la tracción observada varía sensiblemente con rangos que van desde valores muy bajos de esfuerzo o tensión menores a 0,69 MPa hasta 7000 MPa (la presión atmosférica es de 0,10 MPa). Debido a la rigidez de la estructura, de los componentes cristalinos hay pocos sistemas de deslizamientos para dislocaciones de movimiento y la deformación ocurre de forma muy lenta. Con los materiales no cristalinos (vidriosos), la fluidez viscosa es la principal causa de la deformación plástica, y también es muy lenta. Aún así, es omitido en muchas aplicaciones de materiales cerámicos. Los materiales cerámicos también exhiben grandes diferencias entre la resistencia a la tracción y a la compresión, siendo la resistencia a la compresión normalmente alrededor de 5 a 10 veces más alta que la de tracción.

Tienen elevada resistencia a la compresión si la comparamos con los metales, incluso a temperaturas altas (hasta 1.500ºC). Bajo cargas de compresión las grietas incipientes tienden a cerrarse, mientras que bajo cargas de tracción o cizalladura las grietas tienden a separarse, dando lugar a la fractura.

Los valores de tenacidad de fractura en los materiales cerámicos son muy bajos (apenas sobrepasan el valor de 1 MPa.m$^{1/2}$), valores que pueden ser aumentados considerablemente mediante métodos como el reforzamiento mediante fibras o transformación de fase.

Una propiedad importante es el mantenimiento de las propiedades mecánicas a altas temperaturas. Su gran dureza los hace materiales ampliamente utilizados como abrasivos y como puntas cortantes de herramientas.

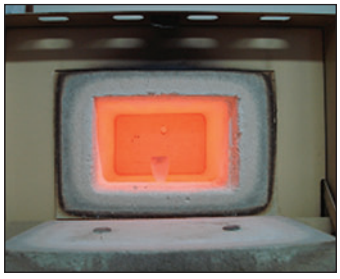


Figura 4.36. *Horno de alta temperatura recubierta internamente con material refractario de SiO_2. El horno está a 896ºC y dentro de él hay un crisol cerámico de alúmina en el cual se funden metales.*

Por lo general, los materiales cerámicos presentan un buen comportamiento a alta temperatura, mientras que pueden sufrir roturas por choque térmico a temperaturas inferiores.

Estos materiales pueden ser usados a temperaturas en donde se licuan parcialmente. Por ejemplo, los ladrillos refractarios de dióxido de silicio (SiO_2) (**Figura 4.36**), usados para recubrir hornos de fundición de acero, trabajan a temperaturas superiores a 1.650°C (3.000°F), cuando algunos de los ladrillos comienzan a licuarse. Diseñados para esa función, una situación sin sobresaltos requiere un control responsable sobre todos los aspectos de la construcción y uso.

La falla mecánica de los materiales cerámicos (fractura frágil) se da, principalmente, por defectos en su estructura interna. Las causas principales de las fracturas son: las grietas formadas durante los procesos de acabado superficial, los poros, las inclusiones extrañas y los granos grandes obtenidos en el proceso de formación. Los defectos varían en tamaño, forma y orientación.

La fractura frágil es cualquier grieta o imperfección que limita la capacidad de un cerámico a resistir un esfuerzo. Existen métodos para mejorar la tenacidad que resultan en una mayor resistencia a la fractura y en esfuerzos mayores, un método es el de rodear las partículas frágiles con un material motriz más suave y tenaz.

Existe un apreciable grado de porosidad en los cerámicos, y tanto los cerámicos como los vidrios contienen, usualmente, microfisuras. Las mismas discontinuidades promueven macrofisuras y hacen que el material sea frágil. Los poros de los materiales cerámicos frágiles son regiones donde se concentran los esfuerzos, y cuando la tensión en un poro alcanza un valor crítico, se forma una grieta. Como no hay en los cerámicos procesos que absorban mucha energía, como los que se dan en los metales dúctiles durante la deformación, las grietas se propagan. Así, una vez que las grietas comienzan a propagarse continúan creciendo hasta que ocurre la fractura. Los poros tam-

bién actúan en detrimento de la resistencia de los materiales cerámicos porque disminuyen el área de la sección transversal donde se aplica la carga, y por lo tanto, rebajan la tensión que un material puede soportar. Así, el tamaño y la cantidad de poros en las cerámicas son factores importantes que afectan a su resistencia.

En los materiales cerámicos totalmente densos, en los que no hay poros grandes, el tamaño de las grietas está relacionado con el tamaño de los granos; siendo las cerámicas de tamaño de grano más fino, las que tienen grietas de tamaños más pequeños en los límites de los granos. Por consiguiente, su resistencia será mayor que las que presentan un mayor tamaño de grano.

La resistencia de un material cerámico policristalino está determinada por muchos factores, que incluyen la composición química, la microestructura y las condiciones superficiales como factores principales. La temperatura y el entorno también son importantes, así como el tipo de esfuerzo y cómo se aplica. Sin embargo, la falla de la mayoría de los materiales cerámicos a temperatura ambiente se origina en las grietas mayores.

□ 4.10 Corrosión

La corrosión de los cerámicos no es un tema tan estudiado como la corrosión de los metales. Sin embargo, en algunos casos puede representar pérdidas económicas muy grandes.

4.10.1 Disolución química y oxidación

Los procesos de corrosión en cerámicos no están tan claramente definidos como en el caso de los metales. En la literatura la información sobre corrosión de cerámicos, se presenta en términos poco precisos tales como corrosión por disolución, degradación, desgaste, etc. El estudio de teorías y técnicas de la corrosión de metales, sin especificar un metal en particular, no puede, por el momento, realizarse para el caso de los cerámicos. La inmensa variedad de cerámicos, sus diversas estructuras y estados de compactación, y la gran cantidad de usos y ambientes agresivos, hace muy difícil pensar en que se pueda construir una teoría generalizadora sobre la corrosión de cerámicos. En este caso se cae inevitablemente en la descripción específica de cada material.

Sin embargo, como destacan Galvele y Duffó en su libro *Degradación de Materiales I – Corrosión* del cual tomamos gran parte del material de esta sección, los conceptos elementales de la química pueden orientarnos en el estudio de la degradación de cerámicos:

1. un cerámico con características ácidas tiende a ser atacado por un medio de carácter básico (por ejemplo los cerámicos a base de SiO_2, que es ácido, son atacados por soluciones de NaOH). Lo mismo se aplica a la inversa, un cerámico básico (MgO) es atacado en contacto con medios ácidos;

2. la presión de vapor de materiales covalentes es, generalmente, más alta que la de materiales iónicos y, por lo tanto, dichos materiales tienden a evaporarse o a sublimar más rápidamente;

3. los materiales iónicos tienden a ser solubles en solventes polares, en tanto que los materiales covalentes lo son en solventes no polares;

4. la solubilidad de sólidos en líquidos aumenta al aumentar la temperatura.

La utilización exitosa de los cerámicos para resolver problemas relacionados con el uso de materiales en ambientes altamente corrosivos a temperaturas elevadas ocupa un lugar importante en la literatura de aplicaciones de materiales cerámicos: cerámicos refractarios (componentes de hornos y crisoles para contener metales y vidrios fundidos) y cerámicos estructurales (componentes de turbinas de gas en las industrias automotriz y aeroespacial, y en los intercambiadores de calor en las industrias químicas y de generación de energía).

En general se cree que los cerámicos refractarios y estructurales son inertes o resistentes a la corrosión en comparación con los metales. Esto es, relativamente cierto a temperatura ambiente o a temperaturas por debajo de los 100ºC en ambientes secos. Cuando la temperatura aumenta la degradación de los mismos comienza a acelerarse rápidamente.

La degradación de estos cerámicos por corrosión es un mecanismo complejo que involucra su disolución, penetración y difusión de sustancias agresivas a través de bordes de grano o del seno del material. También pueden presentar corrosión bajo tensiones. Todos estos procesos involucran reacciones de oxidorreducción incluyendo fenómenos de absorción, desorción y transporte de masa. Todo esto hace imprescindible que se cuente con una definición exhaustiva del material bajo estudio. Esto incluye su microestructura y sus características superficiales. En este punto hay que resaltar que los cerámicos refractarios y los estructurales pueden tener grandes diferencias entre sí. Poseen diferentes texturas (distribuciones espaciales de las diferentes fases presentes) con tamaños que van desde 0,001 a 10 mm. Los cerámicos refractarios son, en realidad, sólidos multicomponentes con diferentes grados de pureza y con variados grados de cristalinidad (en algunos casos contienen hasta fases amorfas). Pueden tener también una vasta distribución de tamaños de grano (desde 0,001 a 10 mm) con morfologías muy disímiles (esféricos, planos, alargados), algunos con muy alta anisotropía, lo que los hace poseedores de una porosidad abierta en oposición a los cerámicos estructurales los cuales tienen granos más pequeños, lo que los hace más puros y densos.

La porosidad es un parámetro muy importante para la textura final del cerámico. Para la mayoría de los cerámicos estructurales, la porosidad es < 2%, mientras que para los refractarios va del 12% al 50-70% dependiendo del uso. La porosidad es consecuencia del proceso que se utiliza en su fabricación (condiciones de sinterización y tamaño de partículas utilizadas). Para los cerámicos estructurales se utilizan partículas muy finas pues se requieren materiales densos para optimizar las propiedades mecánicas. Para los cerámicos refractarios lo que se busca es buena resistencia al choque térmico y al cambio de volumen. Para ambas clases de cerámicos se requiere buena resistencia a la corrosión.

El estudio de la corrosión de este tipo de cerámicos complejos teniendo en cuenta el aumento exponencial de la reactividad de los sólidos con la temperatura, es imposible, por el momento, a través de una teoría general.

Los principales problemas de corrosión de los cerámicos se presentan en lo que se conoce como ataque por líquidos, especialmente a temperaturas elevadas como por ejemplo en los hornos cerámicos de la fabricación de vidrios.

En cuanto al ataque por soluciones acuosas, es de gran ayuda para comprenderla el uso de los diagramas de Pourbaix (**Figura 4.37**). Estos diagramas nos indican la estabilidad termodinámica de las distintas fases de los compuestos en función del pH, la temperatura y el potencial electroquímico.

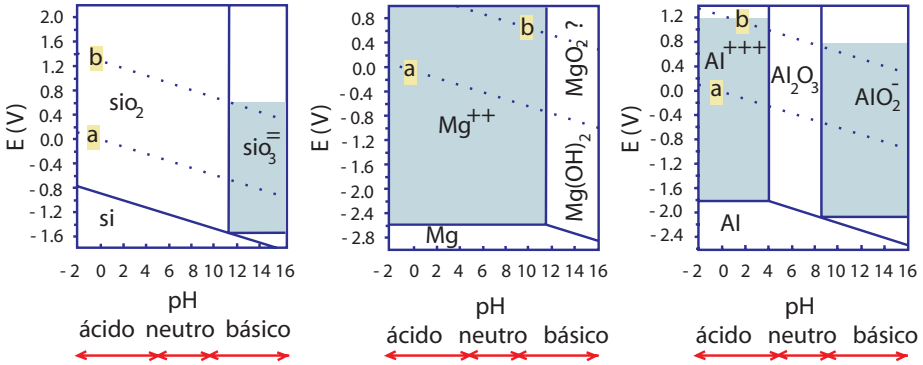


Figura 4.37. *Diagramas de Pourbaix esquemáticos para la estabilidad termodinámica de los sistemas Si-H_2O, Mg-H_2O y Al-H_2O a 25ºC. Las líneas punteadas a y b corresponden a la descomposición del agua para dar hidrógeno y oxígeno respectivamente. Las zonas celestes corresponden a zonas de degradación por corrosión de los óxidos cerámicos a 25ºC. Los diagramas pueden calcularse para otras temperaturas.*

Con la ayuda de estos diagramas se puede predecir, por ejemplo, que el óxido de silicio SiO_2 se disuelve (se corroe) en medios alcalinos pero no en soluciones ácidas. O que el óxido de magnesio es muy soluble en soluciones ácidas, pero su solubilidad se reduce, bruscamente, en soluciones altamente alcalinas. También existen óxidos anfóteros, o sea que son solubles tanto en medios altamente ácidos como en medios altamente alcalinos, como el óxido de aluminio (**Figura 4.37**).

Los tres ejemplos anteriores son de interés porque corresponden a óxidos refractarios de uso muy frecuente en la práctica.

En la fundición de metales, el uso de cerámicos es de gran importancia. Las industrias del acero y de los metales no ferrosos consumen, aproximadamente, el 70% de los refractarios producido en la actualidad. La reactividad de los metales fundidos con los cerámicos está estrechamente relacionada con la estabilidad termodinámica de los compuestos presentes. Los metales fundidos reaccionarán con los cerámicos cuando los productos de corrosión sean, termodinámicamente, más estables que los metales fundidos.

4.10.1.1 Corrosión de algunos cerámicos cristalinos

Los óxidos tales como la sílice (SiO_2) y la alúmina (Al_2O_3) no presentan problemas de oxidación por estar ya oxidados. La principal limitación de estos compuestos como materiales de construcción para altas temperaturas, está en sus altos coeficientes de expansión, lo que los hace poco resistentes a grandes cambios de temperatura.

La resistencia a la oxidación de los nitruros no es elevada, pero puede elevarse debido a la formación de capas de óxido protectores de algunos de sus componentes: el nitruro de silicio, debido a la formación de una película superficial de sílice, soporta temperaturas de hasta 1.500ºC sin degradarse.

El carburo de silicio es el único carburo que puede ser usado hasta temperaturas de 1.300ºC a 1.600ºC sin degradarse. Los demás carburos presentan baja resistencia a la oxidación.

Los boruros presentan una buena resistencia a la oxidación.

Los siliciuros tienen una buena resistencia a la oxidación, especialmente el disiliciuro de molibdeno ($MoSi_2$) que puede usarse como elemento calefactor en aire hasta 1.800ºC.

La velocidad de oxidación del grafito vítreo es menor que la del grafito común debido a su mayor densidad y menor superficie específica.

El cuarzo no es atacado a temperatura ambiente por los ácidos clorhídrico, nítrico o sulfúrico (pero como todos los compuestos de sílice, es atacado por el ácido fluorhídrico), pero es atacado, aunque lentamente, por soluciones alcalinas. A temperaturas elevadas el cuarzo es atacado por soluciones de NaOH, KOH, Na_2CO_3, silicatos de sodio y soluciones de bórax.

Los carburos y nitruros de metales de transición son químicamente estables a temperatura ambiente pero muestran algún ataque en soluciones concentradas de ácido.

4.10.1.2 Corrosión de vidrios

Los materiales vítreos se corroen, principalmente, por la acción de medios acuosos. En general, los vidrios con altos contenidos en sílice (>96% SiO_2), así como los basados en aluminosilicatos o en borosilicatos, muestran excelente resistencia a la corrosión en una amplia variedad de medios corrosivos.

Los vidrios basados en silicatos son menos resistentes en soluciones alcalinas que en soluciones ácidas.

La **figura 4.38** muestra, esquemáticamente, la velocidad de corrosión o disolución en función de la acidez de la solución acuosa, para vidrios con alto y bajo contenido de sílice.

Dentro de los vidrios más comúnmente utilizados, el orden creciente de corrosión según sus agregados es el siguiente:

- para vidrios resistentes
  Alto sílice < aluminosiclicatos < borosilicatos (pírex)

- para vidrios comunes
  $Na_2O.CaO.SiO_2$ < boratos < fosfatos

En soluciones ácidas el ataque de los vidrios más susceptibles se produce por intercambio de los metales del vidrio con protones del medio corrosivo. Al no contener óxidos metálicos solubles en ácidos, esta forma de ataque no se presenta en la sílice.

En un rango intermedio de pH los silicatos metálicos presentan baja solubilidad, y suelen formar una capa protectora que reduce la velocidad de corrosión. Cuando el pH aumenta se llega a valores en los que la sílice comienza a formar silicatos solubles, y la corrosión en todos los casos aumenta.

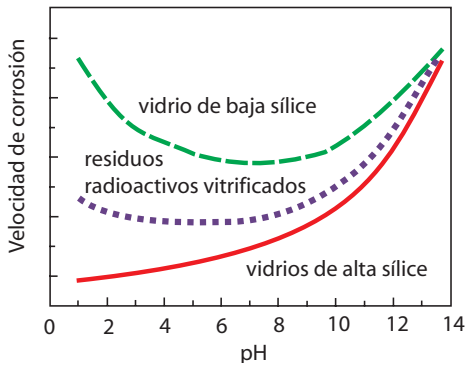


Figura 4.38. *Comparación esquemática de la velocidad de corrosión o disolución de vidrios de diferente contenido de sílice en función de la acidez de la solución (pH).*

Los vidrios de borosilicato para contención de residuos nucleares de alta actividad contienen aluminio, hierro y otros metales de transición. La **figura 4.38** muestra, en forma esquemática, los valores de velocidades de corrosión de vidrios para repositorios nucleares, comparados con vidrio de baja sílice (vidrio común) y de alta sílice.

4.10.2 Corrosión bajo tensión

Los vidrios son muy frágiles. Por un golpe, el vidrio se rompe. Este proceso de ruptura comienza con la aparición de fisuras que se propagan a velocidades cercanas a las del sonido. Pero también es frecuente en algunos vidrios fisurarse en forma lenta. Si el material está sometido a tensiones de tracción, y si hay un medio corrosivo adecuado, la fisuración se acelera. El fenómeno es conocido como corrosión bajo tensión, y el medio corrosivo más común es el agua.

Los vidrios son susceptibles, al igual que los metales, a la corrosión bajo tensión. Uno de los mecanismos propuesto para la fisuración es a través de la ruptura del enlace Si-O en el vidrio. En un ambiente seco, esta ruptura requiere una energía (una fuerza) considerable. En cambio, en presencia de agua, este esfuerzo disminuye (disminuye la energía necesaria romper el enlace Si-O) debido a la reacción química de la sílice con el agua, que también produce la ruptura de uniones

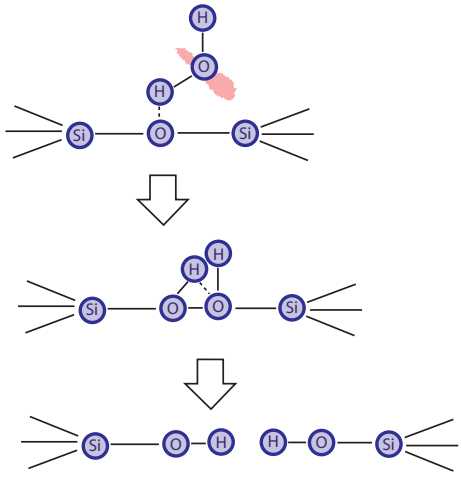


Figura 4.39. *Mecanismo de fisuración de los vidrios asistido por el agua.*

Si-O, pero con esfuerzos mucho menores, resultando en una aceleración de la corrosión bajo tensión. La **figura 4.39** muestra, esquemáticamente, el mecanismo por el cual las moléculas de agua facilitan este proceso:

1. la molécula de agua orienta los orbitales de electrones del oxígeno hacia el Si y el hidrógeno de la molécula de agua forma un enlace puente de hidrógeno con el oxígeno de la sílice. La unión Si-O tensionada resultante, facilita esta reacción;

2. como segunda etapa se produce una transferencia de electrón del oxígeno del agua al Si junto con una transferencia del protón del agua al oxígeno de la sílice;

3. la ruptura del enlace entre el hidrógeno y el oxígeno del agua, dando lugar a dos enlaces Si-OH sobre las caras de la fisura.

Figura 4.40. *Represa hidroeléctrica. Acumulación artificial de agua que ejerce presión sobre la formación rocosa y puede producir fisuraciones en la misma.*

Otro fenómeno de corrosión bajo tensiones puede ocurrir en las rocas por acción del agua. Una serie de avalanchas y terremotos o sismos fueron provocados por la presencia de diques artificiales construidos por el hombre (**Figura 4.40**). Hasta el año 2002 se habían identificado unos 90 sitios geográficos en los cuales se produjeron temblores de tierra de diferentes intensidades y todos ellos fueron asociados con construcciones de diques para almacenamiento de agua para la producción de energía eléctrica. Estas catástrofes sucedieron debido a fallas en las rocas y el avance de las mismas en formaciones geológicas que hasta el momento de la construcción de las represas no habían presentado problemas. Un mecanismo como el explicado para la fisuración de vidrios puede haber actuado en las rocas y producido los desmoronamientos y los sismos observados.

Es imprescindible el estudio previo de las formaciones geológicas para poder evaluar si resistirán las presiones del agua acumulada en el dique. En los casos en los cuales los diques ya están construidos es necesario un control periódico de los procesos sísmicos.

4.10.3 Prevención de la corrosión

Para minimizar la corrosión de los cerámicos es necesario:

- seleccionar un material adecuado para el uso requerido,
- realizar mantenimiento de las piezas periódicamente,
- realizar controles para verificar que la degradación esté dentro de los valores tolerables.

La selección del material adecuado incluye la selección de su porosidad y su textura que puede ser mejorada de acuerdo a los requerimientos. Los cerámicos estructurales requieren menor porosidad que los refractarios.

Pero, no sólo el porcentaje de la porosidad es importante sino también la distribución del tamaño de los poros para minimizar la penetración y disolución de los cerámicos. Esto se logra modificando los parámetros de los procesos de fabricación como la pureza del material del cual se parte para formar los cerámicos.

También se puede modificar la composición del líquido o medio agresivo para regular las características de corrosividad y mojabilidad de los mismos.

Por último, se puede cubrir la superficie de los cerámicos con recubrimientos de sacrificio o con vitrificadores que impiden la penetración del medio agresivo y la posterior degradación del cerámico.

Para minimizar la disolución química de la matriz cerámica se puede modificar su composición aumentando la pureza química de los materiales que la forman y así disminuir la corrosión debida a las impurezas segregadas.

Para reducir la oxidación de los cerámicos se utilizan agregados de antioxidantes a la mezcla inicial que resultan exitosos en muchos casos (carbono grafito). También se usan recubrimientos que impiden la oxidación de la superficie del cerámico, a la vez de impedir la penetración de las sustancias corrosivas.

Para proteger los vidrios de la degradación se han utilizado exitosamente diferentes recubrimientos:

- resinas poliméricas para proteger los vitrales de iglesias medievales (**Figura 4.41** y **Figura 4.42**) que estaban degradándose por corrosión atmosférica. Se cree que la desaceleración de la corrosión se produce porque los poros del recubrimiento en contacto con el vidrio están saturados en sílice y esto reduce la velocidad de las reacciones de degradación;

- recubrimientos tipo gel con agregados de titanio y circonio para proteger a los vidrios contra la corrosión en medios alcalinos;

- recubrimientos de fosfato de plomo para mejorar la durabilidad de los vidrios de fluoruros de metales pesados.

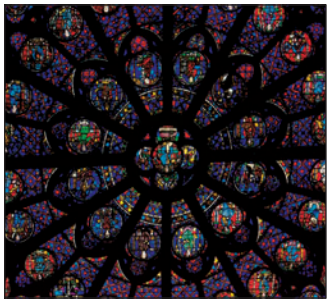


Figura 4.41. *Vitral Roseta norte de la Catedral Nôtre Dame de París.*

Figura 4.42. *Taller de reparación y protección de vitrales medievales.*

□ 4.11 Conclusiones

Los materiales cerámicos son materiales inorgánicos, no metálicos formados por elementos metálicos y no metálicos unidos, primariamente, mediante enlaces iónicos y/o covalentes.

En general, la mayoría de los materiales cerámicos son típicamente duros y quebradizos con poca resistencia a los impactos y baja ductilidad. Los cerámicos cuentan con importantes propiedades eléctricas y térmicas con importantes aplicaciones en la industria.

Los vidrios son productos inorgánicos cerámicos de fusión que se han enfriado hasta un sólido rígido sin cristalización. Tienen propiedades especiales como transparencia, dureza a la temperatura ambiente y excelente resistencia a la mayoría de los ambientes.

A temperaturas cercanas a la ambiente, los cerámicos estructurales y refractarios son muy resistentes a la corrosión y fallan principalmente por rotura frágil al ser sometidos a tensiones de tracción o golpes. La solución para evitar este tipo de fallas es seleccionar correctamente el cerámico a utilizar en cada caso y controlar minuciosamente el proceso de fabricación, para minimizar los defectos que puedan producir fallas.

A temperaturas elevadas los problemas de corrosión se agudizan y, nuevamente, es importante la selección de los materiales por su porosidad y composición para cada caso en particular. El uso de recubrimientos superficiales puede ayudar a minimizar los problemas de corrosión.

Los vidrios, si bien son muy frágiles, son útiles debido a su gran resistencia a la corrosión en diferentes medios y a la posibilidad de variar fácilmente su composición para usos específicos. Además de los agregados para modificar sus propiedades se pueden utilizar recubrimientos para este fin.

Hasta ahora, hemos visto que tanto los metales como los vidrios y cerámicos sufren procesos degradativos que limitan su vida útil. ¿Qué pasará con los plásticos? Un primer análisis nos indica que el uso de plásticos solucionaría todos nuestros problemas de corrosión y , de hecho, es así en muchos casos. Por ejemplo, los caños de agua de nuestras casas ya no se eligen de plomo o hierro como era antiguamente sino que se usan de plástico. Estamos acostumbrados a escuchar que los plásticos ensucian el medio ambiente porque no se degradan. Sin embargo, esto es cierto sólo en algunos casos. Las sillas de nuestros jardines se degradan luego de permanecer a la intemperie durante un tiempo. ¿Por qué ocurre esto? ¿Habrá formas de evitarlo? Pasemos al próximo capítulo para buscar las respuestas.

5. Degradación de Plásticos

□ 5.1 Introducción

Los materiales poliméricos artificiales (que de aquí en más, por simplicidad, denominaremos plásticos) fueron desarrollados, originalmente, como sustitutos de otros materiales tales como el marfil (bolas de billar), madera (mango de cuchillos, sillas, etc.) y fibras naturales (tejidos). Su consumo se ha incrementado enormemente en los últimos años y un buen ejemplo de este incremento se ve en la fabricación de automóviles.

Un auto clásico americano es el Cadillac. Este modelo, en 1959 tenía incorporados aproximadamente 12 kilogramos de plásticos. En 1980, se llegó a los 100 kilogramos por coche, mientras que en 1990, el promedio del uso de plásticos fue de 150 kilogramos.

Realmente, y aún cuando no todas las industrias acusan el aumento descrito para la automovilística, la utilización de plásticos con destino industrial ha experimentado una elevación global y generalizada, particularmente, por su empleo como material de embalaje (bolsas, cajas, etc.). Hoy se emplean plásticos desde la fabricación de pañales descartables hasta reactores para procesos químicos muy agresivos; desde sistemas inteligentes para la liberación de medicamentos en el cuerpo humano hasta la fabricación de dispositivos eléctricos y electrónicos. Los plásticos tienen vasta utilización en estos dispositivos debido, principalmente, a sus excelentes propiedades aislantes. Las aplicaciones incluyen encapsulamiento de circuitos integrados, conectores, interruptores, relés, componentes de sintonización de televisores, bobinas y componentes de computadoras.

Trataremos de explicar a continuación en qué consisten estos materiales plásticos, cómo están compuestos atómicamente y cuáles son los mecanismos que llevan a su degradación.

□ 5.2 Breve introducción a la química de los polímeros

La palabra polímero proviene de las palabras griegas Poly y Mers, y significa literalmente "muchas partes". Son grandes moléculas (macromoléculas) formadas por la unión de muchas pequeñas moléculas (denominadas monómeros) que pueden ser iguales o diferentes. Cuando en particular se unen entre sí más de un tipo de monómeros, la macromolécula resultante se denomina copolímero.

A + A + A + ….. + A → A-A-A-……..-A
(un único tipo de monómero) (polímero)

A + B + A + B +….. + A + B → A-B-A-B-……..-A-B
(dos tipos de monómeros) (copolímero)

A su vez, en los copolímeros los monómeros pueden unirse al azar (*copolímeros estadísticos*), en forma ordenada donde se alternan los monómeros (*copolímeros alternado*), en forma ordenada pero a través de bloques de monómeros (*copolímeros en bloque*) o de manera de formar injertos de una cadena de monómeros sobre una cadena del otro monómero (*copolímeros de injerto*) (**Figura 5.1**).

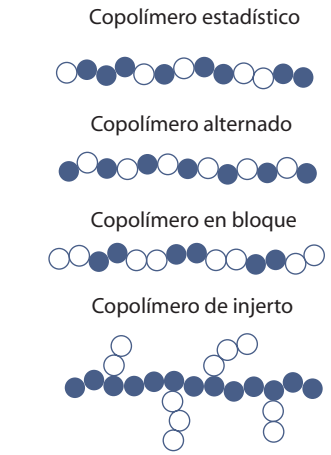


Figura 5.1. *Esquema de copolímeros estadístico, alternado, en bloque y de injerto, donde cada círculo corresponde a una unidad de monómero.*

El proceso de síntesis de un polímero se denomina polimerización. Como los polímeros se forman por la unión de un gran número de moléculas pequeñas, tienen altos pesos moleculares. Es frecuente que los polímeros tengan pesos de 100.000 gramos por mol o mayores.

Al igual que existen distintos tipos de metales y aleaciones, tales como el aluminio, el cobre, el latón y el acero inoxidable; también existen muchos tipos de plásticos como el polietileno (PE), cloruro de polivinilo (PVC), nylon y el polietilentereftalato (PET). Una clasificación adecuada para los plásticos se puede hacer basada en cómo están unidos químicamente y, como consecuencia de ello, cómo se les da la forma final a la pieza con la que se fabrican (conformado).

- **Termoplásticos:** son aquellos polímeros que para ser conformados requieren que se les aplique calor y, luego del enfriamiento, adquieren forma definitiva. Estos materiales se ablandan por la acción del calor y, por ello, pueden ser recalentados y reformados varias veces sin sufrir cambios significativos en sus propiedades (son reciclables). Estos plásticos comportan más del 80% de los plásticos fabricados. En la mayoría de los termoplásticos, la cadena principal (su "esqueleto") está compuesta por átomos de carbono unidos covalentemente. También puede haber otros átomos (nitrógeno, oxígeno o azufre) unidos a la cadena principal por medio de enlaces covalentes. Las moléculas de estos plásticos se ubican una al lado de la otra y esto hace que puedan desplazarse entre sí (**Figura 5.2**). Ejemplos de termoplásticos son el polietileno (PE), cloruro de polivinilo (PVC), polipropileno (PP) y el poliestireno (PS).

Plásticos termoestables (o termorrígidos): son fabricados en forma permanente y endurecen por reacciones químicas. No se los pueden refundir y, si posteriormente a su endurecimiento son calentados, se degradan. Por ese motivo, los plásticos termoestables no son reciclables. El término termoestable pone de manifiesto que es necesario calor para que se produzcan las reacciones químicas que conducen al endurecimiento permanente del polímero (sin embargo, existen algunos plásticos termoestables que endurecen por reacciones químicas que ocurren a temperatura ambiente). Muchos de estos plásticos tienen una red de átomos de carbono con átomos de nitrógeno, oxígeno y azufre enlazados covalentemente entre sí, formando parte de la red estructural tridimensional (**Figura 5.2**); siendo el producto final rígido y que no se funde por acción del calor (pero que llegado a cierta temperatura, se descompone). Ejemplos de plásticos termoestables son las resinas epoxy, poliéster y fenólicas.

