



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN**

**"INFLUENCIA DEL USO DE RESINAS EPOXICAS
EN PINTURAS ANTICORROSIVAS"**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A :
FELIPE ARMANDO SOLIS FLORES**

ASESOR: M. EN C. RAMON MORALES TORRES

CUAUTITLAN IZCALLI, EDO. DE MEXICO

1997.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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 esta 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.



FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN
 UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR
 DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

UNIVERSIDAD NACIONAL
 AUTÓNOMA DE
 MÉXICO.

U. N. A. M.
 FACULTAD DE ESTUDIOS
 SUPERIORES CUAUTITLAN

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS



Departamento de
 Exámenes Profesionales

DR. JAIME KELLER TORRES
 DIRECTOR DE LA FES-CUAUTITLAN
 P R E S E N T E .

AT'N: Ing. Rafael Rodríguez Ceballos
 Jefe del Departamento de Exámenes
 Profesionales de la F.E.S. - C.

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS:

Influencia del uso de resinas epóxicas en pinturas anticorrosivas

que presenta el pasante: Felipe Armando Solís Flores
 con número de cuenta: 9056903-0 para obtener el TITULO de:
Ingeniero Químico

Considerando que dicha tesis reúne los requisitos necesarios para ser discutida en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

A T E N T A M E N T E .
 "POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"
 Cuautitlan Izcalli, Edo. de Méx., a 7 de Abril de 1997

PRESIDENTE	I.Q. Fernando Orozco Ferreyra	<i>[Firma]</i>
VOCAL	M.enC. Ramón Morales Torres	<i>[Firma]</i>
SECRETARIO	M.enC. Eligio Pastor Rivera	<i>[Firma]</i>
PRIMER SUPLENTE	I.Q. Gilberto Atilano Amaya Ventura	<i>[Firma]</i>
SEGUNDO SUPLENTE	I.Q. Vladimir Alonso Escobar Barrios	<i>[Firma]</i>

DEDICATORIAS

A mis padres

Felipe Solís Espinoza de los Monteros

y

María Fernanda Flores García

***Por todo su apoyo y comprensión durante la realización de este sueño
que espero no sea el último que pueda compartir con ustedes***

A mi abuela

Rosa María Espinoza de los Monteros Bracho †

***Por que con tu amor lograste que la unión de nuestra familia fuera más sólida
y por que estoy seguro de que estarías feliz de compartir este momento conmigo.***

AGRADECIMIENTOS

A mis hermanos y hermanas

Ya que siempre han estado conmigo en los momentos mas importantes de mi vida.

A la U.N.A.M en su Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán

Por ser la institución que me vio crecer como profesionista.

Al M. en C. Ramón Morales Torres

Por tiempo que dedico en la dirección de esta tesis

Al Ing. Ariel Samuel Bautista Salgado

Por sus valiosos comentarios sobre el presente trabajo

A mis sinodales

Por su valiosa colaboración en la revisión de este trabajo.

A la Decimoséptima generación de Ingeniería Química

Por que con la mayoría de ustedes pase los mejores momentos de mi vida como estudiante.

INDICE

DEDICATORIAS

AGRADECIMIENTOS

OBJETIVOS

INTRODUCCION

CAPITULO 1

1. GENERALIDADES	1
1.1 ¿ Qué es la corrosión metálica ?	1
1.2 Importancia de la corrosión	1
1.3 Naturaleza de los metales	2
1.4 Diferencia entre reacción química y reacción electroquímica	3
1.5 Oxidación y reducción	5
1.6 Potencial eléctrico	6
1.7 La celda de corrosión	6
1.7.1 El ánodo	10
1.7.2 El cátodo	10
1.7.3 El electrolito	12
1.7.4 El circuito externo	13
1.7.5 El oxígeno	13
1.8 Polarización	13
1.8.1 Polarización por activación	14
1.8.2 Polarización por concentración	15
1.9 Principales tipos de corrosión	16
1.9.1 Corrosión localizada	16
1.9.1.1 Corrosión química	16

1.9.1.1.1	Acidos	16
1.9.1.1.2	Sales	19
1.9.1.1.3	Sulfuros	19
1.9.1.1.4	Alcalis	20
1.9.1.2	Corrosión por desplazamiento	20
1.9.1.3	Corrosión filiforme	21
1.9.1.4	Corrosión por picadura	21
1.9.1.5	Corrosión atmosférica	22
1.9.1.5.1	Nitrógeno	22
1.9.1.5.2	Oxígeno	22
1.9.1.5.3	Oxidos de nitrógeno	23
1.9.1.5.4	Agua	23
1.9.1.5.5	Temperatura y humedad	24
1.9.1.5.6	Dirección del viento	24
1.9.1.5.7	Sales higroscópicas	25
1.9.1.5.8	Polvo atmosférico	25
1.9.1.5.9	Áreas de la corrosión atmosférica	26
1.9.1.5.9.1	Rural	26
1.9.1.5.9.2	Industrial	26
1.9.1.5.9.3	Marina	26
1.9.1.6	Corrosión en concreto	27
1.9.1.7	Corrosión por desgaste	31
1.9.2	Corrosión no localizada	33
1.10	Productos de corrosión	33
1.11	Métodos para el control de la corrosión	35
1.11.1	Selección de materiales	35
1.11.2	Uso de inhibidores	36
1.11.3	Barreras	37

1.11.4 Protección catódica	37
1.11.5 Sobrediseño	37

CAPITULO 2

2. RESINAS EPOXICAS	38
2.1 Clasificación	39
2.2 Características químico-estructurales de las resinas epóxicas	39
2.3 Propiedades físicas y eléctricas de las resinas epóxicas	41
2.4 Usos y aplicaciones de las resinas epóxicas	43
2.5 Tipos de resinas epóxicas	44
2.5.1 Resinas epóxicas Bisfenol A éter glicéridas	45
2.5.1.1 Preparación de resinas epóxicas de bajo peso molecular base bisfenol A	45
2.5.1.2 Preparación de resinas epóxicas de alto peso molecular base bisfenol A	49
2.5.1.3 Propiedades de resinas epóxicas base bisfenol A	51
2.5.1.4 Otras resinas epóxicas base glicéridas	52
2.5.1.4.1 Resinas epóxicas base bisfenol bromadas	52
2.5.1.4.2 Epoxi fenol y cresol novolacs	53
2.5.1.4.3 Aductos éter glicérido en fenol aldehído	54
2.5.1.4.4 Éter glicéridos fenol-hidrocarburo novolac	56
2.5.1.4.5 Eteres glicéridos en dioles alifáticos	57
2.5.1.4.6 Aminas aromáticas glicéridas	58
2.5.1.4.7 Amidas e imidas éter heterocíclicas	59
2.5.1.4.8 Éter glicéridos	60
2.5.1.4.9 Resinas epóxicas fluoradas	61

2.6	Proceso y tecnología de curado	62
2.7	Agentes de curado multifuncionales	63
2.7.1	Poliaminas	63
2.7.1.1	Poliaminas alifáticas	64
2.7.1.2	Amidopoliaminas	64
2.7.1.3	Diaminas cicloalifáticas	64
2.7.1.4	Diaminas aromáticas	65
2.7.2	Anhídridos	66
2.8	Agentes de curado misceláneos multifuncionales	67
2.8.1	Ácidos policarboxílicos (poliésteres)	68
2.9	Reacciones de epóxidos y mecanismos de curado	68
2.9.1	Poliadición	70
2.9.1.1	Reacciones de adición con poliaminas y poliamidas	70
2.9.1.2	Poliadición de ácidos polibásicos y ácidos anhídridos	73
2.9.1.3	Poliadición con fenoles y tioles	80
2.9.2	Polimerización	83
2.9.2.1	Catalizador aniónico	83
2.9.2.2	Catalizador catiónico	86
2.10	Influencia del curado en las propiedades de las películas.	88
2.11	Caracterización ASTM para las pruebas a resinas epóxicas.	91
2.11.1	Alcance	91
2.11.2	Patrones ASTM	91
2.11.2.1	Contenido epóxico	92
2.11.2.2	Cloruro hidrolizable	93
2.11.2.3	Cloro total	93
2.11.2.4	Viscosidad	93
2.11.2.5	Color	94
2.11.2.6	Densidad	94

2.11.2.7 Contenido no volátil	94
2.11.2.8 Valor ácido	95

CAPITULO 3

3. PINTURAS ANTICORROSIVAS EPOXICAS	96
3.1 ¿ Qué es una pintura anticorrosiva ?	96
3.2 Clasificación de pinturas	97
3.3 Componentes de una pintura	98
3.3.1 Pigmentos	99
3.3.2 Clasificación general	100
3.3.2.1 Pigmentos inorgánicos	101
3.3.2.2 Pigmentos orgánicos	101
3.3.3 Clasificación según su funcionalidad	102
3.3.3.1 Pigmentos coloridos	102
3.3.3.2 Pigmentos reforzadores	102
3.3.3.3 Pigmentos inhibidores	104
3.3.3.4 Pigmentos metálicos	105
3.3.4 Solventes	106
3.3.5 Resinas (vehículo)	107
3.3.5.1 Resinas alquidálicas	110
3.3.5.2 Resinas poliester	110
3.3.5.3 Poliuretanos	110

3.3.5.4 Resinas fenólicas	111
3.3.5.5 Resinas epóxicas	112
3.3.5.6 Resinas acrílicas	113
3.3.5.7 Resinas de poliestireno	114
3.3.5.8 Resinas vinílicas	114
3.4 Características principales de una pintura anticorrosiva	115
3.4.1 Permeabilidad	115
3.4.2 Resistencia al agua	120
3.4.2.1 Absorción de agua	120
3.4.2.2 Velocidad de transferencia de humedad	121
3.4.2.3 Gradiente térmico a través del recubrimiento	125
3.4.2.4 Osmosis	125
3.4.3 Fuerza dieléctrica	126
3.4.4 Resistencia química	127
3.4.5 Resistencia al paso de iones	128
3.4.6 Adhesión	128
3.4.7 Resistencia a la abrasión	129
3.4.8 Habilidad para expandirse y contraerse	129
3.4.8 Resistencia a la intemperie	129
3.5 El sistema de recubrimiento	130
3.5.1 "Primer"	130
3.5.2 Cuerpo	131
3.5.3 Capa superior	132

CAPITULO 4

4.1 Consideraciones en la selección de un recubrimiento	138
4.2 Preparación de las superficies por proteger	140
4.2.1 Preparación de superficies metálicas	142
4.2.2 Preparación de superficies del tipo pétreo	144
4.2.2.1 Ladrillo	144
4.2.2.2 Concreto	144
4.2.2.3 Yeso	144
4.3 Recomendaciones	145
4.4 Diseño de estructuras para el uso de recubrimientos	145
4.4.1 Problemas de los recubrimientos relacionados con el diseño de estructuras	146
4.4.1.1 Estructuras de acero	147
4.4.1.2 Juntas clavadas y remachadas	149
4.4.1.3 Juntas roscadas	151
4.4.1.4 Juntas soldadas	152
4.4.1.5 Problemas relacionados con la relación de áreas catódica y anódica.	153

CAPITULO 5

5. CONSUMO DE RESINAS EPOXICAS Y PINTURA ANTICORROSIVA EN LA REPUBLICA MEXICANA.	154
5.1 Estadística del mercado mexicano de resinas epóxicas y pintura anticorrosiva	154
5.2 Principales distribuidores de resinas epóxicas en la Republica Mexicana	156
5.3 Análisis estadístico del comportamiento PIB-CNA-TIEMPO de resinas epóxicas en la República Mexicana.	156

5.4 Aspectos importantes sobre el consumo de resinas epóxicas en la Unión Americana	162
5.4.1 Costo de importación de resinas epóxicas de E.U.A a la República Mexicana.	166
CONCLUSIONES	167
BIBLIOGRAFIA.	169

OBJETIVOS :

Dentro del campo de diseño en Ingeniería Química existen cuatro variables básicas a considerar: presión, temperatura, flujo y composición. Con las cuales se puede dimensionar cualquier equipo de proceso. Aunadas a estas existen otras no menos importantes, que denominaremos variables externas (ambientales, económicas, etc...). Las cuales justifican los materiales de construcción y el sistema protector a utilizar para inhibir el proceso de corrosión.

El sistema de recubrimiento protector a utilizar, dependerá del tipo de ambiente o ambientes a los que se vaya a someter la superficie y su elección a menudo es una tarea difícil, en comparación con la selección de los materiales de construcción, ya que la variedad de ambientes es tan grande, como el número combinaciones de sistemas protectores.

La selección del sistema protector no solo involucra el diseño original, sino la facilidad para poder suministrar el mantenimiento adecuado.

El uso de pinturas anticorrosivas elaboradas a base de resinas epóxicas ha ganado terreno en los últimos años por sus excelentes propiedades y gran versatilidad.

Es por esto que el presente trabajo pretende cumplir con los siguientes objetivos:

- 1.- Proporcionar al ingeniero las bases necesarias para el estudio del proceso de corrosión y los principales problemas que se suscitan en una planta de proceso, como sus posibles soluciones.

