

24120



Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA

ACTIVACION DE RESINAS PARA
MEDICIONES ELECTROQUIMICAS



EXAMEN DE PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

T E S I S

JOSE OCTAVIO CALVA VALDERRABANO

INGENIERO QUIMICO

1988

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

C O N T E N I D O :

1.0	INTRODUCCION	...	5
2.0	DESARROLLO EXPERIMENTAL	...	33
3.0	RESULTADOS EXPERIMENTALES	...	52
4.0	DISCUCION	...	59
5.0	CONCLUSIONES	...	63
6.0	APENDICES	...	65
7.0	BIBLIOGRAFIA	...	68

1.0 INTRODUCCION

1.1.0 NATURALEZA DEL FENOMENO DE CORROSION Y SU IMPACTO ECONOMICO

1.2.0 LA CORROSION EN PRESENCIA DE PETROLEO CRUDO Y - GASOLINAS

1.2.1 Corrosión por Dióxido de Carbono.

1.2.2 Corrosión por Acido Sulphídrico.

1.3.0 METODOS DE MEDICION DE LA VELOCIDAD DE CORROSION

1.3.1 Pérdida de Peso.

1.3.2 Resistencia Eléctrica.

1.3.3 Análisis Químico.

1.3.4 Resistencia de Polarización.

1.4.0 GENERALIDADES SOBRE RESINAS FENOLICAS

1.4.1 Novolac.

1.4.2 Resol.

El Departamento de Electroquímica de la Subdirección de Investigación Básica de Proceso del IMP solicitó al Laboratorio de Corrosión del Departamento de Ingeniería Química Metalúrgica de la Facultad de Química de la UNAM, lo siguiente:

Con base en la referencia (1) "Electrochemical Corrosion Measurements in Crude Oil", seleccionar del mercado o en su defecto sintetizar y caracterizar la resina para construir una probeta, que tiene como fin medir la velocidad de corrosión en presencia de líquidos no conductores.

La selección o síntesis de la resina es el primer paso a la utilización de los métodos electroquímicos (resistencia de polarización), para medir la velocidad de corrosión en presencia de petróleo crudo y gasolinas.

En los capítulos siguientes se describe la naturaleza e importancia del fenómeno de corrosión, así como los métodos empleados para medirlo en los distintos sistemas y la necesidad de implementar los métodos electroquímicos.

1.1.0 NATURALEZA DEL FENOMENO DE CORROSION Y SU IMPACTO ECONOMICO

Para transformar la naturaleza y lograr día a día mejores condiciones, el hombre requiere en su vida diaria - de los metales, los cuales le son sumamente familiares y a menudo no recuerda el gran gasto tecnológico y energético que implica obtenerlos en la forma que le sean de utilidad.

La mayoría de los metales (incluyendo el hierro, que formando el acero es parte esencial de la infraestructura de cualquier industria u hogar), se encuentran en la naturaleza en su forma más estable, la cual han adquirido a lo largo de la Historia de la Tierra en un medio oxidante, como la atmósfera que nos circunda; es en su forma oxidada, a la que tienden de manera inexorable por ser la de menor contenido de energía.

Los metales en sus formas oxidadas no son de utilidad al hombre, ya que en comparación con su presentación metálica decrecen sensiblemente en sus propiedades, que los hacen atractivos; estas son: resistencia mecánica, -- conductividad térmica y eléctrica, ductilidad, maleabili-

dad, dureza y belleza.

Podemos considerar al fenómeno corrosivo como un proceso natural por el cual los metales regresan a su forma estable (oxidada), lo cual implica un deterioro en la infraestructura, riesgo en la seguridad de depósitos, transportes, conductos y construcciones en general; siendo así la corrosión un fenómeno digno de estudiarse, evaluarse, y de ser posible controlarse.

*Desde el punto de vista económico podemos considerar el estudio efectuado por el National Bureau of Standards en Estados Unidos (Efectos Económicos de la Corrosión Metálica, Departamento de Comercio, 1979); en el año de --- 1975 los costos por corrosión metálica se estimaron en 70 billones de dólares, lo cual constituye un 4.2 % del Producto Nacional Bruto. El estudio indica que un 15 % (--- 10.5 billones de dólares, 0.6 % del Producto Nacional Bruto), pudiera evitarse.

En países con desarrollo tecnológico parecido al de México, como Egipto, una investigación a lo largo de 3 -- años mostró que los efectos económicos por la corrosión -- metálica eran del orden de los 475 millones de dólares -- (4.9 % del Producto Nacional Bruto de Egipto).

Estudios realizados en México consideran que las pérdidas anuales debidas a los procesos de corrosión son de aproximadamente 3 billones de pesos anuales. Sin embar--go, es cierto que una gran parte de los problemas tenidos por corrosión en la industria, así como los costos que éstos representan, pueden ser reducidos hasta en una tercera parte con solo prestar la debida atención a detalles - simples de diseño, mantenimiento y a las técnicas ingenie riles básicas empleadas en el control y protección de la corrosión de equipos.

En general, podemos considerar el costo de la corro sión entre el 2 y el 4 % del Producto Nacional Bruto para la mayoría de los países.

El renombrado informe Hoar de la Gran Bretaña desglo sa los costos debidos a la corrosión de la siguiente mane ra: transportes (26 %), naval (21 %), construcción (18 %) e industrias del petróleo y química (13 %), etc.

Lo interesante señalado por estos estudios es: de 20 a 25 % del costo total de la corrosión se pudo haber evi- tado.

Es la corrosión una parte del conocimiento científ-

co digna de ser estudiada, no solo desde el punto de vista económico, sino por la posibilidad de evitar pérdidas humanas y ecológicas; no podemos permitir que la infraestructura de nuestro País se desmorone en forma de herrumbre.

La reciente encuesta propuesta a la Industria Química Mexicana (Ciencia y Desarrollo, núm. 64, p. 103, sept., 1985) muestra la presencia del fenómeno en mas del 90 % de las industrias encuestadas.

* Los datos aportados en esta sección 1.1.0 provienen de la referencia (7).

1.2.0 LA CORROSION EN PRESENCIA DE PETROLEO CRUDO Y GASOLINAS

La corrosión es un fenómeno de naturaleza electroquímica. Siendo los hidrocarburos en forma pura aislantes, no se consideran sustancias agresivas (corrosivas), pero los compuestos que los acompañan pueden propiciar el fenómeno y ocasionar grandes pérdidas.