El primer polímero artificial se originó como resultado de un concurso realizado en los Estados Unidos de Norteamérica en 1860, cuando el fabricante estadounidense de bolas de billar Phelan and Collander ofreció una recompensa de 10.000 dólares a quien consiguiera un sustituto aceptable del marfil natural, producto muy codiciado y costoso, que se obtiene a partir de colmillos de elefantes, y que se destinaba, entre otras cosas, a la fabricación de bolas de billar. Uno de los competidores fue el inventor norteamericano Wesley Hyatt, quien desarrolló un método de procesamiento que consistía en tratar bajo presión a la celulosa (un hidrato de carbono natural, componente principal de la madera) con ácido nítrico y ciertos compuestos que actuaban como catalizadores. Hyatt no ganó el premio, pero su producto fue patentado con el nombre de celuloide, y se lo utilizó para fabricar diferentes objetos tales como mangos de cuchillo, armazones de lentes y películas cinematográficas. Sin el celuloide, no hubiera podido iniciarse la industria cinematográfica a finales del siglo XIX. Este polímero puede ser ablandado repetidamente y moldeado de nuevo mediante calor, por lo que pertenece a la familia de los termoplásticos. El celuloide tuvo un notable éxito comercial a pesar de ser inflamable y de su deterioro al exponerlo a la luz. El celuloide podría ser considerado como un polímero "semisintético" ya que era obtenido a partir de un polímero natural (celulosa).

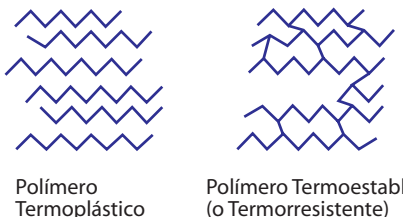


Figura 5.2. *Esquema de cadenas poliméricas en polímeros termoplástico y termoestable.*

En 1909 el químico de origen belga, pero naturalizado norteamericano, Leo Hendrik Baekeland (1863-1944) sintetizó un polímero a partir de moléculas de fenol y formaldehído. Este producto podía moldearse a medida que se lo sintetizaba y se transformaba en un producto rígido al solidificar. Era aislante eléctrico (no conducía la electricidad), resistente al agua y en muchos disolventes, y fácilmente mecanizable. Se lo bautizó con el nombre de *baquelita* (*o bakelita*), y fue el primer plástico totalmente sintético de la historia. Lo que Baekeland había sintetizado es lo que hoy caracterizamos como copolímero: polímero formado por dos monómeros diferentes.

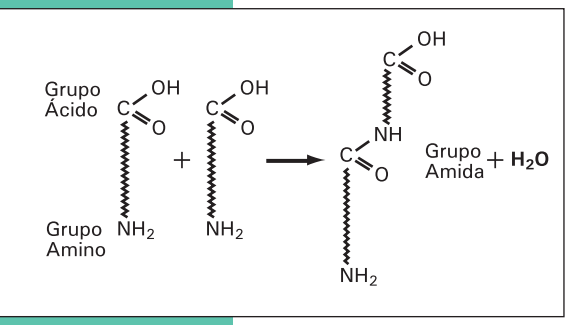
Desde el punto de vista de la fabricación de los polímeros sintéticos, estos pueden ser clasificados en dos clases, dependiendo de la forma en que la cadena polimérica crece: polímeros de adición y polímeros de condensación. Los polímeros de adición son el resultado de la adición rápida de una molécula a la vez, sobre una cadena creciente del polímero, por lo general a través de un intermediario reactivo en el extremo creciente de esa cadena. Estos intermediarios suelen ser radicales (grupo de átomos entre los cuales uno de ellos tiene un electrón libre). Los monómeros son, por lo general, alquenos (compuestos con dobles enlaces) y la polimerización implica adiciones sucesivas a dobles enlaces.

$$X\text{-}X \rightarrow 2X^{*}$$

$$X^{*} + H_2C=CH_2 \rightarrow X\text{-}CH_2\text{-}CH_2^{*}$$

$$X\text{-}CH_2\text{-}CH_2^{*} + H_2C=CH_2 \rightarrow X\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2^{*}$$

se repite n veces...



A su vez, los polímeros de condensación resultan de la reacción entre dos moléculas y la pérdida de una molécula pequeña (H_2O, HCl, etc.). Las condensaciones más comunes implican la formación de ésteres y amidas. En una polimerización de condensación, los monómeros pueden contener una gran variedad de grupos funcionales, y estos no necesitan estar en el extremo de la cadena, por lo que se generan estructuras tridimensionales.

En general, los plásticos están formados por cadenas de polímeros de muy diferentes longitudes, cada una de las cuales tendrá un determinado grado de polimerización (cuantas veces se repite cada uno de los pasos indicados en las reacciones anteriores) y por ende, diferentes pesos moleculares. Para el caso del polietileno (el polímero sintético más sencillo estructuralmente), el grado de polimerización (n) está comprendido entre 3.500 y 25.000, con lo que el peso molecular de las cadenas que lo componen estará comprendido entre 98.000 y 700.000 g/mol.

$$n\ H_2C = CH_2 \rightarrow -(CH_2-CH_2)_n-$$

eteno (monómero) polietileno (polímero)

En el polímero, cada una de las moléculas de monómero original quedan enlazadas entre ellas a través de enlaces covalentes. Esto trae como consecuencia que dichos enlaces sean muy fuertes y difíciles de romper. Estos enlaces generan polímeros de una, dos y (raramente) tres dimensiones. Los enlaces covalentes fuertes se presentan para unir átomos en la molécula de polímero, pero no para unir estas moléculas entre sí, ya que solamente se producen enlaces débiles entre moléculas de polímeros. Por lo tanto, a menos que se disponga de un polímero con estructura tridimensional formado por enlaces covalentes (plásticos termoestables), es relativamente fácil romper su estructura tridimensional, aunque sea difícil romper los enlaces dentro de la molécula misma de polímero. Esto es lo que ocurre cuando se aplica calor a los termoplásticos.

Los polímeros pueden tener diferentes átomos en su estructura, pero muy pocos tienen más de cuatro tipos distintos de ellos. Sin embargo, la unidad mero de muchos polímeros y la forma en que ellas se unen entre sí para formar un polímero macroscópico puede ser extremadamente compleja. Esto es debido a que pueden formarse distintos tipos de enlaces y a que los átomos involucrados pueden ser ordenados de muchas maneras diferentes.

La mayoría de los polímeros contienen principalmente carbono en su esqueleto debido a una característica casi exclusiva de este elemento, que es la de formar enlaces covalentes consigo mismo. Los polímeros y otros compuestos en los que su estructura se basa en esta propiedad de los átomos de carbono, se denominan compuestos orgánicos.

En los polímeros, el tipo más común de enlace entre átomos de carbono es aquel en que cada átomo tiene cuatro vecinos que están ordenados en forma simétrica alrededor del central, dando lugar a lo que se llama estructura tetraédrica. Otro tipo de enlace que se encuentra en los polímeros es el doble enlace entre átomos del mismo tipo (entre dos átomos de carbono, por ejemplo) o entre átomos distintos (entre un átomo de carbono y uno de oxígeno o de

nitrógeno, por ejemplo). Aunque estos dobles enlaces conducen a enlaces mecánicamente fuertes, son más susceptibles al ataque químico. Como se mencionó anteriormente, los polímeros están formados por cadenas de muy diferentes longitudes, donde cada una de las cuales tiene su grado de polimerización y su propio peso molecular. De modo que, cuando se habla de un polímero, debe hacerse referencia a su *peso molecular medio*. Éste puede ser calculado por técnicas fisicoquímicas adecuadas. Lo más destacable es que para un dado polímero, sus propiedades mecánicas son fuertemente dependientes de su peso molecular medio, y esta circunstancia es de fundamental importancia cuando se haga mención de los inconvenientes que causa la degradación de polímeros. En la **figura 5.3** se muestra cómo varía la deformación a la rotura (esto es, cuánto se deforma un espécimen del material cuando se lo tensiona en su dirección longitudinal) con el peso molecular medio. En este caso, se trata de polipropileno expuesto al aire durante diferentes tiempos, a 90°C. Se puede apreciar cómo para pesos moleculares medios menores que 4.500 g/mol, la propiedad medida, decrece abruptamente.

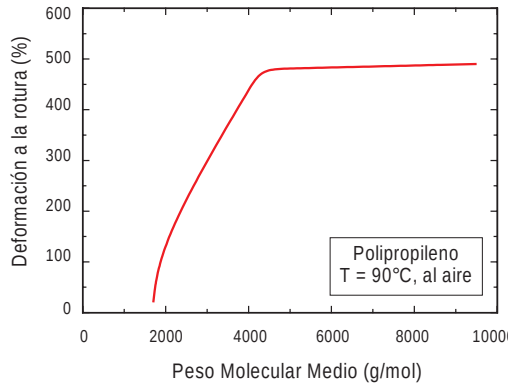


Figura 5.3. *Modificación de una propiedad mecánica del polipropileno (deformación a la rotura) como consecuencia de la disminución de su peso molecular medio, debido al calentamiento a 90°C en aire*

A continuación se hará una breve descripción de los polímeros industriales de uso más frecuente, que incluye su fórmula, el modo de síntesis, algunas propiedades físico-químicas y sus aplicaciones más habituales.

1. Polietileno (PE)

El monómero del polietileno es el eteno (o etileno). Es un polímero lineal que presenta un grupo metilo como ramificación con una periodicidad comprendida entre 8 y 10 átomos de carbono. Para su síntesis se utilizan determinados catalizadores que permiten llevar a cabo la reacción de polimerización a presión atmosférica y reducir el grado de ramificaciones. El polietileno es un termoplástico incoloro, muy resistente a reactivos químicos, no lo atacan los ácidos (con excepción del ácido nítrico) ni los álcalis. Dentro de los usos más comunes del polietileno se pueden citar envases, bolsas de varios tipos, juguetes, recipientes para productos lácteos, etc. (**Figura 5.4**). Existe una variante del polietileno clásico, denominado de ultra alta densidad (UHDPE) que por sus características es empleado para usos en los que se requieren ciertas propiedades mecánicas, como ser resistencia al desgaste. Un ejemplo de su empleo está dado en la fabricación de la articulación del fémur en las prótesis de cadera.

$$-(CH_2-CH_2)_n-$$

Figura 5.4. *Diversos productos fabricados en polietileno.*

Figura 5.5. *Típicos productos fabricados en polipropileno.*

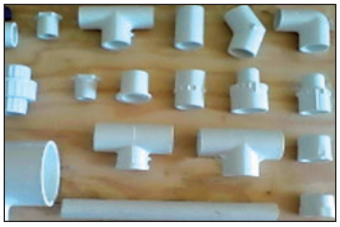
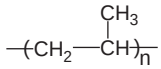


Figura 5.6. *Productos fabricados en PVC.*

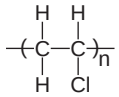
2. Polipropileno (PP)

Se sintetiza a partir del propeno (o propileno). Es un termoplástico y, por lo tanto, es factible de ser reciclado. Es un plástico duro y resistente mecánicamente, tiene excelente transparencia y no es tóxico. Su aplicación mayoritaria es en la fabricación de envases para comestibles. También se lo emplea para fabricar juguetes, equipos eléctricos, tapas a rosca de botellas, vasos, jeringas y en la industria automotriz. (**Figura 5.5**).



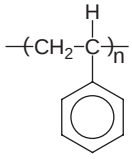
3. Cloruro de Polivinilo (PVC)

Se sintetiza a partir del cloruro de etileno (CH_2=CHCl). Es un termoplástico resistente, elástico, y con baja tendencia al desgaste. Es resistente a la mayoría de los solventes orgánicos y es poco reactivo frente a los agentes químicos. Es un buen aislante térmico y eléctrico. En su forma rígida se lo emplea para fabricar tubos y cañerías. Se lo produce en láminas, barras, tubos, botellas, piezas de diversas formas y aplicaciones. En su forma flexible se lo utiliza para fabricar manteles, cortinas de baño y tapicería para automóviles (**Figura 5.6**). En algunos casos puede ser empleado como sustituto del caucho.



4. Poliestireno (PS)

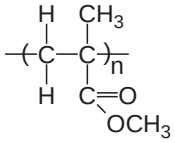
Se lo sintetiza a partir del estireno. Es un termoplástico estable, rígido y quebradizo, de baja densidad y de bajo costo. Es soluble en algunos solventes orgánicos (acetona, benceno y tetracloruro de carbono, entre otros) y presenta poca resistencia al impacto y a la tracción. Se puede presentar como un sólido opaco o transparente y brillante. Se lo emplea para fabricar envases de productos tales como yogures, flanes y dulce de leche. Si se lo fabrica como plástico espumoso, se lo denomina poliestireno expandido (Telgopor®) que se emplea habitualmente como aislante térmico (**Figura 5.7**).



5. Polimetilmetacrilato de Metilo (PMMA)

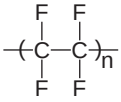
Se sintetiza a partir del α-metilacrilato de metilo y es conocidos comercialmente como acrílico, Plexiglas® o Lucite®. Es un termoplástico que presenta un alto índice de refracción, con excelentes propiedades ópticas. Es altamente resistente a los agen-

tes atmosféricos. Se lo emplea habitualmente como reemplazo del vidrio y para fabricar objetos que requieran transparencia tales como letreros, reflectores, lentes, cajas transparentes, etc. (**Figura 5.8**).



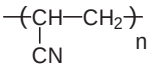
6. Politetrafluoretileno (PTFE)

Se lo obtiene a partir del tetrafluoreteno ($F_2C=CF_2$) y es conocido comercialmente con el nombre de Teflón®. Es un termoplástico con un alto punto de fusión y estable hasta 370°C. No reacciona frente a ácidos y álcalis y es estable en presencia de una amplia variedad de reactivos químicos. Debido a sus características antiadherentes se lo emplea como revestimiento de interiores de recipientes de cocina.



7. Poliacrilonitrilo

Se lo sintetiza a partir del cianuro de vinilo ($CH_2=CH-CN$). Es un termoplástico extremadamente inerte y moldeable. Tiene la particularidad de que puede fabricarse en forma de hilos y de que es factible de ser teñido, lo que hace que tenga amplia aplicación en la industria textil (Orlon® o Cashmilon®). También se lo utiliza para fabricar juntas para altas temperaturas.



8. Nylon 6,6

Este copolímero es una amida, sintetizada a partir de la condensación del ácido adípico (ácido hexanodioico) y la 1,6-hexanodiamina. Es un sólido blanco, opaco, mucho más resistente que cualquier fibra natural. Es aislante eléctrico, altamente resistente a los productos químicos (excepto los ácidos minerales calientes) y a los solventes orgánicos en frío. Dadas sus propiedades, en forma de fibras se lo utiliza para fabricar telas para vestimentas, paraguas, tapicería, neumáticos, hilos para pesca, lonas, paracaídas, etc.

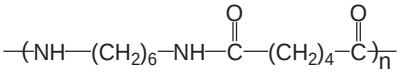


Figura 5.7. *Diversos envases fabricados en poliestireno expandido (Telgopor®).*

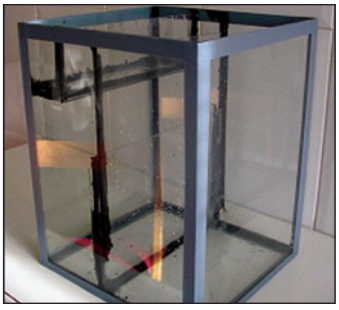
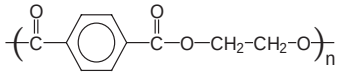


Figura 5.8. *Caja y parabrisas de automóvil construidos en PMMA.*

Figura 5.9. *Diversas botellas descartables fabricadas en PET.*

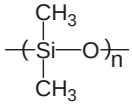
9. Polietilentereftalato (PET)

Este copolímero es un éster sintetizado por la condensación entre el 1,2-etanodiol y el ácido tereftálico (ácido 1,4-bencenodicarboxílico). Es un polímero resistente al calor y a los ácidos, pero no a los álcalis. Se lo puede fabricar en forma de hilos dando fibras fuertes y flexibles, aunque también se lo fabrica en forma de películas. Tiene un alto punto de fusión. Se lo utiliza como fibra para la confección de ropa, cortinas, sábanas, manteles, etc., siendo las telas de PET poco arrugables. También, se lo emplea para fabricar cintas transportadoras, aislantes eléctricos, sogas, etc. Se utiliza para bandejas para hornos convencionales o microondas, pero su principal uso es en la fabricación de botellas. Por su impermeabilidad a los gases, el PET abarca casi el 100% del mercado de botellas no retornables de bebidas gaseosas (**Figura 5.9**).



10. Siliconas

La cadena principal de estos polímeros no contiene átomos de carbono sino de oxígeno y silicio. Se obtienen a partir de la condensación de dihidroxisilanos, dando lugar a la formación de enlaces Si-O que son muy estables, aún a altas temperaturas. Unido a los átomos de silicio se encuentran grupos alquílicos del tipo $-(CH_2)_n-CH_3$ y las características del polímero dependen de estos grupos, pudiendo obtenerse desde aceites hasta gomas, que son mucho más resistentes al calor y a los reactivos químicos que polímeros equivalentes derivados del carbono. Entre los usos habituales, se lo emplea como dieléctrico por sus propiedades aislantes, como adhesivo, sellador y lubricante. Como biomaterial tiene aplicación en la fabricación de prótesis y reemplazos de vasos sanguíneos.



□ 5.3 Degradación de polímeros

Se denomina degradación a cualquier cambio no deseado en las propiedades, que ocurre luego de que un material ha sido puesto en servicio. Para el caso de los materiales fabricados con polímeros sintéticos, es necesario conocer los procesos que llevan a su degradación no sólo para establecer y, eventualmente, extender su durabilidad, sino también para permitir su destrucción deliberada, transformación o reciclado una vez que finalizó la vida útil para la cual han sido diseñados, evitando de esa manera problemas de contaminación ambiental.

Hay varios ejemplos cotidianos de los efectos de la degradación de materiales poliméricos. El polietileno (PE) se hace quebradizo cuando se encuentra sometido a temperatura mayor que la ambiente en atmósfera de oxígeno (aumenta su fragilidad y se fragmentan las cadenas); el policloruro de vinilo (PVC) se colorea después de períodos prolongados a la intemperie (se deshidrohalogena dando insaturaciones en la cadena), y el caucho se reblandece y hace pegajoso por rotura de las cadenas causada por agentes oxidantes.

Al hablar de degradación de polímeros nos referiremos a procesos irreversibles que se producen sobre los mismos y que conllevan a la modificación de su estructura química como así también de sus propiedades físicas. Debido a la complejidad química de los polímeros, muchos de los mecanismos de degradación involucrados no se conocen en profundidad, sin embargo, a continuación se describirán una serie de aspectos elementales de dichos procesos degradativos.

5.3.1 Agentes ambientales

Para facilitar el análisis, los agentes degradativos se clasifican en químicos y energéticos, abarcando en este último grupo la acción de la temperatura, de la radiación electromagnética y de factores mecánicos. En los casos reales, todos estos agentes actúan simultáneamente; sin embargo, a nivel de laboratorio es donde se los puede hacer actuar individualmente, y de esa forma poder estudiarlos y analizarlos.

5.3.1.1 Agentes químicos

Este tema es imposible de condensar o resumir debido a la gran variedad de especies químicas y de polímeros existentes. Muchos reactivos químicos atacan a los polímeros y las reacciones que ordinariamente ocurren con moléculas pequeñas (monómeros) también ocurren en polímeros. Los polímeros comunes, polietileno y polipropileno, son relativamente inertes frente a los productos químicos, pero son atacados por reactivos químicos muy agresivos como lo es, por ejemplo, el gas cloro.

El agua, como agente químico, provoca un proceso denominado hidrólisis, que es especialmente importante en polímeros cuyos grupos funcionales presentan cierta tendencia a reaccionar con el agua, como son los grupos éster y amida. Esta hidrólisis necesita de la participación de ácidos o bases, que actúan como catalizadores, para que la reacción ocurra a tiempos cortos. Es por eso que la susceptibilidad de un polímero frente a la hidrólisis está influido por la contaminación ambiental. Entre los contaminantes más difundidos están los óxidos de azufre y de nitrógeno que, disueltos en agua, generan compuestos ácidos que, aunque por sí solos no inducen a la degradación de los polímeros, pueden catalizar los procesos de hidrólisis que sí producen la degradación de los mismos.

Dentro de los agentes químicos, el más importante es el oxígeno. Todos los materiales poliméricos reaccionan con él, especialmente a altas temperaturas, aunque su efecto se hace sentir aún a temperatura ambiente. A este proceso se lo denomina autooxidación. A temperaturas entre 25°C y 150°C, el mecanismo de autooxidación implica una reacción en cadena, que comienza con la formación de un radical libre del polímero (P*). Este radical libre, del cual se desconoce con precisión cómo y por qué aparece, pero que está asociado a la presencia de oxígeno, calor y/o luz, es un polímero al cual se le ha sustraído un electrón, y por lo tanto, a alguno de sus átomos le queda un electrón sin compartir (simbolizado como *) que lo hace particularmente reactivo. Estos radicales posteriormente reaccionan con el oxígeno presente (O_2), generando un nuevo radical (P-O_2*) el que a su vez, para estabilizarse, ataca a otra cadena polimérica (PH) sustrayéndole un hidrógeno, y generando otro nuevo radical (P*), que continuará reaccionando. Analizando las ecuaciones de todas las reacciones involucradas, se puede apreciar que por cada radical polimérico inicialmente formado, se atacan varias cadenas poliméricas, que a su vez generan otros tantos radicales nuevos.

Formación de radicales de polímeros

Reacción de iniciación	$P \rightarrow P^*$
Reacciones de propagación	$P^* + O_2 \rightarrow PO_2^*$
	$PO_2^* + PH \rightarrow POOH + P^*$
	$POOH \rightarrow PO^* + OH^*$
	$PO^* + PH \rightarrow POH + P^*$
	$OH^* + PH \rightarrow H_2O + P^*$

Se puede observar que, por cada radical polímero generado (P*), se atacan 3 cadenas poliméricas (PH). Esto es lo que se denomina proceso autocatalítico. El proceso de autooxidación de los polímeros está a menudo acompañado de otras reacciones de rotura de la cadena, con lo que se reduce el peso molecular, y esta disminución se manifiesta negativamente en las propiedades útiles de los polímeros. En una primera etapa, no se observan cambios en el material pero, microscópicamente, a medida que transcurre el tiempo, se produce una disminución de las propiedades del polímero hasta dejarlo inutilizable, en algunos casos. Para evitar este fenómeno se le agregan a los polímeros materiales antioxidantes, de manera de retrasar este proceso lo más posible.

Existe otro mecanismo de degradación químico que está relacionado con la presencia de hongos o microorganismos que generan una acción depolimerizante y que se denomina biodegradación. En general este tipo de degradación es importante en polímeros de origen natural (lana, seda, celulosa, etc.) puesto que los microorganismos son capaces de hidrolizar los enlaces específicos de las moléculas naturales, pero no suelen atacar a las cadenas de la mayoría de los polímeros sintéticos. Estos son, generalmente, estables a la acción biodegradable y solamente los materiales susceptibles de hidrolizarse (reaccionar con el agua) son propensos a la biodegradación.

5.3.1.2 Agentes energéticos

Como se mencionó anteriormente, los factores energéticos pueden deberse a la acción de la temperatura (*degradación térmica*), de la radiación electromagnética (*fotodegradación*) o de factores mecánicos (*degradación mecánica*). A continuación se hará una breve descripción del comportamiento de los polímeros frente a la acción de estos agentes.

5.3.1.2.a Degradación térmica

La mayor parte de los polímeros orgánicos no son estables al ser expuestos durante largos períodos de tiempo a temperaturas superiores a 200°C. Esto ocurre en presencia de oxígeno (que puede dar lugar al proceso de autooxidación, ya mencionado, con el agravante de una alta temperatura) pero así también en atmósferas inertes.

La degradación térmica consiste en la rotura de las cadenas del polímero ocasionado por la acción de la temperatura. Una evidencia de ello es que, en algunos casos, esta degradación lleva a la producción de compuestos gaseosos que se pone de manifiesto por la disminución del peso del material. La facilidad de un polímero a ser degradado térmicamente depende fundamentalmente de la magnitud de la energía de los enlaces presentes en la molécula. De esta manera, compuestos que en su molécula tienen enlaces muy resistentes (que necesitan alta energía para su rotura) como lo es el caso del enlace C-F en las moléculas de Teflón®, serán más estables térmicamente que aquellas moléculas que contienen principalmente enlaces C-H, que necesitan menor energía para su rotura,

El proceso de degradación térmica (a veces denominado pirólisis) está caracterizado por una serie de índices experimentales como lo son la temperatura inicial de degradación (T_d) y la temperatura media de descomposición (T_m). La primera, es la temperatura a la cual el material pierde el 10% de una propiedad física que interese (resistencia a la tracción, resistencia al impacto, etc.) mientras que la segunda, es la temperatura a la cual el material pierde el 50% de su peso luego de ser calentado durante 30 minutos.

La **tabla 5.1** muestra estas temperaturas de referencia para algunos polímeros de uso frecuente.

En la polimerización por adición, la reacción de propagación (o crecimiento) de la cadena es reversible y existe una temperatura por encima de la cual se favorece la depolimerización. Esto es equivalente a comenzar a romper los eslabones en una cadena.

TEMPERATURAS CARACTERÍSTICAS DE ALGUNOS POLÍMEROS. TABLA 5.1

POLIMERO	T_d (°C)	T_m (°C)
Polietileno (PP)	380	404
Polipropileno (PP)	320	387
Cloruro de Polivinilo (PVC)	170	270
Poliestireno (PS)	327	364
Polimetilmetacrilato (PMMA)	280	337
Politetraflúoretileno (PTFE)	-	509
Poliacrilonitrilo	290	450
Nylon 6,6	350	430
Polietilentereftalato (PET)	380	450

T_d = Temperatura inicial de descomposición;
T_m = Temperatura media de descomposición

En algunos casos, esta rotura se produce en el monómero ubicado al final de la cadena, de manera que el polímero se va "desarmando" de a una unidad monomérica por vez; mientras que en otros casos, la reacción de termodescomposición no comienza en los grupos terminales sino que lo hace al azar, en unidades intermedias, de modo que la cadena se fragmenta en trozos de distintos tamaños.

La degradación térmica no ocurre únicamente sobre los polímeros de adición, ya que los de condensación también se descomponen al calentarse. Por ejemplo los poliésteres como el polietilentereftalato (PET), que es muy estable, se descompone a temperaturas entre 300 y 550°C, dando principalmente CO_2 y otros compuestos orgánicos.

5.3.1.2.b Degradación fotoquímica

Previo al desarrollo de la degradación fotoquímica, es necesario hacer referencia al denominado "Espectro Electromagnético". La luz visible, que es una radiación electromagnética, está caracterizada por ondas cuyas longitudes están comprendidas entre aproximadamente 400 y 700 nm. Sin embargo, la luz visible es sólo una parte del denominado "espectro electromagnético" (**Figura 5.10**). El espectro completo abarca desde longitudes de onda muy cortas (del orden de 1 pm), que corresponde a los rayos γ, hasta longitudes de onda tan grandes como 10 km, que corresponden a las ondas de radio.

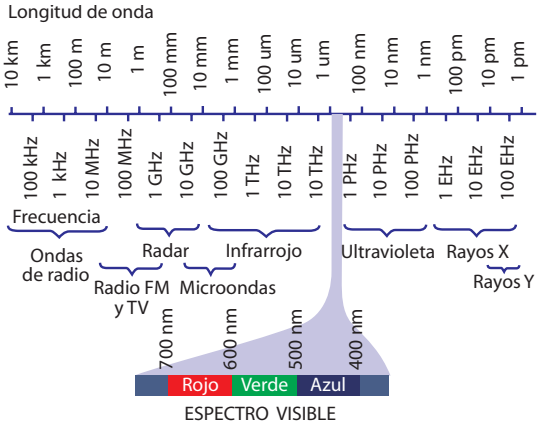


Figura 5.10. *Espectro electromagnético mostrando las longitudes de onda y frecuencias características de una serie de radiaciones.*

Otra forma de caracterizar al espectro electromagnético, es utilizar la frecuencia de la radiación (ν) en vez de la longitud de onda (λ). Ambas magnitudes están relacionadas entre sí por la velocidad de la luz (c):

$$\lambda.\nu = c = 3{,}0x10^{8}\, m/s$$

A su vez, cada radiación trae asociada su propia energía que se relaciona con la frecuencia de la radiación a través de la denominada constante de Planck (h):

$$\frac{E}{\nu} = h = 6{,}62x10^{-27}\, erg.s$$

de forma tal que para bajas frecuencias (grandes longitudes de onda) la radiación posee baja energía, como es el caso de las ondas de radio o de TV; mientras que para altas frecuencias (o pequeñas longitudes de onda), la radiación posee alta energía, como es el caso de los Rayos X o la radiación γ.

Cuando la energía que incide sobre los polímeros (en particular, sobre alguno de sus enlaces) es igual o superior a la que corresponde a la de disociación de los enlaces covalentes, se produce la rotura de los mismos con la disminución de la longitud de la cadena

del polímero y, por consiguiente, de su peso molecular. Si bien es cierto que la radiación incidente sobre un material puede ser transmitida, refractada o dispersada, si es absorbida localmente por un polímero, puede ocurrir esta disociación. Cuando la radiación involucrada es la ultravioleta o la gama, estas disociaciones son mucho más probables, y la probabilidad de penetración dentro del material también se incrementa al incrementar la frecuencia (y con ello, la energía de la radiación).

El fenómeno a través del cual las cadenas poliméricas se degradan debido a la incidencia sobre ellas de la radiación electromagnética, se denomina "degradación fotoquímica" y al efecto combinado de ella con otros factores ambientales (presencia de oxígeno, temperatura, humedad, etc.) se la denomina *weathering*.

En la mayoría de las reacciones químicas ordinarias, las energías requeridas para romper enlaces covalentes simples corresponde a radiación de longitudes de onda de 710 nm a 290 nm. Esto significa que la radiación en la región del ultravioleta cercano (300-400 nm) es suficientemente energética como para romper la mayoría de los enlaces covalentes simples, excepto los muy fuertes como C-H e O-H.

Figura 5.11. *Weathering sufrido por una maceta de PP expuesta a la intemperie durante 10 años. Se observan fisuras, decoloración y cambios en la textura del material.*

La mayoría de los polímeros sintéticos puros (PE, PP, PVC, etc.) no absorben a longitudes de onda mayores a 300 nm debido a una característica de su estructura y por lo tanto, no serían afectados por la luz solar. Sin embargo, estos mismos polímeros, a menudo se degradan cuando se los somete a la luz solar, debido a la presencia de pequeñas cantidades de impurezas o a defectos presentes en su estructura, los cuales absorben luz e inician la degradación. La ruptura de cadena o la formación de radicales libres es seguida por fragilización (aumento de rigidez) debido a entrecruzamientos, sumado a otras reacciones secundarias que ocurren, especialmente, en presencia de oxígeno, y que causa la posterior degradación del polímero. Las propiedades mecánicas se deterioran drásticamente, lo mismo que el aspecto físico de los polímeros. La **figura 5.11** muestra al aspecto de una maceta de PP expuesta a la luz solar durante 10 años. Se puede apreciar el aspecto rugoso de su superficie (originalmente era brillante), la presencia de fisuras por un aumento de la rigidez del material (fragilización) y la decoloración sufrida.

5.3.1.2.c Degradación mecánica

La degradación mecánica es debida a todas las reacciones químicas que tienen lugar como consecuencia de la aplicación de una tensión al material polimérico. Esta tensión mecánica generalmente está asociada con la maquinaria empleada en la etapa de procesado de estos materiales como ser inyectoras o extrusoras; y en la etapa de transformado (molienda, corte, etc.).