2.- Dar a conocer las ventajas del uso de recubrimientos epóxicos en sistemas protectores para inhibir el proceso de corrosión proporcionando información como: obtención, usos y aplicaciones, haciendo énfasis en la importancia de los procesos y mecanismos de curado.

3.- Establecer la importancia que tienen las resinas epóxicas en el campo de las pinturas anticorrosivas, y los demás componentes como. pigmentos y solventes.

4.- Estudiar los aspectos mas importantes a considerar en la selección y aplicación de una pintura anticorrosiva.

5.- Proporcionar la información necesaria acerca del consumo de resinas epóxicas en los últimos años dentro de la República Mexicana y su relación con el mercado estadounidense.

INTRODUCCIÓN.

Es del conocimiento que la economía de un país gira en torno a su capacidad de proporcionar bienes y/o servicios que satisfagan sus necesidades y las de otros países.

Para realizar dicha tarea se hace uso de los correspondientes consumos de energía en sus diferentes formas, mano de obra así como el uso de maquinaria, equipo e instalaciones, los cuales por su funcionalidad y materiales de construcción son casi siempre muy costoso, el hierro y sus diversas aleaciones con carbón (acero) son los materiales de construcción típicos de equipos de proceso, maquinaria y estructuras, debido a su alta resistencia mecánica y la nobleza de estos al someterlos al proceso de transformación. La mayor limitante de este tipo de materiales es la alta susceptibilidad al proceso de corrosión, si las condiciones para que dicho proceso se lleve a cabo son favorables.

Debido a esto se han desarrollado nuevas aleaciones cobaltadas y/o niqueladas obteniéndose buenos resultados como en el caso del acero inoxidable, cuya limitante mas importante es su alto costo, ya que este material puede llegar a costar de 5 a 7 veces mas que el hierro común.

El uso de materiales plásticos para la construcción de equipos ha dado buenos resultados, ya que estos aparte de proporcionar buena resistencia mecánica, también le proporcionan buena resistencia a la corrosión. El uso de los materiales poliméricos para el uso en equipos de proceso es quizá el mas investigado hoy en día, aunque también tiene sus limitaciones como en el caso de los equipos de transferencia de calor, ya que estos materiales son susceptibles a éste, no obstante existen algunos que tienen la capacidad de sufrir ciclos de calentamiento y enfriamiento sin afectar sus propiedades físicas y químicas. Por

otra parte el sobrepasar los límites de temperatura, en los cuales el polímero se comporta como tal puede incluso provocar la degradación de estos materiales.

Debe hacerse mención que el uso de materiales plásticos y aceros inoxidables, no solo es una alternativa sino una necesidad, como en el caso de la industria alimenticia y farmacéutica. Industrias donde el ambiente y equipos de proceso deben ser estériles. El uso de carcazas de bombas y tuberías de plástico son un buen ejemplo de esto.

Sin embargo se estima que la mayoría de los materiales de construcción involucrados en una planta de proceso, lo constituyen tanto el hierro como el acero al carbón; es por esto que paralelo al desarrollo de nuevas aleaciones y materiales resistentes a la corrosión, también se desarrollan nuevos recubrimientos protectores para materiales como el hierro, acero al carbón, etc. los cuales crean una barrera entre el medio ambiente y el sustrato.

El campo de los recubrimientos orgánicos es quizá el más desarrollado en lo que se refiere a barreras protectoras, así como el desarrollo de las materias primas para su adecuada formulación. No cabe duda que los recubrimientos orgánicos más versátiles son las pinturas, ya que por sus características anticorrosivas, aplicatividad y costo no pasan desapercibidas cuando se piensa en la protección de los equipos y en la realidad casi siempre son utilizadas.

Dentro de este mismo contexto, la materia prima más importante para la producción de pinturas anticorrosivas, sin duda es el vehículo, el cual se compone de una mezcla resina solvente, de estos dos la resina es la que le proporciona las características principales de protección anticorrosivo, mientras que el solvente proporciona la facilidad necesaria para la aplicación al sustrato. Las resinas

alquidáticas son sin lugar a duda el caballo de batalla de la mayoría de los recubrimientos, sin llegar a ser las mejores funcionalmente hablando.

Las resinas epóxicas por otra parte, debido a sus propiedades asombrosas al ataque corrosivo, tanto atmosférico como químico, han ganado terreno desde su aparición y hasta la fecha se siguen perfeccionando, ya que su demanda por el campo de la industria de recubrimientos primarios cada día aumenta debido a sus características de adherencia y flexibilidad por mencionar algunas. Es por esto que el presente trabajo hace hincapié en los principales métodos de obtención, características y usos de este tipo de resinas.

Debe hacerse mención que la utilización de los recubrimientos orgánicos no es la única alternativa en el campo de la barreras protectoras, ya que se han realizado una infinidad de esfuerzos para minimizar el proceso de corrosión, en la mayoría de estos se han obtenido buenos resultados, como en el caso de los recubrimientos metálicos tales como: galvanizado, anodizado y cromado, teniendo como limitante su alto costo.

Debe de mencionarse también que el utilizar barreras protectoras no es el único método existente en el campo de prevención de la corrosión por lo que mas adelante se mencionaran algunos otros.

CAPITULO 1

1. GENERALIDADES.

1.1 ¿Qué es la corrosión metálica?

Es el ataque destructivo de un metal por reacción química o electroquímica, causado por un cambio en configuración electrónica, debido a que los electrones de sus últimas órbitas pasan del estado basal al excitado, provocado por una diferencia de potencial. Originando que el metal cambie su estado de oxidación del metálico al iónico.^(10,38)

1.2 Importancia de la corrosión

La importancia de los estudios de la corrosión es doble, en primer lugar figura el aspecto económico, que comprende la reducción de las pérdidas de material que se producen por el desgaste progresivo o rotura repentina de: tuberías, recipientes, componentes metálicos de máquinas, estructuras marinas, etc. En segundo término hay que considerar la conservación de los recursos naturales, aplicada en principio a los metales, cuya reserva mundial es limitada, y cuyo consumo incluye las correspondientes pérdidas de consumos de energía y agua, que acompañan a la producción y montaje de las estructuras metálicas. No menos importante es el consiguiente ahorro de potencial humano, que se emplea en diseñar y reconstruir los equipos metálicos corroídos, que de otra manera sería utilizado para otros fines útiles a la sociedad.

Las pérdidas económicas pueden ser divididas en: 1) pérdidas directas y 2) pérdidas indirectas; entendiéndose como pérdidas directas, los costos por reponer maquinaria y estructuras corroídas, o sus partes componentes, tales como tubos

condensadores, silenciadores de tubos de escape, conductos y tuberías, tejados metálicos, etc., en los que se incluye la mano de obra necesaria.

Las pérdidas directas incluyen el costo extra debido al empleo de aleaciones y metales resistentes a la corrosión.

Las pérdidas indirectas son difíciles de estimar ya que estas dependen de innumerables factores. He aquí algunos factores a considerar:

- 1.- Interrupción en la producción.
- 2.- Pérdidas de producto
- 3.- Pérdidas de rendimiento
- 4.- Contaminación de los productos
- 5.- Pérdidas por sobrediseño

Las pérdidas indirectas son aún más difíciles de establecer en los casos de pérdida de salud o vida. Por explosiones o fallos imprevistos de instalaciones químicas, accidentes de aviación, ferrocarriles o automóviles, debido a fallos repentinos por corrosión de piezas importantes, ya que entonces su valor va más allá de toda interpretación posible en términos de dinero.⁽⁶⁰⁾

1.3 Naturaleza de los metales

La aplicación de conceptos electroquímicos desarrollados por los primeros investigadores proporcionaron medios y métodos modernos para el control de la corrosión. Ellos propusieron que la primera razón por la que el hierro es corroido, es por que después de haber reducido al mineral del que proviene, éste es termodinámicamente inestable. Esto no es sorprendente, ya que como se sabe, los minerales generalmente no se encuentran libres (aislados) en la naturaleza. En el

caso del hierro, éste se encuentra combinado en grandes cantidades con oxígeno y sulfuros.

Metales como: estaño, cobre, plata y oro pueden encontrarse libres y combinados con otros minerales. En este caso la extracción del metal requiere una pequeña entrada de energía.

Es decir, mientras mayor es la energía necesaria para lograr la extracción del metal, mayor será la inestabilidad de éste

La Tabla 1.1 muestra una lista de prioridades en la energía de activación para la extracción de diferentes metales.

Potasio	Mayor energía
Magnesio	
Berilio	
Aluminio	
Zinc	
Cromo	
Hierro	
Níquel	
Estaño	
Cobre	
Plata	
Platino	
Oro	Menor energía

Tabla 1.1 Lista descendente de energías de activación necesarias para la extracción de metales.⁽²¹⁾

1.4 Diferencia entre reacción química y reacción electroquímica

Reacción química.- Es aquella en la que se llevan a cabo la transformación de especies químicas para dar origen a otras, expresadas como:



Donde:

A, B, C y D representan las especies químicas involucradas en la reacción

a, b, c y d representan sus respectivos coeficientes estequiométricos.

Reacción electroquímica.- Es aquella donde se presenta un intercambio de electrones entre especies químicas provocado por una diferencia de potencial, el cual puede ser impuesto ó generado por la naturaleza misma de las especies involucradas, y consta de dos semireacciones que se llevan a cabo de forma simultánea, las cuales pueden expresarse como:



Donde:

A^{n+} Es la especie por reducir, es decir gana electrones

ne^- Es el número total de electrones

A Es la especie reducida

Por otra parte:

Reacción de oxidación



Donde:

- A Es la especie por oxidar, es decir pierde electrones
- n_e Es el número total de electrones intercambiados
- A^{n+} Es la especie oxidada.

En el proceso de corrosión se pueden involucrar, tanto reacciones químicas como reacciones electroquímicas, siendo estas últimas las que proporcionan la información necesaria para poder determinar bajo qué condiciones de diferencia de potencial podrá provocar que el metal se corra.

1.5 Oxidación y Reducción

Dos términos utilizados con frecuencia en electroquímica son la oxidación y la reducción. En el proceso oxidativo, una especie definida (generalmente elementos metálicos) pierde densidad electrónica para pasar a un estado de oxidación más estable.

Por otra parte en el proceso reductivo una especie definida (generalmente elementos no metálicos) aceptan densidad electrónica para formar compuestos que a su vez pueden ser estables o inestables.

Los metales tienen diferentes capacidades para oxidarse o reducirse. Esto depende fundamentalmente de su configuración electrónica. El oro por ejemplo, existe primero en estado de oxidación en forma de metal. En comparación con el potasio el cual existe primero como óxido y en estado iónico en forma de sal.

1.6 Potencial eléctrico

Uno de los factores mas importantes que influyen en la corrosión es la diferencia de potencial eléctrico de metales no similares, cuando están acoplados conjuntamente y sumergidos en un electrolito. Este potencial se debe a las naturalezas químicas de las regiones anódica y catódica, alguna indicación de cuales metales pueden ser anódicos en comparación con el hidrógeno, está dada por la serie estándar de fuerza electromotriz. La celda estándar de hidrógeno se asigna con un valor de cero y el potencial desarrollado por media celda del metal en cuestión acoplado a media celda estándar se compara con la celda de hidrógeno. Los metales más activos de la parte superior de la lista exhiben una tendencia más fuerte a disolver que aquellos que aparecen al final de la lista. Es decir son mas ionizables.

Como regla general los elementos situados en la parte superior son mas reactivos, es decir tienden a formar iones con gran facilidad, y por el contrario los elementos ubicados en la parte inferior son muy estables, por lo tanto, se corroen difícilmente por la poca capacidad que tienen a formar iones.

Por lo general los metales activos forman una gran variedad de compuestos como: hidruros, sulfuros, halogenuros, por su capacidad de ceder densidad electrónica, al combinarse con elementos no metálicos, mientras que los metales inertes como el oro y platino solo forman algunas aleaciones entre metales del mismo grupo de la tabla periódica. En la tabla 1.2 se muestra una serie de reacciones con su potencial de oxidación asociado.