Las propiedades agresivas encontradas en el crudo se deben a un contenido abundante de agua con sales inorgánicas, ácido sulfhídrico y dióxido de carbono. Particularmente vulnerables a la corrosión son las instalaciones -- con depósitos antiguos cuando tienen agua con gran contenido de sales y algunas veces hasta agua de mar, la cual se introduce al pozo para obtener la mayor cantidad de -- crudo aumentando la presión en el yacimiento; esta operación además contribuye al desarrollo de procesos bacterianos que reducen los sulfatos y contribuyen a la aparición del ácido sulfhídrico en el sistema. El contenido de ácido sulfhídrico en los productos de los pozos se incrementa año con año. La formación de emulsiones estables agua-petróleo promueve el desarrollo de la corrosión localizada (picaduras) debido a una desigual concentración --

del electrolito (agua con sales) en la superficie del metal, siendo éste parte de un depósito, una tubería, una bomba, un buque tanque, etc.

En general, a una velocidad media de flujo mayor de 2 ms^{-1} , las películas formadas por los inhibidores son arrastradas, es decir, en muchos conductos los inhibidores no serían efectivos. Al ser aislante el petróleo, las propiedades protectoras se ven favorecidas por el continuo contacto de éste con la superficie metálica.

En el primer paso de la refinación se pretende eliminar el agua y las sales que contiene, sin embargo parte del agua y iones cloruro permanecen en el petróleo.

Los cloruros de los metales (principalmente calcio y magnesio) que contiene o arrastra el petróleo durante su manejo, al entrar en contacto con la fase acuosa, por su alta solubilidad en ésta (mas de 25 g en 100 g de agua) - dejan al ión cloruro libre, el cual es oxidante y propicia la corrosión; además, por su tamaño, fragiliza el acero. Por lo anterior se le considera una sustancia agresiva.

Aunque la cantidad de cloruros inorgánicos se reduce

a 20 o 30 mg l⁻¹, no se excluye la posibilidad agresiva - de estos en posteriores calentamientos, lo cual es un serio problema en reductores de viscosidad y equipos de descomposición térmica (cracking).

Algunas instalaciones son marcadamente susceptibles al ataque por corrosión, como en los depósitos. La corrosión es mayor en el fondo del tanque donde se facilita la acumulación de agua, habiéndose observado grandes daños - en la zona donde se presenta la interfase agua-petróleo.

En los tanques para combustible de los aviones, durante el vuelo, el frío separa las fases y promueve la corrosión.

Es común para quienes limpian tanques de combustible (desde vehículos hasta plantas industriales) encontrar en el fondo agua y la presencia del fenómeno corrosivo.

La corrosión por dióxido de carbono se caracteriza - por la formación de picaduras, mientras que la producida por ácido sulfhídrico se manifiesta por la formación de - una superficie quebradiza y la presencia de fisuras.

Para fines de exposición se presentan separadamente

las sustancias agresivas (CO_2 y H_2S), aunque pueden corroer simultaneamente al acero.

1.2.1 Corrosión por Dióxido de Carbono.

El daño causado por la corrosión bajo condiciones industriales es grande en presencia de dióxido de carbono - disuelto o en fase gas. Es conocido que a altas temperaturas y presiones el dióxido de carbono es un depolarizador catódico.

En las tuberías, un incremento en la velocidad media de flujo de 2 a 8 m s⁻¹ incrementa la corrosión en un factor de 1.5 a 2, la cual también aumenta al incrementarse la presencia de agua o de dióxido de carbono.

Afortunadamente la corrosión por dióxido de carbono no es acompañada por la fragilización debida al hidrógeno, pero forma picaduras.

1.2.2 Corrosión por Acido Sulhídrico.

Solo el aluminio y algunas de sus aleaciones (Al-Mg) tienen un alto grado de resistencia a la corrosión por ácido sulfhídrico, las cuales no son muy comunes en la industria.

En el proceso de corrosión, dependiendo del pH, se tendrán en el electrolito las siguientes especies: H_2S , HS^- ó S^{2-} ($K_1=8.9 \times 10^{-8}$, $K_2=1.3 \times 10^{-13}$).

Los hidrosulfuros de la mayoría de los metales son muy solubles en agua en comparación con los sulfuros que son muy poco solubles. Por esto en la corrosión del hierro se acumulan sulfuros en la superficie del metal acompañados por la fragilización debida a la formación de hidrógeno.

Como hemos observado, en la industria del petróleo el fenómeno de la corrosión es común desde la extracción hasta los productos finales, por lo que se requieren, día a día, de métodos más precisos para evaluarla y enfrentarla.

1.3.0 METODOS DE MEDICION DE LA VELOCIDAD DE CORROSION

El primer paso para enfrentar a la corrosión es conocer su naturaleza y evaluar los daños que ocasiona.

La corrosión puede presentarse de distintas maneras, figura (1.1):

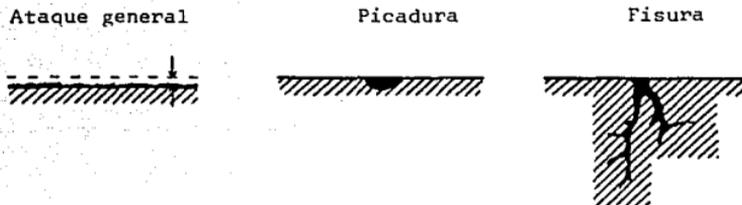


Figura (1.1): Distintas Manifestaciones de la Corrosión.

Los métodos para evaluar la velocidad de corrosión - se pueden clasificar de la siguiente manera:

- (a) Mediciones relacionadas directamente con la pérdida del metal durante el proceso de corrosión.
- (b) Mediciones que utilizan el proceso electroquímico de la corrosión, en presencia de líquidos conductores.

(c) Mediciones que no utilizan el proceso electroquímico, como la cuantificación de los productos de corrosión en el sistema en contacto con la fase metálica.

Los métodos en seguida presentados, son los comunmente utilizados en la industria del petróleo para medir la velocidad de corrosión.

Se propone, además, la utilización de un método electroquímico (resistencia de polarización), hasta ahora no empleado por la alta resistividad del medio (petróleo crudo o gasolinas).

1.3.1 Pérdida de Peso.

Las mediciones más directas de la corrosión, son las que se valen de la pérdida de peso de una pequeña muestra del mismo material del equipo a evaluar. La superficie de la muestra debe ser lo mayor posible para facilitar la detección de pequeñas pérdidas de peso.