Para que ocurra degradación mecánica, la tensión a la que deben estar sometidos los polímeros debe superar un umbral crítico que está determinado por la energía de rotura de los enlaces. Todo depende de si el material puede disipar esa energía en otra forma que no sea romper sus enlaces.

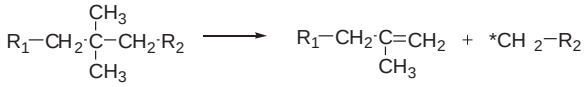
En ausencia de oxígeno, bajo el efecto de las tensiones mecánicas pueden generarse varios radicales que, posteriormente, atacan a la matriz y llevan a más reacciones de rotura a través de reacciones por radicales. En presencia de oxígeno, aún a bajas temperaturas, puede haber conversión a radicales peroxilos (P-O_2*) cuyo efecto ya se vio al tratar el tema de los agentes químicos. Las variables que deben tenerse en cuenta son la temperatura, el tiempo y el torque aplicado.

5.3.2 Consecuencias de la degradación sobre la cadena de los polímeros

Algunos efectos degradativos que pueden ocurrir sobre la cadena principal son: rotura de la cadena, depolimerización, entrecruzamiento, cambio de enlaces y cambio de grupos laterales.

1. Rotura de la cadena

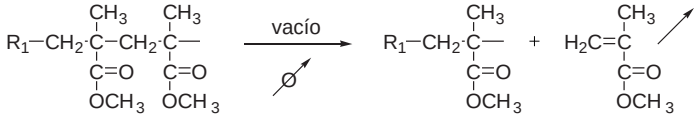
   Es posible que dentro de una cadena polimérica los enlaces se rompan al azar. Cada rotura de enlace crea dos moléculas más pequeñas y disminuye el peso molecular promedio.



   La hidrólisis de un poliéster es un buen ejemplo de un proceso de rotura al azar. Las estructuras más susceptibles a este tipo de fenómeno son los poliésteres, el polipropileno y el polimetilmetacrilato.

2. Depolimerización

   La depolimerización, también, produce una disminución en el peso molecular. Algunos ejemplos comunes son simplemente reacciones de polimerización a la inversa. En algunos casos es posible, casi, una regeneración completa del monómero. Por ese motivo, la depolimerización es usada en algunos casos para recuperar monómeros de restos de polímeros. Por ejemplo, el metacrilato puede recuperarse en buena proporción y en alta pureza a partir del polímero, empleando bajas presiones, altas temperaturas y una fuente de radicales.



   El poliestireno también depolimeriza en estas condiciones, pero el monómero original es barato y no tienen sentido práctico una regeneración comercial a partir del polímero de desecho.

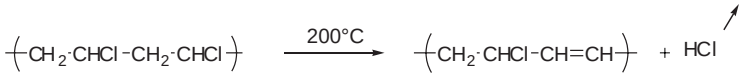
3. Entrecruzamiento

   A pesar de que el entrecruzamiento es una reacción útil para hacer un material tridimensional y estable a alta temperatura, puede haber consecuencias no deseadas cuando este fenómeno ocurre después de que el material está en servicio.

El polietileno es un ejemplo de entrecruzamiento deseado y no deseado. El polímero fundido (≈140°C) se mezcla con un peróxido y el producto final debido al entrecruzamiento de cadenas es un polímero muy útil como aislante eléctrico de alta temperatura. Este entrecruzamiento también puede ser también inducido por radiación gama. Sin embargo, el mismo polietileno en forma de películas puede sufrir un ataque lento del oxígeno del aire en presencia de luz solar y producir entrecruzamiento, el cual en este caso es acompañado por la incorporación de oxígeno para dar grupos polares y de rotura de cadena. El resultado final es un polímero frágil con pobres propiedades ópticas y eléctricas.

4. Cambio de enlaces

En ciertas ocasiones, pueden producirse cambios en la cadena principal del polímero sin rotura o entrecruzamiento. Por ejemplo, el PVC calentado por encima de 200°C en ausencia de estabilizantes libera copiosas cantidades de HCl después de pocos minutos. El efecto primario es la deshidrohalogenación, la cual cambia la estructura de la cadena principal. La estructura resultante es altamente reactiva y más rígida que el polímero original

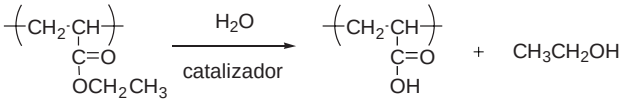


P.V.C.

más susceptible al ataque por radicales que el material original

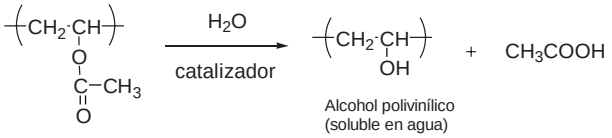
5. Cambio de grupos laterales

Las reacciones en las cadenas laterales pueden llevarse a cabo sin alterar el peso molecular o la rigidez de la cadena y esto trae aparejado un cambio en la solubilidad, compatibilidad, color, propiedades mecánicas y eléctricas. Las cadenas principales del polietilacrilato o polivinilacetato, por ejemplo, no son afectadas por hidrólisis; pero sí sus cadenas laterales que pueden transformarse en grupos solubles en agua. Esto resulta en un cambio no deseado, si los polímeros van a ser usados como revestimientos protectores insolubles en agua.



Polietilacrilato (insoluble en agua)

Acrílico (soluble en agua)



Acetato de polivinilo (insoluble en agua)

Alcohol polivinílico (soluble en agua)

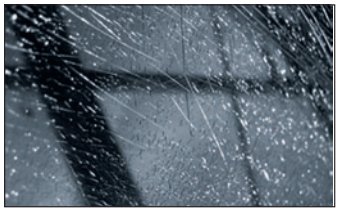


Figura 5.12. *Crazing sobre un parabrisas de automóvil fabricado de policarbonato.*

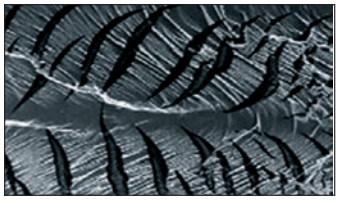


Figura 5.13. *Fisuras sobre una pieza de Policarbonato que sufrió "Environmental Stress Failure".*

5.3.3. Un tipo especial de degradación: *Environmental Stress Failure* (ESF)

Este fenómeno podría ser traducido como "Fallas generadas por las tensiones y el medio ambiente"; es un proceso que sufren muchos materiales poliméricos cuando están tensionados mecánicamente y en presencia de determinados líquidos. Esto da como consecuencia la formación de grietas (crazes) o fisuras (**Figura 5.12** y **Figura 5.13**, respectivamente). En el primer caso, el material puede continuar soportando cargas, mientras que en el segundo, el material se fractura por la acción de dichas cargas. Las cargas mecánicas requeridas para que este fenómeno ocurra, son siempre mucho menores que las requeridas para que la fractura se produzca en aire y lo llamativo es que los líquidos que promueven estas fallas son, generalmente, productos químicos inertes frente a los polímeros.

Los casos más frecuentes de este fenómeno se produjeron en cañerías de redes de distribución de gas natural fabricadas en polietileno, tema que ha sido de interés práctico desde la década del 50, y muchos de los desarrollos posteriores sobre este polímero se basaron en mejorar la resistencia del material a este fenómeno.

5.3.4 Protección contra la degradación de polímeros

La degradación es el resultado de reacciones químicas irreversibles o cambios físicos que, finalmente, llevan a la falla total del material. Para muchas aplicaciones, la degradación debe ser inhibida por estabilizantes para asegurar cierta vida útil. Estos estabilizantes incluyen agentes antioxidantes, protección contra la radiación electromagnética (en especial ultravioleta), protección contra el ozono y protección frente a la combustión.

- *Agentes antioxidantes*

Ya que la oxidación es un proceso en cadena por radicales libres, es de esperar que los mejores agentes antioxidantes sean aquellos que se combinen con radicales libres para dar especies estables incapaces de reacciones posteriores. La siguiente reacción es un ejemplo de cómo un agente antioxidante reacciona con un radical libre $R\text{-}O_2^*$ y lo inhibe para reacciones posteriores:

$R\text{-}O_2^*$ + AH (agente antioxidante) → ROOH + A* (radical que no ataca posteriormente)

Deben hacerse dos consideraciones importantes al seleccionar los antioxidantes: la toxicidad y la posible generación de productos coloreados.

La manera de prevenir la fotooxidación y de estabilizar el polímero es adicionándole un compuesto que actúe como filtro absorbente de la luz (por ejemplo rutilo TiO_2) o bien

añadiendo un compuesto que actúe como agente de transferencia de energía y desactive al polímero antes de que éste inicie la secuencia de procesos fotoquímicos secundarios que conducen a la oxidación.

Todos los polímeros son susceptibles a la degradación por oxidación térmica, a pesar de que en algunos casos no se producen variaciones considerables en sus propiedades. La protección se logra mediante la incorporación de aditivos. La sensibilidad de un polímero a la oxidación térmica es un factor importante al seleccionar el estabilizante y la concentración a usar.

Los antioxidantes preventivos son aquellos que resultan efectivos en la inhibición de la etapa de iniciación de la reacción en cadena. Cuando dos o más antioxidantes que funcionan por el mismo mecanismo se agregan al polímero (que es lo que ocurre cuando un polímero no permite solubilizar la cantidad necesaria de un solo aditivo), se denomina *efecto aditivo.* Cuando dos o más aditivos sólo son efectivos actuando solos, pero en mezcla pierden su habilidad para proteger al polímero (por ejemplo negro de humo más aminas) se denomina efecto antagónico. Finalmente, cuando entre antioxidantes se produce acción cooperativa para producir mayor protección por la suma de efectos, se denomina sinergismo.

- *Protección contra la radiación ultravioleta*

Cualquier aditivo que prevenga la penetración de luz ultravioleta en un material polimérico será efectivo como protector. El negro de humo es uno de los ejemplos típicos, sin embargo, no se lo puede emplear en formulaciones transparentes o claras. En este último caso se usan absorbedores UV que absorben la radiación dañina y que se disipa de alguna manera sin causar degradación (calor, fluorescencia o fosforescencia, etc.).

- *Protección contra el ozono*

El ozono también ataca a los polímeros. A diferencia del oxígeno molecular, el ozono se adiciona directamente a los dobles enlaces presentes en la cadena polimérica y provoca la rotura de la cadena. La concentración de ozono en aire, en condiciones normales, es de hasta 20 partes por 100 millones de partes de aire, pudiendo ser mayor en ambientes contaminados. Es necesario estabilizar contra el ozono a aquellos materiales con alta cantidad de dobles enlaces en su estructura. Los cambios físicos que se notan en el polímero son picado, erosión y decoloración, mientras que los cambios químicos son rotura de cadena y oxidación. Algunos compuestos antiozono son efectivos porque forman una barrera superficial a la difusión de ozono.

- *Protección contra la combustión*

Todos los polímeros se queman en presencia de oxígeno cuando se exponen a suficiente calor, generando gases que pueden ser tóxicos o agresivos. Por ejemplo, en el caso del PVC se libera cloruro de hidrógeno que es altamente corrosivo en presencia de humedad. Todos los polímeros, al quemarse en presencia limitada de oxígeno, liberan CO, que es muy tóxico. Para evitar en buena medida estos efectos, se efectúan cambios en la estructura del polímero pero, paralelamente, se producen modificaciones en algunas de las propiedades de los mismos.

5.3.5 Degradación deliberada de polímeros. Reciclaje

El uso tan extendido de los plásticos ha provocado un problema que aún no se ha podido evitar, aunque sí podemos tomar algunas medidas que están a nuestro alcance para disminuir al mínimo sus efectos: la contaminación por desperdicios no degradables. En efecto, los plásticos, al contrario del papel, no son degradables o son degradados muy lentamente por la acción del tiempo o de los microorganismos. Se calcula que una bolsa de polietileno puede tardar unos 240 años en alterarse. En otras palabras, los residuos plásticos, contribuyen a la contaminación del medio ambiente ya que, por ejemplo, se estima que alrededor del 60% de los restos que se encuentran en las costas son materiales plásticos. En los países industrializados, el 4% de los desperdicios sólidos que se depositan en los basureros corresponden a plásticos no degradables. Ese porcentaje, si bien parece pequeño, representa miles de toneladas (**Figura 5.14**).

En la actualidad, alrededor del 10% de los residuos plásticos son incinerados, y esto presenta el inconveniente de la posible emisión de gases tóxicos, especialmente si se trata de la incineración de PVC, que produce cloruro de hidrógeno (un gas altamente tóxico y que disuelto en agua genera ácido clorhídrico, altamente corrosivo). En las plantas modernas de incineración, el riesgo medioambiental está minimizado. Además, se debe tener en cuenta que el calor producido en la combustión de los residuos plásticos es elevado, por lo que su incineración en plantas de recuperación de energía sería una opción razonable.

Figura 5.14. *Desechos plásticos no degradables contaminando el medio ambiente.*

El procedimiento menos riesgoso para el medio ambiente es el reciclado. Esta opción sólo se aplica al 1% de los residuos plásticos, frente al 20% del papel o el 30% del aluminio. Para la etapa inicial de la separación se aprovechan las distintas propiedades de los diferentes tipos de plásticos, como por ejemplo la densidad. Otra opción se basa en el hecho de la diferente solubilidad de los plásticos en solventes orgánicos a distintas temperaturas. Los plásticos termorrígidos, que no se ablandan por el calor, se reducen a polvo y son utilizados como material de relleno en construcción. Los materiales termoplásticos pueden ser fundidos y vueltos a moldear

para fabricar otros objetos. Una vez separados los diferentes plásticos, se procede a reciclarlos en forma mecánica, donde se mantiene la estructura del polímero; o en forma química, en la que se degrada la estructura del polímero en productos de baja masa molecular. Durante el reciclado, los plásticos pueden contaminarse con otros materiales y transformarse en productos de baja calidad, por lo que no es aconsejable que se utilicen para contener alimentos.

Los plásticos degradables son aquellos que sufren un cambio significativo en su estructura química bajo condiciones ambientales específicas, resultando en la pérdida de propiedades. En particular, un plástico es biodegradable cuando su degradación resulta de la acción de microorganismos de presencia natural tales como hongos, bacterias y algas. Otra definición de plásticos biodegradables es que son materiales poliméricos los cuales son transformados en compuestos de bajo peso molecular donde, al menos un paso en los procesos de degradación, es a través del metabolismo en presencia de organismos presentes naturalmente. Cada vez es más acuciante la necesidad de contar con polímeros biodegradables. Por ese motivo, gran cantidad de empresas en el mundo se están dedicando a la investigación y fabricación de los mismos. En muchos casos, estos plásticos se fabrican incorporando sustancias naturales como el almidón, que sí son biodegradables. Cuando ciertos microorganismos degradan el almidón, se forman estructuras porosas que aceleran los procesos de oxidación del polímero y disminuyen su resistencia mecánica, lo que facilita su pulverización. Además, existen plásticos fotodegradables en cuya fabricación se han incorporado compuestos fotosensibles, de modo que su exposición prolongada a la luz ultravioleta de la radiación solar provoca su degradación, aunque esta alternativa es algo costosa, lo que impide su utilización masiva. También se sintetizan a partir de otras moléculas naturales, como lo es el ácido láctico, obtenido de fuentes renovables como el maíz, el trigo y la papa y que tienen aplicaciones para envases de alimentos, juguetes, cortinas, manteles, etc.

La tendencia actual es la de prohibir la entrega en los supermercados de bolsas de material no degradable. A tal efecto se emplean en la fabricación de dichas bolsas, polímeros denominados oxo-biodegradables. Para su fabricación, sólo se requiere del agregado de un aditivo durante el proceso de extrusión de la bolsa. Este aditivo posteriormente rompe los enlaces carbono-carbono. Esto determina el inicio de la oxo-biodegradación, que es un proceso que consta de dos etapas: en la primera se degrada el plástico en pequeños fragmentos al entrar en contacto con el oxígeno, calor o luz ultravioleta. Estos fragmentos absorben humedad creando el ambiente propicio para el desarrollo de microorganismos naturales. En la segunda etapa, estos microorganismos degradan las moléculas de los materiales oxidados, generando la biodegradación y produciendo agua, dióxido de carbono y biomasa. Todo el proceso dura aproximadamente 120 días.

Frente a los problemas que ocasiona la degradación de plásticos, se podría pensar en utilizar materiales naturales como el papel o la madera. Sin embargo, si bien existen artefactos y construcciones muy antiguos de madera, hay que tener en cuenta que, dependiendo de las condiciones medioambientales, la madera puede sufrir un importante proceso degradativo, el cual sólo podrá evitarse mediante el uso de ciertas medidas preventivas. ¿Sabían, por ejemplo, que para que la madera se mantenga inalterada es mejor almacenarla totalmente sumergida en agua dulce que al aire libre? ¿Se imaginan por qué ocurre esto? En el próximo capítulo lo entenderemos.

6. Degradación de Maderas

□ 6.1 Introducción

La madera es uno de los materiales de construcción más utilizados por el hombre a lo largo de la historia, tanto por su gran valor decorativo, como por sus excelentes propiedades físico-mecánicas. Aún actualmente, constituye el material de construcción más utilizado en ingeniería, ya que su producción anual (en toneladas) supera a la de otros materiales como, por ejemplo, el cemento y el acero. La madera es considerada un excelente material para ser usado en la construcción y otras actividades por poseer una buena relación resistencia-peso. Pensemos, a título de ejemplo, en su reducido peso específico o en su resistencia a la tracción, la cual, a igualdad de peso, es de 4 a 5 veces superior a la del acero común. Además, presenta muy buena trabajabilidad, adhesividad y baja conductividad térmica. No obstante, a pesar de estas y de otras excelentes características, presenta como cualquier otro material ciertas limitaciones como el hecho de ser combustible y degradable. Frente al agotamiento de los bosques naturales de maderas nobles y durables, la preservación es la respuesta técnica que posibilitará la incorporación de un gran número de especies a los distintos campos de aplicación, con igual o mayor duración que las tradicionalmente conocidas.

En el presente capítulo se tratarán los agentes que generan la degradación de la madera, los factores de riesgo en cada situación particular y los métodos que permiten protegerla o detener la acción de dichos agentes. Sin embargo, antes de abordar el tema de la degradación de la madera y a fin de entender los mecanismos operantes durante el proceso, es necesario conocer la estructura y las propiedades de la misma.

□ 6.2 Estructura de la madera

La madera es un material compuesto natural que está formado, principalmente, por una disposición compleja de moléculas de celulosa reforzadas por una sustancia polimérica llamada lignina y otros compuestos orgánicos. Debido a su estructura compleja, no puede esperarse que la madera posea las propiedades ingenieriles de un producto homogéneo, como las que pueden proporcionar una barra de acero o una pieza de plástico moldeada. La resistencia de la madera es altamente anisotrópica (es decir que sus propiedades varían con la dirección en la que se las mida), siendo su resistencia a la tracción mucho mayor en la dirección paralela al tronco del árbol que en la perpendicular a él.

Cuando examinamos la sección transversal de un árbol típico (**Figura 6.1**) observamos varias capas:

- la capa de *corteza exterior* que está constituida por tejido muerto y seco y que es la que confiere protección al árbol;

- la capa de *corteza interior* que es húmeda y blanda y lleva alimento a todas las partes en crecimiento del árbol;

- la capa de *cambium* que es la capa de tejido entre la corteza y el tronco y el lugar donde se producen las células de ambos;

- la *albura* que es la madera ligeramente coloreada que forma la parte exterior del tronco del árbol. La albura contiene algunas células vivas que cumplen funciones de almacenamiento de alimento y conducción de la savia desde las raíces a las hojas del árbol;

- el *corazón o duramen* es la región interna y más antigua del árbol y no está viva. Es más oscuro que la albura y proporciona resistencia al árbol;

- la *médula* es el tejido blando situado en el centro del árbol, alrededor del cual comienza a crecer el árbol.

Figura 6.1. *Sección transversal de un árbol. Se pueden observar los anillos de crecimiento.*

Los árboles se clasifican en dos grupos llamados de *madera blanda* y de *madera dura*. Si la semilla del árbol está descubierta, el árbol es de madera blanda, y si la semilla está cubierta es de madera dura. En general los árboles de madera blanda son conocidos como árboles de hoja perenne porque mantienen sus hojas a lo largo del año (pinos, cedros y coníferas en general), mientras que los de madera dura son conocidos como árboles de hoja caduca porque pierden sus hojas una vez al año (por ejemplo robles y cerezos).

En cada estación de crecimiento se forma, anualmente, una nueva capa de madera alrededor del tronco del árbol. Estas capas se denominan *anillos anuales de crecimiento* y son particularmente evidentes en los árboles de madera blanda. A su vez, cada anillo tiene dos sub-anillos: *de madera temprana* (primavera) y *de madera tardía* (verano). La madera temprana, generalmente, tiene un color más claro y el tamaño de sus células es mayor.

La estructura interna de la madera blanda es diferente a la de la madera dura (**Figura 6.2**). La madera blanda consta de dos tipos de células: *traqueidas* y *parénquimas*. Las *traqueidas* son células tubulares largas y de paredes finas que cumplen la doble función de sustentación del árbol y medio de conducción de líquidos. El espacio abierto en el centro de estas células se llama *lumen* y se usa para la conducción del agua. La longitud de una traqueida longitudinal es de 3 a 5 mm y su diámetro es de 20 a 80 µm. Los agujeros situados al final de las células permiten que fluya líquido de una célula a otra. Las traqueidas longitudinales constituyen el 90% del volumen de la madera blanda. Las células de madera temprana tienen un diámetro relativamente grande, paredes finas y lumen de gran tamaño. Las células de madera tardía tienen un diámetro más pequeño y paredes gruesas con un lumen más pequeño. Los *radios de la madera,* que corren en la dirección transversal desde la corteza hasta el centro del árbol, están formados

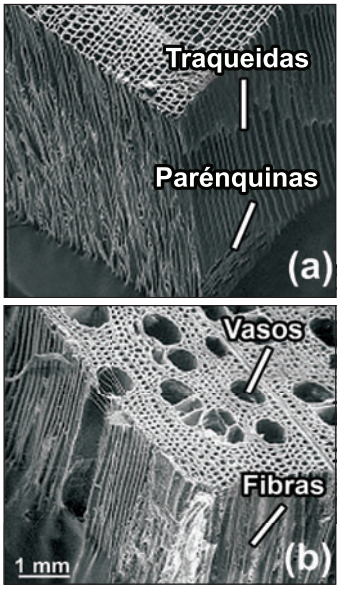


Figura 6.2. *(a) Estructura de la madera blanda, donde se aprecian las células tubulares largas llamadas traqueidas; (b) Estructura de la madera dura, donde se aprecian las fibras longitudinales y los vasos.*

por agregados de pequeñas *células de parénquima* que tienen forma de ladrillo y paredes muy finas. Estas células sirven como almacén de alimento y están interconectadas a lo largo de los radios por pares de agujeros.

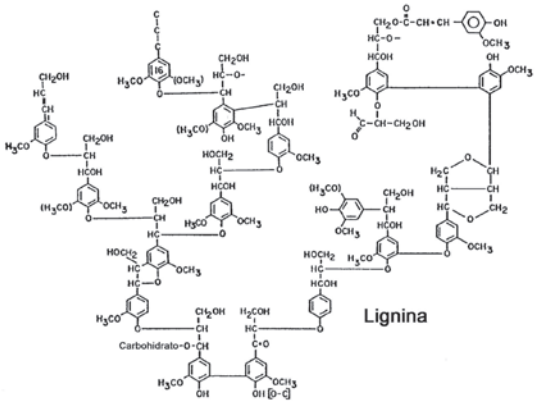
Las maderas duras, a diferencia de las blandas, tienen 4 tipos de células: *traqueidas, parénquimas, fibras y vasos.* En este tipo de madera, las *traqueidas* y las *parénquimas* cumplen las mismas funciones que en las maderas blandas pero las traqueidas son escasas. Por lo tanto, las funciones de sustentación del árbol y conducción de líquidos son llevadas a cabo por las *fibras* y los *vasos,* respectivamente. Los *vasos* son poros de gran diámetro para la conducción de fluidos. Son estructuras de paredes finas orientadas en la dirección longitudinal del tronco del árbol. Las células longitudinales responsables de la sustentación del tronco del árbol de madera dura son llamadas *fibras*. Son células alargadas con finales en punta y son normalmente de paredes gruesas. Varían en longitud desde 0,7 hasta 3 mm y tienen en promedio menos de 20 µm de diámetro.

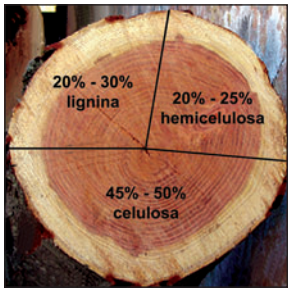
Si analizamos la estructura de cada célula de madera con gran ampliación, veremos que están compuestas de varias capas concéntricas que crecen desde el centro de la célula. Los principales constituyentes de la célula de la madera son *celulosa, hemicelulosa y lignina.*

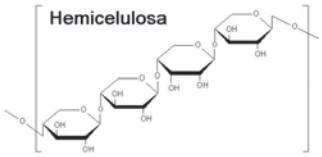
Un componente minoritario son los *extractos*, que en general son compuestos orgánicos complejos (ceras, grasas, azúcares, gomas, resinas). Los extractos son los responsables de la coloración de la madera y de su resistencia al ataque de hongos e insectos, ya que la mayoría de ellos son tóxicos.

Las moléculas cristalinas de celulosa constituyen entre el 45% y el 50% del material sólido de la madera. La celulosa es un polímero lineal $(C_6H_{10}O_5)n$ compuesto por n unidades de glucosa $(C_6H_{12}O_6)$, donde n (llamado grado de polimerización) puede variar desde 5.000 hasta 10.000. El enlace covalente entre las unidades de glucosa crea una molécula fuerte con alta resistencia a la tensión. La unión lateral entre las moléculas de celulosa se establece por enlaces de hidrógeno y dipolos, que son más débiles. La hemicelulosa constituye del 20% al 25% en peso de la célula de la madera y es una molécula amorfa ramificada formada por varios tipos de unidades de azúcar. Las moléculas de hemiglucosa tienen un grado de polimerización entre 150 y 200. El tercer constituyente mayoritario de las células de la madera es la lignina, que representa entre el 20% y el 30% en peso de la célula. La lignina es un material polimérico tridimensional con entrecruzamientos muy complejos formados a partir de unidades fenólicas (**Figura 6.3**).

La pared celular consta de *microfibrillas* unidas por un segmento de lignina. Se cree que dichas microfibrillas están formadas por un núcleo cristalino de celulosa rodeado por una región amorfa de hemicelulosa y lignina. El orden y orientación de las microfibrillas varían en diferentes capas de la pared de la célula.







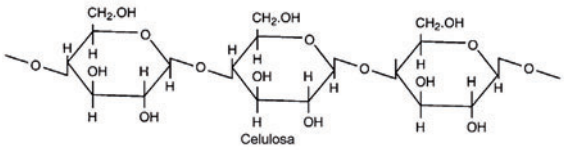


Figura 6.3. *Composición porcentual de la madera.*

6.3 Propiedades de la madera

6.3.1 Contenido de humedad

La madera, a menos que sea secada en estufa hasta obtenerse un peso constante, siempre contiene algo de humedad. El agua que se encuentra en la madera puede estar absorbida en las paredes de las células (cada célula de madera puede llegar a absorber hasta el 30% de su peso en agua), o bien como agua libre en el lumen de las fibras. El porcentaje de agua en la madera se define del siguiente modo:

$$\text{Contenido de humedad de la madera (\% en peso)} = \frac{\text{peso de agua en la muestra}}{\text{peso de la muestra de madera seca}} \times 100\%$$

Debido a que el porcentaje de agua se calcula sobre una base seca, el contenido de humedad de la madera puede superar el 200%. En un árbol vivo, el contenido promedio de humedad en la albura de la madera blanda es de 150%, mientras que en el duramen es del 60%. En maderas duras, la diferencia es mucho menor, encontrándose promedios para ambos constituyentes, del orden del 80%.

6.3.2 Densidad

En general se observa que la densidad de las maderas blandas es menor que la de las maderas duras, debido a que estas últimas tienen menos huecos en su estructura. Ade-

más, la densidad de la madera depende, obviamente, del contenido de humedad de la misma. El agua que se aloja en el lumen puede ser extraída con relativa facilidad, pero la que se aloja entre las fibras de celulosa está más firmemente adherida. Luego, cuando la madera completamente saturada con agua comienza a secarse, el agua contenida en el lumen se evapora primero y la madera no cambia sus dimensiones ni sus propiedades. Sin embargo, cuando se prosigue con el secado y el contenido de humedad desciende por debajo del 30%, comienza a desprenderse el agua contenida entre las células. La madera comienza a contraerse debido a que disminuye la distancia entre las células y las propiedades de la madera comienzan a variar.

En general, la densidad de la madera se da para un contenido de humedad del 12%, que es el valor para el cual la madera está en equilibrio con una atmósfera que contiene una humedad relativa ambiente del 65% y una temperatura de 20ºC. La madera más liviana que se conoce es la madera balsa (su nombre científico es Ochorona lagopus) y tiene una densidad de tan sólo 0,11g/cm^3, siendo más liviana que el corcho. En el otro extremo existen maderas muy densas, como la de ébano (1,26 g/cm^3), que no flotan en el agua.

6.3.3 Resistencia mecánica

La madera presenta mejores propiedades mecánicas (mayor resistencia mecánica) en la dirección longitudinal que en la dirección transversal. El motivo de esta diferencia es que en la dirección longitudinal la resistencia de la madera se debe a los fuertes enlaces covalentes de las microfibrillas de celulosa que están orientadas a lo largo del tronco del árbol, mientras que la resistencia perpendicular es menor porque depende de la resistencia de los débiles enlaces de hidrógeno, que unen las moléculas de celulosa lateralmente. Así, la resistencia a la tracción en la dirección longitudinal oscila entre 70 y 120 MPa, mientras que en la dirección transversal se reduce a valores comprendidos entre 2 y 8 MPa. A su vez, la resistencia a la compresión en la dirección longitudinal (que oscila entre 30 y 50 MPa) es menor que la resistencia a la tracción en la misma dirección, debido a que las fibras tienden a torcerse en compresión. A modo de comparación, la resistencia a la tracción de los aceros puede variar entre 200 y 1.000 MPa.

Por otra parte, la madera verde es más débil que la madera secada en estufa. La razón de la diferencia es que al eliminar el agua, la estructura de la célula se hace más compacta y se establecen uniones por enlace de hidrógeno. De esta manera, la madera se encoge y se hace más densa y fuerte. Por tal motivo, y a fin de aunar criterios, las propiedades mecánicas de la madera se suelen dar, igual que la densidad, para un contenido de humedad del 12%.

6.3.4 Contracción

La madera se contrae a medida que se elimina de ella la humedad. La madera se contrae más en la dirección transversal del tronco que en la longitudinal. Mientras que la variación de la

contracción transversal oscila entre un 10% y un 15%, la longitudinal es de tan sólo un 0,1%, aproximadamente. Como ya se ha mencionado anteriormente, cuando la madera comienza a secarse, primero se evapora el agua libre contenida en el lumen (ya que no está químicamente unida a la madera) y las dimensiones de la madera, así como las propiedades mecánicas de ella no cambian. Sin embargo, cuando se continúa secando la madera y se obtienen contenidos de humedad menores al 30%, comienza a eliminarse el agua de las microfibrillas que componen las células de madera (en este caso sí existe una unión química, covalente, entre las moléculas de agua y los grupos oxhidrilo de la celulosa). Éstas empiezan a apretarse y la madera se hace más densa. Debido a que la dimensión más larga de las microfibrillas está orientada en la dirección longitudinal del tronco, la madera se contrae transversalmente.