1.7 La celda de corrosión

La corrosión es esencialmente un proceso electroquímico, que es originado por parte o el total del metal que está transformándose del estado metálico al

iónico. La corrosión requiere un flujo de electricidad entre ciertas áreas de la superficie de un metal a través de un electrolito, el cual es cualquier solución que contiene iones. Los iones son átomos o grupos de átomos eléctricamente cargados. Por tanto un electrolito puede ser el agua pura, soluciones ácidas o alcalinas de cualquier concentración. Los electrodos pueden ser dos diferentes clases de metales o distintas áreas sobre la misma pieza de metal. La conexión entre el ánodo y el cátodo puede ser mediante un puente metálico, pero la corrosión se lleva a cabo simplemente por contacto. Para que fluya la electricidad, debe haber una diferencia de potencial entre los electrodos. A continuación se explicará

Reacción de oxidación	potencial estándar en Volts a (25°C)
$K = K^+ + e^-$	-2.922
$Ca = Ca^{2+} + 2e^-$	-2.870
$Na = Na^+ + e^-$	-2.714
$Mg = Mg^{2+} + 2e^-$	-2.340
$Al = Al^{3+} + 3e^-$	-1.670
$Mn = Mn^{2+} + 2e^-$	-1.050
$Zn = Zn^{2+} + 2e^-$	-0.762
$Cr = Cr^{3+} + 3e^-$	-0.710
$Fe = Fe^{3+} + 3e^-$	-0.440
$Cd = Cd^{2+} + 2e^-$	-0.402
$Tl = Tl^+ + e^-$	-0.336
$Co = Co^{2+} + 2e^-$	-0.277
$Ni = Ni^{2+} + 2e^-$	-0.250
$Sn = Sn^{2+} + 2e^-$	-0.136
$Pb = Pb^{2+} + 2e^-$	-0.126
$H_2 = 2H^+ + 2e^-$	0.000
$Cu = Cu^{2+} + 2e^-$	0.345
$Cu = Cu^+ + e^-$	0.522
$Ag = Ag^+ + e^-$	0.800
$Pd = Pd^{2+} + 2e^-$	0.830
$Hg = Hg^{2+} + 2e^-$	0.854
$Pt = Pt^{2+} + 2e^-$	1.200
$Au = Au^{3+} + 3e^-$	1.420
$Au = Au^+ + e^-$	1.680

Tabla 1.2 Reacciones de oxidación con su respectivo potencial estándar.⁽²¹⁾

en forma detallada como se lleva acabo dicho proceso, explicando los principales elementos de la celda de corrosión.

La figura 1.1 muestra las reacciones químicas completas en las que toman parte el ánodo y cátodo, presentes en la corrosión de una tubería de hierro.

Se puede observar que la primera reacción ocurre en la zona anódica, ésta ocurre cuando el hierro metálico en contacto con la solución, libera dos electrones para formar Fe^{2+} . La zona I es el área justo donde después de haberse liberado el ion, reacciona con iones hidroxilo para formar hidróxido ferroso insoluble. El hidróxido ferroso es transitorio pero puede precipitar en la interfase y corroer el metal.

La reacción que toma lugar en la zona II es la que forma Fe_3O_4 el cual se genera por una reacción compleja entre hierro, oxígeno y agua con la liberación de iones hidrógeno. El Fe_3O_4 es un material negro semisólido, donde el producto de corrosión es seco y frecuentemente con grietas amarillentas a través de éste.

La zona III es el tope del tubérculo encima del ánodo, donde la reacción toma lugar en forma mas directa. En primer lugar el Fe_3O_4 reacciona con oxígeno para formar hidróxido férrico hidratado o Fe_2O_3 . Este es un producto amarillento-rojizo.

Por otra parte los iones negativos en el electrolito tales como: carbonatos, cloruros y iones hidróxido, son atraídos hacia el área anódica, ya que los iones positivos de hierro son más eficaces en este punto. Los iones hidróxido reaccionan

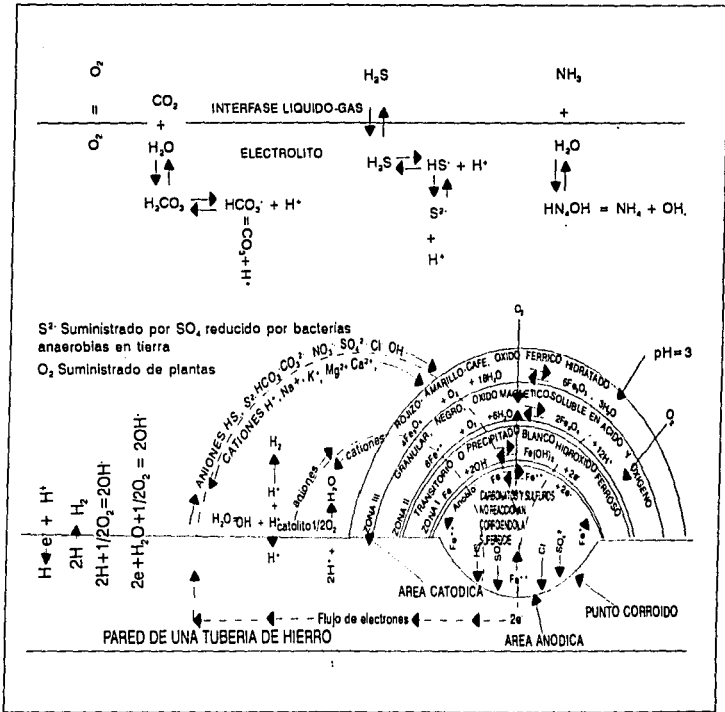


Figura 1.1 Representación esquemática del proceso de corrosión. (21)

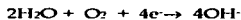
con iones ferrosos para formar hidróxido ferroso, quedando en la solución iones hidrógeno para formar condiciones ligeramente ácidas

1.7.1 El ánodo

El primero de los cuatro elementos necesarios para que pueda existir la celda de corrosión es el ánodo, que es el área del metal donde se lleva a cabo la pérdida de electrones. En la figura 1.2 se describen en forma independiente las reacciones involucradas en la zona anódica.

1.7.2 El cátodo

El segundo elemento de la celda de corrosión es el cátodo. Las reacciones que se llevan a cabo son esencialmente reacciones de neutralización, las cuales pueden ser de la siguiente forma:



La primera reacción de neutralización es la de los iones hidrógeno con electrones para formar hidrógeno gaseoso. Las burbujas de gas son formadas rápidamente, por lo que un volumen de gas hidrógeno puede ser obtenido sumergiendo hierro metálico en una solución de ácido clorhídrico, como se muestra en la figura 1.3.

El potencial de electrodo al equilibrio (referido al hidrógeno) para el hierro a 25°C, en contacto con una solución normal de iones ferrosos es de -0.44 Volts. El hierro por esta razón desplaza hidrógeno del agua. Este es el primer paso del

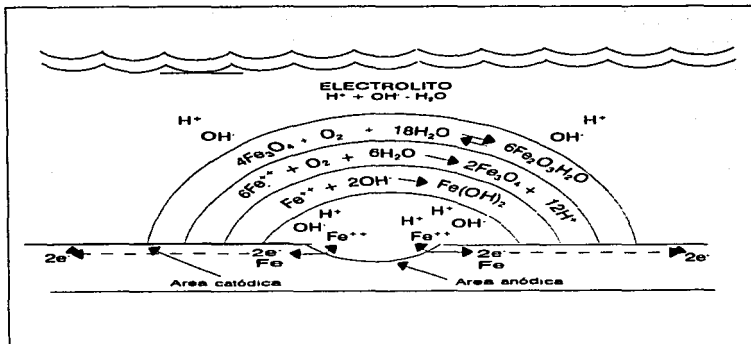


Figura 1.2 Reacciones en el ánodo.⁽²¹⁾

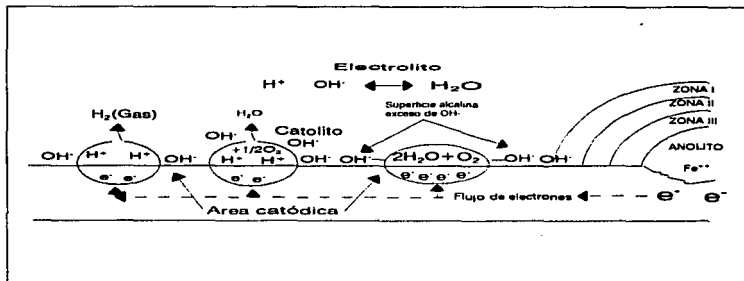


Figura 1.3 Reacciones en el cátodo.⁽²¹⁾

proceso de corrosión, y por esta razón una de las reacciones mas importantes involucran al hierro.

La segunda reacción también remueve hidrógeno del área catódica en la superficie del metal. En la tercera reacción el hidrógeno atómico reacciona con oxígeno formando agua. En la cuarta reacción, el oxígeno reacciona con agua y electrones para formar iones hidroxilo. Esta reacción es importante desde el punto de vista de los recubrimientos, ya que los iones hidroxilo son fuertemente alcalinos. Algunos recubrimientos deben de ser muy resistentes a los álcalis, ya que estos tenderán a saponificarse y desintegrarse en el sustrato.

De ahí que se recomiende el uso de pigmentos inhibidores tales como: pigmentos de acero inoxidable y plomo, por su estabilidad electrónica, y no como en el caso de los metales de transición susceptibles a cambios de configuración electrónica.

1.7.3 El electrolito

El tercer elemento en la celda de corrosión es el electrolito. La conductividad de la solución en la superficie del metal es la clave en la velocidad del proceso de corrosión. Una solución con baja conductividad o alta resistencia, produce reacciones lentas de corrosión; por otra parte, soluciones con alta conductividad y baja resistencia proporcionan reacciones rápidas de corrosión.

El agua pura, aunque es relativamente un pobre conductor, contiene iones móviles (H^+ y OH^-) los cuales pueden tomar parte en el proceso de corrosión. Aunque las reacciones que los involucran ocurran en forma lenta.

1.7.4 El circuito externo

El cuarto elemento es la superficie donde se genera el ánodo y el cátodo. Si hay dos piezas de metal, estas deben de ponerse en contacto o deben tener una conexión externa con el fin de que el proceso de corrosión tome lugar. La conductividad o resistencia en el circuito externo ayuda a determinar la velocidad en el proceso de corrosión.

1.7.5 El oxígeno

El oxígeno puede ser considerado como el quinto elemento en la celda de corrosión. Sin oxígeno el proceso de corrosión es extremadamente lento. Este elemento es muy importante en casi todas las reacciones de corrosión, en primera instancia para remover los iones hidrógeno desde el cátodo y permitir la adición de electrones para ser neutralizados. Cuando el hidrógeno forma una película al acumularse en la superficie, los electrones no son neutralizados tan fácilmente y la celda de corrosión puede ser polarizada.

1.8 Polarización

Los productos de corrosión que se generan en este proceso actúan como resistencia para que el proceso se lleve a cabo. Para que este proceso continúe es necesario eliminar los productos del ánodo y cátodo. En algunos casos, la evolución del gas hidrógeno en el cátodo es muy lenta, y la acumulación de la capa de hidrógeno sobre el metal retarda la reacción, lo cual se conoce como polarización catódica; sin embargo el oxígeno disuelto en el electrolito puede reaccionar con el hidrógeno acumulado para formar agua, permitiendo de esta forma que la corrosión avance.^(14,18) El fenómeno de polarización se puede observar en la figura 1.4

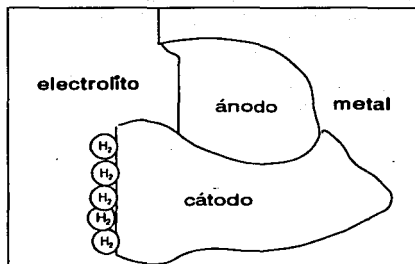


Figura 1.4 Polarización del cátodo local mediante una película de hidrógeno.⁽²⁾

Es de interés primordial el conocer la velocidad a la cual se desarrollan las reacciones catódicas y anódicas que pueden ser determinadas por métodos físicos y químicos.

Cuando una reacción electroquímica se retarda, se dice que está polarizada, en general existen dos tipos de polarización: La polarización por activación y por concentración.

1.8.1 polarización por activación.

Esta se refiere a aquellos factores retardadores que son inherentes a la reacción misma, como ejemplo, la velocidad a la cual los iones hidrógeno se reducen a gas hidrógeno.

La polarización por activación es función de varios factores que incluyen la velocidad de transporte del electrón al ion hidrógeno y de la temperatura del sistema por lo que la velocidad de desprendimiento del hidrógeno es muy diferente para cada metal.

1.8.2 polarización por concentración.

Este tipo de polarización se refiere al retardo de la reacción electroquímica como un resultado en los cambios de concentración en la solución adyacente a la superficie metálica.

Si la reacción procede a muy alta velocidad y la concentración de iones hidrógeno de la solución es muy baja, se puede ver que la región cercana a la superficie metálica se agota en sus iones hidrógeno puesto que son consumidos en la reacción química. Bajo estas condiciones la reacción es controlada por la velocidad de difusión de los iones hidrógeno a la superficie metálica.

La polarización por activación es generalmente el factor que controla la corrosión en ácidos fuertes, mientras que la polarización por concentración predomina cuando la concentración de las especies activas es baja, por ejemplo en ácidos diluidos o en soluciones salinas.

El conocimiento del tipo de polarización que se presenta es muy útil ya que permite predecir las características del sistema corrosivo, por ejemplo si la corrosión es controlada por la polarización por concentración, entonces cualquier incremento en la velocidad de difusión en las especies activas, como H^+ deberá incrementar la velocidad de corrosión y en un sistema de esta naturaleza, la agitación del líquido tiende a incrementar la velocidad de corrosión del metal. Por otra parte si la reacción catódica se controla mediante polarización por activación, entonces la agitación no tendrá ningún efecto en la velocidad de corrosión, lo cual

confirma que el conocimiento del tipo de polarización permite hacer predicciones muy útiles concernientes a la velocidad del proceso de corrosión

1.9 Principales tipos de corrosión

Existen dos grandes tipos de corrosión, la localizada y la no localizada. La primera de estas es fácil de identificar ya que su presencia deja una huella característica dependiendo de las condiciones de exposición; la segunda es más difícil de identificarla ya que su presencia puede deteriorar el material de construcción en lapsos de tiempo muy cortos, a este tipo de corrosión también se le denomina corrosión bajo esfuerzos.