Estas pruebas son de larga duración, lo cual es una desventaja, porque entre las mediciones (comúnmente separadas por meses) pueden ocurrir fluctuaciones y solo se obtiene un promedio de la corrosión ocurrida; la inspección de la muestra revela la posible corrosión por picaduras. Sin embargo este método es el más común y se le considera el más barato.

1.3.2 Resistencia Eléctrica.

La medición de la velocidad de corrosión mediante cambios en el valor de la resistencia eléctrica de una muestra ha sido utilizada y recomendada durante muchos años -- por la NACE (National Association of Corrosion Engineers); tiene la ventaja de medir la pérdida de metal en periodos tan cortos como una hora.

La muestra en forma de alambre es de material homogéneo (del mismo a evaluar), de superficie y sección uniforme; se coloca en el mismo sistema con las sustancias agresivas. Los aparatos utilizados (óhmmetros) detectan el -- cambio en la resistencia eléctrica que se produce por la -- pérdida del metal de la muestra (disminución del área de -- flujo de la corriente eléctrica). Además, se pueden reali-- zar las mediciones sin alterar el sistema o los productos de corrosión.

Esta técnica puede ser utilizada en cualquier siste-- ma: líquido, sólido o gaseoso.

Sus desventajas, en términos de propiciar una respues-- ta no lineal del aparato, respecto de la pérdida de peso -- son:

- (a) Al ser la muestra pequeña, la corrosión por picaduras no siempre es detectada.
- (b) En sistemas de dos o mas fases, la muestra tendría el inconveniente de no desgastarse uniformemente.

1.3.3 Análisis Químico.

La cuantificación analítica de hierro (o de otros pro
ductos solubles de la corrosión) en los sistemas en contact
o con la fase metálica, es otro método relacionado con la
pérdida del material metálico.

Esta técnica puede proporcionar resultados incorreco
tos si los productos de corrosión son insolubles o están -
muy adheridos a la superficie del metal.

Un aparato no muy caro para realizar las mediciones -
es el colorímetro que detecta hierro, cobre y otros metao
les en solución.

El método presenta la desventaja de no proporcionar -
información sobre la superficie metálica y solo puede ser
empleado en sistemas cerrados.

Así por ejemplo, la corrosión externa de un buque tano
que o la corrosión atmosférica no pueden ser evaluadas por
este método.

1.3.4 Resistencia de Polarización.

Desplazando con ayuda de un potencióstato 10 mV el potencial de corrosión tanto en sentido anódico como en sentido catódico, se observa que la densidad de corriente es una función lineal del potencial de electrodo, como se ilustra a continuación:

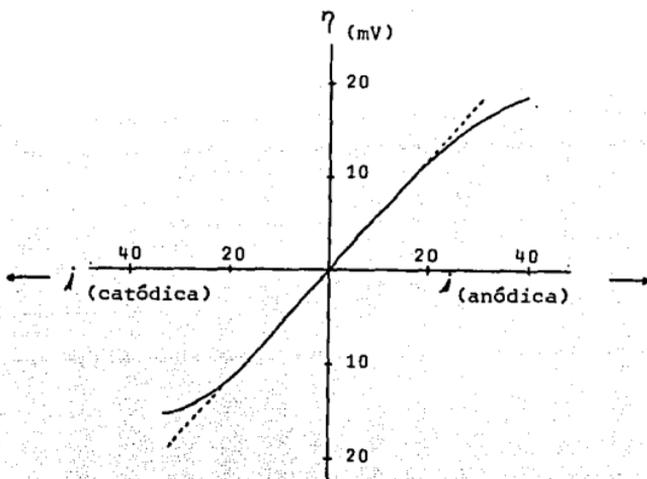


Figura (1.2): Curva de Polarización Lineal.

Donde j es la densidad de corriente provocada por el

sobrepotencial η a partir del potencial de corrosión.

En la figura (1.2) el potencial de corrosión es usado como referencia para la escala de sobrepotenciales. Esta gráfica muestra los primeros 20 mV de la curva de polarización.

La pendiente de la curva en la polarización lineal está relacionada con los parámetros cinéticos, según la expresión:

$$\frac{\Delta E}{\Delta i} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3 i_{\text{corr}} (\beta_a + \beta_c)} \quad \dots(1)$$

Donde β_a y β_c son las pendientes de Tafel de las reacciones anódica y catódica respectivamente. El término $\Delta E/\Delta i$ está expresado en ohms; de aquí que este método sea conocido como resistencia de polarización. Si los valores de β para las reacciones respectivas son conocidos, la velocidad de corrosión (i_{corr}) puede ser calculada por sustitución en la ecuación (1).

La pendiente de la curva de polarización lineal ($\Delta E/\Delta i$) es principalmente controlada por la corriente de corrosión (i_{corr}) y es relativamente insensible a los cambios en los valores de β mostrados en la ecuación (1); es posible formular una aproximación de esta ecuación asumiendo

do que los valores anódicos y catódicos de β sobre 10 mV de sobrepotencial, representan un promedio de todo el sistema en corrosión.

Por tanto la ecuación (1) se reduce a:

$$\frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{0.026}{I_{\text{corr}}} \quad \dots(2)$$

La ecuación (2) puede ser usada para calcular la velocidad de corrosión, en sistemas donde los parámetros cinéticos sean desconocidos. También se aplica a sistemas controlados por activación o difusión ($\beta_c = \infty$) para la reacción catódica.

La ecuación (2) provee una manera rápida de medir la velocidad de corrosión instantánea; las principales ventajas que presenta son:

- (a) Permite medir la velocidad de corrosión utilizando un monitor para varios sistemas a la vez.
- (b) Esta técnica puede ser utilizada para medir velocidades de corrosión pequeñas (menos de 0.1 mpy), que son difíciles y tediosas de medir por los métodos convencionales como pérdida de peso o análisis --

químico. La velocidad de corrosión es especialmente importante en las industrias nuclear, farmacéutica y alimentaria: donde trazas de impurezas pueden ser peligrosas.

- (c) Este método electroquímico puede ser utilizado para medir la velocidad de corrosión en estructuras que no pueden ser visualmente inspeccionadas o sujetas al método de pérdida de peso, las tuberías enterradas por ejemplo.
- (d) Permite realizar experiencias a nivel laboratorio, por que evalua la velocidad de corrosión instantánea.