6.3.5 Otras propiedades

La madera es un excelente aislante eléctrico y térmico y posee muy buenas propiedades acústicas. Puede ser trabajada y moldeada con facilidad y es inerte a un gran número de productos químicos. Lamentablemente, también es un material combustible e higroscópico, esto es que tiene tendencia a absorber agua y como consecuencia de las fluctuaciones en el contenido de humedad en la madera, ésta se deforma y cambia su tamaño. Finalmente, la madera puede presentar imperfecciones, como nudos, que llevan a un decrecimiento de su resistencia mecánica.

Antes de ser utilizada, la madera verde, cuyo contenido de humedad es siempre mayor al 30%, se debe secar hasta que esté en equilibrio con el medio ambiente en el cual se va a usar y que corresponde típicamente a un valor del 12% de humedad. De este modo se evita la compresión que ésta sufre como consecuencia de la pérdida de humedad, compresión que puede alcanzar valores de hasta un 10% de las dimensiones de la pieza. A su vez, se debe tener en cuenta que la madera, una vez seca y puesta en servicio, está sometida a cambios de humedad diarios o estacionales, al cambiar la humedad relativa ambiente. Estos cambios son generalmente pequeños. Por ejemplo, a 25ºC un cambio en la humedad relativa ambiente del 60% al 90% genera un cambio del 2% en el volumen de la pieza. Finalmente, hay que destacar que la madera también puede contraerse o expandirse por cambios en la temperatura, pero estos cambios no son demasiado importantes y a los fines prácticos pueden ser ignorados.

□ 6.4 Agentes de degradación de la madera. Clasificación general

Los agentes de degradación que, directa o indirectamente, intervienen en la alteración de la madera, se pueden dividir en una primera clasificación en abióticos (no vivos) y bióticos (vivos).

Los ***agentes de degradación abióticos*** son aquellas causas de alteración de la madera de origen no vivo, y comprenden desde los agentes atmosféricos (radiación solar, humedad at-

mosférica, acción corrosiva de la lluvia, el viento y la temperatura) hasta los mecánicos, químicos y el fuego. El efecto de la intemperie en los elementos de construcción constituye un fenómeno compuesto por numerosos factores, entre los que encontramos no sólo los agentes atmosféricos anteriormente indicados, sino también la superposición de los mismos, su diferente intensidad, su periodicidad (diaria, estacional).

En resumen, los principales agentes de degradación abióticos son:

1. cambios de humedad, que llevan a la dilatación y contracción;
2. radiaciones solares, que generan la fotodegradación;
3. fuego;
4. agentes químicos;
5. agentes mecánicos.

Por otra parte, la madera también es atacada por ***agentes de degradación bióticos.*** Como toda la materia orgánica, la madera y sus derivados pueden sufrir el ataque de organismos vivos, fundamentalmente hongos e insectos que, cuando encuentran condiciones favorables a su acción y desarrollo, pueden llegar incluso a destruirla completamente.

Los principales agentes de degradación bióticos son:

1. hongos cromógenos (cambian el color de la madera);
2. hongos xilófagos (se alimentan de la madera);
3. mohos;
4. insectos de ciclo larvario (escarabajos);
5. insectos sociales (termitas subterráneas, termitas de madera seca);
6. perforadores marinos (atacan maderas inmersas en agua de mar).

□ 6.5 Agentes de degradación abióticos

6.5.1 El agua

En el árbol, el agua desempeña un papel fundamental como vehículo de transporte de las materias nutrientes. Pero, una vez que el árbol ha sido talado y convertido en madera, el contenido del agua es muy peligroso ya que, entre otras cosas, su presencia propicia el ataque de numerosos agentes degradadores. La presencia del agua es peligrosa para la madera en tres aspectos fundamentales.

- *Estabilidad dimensional:*

la absorción y pérdida de agua produce movimientos de hinchazón y retracción que dañan los trabajos de carpintería. La humedad atmosférica produce deterioro por los repetidos cambios de dimensiones que se producen en las capas superficiales de las piezas que se encuentran a la intemperie.

Cabe recordar que la madera es una sustancia higroscópica, influida por los cambios de las condiciones de humedad atmosférica, produciéndose absorción de agua en las superficies que quedan expuestas, hinchándose con clima húmedo y lluvioso y contrayéndose en los períodos de sequía.

En todo caso, la penetración de agua es relativamente lenta y no se producen cambios en el contenido de humedad o en el volumen de la pieza, siempre que no haya una condición especial, en la cual el estado de humedad o sequedad exceda de lo normal. Se puede concluir que el daño esperado se concentra en las capas externas de la madera, ya que se producen tensiones alternas de compresión y dilatación que se traducen en una desintegración mecánica de las capas superficiales. El efecto hielo – deshielo es otro factor importante dado que la humedad contenida en las cavidades celulares se transforma a estado sólido, aumentando el volumen (anomalía del agua) de las fibras leñosas de la madera en estado verde, produciendo un daño en la integridad física del material, lo que puede traducirse en la destrucción de las células ubicadas en la superficie. Si este fenómeno es repetitivo puede afectar la resistencia de la pieza.

- *Agentes destructores:*

entre el 12 y el 30% de humedad, se desarrollan todos los ataques de agentes xilófagos, tanto hongos como insectos, que se alimentan de las materias nutritivas contenidas en la madera.

- *Acabados exteriores:*

si las maderas con un alto contenido de humedad son recubiertas por un barniz pelicular tradicional, rígido y sumamente impermeable, cuando el agua que está en el interior de la madera quiera salir (por ejemplo, en forma de vapor al calentarse por efecto de la radiación solar), destruirá esta capa de barniz, dejando un aspecto desagradable en la superficie.

6.5.2 El Sol

En nuestro país, el Sol es sin duda el peor enemigo de la madera situada en exteriores y, en general, de la madera de construcción, ya que la mayoría de los trabajos realizados con este material, sean ventanas, pérgolas, puertas de entrada, mobiliario urbano, viviendas, etc., están expuestos a su acción (**Figura 6.4**). Lógicamente las maderas en el interior de los edificios, al no estar expuestas a estos riesgos, no necesitan de un tratamiento especial y pueden ser acabadas con los barnices de tipo tradicional. De las muchas radiaciones emitidas por el Sol, las que más afectan a la madera son la *radiación ultravioleta* y la *radiación infrarroja.*

Figura 6.4. *Madera dañada por la exposición, sin protección, a los agentes de degradación abióticos.*

- *Radiación ultravioleta:*

esta radiación quema las células de la superficie de la madera descomponiendo la celulosa, pero sin calentar la misma. La acción de la luz es lenta y a medida que trascurre el tiempo la degradación no aumenta, dado que los primeros milímetros afectados sirven de protección al resto. Así, los efectos de la luz se hacen visibles entre el primer y el

séptimo año y la madera cambia de color, oscureciéndose o aclarándose, según el grado de exposición en que se encuentre, y descamándose. La degradación afecta los primeros milímetros de la madera, con mayor intensidad en las épocas de primavera que en las de otoño, y más la albura que el duramen. La degradación por la luz es más rápida si se combina con el deslavado que puede producir la lluvia, que arrastra la celulosa descompuesta de la superficie, produciendo la degradación denominada "madera meteorizada".

- *Radiación infrarroja:*

al contrario que la anterior, esta radiación calienta la superficie de la madera, pero sin quemarla. Produce la evaporación del agua contenida en las células de la superficie, originando tensiones en el interior de la madera, que producen fisuras y grietas, así como alabeos.

En la actualidad no existe más que una fórmula para proteger la madera de los efectos de la radiación ultravioleta, y consiste en la aplicación de barnices que posean pigmentos resistentes a dicha radiación (generalmente óxidos minerales), que actúan como superficies reflectantes.

Es sabido que la radiación ultravioleta es reflejada por los tonos marrones y oscuros del espectro y es esta propiedad la que se utiliza para proteger a la madera mediante la aplicación de una pigmentación superficial adecuada. Sin embargo, hay que tener en cuenta, sobre todo en zonas muy calurosas, que las superficies oscuras (buenas para reflejar los rayos ultravioletas), absorben la radiación infrarroja y, por lo tanto, calientan demasiado la superficie de la madera. Si esta madera es muy resinosa, puede dar lugar a problemas de exudación de resina, creando un efecto desagradable en la superficie.

6.5.3 El fuego

Es uno de los agentes destructores que ningún material puede tolerar, indefinidamente, sin presentar algún deterioro. La reacción al fuego de las maderas depende de:

1. el espesor de la pieza de madera;
2. el contenido de agua de la madera;
3. la densidad de la madera (que depende de la especie).

La madera está formada, fundamentalmente, por materiales ricos en carbono (celulosa y lignina), admitiéndose que la madera contiene aproximadamente 48 % de carbono. La temperatura de inflamabilidad de la madera, en circunstancias favorables, es aproximadamente 275°C, siendo un factor importante el tiempo durante el cual es calentada. Por debajo de 100°C, casi no se escapa de la madera más que el vapor de agua. Incluso si la temperatura externa es superior a 100°C, la de la madera queda igual a 100° si el agua no se ha desprendido del todo. De 100°C a 275°C se desprenden gases: CO_2 incombustible, CO combustible y piroleñosos. Hacia 275°C la reacción es exotérmica, los gases se desprenden en abundancia, la proporción de CO_2 disminuye rápidamente y aparecen los hidrocarburos adquiriendo la madera un color achocolatado. Por encima de los 350°C los desprendimientos gaseosos son

menos abundantes, pero son todos combustibles. Más allá de los 450°C el hidrógeno constituye la mayor parte de los gases desprendidos, siendo el residuo sólido carbón de madera, susceptible de quemarse con desprendimiento de gases combustibles. La temperatura de la madera en el curso de su combustión está comprendida entre 400°C y 500°C, aproximadamente. Esta temperatura es la mínima necesaria para continuar la combustión, por supuesto si existe suficiente oxígeno. La velocidad típica a la que avanza el frente de combustión es del orden de 0,5-0,6 mm/min. Por otro lado, se ha encontrado que las vigas de grandes secciones transversales atacadas por el fuego sólo se dañan en una superficie carbonizada de pequeño espesor, que cubre y protege la madera no afectada por el fuego. La explicación es la baja conductibilidad térmica de la madera, que transmite una pequeña proporción del calor hacia el interior de ella. Ésta es una situación mucho más favorable que la que ocurre en los aceros, en los cuales el colapso de la estructura es total cuando se alcanza cierta temperatura crítica, pues el acero es un metal y por lo tanto, excelente conductor del calor.

6.5.4 Agentes químicos

En general, la madera es muy resistente a un gran número de productos químicos. En particular, la madera es resistente en medios suavemente ácidos, resultando superior al hierro fundido y algunos aceros, aunque su resistencia en medios alcalinos es inferior debido a la disolución de la lignina y la hemicelulosa en estos medios. Las sales de hierro son, generalmente, muy ácidas y en presencia de humedad degradan la madera dándole una coloración azul oscuro. Esto es lo que se observa en las proximidades de bisagras o clavos de hierro.

6.5.5 Agentes mecánicos

Cuando la madera se encuentra sometida a condiciones de movimiento está expuesta al deterioro por desgaste mecánico. Es el caso de los durmientes de ferrocarril, maderas de puentes y muchas otras que se encuentran expuestas a la acción del rozamiento. Entre los agentes mecánicos de degradación también podemos citar al viento, el cual arrastra partículas de polvo y arena, que golpean la madera contribuyendo a su desgaste. A título de ejemplo podemos decir que la madera sólo expuesta a los efectos adversos de la intemperie (radiaciones solares, lluvia y viento) y en ausencia de otros agentes degradadores como ser hongos e insectos, presenta una tasa de remoción superficial de sólo 1mm cada 20 años. Luego, los agentes de degradación bióticos cobran importancia y se convierten en los principales agentes de degradación de la madera, como veremos a continuación.

□ 6.6 Agentes de degradación bióticos

Teniendo en cuenta que la madera es una materia orgánica, es sorprendente encontrar que, en muchos casos, puede resistir el ataque de hongos e insectos por períodos prolongados de

tiempo. Esto se debe, en parte, al hecho de que los extractos contenidos en las células resultan tóxicos para muchos seres vivos. Debido a que los extractos se encuentran en mayor proporción en el duramen, éste resulta más resistente al ataque de agentes bióticos que la albura. Por otra parte, la resistencia de la madera está dada por su bajo contenido de nitrógeno, elemento necesario para el crecimiento de los hongos.

6.6.1 Los hongos

Estos agentes destructores de la madera son, quizá, menos conocidos que los demás. Es común adjudicar el deterioro al agua, sin embargo, la humedad es la que permite el desarrollo de hongos, que son en realidad los causantes de la degradación: una madera seca es mucho menos propensa al ataque de hongos. Los hongos se desarrollan cuando el contenido de humedad está comprendido entre 30 y 50 %. Los hongos necesitan de una temperatura moderada para llevar a cabo su actividad vital, encontrándose dicha temperatura entre 20 y 40ºC, una cantidad adecuada de oxígeno y un pH entre 5 y 6 (las maderas presentan un valor cercano a 5). La madera es el alimento de los hongos en la mayoría de los casos, aunque no todos pueden alimentarse directamente de ella y lo hacen mediante la acción de enzimas que ellos mismos segregan, descomponiéndola en sustancias más simples y fácilmente asimilables. Veamos una clasificación de los hongos que atacan la madera, en función del grado de destrucción que su ataque causa en la madera.

- *Hongos cromógenos:*

son aquellos que dan origen a una coloración de la masa de la madera, causada por la refracción de la luz en las hifas del hongo (conjunto de células que componen el cuerpo de los hongos). Generalmente, no merman las propiedades físico-mecánicas de la madera, pero la deprecian, sobre todo desde el punto de vista decorativo ya que producen manchas. Los más conocidos son los que provocan el "azulado" del pino o el "corazón rojo" del eucaliptus. La presencia de estos hongos es un indicador de que en la madera hay un alto contenido de humedad.

- *Hongos xilófagos (Xilo=madera; Fago=comer):*

son los hongos responsables de la destrucción total de la madera, ya que atacan a la celulosa o a la lignina de que está compuesta. Podemos clasificarlos en dos grandes familias: ascomicetos y basidiomicetos. Los ascomicetos son los responsables de la pudrición denominada "blanca". Su alimento es la lignina. Los ataques se producen en maderas que son humedecidas permanentemente (zonas de goteras o muros con humedades de capilaridad). La madera afectada pierde su color característico, se vuelve fibrosa y se parte con facilidad (**Figura 6.5a**). Es muy frecuente este ataque en las cabezas de las vigas. Los basidiomicetos son los responsables de la pudrición "parda" o "cúbica". Su alimento es la celulosa, y el resultado de su ataque es una madera sin resistencia a ningún tipo de esfuerzo, que se deshace en prismas paralelepipédicos en tres direcciones perpendiculares. De ahí su calificativo de "cúbica" (**Figura 6.5b**).

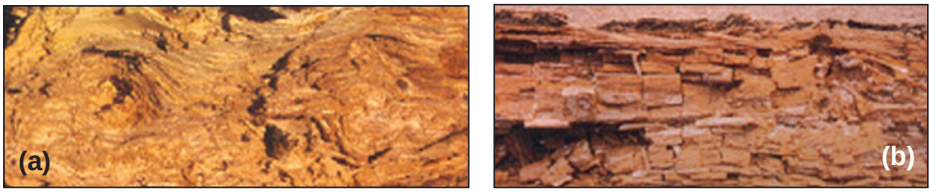


Figura 6.5. *(a) Madera con pudrición blanca; (b) Madera con pudrición cúbica (tomado de http://fai.unne.edu.ar/biologia/fungi/xilofagos.htm).*

Los efectos de ambos tipos de hongos de la pudrición (blanca y parda) sobre la madera son:

1. alteraciones de la composición química;
2. disminución de peso;
3. reducción de la resistencia;
4. modificación del color natural;
5. incremento de la inflamabilidad;
6. aumento de la susceptibilidad al ataque de ciertos insectos.

6.6.2 Mohos

Los mohos son otro grupo de hongos que no puede penetrar en la madera, ni siquiera utilizando las vías abiertas como los vasos. Suelen colonizar y desarrollarse en la madera húmeda utilizando, parcialmente, los azúcares solubles de la superficie y las impurezas del aire, en ambientes de humedad relativa y temperatura favorables, causando un aspecto algodonoso de distintas tonalidades en la superficie de la madera. Los mohos no afectan mayormente las propiedades mecánicas de la madera, ni afectan su aspecto, pero son de considerable importancia por la cantidad de esporas que suelen producir que, en algunos casos, origina alergias o enfermedades pulmonares en los obreros forestales, causando irritación en la piel o impidiendo la respiración. Estos tipos de hongos pueden desarrollarse muy rápidamente en la madera, cuando las condiciones del ambiente les son favorables, particularmente cuando la madera se encuentra húmeda y en ambientes cerrados sin circulación de aire.

6.6.3 Los insectos

Entre los animales terrestres destructores de madera, los más importantes por el valor económico de los daños que originan, son los insectos. Según la clasificación de los agentes destructores hecha al comienzo de este capítulo, los insectos que atacan la madera pueden clasificarse en los que se desarrollan por metamorfosis complicada (ciclo larvario), y los que se agrupan en grandes sociedades (sociales).

Figura 6.6. *Insectos de ciclo larvario. Los insectos adultos (a) depositan los huevos en las grietas y rendijas de la madera. Del huevo sale la larva (b), que es el verdadero enemigo destructor: vive y se alimenta de la madera. En la figura se aprecia la madera atacada y en ella, los orificios de salida del insecto una vez concluida la metamorfosis de la larva (c).*

Figura 6.7. *Insectos sociales: ejemplo de termita.*

• *Insectos de ciclo larvario:*
tienen una gran importancia por el gran número de especies repartidas por todas las zonas de la Tierra. Se desarrollan a partir de huevos depositados por insectos hembra adultos, que son puestos en el interior de la madera. De cada huevo nace una larva que inmediatamente comienza a comer madera, arrancando virutas con sus fuertes mandíbulas y separando las sustancias nutritivas (celulosa y otros azúcares), dejando un aserrín característico que llena las galerías hechas en el interior de la madera (**Figura 6.6**). Las larvas construyen, por lo general, galerías en la dirección de las fibras de la madera, dejando una capa externa sin destruir que dificulta la determinación e importancia de los daños a simple vista.

• *Insectos sociales:*
los más importantes son las termitas (**Figura 6.7**) que forman colonias con una organización social parecida a la de las abejas y las hormigas. En los termiteros hay una perfecta organización de castas y una distribución de tareas. Esto les permite ser sumamente eficaces en su trabajo (que no olvidemos que es la destrucción de la madera para alimentarse). Por ello, aunque cada insecto aislado es insignificante, organizados y trabajando en equipo, son el peor enemigo para la madera en la construcción. Las termitas de madera seca no requieren de suministros especiales de agua, abren galerías y aprovechan las grietas existentes donde inician su actividad formando colonias. Son de color pálido cremoso y por esta razón se las denomina hormigas blancas. El hecho de que las galerías se orientan siempre paralelas a las fibras hace dificultoso detectar el ataque en forma temprana. Generalmente, el ataque se detecta cuando la pieza se encuentra bastante destruida interiormente, notándose solamente la presencia de pequeños orificios circulares abiertos para expeler los excrementos de las galerías hacia el exterior y para permitir la salida de los adultos alados.

También existen especies de termitas subterráneas que habitan en la tierra y a través de galerías logran alcanzar la madera. Atacan edificaciones, puentes, construcciones de madera, cubiertas y pisos. La existencia de madera masticada en las estructuras es muestra evidente del ataque de termitas subterráneas. A partir del tamaño y tipo de perforación o túnel realizado, de la orientación de los túneles, de la presencia o no de aserrín, etc., es posible identificar qué tipo de insecto es el responsable del ataque de la madera y proceder a su eliminación.

6.6.4 Los perforadores marinos

Los perforadores u horadadores marinos destruyen la madera de astilleros, embarcaciones, muelles y otras estructuras fijas y flotantes establecidas en el mar. Estos agentes de degradación revisten mucha importancia en zonas

tropicales y subtropicales donde se encuentran todas las especies capaces de atacar a la madera. Entre los perforadores marinos se encuentran dos grupos: Moluscos y Crustáceos.

Los Moluscos viven y se desarrollan en aguas que tengan no menos del 10% de salinidad. Algunos tienen forma de gusanos con un cuerpo alargado y un par de apéndices que le sirven para remar. Tienen el hábito de perforar túneles en la madera que pueden llegar a ser de más de un metro de longitud. Se entierran a sí mismos en la madera y crecen dentro de ella, de la cual se alimentan. Otros tienen forma de almeja. Ambos tipos pueden causar daños considerables.

Los Crustáceos poseen un cuerpo dividido en varias partes, tienen dos pares de antenas y por lo menos cinco pares de patas. Se mueven libremente alrededor de las estructuras de madera enterradas en el mar produciendo un ataque superficial caracterizado por el gran número de perforaciones que realizan.

□ 6.7 Categorías de riesgo

De las características propias y de la biología de los grupos de organismos xilófagos citados, se desprende que el riesgo que corre una madera de ser atacada por cada uno de ellos depende, fundamentalmente, de la utilización concreta que vaya a hacerse de dicha madera y de las condiciones de su puesta en servicio. En consecuencia, y considerando a la humedad como el principal factor limitante en el desarrollo de los diferentes organismos xilófagos, se consideran a continuación las cuatro clases de riesgo detalladas (**Tabla 6.1**), para maderas utilizadas en construcciones sobre tierra (no en medio marino).

Clases de riesgo para maderas que son utilizadas en construcciones sobre tierra. TABLA 6.1

Clase de Riesgo	Situación de puesta en obra	Humidificación en servicio	Hongos	Termitas	Coleópteros
1	*Sin contacto con el suelo *Bajo cubierta	Ninguna	-	I	IV
2	*Sin contacto con el suelo *Bajo cubierta	Accidental	I	II	IV
3	*Sin contacto con el suelo *A la intemperie	Frecuente	II	III	IV
4	*En contacto con el suelo o con una fuente de humedad	Permanente	III	III	IV

I.- Riesgo de ataque no constante. Su importancia depende del tiempo que la madera tarde en recuperar una humedad <20%.
II.- Riesgo de ataque importante pero no constante o ataque de evolución lenta.
III.- Riesgo de ataque importante y constante, evolución rápida.
IV- Riesgo de ataque constante, de intensidad variable según la especie de madera y el tipo de insectos adultos existentes en las zonas capaces de atacar a la misma.

Para la elección del sistema de tratamiento, además de la categoría de riesgo que va a afectar a la madera como consecuencia de las condiciones de su puesta en servicio, es conveniente tener en cuenta la repercusión que su destrucción, a causa de un ataque producido por organismos xilófagos, tiene para la estabilidad del edificio, y los costos que entrañaría su reparación o sustitución. Estas consideraciones se resumen en la **tabla 6.2.**

PROTECCIÓN REQUERIDA PARA LAS DISTINTAS UTILIZACIONES. TABLA 6.2

Situación de la Madera	Clase de Riesgo	Medidas a adoptar en cuanto a protección	Tipo de protección
*Madera en interior en ambiente siempre seco. Funciones de revestimiento o acabado	1	Tratamiento facultativo en función de que su costo no supere el de una reparación o tratamiento curativo	Superficial: 1mm<P≤3mm
*Maderas en funciones estructurales y ambiente siempre seco *Maderas no estructuradas con riesgo accidental de humedad	1 2	Tratamiento preventivo aconsejable, especialmente en caso de reparaciones difíciles y costosas	Superficial: 1mm<P≤3mm Media: 3mm<P≤0,75 x S*
*Maderas sometidas a períodos alternativos de humedad y sequedad, sin estar en contacto con el suelo	3	Tratamiento preventivo obligatorio	Media: 3mm<P≤0,75 x S* Profunda: P>0,75 x S*
*Maderas en contacto con el suelo o con una fuente de humedad permanente que le comunica un contenido de humedad > 20%	4	Tratamiento preventivo obligatorio	Profunda: P>0,75 x S*

P: Profundidad de la protección
S*: Superficie de la sección de la pieza de madera a tratar

□ 6.8 Tratamientos protectores de la madera

6.8.1 Protección frente a los agentes abióticos

El deterioro de la superficie de la madera expuesta a la intemperie tiene su base en procesos de tipo fotoquímico, biológico, físico y/o mecánico. La madera al exterior envejece con mayor celeridad que la situada dentro de las construcciones, debido a su exposición permanente a condiciones climáticas adversas y muy cambiantes, que producen alteraciones superficiales que afectan su aspecto decorativo y facilitan la entrada de otros agentes destructivos de la madera, como hongos e insectos xilófagos. Para evitar el envejecimiento prematuro de las maderas expuestas a la intemperie es de vital importancia saber elegir los productos más adecuados para su protección, conservación y decoración, de manera que el

mantenimiento de dichas maderas sea el más cómodo posible a lo largo de su vida útil. La manera de proteger la madera contra la acción de la intemperie es aplicando pinturas, lacas o barnices, que la defienden de estos cambios climáticos que son siempre inevitables.

A la hora de optar por usar madera, es conveniente tomar conciencia de que la humedad representa su mayor enemigo, puesto que es el factor que permite que se desarrollen los organismos xilófagos más destructores (hongos de pudrición y termitas). Por consiguiente, deben tomarse todas las medidas posibles de tipo constructivo que favorezcan el mantenimiento de la humedad de la madera por debajo del 20%, umbral de actuación de hongos y termitas subterráneas. Antes de determinar el tratamiento químico de protección que debe aplicarse a la madera, según la categoría de riesgo en que vaya a ser utilizada, hay que estudiar la posibilidad de reducir esta categoría de riesgo aplicando, siempre que sea posible, las medidas constructivas que reduzcan el riesgo potencial que corre la madera de ser atacada por los diferentes agentes destructores y xilófagos.

6.8.2 Protección frente a los agentes bióticos

6.8.2.1 Características que debe reunir un preservante

Un preservante debe reunir ciertas características:

- *toxicidad,* es fundamental para controlar o anular la actividad de los agentes bióticos que afectan a la madera;
- *buena penetrabilidad* en la madera, para lo cual es necesario que el producto químico posea cierto grado de viscosidad;
- *permanencia en la madera,* característica que se logra cuando el preservante no se altera por volatilización o cambios químicos dentro de la madera;
- *inocuidad,* es decir que todo preservante debe ser seguro de manipular por el hombre e inocuo para los animales domésticos;
- *no corrosivo* para metales como ser alambres, clavos y pernos;
- *no combustible;*
- *económico y accesible.*

6.8.2.2 Clasificación de los preservantes

Los preservantes se clasifican según su origen en:

CREOSOTAS
- Creosota ordinaria.
- Creosota líquida.
- Mezclas de creosota.

PRODUCTOS ORGÁNICOS (óleosolubles)

- Naftenatos.
- Pentaclorofenol.
- Óxido tributil estanoso.
- Quinolinolato de cobre.

PRODUCTOS INORGÁNICOS (hidrosolubles)

- Sales múltiples.
- Arsénico-Cobre-Amoníaco (ACA).
- Cupro-Cromo-Arsenicales (CCA).
- Cupro-Cromo-Bóricas (CCB).
- Compuestos de boro.
- Otros compuestos hidrosolubles.

La CREOSOTA se obtiene de la destilación de alquitrán de hulla. Es una mezcla extraordinariamente compleja que contiene sustancias neutras, ácidas y alcalinas. Posee hidrocarburos aromáticos que componen el grupo mayoritario (80-90%); la fracción ácida (5% de la creosota total) que está constituida por fenoles, creosoles, xilenoles y naftoles de alto poder fungicida e insecticida y, finalmente, la fracción básica (también el 5% de la creosota) constituida por piridinas, quinolinas y acridinas.

La creosota es insoluble en agua, de alta toxicidad contra hongos e insectos, de buena permanencia, no tiene acción corrosiva con los metales de olor fuerte y penetrante, por lo que no es aconsejable para interiores de viviendas. Su gran desventaja es que la madera luego de ser tratada con creosota no puede ser pintada ni barnizada y que la madera impregnada con creosota queda muy sucia y produce irritación en la piel, debido a su compleja composición.

Entre los PRODUCTOS ORGÁNICOS se encuentran una variedad de sustancias que se ha ido desarrollando recientemente, tomando en cuenta su característica principal de ser solubles en solventes oleosos derivados del petróleo. Entre los principales preservantes figuran los naftenatos, el pentaclorofenol, el óxido tributil estanoso y el quinolinolato de cobre.

Los naftenatos son sustancias provenientes de la combinación de ácidos nafténicos ($C_{11}H_{20}O_2$) obtenidos como subproductos en la refinación de petróleo y sales de elementos metálicos como el cobre y el zinc. Los naftenatos son compuestos cerosos o gomosos no cristalinos y solubles en aceite. El naftenato de cobre es el más generalizado en la preservación de maderas, de color verde oscuro y olor desagradable y de gran toxicidad para hongos. Se utiliza en soluciones al 5%, donde el cobre metálico se encuentra al 0,5%. Lamentablemente, la madera tratada con esta sustancia no es fácil de pintar pues el color verde oscuro exuda a través de la pintura. También se ha experimentado con naftenato de zinc que es casi incoloro y menos tóxico.

El pentaclorofenol (C_6Cl_5OH) es un compuesto químico cristalino formado por reacción del cloro sobre el fenol. Es el más tóxico y más empleado dentro de los preservantes orgánicos óleosolubles. Resulta eficaz para hongos e insectos, pero ineficaz contra los

perforadores marinos. Se utiliza, particularmente, para combatir a la mancha azul de la madera. Es un producto granulado de color parduzco insoluble en agua. Para su uso se disuelve 5% de producto activo en aceite, y su aplicación puede ser inmediata. Es irritante a la piel y las mucosas, pero presenta baja volatilidad y gran estabilidad química.

El óxido tributil estanoso es un producto de alto poder fungicida e insecticida y que se fija bien en la madera. Es incoloro e insoluble en agua y es soluble en la mayoría de los solventes orgánicos. Este preservante tiene una afinidad natural por los materiales celulósicos, por lo que controla muy bien a los hongos que son causantes de la pudrición parda en la madera.

El quinolinolato de cobre es un producto de color ligeramente amarillento que se disuelve en solventes ligeros. Además de brindar una buena protección contra hongos tiene buena fijación en la madera, y se recomienda su utilización particularmente en maderas que tienen contacto con productos alimenticios ya que no es irritable a la piel.

Al grupo de los PRODUCTOS INORGÁNICOS pertenecen una serie de sustancias o mezclas químicas que se emplean utilizando el agua como solvente; tienen gran poder fungicida e insecticida, son buenos fijadores, reducen la acidez y el efecto corrosivo, no son fitotóxicos, carecen de olor y no son inflamables. Algunos preservantes de este grupo son fuertemente fijados en la madera, siendo muy resistentes a la lixiviación y permitiendo un buen acabado en la madera. La desventaja de estos compuestos es que hinchan a la madera recién impregnada y obligan, en algunos casos, a secar nuevamente a una temperatura máxima de 60ºC a las piezas cortadas.

El sulfato de cobre es utilizado desde el año 1767 en Francia. Tiene un gran poder fungicida y costo reducido. Sin embargo, entre las desventajas que presenta podemos citar que es corrosivo para el acero y que, al permanecer soluble dentro de la madera, es propenso a ser eliminado por lixiviación durante su puesta en servicio, disminuyendo así sus propiedades de protección. Su dosificación corriente es al 5% de concentración en agua.