1.9.1 Corrosión localizada

El concepto de corrosión localizada se refiere a todo ataque progresivo y visible causado por factores: atmosféricos, químicos, electroquímicos y bacteriológicos, que sufre el metal. A continuación se describen los principales tipos de corrosión localizada

1.9.1.1 Corrosión química

La corrosión química se caracteriza por el ataque a sustratos metálicos por agentes ácidos, álcalis y sulfuros entre los principales, generando ambientes sumamente drásticos para los metales.

1.9.1.1.1 Ácidos

Los ácidos tienen diferentes características corrosivas, y pueden ser divididos en diferentes grupos. Los primeros, que son los más corrosivos

químicamente hablando, son los concentrados y altamente ionizables pueden corroer metales sin presencia de oxígeno. Ejemplos de estos son los ácidos minerales, como el clorhídrico y fluorhídrico. Junto a estos dos se añade el ácido nítrico, ya que tienden a evaporarse muy fácilmente y comportarse como un gas para después ponerse en contacto con la superficie de algún metal, y si hay presencia de humedad, el proceso de corrosión se lleva a cabo rápidamente.

El metal en este proceso pierde densidad electrónica para formar algún halogenuro, nitrato, fosfato, etc. pasando nuevamente del estado de oxidación metálico al iónico, desprendiéndose gran cantidad de hidrógeno.

En muchos procesos en refinerías y en plantas químicas, la corrosión ocurre en áreas donde gases y vapores condensan juntos, para formar soluciones de ácidos diluidos. Los gases que a menudo son encontrados en estas condiciones, son el sulfúrico, fluorhídrico, clorhídrico y bromhídrico, ácidos orgánicos de bajo peso molecular como el fórmico, acético y propiónico.⁽²²⁾

Existen algunas vías para reducir la corrosión causada por ácidos fuertes, las cuales se mencionan a continuación:

- Aumentar la calidad del metal de construcción
- Prevenir la corrosión desde su formación
- Remover los corrosivos desde el proceso de formación
- Diluir los corrosivos con agua
- Neutralizar los ácidos.

La primera alternativa es muy efectiva, pero puede resultar muy costosa si el ambiente corrosivo es muy severo. Mejorar el grado metalúrgico desde acero al carbón hasta acero inoxidable o algunas otras aleaciones, puede originar que el

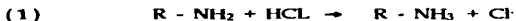
costo del equipo se incremente considerablemente y desafortunadamente las aleaciones no son inmunes a todos los tipos de corrosión.

Los dos siguientes métodos son muy difíciles de realizar en la práctica, es primeramente imposible cambiar los procesos, solo para evitar la formación de gases corrosivos. Por otra parte no se puede imaginar el remover los corrosivos desde las líneas de crudo, ya que no son económicamente imprácticos.

El adicionar agua para diluir los corrosivos removerá calor en el caso de las líneas de vapor, energía que se puede requerir en otros sistemas.

La reacción química de estos ácidos con bases, es a menudo el camino mas económico para disminuir el proceso de corrosión. El amoníaco ha sido utilizado durante muchos años para elevar el pH del agua condensada, y en los últimos 20 años se han venido introduciendo productos orgánicos de carácter básico para este mismo propósito.

El neutralizante más común es la metoxipropil amina (MOPA) y la etilen diamina (EDA). La reacción del nitrógeno contenido en estas bases con los ácidos, es muy rápida y no requiere de la presencia de agua líquida. Cada nitrógeno en la molécula puede reaccionar con uno y solo un ion hidrógeno de la siguiente forma:



Esta estequiometría no podrá ser mejorada por encima de la amina utilizada o la locación en la cual el neutralizante es aplicado, como en líneas de

alimentación, reflujos y líneas de vapor. La eficiencia de la neutralización se puede ver disminuida por una pobre atomización del neutralizante.

1.9.1.1.2 Sales

Otra clase de compuestos en esta discusión sobre corrosión son las sales. Las sales son clasificadas como: ácidos neutros, álcalis o alcalinos. La sal es el resultado de la reacción entre un ácido y un álcali. Dependiendo de la agresividad de los reactantes, se obtendrá la sal respectiva, es decir.

ACIDO	+ ALCALI	→	SAL RESULTANTE
fuerte	moderado		ácida
fuerte	fuerte		neutra
débil	fuerte		básica

Existen sales alcalinas o fuertemente ácidas capaces de ionizarse, por lo tanto son capaces de crear una celda de corrosión. Algunos ejemplos de estas son: cloruros de potasio y sodio.

1.9.1.1.3 Sulfuros

Los sulfuros constituyen otro factor importante en la corrosión química, ya que sus propiedades se asemejan a las del oxígeno por su posición en la tabla periódica. Estos al combinarse con: sodio, calcio y por supuesto hidrógeno, forman compuestos altamente corrosivos.

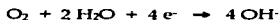
Las reacciones de sulfuración suelen ser diferentes a otras de corrosión, ya que estas se efectúan bajo condiciones de relativa sequedad, esto se debe a que el azufre reemplaza al oxígeno y la presencia de éste no es necesaria.

El sulfuro de hidrógeno reacciona directamente con el metal, y no requiere de electrolito para que la reacción de corrosión tome lugar como en los siguientes casos:



1.9.1.1.4 Alcalis

Los álcalis fuertes se localizan al final de la escala de pH y son fuertemente ionizables, ejemplos de estos son el hidróxido de sodio e hidróxido de potasio. La cantidad del ion hidrógeno presente en estos álcalis decrece a medida que el pH se incrementa, por lo que la reacción entre el hidrógeno y electrones no gobernará la velocidad del proceso de corrosión. Una reacción típica para formar soluciones alcalinas es la que envuelve al oxígeno gaseoso cuando se disuelve en agua



1.9.1.2 Corrosión por desplazamiento

Esta se incluye dentro de la corrosión química, y ocurre en soluciones con deficiencia de potencial eléctrico elevado, neutras y con oxígeno disuelto. Por ejemplo las soluciones que contienen cobre, al ponerse en contacto con el hierro transfieren electrones ocasionando que se corroa rápidamente ya que el cobre es más positivo en la serie electromotriz, por lo que acepta parte de la densidad

electrónica del hierro y precipita como cobre metálico. El cobre puede reaccionar con elementos del mismo período como: magnesio y aluminio.

1.9.1.3 Corrosión filiforme

Esta ocurre cuando la superficie del metal es contaminada con pequeñas partículas de sólidos y la superficie es expuesta a condiciones atmosféricas húmedas.

Las partículas sólidas que provocan este tipo de corrosión, son principalmente las que quedan después de que el material ha sido procesado (cortado, soldado, remachado, etc.). Estas partículas forman centros activos susceptibles a formar la celda de corrosión, comenzándose a formar grietas entrecruzadas extremadamente finas.

1.9.1.4 Corrosión por picadura

La picadura es clasificada como un tipo separado de corrosión. Esta puede tener varias formas, y es común bajo diferentes condiciones corrosivas. este tipo de corrosión es la que más se da a notar.

La corrosión por picadura es específicamente la concentración de la corrosión en una zona en particular del metal y aparece como una mancha en un área continua, esto ocurre en uniones entre dos metales, como por ejemplo el caso de latón en válvulas de acero o líneas de tubería galvanizada, y si la tubería es roscada, en contacto con la válvula de latón forma rápidamente el hoyo.

La picadura puede ocurrir en materiales inoxidables y similares expuestos al ambiente marino por períodos prolongados.

La picadura profunda toma lugar preferentemente en superficies horizontales, la causa de este ataque de debe principalmente a la distribución irregular en la superficie del metal, de algunas sales fuertes cuando estas se encuentran presentes. Como en el caso de tanques de almacenamiento, en el cual el problema es ocasionado por el frecuente cambio en cargamento sal-agua preparando el ciclo óxido-reducción.

1.9.1.5 Corrosión atmosférica

La corrosión atmosférica es la mas extensa, y desde el punto de vista de los recubrimientos, es el mas importante tipo de corrosión, ya que hay mas área del material expuesta a la corrosión atmosférica que cualquier otro tipo de corrosión. A continuación se detallan los principales elementos de la atmósfera.

1.9.1.5.1 Nitrógeno.

Aunque el nitrógeno y algunos gases inertes son los mayores componentes en la atmósfera, estos no son reactivos con los metales en circunstancias ordinarias. El nitrógeno puede ser oxidado durante tormentas eléctricas y ser el origen de nitrógeno soluble para la formación de sarro, pero su colaboración en la corrosión atmosférica es mínima.

1.9.1.5.2 Oxígeno.

El oxígeno constituye aproximadamente el 20% de la atmósfera. Este es muy reactivo y tiene un efecto sustancial en el carácter corrosivo de la atmósfera . En

otras palabras, sin la presencia de este elemento la corrosión atmosférica no se llevaría a cabo.

1.9.1.5.3 Oxidos de nitrógeno

La atmósfera contiene cientos de contaminantes químicos, muchos de los cuales se encuentran concentrados en zonas urbanas e industriales. Estos contaminantes atmosféricos alcanzan la superficie del material expuesto, incorporándose mediante la solubilidad que poseen estos en la humedad del aire o en otros caminos que involucran la vía seca. La deposición en seco envuelve la absorción de gases en la superficie e impacto en el material. La deposición en húmedo envuelve la remoción de gases y aerosoles desde la atmósfera y su precipitación en forma de tormentas, nevadas y niebla.

Muchos de estos materiales son no-corrosivos, debido a su baja reactividad ya que no pueden ionizarse en la superficie del metal y como consecuencia no pueden formar electrolitos o despasivar el metal. Existen sin embargo otros que pueden acelerar las reacciones anódicas en el proceso de corrosión, tales como: óxidos, sulfuros, cloruros y compuestos que contienen nitrógeno tales como: NH_3 , HNO_2 , NO_x , de estos últimos el que contamina en mayor proporción la atmósfera es el NO_2 y es el mayor precursor de ácido nítrico y nitratos, los cuales como ya se mencionó forman electrolitos fuertes capaces de promover la corrosión.⁽¹⁾

1.9.1.5.4 Agua.

El agua es el tercero y más importante componente en la atmósfera en términos de corrosión. Está presente en forma de vapor, en moléculas individuales disueltas en el aire, que contribuyen a la presión atmosférica total.

El contenido de agua en forma de vapor mezclado con aire varía desde cero hasta el punto de saturación y puede variar día con día dentro de este rango.

El agua líquida es un componente importante en la corrosión electroquímica, ya que disuelve materiales sólidos y gaseosos presentes en la atmósfera formando, si las condiciones del material soluble lo permiten, electrolitos fuertes promotores de la corrosión.

1.9.1.5.5 Temperatura y humedad.

Las temperaturas extremas son poco significantes desde el punto de vista de la corrosión. Por ejemplo, a temperaturas por debajo del punto de congelación, el agua se encuentra en estado sólido y no actúa como un buen electrolito, y en el otro extremo, para altas temperaturas atmosféricas, ésta no puede condensarse para formar la película en la superficie. Si la temperatura cambia, la humedad relativa lo hará también. Para humedades elevadas puede excederse el punto de rocío, iniciándose así el proceso de corrosión.

1.9.1.5.6 Dirección del viento.

La dirección del viento puede tener un efecto significativo en el proceso de corrosión. Por ejemplo en la atmósfera marina, las sales no disueltas en agua de mar son impactadas en los bordes o filos metálicos, creando una concentración mayor de electrolito en este punto, y así crear la celda electroquímica para el desarrollo del proceso corrosivo.

1.9.1.5.7 Sales higroscópicas.

Uno de los mecanismos para crear un electrolito es a través de la humedad atmosférica. Bajando el punto de rocío del vapor y su posterior depósito de las sales solubles, creando así un electrolito sumamente fuerte capaz de empezar a corroer el metal.

Este proceso es mucho más importante que el cambio de fase del vapor al condensarse en la superficie del metal.

1.9.1.5.8 Polvo atmosférico.

El proceso de corrosión puede ser afectado en forma significativa por partículas sólidas contenidas en el polvo atmosférico. Estas pueden constar de tierra, humo y tizne o pueden ser partículas de origen vegetal u hongos.

Algunos compuestos químicos como: sulfato de amonio, carbón o cloruro de sodio pueden ser incluidos en estos, dependiendo del tipo de zona.

Existen otros polvos corrosivos capaces de captar y absorber gases activos en la atmósfera, estos incluyen varias formas de carbón uniforme y tizne. El tizne absorbe frecuentemente SO_2 en los gases de chimeneas de los barcos o buques, el cual puede llegar a ser muy corrosivo. Esto es típico en los barcos cisterna cuando se quema crudo con grandes cantidades de azufre en sus calderas. Cuando las chimeneas soplan las partículas de tizne éstas se depositan en la superficie del barco, habiendo un riesgo latente de formar la celda de corrosión en cualquier parte de metal descubierto, ya que el SO_2 absorbido es promotor de soluciones ácidas.