Sus principales desventajas son no revelar la corrosión por picaduras y alterar el sistema, lo cual puede conducir a mediciones erróneas si se llegaran a transformar los productos de corrosión o la superficie metálica.

Como cualquier técnica electroquímica es difícil de utilizar en sistemas de resistencia media (electrolito). La compensación por caída óhmica del medio, en principio resolvería el problema, pero en los sistemas de alta resistencia los circuitos eléctricos convencionales (potenciostatos) no son capaces de cerrar el circuito electroquímico. Además es necesario equipo complejo de laboratorio y los resultados que se obtendrían no serían representativos para esta a

plicación. Denotamos como el principal obstáculo de la medición electroquímica la alta resistividad del medio.

En la referencia (1) se propone la construcción de -- una probeta como se muestra en la siguiente figura:

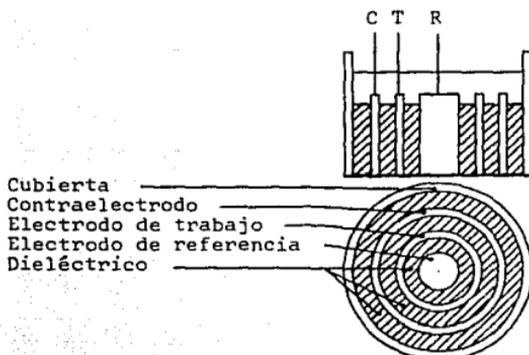


Figura (1.3): Estructura Interna de la Probeta.

La probeta consiste de tres elementos metálicos; un disco central y dos anillos concéntricos (0.25 a 0.64 mm de ancho), todos separados por dieléctrico y con una cubierta de 13 mm de diámetro, se recomienda tubo AISI 316 SS, referencia (1).

Los elementos internos se extienden aproximadamente 1 cm en el cuerpo de la probeta. En la vista inferior, el

disco central es el electrodo de referencia (R), el siguiente anillo constituye el electrodo de trabajo (del mismo material del equipo a evaluar, T) y el anillo exterior es el contraelectrodo (C).

Hasta aquí nos encontramos frente a una prueba electroquímica normal. El primer problema al que nos enfrentamos es la activación de la superficie dieléctrica, la cual se logra colocando la probeta en una disolución acuosa al 40 % de hidróxido de potasio, a una temperatura de 80°C, aproximadamente durante una hora. Se lava con agua destilada y se coloca en una disolución al 15 % de ácido clorhídrico a 60°C, durante 30 segundos con el fin de remover el óxido de hierro; se lava con agua destilada y finalmente se seca con una corriente de aire.

El proceso de activación es específico para cada dieléctrico utilizado, pero el propósito es el mismo. El ataque químico transforma la superficie dieléctrica (fenólica en este caso), en un conductor iónico. La conductividad iónica que aparece en la superficie del dieléctrico es pequeña, similar a un capilar de Luggin en dos dimensiones entre los electrodos de trabajo y referencia.

Esto esencialmente elimina el efecto de la resistivi-

dad del medio para las pruebas electroquímicas. El equipo comunmente utilizado para las mediciones en disoluciones conductoras, puede ser ahora utilizado para medir la velocidad de corrosión instantánea en los oleoductos.

En la referencia (1) se presentan valores de la velocidad de corrosión en oleoductos por el método de resistencia de polarización y via pérdida de peso para el mismo sistema, con resultados similares ($\pm 10 \%$), lo cual valida el método planteado.

Tratándose de desarrollos tecnológicos, en las referencias (1) y (11), se describe al dieléctrico como "una resina fenólica comercial"; el presente trabajo tiene como objetivo seleccionar del mercado, o en su defecto sintetizar y caracterizar la resina para la construcción de la probeta, siendo este el principal obstáculo para la aplicación del método aquí descrito.

1.4.0 GENERALIDADES SOBRE RESINAS FENOLICAS

Las resinas fenólicas son conocidas desde principios - de siglo, siendo sus materias primas fenoles y aldehidos. - También son conocidas como resinas fenol-formaldehido, siendo estos reactivos los más utilizados para su síntesis. -- Con base en la proporción de estos y a su utilización, han sido clasificadas en dos grupos: Novolac y Resol.

1.4.1 Novolac.

Son resinas fenólicas con importancia comercial, pues son utilizadas como adhesivos para aceros en balatas y equipos de frenado, principalmente en la industria automotriz.

Son conocidas también como resinas fenólicas de dos pasos, porque una vez aplicadas deben ser sometidas a un ca--lentamiento bajo presión para adquirir sus propiedades adhesivas. Respecto de la relación equimolecular tienen un ex--ceso de formaldehído y en su presentación comercial contie--nen un 20 % de disolventes; un ejemplo de estas resinas es la Redux 64 producida por Ciba-Geigy.

1.4.2 Resol.

Fueron utilizadas hasta hace treinta años para recubrir fibras naturales y lograr su impermeabilización; en la actualidad son utilizadas en pequeña escala como aglutinantes de abrasivos y tabiques refractarios.

Se les conoce como resinas fenólicas de un solo paso; respecto de la relación equimolecular tienen un exceso de fenol, en sus presentaciones comerciales contienen hasta un 50 % de carga.

Aunque su resistencia mecánica es buena y son inactivas a los agentes químicos, no son utilizadas para este fin, puesto que en el mercado se encuentran polímeros de menor costo como el PVC.

2.0 DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1.0 METODOLOGIA GENERAL

- 2.1.1 Proceso de Activación.
- 2.1.2 Evaluación de la Conductividad.
- 2.1.3 Muestras Industriales.
- 2.1.4 Resinas Sintetizadas en el Laboratorio.

2.2.0 SINTESIS DE LA RESINA

- 2.2.1 Reactivos.
- 2.2.2 Catalizadores.
- 2.2.3 Reacción.
- 2.2.4 Obtención de la Resina.
- 2.2.5 Evaluación Química de la Superficie.

El presente capítulo, en su primera parte, refiere la metodología para seleccionar la resina una vez formada; en la segunda parte se presenta detalladamente la síntesis de la resina seleccionada, de la cual se analizan los cambios químicos ocurridos en la transformación de la superficie - aislante en conductora, para concluir acerca del fenómeno de transferencia de carga.

La resina así seleccionada formará parte de la probeta propuesta en el capítulo 1.0, que tiene como fin medir la velocidad de corrosión en presencia de líquidos no conductores.