En general las sales preservantes más complejas tienen en su composición un elemento fungicida como el cobre y uno insecticida como el arsénico o el boro; además se incluye un fijador como el cromo. Las características de estas sales son: que presentan alta resistencia a la lixiviación y buena fijación de los principios activos, pero se debe tener precaución para su manipulación.

Entre las principales sales múltiples utilizadas encontramos:

- las sales a base de arsénico, cobre y amoníaco (sales ACA), formadas por cobre en forma de óxido cúprico y arsénico en forma de óxido arsénico, disuelto en amoníaco. A las dos o tres semanas de tratada la madera, se evapora el amoníaco y los precipitados de cobre y arsénico se fijan definitivamente. Estas sales son eficaces contra hongos e insectos;

- las sales cupro son mezcla de óxido cúprico con óxidos de cromo y arsénico (sales CCA). La reacción química que permite la fijación en la madera es compleja; en

términos generales los óxidos metálicos son reducidos por los azúcares de la madera, para formar precipitados insolubles y no lixiviables. Los precipitados CCA se fijan permanentemente a la madera, no son volátiles ni se evaporan. Son muy eficaces en la protección de maderas en contacto directo con el suelo y bajo las condiciones más desfavorables como el agua de mar;

- las sales cupro-cromo-bóricas (CCB) poseen como componentes activos cobre en forma de óxido cúprico, cromo en forma de óxido crómico y boro en forma de ácido bórico. Estas sales combinan la acción fungicida del cobre con la acción insecticida del boro y con el poder de fijación del cromo para evitar la lixiviación. Es un preservante para la aplicación en árboles recién talados. La madera luego de tratada adquiere una coloración verdosa, pero puede ser pintada y no despide olores ni vapores irritantes. Estos preservantes se utilizan en concentraciones no menores al 5%. La fijación de estas sales en la madera es muy lenta y en general se recomienda dejar secar por lo menos de 6 a 8 semanas antes de usar;

- los compuestos de boro fueron utilizados, primeramente, como productos retardadores de la acción del fuego, pero luego se descubrió que tenían acción efectiva contra hongos e insectos. Las maderas tratadas con componentes de boro se utilizan en lugares secos y en interiores para evitar que el producto químico se lixivie por la humedad. Estos compuestos de boro también son algo corrosivos, por eso deben mezclarse con equivalentes de óxido bórico o bórax para contrarrestar su efecto negativo.

Existen en el mercado internacional otros compuestos hidrosolubles para proteger la madera, aunque en muchas situaciones su uso es restringido y se los compara con las sales CCA. Se tienen por ejemplo sales que combinan la acción del cobre y cromo con las de flúor o el fósforo y sales cromo-zinc-cloro y flúor-cromo-arsénico-fenol.

6.8.3 Métodos de aplicación de los preservantes

Los tratamientos protectores, en general, son el resultado de la combinación de dos elementos diferentes: el producto protector y el sistema de aplicación o introducción de éste dentro de la madera. Una vez establecida de forma definitiva la clase de riesgo que va a afectar en las condiciones de puesta en servicio de la madera, se establecerá el tratamiento químico de protección más adecuado para asegurarle una vida útil lo más larga posible. Se reconocen tres tipos de métodos básicos para el tratamiento de la madera:

1. métodos preventivos,
2. métodos curativos,
3. tratamiento del suelo.

Los primeros son los que se aplican a una madera seca antes o después de su puesta en servicio, para evitar que sea atacada por los organismos destructores. Los curativos son

los aplicados a una madera puesta en obra que ha sido objeto de algún tipo de ataque. Tienen como misión paralizar el avance de los daños matando al agente destructor que está actuando sobre ella y dejar a la madera protegida contra posibles ataques futuros. Los tratamientos del suelo se refieren, ante todo, a la práctica de minimizar el peligro que pueden presentar algunos sitios, a la puesta en servicio de componentes de madera, particularmente postes de alumbrado o teléfono, o estantes y postes para cercas.

Dentro de los **métodos preventivos** se encuentran los métodos convencionales que comprenden: *pretratamientos, procesos sin presión o caseros* y *métodos con presión o industriales.* En cuanto a los **métodos curativos**, estos incluyen: *inspección y tratamientos curativos en edificios* e *inspección y tratamiento curativo de postes.*

Los *pretratamientos* son una serie de procesos que se realizan antes de tratar a la madera con los preservantes químicos. Lo primero que debe realizarse es un descortezado, dado que la presencia de corteza impide una buena impregnación del preservante. Es una simple acción mecánica que se realiza utilizando palas o cuchillos, o en forma mecánica con máquinas fabricadas para este fin. En aquellos casos en los que la madera no vaya a ser utilizada inmediatamente, el descortezado también evita el ataque de insectos. En estos casos también se recurre a la inmersión de la madera en agua dulce para evitar su deterioro, ya que si bien los hongos crecen en la madera cuando ésta se encuentra húmeda, su desarrollo no es posible cuando la madera se halla totalmente saturada en agua. Cuando no se tiene un flujo de agua, por ejemplo ríos, se recurre a la aspersión con agua dulce en forma constante. El objetivo es mantener permanentemente humedecida la madera, para evitar el desarrollo de hongos e insectos. Si no se dispone de agua corriente, y las piezas de madera van a quedar en algún patio o sitio de almacenamiento, es recomendable el empleo de aspersión con sustancias antifúngicas y/o insecticidas. Se trata de una simple aspersión que se aplica periódicamente si las piezas van a estar almacenadas por períodos de tiempo prolongados. Las sustancias químicas que se emplean para estos tratamientos son básicamente sales solubles en agua, de las cuales las que se utilizan contra los hongos son el bórax y el ácido bórico, cuyo costo los hace accesibles y manejables y presentan muy pocas limitaciones ambientales.

Los *procesos sin presión o caseros* comprenden los métodos de tratamiento que no emplean presión para forzar al preservante dentro de la madera. Algunos de estos métodos son: pincelado, brochado, pulverizado, inmersión, inmersión instantánea, inmersión en caliente, ascensión simple o doble, así como todos los procesos que comprenden fenómenos de difusión (movimiento espontáneo de una sustancia a través de una determinada materia, de una zona de mayor concentración a otra de menor concentración).

El pincelado es el método más sencillo, que requiere la mínima inversión y puede ser realizado con preservantes hidrosolubles y también óleosolubles de baja viscosidad. El proceso permite su aplicación en el mismo sitio. El mayor inconveniente es que la protección es muy superficial (algunos milímetros) y, en consecuencia, no sirve para garantizar largos períodos de protección. Se recomienda su empleo en situaciones de riesgo con poca incidencia de organismos xilófagos.

El brochado y pulverizado también son métodos sencillos que se utilizan para maderas ya instaladas o puestas en servicio. En general, se utilizan productos óleosolubles y se logran penetraciones pequeñas, por lo que es necesario aplicar el producto dos o tres veces.

Los métodos de inmersión consisten en sumergir las piezas de madera en un recipiente apropiado, de modo que queden totalmente cubiertas con el producto químico. La inmersión rápida (algunos segundos a minutos) es habitualmente suficiente cuando se utilizan maderas verdes y preservantes hidrosolubles, debiéndose tomar la precaución de cubrir las piezas tratadas con un plástico para evitar la evaporación y permitir que el preservante difunda dentro de la madera. La inmersión en caliente es otra variedad dentro de los procesos de inmersión en donde la alta temperatura facilita la difusión del preservante en la madera.

El proceso de ascensión simple consiste en colocar postes con extremos gruesos dentro de un tanque conteniendo las sales hidrosolubles que se utilizan como preservantes. La pieza, que debe tener un alto contenido de humedad, recibirá una migración de la sal, normalmente más concentrada en el tanque, hacia el interior de la madera. Además, la evaporación del agua de la madera facilita que el reactivo ascienda por capilaridad. En el proceso de ascensión doble, el procedimiento se repite dos veces cambiando el preservante. Se utiliza para garantizar que la sal preservante quede fija en la madera, para lo que se recurre a un primer período de difusión con una sal, por ejemplo cúprica, seguida por un período de difusión con un fijador, usualmente dicromato de potasio. Este proceso puede garantizar relativamente largos períodos de vida útil, hasta 10 años en algunos casos.

Los *procesos a presión o industriales* permiten regular las condiciones del tratamiento, pudiéndose variar la penetración y retención del producto. Requieren instalaciones costosas. En general, una planta a presión consiste en bombas, reservorios de almacenamiento, de mezcla, equipo de control y autoclave o cilindro de impregnación.

Si bien existen distintas variantes de estos procesos, el tratamiento básico consiste en:

1- introducir la madera en el cilindro de impregnación (denominado autoclave) y hacer un vacío de 0,6 kg/cm^2 para eliminar el aire contenido en el cilindro y la madera;
2- introducir la solución con el preservante hasta llenar completamente el cilindro;
3- aplicar presión (del orden de 8 a 14 kg/cm^2) y medir la cantidad de preservante que penetra, manteniendo la presión constante hasta la retención deseada;
4- devolver la solución al tanque de almacenamiento;
5- aplicar vacío nuevamente para recuperar el exceso de preservante.

La forma de aplicación del producto protector a la madera varía, según se trate de proteger la madera antes de la puesta en obra o una vez puesta en obra (**Tabla 6.3**).

TIPO DE TRATAMIENTO Y FORMA DE APLICACIÓN DEL PRODUCTO PROTECTOR. TABLA 6.3

TRATAMIENTOS	Situación de puesta en obra		Humidificación en servicio	
	Superficial	En profundidad	Superficial	En profundidad
PREVENTIVOS	*Inmersión breve *Pincelado *Pulverización *Brochado	*Inmersión prolongada *Doble ascensión *Impregnación a presión	*Pulverización *Brochado	*Inyección a presión
CURATIVOS			*Pulverización *Brochado	*Inyección a presión

A la hora de aplicar un tratamiento curativo, por ejemplo, debido a termitas subterráneas, hay que tener en cuenta si este agente destructor se encuentra presente en el edificio, pues para erradicarlo no basta con el tratamiento de la madera, sino que es necesario aplicar un tratamiento complementario antitermitas de todo el edificio, consistente en:

1. tratamiento de los muros: inyección a presión;
2. tratamiento de las fundaciones: inyección a presión;
3. construcción de una barrera insecticida perimetral.

6.9 Métodos para determinar la durabilidad de las maderas

La durabilidad natural es la propiedad de la madera de resistir, en mayor o menor grado, el ataque de los agentes de destrucción en condiciones naturales de uso. El grado de durabilidad de una pieza depende de la especie y de las condiciones de utilización. Por ejemplo, la madera será más susceptible a ser atacada en condiciones cálidas y húmedas, que en climas fríos y secos. También la posibilidad de ataque será mayor si ésta se encuentra en contacto directo con el suelo. Existen ciertas especies que tienen buena durabilidad natural, debido a que poseen ciertos constituyentes como los fenoles y otros a los que hasta hace muy poco se los denominaba taninos y que actualmente reciben el nombre de polifenoles. Los polifenoles son compuestos que tienen más de un grupo oxhidrilo (OH^-) en su anillo bencénico y que resultan tóxicos para los hongos.

Para determinar la durabilidad natural de la madera se deben realizar diferentes pruebas o ensayos, tanto en el laboratorio como en cementerios de madera. Para la realización de los ensayos de laboratorio se cuenta con normas americanas y europeas que consisten en una serie de instrucciones precisas sobre el modo en que se deben realizar los ensayos, de manera que sean comparables. El objetivo principal que se persigue al ejecutar este ensayo es determinar la masa de cada muestra mediante la diferencia de pesadas antes y después de haber estado expuesta a un cultivo de hongos por un tiempo preestablecido, generalmente comprendido entre 12 y 16 semanas.

Se utiliza la siguiente fórmula para la determinación de la pérdida de peso:

$$\% = \frac{P_{s1} - P_{s2}}{P_{s1}} \times 100$$

donde % es la pérdida de masa, P_{s1} es el peso de la muestra antes del ensayo y P_{s2} es el peso de la muestra después del ensayo.

Los ensayos anteriormente indicados son sencillos de realizar, lo que permite obtener resultados que determinarán la eficiencia de los distintos preservantes en la madera tratada. Se debe contar, además, con una muestra testigo y sin tratar con productos químicos preservantes, para poder comparar los daños obtenidos. Con la interpretación de los resultados se puede tener una clasificación de la madera por su durabilidad natural, siempre bajo las especificaciones de las normas (**Tabla 6.4**).

Clasificación de la madera por su durabilidad. TABLA 6.4

Categoría AR (Altamente Resistentes)
Pérdida de peso entre 0 y 1% con una duración en uso exterior de más de 15 años. Son, en general, maderas de alta densidad y de duramen que no es posible tratar.
Categoría R (Resistentes)
Pérdida de peso entre 1 a 5% con una duración en uso exterior de 10 a 15 años. Son maderas de alta densidad y tratabilidad variable para el duramen.
Categoría MR (Moderadamente Resistentes)
Pérdida de peso entre 5 y 10%, con una duración en uso exterior de 1 a 10 años. Son generalmente maderas de alta densidad y con posibilidades de recibir tratamiento.
Categoría MPR (Muy Poco Resistentes)
Pérdida de peso entre 10 y 30%, con una duración en uso exterior de 1 a 5 años. Son maderas de densidad media y buena tratabilidad.
Categoría NR (No Resistentes)
Pérdida de peso mayor al 30% y una duración de uso exterior menor que un año. Son, en general, maderas de muy baja densidad y muy buena tratabilidad.

Los ensayos de campo o cementerios de maderas permiten, al igual que los de laboratorio, determinar la durabilidad y la efectividad tóxica de los productos químicos preservantes. La diferencia fundamental es que en los ensayos de campo, los factores climáticos tienen influencia directa con el desarrollo del organismo xilófago. Los cementerios de ensayo de durabilidad natural deben contar con ciertos requisitos: deben garantizar la permanencia de su funcionamiento porque son de largos períodos de observación y no tener influencia de personas y animales; el ambiente tiene que reunir condiciones favorables para la actividad biológica para insectos y hongos, con buena exposición solar y el terreno no debe haber sido utilizado en cultivos agrícolas.

El tamaño de las muestras en los cementerios es variado, desde pequeñas hasta postes. Las evaluaciones se hacen según la intensidad de los daños observados y con la clave se interpretarán los resultados de la inspección (**Tabla 6.5**).

Clave para interpretación de resultados durante la inspección de la madera en ensayos de campo. TABLA 6.5

Grado de pudrición	Descripción de la madera en observación	Puntaje o Porcentaje
1	Sana (ninguna señal de pudrición)	100
2	Superficie blanda o indicios de pudrición	75
3	Pudrición comprobada poco avanzada	50
4	Pudrición profunda o intensa	25
5	Pudrición total o destrucción	0

Como conclusión, cabe destacar que la madera, como material de construcción, posee enormes ventajas, tales como su resistencia, economía, facilidad de trabajado y durabilidad, siempre y cuando esté convenientemente protegida. Si, además, se tiene en cuenta que se trata de un recurso renovable pero con ciertas limitaciones, la protección de las mismas adquiere gran importancia.

En los últimos cuatro capítulos hemos analizado con detalle la degradación de cada uno de los diversos materiales de uso más común: metales, vidrios y cerámicos, plásticos y madera. En el próximo capítulo, y a modo de integración de todo lo expuesto, ejemplificaremos algunos casos especiales de degradación. Estudiaremos la degradación de objetos de la vida cotidiana (estructuras de hormigón armado tales como calles, puentes, balcones); de dispositivos usados en medicina (implantes y prótesis); de objetos de valor histórico o artístico (cuadros, estatuas, medallas); y de estructuras que, por la aplicación particular que se les dará, deben presentar un alto grado de resistencia a la degradación (repositorios de material radioactivo).

7. Casos Especiales de Degradación de Materiales y sus Consecuencias

□ 7.1 Degradación de estructuras de hormigón armado

7.1.1 Introducción

El hormigón es uno de los materiales más importantes en la industria de la construcción actual. Su empleo va desde pequeñas reparaciones hasta las grandes obras civiles que comenzaron a construirse desde principios del siglo XX con el comienzo de la fabricación industrial del cemento Pórtland. Para tener una idea del consumo anual de este material, basta decir que es 5 veces mayor que el del acero. Esto se debe a su gran versatilidad en formas, acabados y tamaños; excelentes propiedades mecánicas; elevada durabilidad frente a determinados agentes que resultan agresivos para otros materiales; fácil disponibilidad y bajo costo relativo.

El hormigón está formado mayoritariamente por una mezcla de cemento, arena, agregado grueso (canto rodado, piedra granítica u otro tipo de áridos) y agua. Por su parte, el hormigón armado (o reforzado) es una matriz de hormigón que contiene barras de acero en su interior. Las excelentes propiedades de este material se deben a la combinación de la resistencia a la compresión, propia del hormigón, y a la alta resistencia a la tracción que le transfiere el acero.

Además de las ventajas estructurales que resultan de la combinación de ambos materiales, el hormigón actúa como barrera física de las armaduras respecto del medio ambiente y posee características químicas que le ofrecen al acero una apropiada protección contra la corrosión. No obstante ello, se comprobó que con el tiempo el hormigón armado se deteriora, tanto debido a procesos de degradación del propio hormigón, como por la corrosión de las armaduras.

El cemento (componente del cual depende mayoritariamente la química del hormigón) es una mezcla de minerales, principalmente silicatos de calcio, que cuando reaccionan con el agua se endurecen por hidratación de los distintos compuestos que lo constituyen. La reacción típica de hidratación es:

$$2\ Ca_3SiO_5 + 6\ H_2O \rightarrow C_3Si_2O_7.3H_2O + 3\ Ca(OH)_2 \qquad [7.1]$$

Durante este proceso de hidratación, denominado curado, ocurren, entre otros, los siguientes fenómenos:

a) conformación de la red de silicatos (compuestos del tipo $C_3Si_2O_7.3H_2O$), que determina la resistencia mecánica del hormigón;

b) segregación de hidróxido de calcio, $Ca(OH)_2$, originando una solución que, junto con los álcalis provenientes de las materias primas y otros presentes en pequeñas cantidades en los poros (NaOH y KOH) llevan al pH de la fase acuosa de los poros a valores extremadamente alcalinos (mayores que 13);

c) evaporación del agua en exceso, agregada durante el amasado para hacer trabajables las mezclas, lo cual genera una red de poros y canales que llegan hasta la superficie del hormigón (**Figura 7.1**).

Estos procesos determinarán en gran medida el desempeño final del material por lo cual la formulación, ejecución y curado del hormigón deben ser cuidadosos. Por ejemplo, la cantidad de agua agregada tiene una gran influencia sobre la calidad del hormigón obtenido. Esto es debido a que la cantidad de agua añadida a la mezcla de áridos y cemento para obtener un hormigón de trabajabilidad conveniente es siempre superior a la necesaria para la hidratación completa del cemento anhidro (ecuación [7.1]). Sin embargo, se debe evitar su exceso porque aumentará la porosidad del hormigón endurecido y con ello disminuirá su resistencia a la compresión. Por otra parte, es de destacar que el agua constituye la fase contenida en los poros, donde los principales iones presentes son Ca^{2+}, OH^-, Na^+, K^+ y SO_4^{2-}.

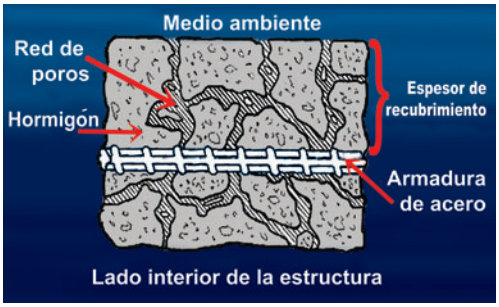


Figura 7.1. *Red de poros en una estructura de hormigón armado.*

En cuanto al curado, es necesario que la mezcla contenga la cantidad de agua necesaria para que esté siempre disponible para que se lleve a cabo la reacción [7.1] hasta que el hormigón alcance la resistencia esperada. Para ello, es conveniente mantener la humedad en el hormigón, mojando adecuadamente la superficie durante los primeros días de curado. Posteriormente, la red de poros originada durante el curado hace que el hormigón sea relativamente permeable a líquidos y gases.

El tamaño de los poros puede variar desde unos pocos nanómetros hasta algunos milímetros. El volumen y su distribución dependerán, fundamentalmente, de la relación agua/cemento de la mezcla, la forma y el tiempo de curado, la introducción de aire en la mezcla, etc. Esta incorporación de aire está orientada a disminuir la permeabilidad, ya que el proceso de evaporación del agua en exceso culmina en las burbujas de aire, evitando la formación de canales en contacto con el medio externo. En una primera aproximación, puede decirse que la resistencia mecánica del hormigón es directamente proporcional al contenido de cemento e inversamente proporcional a la porosidad. Cualquier reducción en la relación agua/cemento mediante el uso de mezclas y granulometrías adecuadas, o agentes fluidificantes, repercutirá en una elevación de la resistencia mecánica y de la impermeabilidad. Las nuevas tecnologías aplicadas al hormigón se basan en reducir al máximo la porosidad.

7.1.2 Deterioro del hormigón armado

El hormigón armado puede sufrir varios procesos que conducen a su deterioro. Estos procesos pueden clasificarse en físicos, químicos y corrosión de las armaduras.

Dentro del deterioro físico, cabe destacar la fisuración provocada por esfuerzos mecánicos de distinta índole (terremotos, por ejemplo), erosión mecánica (acción de vientos o flujo de líquidos) y el denominado "ataque por escarcha". Este último tipo de ataque se produce por la acción de bajas temperaturas (cercanas a la de solidificación del agua) sobre el hormigón. Esto es frecuente en la Argentina en la zona cordillerana y patagónica ya que se presenta esta condición durante varios meses al año. Pero además, estas bajas temperaturas también se presentan en algunas estructuras industriales como cámaras frigoríficas, donde el hormigón puede estar sometido a temperaturas aún más rigurosas. El mecanismo exacto por el que la acción de las bajas temperaturas daña al hormigón es complejo, pero puede resumirse en que la causa principal está en el congelado del agua de los poros capilares del hormigón. Es sabido que el agua sólida ocupa un volumen casi 10% mayor que el del agua líquida y esto, cuando ocurre dentro de los poros, genera un aumento en la presión hidráulica provocada por su expansión, que conduce a la formación de fisuras. Este tipo de ataque puede ser reducido, o bien por la reducción del volumen de poros capilares en el hormigón empleando una relación agua/cemento más baja, o por la entrada deliberada de aire al hormigón. El uso de agentes de aireado conduce a la formación de una alta concentración de pequeñas burbujas de aire en el hormigón. Estas burbujas pueden servir para relevar la presión, que es el resultado de la formación del hielo dentro de los poros capilares, y de esta forma se previene la expansión y fisurado del hormigón. En aquellas zonas donde es habitual la formación de hielo sobre el pavimento, suelen utilizarse agentes anticongelantes a base de cloruro de calcio o de sodio que -si bien tienden a evitar o mitigar el deterioro por congelación y deshielo- aceleran el deterioro superficial del pavimento de hormigón por peladura y descascaramiento. También estas sales provocan la corrosión de armaduras (como se verá más adelante) afectando, sobre todo, a los tableros de puentes y losas de edificios de estacionamiento, estas últimas debido a la presencia de cloruros por el transporte y su posterior deposición a través de los neumáticos de los vehículos.

Dentro de los deterioros de origen químico cabe destacar al ataque por aguas blandas, al ataque por sulfatos, ataque ácido y a la reacción álcali-agregado, entre otros.

El agua blanda contiene muy bajas cantidades de iones calcio o magnesio disueltos, y generalmente son levemente ácidas (pH menor que 7). Su agresividad frente al hormigón depende del grado de dureza y de la cantidad de dióxido de carbono libre presente. El deterioro del hormigón sumergido en aguas blandas ácidas se produce primeramente porque el agua extrae del hormigón a las especies responsables del mantenimiento de su alto pH. Esto, a su vez, puede llevar a la descomposición de otros componentes del hormigón que sólo son estables a pH altos, tales como los silicatos hidratados, que se descomponen produciendo carbonato del calcio y una red llena de sílice (SiO_2) , de muy pobres propiedades mecánicas. Este fenómeno no sólo ocurre en hormigones sumergidos, ya que también puede ser un problema en hormigones expuestos al agua de lluvia. La magnitud de la lixiviación en aguas blandas está influida

por muchos factores, entre los que se incluyen la dureza del agua (contenido en iones Ca^{2+} y Mg^{2+}), velocidad del flujo de agua, densidad del hormigón y el estado de su superficie.

El ataque por sulfatos, que ocurre en hormigones en contacto con aguas conteniendo altas concentraciones de este ion, o enterrados en suelos arcillosos, se debe a la presencia en el cemento de un componente denominado aluminato de calcio, que al reaccionar con el ion sulfato se descompone generando cristales de *etringita*, cuyo volumen es mucho mayor al del aluminato descompuesto. Estos cristales de *etringita* generan una expansión interna en la masa del hormigón que, al no soportar tensiones de tracción, termina fisurándose (**Figura 7.2**).

La acción de los ácidos sobre el hormigón genera la conversión de los compuestos de calcio (hidróxido de calcio, silicatos y aluminatos de calcio hidratados) en las correspondientes sales de calcio, generalmente solubles. Como resultado de esas reacciones, se destruye la estructura del hormigón. La velocidad de la reacción de los diferentes ácidos con el hormigón está determinada no tanto por la agresividad del ácido, sino más bien por la solubilidad de la sal de calcio resultante. A mayor solubilidad de la sal, mayor será el grado de deterioro. De los ácidos minerales más comunes (clorhídrico, nítrico y sulfúrico), el ácido sulfúrico es el que más frecuentemente se encuentra en aguas subterráneas. Puede ser generado por la acción oxidante de ciertas bacterias sobre compuestos de azufre. El ácido producido reaccionará con el hormigón degradándolo. Este tipo de deterioro es muy frecuente en estructuras de hormigón enterradas. También ocurre este tipo de ataque en cañerías de hormigón de sistemas cloacales ya que, cuando su contenido queda estancado o fluye muy lentamente, la acción de ciertas bacterias puede producir sulfuro de hidrógeno gaseoso que se disuelve en la superficie del agua, donde otras bacterias lo oxidan convirtiéndolo en ácido sulfúrico. Es por ello que resulta esencial mantener un flujo permanente de aguas cloacales de modo tal que estas bacterias no tengan tiempo de actuar.

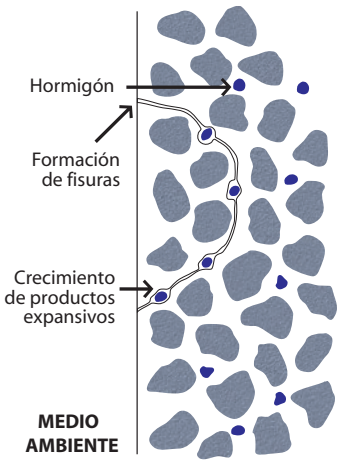


Figura 7.2. *Esquema del crecimiento de productos expansivos en el hormigón armado y que llevan a la aparición de fisuras.*

Por su parte, la reacción álcali-agregado se produce debido a que los agregados silíceos porosos finamente divididos (arenas, por ejemplo) son muy reactivos debido a que tienen un área específica muy grande. En contacto con álcalis (los hidróxidos presentes en el agua de los poros) puede ocurrir una reacción de la cual el producto es un gel rico en silicato de sodio o potasio que es capaz de absorber cantidades grandes de agua y que causan la hinchazón del gel. Este gel completamente hinchado produce un aumento de la presión que culmina con la fisuración del hormigón, similar a lo explicado en el ataque por sulfato (**Figura 7.2**).

La corrosión de las armaduras de acero en el hormigón armado es la causa más frecuente del deterioro de estructuras construidas con este material. La corrosión del acero (que químicamente se lo puede considerar como hierro) en el hormigón es un proceso electroquímico, en el cual el electrolito es la humedad presente. Las reacciones electroquímicas involucradas son la disolución u oxidación del hierro, dando lugar al denominado proceso anódico:

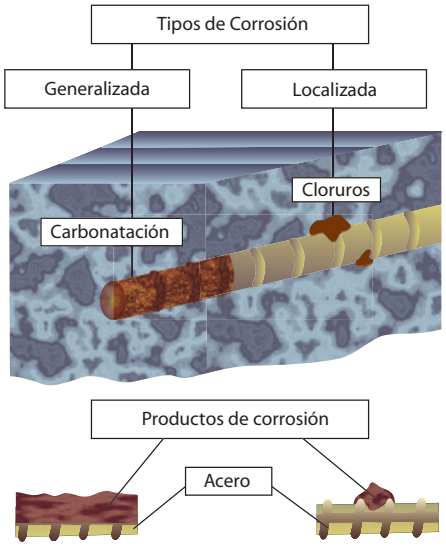


Figura 7.3. *Tipos de corrosión más frecuentes en estructuras de hormigón armado, origen y consecuencias.*

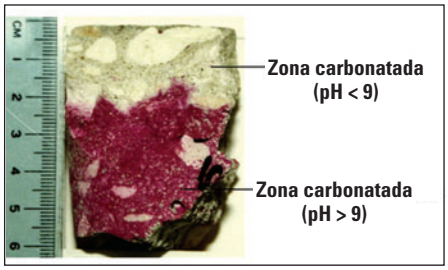


Figura 7.4. *Determinación del espesor de la zona carbonatada por medio del rociado con fenolftaleína de la estructura a analizar.*

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2\ e^{-} \qquad [7.2]$$

y la reducción del oxígeno presente sobre las armaduras, dando lugar al proceso catódico:

$$O_2 + 2\ H_2O + 4\ e^{-} \rightarrow 4\ OH^{-} \qquad [7.3]$$

Es importante resaltar que, sin la presencia simultánea de oxígeno y humedad la corrosión no es posible, y que por debajo de una cierta cantidad crítica de ambos, la corrosión se presenta de manera poco apreciable.

En las condiciones de pH existentes en un hormigón "sano" (entre 12,6 y 14), y en presencia de una cierta cantidad de oxígeno, el acero de las armaduras se encuentra "pasivado", esto es, recubierto por una película de óxidos transparente, compacta y continua de aproximadamente 1 a 100 nanómetros de espesor, que lo protege de la corrosión por períodos indefinidos, aún en presencia de tenores elevados de humedad; siempre y cuando el hormigón sea de buena calidad, no esté fisurado y no cambien sus propiedades fisicoquímicas por agresiones externas. Por tal motivo, es necesario que el espesor del recubrimiento (capa de hormigón entre el medio ambiente y la primera fila de armaduras) sea el adecuado para cada ambiente al que esté expuesta la estructura.

No obstante todo lo expuesto, bajo ciertas condiciones, la película protectora se destruye originando determinados procesos corrosivos cuyas características dependen de cuál es el agente causante. Las principales causas de corrosión son: la disminución de la alcalinidad del medio que conduce a la corrosión generalizada de la armadura y la presencia de iones cloruro provenientes del medio externo o incorporados durante la etapa de amasado del hormigón, que conducen a la corrosión localizada del acero (**Figura 7.3**).

La corrosión generalizada se produce por un descenso en la alcalinidad del hormigón que puede ser debido al contacto con aguas blandas (mencionado más arriba), o por la reacción de los compuestos de carácter básico de la fase acuosa del hormigón, (NaOH, KOH y $Ca(OH)_2$) con los componentes ácidos de la atmósfera (CO_2, SO_2, etc.). El que más abunda es el CO_2, por lo que a este proceso de reducción de la alcalinidad se lo conoce genéricamente con el nombre de *carbonatación*. Una característica de este proceso es la existencia de un frente de avance que se puede apreciar visualmente mediante el rociado con fenolftaleína, que produce una coloración rojo púrpura en la zona correspondiente al hormigón "sano", pH mayor que 12,6, y se torna incolora en la zona carbonatada, pH menor que 9 (**Figura 7.4**).