1.9.1.5.9 Areas de la corrosión atmosférica.

Hay esencialmente tres áreas identificadas donde se presenta la corrosión atmosférica, las cuales pueden ser clasificadas como: rural, industrial y marina, éstas dependen de los siguientes factores:

1.9.1.5.9.1 Rural.

La corrosión en estas áreas depende primordialmente de: la temperatura, humedad y retención de la humedad en la superficie del metal.

1.9.1.5.9.2 Industrial.

En ciudades o en áreas industriales, la velocidad de corrosión también depende de tres factores, temperatura, humedad y retención de la humedad. A estos se les puede sumar la cantidad de material iónico soluble en la atmósfera, el cual es retenido en la película formada cuando el vapor de la atmósfera se condensa.

1.9.1.5.9.3 Marina.

Las atmósferas marinas son las que consistentemente desarrollan condiciones corrosivas, y el grado de severidad depende de diversas variables. En el caso de la humedad de la atmósfera ésta es generalmente alta, pero la temperatura es variable (tropical, templado y ártico). El contenido de cloro es variable dependiendo de la distancia hacia la línea costera.

Un ejemplo típico de la agresividad que desarrollan este tipo de atmósferas, es el que se presenta en plataformas marinas. Como se pueden observar en la figura 1.5, existen tres zonas típicas en las atmósferas marinas, las cuales se describen a continuación.

Primera zona.- Esta zona es la que comprende el material en contacto íntimo con el agua de mar (material sumergido), y es donde el proceso de corrosión se desarrolla en una forma uniforme.

Segunda zona.- Es mejor conocida como zona de marea, y es considerada como la zona de máxima corrosión, ya que está en contacto con aire con un gran contenido de oxígeno, que junto con el agua y sales forman un electrolito sumamente fuerte.

Tercera zona.- Esta comprende la parte superior de la plataforma, y aunque es menos severa que la zona de marea, también hace estragos en los metales, caracterizados por largos tubérculos en mohos y picaduras profundas. La figura 1.6 muestra el perfil del proceso de corrosión en cada una de las tres zonas.

La severidad de las atmósferas marinas no solo depende de la posición relativa con respecto al nivel del mar, sino de diversos factores físicos, químicos y bacteriológicos. La tabla 1.3 muestra algunos de los factores que colaboran en la corrosión de acero al carbón sumergido en agua de mar.

1.9.1.6 Corrosión en concreto

El mecanismo de corrosión en concreto es prácticamente un mecanismo electroquímico-biológico, donde organismos primitivos forman parte del proceso. Ya sea influyendo directamente en la velocidad del proceso de corrosión, permitiendo el desarrollo de un ambiente corrosivo o produciendo celdas

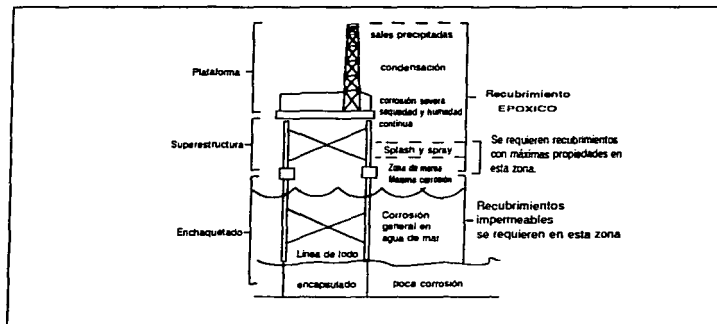


Figura 1.5 Zonas típicas de corrosión en plataformas marinas.⁽²¹⁾

electrolíticas de concentración. Los organismos que influyen en la corrosión se pueden dividir en:

- 1.- Aquellos de dimensiones microscópicas, como bacterias, lama y hongos.
- 2.- Las de dimensiones macroscópicas, como son los organismos marinos.

Los organismos más importantes que influyen directamente en la velocidad de corrosión son la bacterias alfa-reductoras.

Existen muchas especies de estas bacterias, pero todas ellas tienen la característica muy común de utilizar el hidrógeno para reducir el azufre contenido en los suelos. En las reacciones de corrosión siempre se tiene desprendimiento de H_2 en algún punto de la superficie corroída, si este hidrógeno no se elimina de la superficie, la velocidad de corrosión se reducirá. Las bacterias sulfato-reductoras

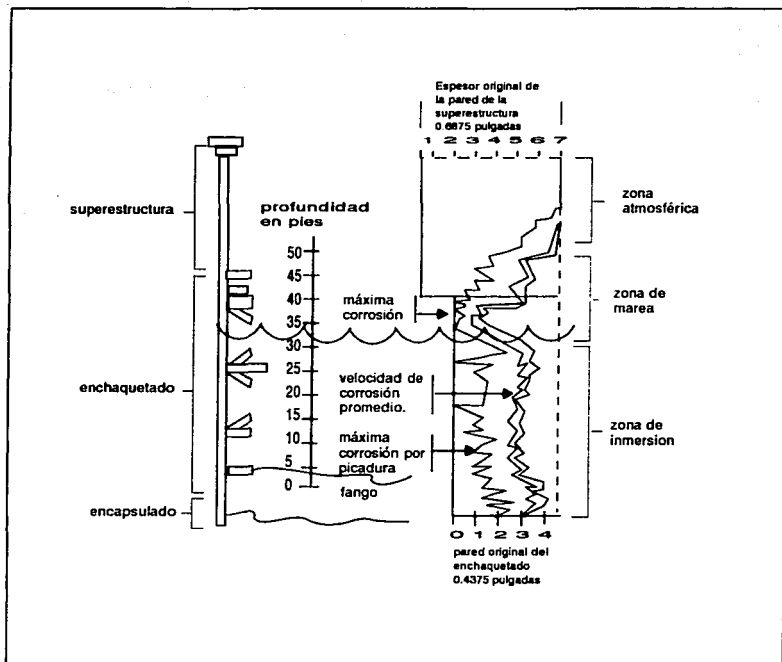


Figura 1.6 Perfil de corrosión en las diferentes zonas generadas en la atmósfera marina.⁽²¹⁾

FACTOR EN AGUA DE MAR	EFFECTOS	DESGASTE mm/año
ion cloruro	Altamente corrosivo para materiales ferrosos que -- no pueden ser pasivados-- (la sal de mar está por encima del 55% de cloruros)--	3
conductividad eléctrica	Cuando existen altas conductividades entre ánodos y -- cátodos es posible operar a -- largas distancias, así las -- posibilidades de corrosión -- son incrementadas y el ataque total puede ser mas agresivo--	hasta 1
oxígeno	El oxígeno puede despolarizar el cátodo, facilitando el -- ataque. Así el alto contenido de oxígeno incrementa la -- corrosividad --	5 promedio
turbulencia	La velocidad de corrosión es incrementada por el flujo turbulento. el movimiento del -- agua de mar puede (1) destrozar-- la barras y (2) proporcionar -- más oxígeno.--	variable
temperatura	El incremento en la temperatura ambiente tiende a acelerar el -- ataque. El agua caliente del -- mar puede depositar sarro en la superficie --	2
fatiga	La fatiga de materiales regularmente acelera la velocidad de -- corrosión.--	variable
contaminación	Los sulfuros encontrados en agua de mar aceleran el ataque.--	variable
arenas y sedimentos suspendidos	Pueden erosionar la superficie del acero y el material suspendido en el agua puede incrementar-- la tendencia a la corrosión.--	2
formación de películas	Los recubrimientos, hongos y minerales (calcio y sales de magnesio) pueden interferir con la difusión de oxígeno en la superficie	variable

Tabla 1.3 Causas y efectos de la corrosión de una tubería de acero al carbón en agua de mar.⁽²¹⁾

consumen dicho hidrógeno, con lo cual aumenta la velocidad de corrosión. Además al reducirse los sulfatos, se forma sulfuro de hidrógeno, el cual a su vez causa corrosión.⁽¹⁸⁾

Los microorganismos más importantes que permiten el desarrollo de ambientes corrosivos, son aquellas bacteria que tienen el poder de cambiar el azufre o sus compuestos en ácido sulfúrico. Las reacciones que envuelven al concreto y al metal se encuentran principalmente en construcciones. El concreto es esencialmente calcio, aluminio y sílica, y es frecuentemente alcalino, el concreto húmedo puede desarrollar un pH por encima de 13. Todos los materiales ácidos reaccionan rápidamente con el concreto, debido al calcio en la molécula compleja de cemento.

El concreto reacciona con ácido sulfúrico extremadamente diluido en forma muy rápida, causando efervescencia y precipitación del sulfato de calcio; esta reacción se lleva a cabo en alcantarillas, donde el ácido sulfúrico desarrolla bacterias y enzimas, desintegrando el concreto a razón de 2 pulgadas por año. Las reacciones que crean condiciones corrosivas se muestran en la figura 1.7.

1.9.1.7 Corrosión por desgaste

El desgaste puede ser definido como el cambio indeseado en dimensiones, por la remoción granular discreta de partículas desde superficies en movimiento, originada principalmente por acción mecánica. Se debe de tener en cuenta que a menudo la corrosión interactúa con el proceso de desgaste, ya que la partículas generadas por el desgaste reaccionan con el medio ambiente.

El desgaste en realidad no es un proceso simple, ya que un número muy grande de procesos se pueden llevar a cabo de forma independiente o en combinación.

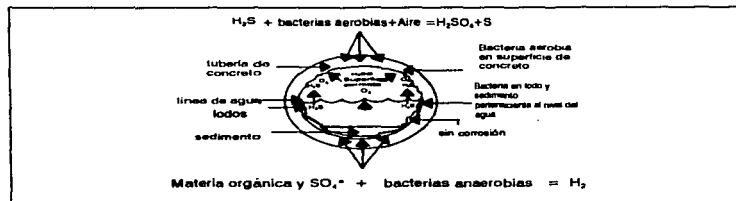


Figura 1.7 Representación esquemática del proceso de corrosión en alcantarillado mediante un ambiente ácido; generado por bacterias al reaccionar con el azúfre contenido en el concreto.⁽²⁾

Se han aceptado la existencia de cinco grandes categorías de desgaste, las cuales incluyen:

- desgaste adhesivo
- desgaste abrasivo
- desgaste corrosivo
- desgaste por fatiga
- desgaste por deformación.

En adición a estas categorías existen otras más como lo son: el desgaste por cuarteadura, impacto, cavitación y erosión.

El proceso de desgaste puede ser minimizado si se consideran aspectos tales como: dureza, modulo de elasticidad, estructura del metal, geometría, presión de contacto, temperatura, coeficiente de fricción, uso de buenos lubricantes, eliminación de contaminantes, etc.⁽⁵⁾

1.9.2 Corrosión no localizada

La corrosión no localizada comprende todo aquel proceso de ataque repentino causado por la fatiga del material debido, a todas aquellas fuerzas internas y externas sobre la superficie expuesta a dichos esfuerzos. La corrosión no localizada a menudo se denomina corrosión bajo esfuerzos donde las fuerzas mecánicas como: fuerzas de tensión y compresión tendrán poco o ningún efecto en la corrosión sobre de los metales cuando éstas actúan de forma aislada. Sin embargo, una combinación de esfuerzos de tensión y un ambiente corrosivo es una de las mas importantes causas de las fallas de los equipos y estructuras metálicas. Este tipo de ataque es propiamente conocido como "fallas de corrosión bajo esfuerzo".

La mayoría de las aleaciones son susceptibles a este ataque, pero afortunadamente el número de combinaciones aleación-corrosivo que causan este problema, son relativamente pocas. Sin embargo, hasta la fecha, este es uno de los problemas metalúrgicos más serios.⁽¹⁸⁾

1.10 Productos de corrosión.

El término producto de corrosión se refiere a las sustancias obtenidas durante las reacciones de corrosión y éstas pueden ser solubles como el caso del cloruro y sulfato de zinc o insolubles como en el caso del óxido e hidróxido de hierro.

La presencia de los productos de corrosión es una de las formas por las cuales se detecta esta, por ejemplo el óxido, Sin embargo, es conveniente notar que los productos insolubles de la corrosión no siempre son visibles, por ejemplo al exponer una pieza de aluminio al aire, se forma una película de óxido casi invisible

porque es extraordinariamente delgada, siendo esta la razón del uso extensivo del aluminio en la construcción de ventanas, cancelas y molduras automotrices.

La composición química de los productos de corrosión es una serie de varios metales complejos, que no solamente contiene óxidos y carbonatos, sino varias formas de cristales con sus combinaciones. El agua forma buenos complejos de sulfatos, sulfuros y fluoruros.^(14,18,21) La tabla 1.4 muestra varios compuestos químicos encontrados comúnmente como productos de corrosión para diferentes metales.