2.1.0 METODOLOGIA GENERAL

Una vez obtenidas las resinas en forma sólida se procederá a evaluar su conductividad antes y después del proceso de activación. Este procedimiento será tomado como base de selección para la resina buscada, la cual deberá presentar - conductividad superficial después del proceso de activación.

2.1.1 Proceso de Activación.

La resina en forma sólida, será sumergida durante una hora en una disolución acuosa de hidróxido de potasio al 40 % en peso, a una temperatura de 80°C; posteriormente se lavará con agua destilada y será colocada durante 30 segundos en una disolución acuosa de ácido clorhídrico al 15 % en peso a 60°C; finalmente se lavará con agua destilada y se secará con una corriente de aire.

El lavado con ácido clorhídrico no forma parte de la activación; es una limpieza de óxidos formados en las partes metálicas de la probeta.

Es importante realizar el proceso completo por ser este la base en la selección de la resina.

2.1.2 Evaluación de la Conductividad.

Tratándose de un fenómeno superficial no se reporta en la bibliografía un valor de conductividad como una propiedad del material, referencia (11); para un sistema en específico se mide la resistencia total, por ejemplo, la encontrada entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo para una probeta ya construida. Lo anterior tiene por fundamento que en la conducción superficial no se considera un área de flujo de corriente.

La activación en la superficie de la resina quedará demostrada cuando esta sea un conductor eléctrico, para lo cual se utilizará el dispositivo mostrado en la siguiente figura:

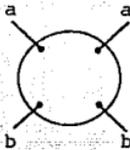


Figura (2.1): Conexiones para Evaluar la Conductividad.

A la muestra en forma de cilindro (pastilla), se le conectarán con pintura de plata (plata coloidal) cuatro alambres de cobre lo más distantes posible, figura (2.1);

entre las terminales señaladas como "a", se impondrá -- una diferencia de potencial, seguida de la medición de la corriente que circula entre las terminales señaladas como "b".

La disposición de las terminales concuerda con la técnica conocida como "cuatro puntos". Esto facilita -- la reproducibilidad de la prueba en aparatos previamente diseñados; pero al tratarse de una superficie los -- postulados físicos que rigen a la técnica de los cuatro puntos no son aplicables, como la consideración de una superficie con densidad de corriente homogénea.

La superficie activada es de forma circular con -- diámetro de 1.4 cm.

Los resultados para evaluar la conductividad toma-- rán como base el voltaje aplicado y la corriente medi-- da.

Activada la superficie y comprobada la conductivi-- dad, se procederá por medios mecánicos (lijado) a reti-- rar la superficie activa, para verificar la ausencia de conductividad y demostrar que la activación es un fenó--

meno superficial.

2.1.3 Muestras Industriales.

- (a) Ciba-Geigy proporcionó una muestra de la resina novolac Redux 64 (utilizada como pegamento para balatas), la cual no forma sólidos y solo adquiere propiedades adhesivas en capas delgadas por su alto contenido de disolventes (20 %).

Se pretendió utilizar arena y sílice como cargas, pero la resina, con éstas, no solidificó; no se probaron metales ni sus óxidos porque la carga debe ser inerte a la activación y a la transmisión eléctrica superficial.

El problema de solidificación de la resina se extiende al hecho de que, formando parte de la probeta, no se puede realizar el llamado segundo paso bajo presión, debido a la disposición geométrica de esta y los electrodos en la probeta.

Por lo anteriormente expuesto esta resina no fué seleccionada.

- (b) Poli-resinas Huttenes Albertus proporcionó una muestra de resinas fenólicas en exceso de fenol (re

sol).

Aunque las resinas se obtuvieron en forma sólida, al ser sometidas al proceso de activación se provocó la liberación de la carga, seguida del desmoronamiento de la resina.

2.1.4 Resinas Sintetizadas en el Laboratorio.

Se sintetizaron resinas fenol-formaldehido en distintas proporciones, por catálisis alcalina y ácida, siendo esta última la que proporcionó las características de conductividad superficial tras el proceso de activación.

Las resinas obtenidas por catálisis alcalina formaban pastas amarillas que no lograban solidificar y tras un calentamiento excesivo degeneraban en sólidos carbonizados y porosos. Es necesario agregar: si la síntesis se realiza por catálisis alcalina, un proceso activacional con este mismo tipo de sustancias no tiene sentido.

La siguiente sección trata en forma detallada la preparación de la resina seleccionada.

2.2.0 SINTESIS DE LA RESINA

2.2.1 Reactivos.

2.0 g de fenol, R.A.

2.5 g de formalina, 36-38 % formaldehido acuoso.

Fenol: Sólido transparente cristalino, delicuescente, - tóxico y cancerígeno; provoca intoxicación por - absorción cutánea.

Formaldehido: Gas tóxico, cancerígeno, inflamable y explosivo, su presentación comercial es una disolución acuosa al 36-38 % en peso. En caso de ser necesario, el formaldehido puro puede ser sintetizado e instantáneamente, burbujeado en el seno de la reacción; de esta manera se evita el exceso de agua, pero el riesgo es muy alto.

Los reactivos son, como se observa, sustancias peligrosas que deben ser almacenadas y manejadas en campanas extractoras.

Es recomendable, si se desea repetir las experien--

cias aquí mostradas, leer las etiquetas y documentarse acerca de las medidas de seguridad en el manejo de reactivos y catalizadores.

2.2.2 Catalizadores.

Se recomienda utilizar para las cantidades de reactivos mencionadas en la sección 2.2.1, 5 (cinco) gotas de ácido colrhídrico en solución acuosa al 36.5-38 % en peso.

En la bibliografía se presentan formulaciones con ácido sulfúrico y con ácido fosfórico; el primero presenta el inconveniente de ser tan activo que carboniza una parte de la resina, dejando el resto poroso y heterogéneo; - el segundo forma una resina de poca dureza que no solidifica completamente, además de tomar un tiempo de reacción de entre 5 y 6 horas.

2.2.3 Reacción.

Pesar 2 g de fenol, agregar 2.5 g de formalina, en un tubo de ensayo y agitar a disolución total.

La reacción de disolución es endotérmica y también se puede lograr sumergiendo el tubo de ensayo, que contiene los reactivos, en un baño María. En caso de realizar este calentamiento será necesario enfriar a temperatura ambiente antes de agregar el ácido.