Al disminuir el pH hasta valores por debajo de 9, la película pasiva deja de ser estable,

pasando a ser termodinámicamente posible la disolución del hierro, de forma tal que la armadura se disuelve en forma generalizada. Los productos de corrosión (óxidos, hidróxidos, óxidos hidratados, etc.) tienen un volumen más de 6 veces mayor que el del hierro del cual provienen (**Figura 7.5**), por lo cual ejercen presión sobre la cubierta del hormigón hasta provocar fisuras, descascaramientos y delaminaciones (**Figura 7.6, izquierda**).

La corrosión localizada es un tipo de corrosión en la que el ataque se produce en zonas muy pequeñas, en algunos casos imposibles de detectar, y la cantidad de material disuelto no guarda ninguna relación con el daño que puede ocasionar.

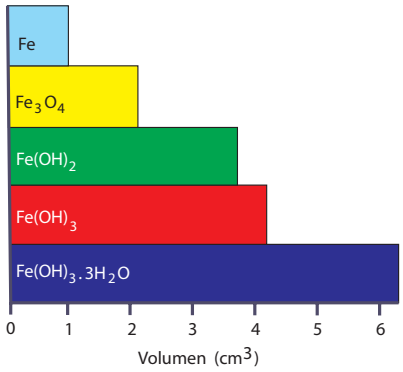


Figura 7.5. *Comparación entre los volúmenes de distintos productos de corrosión del hierro, generados por la corrosión de 1 cm^3 del metal.*

Para el caso del hormigón, hay varios agentes desencadenantes de la corrosión localizada, pero los más habituales son los iones depasivantes (que generan ruptura de la película pasiva) y que provienen de las materias primas, de aditivos o por la penetración desde el exterior. La situación más agresiva y la responsable del mayor número de casos de corrosión localizada en el hormigón armado es debida a la presencia de cloruros. Aunque los iones sulfuro y sulfato son también depasivantes, son mucho menos frecuentes y por ende, menos peligrosos que los cloruros.

Los iones cloruros tienen la propiedad de destruir en forma puntual la capa pasivante, lo que provoca un tipo de corrosión denominado *picado*. Los cloruros pueden estar en el hormigón, bien porque se añaden con sus componentes (aditivos, agua, etc.) o bien porque penetran desde el exterior a través de la red de poros. Esta última situación es la que se da en ambientes marinos o cuando se utilizan sales de deshielo en carreteras o puentes en climas fríos. El límite inferior de contenido de cloruros, por debajo del cual no existe la posibilidad de la aparición de picado, depende de varios factores como ser: el tipo de cemento, relación agua/cemento, contenido de humedad, etc. Es posible determinar, dependiendo de las condiciones, cuál es el límite de cloruros capaz de depasivar a las armaduras, pero un valor medio generalmente aceptado es de 0,4% en relación al peso de cemento.

Aunque el hormigón no contenga cloruros inicialmente, estos pueden llegar hasta la armadura a través de la red de poros si la estructura está situada en ambientes marinos, o si se añaden sobre la superficie del hormigón para evitar su helada. En estos casos, la cantidad de cloruros se va incrementando con el tiempo, pudiendo llegar a atacar toda la superficie de la armadura y provocar una corrosión muy peligrosa. En todos los casos, el efecto final es que una vez que se inicia el fenómeno de picado, éste no se puede detener y comienzan a acumularse productos de corrosión que expanden al hormigón, fisurándolo (**Figura 7.6, derecha**).

Otro tipo de deterioro relacionado con la corrosión de las armaduras es la corrosión por rendijas, que ocurre cuando en la superficie del metal existe un espacio lo suficientemente pequeño como para impedir la renovación del electrolito en contacto con el metal, donde el ataque progresa a altas velocidades, con un mecanismo similar al del picado. Este deterioro puede ocurrir cuando se emplean barras de acero recubiertas por pinturas, donde la adherencia entre el acero y el recubrimiento puede sufrir un daño mecánico (durante el doblado de las varillas, por ejemplo) o por otros procesos electroquímicos que pueden darse en el hormigón.

Figura 7.6. *Efecto de la corrosión de las armaduras sobre diferentes estructuras de hormigón armado (izquierda, techo de una vivienda que ha sufrido carbonatación; derecha, pilares de una ornamentación sobre una costa marina) .*

Es importante destacar que es necesaria la presencia de humedad para que todos estos fenómenos de corrosión tengan lugar, ya que el agua es imprescindible porque no sólo permite la movilidad de los iones a través del electrolito, sino que también interviene en el proceso catódico de reducción de oxígeno en medios neutros o básicos a través de la reacción [7.3]. Si los poros están saturados de humedad, las velocidades de corrosión serán moderadas o bajas porque el acceso de oxígeno hasta las armaduras (para que pueda ocurrir la reacción catódica) está dificultado por la presencia de agua. Por el contrario, si los poros están secos, el oxígeno tiene fácil acceso a la estructura, pero no hay agua disponible para que la reacción [7.3] pueda ocurrir. Las máximas velocidades de corrosión se manifiestan en hormigones con contenidos altos de humedad, pero sin saturación de poros. En este caso, el oxígeno llega libremente hasta las armaduras, y el contenido de agua es suficiente como para permitir altas velocidades de corrosión.

7.1.3 Efectos de la corrosión sobre las estructuras de hormigón armado y modos de evitarla

La corrosión se manifiesta sobre el acero disminuyendo su capacidad mecánica al disminuir su diámetro (y con ello su sección eficaz); sobre el hormigón, porque se fisura debido a la presencia de productos de corrosión más voluminosos que el acero que lo origina; y sobre la adherencia acero/hormigón, que impide que se ponga de manifiesto el efecto benéfico que tiene sobre las propiedades mecánicas de la estructura, el contacto íntimo entre el hormigón y el acero.

Existen diversas alternativas para evitar (o mitigar) la degradación de estructuras de hormigón armado cuando ésta es generada por la corrosión de las armaduras. Esta prevención se puede efectuar desde el punto de vista del hormigón mismo o desde el punto de vista de las armaduras.

Para el primer caso, es necesario seleccionar correctamente el tipo de cemento a emplear, utilizar una adecuada dosificación de la mezcla (particularmente la relación agua/cemento), realizar en obra una buena compactación y curado del hormigón y efectuando un adecuado mantenimiento de la estructura (por ejemplo, sellando grietas y fisuras en cuanto son detectadas). Por otro lado, es factible aplicar revestimientos o recubrimientos que retarden el ingreso de dióxido de carbono. Esta metodología es de relativamente fácil aplicación, se puede aplicar a cualquier estructura, pero debe ser realizada previo al ingreso de los agentes agresivos. Otra forma de prevención es agregar, durante el amasado del hormigón, agentes inhibidores de la corrosión del acero. Esta técnica también se está aplicando en estructuras ya existentes, induciendo a la difusión hacia el interior de la estructura, de agentes inhibidores que se pulverizan desde el exterior. Para que sean efectivos, hay que asegurar que en un corto tiempo, estos agentes alcancen las armaduras (es decir, atraviesen el espesor de recubrimiento) y las protejan adecuadamente.

En los últimos años, y particularmente en los países nórdicos, se están empleando técnicas electroquímicas a través de las cuales se elimina el cloruro que haya podido ingresar a la estructura y/o se realcaliniza el hormigón carbonatado, haciendo que su pH vuelva a los valores de un hormigón "sano". Estas técnicas son costosas y aún no se han aplicado masivamente en nuestro país.

Desde el punto de vista de las armaduras, es posible efectuarles una protección catódica, ya sea por el empleo de ánodos de sacrificio o por la aplicación de una corriente externa. Esta técnica es posible de ser aplicada en casi cualquier estructura, es la única que detiene la corrosión una vez iniciada pero tiene la desventaja de necesitar personal especializado y tiene altos costos de mantenimiento, cuando se trata de corriente impresa. También es factible emplear barras de acero galvanizado o recubiertas por pinturas. Ambas técnicas son de fácil aplicación y no tienen costos de mantenimiento. Hay que ser muy cuidadosos en el manipuleo de estos materiales para evitar el deterioro de las capas protectoras (de galvanizado en el primer caso y de pintura en el segundo). Si bien el uso de este tipo de barras está muy extendido en los Estados Unidos y Europa, en nuestro país aún no han tenido aceptación y es casi imposible conseguir este tipo de refuerzos.

7.2 Degradación de biomateriales

□ 7.2.1 Introducción a los biomateriales

Previo al desarrollo del tema de degradación de biomateriales, es necesario primeramente presentar algunas definiciones de este término. Actualmente existen diferentes concepciones de lo que es un biomaterial. Por una parte, se postula que un biomaterial es "un material ideado para interactuar con los sistemas biológicos, para evaluar, tratar, aumentar o sustituir cualquier tejido, órgano o función del cuerpo". Por otro lado, hay quienes definen a los biomateriales como "aquellos materiales de origen natural o sintético que se utilizan para dirigir, suplementar o reemplazar alguna función de un tejido

vivo" o como "una sustancia sistemáticamente y farmacológicamente inerte, diseñada para su implantación dentro de un sistema vivo o su incorporación a éste".

En la actualidad se emplean materiales de diferente naturaleza para utilizarlos como biomateriales. Tales materiales son los metales y sus aleaciones, los polímeros naturales y sintéticos, biovidrios y cerámicos, además de algunas combinaciones entre ellos denominadas materiales compuestos. Algunas de sus aplicaciones se muestran en la **tabla 7.1.**

Además de las propiedades y exigencias de cada material según su destino y aplicaciones particulares, estos deben cumplir un número de requisitos que son comunes a todos los biomateriales. El principal requisito es la biocompatibilidad, que se define como "la habilidad de un material de actuar con una respuesta adecuada del tejido huésped, en una aplicación específica".

ALGUNAS DE LAS APLICACIONES MÁS FRECUENTES DE LOS BIOMATERIALES. TABLA 7.1

APLICACIÓN	MATERIAL FRECUENTEMENTE EMPLEADO
Sistema óseo	
Reemplazo de articulaciones	Aleaciones de titanio, acero inoxidable, polietileno
Placas para la fijación de fracturas	Acero inoxidable, aleación cobalto-cromo
Cemento para huesos	Polimetilmetacrilato
Reparación de defectos óseos	Hidroxiapatita
Ligamentos y tendones artificiales	Teflón®, Dacrón®
Implantes dentales	Titanio, alúmina, fosfato de calcio
Sistema cardiovascular	
Prótesis vasculares	Dacrón®, Teflón®, poliuretano
Válvulas de corazón	Tejido reprocesado, acero inoxidable, Dacrón®
Catéter	Goma de silicona, Teflón®, poliuretano
Órganos	
Corazón artificial	Poliuretano
Placas para reparación de la piel	Materiales compuestos de silicona-colágeno
Riñón artificial (hemodiálisis)	Celulosa, poliacrilonitrilo
Respiradores artificiales	Goma de silicona
Sentidos	
Lentes intraoculares	Polimetilmetacrilato, goma de siliconas
Lentes de contacto	Silicona-acrilato, hidrogeles

Cualquier material aplicable en medicina tiene un amplio espectro de posibilidades de reaccionar bioquímicamente, al estar dentro del organismo. Este espectro de posibilidades puede dividirse en las siguientes categorías:

a) materiales casi inertes: son materiales que presentan una mínima reactividad química. Son considerados muy poco reactivos debido a que son muy poco solubles cuando están dentro del cuerpo humano. La reacción fisiológica que ocurre en los alrededores de una prótesis fabricada con este tipo de materiales es la formación de cápsulas de tejido fibroso. Entre los materiales casi inertes están: cerámicas como la alúmina (Al_2O_3) y la zirconia (ZrO_2) y metales como las aleaciones Cr-Co-Mo y el acero inoxidable (aleaciones Fe-Cr-Ni).

b) materiales bioactivos: este tipo de materiales recibe una respuesta biológica específica en la interfase con el medio biológico, formando enlaces químicos entre el material y el tejido que lo rodea. Dentro de este grupo de materiales se encuentran los cerámicos de fosfato de calcio, que son los únicos materiales que tienen una estructura similar al hueso. Estos están compuestos de un 60 a 70 % de mineral, casi todo fosfato cálcico, lo que les permite a estos cerámicos ser un material totalmente biocompatible;

c) materiales reabsorbibles: estos materiales, también llamados simplemente bioabsorbibles, tienen la capacidad de ser compatibles con el tejido y de degradarse luego de un cierto tiempo posterior a ser implantados; dando lugar a productos que no son tóxicos y que pueden ser eliminados por el organismo o metabolizados por éste. Generalmente, este grupo está representado por los polímeros biodegradables, aunque existen ciertos materiales cerámicos los cuales también son reabsorbibles.

A su vez, los biomateriales también pueden ser clasificados según su naturaleza química en tres grupos principales: metales, polímeros y cerámicos. A continuación se especifican las características y aplicaciones de cada uno de ellos.

7.2.1.1 Metales

El principal empleo de los metales como biomaterial se debe a sus propiedades mecánicas. Sin embargo, los implantes metálicos presentan una resistencia mecánica mucho mayor que la del tejido que reemplazan (hueso), lo cual puede conducir a un estado de tensiones mecánicas que origina la ruptura del hueso. Otra desventaja de los materiales metálicos para aplicaciones como biomaterial es su facilidad para corroerse, lo cual también afecta su comportamiento biológico. La corrosión es un problema general en los metales, más aún si están inmersos en un medio tan hostil como lo es el organismo humano, que tiene altas concentraciones de iones agresivos (cloruro, principalmente) y temperaturas aproximadas a 37°C.

Sólo se utilizan unos pocos metales como biomateriales ya que deben satisfacer una serie de requisitos, tales como ser tolerados convenientemente por el paciente (sus especies químicas derivadas deben ser inocuas para los tejidos adyacentes), ser resistentes a la corrosión en presencia de los fluidos biológicos (que son muy agresivos), tener buenas propiedades mecánicas y compatibilidad con los huesos. Sus propiedades físicas y mecánicas permiten que puedan fabricarse formas complicadas mediante un extenso abanico de técnicas de conformación.

Los materiales metálicos más comunes utilizados en implantes son los aceros inoxidables tipo AISI 316L (67.5 % Fe, 18 % Cr, 12 % Ni, 2.5 % Mo, menos de 0.03 % C), aleaciones de cobalto del tipo ASTM F5758 (35 % Co, 35 % Ni, 20 % Cr y 10 % Mo); aleaciones de titanio, como por ejemplo la Ti6Al4V (90 % Ti, 6 % Al y 4 % V) o Titanio puro; y las aleaciones con memoria de forma, tal como la NITINOL (50 % Ti y 50 % Ni). A su vez, para aplicaciones odontológicas (prótesis, aparatos de ortodoncia, etc.) se emplean aleaciones de metales nobles (oro y plata), aleaciones Co-Cr, Ni-Cr, aleaciones de titanio y aceros inoxidables. Todos estos biomateriales metálicos son resistentes a la corrosión debido a la formación de una capa pasivante de óxido en la superficie, protegiendo al metal y evitando que la corrosión avance.

De entre los biomateriales metálicos de uso frecuente en implantes óseos, las aleaciones basadas en el titanio son las que presentan el mejor conjunto de propiedades (mecánicas y de resistencia a la corrosión). A su vez, las aleaciones "con memoria de forma" son utilizadas en alambres correctores de la posición dental (aparatos de ortodoncia) y en stents gástricos y vasculares.

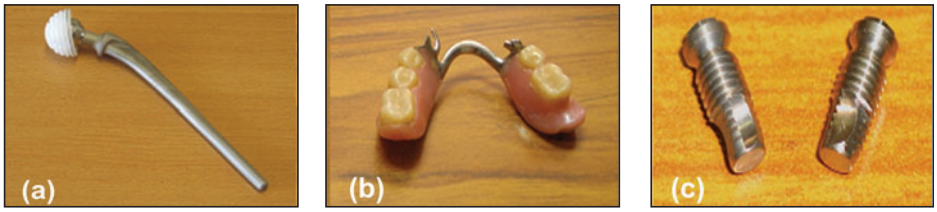
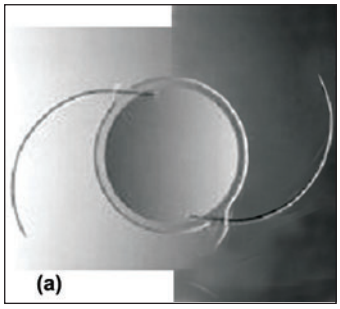


Figura 7.7. *Diversos dispositivos biomédicos fabricados con metales. (a) Reemplazo parcial de cadera. (b) Prótesis dental removible. (c) Implante dental.*

Los empleos más frecuentes de los biomateriales metálicos son en aplicaciones ortopédicas, que incluyen sustituciones óseas (reemplazar parte de un fémur, una cadera o una rodilla), fijaciones de fracturas (en forma de clavos internos), fijadores externos, etc. En el campo odontológico también presentan muchas aplicaciones tales como puentes permanentes y removibles, prótesis parciales o totales, correctores dentales, etc. Muchos dispositivos implantables contienen partes metálicas tales como las prótesis vasculares, válvulas de corazón, electrodos de marcapasos, etc. La **figura 7.7** muestra algunos dispositivos biomédicos fabricados con metales.



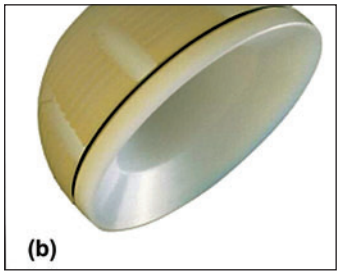


Figura 7.8. *Diferentes tipos de dispositivos biomédicos fabricados con polímeros. (a) Lente de contacto intraocular de siliconas con asas de poliamida. (b) Cabeza de fémur de Polietileno de ultra Alto Peso Molecular (UHMWPE).*

7.2.1.2 Polímeros

Los materiales poliméricos tienen una amplia variedad de aplicaciones en el campo de la implantología médica, ya que presentan propiedades físicas, químicas y mecánicas más cercanas a las de los tejidos vivos que, en su mayor parte, están formados por polímeros naturales, como las proteínas y los polisacáridos. Además, son de fácil procesamiento y pueden obtenerse en diversas formas.

Actualmente existen numerosos polímeros utilizados en el campo biomédico. Algunos de ellos son bioestables (o sea, no biodegradables), y son utilizados para aplicaciones permanentes, como el polimetilmetacrilato (PMMA) o el polietileno (PE). En los últimos años se han comenzado a emplear a los polímeros biodegradables para aplicaciones temporales. En la década del 60 se introdujo el concepto de material bioabsorbible, y en las últimas dos décadas, se han comenzado a utilizar dispositivos bioabsorbibles que han sido empleados en muchas aplicacio-

nes de la cirugía ortopédica, incluyendo la fijación de fracturas, reemplazo óseo, reparación de hombros, cartílago y menisco, fijación de ligamentos y liberación de fármacos. Estos polímeros bioabsorbibles han sido utilizados en forma de tornillos, clavos y placas para cirugía ortopédica, oral y craneofacial, lentes intraoculares, lentes de contacto, etc. En la **figura 7.8** se muestran dos tipos de dispositivos biomédicos que han sido fabricados con polímeros.

7.2.1.3 Cerámicos

Los materiales cerámicos presentan enlaces químicos fuertes, tienen alto punto de fusión, baja conductividad eléctrica y térmica y buena estabilidad química. Los cerámicos son generalmente frágiles y casi siempre se fracturan frente a esfuerzos de tracción y presentan poca elasticidad. Presentan cierta porosidad, lo cual reduce la resistencia a los esfuerzos, debido a que los poros y otras imperfecciones microscópicas actúan como entallas o concentradores de tensiones. Tienen elevada resistencia a la compresión si se comparan con los metales, incluso a temperaturas altas (hasta 1.500°C). Bajo cargas de compresión, si hay fisuras incipientes éstas tienden a cerrarse, mientras que bajo cargas de tracción las fisuras tienden a separarse, dando lugar a la fractura de la pieza cerámica.

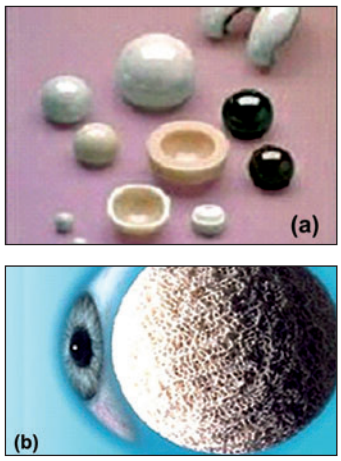


Figura 7.9. *Dispositivos biomédicos fabricados con materiales cerámicos. (a) Distintos tipos de cabeza de fémur construidas con alúmina. (b) Prótesis ocular fabricada con hidroxiapatita.*

Los biocerámicos tienen propiedades muy particulares: son químicamente inertes en muchos ambientes, presentan elevada resistencia al desgaste (lo que los hace adecuados para aplicaciones ortopédicas y dentales), tienen alto módulo de elasticidad y elevada resistencia mecánica, son estéticamente adecuados para acabados dentales y excelentes como plataforma de crecimiento celular. Tienen la posibilidad de reparar o de sustituir partes del cuerpo dañadas y son inertes en el cuerpo (o bioactivos, según la clasificación).

Para aplicaciones biomédicas se pueden encontrar tres clasificaciones de los biocerámicos:

a) reabsorbibles, entre los que se encuentran los fosfatos de calcio y los vidrios de fosfato de calcio;

b) bioactivos, dentro de los que se encuentran los biovidrios, la hidroxiapatita y las vitrocerámicas;

c) inertes o no bioabsorbibles, dentro de los que se encuentran la alúmina (Al_2O_3), zirconia (ZrO_2), dióxido de titanio en sus diversas formas (TiO_2) y el carbono.

En general, las biocerámicas son utilizadas en el campo clínico como implantes pequeños que no tengan que soportar altas cargas, como por ejemplo implantes para el oído medio; recubrimientos sobre metales, refuerzos en implantes dentales, implantes porosos sin cargas para estimular el crecimiento de hueso dentro del implante o como cementos que se implantan en estado pastoso y fraguan in vivo. La **figura 7.9** muestra ejemplos de dispositivos biomédicos fabricados con materiales cerámicos.

7.2.2 Formas de degradación de los biomateriales

La degradación de un biomaterial supone la modificación de sus propiedades químicas, físicas y mecánicas por la acción de los organismos vivos. Es de destacar que el medio fisiológico es muy agresivo para la mayoría de los materiales, debido a la conjunción de una serie de factores tales como la presencia de ciertos iones (Cl^-, Ca^{2+}, etc.), proteínas y determinados productos metabólicos; modificaciones en el pH; presencia de oxígeno; ciclos de carga-flexión, abrasión, desgaste, etc.

Los componentes fabricados con polímeros son generalmente confiables durante toda la vida útil estimada para dicho dispositivo. Sin embargo, no existe ningún polímero que sea totalmente inmune a los procesos químicos y mecánicos a los que pueda estar sometido en el cuerpo, y estos pueden ocurrir directamente a través de una respuesta del huésped o indirectamente a través de factores externos (radiación, por ejemplo). El tipo de degradación que predominará en los polímeros dependerá de si se trata de un polímero de condensación o de adición (para estas definiciones, ver capítulo 5).

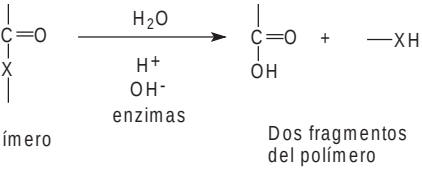


Figura 7.10. *Mecanismo de hidrólisis de un polímero que presenta grupos susceptibles (X=O corresponde a un éster; X=NH corresponde a una amida).*

Si se trata de polímeros que resultan de procesos de condensación, estos tienden a degradarse en presencia de agua como resultado de un proceso de hidrólisis, aunque también pueden degradarse por la presencia de enzimas. Luego de la implantación de estos materiales, se producen procesos de adsorción de compuestos proteináceos y de compuestos solubles en agua. Esto conduce al inicio de un proceso de deterioro aunque, sin embargo, existen muy pocas referencias sobre los mecanismos de degradación de polímeros bajo condiciones in-vivo y la única forma de analizar el efecto del medio biológico sobre el polímero es analizando los implantes luego de que estos son extraídos del cuerpo.

El mecanismo más frecuente de degradación encontrado en los polímeros que han estado implantados en un cuerpo es la hidrólisis. Se define a este término como la rotura generada por el agua, fenómeno que ocurre sobre moléculas susceptibles y que contienen grupos funcionales específicos como ser ésteres o amidas. Estos grupos son atacados por el agua bajo ciertas condiciones, rompiéndose su estructura y generando dos nuevos fragmentos (con la consiguiente disminución del peso molecular del polímero). Para que esta reacción ocurra, es necesaria la presencia de catalizadores tales como H^+, OH^- o enzimas específicas. La **figura 7.10** muestra un mecanismo simplificado de hidrólisis de un polímero que lleva a su fragmentación en cadenas más pequeñas.

Un polímero será más fácilmente hidrolizable cuanto más grupos susceptibles contenga, cuando presente grupos cargados eléctricamente (que atraen al agua), cuando tengan baja cristalinidad y sus cadenas tengan poco entrecruzamiento, cuando haya una alta relación área expuesta/volumen de fluido y en presencia de tensiones mecánicas. A su vez, cuando presentan pocos grupos hidrolizables, alto entrecruzamiento de cadenas, alta cristalinidad debido a la presencia de cadenas ordenadas, bajos niveles de tensiones mecánicas y se utilizan para fabricar dispositivos compactos, la velocidad de hidrólisis disminuye a valores despreciables.

Por su parte, los polímeros de adición son más estables que los de condensación, pero pueden degradarse como resultado del ataque por radicales libres, presentes en los tejidos biológicos o como resultado de agentes externos. Esta última posibilidad es un factor a tener en cuenta previo a la implantación del dispositivo en el cuerpo, ya que jugará un rol importante en la vida útil del implante. Por ejemplo, la esterilización con radiación gama del polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE) que se emplea en los reemplazos totales de cadera, genera radicales libres que dan origen, posteriormente, a reacciones indeseables de oxidación y acortamiento de cadenas, derivando en una pérdida de sus propiedades mecánicas.

Los metales también se degradan en el cuerpo humano liberando iones u otros productos de corrosión. La presencia del medio biológico no genera la aparición de nuevos mecanismos de corrosión; los mismos mecanismos de corrosión metálica mostrados en el capítulo 3 se ponen de manifiesto en los medios biológicos. Los fenómenos particulares que pueden ocurrir en el medio son que las moléculas biológicas modifiquen el tipo y la velocidad de las reacciones que habitualmente ocurren sobre los metales, que el pH del medio modifique las características de las películas pasivantes (en el caso de infecciones, por ejemplo), que la estabilidad de dichas películas dependa de la disponibilidad de oxígeno (hay tejidos donde esta disponibilidad es alta mientras que en otro está limitada), etc.

La aplicación de metales nobles como el oro y el platino, en los cuales la corrosión es un fenómeno prácticamente inexistente, está limitada no sólo por su alto costo, sino también por sus pobres propiedades mecánicas. Es por ese motivo que se emplean como biometales a aquellos en los que la resistencia a la corrosión se basa en la formación de una película pasiva. Éste es el caso de los aceros inoxidables, aleaciones Ni-Cr, Co-Cr y aleaciones base Ti. El uso del Al, pese a que presenta buenas propiedades mecánicas, está descartado porque sus iones son tóxicos para el organismo.

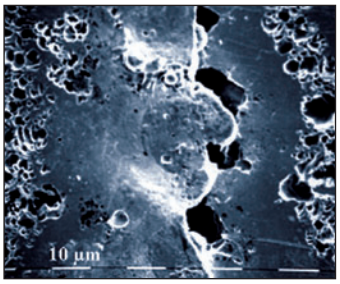


Figura 7.11. *Detalle de un aparato de ortodoncia fabricado en acero inoxidable donde se aprecia la aparición de picaduras.*

A pesar del esmero que se aplica en la selección de los materiales metálicos más adecuados para cada función, en algunos casos de produce una corrosión inesperada de los mismos, y a continuación se mencionarán dos ejemplos. La **figura 7.11** muestra el detalle de un aparato de ortodoncia (fabricado en acero inoxidable) que permaneció en boca poco menos de 2 años. Se puede apreciar la aparición de ataque corrosivo en forma de picaduras que conducirán a la ruptura del mismo en el corto plazo. El diagnóstico fue que se utilizó un inadecuado procedimiento de soldadura del dispositivo, que condujo a la aparición de zonas susceptibles al ataque por cloruros.

En la **figura 7.12a** se muestra una placa de fijación de fracturas construida en acero inoxidable, conjuntamente con sus tornillos de fijación. La **figura 7.12b** muestra el aspecto de una placa similar que ha sido extraída de un paciente luego de pocos meses de uso, donde se aprecia la presencia de ataque localizado (corrosión en rendijas) en los orificios de la placa por donde pasan los tornillos. Esto se ha debido a un problema de diseño, que deja resquicios entre la placa y el tornillo, donde se aloja el medio corrosivo.

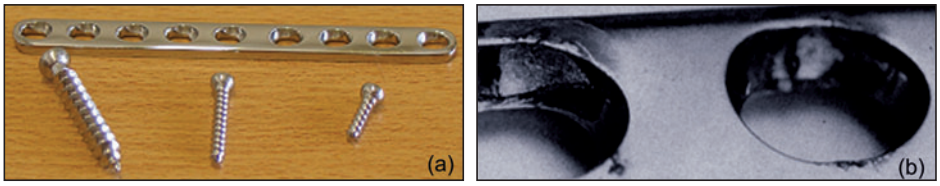


Figura 7.12. *Placa de fijación de fracturas de acero inoxidable. (a) Previo a su colocación en el paciente. (b) Corrosión por rendijas en la placa luego de pocos meses en servicio*

Finalmente, dentro de los biomateriales, las cerámicas son los materiales más resistentes al medio biológico y no se degradan, a menos que estén sometidas a cierto estado de tensiones mecánicas que pueden conducir a la fractura frágil de los dispositivos fabricados con ellas.

Como corolario, hay que destacar que la degradación de los biomateriales no interesa únicamente porque acortan la vida útil de los dispositivos, sino también porque los productos de su degradación pueden producir procesos inflamatorios y complicaciones inmunológicas que pueden poner en riesgo la salud del paciente y frecuentemente requieren de la extracción del implante.

□ 7.3 Degradación de obras de arte

Figura 7.13. *Análisis composicional de pinturas utilizando un equipo portátil de fluorescencia de Rayos X. Escuela Nacional de Conservación, Restauración y Museografía "Manuel del Castillo Negrete", México.*

Las obras de arte se realizan utilizando una amplia variedad de materiales: maderas, piedras, metales, plásticos, telas, vidrios, cerámicas, morteros, pinturas, barnices, colorantes, pigmentos, etc. Como se ha visto en los capítulos anteriores, todos ellos son susceptibles de degradarse. Cuando ello ocurre se debe realizar un estudio integral de los materiales que componen la obra de arte y determinar las causas que han ocasionado su deterioro. Luego, se procederá a la restauración, que es la recuperación de la apariencia estética de la obra de arte respetando las pérdidas ocasionadas por el paso del tiempo, lo cual requiere del restaurador un respeto absoluto por la integridad del autor, creador de la obra.