METAL	COMPUESTOS	OBSERVACIONES
HIERRO	a-FeOH, g-FeOOH, b-FeOOH, Fe(OH) ₂ , Fe ₃ O ₄ , a-FeSO ₄ , b-Fe(OH) ₂ , Fe(OH) ₃ , FeSO ₄ · 4H ₂ O, FeSO ₄ · 3H ₂ O	b-FeOOH Solo en atmósferas que contienen Cloruro -En atmósfera industrial -En atmósfera marina
COBRE	CuO, Cu ₂ O, CuCl ₂ , 2Cu(OH) ₂ , 2CuCO ₃ , Cu(OH) ₂ , CuSO ₄ , 3Cu(OH) ₂ , CuSO ₄ , CuSO ₄ · 5H ₂ O, Cu ₂ (OH) ₂ Cl, CuS	-En atmósfera industrial -En atmósfera marina
ZINC	ZnO, a-Zn(OH) ₂ , b-Zn(OH) ₂ , ZnCO ₃ , Zn(OH) ₂ , ZnCl ₂ , 4Zn(OH) ₂ , ZnSO ₄	-En atmósfera industrial y marina En atmósfera industrial
CADMIO	CdO, Cd(OH) ₂ , CdCl ₂ , 2CdCO ₃ , CdSO ₄ · H ₂ O, CdCl ₂ · 2H ₂ O, Cd(OH) ₂ Cl, CdS	-En atmósfera marina -En atmósfera industrial
ALUMINIO	Al(OH) ₃ gel, g-Al ₂ O ₃ , g-AlOOH,	
PLOMO	PbO, Pb(HCO ₃) ₂ , PbSO ₄ ,	
MAGNESIO	MgO, Mg(OH) ₂ , MgSO ₄ , MgCl	

Tabla 1.4 Productos de corrosión.⁽²¹⁾

1.11 Métodos para el control de la corrosión.

No existe un método universal que pueda solucionar todos los problemas de corrosión. Cada problema puede ser estudiado de forma individual y con consideraciones específicas.

Si la estructura es nueva, el método y el material de construcción lo seleccionará el ingeniero de diseño. Esto es muy importante ya que los errores que se cometan en éste punto pueden ser solucionados con la ayuda del ingeniero en corrosión, quienes conjuntamente darán solución al problema.

Existen diversos métodos para prevenir la corrosión, cada uno de estos depende del tipo de problema a solucionar ya que no es lo mismo atacar un problema de corrosión subterránea, que el de corrosión en la superficie de una plataforma marina.

De la severidad de los métodos dependerá la naturaleza de los requerimientos de diseño, que a su vez repercuten en el aspecto económico

Algunos de los métodos mas utilizados son:

- Selección de materiales de construcción específicos resistentes a la corrosión.
- Cambiando o alterando el medio corrosivo
- Usando barreras entre el metal estructural y el medio ambiente
- Usando protección catódica
- Empleando un sobrediseño

1.11.1 Selección de materiales.

El uso de materiales resistentes a la corrosión casi siempre se emplean en el diseño original de estructuras o piezas de equipo.

La resistencia de estos materiales depende de la naturaleza de los mismos, y ésta a su vez de la estabilidad en configuración electrónica, al no ceder esta última para pasar a otro estado de oxidación.

Muy a menudo la selección de materiales específicos es necesaria para condiciones severas de corrosión. En tal caso el incremento en el costo de materiales es justificado por el incremento en la vida del equipo a través de su uso.

La decisión para este tipo de protección comparado con otros métodos de control de corrosión depende de: la severidad, exposición y el costo alternativo que es el más importante.⁽¹⁸⁾

1.11.2 Uso de inhibidores.

El uso de inhibidores químicos provocan cambio en el medio, estos se usan con frecuencia en líneas de vapor, retorno de condensado, líneas de salmuera y de transporte de petróleo, intercambiadores de calor y torres de enfriamiento. De éstos existen dos tipos principales. El primero es un reactivo que remueve el oxígeno y el segundo promueve la pasividad.⁽¹⁸⁾

Muchos de estos inhibidores son usados con precaución, ya que pueden ser muy tóxicos y su selección impropia puede acelerar la velocidad de corrosión.

Las soluciones de LiBr a menudo se utilizan en procesos de absorción, refrigeración y sistemas de bombeo en caliente. El efecto de estas soluciones en equipos de acero al carbón se ha estudiado cuidadosamente a temperaturas moderadas en un rango que va desde los 100 a los 160 °C y los efectos de iones hidroxilo y molibdatos en la corrosión de acero al carbón bajo condiciones de

operación, encontrándose que el molibdato, fue uno de los inhibidores mas efectivos.⁽²⁰⁾

1.11.3 Barreras.

Las barreras representan el método más utilizado para prevenir la corrosión. Este método utiliza materiales resistentes para aislar el sustrato del medio ambiente.

Existen generalmente dos tipos de barreras, las metálicas y las orgánicas, las primeras las representan el cromado, anodizado y galvanizado entre las mas importantes, y las segundas son representadas por las pinturas y algunos otros recubrimientos resinosos.

1.11.4 Protección catódica.

La protección catódica (es el proceso inverso a la corrosión mediante el cual suficientes electrones son mantenidos en la superficie del metal, para evitar que los electrones del metal vayan a la solución) se usa solo bajo condiciones subterráneas. La corriente catódica puede ser sustituida por metales de sacrificio usados como ánodo.

1.11.5 Sobrediseño.

Debe de tenerse en cuenta que el uso de un sobrediseño no elimina el problema de la corrosión, es decir que el cambio en configuración electrónica del metal está latente si las condiciones lo permiten. La única ventaja es que por este mismo sobrediseño, el límite de corrosión de las estructuras es retrasado. El uso de un sobrediseño trae como consecuencia las siguientes desventajas: el empleo de materiales de mayor espesor, así como el consumo de mayor energía para su transportación, lo cual repercute en el costo total del equipo.^(18,21)

CAPITULO 2

2. RESINAS EPOXICAS

Las resinas epóxicas se introdujeron al mercado comercial en 1946 y fueron inmediatamente utilizadas por una amplia variedad de industrias. De las 135 mil toneladas vendidas en Estados Unidos en 1983, el 45% se destinó al campo de los recubrimientos y el restante en aplicaciones estructurales tales como laminados, herramientas, moldeado, adhesivos y otros.⁽¹⁾

Las posibilidades de comercialización de las resinas epóxicas fueron organizadas por primera vez por DeTrey Frères en Nueva Zelanda y De Voe y Reynolds en Estados Unidos. En 1936, DeTrey Frères produce una resina epóxica de bajo peso molecular base bisfenol A, la cual proporcionó un polímero termofijo al combinarlo con Anhídrido ftálico. Debido a la dureza de esta resina se aceptó en el campo de los productos dentales. Pero los esfuerzos por introducirla al mercado fueron insuficientes.

Las patentes de CIBA AG, ahora CIBA-GEIGY proporcionaron a las industrias el primer adhesivo base epóxico en 1946, el cual fue aceptado de inmediato por la industria eléctrica. Durante 1939 una resina epóxica de alto peso molecular fue producida en los Estados Unidos a partir de bisfenol A y epíclorohidrina. Inmediatamente después de la segunda Guerra Mundial De Voe y Reynolds patentaron una serie de resinas epóxicas incluyendo resinas base éster. Estas resinas fueron introducidas al mercado por Jhones-Dabney Co Meanwhile, CIBA AG, bajo licencia de De Trey Frères, quienes a futuro introdujeron resinas epóxicas para laminado, fundición y aplicaciones adhesivas. Mas tarde en 1940 dos compañías de Estados Unidos Shell Chemical Co y Unión Carbide Corp. (entonces Bakelite Co) empezaron a producir resinas epóxicas base bisfenol-A. En ese

entonces Shell era el único proveedor de epíclorohidrina y Bakelite era el único proveedor de resinas fenólicas base bisfenol-A. En 1955 las cuatro empresas de Estados Unidos productoras de resinas epóxicas pactaron un acuerdo sobre la producción de las mismas. Subsecuentemente The Dow Chemical Co. y Reichhold Chemicals, juntos incorporaron sus patentes y empezaron a producir y vender resinas epóxicas.⁽¹⁹⁾

2.1 Clasificación

Quizá la clasificación mas apropiada para las resinas epóxicas es la relacionada con su peso molecular, es decir en alto, medio y bajo peso molecular, aunque esta no sea la única forma de determinar las propiedades de dichas resinas, por ejemplo se pueden clasificar de la siguiente forma.

a) según la forma en que curan

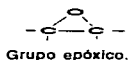
- poliadición
- polimerización
- por agentes de curado latentes

b) según los grupos que se encuentran ligados a ellas en las cadenas poliméricas

- alifáticas
- cicloalifáticas
- aromáticas

2.2 Características químico - estructurales de las resinas epóxicas.

Las resinas epóxicas son polímeros que contienen en promedio, dos o mas grupos epóxicos por molécula; como el que se muestra enseguida:



Estas resinas reaccionan con una variedad de agentes de curado entrecruzándose, teniendo excelente elasticidad, dureza, resistencia química, adhesión y propiedades eléctricas. La amplia variedad de las propiedades de que disponen las resinas epóxicas termofijas se asocia a la versatilidad de su formulación y proceso. Las resinas epóxicas se aplican en protección electrónica, recubrimientos protectores y compuestos materiales.^(11,22)

Las resinas epóxicas más importantes comercialmente hablando se preparadas por copulación de epíclorohidrina, con materiales que posean como mínimo dos átomos de hidrógeno reactivos. Estos incluyen compuestos polifenólicos, imidas y aminas heterocíclicas, dioles y polioles alifáticos.

Las resinas epóxicas basadas en epóxidos alifáticos y dienos alifáticos, están disponibles comercialmente, aunque tienen limitantes económicas significativas; estas resinas fueron desarrolladas como alternativa para resinas base glicérido para mejorar sus propiedades eléctricas y resistencia a la intemperie.

Aproximadamente el 75% de las resinas epóxicas en todo el mundo son derivadas de éter diglicérido con Bisfenol A (DGEBA) 2,2 bis[4-(2,3-epoxipropoxi)fenil] propano, el cual se puede observar en la figura 2.1 Este mercado denominado como resinas epóxicas, es el resultado de su bajo costo y alto rendimiento en muchas aplicaciones.

Las resinas epóxicas fueron descritas por patentes de preparación y curado basadas en éter diglicérido incluyendo DGEBA. Ciba en Europa y Shell en estados Unidos fueron los primeros en comercializar con resinas basadas en DGEBA, empezando a mediados de los años 40s Actualmente los mayores productores a nivel mundial de resinas epóxicas son Down chemical, Shell y Ciba Geigy.

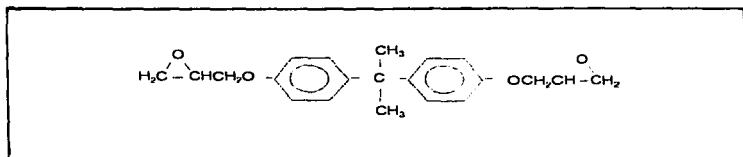


Figura 2.1 Grupo DGEBA.⁽¹⁾

El consumo de las resinas epóxicas crece todavía a pesar de la dura competencia de otras resinas termofijas y termoplásticas, las cuales a menudo son menos caras o requieren de menos procesos para su producción. La revisión de las patentes revela que actualmente se siguen buscando mejores resinas epóxicas y agentes de curado para mejorar sus características, particularmente en áreas donde se exponen éstas al medio ambiente y a las altas temperaturas.⁽¹⁾

2.3 Propiedades físicas y eléctricas de las resinas epóxicas

Las características que poseen las resinas epóxicas para considerarse superiores a otras, se deben principalmente a sus propiedades químicas, físicas y eléctricas, las primeras se analizarán en detalle cuando se revise el tema relacionado con el curado de estas, y las otras dos propiedades se enlistan a continuación. ver tabla 2.1.

<u>A. Propiedades físicas</u>	
propiedad	rango
gravedad específica	1.2 - 1.3
conductividad térmica	$4-5 \times 10^{-4}$ cal/cm · s · °C
coeficiente de dilatación lineal	$5-9 \times 10^{-5}$ °C ⁻¹
dureza	100 - 110 (en escala Rockwell)
resistencia máxima a la tensión	4000 - 13000 lbf / plg ²
elongación a la ruptura	1 - 3 por ciento
modulo de Young	$2 - 3 \times 10^6$ lbf / plg ²
resistencia máxima a la compresión	15000 - 30000 lbf / plg ² +
resistencia al impacto	0.3 - 0.9 lb / plg
<u>B. propiedades eléctricas</u>	
Propiedad	rango
resistividad en volumen	$> 10^{16}$ ohm cm
resistividad en área	aprox 10^{13} ohm
fuerza dieléctrica	425 V / mil (0.125 en espesor)
factor de potencia	0.004 - 0.040 a 10^3 Hz y 25°C
permitividad	3.0 - 4.5 a 10^3 Hz y 25 °C

Tabla 2.1 Rangos de propiedades físicas y eléctricas de resinas epóxicas.⁽²⁴⁾

2.4 Usos y aplicaciones de las de las resinas epóxicas.

Las resinas epóxicas debido a su gran funcionalidad son utilizadas en diversos campos industriales, entre los mas importantes se pueden mencionar el de los recubrimientos, eléctrico-electrónico y el de la construcción. A continuación se muestra una lista de los principales usos y aplicaciones de las resinas epóxicas.