La siguiente fase, es agregar el catalizador (HCl). Las experiencias en el laboratorio muestran que de no seguirse las indicaciones aquí presentadas, se provocan explosiones o proyecciones de los reactivos. En caso de pretender reproducir este experimento, se recomienda tomar como base 0.5 g de fenol.

El ácido debe ser agregado gota por gota, con una separación de al menos 5 segundos; se nota la formación de un precipitado blanco, el cual debe ser disuelto con agitación, para impedir la formación heterogénea de la resina. Durante esta fase al notar un burbujeo, calentamiento o vibración del tubo, es necesario enfriar este con agua para disminuir los riesgos mencionados.

El tubo se coloca a baño María y adquiere con el --- tiempo (30 minutos), una opalescencia uniforme hasta no-- tarse la separación en dos fases; en este punto termina - la posibilidad de proyección o explosión. La resina se - encuentra en la parte inferior.

La fase explosiva químicamente se considera como la formación de los llamados alcoholes fenólicos, en las po-- siciones 2 y 4 (orto y para) respecto del hidroxilo en el fenol, que son las que presentan una mayor densidad elec-- trónica, figura (2.2):

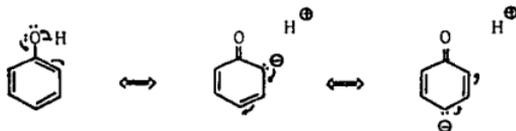


Figura (2.2): Las posiciones 2 y 4 (orto y para) son las más activas a reactivos electrofílicos.

El mecanismo de reacción para la formación de la re-- sina consta de dos fases:

- (a) Formación de alcoholes fenólicos, figura (2.3).
- (b) Polimerización por condensación, figura (2.4).

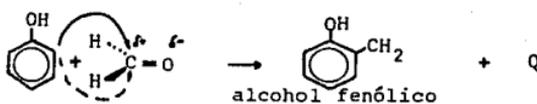


Figura (2.3): Formación de los Alcoholes Fenólicos.

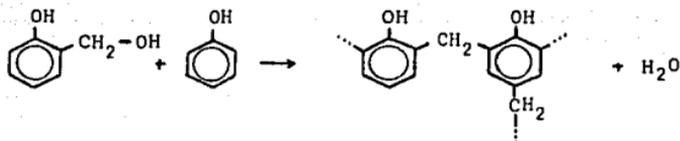


Figura (2.4): Polimerización por Condensación.

La siguiente figura (2.5) nos muestra la posibilidad de enlaces, así como la estructura general de la resina seleccionada:

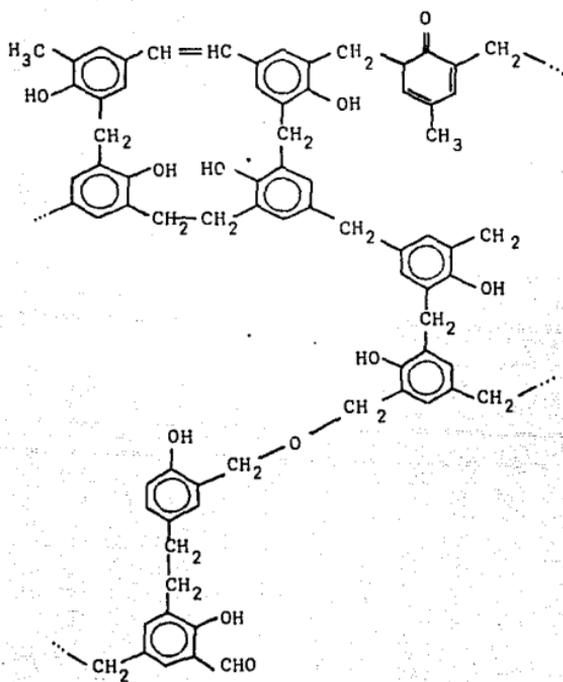


Figura (2.5): Estructura Química de la Resina.

2.2.4 Obtención de la Resina.

Como se observa en la sección anterior (2.2.3), la resina se separa de la fase acuosa por tener una mayor densidad y puede ser aislada como cualquier líquido, siempre y cuando se realice el manejo inmediatamente después de la separación de las fases. Este es el momento indicado de trasladar a un molde si se desea una forma en específico.

El aumento de la viscosidad es proporcional al tiempo y se acelera con el calentamiento en baño María; bajo estas condiciones la resina se puede retirar del molde a los 45 minutos de haberse separado las fases.

2.2.5 Evaluación Química de la Superficie.

Se pretendió realizar la técnica de reflexión de rayos X, para lo cual se requería de un vacío de 10^{-12} torr, pero al aplicarlo a las muestras, éstas desprendían agua continuamente y no se pudo aplicar dicha técnica.

Se obtuvo el espectro en infrarrojo (IR) de la superficie mediante la técnica de espectroscopía IR por reflexión múltiple para antes y después de la activación.

En la técnica de espectroscopía IR por reflexión múltiple el haz incidente se refleja en la muestra, y este haz reflejado es el analizado por el detector para conocer así la estructura de la superficie.

3.0 RESULTADOS EXPERIMENTALES

3.1.0 CONDUCTIVIDAD

3.2.0 EVALUACION QUIMICA DE LA SUPERFICIE

3.3.0 CARACTERISTICAS GENERALES

3.1.0 CONDUCTIVIDAD

Las medidas de potencial e intensidad de corriente - para la resina seleccionada (sección 2.1.2) son las siguientes:

	V	I
Antes de la activación:	3.5 V	0
Superficie activada:	3.5 V	0.6 mA
Eliminación de la superficie activada:	3.5 V	0

La resina tipo Resol que se obtuvo en forma sólida, - antes del proceso de activación con un voltaje aplicado - de 3.5 V se observó que no conducía la corriente, posteriormente se disolvía en el proceso de activación (sección 2.1.3).

3.2.0 EVALUACION QUIMICA DE LA SUPERFICIE

Las figuras (3.1) y (3.2) son, respectivamente, los espectros de infrarrojo, para la superficie antes y después de la activación.

El presente estudio no tiene como fin conocer la estructura de la resina (la cual se puede consultar en la bibliografía, sección 2.2.3), sino concluir acerca de los cambios químicos ocurridos en el proceso de activación.

Las principales diferencias en los espectros se localizan en los siguientes números de onda:

1200 cm^{-1} : No activada: Se manifiesta el enlace -
(3.1) del grupo hidroxilo a un anillo bencénico.