En la actualidad la restauración de obras de arte es una acción interdisciplinaria. Por un lado tenemos el conocimiento científico dado por el químico y el físico y por otro, el conocimiento humanístico dado por el historiador y, en particular, el historiador del Arte. Diversas técnicas químicas y físicas nos permiten tanto identificar la composición de los materiales a través de ensayos que son en general destructivos, como realizar análisis para identificar distintos compuestos utilizando técnicas no destructivas. Algunas de estas técnicas requieren de la exposición de la obra de arte a radiaciones electromagnéticas de diferentes longitudes de

onda (infrarrojo próximo, visible, ultravioleta, rayos X) para conseguir una imagen que se tratará posteriormente (**Figura 7.13**). Tanto el historiador como el historiador de Arte intervienen en la toma de decisiones, informan sobre la evolución de los estilos, de la tipología y también de la historia de las técnicas. Finalmente, el restaurador, que funciona como nexo entre ambas ramas de la ciencia, proporciona los métodos especializados de aplicación; requiere estar siempre actualizado y poseer gran destreza manual y experiencia (**Figura 7.14** y **Figura 7.15**).

Figura 7.14. *Restauración de obras pictóricas. Escuela Nacional de Conservación, Restauración y Museografía "Manuel del Castillo Negrete", México.*

Entender los procesos de degradación de los materiales es esencial para la conservación de los mismos. A modo de ejemplo se tratarán a continuación algunos casos de degradación de obras de arte o de bienes del patrimonio cultural, así como los tratamientos de restauración y conservación que pueden realizarse en cada caso.

7.3.1 Libros y documentos infectados con hongos

Los libros o papeles de archivos pueden ser afectados por contaminación biológica de hongos o insectos, lo que conduce a su degradación. El papel, así como la madera, es un material celulósico y, tal como se vio en el capítulo de degradación de maderas, es susceptible al ataque de diversos hongos e insectos que se alimentan de la celulosa del que está compuesto. El tratamiento exitoso de recuperación de este tipo de objetos implica la eliminación de la contaminación biológica, sin afectar al objeto tratado. Una posibilidad para la decontaminación de material bibliográfico es la aplicación de radiación ionizante.

Figura 7.15. *Restauración de policromías en madera. Escuela Nacional de Conservación, Restauración y Museografía "Manuel del Castillo Negrete", México.*

La radiactividad es el fenómeno mediante el cual el núcleo de un átomo inestable se transforma en otro más estable por medio de la emisión de energía bajo la forma de partículas u ondas electromagnéticas. Las radiaciones que poseen suficiente energía para separar electrones de los átomos se denominan radiaciones ionizantes. Estas interactúan con la materia que atraviesan mediante colisiones con los átomos. En la colisión, los electrones pueden ser separados de los átomos, dando lugar a iones positivos y electrones libres –ionización- o ser trasladados a órbitas de mayor energía, creando átomos o moléculas excitadas. Los iones positivos, electrones y especies excitadas son los que originan cambios químicos en el material irradiado.

El efecto biocida de las radiaciones es consecuencia de la interacción de la radiación con la materia. La interacción de las radiaciones ionizantes con los electrones de los átomos de los

compuestos celulares produce cambios químicos en las células, produciendo una serie de eventos que conducen a cambios biológicos. Dependiendo de la severidad del daño, pueden llegar a causar modificaciones de la función celular hasta causar la muerte del organismo.

Recientemente, se ha comenzado a evaluar la aplicación de este tipo de técnica para descontaminar libros y objetos bibliográficos en general. La radiación gama se utiliza con fines de desinfección en casos de contaminación microbiana patogénica para proteger la salud de las personas; en casos de contaminación con insectos u hongos para preservar los libros; y en casos de desastre (inundación o incendio controlado con agua en bibliotecas o archivos) para prevenir el crecimiento de hongos.

7.3.2 Degradación atmosférica del mármol

Ya en el siglo VI a.C. el mármol era el material de construcción preferido, tanto en la sociedad griega como en la romana. Los mármoles, principalmente de color blanco (los griegos parecen haber preferido mármoles blancos, a diferencia de los romanos quienes usaron mármoles coloreados, o sea ricos en otros minerales) están compuestos casi exclusivamente de calcita $Ca(CO_3)$ y excepcionalmente dolomita $CaMg(CO_3)_2$.

El mármol se puede degradar por la acción del clima y los contaminantes presentes en la atmósfera y si bien hay una percepción general que la polución aérea es un problema moderno, se trata de un problema que data de la antigüedad (**Figura 7.16**).

Figura 7.16. *Estatua de mármol de Helios del siglo III a.C. (Museo Arqueológico de Rodas, Grecia).*

Existen tres tipos de ataque atmosférico que deterioran el mármol:

1. congelamiento del agua dentro de las fisuras, seguido por la rotura del mármol debido a la expansión del agua al congelarse;
2. ataque por lluvia ácida (NO_X, SO_X, CO_2, agua), seguido por la disolución de la piedra;
3. ataque por dióxido de azufre (SO_2) seguido por la formación de yeso en la superficie del mármol (sulfatación).

El primer tipo de ataque es siempre posible, aunque es muy raro que ocurra en países de clima cálido, siendo más frecuente en países con habituales bajas temperaturas. No causa un deterioro relevante frente a otros tipos de ataque, y es posible minimizar su efecto ubicando las estatuas a cubierta o rociando la superficie de las estatuas con sustancias que bajen el punto de fusión del agua.

El término "lluvia ácida" es comúnmente utilizado para la deposición de componentes ácidos presentes en el agua de lluvia. El agua destilada, la cual no contiene dióxido de carbono, tiene un pH neutro igual a 7. El agua de lluvia "limpia" o sin contaminantes tiene una leve acidez

correspondiente a un pH de 5,6 producida por la reacción entre el dióxido de carbono atmosférico y el agua del aire para dar ácido carbónico. Si, además, existen en la atmósfera otros contaminantes como óxidos de azufre y nitrógeno, la acidez aumenta aún más como resultado de la reacción de estos óxidos con el agua del aire para formar los respectivos ácidos fuertes (como el sulfúrico o el nítrico).

Teniendo en cuenta sólo la presencia del dióxido de carbono atmosférico, la reacción que ocurre en el mármol es la siguiente:

$$CaCO_{3(s)} + CO_{2(g)} \rightarrow Ca^{2+}(HCO_3)^{2-}{}_{2(aq)}$$

causando la disolución del material. Este tipo de ataque sólo tiene lugar en presencia de agua; por ejemplo, en las zonas de estatuas o edificios que están en contacto directo con el agua de lluvia. Como consecuencia de ello se produce la disolución de los relieves y la caída de piezas de mármol por falta de cohesión. Sin duda, este tipo de ataque es el más agresivo de todos, y una forma de retrasar o anular sus efecto es evitando el contacto directo de las zonas más sensibles de los monumentos de mármol (estatuas, piezas ornamentales) con el agua de lluvia, poniéndolas a cubierto.

Cuando las superficies de los monumentos no están en contacto directo con el agua de lluvia, el tercer tipo de ataque se hace predominante y tiene lugar la sulfatación de las superficies de mármol:

$$CaCO_{3(s)} + SO_{2(g)} + 1/2O_{2(g)} + 2H_2O_{(g)} \rightarrow CaSO_4.2H_2O_{(s)} + CO_{2(g)}$$

conduciendo a la formación de yeso $CaSO_4.2H_2O$. En ocasiones, este proceso va acompañado de la aparición de densas cortezas negras cuyo origen es la presencia de partículas carbonosas, en particular ceniza suspendida en el aire. Pero dichas partículas no sólo son prisioneras pasivas en la corteza, sino que contienen óxidos metálicos que catalizan la oxidación del dióxido de azufre y por lo tanto, promueven la formación de la película de yeso.

Desde que se estudió el tema del deterioro de los edificios y las estatuas de mármol, se observó que los detalles artísticos de los mismos se mantenían en la superficie de yeso formada con el correr de los años. Es decir que los detalles de las estatuas o esculturas ornamentales se conservan en las capas de yeso, aún cuando estos han sido eliminados de la superficie del mármol. Antes que esto fuese descubierto, las películas de yeso que se formaban sobre los monumentos y estatuas eran destruidas como paso previo al tratamiento de la superficie de mármol con recubrimientos protectores, y para evitar intensas sulfataciones posteriores a causa del lavado con agua. Actualmente, se reconoce que la capa de yeso que se forma no debe ser destruida, con el propósito de evitar la pérdida de los detalles que caracterizan a cada uno de los monumentos y estatuas. Por lo tanto, para poder mantener los detalles, hay que consolidar la capa de yeso; y esto se logra, convirtiendo el yeso de nuevo en piedra caliza. Existen varias formas de lograrlo, a saber:

- poniendo en contacto a la pieza de mármol sulfatada con altas presiones (entre 2 y 4 atm) de CO_2 y altas temperaturas (entre 30 y 80 °C) en un autoclave. La reacción de conversión es la siguiente:

$$CaSO_4.2H_2O\ (s) + CO_2\ (g) \rightarrow CaCO_3\ (s) + H_2SO_4 + H_2O$$

Antes de abrir el autoclave se enjuaga la pieza con un flujo de agua a presión. Este método es muy bueno y la conversión es rápida y completa. La caliza que se obtiene posee propiedades mecánicas similares a la del mármol original, pero resulta difícil, por un problema de tamaño, tratar a las estatuas y monumentos bajo las condiciones mencionadas;

- otro método consiste en utilizar una solución de K_2CO_3 a temperatura ambiente, con una concentración óptima de 0,3 M. La caliza producida por K_2CO_3 no tiene una dureza tan buena como la del propio mármol. Sin embargo, si se trabaja con una solución de K_2CO_3 saturada en $CaCO_3$ (agregado para facilitar la precipitación de $CaCO_3$), la dureza de la caliza formada alcanza valores cercanos a los del mármol;

- otra opción es utilizar una solución saturada, emulsión o pasta de óxido de calcio (cal). La cal hidratada reacciona lentamente con el anhídrido carbónico atmosférico produciendo piedra caliza. Lamentablemente, este método presenta tres desventajas: la carbonatación es extremadamente lenta; la carbonatación no es completa en el seno de la cal y, aunque la carbonatación fuese completa, las propiedades mecánicas de los productos son muy pobres. Sin embargo, agregando 6% de $CaCO_3$ a la cal hidratada y trabajando a una temperatura de 32-35ºC se acelera la cinética de la reacción, obteniéndose un tamaño de grano más pequeño y mejores propiedades mecánicas en el producto final.

Al aplicar cualquiera de los métodos de reconversión del yeso en mármol a piezas que se encontraban en el exterior de los edificios, se observó que, a la vez que el yeso se transforma en $CaCO_3$, la superficie se limpia. Esto ocurre porque gracias a la reducción del volumen molar, al transformar el yeso en calcita

$$CaSO_4.2H_2O \Rightarrow CaCO_3$$

las partículas suspendidas que manchan las superficies generando la corteza negra, se desprenden y pueden ser removidas. Entonces, luego de aplicar la solución en forma de spray sobre la superficie y secarla, ésta debe ser aireada.

El David de Miguel Ángel (**Figura 7.17**), monumental estatua de más de 5 metros de altura y 5 toneladas de peso, es una de las obras en mármol más célebres del mundo. Si bien actualmente se encuentra alojada en el interior de la Galería de la Academia en Florencia, Italia, ha estado sometida a las inclemencias climáticas desde su inauguración en 1504. En ocasión del quinto centenario de la inauguración de la estatua, celebrado en 2004, el David recibió una cuidadosa restauración durante la cual la obra fue limpiada con una mezcla de agua destilada y pulpa de celulosa, aplicada a través de papel japonés o papel de seda, lo cual le devolvió parte de su luminosidad original. También se rellenaron con estuco (pasta de yeso, yeso-cal o cal, sola o mezclada con otros materiales, que permite un acabado de tipo marmóreo) algunas grietas. Pero en el último año estos rellenos se reabrieron uno a uno y hoy se piensa en una restauración más cuidadosa y a fondo, con el agregado de un aislador sísmico. La responsabilidad es tanto de los turistas que llenan a toda hora la Galería de la Academia donde se encuentra la monumental es-

tatua, como de las enormes dimensiones del mármol único en que está esculpida la obra y por la escasa calidad de la piedra, inusual en el caso de Miguel Angel, quien viajaba personalmente a Carrara para elegir el material más adecuado.

7.3.3 Degradación de estatuas de bronce

El cobre puede encontrarse en la naturaleza como metal, así también como en varias formas minerales como la *"cuprita"* (óxido cuproso de color rojizo), *"calcocita"* (sulfuro cuproso), *"calcopirita"* (sulfuro de cobre-hierro) y los carbonatos básicos: *"malaquita"* (color verde) y *"azurita"* (color azul). El cobre metálico es atacado por sulfuros, formándose un film de sulfuro de cobre. También es muy sensible al ataque por oxígeno; oxidándose relativamente fácil al exponerse a la acción de este último.

Figura 7.17. *Réplica del David de Miguel Ángel realizado en mármol (Piazza della Signoria, Florencia, Italia).*

El cobre es un metal relativamente resistente a la corrosión cuando no existen cloruros en el ambiente. En este caso las capas de óxido actúan como aislantes que protegen al metal de los agentes agresivos del medio. La malaquita y la azurita son productos de corrosión pasivos, son estables y no continúan promoviendo procesos de corrosión. Sin embargo, al encontrarse los objetos de cobre enterrados en el suelo (donde existen condiciones de humedad) las capas suelen ser voluminosas, irregulares y porosas, con inclusiones de tierra y arenillas que distorsionan el valor formal de los objetos e impiden apreciar los detalles de la superficie original.

Mediante los distintos estudios de los metales antiguos se ha notado que los bronces (aleaciones de cobre y zinc) han sobrevivido por miles de años, lo cual puede ser explicado mediante el hecho de que se ha logrado un equilibrio entre los bronces corroídos y el medio ambiente que los rodea (el suelo). Luego, las excavaciones han roto este equilibrio y al exponerse los objetos a condiciones ambientales distintas, se han provocando grandes cambios y el comienzo, nuevamente, del avance de los procesos de corrosión.

Es común encontrar en los objetos de cobre o bronce corroídos que proceden de ambientes donde existen cloruros y humedad, unos puntos de color verde pálidos (**Figura 7.18**). Esto se conoce como la *"enfermedad del bronce"* y los productos de corrosión formados son *"atacamita"* (cloruro de cobre de color verde oscuro) y *"nantokita"* (cloruro cuproso de color verde). Los cloruros de cobre atraen la humedad del ambiente y reaccionan con el agua para formar óxidos de cobre -cuprita y *"tenorita"* (óxido cúprico)- y ácido clorhídrico. Este último disuelve el metal sano que se encuentra debajo de las capas de productos de corrosión, para formar nuevamente cloruros de cobre. Este proceso es cíclico hasta completar la destrucción del metal. Por lo que es necesario que los objetos de cobre se encuentren en un ambiente seco con una humedad relativa de 40% o menos. Generalmente, a estos metales se les suele realizar un laqueado o encerado final para protegerlos de futuros ataques.

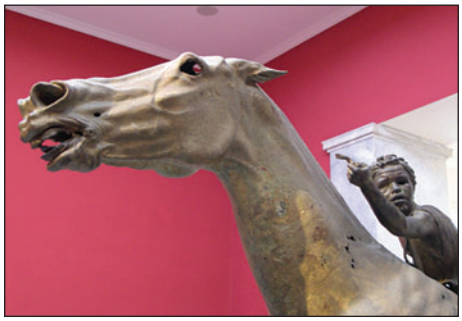


Figura 7.18. *Caballo y jinete de Artemision encontrados en el mar. Estatua de bronce del siglo III a.C. (Museo Arquelógico Nacional de Atenas, Grecia).*

Con respecto a la restauración de obras de bronce se pueden utilizar reactivos químicos como sales de Rochelle alcalinas $KNa(C_4H_4O_6).4H_2O$ o glicerina para remover los carbonatos cúpricos básicos y ácido sulfúrico diluido para remover el óxido cuproso (cuprita), seguido de una reducción electrolítica para eliminar los cloruros cuprosos.

Sin embargo, cuando la pátina o las incrustaciones deben preservarse, el trabajo es más dificultoso. El objetivo es detener la corrosión mientras se conserva el carácter general de la obra. Existen tres métodos generales para esto, usando:

- *sesquicarbonato de sodio* $Na_2CO_3.NaHCO_3.2H_2O$*:* primero se realiza una limpieza mecánica y luego se moja con sucesivos baños en una solución al 5% de sesquicarbonato de sodio. Pueden existir problemas de formación de depósitos secundarios de malaquita, la cual se quita con un cepillado. El tratamiento puede durar varios meses debido a que el sesquicarbonato de sodio debe difundir a través de la incrustación hasta llegar al cloruro cuproso más profundo;

- *óxido de plata* Ag_2O*:* este tratamiento trata de exponer al cloruro cuproso y formar cloruros de plata. El cloruro cuproso reaccionará con el óxido de plata formando óxido cuproso y cloruro de plata, ambas son sales estables y aislarán al cloruro cuproso contra el ataque de la humedad. Si el tratamiento no está bien realizado se observarán puntos verdes brillantes y se deberá repetir el tratamiento;

- *benzotriazol* $C_6H_5N_3$*:* este compuesto orgánico se utiliza para estabilizar bronces. Se realiza una limpieza mecánica y se sumerge el objeto durante 24 horas en una solución al 3% de benzotriazol. Luego se observa si aparece algún punto de corrosión; si esto ocurre se vuelve a repetir el tratamiento.

Los bronces algunas veces se encuentran recubiertos con depósitos calcáreos. Una posible solución es utilizar ácido nítrico, pero en el caso de tratarse de trabajos finos o donde el metal sea muy delgado, se trata de evitar debido a que es muy drástico. Es preferible remover los depósitos sumergiendo los objetos en una solución al 5% de hexametafosfato de sodio $(NaPO_3)_6$, el cual no pone en riesgo la remoción de la pátina.

Las decoraciones de oro que puedan poseer los objetos de bronce, en un principio, pueden no llegar a reconocerse debido a que éstas se cubren con los productos de corrosión del cobre. Si bien el oro no es soluble en los reactivos químicos que normalmente se emplean para limpiar los bronces, estos reactivos sí atacan el bronce corroído debajo de las capas de oro, entonces el oro podrá desprenderse. Si por una inspección previa se sospecha la presencia de oro, es preferible tratar al oro primero y luego al bronce localmente. Un reactivo útil para limpiar el oro es el ácido fórmico (30%), que actúa ablandando las incrustaciones de carbonatos.

Cuando los objetos de bronce se encuentran enterrados, son propensos a poseer abolladuras debido al peso de la tierra que los cubre. Antes de realizar cualquier intento de restaurar su forma, el metal debe ser ablandado mediante calentamiento y la inmersión dentro de agua fría.

□ 7.4 Degradación de contenedores de residuos radiactivos y preservación del medio ambiente

En casi todas nuestras actividades cotidianas necesitamos energía: para alimentarnos, movilizarnos, comunicarnos como así también para el funcionamiento de industrias y todos los emprendimientos más complejos de las civilizaciones.

La energía es sinónimo de vida. Cada actividad demanda distinta cantidad y tipo de energía. Hay energías no disponibles inmediatamente pero que la actividad humana convierte en disponibles y otras que están a nuestro servicio sin la intervención del hombre.

La energía del Sol por ejemplo, hace crecer los cultivos. El hombre está buscando concentrarla para hacerla disponible en otros usos como la calefacción de los hogares o del agua de usos domésticos, pero no se ha logrado concentrarla lo suficiente como para lograr mover una fábrica. No puede ser utilizada todavía para el uso industrial masivo.

La energías eólica, mareomotriz, geotérmica o por fusión están en etapa de desarrollo y todavía no se ha logrado explotarlas comercialmente.

¿De dónde proviene entonces la energía que utilizamos para la industria, la iluminación, el acondicionamiento de ambientes y el transporte? Fundamentalmente de las caídas de agua, del quemado de los combustibles fósiles y de la energía nuclear (**Tabla 7.2**).

PRINCIPALES FUENTES DE ENERGÍA, SUS USOS PRINCIPALES Y SUS ASPECTOS POSITIVOS Y NEGATIVOS. TABLA 7.2

Tipo de Energía	HIDRÁULICA	TÉRMICA	NUCLEAR
Fuente	Saltos de agua naturales o forzados	Quemado de combustibles fósiles (petróleo, carbón, gas)	Energía liberada durante la fisión del átomo de uranio
Usos principales	Energía eléctrica para consumo domiciliario e industrial	Movimiento de vehículos de todo tipo (autos, aviones, barcos), calefacción, etc.	Energía eléctrica
Aspectos positivos	Es renovable y económica, pero el caudal de los ríos depende del régimen de precipitaciones. No se puede depender únicamente de ella	Es la más barata	Limpia, confiable en el suministro, no contaminante

Aspectos negativos	Las represas modifican el ciclo del agua, alteran el ecosistema en algunos casos negativamente	No renovable (el petróleo se agotará eventualmente) y muy contaminante, contribuye al efecto invernadero	No renovable, produce residuos que tardan muchos años en perder su radiactividad, pero pueden ser almacenados sin que produzcan daño al medioambiente

En esta dirección hablaremos de la degradación de los contenedores de los residuos radiactivos de alta actividad. Se mostrará el esfuerzo que científicos y tecnólogos hacen para evitar que los residuos radiactivos resultantes de la producción de energía nuclear contaminen el medioambiente, y convertir a esta energía en una de las más seguras del planeta dentro de las energías de alto consumo.

Pero antes haremos una breve descripción de cómo funcionan las centrales nucleares y cómo es que se producen los residuos.

7.4.1 Centrales nucleares

Como sucede con la generación de energía hidráulica y térmica, la energía nuclear se basa en el movimiento de turbinas. En este caso (como también en las térmicas) es el vapor de agua el que mueve las turbinas. El vapor en una central nuclear se obtiene calentando agua con la energía liberada en la fisión del átomo de uranio en el Núcleo del Reactor Nuclear. Ese vapor es luego enfriado y condensado, de manera que puede reutilizarse.

El núcleo de un átomo de Uranio 235 (U-235 ó ^{235}U) se puede partir o fisionar y esa fisión produce una gran cantidad de energía. El U-235 es un isótopo radiactivo del uranio. Son isótopos los átomos que tienen el mismo número de protones (partículas elementales con carga positiva) en su núcleo, pero diferente número de neutrones (partículas elementales del núcleo que no tienen carga pero son las que le dan peso al átomo). En la Tabla Periódica de los Elementos el número atómico del uranio es 92. Eso significa que todos los átomos de uranio tienen en su núcleo 92 protones, por lo tanto el Uranio 235 tiene 143 (235-92=143) neutrones en su núcleo. El uranio natural está formado por tres tipos de isótopos: uranio-238 (U-238 ó ^{238}U), U-235 y uranio-234 (U-234 ó ^{234}U). De cada gramo de uranio natural 99,284 % de la masa es U-238, 0,711% U-235, y 0,0085% U-234. La relación U-238/U-235 es constante en la corteza terrestre, salvo ciertas excepciones. El U-235 se distingue por ser el único elemento que se encuentra en la naturaleza que es un isótopo físil (que se puede partir). Aún con esa escasa cantidad de U-235 físil un reactor nuclear puede funcionar y producir energía eléctrica alimentado con uranio natural.

El proceso de fisión de los átomos de uranio, que es la fuente de calor para obtener el vapor de agua, comienza cuando ex profeso se hace que un neutrón choque contra el núcleo de un átomo de U-235. Esto produce que su núcleo se parta formando núcleos más pequeños (fragmentos de fisión), liberando más neutrones que irán a chocar a otros

núcleos de U-235 que se partirán liberando también más neutrones y comenzando así una reacción en cadena con gran liberación de energía y de calor (**Figura 7.19**).

Esta reacción en cadena se produce en el núcleo del reactor. El U-235 se encuentra ubicado dentro del núcleo en los llamados *elementos combustibles.* Dentro del núcleo se colocan además, con el fin de poder detener la fisión a voluntad, unas barras de cadmio denominadas *barras de control.* El cadmio absorbe los neutrones y corta la reacción en cadena.

El agua que circula por un circuito cerrado a través del núcleo del reactor es calentada a muy alta temperatura y presión por la reacción en cadena y conducida hacia otro circuito cerrado en donde produce el vapor de agua (generador de vapor). Este vapor de agua se hace circular por las turbinas que están conectadas al generador de energía, y luego se enfría y condensa para ingresar nuevamente al generador de vapor (**Figura 7.20**).

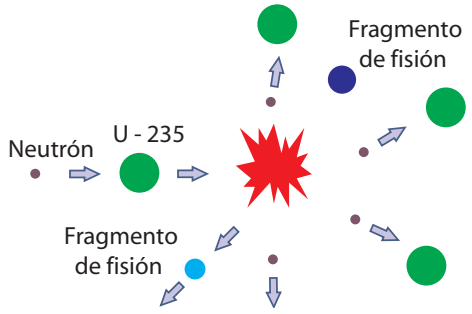


Figura 7.19. *Fisión de átomos de U-235. Esquema de la reacción en cadena.*

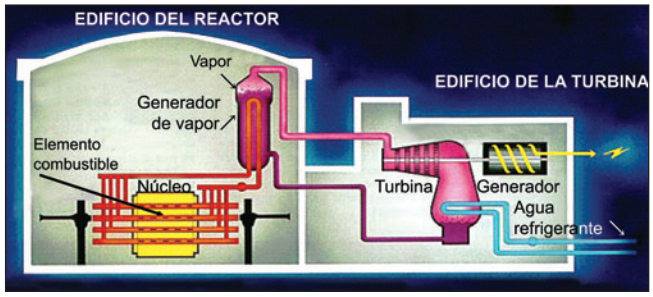


Figura 7.20. *Esquema de un tipo de reactor nuclear llamado PWR (Pressurized Water Reactor) que funciona utilizando agua a alta presión y temperatura (300ºC) circulando en el núcleo del reactor.*

7.4.2 Residuos nucleares

Como todo proceso industrial, la generación eléctrica produce residuos. En el caso de las centrales nucleares estos se producen por las radiaciones emitidas en la fisión del U-235. Los fragmentos de fisión pueden ser átomos radiactivos. Algunas de estas radicaciones son nocivas para la salud y, por lo tanto, se trata de minimizar al máximo el volumen de los residuos radiactivos y de almacenarlos en lugar seguro hasta que decaigan (pierdan radiactividad) a límites de radiación inocuos para la vida. Los residuos producidos por las centrales nucleares se dividen en dos grandes categorías según la actividad que posean y el tiempo que tarden decaer.

1 Residuos de actividad media y baja: estos se producen mayoritariamente como consecuencia de procesos de limpieza internos de la central, filtros de aire descartables, líquidos utilizados en distintas partes de la planta, y resinas empleadas en procesos de purificación química. La evacuación de estos desechos se produce mediante

un proceso de compactado y cementación en tanques de 200 litros. Estos son almacenados en repositorios o depósitos especialmente diseñados hasta que la actividad de los mismos disminuya a un nivel que permita su liberación como residuos convencionales.

2 Residuos de alta actividad: son, principalmente, los resultantes del procesamiento de los elementos combustibles quemados en el núcleo del reactor. Después de permanecer de 2 a 5 años (dependiendo del tipo de central nuclear) en el reactor, los elementos combustibles se extraen del mismo mediante un sistema de telemanipulación remota y son colocados en piletas de almacenamiento donde se enfrían y pierden parte de su radioactividad. Luego de 10 o más años de permanecer en las piletas, y en caso de que las mismas agoten su capacidad de almacenamiento, los elementos combustibles pueden ser almacenados en seco dentro de silos de hormigón armado o contenedores de acero especialmente construidos. Estos contenedores almacenan de 20 a 80 elementos combustibles (dependiendo del tipo de central), y están herméticamente sellados para asegurar que no se libere material radiactivo al medio ambiente.

Si bien una solución para la disposición final de los combustibles aún no ha sido tomada en ningún país del mundo, los estudios más avanzados realizados en EE.UU., Francia, Alemania, Finlandia, etc. se inclinan por el almacenamiento directo en formaciones geológicas profundas, donde los combustibles quedaran aislados del medioambiente en contenedores especiales, o bien por el procesamiento de los mismos y su posterior almacenamiento profundo.

7.4.3 Degradación de los contenedores de residuos radiactivos de alta actividad

Los Residuos Radioactivos de Alta Actividad (RRAA) contienen isótopos radiactivos con períodos de semidesintegración superiores a 30 años (es el lapso necesario para que se desintegren la mitad de los núcleos de una muestra inicial de una sustancia radiactiva). Estos, además, suelen ser emisores de calor y pueden ser activos durante miles o decenas de miles de años y requieren sistemas de gestión (almacenamiento) definitiva que aseguren su aislamiento y confinamiento por períodos de decenas o centenas de miles de años. Los RRAA están constituidos por el combustible gastado de las centrales nucleares. Este combustible presenta unas propiedades estructurales de estabilidad frente a la corrosión y de emisión de calor y radiación, derivadas tanto de sus características iniciales como de los procesos a los que ha sido sometido durante su irradiación (quemado) en el reactor nuclear. El conocimiento de estas propiedades es fundamental para poder desarrollar una gestión adecuada de estos materiales.

El almacenamiento geológico profundo (AGP) es la solución que internacionalmente está aceptada como más segura y viable para la gestión final de los residuos radiactivos de alta actividad. Se fundamenta en la capacidad de aislamiento y confinamiento de las formaciones geológicas, siempre que éstas reúnan unas determinadas características de estabilidad, ausencia de vías rápidas de migración y capacidad de retención. El AGP se fundamenta en el denominado principio multibarrera que consiste en interponer una serie de barreras, artifi-

ciales y naturales, entre el residuo y la biosfera, que aseguren que el tiempo de tránsito hasta la biosfera de cualquier radionucleido almacenado que pudiera liberarse sea tan largo que, de alcanzarla, su actividad habrá decaído lo suficiente como para no modificar los rangos del fondo radiactivo natural ni los rangos aceptados de dosis a las personas. Este funcionamiento debe asegurarse bajo cualquier hipótesis de funcionamiento actual o futuro. Cada una de las barreras va a imponer condiciones de aislamiento y retardo específicas, siendo su conjunto un sistema redundante cuyo resultado final será la ausencia de impacto no deseable al hombre y al medio ambiente. Las barreras artificiales se diseñan, construyen y colocan considerando el diseño del repositorio por el que se haya optado y tienen en consideración las características y la conexión con el sistema de barreras naturales.

Los componentes de las barreras artificiales o de ingeniería son:

- la propia forma química del residuo;
- los contenedores metálicos de almacenamiento;
- los materiales de relleno y sellado.

Los componentes de las barreras naturales son:

- la geósfera: formaciones geológicas donde se ubica el repositorio, y las aguas y gases que contienen;
- la biosfera: conjunto de ecosistemas (suelos, aguas, seres vivos, etc.) que recibirían el impacto del repositorio.

Los requisitos funcionales y las características de los componentes de las barreras de ingeniería deben:

- aislar el repositorio del agua procedente de la barrera geológica;
- suministrar protección mecánica frente a posibles eventos sísmicos o disruptivos;
- retardar al máximo la salida de los radionucleidos (isótopos radiactivos) almacenados.

El diseño de las barreras de ingeniería deberá tener en cuenta tanto las características de la formación geológica alojante del repositorio como las condiciones de presión, temperatura y radiación a que estarán sometidas en las distintas fases del funcionamiento a largo plazo de la instalación.

Los contenedores metálicos sirven principalmente para albergar los RRAA y permitir la operación del repositorio. Deben ser resistentes a la corrosión para retardar la llegada de agua al combustible, durables para proteger mecánicamente a los elementos combustibles, y materiales que disipen bien el calor y sean estables frente al calor y la radiación. Pueden contener materiales de relleno que actúen como barrera físico-química adicional, inmovilizando o reteniendo radionucleidos liberados.