***Recubrimientos**

Recubrimientos marinos

- "Primers"

- a) cascos de barcos
- b) plataformas marinas
- c) interiores de barcos

d) reforzamiento de buquetanques

- Recubrimientos para tuberías de acero

a) reforzamiento interno de líneas

- 1.- líneas de petróleo crudo
- 2.- líneas de agua potable
- 3.- líneas de agua salada
- 4.- líneas de efluentes

*** Recubrimientos epóxicos en polvo**

*** Aislante eléctrico-electrónico**

- Máquinas rotatorias
- Switchs y transformadores
- Cables y conexiones

- Resinas epóxicas para su uso al aire libre
 - a) aislamiento de líneas de alto voltaje
 - b) aislamiento de líneas de bajo voltaje
 - c) aislamiento de líneas férreas aéreas
- Aplicaciones electrónicas: circuitos impresos
 - a) encapsulado de componentes electrónicos

* Industria de la construcción

- Pisos

- a) pisos domésticos:
- b) pisos de instituciones
- c) pisos industriales

* Aplicaciones especiales

- Industria aeroespacial
- Industria petrolera
- En portaaviones
- Adhesivos
- Herramientas.

2.5 Tipos de resinas epóxicas.

Aunque un basto número de resinas epóxicas han sido y continúan siendo reportadas en la literatura, pocas tienen éxito comercial. Algunas resinas epóxicas importantes comerciales, se revisarán a continuación. Se dará mayor énfasis a las resinas derivadas del bisfenol A y la epíclorohidrina. Los procesos químicos basados en otros diglicéridos son similares a las resinas DGEBA.⁽¹¹⁾

2.5.1 Resinas epóxicas Bisfenol A éter glicéridas

El mayor componente de las resinas DGEBA se muestra en la figura 2.2

Donde el rango de n va desde 0 para resinas DGEBA puras hasta un valor promedio de 40 donde se encuentran las resinas fenóxi de alto peso molecular.

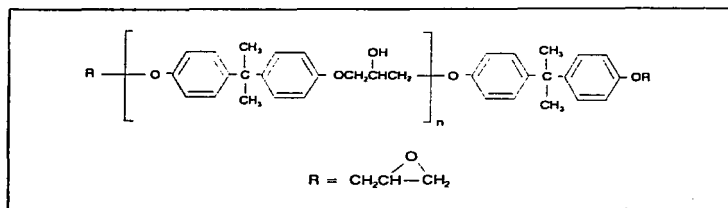


Figura 2.2 Constituyente principal de las resinas DGEBA.⁽¹¹⁾

2.5.1.1 Preparación de resinas epóxicas de bajo peso molecular base bisfenol-A.

Las resinas DGEBA de bajo peso molecular cuya masa epóxica equivalente (EEM) se encuentra entre 175-200 g/mol son preparadas en dos etapas. El primer paso es la catálisis de copulación entre el bisfenol A(1) y la epíclorohidrina (2) para producir clorohidrina, ver figura 2.3. Una vez que la reacción de copulación ha finalizado, el exceso de epíclorohidrina es eliminado, y una cantidad estequiométrica cáustica es añadida para completar la reacción. Se obtienen altos rendimientos del monómero DGEAB por esta vía.

Las bases que pueden ser utilizadas para catalizar este paso incluyen hidróxido de sodio, sales de litio y sales cuaternarias de amonio. La dehidrohalogenación de la clorohidrina (intermediario) con la cantidad estequiométrica de base da como resultado el éter diglicérido.

Los procesos de fabricación pueden ser divididos en dos grandes categorías dependiendo del tipo de catalizador utilizado, ya sea con hidróxido de sodio o con sales cuaternarias de amonio. En el proceso de copulación cáustica una solución de hidróxido de sodio del 20 al 50% en volumen se añade lentamente a la mezcla de epichlorohidrina y bisfenol A con agitación continua.

La reacción de copulación es altamente exotérmica, en el inicio de ésta, pero una vez que la reacción está cerca de completarse, la dehidrocloración se convierte en la reacción predominante. Una alta relación (1:10) de epichlorohidrina : bisfenol A, se agrega al reactor para maximizar la producción del monómero ($n = 0$) DGEBA, para un nivel 10:1 de epichlorohidrina y bisfenol A, hará que el monómero represente el 90% del producto de reacción de la mezcla.

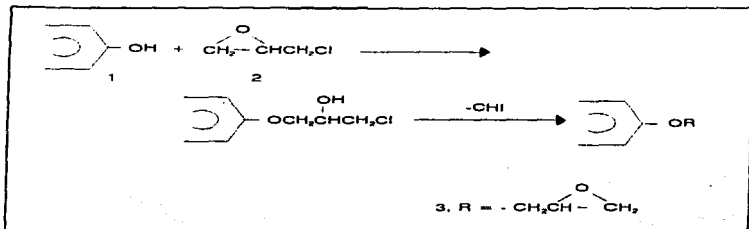


Figura 2.3 Proceso de copulación de bisfenol A con la epichlorohidrina. (11)

Alternativamente las reacciones de copulación y dehidrocloración pueden ser llevadas a cabo separadamente usando para la catálisis de copulación sales cuaternarias de amonio, las cuales no son bases suficientemente fuertes para promover la dehidrocloración.

La pérdida de epíclorohidrina es inminente en este punto, debido al proceso de destilación y es el resultado de la migración de esta misma cuando acompaña al solvente. Sin embargo se ha observado que la pérdida de epíclorohidrina es mínima en la producción de resinas de bajo peso molecular.⁽²⁶⁾

Muchas variaciones de estas dos reacciones básicas son descritas en patentes de proceso, incluyendo el uso de cósolventes y los procesos por lotes se han modificado para la producción continua y semicontinua. Las resinas DGEBA se han convertido en el foco de atención de los investigadores que día con día luchan por sintetizar resinas epóxicas con mejores propiedades.

La descripción de las resinas epóxicas DGEBA puede ser representada en una forma muy simple. Pero en la realidad existen reacciones laterales que pueden dar como resultado la formación de resinas con bajos niveles de pureza, estas reacciones permiten que disminuya la cantidad de grupos epóxicos desde la cantidad teórica de dos por cadena y afecten la calidad de la resina, antes y después de curarse. Las cinco reacciones laterales más importantes son las siguientes: (ver figura 2.4)

1.- Inevitablemente la hidrólisis cáustica del anillo epóxico proporciona pequeñas cantidades (0.1 - 5%) de resina monohidrolizada (MHR).

Las velocidades de curado de las resinas epóxicas pueden ser incrementadas dramáticamente por altos niveles de (MHR).

2.- El ataque anormal del fenóxido al carbono central de la epíclorohidrina da como resultado que éste no se pueda someter a la dehidrohalogenación.

3.- Otra fuente de cloro monohidrolizado es el producto de reacción de la clorohidrina con la epíclorohidrina.

4.- La alquilación de grupos hidroxil secundarios da como resultado una cadena ramificada, el incremento en las ramas de la cadena dan como resultado resinas epóxicas con incremento en la viscosidad.

5.- La dehidrohalogenación incompleta incrementa el nivel de cloruro hidrolizable en la resina, que afecta las características deseables de sus muchas aplicaciones, particularmente en las que se requieren mayores propiedades eléctricas.

En cada caso en particular el grupo epóxido será sustituido por el correspondiente grupo (3).

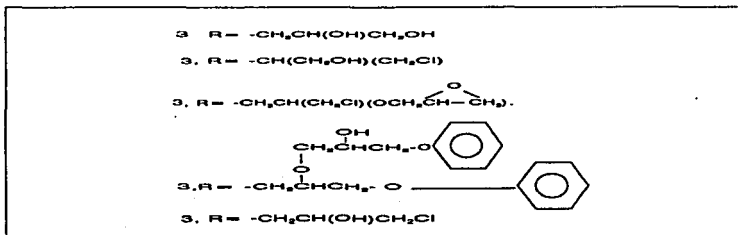


Figura 2.4 Reacciones laterales en la preparación de resinas epóxicas de bajo peso molecular.⁽¹¹⁾

2.5.1.2 Preparación de resinas epóxicas base bisfenol A de alto peso molecular

Las resinas DGEBA de alto peso molecular pueden ser producidas mediante el proceso "taffy" el cual es similar al usado para preparar resinas epóxicas de bajo peso molecular. El proceso consiste en lo siguiente: se coloca una mezcla de bisfenol A e hidróxido de sodio al 10% dentro de un reactor con agitación; esta mezcla se calienta hasta 45 °C e inmediatamente después se le agrega rápidamente la epíclorohidrina iniciándose la agitación. La temperatura se incrementará considerablemente hasta alcanzar los 80 °C, esta temperatura se mantendrá por un lapso de 80 minutos hasta que la reacción tome lugar por completo. La agitación se detiene e inmediatamente después se forman dos fases, la fase acuosa se extrae o decanta y la otra fase con apariencia viscosa se lava con agua caliente. Posteriormente se seca a 130°C obteniéndose una resina sólida. El término taffy se deriva del aspecto viscoso transparente que tiene la resina epóxica cuando ésta se encuentra fundida al separar las fases.⁽¹⁹⁾

Las resinas sólidas ($n > 2$) son usualmente manufacturadas vía fusión o procesos más avanzados. En este proceso, el bisfenol A y la resina DGEBA líquida son calentados de 150 - 190 °C con la presencia de catalizador y reaccionan para formar resinas de alto peso molecular. La oligomerización es exotérmica y procede rápidamente a la culminación. La utilización de un catalizador puede influir en la cinética de la reacción, la formación de productos secundarios y la estabilidad en resinas maduras.

Muchas formulaciones de pinturas actualmente requieren de la resina DGEBA precatalizada y bisfenol A, ya que solo así se cumplen las especificaciones del producto.

La relación de Bisfenol A con resina epóxica líquida determina el peso molecular del producto terminado. La siguiente ecuación puede ser utilizada para calcular la cantidad relativa de bisfenol A que puede reaccionar con resina epóxica, para predecir el EEM final de la resina.

$$\text{Bis A} = \frac{\text{EEMi}^{-1} - \text{EEMf}^{-1}}{\text{EEMi}^{-1} - \text{PEM}^{-1}}$$

Donde Bis A es la fracción masa de bisfenol A en la mezcla antes de que la mezcla sea generada, EEMi es el EEM de resina epóxica inicial, EEMf es la EEM de resina epóxica final y PEM es la masa de fenol equivalente en el bisfenol A, la cual es 114.1 g por equivalente de bisfenol A.^(11,19)

El contenido epóxico de resina epóxica comercial es amenudo expresado en términos de porcentaje epóxico. La relación entre el porcentaje epóxico y el EEM está dada por:

$$\text{Porcentaje epóxico} = (43.05 / \text{EEM}) \times 100\%$$

Donde 43.05 es el peso molecular del grupo epóxico, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$

Claramente se observa cómo el peso molecular de la resina obtenida se incrementa a medida que el porcentaje de contenido epóxico decrece.

El efecto de la relación de moles de epoclorohidrina con bisfenol A en el peso molecular promedio se puede observar en la tabla 2.2.

Epiclorohidrina : Bisfenol- A		Peso molecular promedio g / mol
10	1	370
2	1	450
1.4	1	791

Tabla 2.2 Efecto de la relación Epiclorohidrina : Bisfenol A en el peso molecular promedio.⁽¹⁹⁾

Las resinas DGEBA de alto peso molecular preparadas por el proceso de fusión son inherentemente diferentes a las preparadas por el proceso "taffy" por que solo se pueden obtener las repeticiones (n= 0,2,4...) en el proceso de fusión; por el contrario todos los valores íntegros se pueden obtener con el proceso "taffy" (1,2,3,4...).

2.5.1.3 Propiedades de las resinas epóxicas base bisfenol A.

Una amplia variedad de resinas epóxicas a base de bisfenol A son vendidas comercialmente, en forma pura y en solución. Estas resinas son caracterizadas por su masa epóxica equivalente (EEM), propiedades físicas, químicas y pureza, utilizando métodos analíticos bien definidos.

Recientemente, la cromatografía de permeación en gel y la cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC), han sido usadas para entender la composición molecular de las resinas epóxicas de una forma mas completa.

La tabla 2.3 enlista algunas propiedades físicas de algunas resinas DGEBA mas comunes según sus pesos moleculares.