Activada : No se manifiesta el enlace del grupo hidroxilo a un anillo bencénico.

3600-3000 cm^{-1} : En esta zona se manifiesta característicamente la unión oxígeno-hidrógeno del grupo hidroxilo; se puede observar que

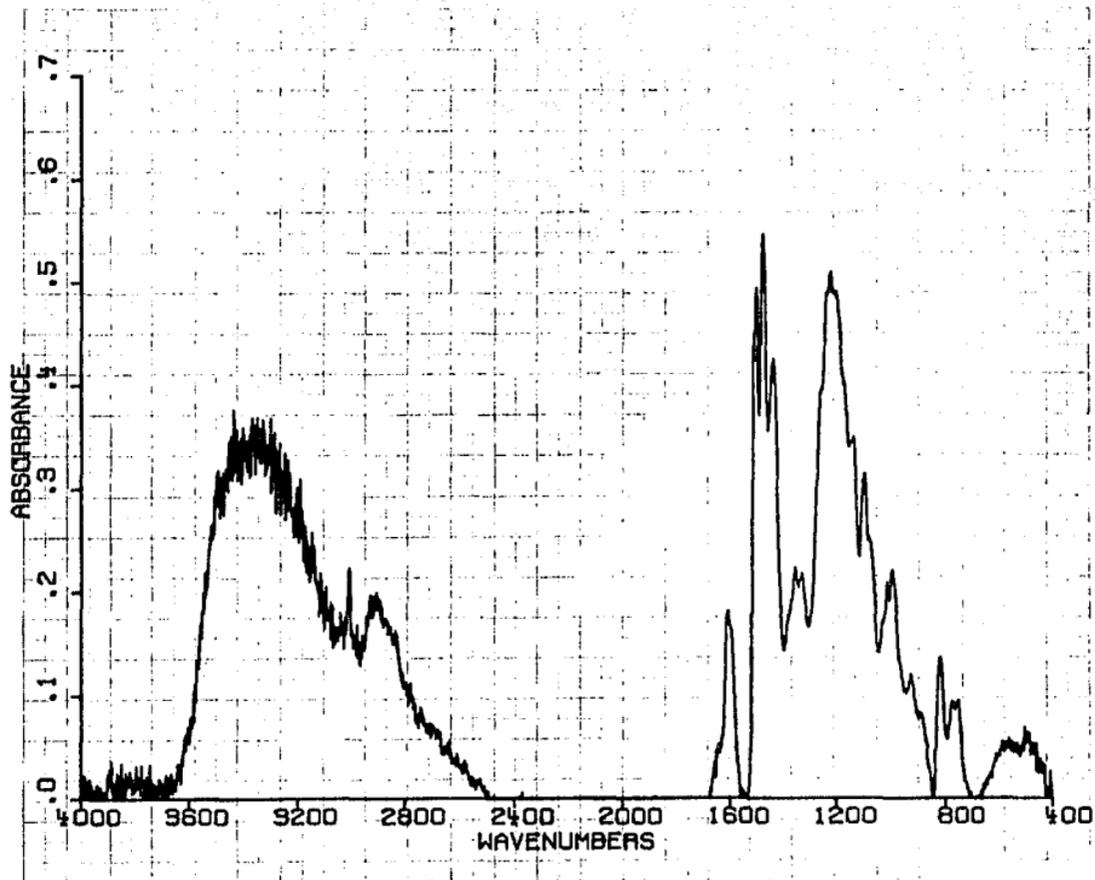
la respuesta del aparato no es la misma para las dos superficies.

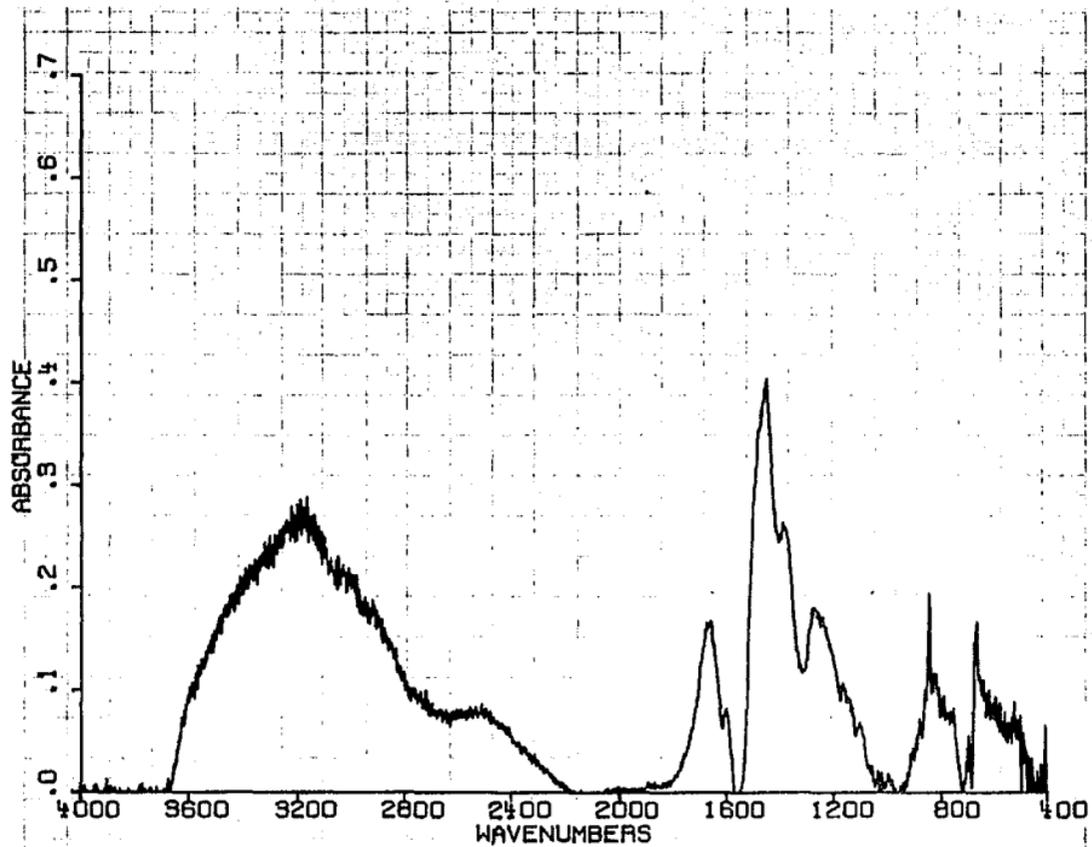
Para ambos casos, en los números de onda de 810-850 cm^{-1} se manifiesta un anillo bencénico trisustituido.