Son pocos países los que han tomado una decisión en cuanto a los materiales definitivos a utilizar. La mayoría de la treintena de países que estudian la posibilidad de construir un repositorio en sus territorios están en la etapa de estudios geológicos de viabilidad, selección

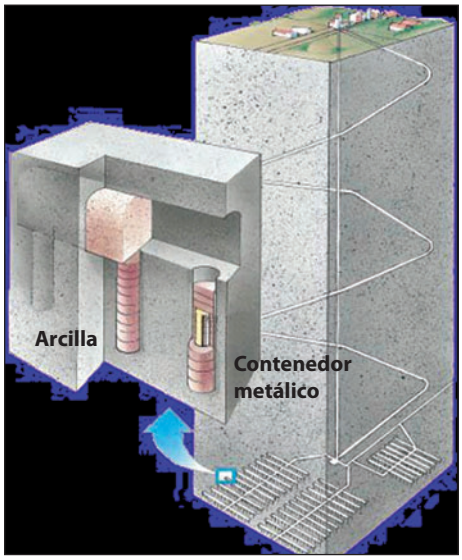


Figura 7.21. *Esquema de un repositorio de ambiente reductor y detalle del túnel con los contenedores.*

de emplazamientos, etc. El abanico de litologías que cumplen estos requisitos es muy amplio, si bien las más extendidas son: granitos, arcillas y sales, lo que no excluye otras formaciones que en zonas particulares pudieran reunir las condiciones citadas (tobas volcánicas, esquistos, etc.). En la actualidad está en operación solamente un repositorio profundo, en los Estados Unidos de Norteamérica para el almacenamiento de residuos transuránicos con más de 20 años de vida media procedentes del programa militar americano. Este repositorio denominado WIPP (Waste Isolation Pilot Plant) está ubicado en el estado de Nuevo Méjico, en formaciones salinas estratiformes.

La primera gran división, en cuanto a la concepción del modelo de repositorio, se puede establecer considerando las características electroquímicas del medioambiente al que estarán sometidos los contenedores: I) ambiente reductor debajo de la napa de agua; II) ambiente oxidante sobre la napa de agua.

Los términos reductor y oxidante se refieren a la ausencia y presencia de oxígeno respectivamente. En el primer grupo se encuentran prácticamente todos los países europeos, asiáticos y Canadá, mientras que al segundo grupo sólo pertenece el modelo norteamericano de Yucca Mountain.

7.4.4 Principales características de estos dos grupos

I) Ambiente reductor debajo de la napa de agua.
En todos los modelos correspondientes a este grupo se planea rellenar los túneles de la roca en donde se depositarán los contenedores (verticales u horizontales) con diversas arcillas y mezclas de arcillas, arenas y roca molida. Este sellado genera el ambiente reductor al impedir el ingreso de oxígeno del exterior (**Figura 7.21**).

Los requisitos funcionales de la barrera de arcilla (bentonita, etc.) compactada son los siguientes:

- minimizar el acceso de agua al resto de las barreras de ingeniería por sellado, al hidratarse, de las fracturas y fisuras generadas en la excavación (retardo en la llegada del agua);
- estabilizar y homogeneizar la composición química del agua que alcance a los contenedores (constancia en la química del agua);
- soportar las tensiones mecánicas procedentes de la barrera geológica protegiendo la integridad mecánica de la cápsula (protección mecánica);
- retardar el transporte de los radionucleidos que puedan liberarse del sistema combustible-contenedor (retardo);
- disipar adecuadamente el calor de los residuos y el gas generado en la corrosión de los contenedores (disipación de calor). La arcilla compactada se colocaría rodeando a las cápsulas y en contacto con la formación geológica.

Los contenedores se diseñarán de tal manera que la temperatura de su superficie exterior no exceda, en general, los 100-150ºC para impedir alteraciones térmicas de las arcillas.

El espesor de las paredes del contenedor metálico tendrá que tener en cuenta el apantallamiento de la radiación y el espesor que se perderá con el tiempo por corrosión. Además de la protección contra la radiación y la corrosión, las paredes del contenedor tendrán que tener la suficiente resistencia mecánica para soportar las sobrecargas a las que estarán sometidas por el relleno de arcilla, que se hincha en contacto con el agua subterránea.

Se intenta mantener la integridad del contenedor por el tiempo necesario para el decaimiento de los radionucleidos a un nivel de radiación tal que al entrar en contacto con los seres vivos, luego de haber atravesado la barrera geológica, sean inofensivos para estos.

La concentración de oxígeno en aguas subterráneas profundas es extremadamente baja. Se espera que durante la instalación de los repositorios esta concentración aumente hasta el sellado final. El oxígeno presente en el medio arcilloso con el cual se cubrirá el contenedor metálico se consumirá por corrosión metálica de la pared externa del contenedor y por reacciones de oxido-reducción de algunos minerales presentes en el medio arcilloso (pirita, etc.). En ausencia de otro medio oxidante, se espera que la reacción catódica que permitirá la corrosión del contenedor sea la reducción del agua que moja la arcilla.

La composición del medioambiente aguas subterráneas/arcilla depende obviamente de cada sitio elegido, pero puede decirse que, en general, son medios de baja agresividad a escalas de tiempo de una vida humana con respecto a la corrosión.

El tipo y grado de severidad de los procesos de corrosión que puedan sufrir los contenedores metálicos dependerán de los materiales escogidos y de la composición particular del sistema agua subterránea/arcilla.

El comportamiento frente a la corrosión es el criterio fundamental para la selección del material metálico. Cuando se analiza este comportamiento hay que considerar, además del material en sí, las soldaduras que serán necesarias para el cierre estanco de la cápsula una vez introducido el combustible.

Considerando los procesos de corrosión y el tipo de productos secundarios, el comportamiento de los principales materiales metálicos, en condiciones de presencia de aguas de salinidades altas (arcillas y sales) o bajas (granitos), es el siguiente:

- **materiales estables o pasivos:** entre estos materiales estables se incluyen el acero inoxidable, las aleaciones de titanio y las aleaciones de níquel. Se caracterizan por su elevada resistencia a la corrosión, con muy bajas tasas de corrosión generalizada, pudiendo no obstante sufrir ataques localizados y presentar fallas por rotura frágil, acelerada bajo condiciones extremas. Requieren poco espesor de pared pero deben ser estructuralmente soportados internamente, por diferentes razones. En el caso del Ti, si bien éste posee igual o mayor resistencia mecánica que el acero al carbono, no es eficiente, en base a costos utilizar, las grandes cantidades de Ti que se requerirían

como único componente. Las aleaciones en base Ni presentan una excelente resistencia a la corrosión localizada (mucho mejor que los aceros inoxidables) pero necesitan una capa interna que les dé resistencia estructural;

- **materiales consumibles (no pasivos):** se caracterizan porque sin ser resistentes a la corrosión generalizada, ésta es lenta y predecible. Requerirán grandes espesores, para asegurar la estanqueidad y propiedades estructurales durante los largos períodos de tiempo requeridos (más de 1.000 años). Entre estos materiales se encuentra el acero al carbono (acero de fundición), el cobre electrolítico y las aleaciones de cobre.

Algunos países piensan utilizar acero al carbono como único material pues éste presenta a la vez alta resistencia a la corrosión y alta resistencia mecánica. El caso del Cu que presenta mayor resistencia a la corrosión, presenta una baja resistencia mecánica con lo cual es necesario rellenar el cilindro de Cu con hierro colado.

En forma general se debe pensar en considerar los siguientes problemas de corrosión:

- corrosión generalizada por el total del oxígeno disuelto presente en el medio arcilloso al momento de sellar el repositorio;
- corrosión generalizada por reducción del agua;
- corrosión microbiológica producida por bacterias anaeróbicas;
- fragilización por hidrógeno;
- corrosión por picado;
- corrosión bajo tensión;
- corrosión por rendijas;
- corrosión intergranular;
- corrosión por par galvánico (en el caso utilizar más de un material metálico);
- efecto de los productos de corrosión superficiales sobre la velocidad de corrosión;
- corrosión por sulfuros;
- otros tipos de corrosión específicos del sistema metal/medio para cada caso en particular.

II) Ambiente oxidante sobre la napa de agua.
Se permite el acceso de oxígeno al emplazamiento. Se ubican por encima de las napas de agua. El sistema de túneles que albergará a los contenedores no se rellenará con arcilla. Este medio se denomina oxidante debido a la presencia de oxígeno (O_2). La presión de operación será similar a la atmosférica. A este grupo sólo pertenece el repositorio de Yucca Mountain, Nevada, Estados Unidos. En la **figura 7.22** se presenta un esquema del repositorio de Yucca Mountain.

Entre los materiales propuestos para construir el contenedor tenemos una aleación de alto contenido en níquel llamada Hastelloy C-22 como capa externa y acero inoxidable tipo 316 NG como capa interna del contenedor. La aleación C-22 (56% de Ni) protegerá al contenedor de la corrosión (especialmente de la corrosión localizada, aún en presencia de iones agresivos como los cloruros) en contacto con la atmósfera dentro del túnel, y el acero inoxidable le dará soporte estructural. No tendrán un material de relleno en contacto con la superficie externa del contenedor, sino que sobre los contenedores se colocará un escudo de Titanio de baja aleación, que protegerá las paredes del contenedor durante mucho

tiempo, del contacto con el agua que pueda filtrar la barrera geológica.

Debido al calor generado por el decaimiento radioactivo y a su diseño, los contenedores alcanzarán temperaturas de hasta 250ºC durante los primeros mil años posteriores al emplazamiento. El tiempo de vida estimado en el diseño es de diez mil años y la temperatura máxima permitida es de 350ºC.

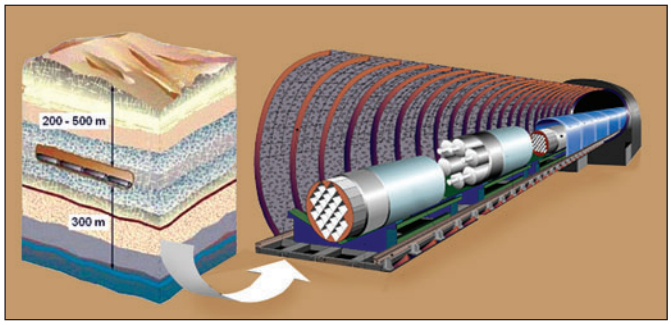


Figura 7.22. *Esquema de repositorio de ambiente oxidante y detalle del túnel con los contenedores.*

Los problemas de corrosión que se deben estudiar referentes a este contenedor son los siguientes:

- corrosión generalizada producida por la presencia de oxígeno;
- corrosión por picado;
- corrosión bajo tensión;
- corrosión por rendijas;
- corrosión microbiológica;
- corrosión por par galvánico;
- efecto de los productos de corrosión superficiales sobre la velocidad de corrosión;
- otros tipos de corrosión específicos del sistema metal/medio para cada caso en particular.

El estudio de la evaluación del comportamiento frente a la corrosión de los materiales del contenedor debe ser focalizado según los problemas que se pueden esperar de acuerdo al lugar geológico en donde se piensa instalar el repositorio. Si bien las características generales de las aguas subterráneas son similares en todas partes, las particularidades deben ser escrupulosamente estudiadas pues pueden ser fuentes de importantes problemas de corrosión, dependiendo del material escogido.

Los cálculos realizados por los especialistas indican que la barrera geológica será suficiente para impedir que los residuos radiactivos lleguen a la biosfera antes de haber decaído su radiactividad a niveles no nocivos. De todas maneras todos los países hacen esfuerzos por diseñar los contenedores metálicos para que perduren por lo menos 10.000 años y asegurarse de esa manera que el principio de multibarreras redundantes se mantenga.

Hasta aquí hemos llegado. Aquellos que nos hayan acompañado a lo largo de las páginas del libro habrán aprendido que todos los materiales de uso habitual, en mayor o menor medida, se deterioran. Sin embargo, el conocer los mecanismos de degradación permite tomar las medidas correctas en cada caso para evitar, o al menor mitigar, dichos procesos. Desgraciadamente, las medidas preventivas no siempre se utilizan, a veces por desconocimiento y a veces por comodidad o necedad, y esto trae aparejado como consecuencia importantes pérdidas, no sólo económicas sino en algunos casos de vidas humanas.

8. Guía de Actividades

□ Actividad Nº 1

Busque ejemplos de diferentes materiales degradados y trate de explicar las causas que los han llevado a la degradación. Observe su casa, su barrio, los autos, puentes, estatuas, paredes, tanques, etc. Fotografíe los componentes degradados y arme un álbum clasificándolos de acuerdo al tipo de material (metal, plástico, madera, cerámico, etc.).

□ Actividad Nº 2

Comparación de la resistencia a la corrosión de un cerámico, un metal y un plástico

Tome una taza de loza de las que utiliza cotidianamente en su casa (está hecha de material cerámico) y llénela con agua caliente. Agréguele una cucharada de sal y un chorro de vinagre. Introduzca seguidamente en la taza un clavo de los comúnmente llamados de hierro (en realidad es un acero al carbono de baja aleación). Agregue también dentro de la taza una pieza de plástico como, por ejemplo, un broche de los que se usan para colgar la ropa.

Deje en reposo un par de días y después saque el clavo y el broche de la taza. El clavo estará completamente oxidado con manchas características de herrumbre. Si lava el clavo bajo la canilla, algo de la herrumbre se irá con el agua pero notará que la superficie del clavo está mucho más rugosa por la corrosión que sufrió. En cambio, la superficie de la taza cerámica no habrá sufrido ataque alguno. Lo mismo sucederá con el broche plástico.

Un medio agresivo para un metal (solución salina ácida) generalmente no es agresivo para un material cerámico y tampoco para un plástico. Los cerámicos y los plásticos son más resistentes que los metales frente a la corrosión.

Comparación de la fragilidad de un cerámico, un metal y un plástico

Tome ahora otra pieza cerámica como, por ejemplo, un trozo de ladrillo de construcción o una baldosa rota o teja del techo que fue reemplazada por estar rota. También utilice el mismo clavo de la práctica anterior y el mismo broche.

Con un martillo golpee fuertemente cada una de las tres piezas y observe lo sucedido. Tenga cuidado de proteger su cuerpo y cara por posibles trozos de material que sean despedidos con fuerza en el momento del golpe.

Se observará que el clavo no se quiebra, a lo sumo si lo golpeó muy fuerte, se habrá deformado. La pieza cerámica estará rota en muchos trozos (¿no habrá utilizado la taza de la actividad anterior, no?). El broche plástico seguramente se quebró con el golpe, pero si se utilizó otra pieza plástica es probable que haya resistido el golpe sin romperse si el plástico elegido es menos frágil que el de los broches de la ropa.

Los materiales cerámicos son mucho más frágiles que los plásticos y que los metales. Estos últimos pueden deformarse y de esa manera no se fracturan.

Comparación de la resistencia a altas temperaturas de un cerámico, un metal y un plástico

Tome los mismos elementos de la práctica anterior y sométalos a la acción de una llama. Tenga la precaución de utilizar guantes aislantes y tomar los trozos de los materiales con una pinza con mango aislante. Tenga cuidado también de mantener alejada su cara de la llama por la posible emanación de gases por la acción del fuego, principalmente sobre el plástico.

Se observará que el trozo de cerámica utilizado resiste la acción del fuego, puede llegar a tiznarse, pero eso será todo. Lo mismo sucede con el clavo, el cual puede llegar a ponerse al rojo vivo si lo tiene mucho tiempo en la llama (siempre esté bien protegido para no quemarse) y luego al enfriarse se habrá ennegrecido por la oxidación del hierro a la temperatura elevada a la que fue sometido. Pero seguirá manteniendo su integridad sin quebrarse ni deformarse. En cambio, el plástico se derretirá (se chamuscará) con emisión de gases (no respire estos gases, si es posible hágalo al aire libre).

Los materiales cerámicos son en general más resistentes a las temperaturas elevadas que los metales; y los plásticos de uso hogareño no resisten la acción de temperaturas elevadas y se degradan.

□ Actividad Nº 3

Reactividad del acero

La demostración de la reactividad del acero se llevará a cabo por vía seca y por vía húmeda. En ambos casos, será necesario disponer de un pedazo de lana de acero (comúnmente llamada por su nombre comercial "Virulana®"), del tipo que se emplea para la limpieza de la vajilla.

En primer lugar, se toma un trozo de esta esponja con unas pinzas metálicas y se lo flamea con cuidado sobre la llama de la hornalla de la cocina (aunque es preferible realizarlo sobre un mechero de laboratorio). Inmediatamente al contacto con el fuego se produce una coloración particular. Luego de completado el proceso de oxidación, la esponja, originalmente de color grisáceo, cambia de color (compararlo con el color original). Esto es debido a que durante el calentamiento, el hierro (componente principal del acero) se transforma en distintos óxidos de hierro que presentan un color característico.

Para la corrosión por vía húmeda, su sumerge durante toda una noche, otro pedazo de la lana de acero en un recipiente de vidrio que contenga agua. Se podrá observar el color que va adquiriendo el agua con el tiempo, que pone en evidencia la presencia de un proceso de corrosión. Las evidencias se verán incrementadas si se continúa esta experiencia durante varios días. El color pardo del agua es debido a la aparición de iones ferroso (Fe^{2+}) y férrico (Fe^{3+}) que provienen de la corrosión del acero.

□ Actividad Nº 4

Variables que influyen en la corrosión metálica

La velocidad de corrosión de un metal puede ser afectada por varios factores tales como el medio ambiente, la presencia de tensiones mecánicas, disponibilidad de oxígeno, etc. A su vez, cuando diferentes metales están en contacto eléctrico entre sí, el metal más activo se corroe preferentemente (par galvánico). Esta experiencia requiere de la observación del proceso de corrosión durante, al menos, dos semanas. Los ensayos deben llevarse a cabo en un lugar seguro, sin mover los recipientes, pero fácilmente disponibles para su observación.

Para ello se llenarán 5 recipientes de vidrio con agua potable (rotular los recipientes) y otros 5 recipientes con una solución de, aproximadamente, media cucharadita de sal de cocina (NaCl) por taza de agua. Como materiales se emplearán clavos de acero comunes y clavos de acero galvanizado, una lámina de aluminio y monedas de cobre (o bronce).

Emplear 4 de los recipientes que contienen agua potable y colocar en uno de ellos un clavo de hierro, en otro un clavo de hierro doblado en L, en el tercero un clavo de acero galvanizado y en el restante un clavo de acero galvanizado doblado en L. En el quinto recipiente introducir una lámina de aluminio y apoyar sobre ella una moneda de cobre (o bronce). Repetir el mismo procedimiento con los recipientes que contienen la solución de sal.

Observar (y tomar nota) qué ocurre en cada caso a lo largo de dos semanas y responder las siguientes preguntas:

¿qué diferencia hay entre lo que le ocurre a los metales en agua salada y en agua potable?
¿qué efecto tiene el galvanizado?
¿dónde se corroen más los clavos?
¿qué le ocurre a la lámina de aluminio en contacto con la moneda de cobre? ¿Por qué?

Experimentar con otras combinaciones de metales distintas a aluminio-cobre y buscar la justificación al comportamiento encontrado. Si en lugar de agua, en los recipientes se utiliza aceite, ¿qué ocurre?

□ Actividad Nº 5

Defina material cerámico ¿Cuáles son las propiedades comunes a la mayoría de los cerámicos? ¿Qué diferencia estructural hay entre un vidrio y un cerámico cristalino?

Dé ejemplos de dispositivos construidos con materiales cerámicos tradicionales y técnicos.

□ Actividad Nº 6

A nivel internacional, se ha difundido entre los fabricantes de objetos plásticos un código de identificación adoptado por la Sociedad de Industrias Plásticas de los Estados Unidos con el objeto de reconocer los distintos materiales plásticos y favorecer su posterior clasificación, por ejemplo, en el proceso de reciclado. El sistema identifica solamente seis materiales plásticos, que son los más difundidos y aquellos con los cuales se fabrican casi todos los productos conocidos. Esta identificación, es la que se muestra a continuación:

PET	PEAD	PVC	PEBD	PP	PS
Polietilén tereftalato	Polietileno de alta densidad	Policloruro de vinilo	Polietileno de baja densidad	Polipropileno	Poliestireno

Recolectar distintos objetos plásticos de uso cotidiano que presenten el código de identificación y comparar mediante distintos ensayos, las propiedades de los diferentes polímeros. Con los resultados obtenidos se podrá justificar los diferentes usos y aplicaciones de estos polímeros. Para ello, conseguir distintos tipos de plásticos tales como botellas de gaseosas, botellas de agua mineral, envases de yogurt, quesos untables o mayonesa, cucharitas plásticas, separadores de alimentos para freezer, bolsitas de distinto tipo, etc. A continuación, se procederá a identificar y caracterizar a los distintos materiales.

Para ello se dispondrán trozos pequeños de cada uno de esos polímeros plásticos y se prepararán soluciones acuosas de distinta densidad, tal como se muestra a continuación:

a) solución de 4 partes de alcohol y 1 parte de agua (δ = 0,87 g/cm^3);
b) solución de 10 partes de alcohol y 1 parte de agua (δ = 0,925 g/cm^3);
c) solución de 1 parte de alcohol y 1 parte de agua (δ = 0,94 g/cm^3);
d) solución de agua y sal de cocina (NaCl) de concentración 10% m/m (δ = 1,07 g/cm^3);

e) solución saturada de agua y sal de cocina (δ = 1,2 g/cm^3);
d) jarabe de maíz (δ = 1,4 g/cm^3).

También se necesitará un mechero (puede servir la hornalla de la cocina, pero tomando las precauciones adecuadas), alambre de cobre y pinzas de metal.

Determinación de las propiedades de los plásticos

Aspecto: observar la transparencia del plástico, su acabado superficial (lustroso o mate).

Propiedades mecánicas: determinar si se dobla con facilidad, si se quiebra cuando lo doblan, si se cuartea. Tomar una muestra y estirarla desde las puntas, ¿se estira fácilmente?

Determinación de la densidad del material: colocar las soluciones en sendos vasos de precipitados, rotularlos y agregar uno más que contenga agua (δ=1 g/cm^3). Realizar los ensayos de densidad probando sumergir en los distintos líquidos los trozos de plástico. Determinar la densidad aproximada de las distintas muestras.

Test al fuego: tomar una pequeña muestra con los extremos de la pinza e intentar quemarlas con un fósforo. Observar lo que ocurre, cómo se quema, qué humo desprende, de qué color, si gotea cuando se quema, etc. Cuando el plástico se está quemando dejar caer una gota sobre el alambre de cobre y someterlo a la llama de un mechero. Observar si la llama adquiere algún color en especial. Este ensayo da positivo con un material solamente.

Toda la información obtenida incluirla en una tabla y comparar los resultados con los datos de la tabla que se adjunta, que incluyen las características de los polímeros plásticos más usuales.

CÓDIGO DE RECICLADO	NOMBRE	CARACTERÍSTICAS	DENSIDAD (g/cm^3)	USOS FRECUENTES
1 PET	PET (Polietilén tereftalato)	Transparente, flexible (se cuartea), rígido, no se rompe frente a un impacto, brillante, gotea al quemarse, genera un poco de humo	1,38 -1,39	Botellas transparentes de bebidas gaseosas y agua
2 PEAD	PEAD (Polietileno de alta densidad)	Rígido (pero se dobla), opaco, superficie áspera, gotea cuando se quema, forma humo blanco que huele como una vela; insoluble en acetona	0,95 – 0,97	Botellas de agua y de lavandina
3 PVC	PVC (Policloruro de vinilo)	Rígido o flexible si se agregan plastificantes, muy brillante, quema con llama amarilla, puede presentar reflejos verdosos y olor ácido. Produce llama verde con el alambre de cobre. Es difícil de encender y se apaga al alejar la llama, es soluble en tolueno pero no en acetona	1,30 – 1,34	Caños de desagote, cortinas de baño, botellas de agua, techos vinílicos

CÓDIGO DE RECICLADO	NOMBRE	CARACTERÍSTICAS	DENSIDAD (g/cm^3)	USOS FRECUENTES
PEBD	PEBD (Polietileno de baja densidad)	Opaco, muy flexible, gotea mientras se quema. Produce humo blanco y es insoluble en acetona	0,9 – 0,91	Tapas de latas de aerosol y tapas rígidas de botellas, envolturas de caramelos como reemplazo del celofán, bolsas para micro-ondas
PP	PP (Polipropileno)	Traslúcido u opaco, superficie suave, presenta poco brillo. Se quema con goteo, llama azul con puntas amarillas produciendo humo blanco y olor acre. Es insoluble en acetona	1,04 – 1,07	Tazas y utensilios de cocina y bandejas descartables, envases de quesos untables y yogurt
PS	PS (Poliestireno)	Transparente u opaco, brillante, frágil a semirrígido. Arde con llama amarilla y no gotea. Al quemarse libera nubes de un humo negro muy denso y partículas de carbón. Muy soluble en acetona	1,04 – 1,07	Tazas y utensilios de cocina y bandejas descartables, envases de quesos untables y yogurt

□ Actividad Nº 7

¿Sobre qué característica o propiedad de un material plástico se pone de manifiesto su degradación?

¿Por qué es indispensable conocer la estructura de los plásticos?

Buscar información relacionada con estudios realizados sobre la degradación y tratamiento de residuos plásticos.

□ Actividad Nº 8

Averiguar cuánto tardan en degradarse un vaso descartable, un envase Tetra-brik, bolsas de plástico de supermercado, el telgopor, una bolsa de papel, tapones de plástico (del tipo de botellas de sidra), tapa metálica de botellas (del tipo de botella de cerveza), envases de aerosol, encendedor descartable y boletos de colectivo. ¿Qué conclusión se puede sacar al respecto en cuanto al cuidado del medio ambiente?

¿Qué sugerencias propone para optimizar la degradación y tratamiento de residuos plásticos en el hogar, la escuela y la comunidad?

□ Actividad Nº 9

Investigue cuáles son los tipos de maderas más utilizados en nuestro país. Describa sus propiedades básicas (color, densidad, dureza) y ejemplifique alguno de sus usos.

□ Actividad Nº 10

Consiga en una carpintería o maderera algunos de estos tipos de maderas. Examine la microestructura de cada una de ellas usando un microscopio óptico. Describa lo que ve.

□ Actividad Nº 11

Coloque diferentes tipos de madera en distintos ambientes y determine el cambio del contenido de humedad de las mismas cada mes, durante un largo período. Para ello deberá pesar las muestras con una balanza de la máxima precisión posible. Elija ambientes internos (por ejemplo habitaciones distintas de una casa, como ser baño, dormitorio y cocina) y ambientes externos (expuesto a la intemperie, protegidos bajo techo, enterrado en el jardín, etc.). Realice un informe de los resultados incluyendo, de ser posible, las variaciones de temperatura y humedad de los ambientes escogidos y, en caso de observarse, cualquier modificación que hayan sufrido los materiales estudiados (cuarteado, fisurado, ennegrecido, etc.).

□ Actividad Nº 12

Salga a pasear por el barrio y busque ejemplos de maderas deterioradas. Intente describir qué tipo de deterioro han sufrido (climático, hongos, mohos, insectos). Busque ejemplos de maderas con pudrición cúbica y ejemplos de maderas atacadas por insectos. ¿Puede identificar qué insectos han atacado la madera de acuerdo al tamaño de las perforaciones?

□ Actividad Nº 13

Mire a su alrededor y trate de distinguir de qué están hechos los diferentes objetos que observa, tanto su exterior como su interior. Haga una lista separándolos entre materiales metálicos, cerámicos cristalinos, cerámicos amorfos, maderas, plásticos y materiales compuestos. Anote los materiales de los objetos que no se adecuan a esta clasificación y proponga otros materiales no considerados en este libro.

Lecturas Sugeridas

Clark David E. and Zoitos, Bruce K., Eds., CORROSION OF GLASS, CERAMICS AND CERAMIC SUPERCONDUCTORS. PRINCIPLES, TESTING, CHARACTERIZATION AND APPLICATIONS, Noyes Publications, New Jersey, 1992.

Duffó G.S., BIOMATERIALES, UNA MEJOR CALIDAD DE VIDA, EUDEBA, serie Ciencia Joven, ISBN 950-23-1451-4 (2006).

Ezryn M., FAILURE PLASTICS GUIDE. CAUSES AND PREVENTION, Hanser Publishers, 1996.

Galvele J.R. y Duffó, G.S., DEGRADACIÓN DE MATERIALES. CORROSIÓN, Instituto Sabato, Universidad Nacional de Gral. San Martín-Comisión Nacional de Energía Atómica, Buenos Aires, Argentina, 2006.

Galvele J.R., ¿Y ESTO POR QUÉ SE ROMPIÓ?, Ciencia Hoy Vol. 1, Nº 3, abril/mayo 1989.

Galvele J.R., CORROSIÓN, Monografía Nº21, Secretaría General de la Organización de los Estados Americanos. Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico, Washington, USA, 1979.

Gauthier M., (Volumen Chair), ENGINEERED MATERIALS HANDBOOK (Desk Edition), ASM International, Metal Park, 1995.

Gupta Harsk K., A REVIEW OF RECENT STUDIES OF TRIGGERED EARTHQUAKES BY ARTIFICIAL WATER RESERVOIRS WITH SPECIAL EMPHASIS ON EARTHQUAKES IN KOYNA, India, Earth-Science Reviews 58 (2002) 279–310.

Hummel R.E., UNDERSTANDING MATERIALS SCIENCE, Springer-Verlag, New York, USA, 1998.

Illston J.M y P.L.J. Domone Editores, CONSTRUCTION MATERIALS 3rd Ed., Spon Press, London-New York, 2001.

Kingery W.D., Bowen H.K., Uhlman D.R., INTRODUCTION TO CERAMICS, 2nd Edition, John Wiley & Sons, New York, 1976.

Manual de inspección, evaluación y diagnóstico de corrosión en estructuras de hormigón armado. Red DURAR. CYTED. Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo, 1998.

Molina R., Conti A. y Jiménez M.R., PATOLOGÍA DE LA MADERA, Material de la materia La madera como material de construcción, Facultad de Arquitectura y Urbanismo, Universidad Central de Venezuela, 2008.

Seymour R. y Carraher Jr. C., INTRODUCCIÓN A LA QUÍMICA DE LOS POLÍMEROS, Ed. Reverté, 1996.

Sheir L. L., Jarman R. A., Burstein G. T., CORROSION Volume 2, Corrosion Control, 3rd Edition, Eds., Butterworth-Heinemann, Oxford, 2000.

Smith W.F., FUNDAMENTOS DE LA CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES 2da Ed., McGraw Hill, Madrid, España, 1993.

Vaca de Fuentes R.B., TÉCNICAS PARA LA PRESERVACIÓN DE MADERAS, Documento Técnico 65/1998, Universidad Autónoma Juan Misael Saracho, Bolivia, 1998

Videla H., Corrosión Microbiológica, en CORROSIÓN Y PROTECCIÓN METÁLICA, CSIC, Madrid, España, 1991.

Wade L.G., QUÍMICA ORGÁNICA, Prentice Hall, 1993.

Winston Revie R., UHLIG'S CORROSION HANDBOOK, 2nd Edition, Ed., John Wiley & Sons Inc., New York, 2000.

Witherspoon y Bodvarsson G.S., GEOLOGICAL CHALLENGES IN RADIOACTIVE WASTE ISOLATION, Third Worldwide Review, P.A., eds., Earth Sciences Divison, Univ. de California, Berkeley, California 94720 USA, 2001.

WOOD HANDBOOK, General Technical Report FPL-GTR-113, United States Department of Agriculture, Madison, USA, 1999.

http://www.cnea.gov.ar (Comisión Nacional de Energía Atómica – Argentina)

http://www.energy.gov (Departamento de Energía – USA)