El ruido en los espectros IR se debe a la no perfecta uniformidad de la superficie.

Figura (3.1), página 56: Espectro IR de la Superficie no Activada.

Figura (3.2), página 57: Espectro IR de la Superficie Activada.





3.3.0 CARACTERISTICAS GENERALES

La resina en forma general se puede describir como un sólido blanco, opalescente y homogéneo. Su dureza aumenta con el tiempo sin llegar a ser quebradiza; sin activar, con el tiempo tiende a una coloración rosada en la superficie, provocada por los productos de oxidación del fenol en exceso.

Una vez formada puede ser manejada y transportada --, sin problemas, no es sensible a la humedad ni a los agentes agresivos.

4.0 D I S C U S I O N

4.1.0 NOTAS ACERCA DE LA PROBETA

4.2.0 OTRAS PRUEBAS ELECTROQUIMICAS

En este capítulo se consideran los pasos a seguir -- después de este trabajo para la construcción de la probeta y su posible utilización en otras pruebas electroquímicas, como la extrapolación de Tafel y los diagramas de Evans.

4.1.0 NOTAS ACERCA DE LA PROBETA

Para la construcción de los electrodos, el de trabajo deberá ser del mismo material a evaluar; el electrodo de referencia deberá ser sólido como plata/cloruro de plata o cobre/sulfato de cobre, el cual no debe ser atacado por las sustancias que contiene el petróleo y como contra electrodo se podrá utilizar grafito (comunmente utilizado para los estudios en acero).

Al separarse las dos fases durante la síntesis de la resina, se puede vaciar esta en la probeta, ya conteniendo los electrodos, o bien, realizar la inmersión de la probeta en la resina y posteriormente limar los sobrantes; en los dos casos se continuará con el proceso activacional de la resina y la limpieza de óxidos en la superficie de los electrodos (sección 2.2.4).

4.2.0 OTRAS PRUEBAS ELECTROQUIMICAS

La posibilidad de realizar otras pruebas electroquímicas, como los diagramas de Evans y la extrapolación de Tafel serían otras aplicaciones de la probeta propuesta.

Para realizar dichas pruebas es necesario tomar en cuenta las siguientes consideraciones:

- (a) El método propuesto para evaluar la velocidad de corrosión (resistencia de polarización), no aleja sensiblemente al sistema de sus condiciones de corrosión (tan solo 10 mV) y es el reportado en la bibliografía como válido.
- (b) Posiblemente al aplicar grandes diferencias de potencial (polarización) al sistema, la superficie activa de la resina se comporte como un conductor y no de información del sistema en corrosión.

Posiblemente la respuesta obtenida por medio de la probeta no sea directamente representativa del sistema en corrosión sino proporcional a éste.

5.0 CONCLUSIONES

Con base en los resultados experimentales obtenidos se puede concluir lo siguiente:

- 1.- La resina sintetizada cumple los requerimientos señalados en las referencias (1) y (11).
- 2.- La evaluación química de la superficie realizada antes y después del proceso de activación, señala un cambio en el fenol en exceso, transformándose en el conductor iónico en la superficie en forma de fenóxido de potasio.
- 3.- Desde el punto de vista mecánico, su resistencia es suficiente para formar parte de la probeta durante condiciones experimentales y de operación.

" POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU "

6.0 A P E N D I C E S

El presente apéndice tiene como finalidad presentar de una manera breve y sistemática la preparación de la resina.

- 1.- Reactivos: 2.0 g fenol R.A.
2.5 g formalina R.A.
5 gotas HCl R.A. 36.5-38 %
- 2.- Mezclar el fenol y la formalina hasta disolución (se puede calentar).
- 3.- Agregar a temperatura ambiente, 5 gotas de ácido con intervalos de 5 segundos entre gota y gota.
- 4.- Calentar en baño María; si se presentan burbujes o calentamiento excesivo, enfriar para evitar la proyección de reactivos o la explosión.
Cuando se separan las fases, la resina está formada y se puede proceder a colocarla en un molde.
A partir de este momento la viscosidad aumentará al transcurrir el tiempo de calentamiento.
- 5.- El tiempo total estimado para la síntesis es de 45 minutos.

Investigaciones posteriores realizadas en el Instituto Mexicano del Petróleo revelan que estando el baño de calentamiento a 70°C se evitan los riesgos de proyección o explosión.

En la referencia (11) se propone la construcción de una probeta con los electrodos en forma de placas paralelas (cuatro juegos de electrodos), conectados por la superficie activa de la resina, éste sistema es más conocido.

7.0 BIBLIOGRAFIA

- (1) Jasinski, R.J. and Efird, K.D. "Electrochemical Corrosion Measurements in Crude Oil" CORROSION NACE, Vol. 43, No. 8, August 1987.
- (2) Martin, R.W. "The Chemistry of Phenolic Resins" --- John Wiley & Sons, Inc. USA 1956.
- (3) *Nathan, C.C. "Corrosion Inhibitors in Refineries -- and Petrochemical Plants" Part 1 and 2.
- (4) *Parker, I.M. "Control of Internal Corrosion of Pipelines Carrying Refined Petroleum Products".
- (5) *"Control of Internal Corrosion of Pipelines Carrying Crude Oil"
- (6) *"Inhibition of Tanks and Other Structures Handling Crude Petroleum"
- (7) Genescá, J. y Avila, J. "Mas allá de la Herrumbre" Fondo de Cultura Económica S.A. de C.V. México 1986.
- (8) Schaschl, E. "Methods for Evaluation and Testing

of Corrosion Inhibitors".

(9) Fontana, M.G. and Green, N.O. "Corrosion Engineering"
Mc. Graw Hill. p: 344-345, 1978.

(10) Barón, P.D. y López, G.L. TESIS "Electropolimerización
y Caracterización de Naftalenos Sustituídos"
UNAM 1988.

(11) Jasinski, R.J. European Patent Application EP 174768,
Mar. 1986, CA105;81994P.

*Las citas incompletas se refieren a artículos dentro
del compendio conocido como "Nathan, C.C." en la bi-
blioteca del IMP y en la del Departamento de Ingenie-
ría Química Metalúrgica de la Facultad de Química de
la UNAM.