Propiedad	Bajo PM	Medio PM	Alto PM	Medio PM en solución
EEM, g /equiv.	182-192	500-560	1600-2000	500-560 ^a
contenido epóxico % peso	20.8-23.6	7.7-8.6	21.1-21.7	7.7-8.6 ^a
unidades repetidas (n) ^b	0.06-0.14	2.3-2.7	10-13	2.3-2.7 ^a
viscosidad Pa · s	11.0-14.5 a 25 °C	0.4-0.8 a 150 °C	30-100 a 150 °C	3.5-8.5 a 25 °C
temperatura de ablandamiento °C	<25	75-85	120-135	<25
volátiles % peso	0	3-5	3-5	19-21
densidad relativa	1.16	1.19	1.19	1.10
calor específico a 25 °C	0.5	0.5	0.5	0.4
Color Gardner	1	1	1	2
punto de flasheo °C	135			<65

^a Basada en resinas sólidas, ^b Teórico, asumiendo que hay dos grupos epoxi por cadena.

Tabla 2.3 Propiedades de las resinas epóxicas base DGEBA.⁽¹¹⁾

2.5.1.4 Otras resinas epóxicas glicéridas

Existe un gran número de resinas epóxicas comercialmente disponibles que contienen el grupo glicérido. Estos materiales son producidos de forma similar a los descritos previamente para las resinas DGEBA. Especialmente poseen propiedades que las hacen competitivas con las resinas DGEBA y menos caras en aplicaciones particulares.

2.5.1.4.1 Resinas epóxicas base bisfenol A bromadas.

Muchas de las aplicaciones de las resinas epóxicas requieren de este sistema para ser resistentes a la ignición, por ejemplo en laminados eléctricos. Un método

muy común para impartir esta resistencia a la ignición es la incorporación de tetrabromobisfenol A, 2,2-bis [3,5-dibromo-4-(2,3-epoxipropoxi)fenil] propano, en la formulación de la resina. Obteniéndose resinas epóxicas bromadas semisólidas de bajo peso molecular con un EEM de 305-355 y una temperatura de ablandamiento de 52-62°C.

2.5.1.4.2 Epoxi fenol y cresol novolacs.

Son resinas epóxicas multifuncionales, exhiben mejor función en alta temperatura y resistencia química después de curarse que las resinas DGEBA. Se denominan epoxi base fenol novolac cuando ($4, R=H$) y epoxi base cresol novolac cuando ($4, R=CH_3$), ver figura 2.5. Las resinas fenol y cresol novolacs, son producidas comercialmente. Tanto las fenol como las cresol son preparadas por la condensación de formaldehído en catálisis ácida, y los cambios en peso molecular pueden ser realizados con la relación de fenol o cresol con formaldehído. La epoxidación de las novolacs con epiclorohidrinás proveen a las novolacs propiedades físicas tales como:

Un EEM de 176-195 con un grado de polimerización (n) de 0.2 para bajos pesos moleculares (viscosidad dinámica η a 52 °C 1.5 Pa · s), densidad a 25 °C 1.2 g/cm³); para propósitos generales de resinas de peso molecular medio (η a 52 °C 20 - 50 Pa · s); y 3.5 para sólidos, resinas de alto peso molecular (66 - 80 °C como punto de ablandamiento; η a 150°C 0.47- 1.35 Pa · s).

Las resinas epóxicas cresol novolacs típicas tienen una EEM de 200 - 235, un grado de polimerización (n) desde 0.7 hasta 3.4 y un punto de ablandamiento de 35- 100°C; exhiben una mejor estabilidad en las formulaciones y baja absorción de humedad que las epoxi fenol novolacs.

El éter diglicérido en bisfenol F, bis[4-(2,3-epoxipropoxi)pentil] metano (4 R=H, n=0), es el elemento más simple de las resinas epoxi novolacs. Las resinas epoxi base bisfenol F (161 EEM; η a 25 °C 3-4 Pa.s), se producen actualmente en Europa y Japón y son usadas donde se requiere baja viscosidad.

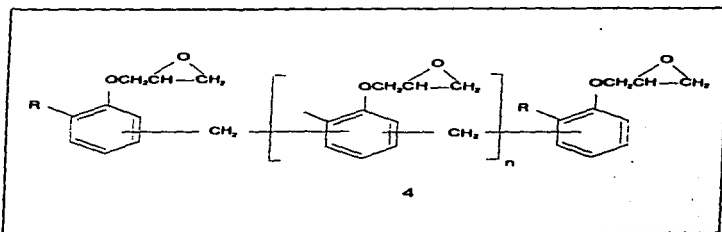


Figura 2.5 Resinas epoxi fenol-cresol novolac.⁽¹¹⁾

2.5.1.4.3 Aductos éter glicérido en fenol aldehído.

En adición a las fenol novolacs, hay otras resinas epóxicas derivadas de productos de condensación fenol-aldehído; algunas de estas resinas polifuncionales han alcanzado la comercialización debido a su beneficio, y no a su alto costo. Nuevas aplicaciones requieren incremento en la calidad de las resinas epóxicas, en la electrónica, aeroespacial e industria militar han hecho de este tipo de resinas, a pesar de su alto costo, resinas sumamente atractivas. Una de las primeras

resinas polifuncionales para introducirse al mercado por Shell es basada en 1,1,2,2 tetrakis[4-(2,3-epoxipropoxi)pentil]etano, ver figura 2.6.

Esta resina epoxi tetrafuncional se obtiene por la condensación de fenol y etanodiol en medio ácido, seguida de la epoxidación, dando como resultado el tetrafenol con epoclorohidrina. Esta resina es sólida (temperatura óptima de moldeo 80 °C ;185 - 208 EEM) y ha sido utilizada principalmente como aditivo en patrones de formulación de resinas epóxicas en las cuales se requiere alta resistencia química.

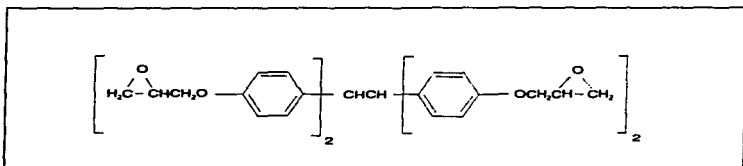


Figura 2.6 Resina epóxica tetrafuncional preparada por catálisis ácida.⁽¹¹⁾

Recientemente, algunas resinas epóxicas trifuncionales y sus respectivos isómeros basadas en tris [4-(2,3-epoxipropoxi) fenil] metano, han sido introducidos para ayudar a llenar el hueco entre las epoxi fenol y epoxi cresol novolacs en el campo de las resinas termoplásticas, ver figura 2.7

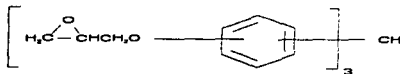


Figura 2.7 Resina epóxica trifuncional.⁽¹¹⁾

Preparación: La condensación en medio ácido de fenol e hidroxibenzaldehído, proporcionan el fenol trifuncional, el cual es epoxidado con epíclorohidrina. Estas resinas van desde semisólidas (EEM 162; punto de ablandamiento 55°C; η a 60°C 11.5 - Pa . s , a 150°C 0.055 Pa . s) hasta sólido (220 EEM; punto de ablandamiento 85°C; η a 150°C 0.45 Pa . s).

Usos: El mercado comprendido por las resinas epóxicas semisólidas incluyen adhesivos donde se requieren propiedades tales como: dureza, elasticidad y alta resistencia a la temperatura. Debido a su pureza, las resinas semisólidas reaccionan rápidamente y retienen sus propiedades eléctricas en un amplio rango de temperaturas. Por lo que a menudo se utilizan en el campo de los semiconductores e industria de moldeo.

2.5.1.4.4 Eter glicéridos fenol-hidrocarburo novolac.

Las resinas termofijas se obtienen a partir de hidrocarburos y epoxi novolacs, mostrando una baja afinidad por el agua, en comparación con las termoplásticas epoxi fenol o cresol novolacs. Estas conversiones directas incrementan las propiedades de retención eléctricas, las cuales son importantes cuando se utilizan en procesos de encapsulado. Una resina epóxica típica de esta clase, se basa en el producto de alquilación del fenol y ciclopentadieno ($n = 0.1$). 2,5-bis[2,3-epoxipropoxi]pentil 1 octahidro-4,7-metano-5H-dieno), (272 EEM; punto de ablandamiento 85°C; η a 150°C 0.4 Pa . s), ver figura 2.8.

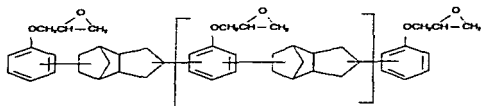


Figura 2.8 Resina epóxica éter glicérida en fenol - hidrocarburo novolac. (11)

2.5.1.4.5 Eteres glicéridos en dioles alifáticos.

Históricamente, las resinas epóxicas a base de dioles alifáticos han servido para uno o dos propósitos. Las resinas de bajo peso molecular como el éter diglicérido en butano- 1,4 - bis(2,3 epoxi propoxi) butano, son líquidos de baja viscosidad (125 - 135 EEM ; η a25°C 0.012 - 0.018 Pa . s) y son usados con reactivos diluyentes. Otros dioles utilizados para este propósito incluyen hexano-1,6-diol y 2,2 bis(hidroximetil- 1,3- propanodiol (pentaeritrol).

Las resinas epóxicas base diol de cadena larga, como el éter diglicérido en propilenglicol (α,ω - bis (2,3- epoxipropoxi) poli (oxipropileno), (305 - 335 EEM; η a 25°C 0.055 - 0.10 Pa . s), son usadas como agentes flexibles para incrementar la elongación de termoestables y resistencia al impacto, ver figura 2.9.

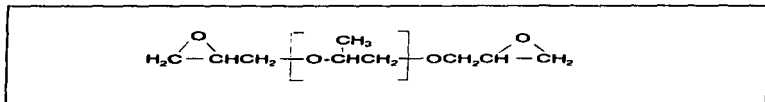


Figura 2.9 Resina epóxica a base de dioles alifáticos de cadena larga.⁽¹⁾

La disminución en la tensión de estiramiento, temperatura de transición a cristal, resistencia química y propiedades eléctricas, son algunas de las propiedades que se observan en estas resinas.

En 1976 Shell introdujo resinas epóxicas base éter glicérido en bisfenol A hidrogenadas, 2,2 bis [4 - (2,3 epoxipropoxi)ciclohexil] propano, (232 - 238 EEM; η a 25 °C 2 - 2.5 Pa . s). Esta resina amarillenta es resistente por su estructura alifática, ver figura 2.10.

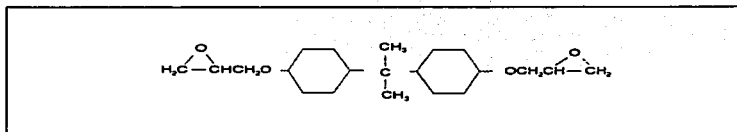


Figura 2.10 Resina epóxica éter glicérida en bisfenol A hidrogenada.⁽¹¹⁾

Las resinas epóxicas a base de bisfenol A hidrogenadas se obtienen por la epoxidación de la estructura diol, 2,2 bis (4 hidrociclohexil)propano (→alcoholes, polihídricos) con epíclorohidrina o por la hidrogenación de resinas DGEBA de bajo peso molecular.

2.5.1.4.6 Aminas aromáticas glicéridas

Existen dos aminas aromáticas glicéridas de interés comercial, una de ellas es el aducto triglicérido en p-aminofenol, 1-(2,3 -epoxipropoxi) - 4 - [N , N - bis (2 , 3 -epoxipropil) amino] benceno, ésta es una resina de baja viscosidad (105 - 116 EEM ; η a 25 °C 1.5 - 5.0 Pa · s) y es utilizada principalmente como aditivo para resinas DGEBA para incrementar la velocidad de curado y la transición a cristal en termoestables, ver figura 2.11.

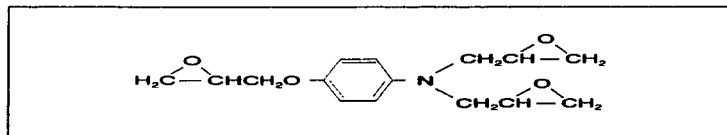


Figura 2.11 Aditivo para resinas DGEBA.⁽¹¹⁾

La segunda es una resina epóxica basada en aminas triglicéridas con metilendiamina; bis { 4-[N,N - bis(2,3 - epoxipropil) amino] pentil } metano (117 - 134 EEM) ; η a 50°C 8-18 Pa . s), es la resina epóxica que se produce amenudo, y es usada en compuestos de grafito reforzados, como se muestra en la figura 2.12.

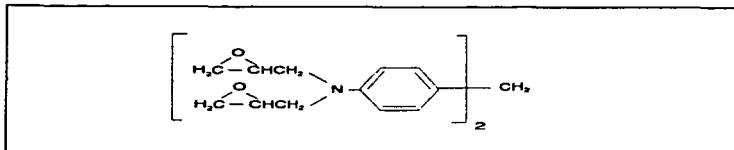


Figura 2.12 Resina epóxica basada en una amina tetraglicérida.⁽¹¹⁾

La versión de Ciba Geigy de esta resina, Avaldite MY720, en combinación con el agente de curado 4, 4' diaminodifenilsulfonato, fue el primer sistema de alta calidad que utilizaron en la industria aeroespacial y es el patrón para otros sistemas de resinas.

2.5.1.4.7 Amidas e imidas éter heterocíclicas.

En 1960 fue realizado un trabajo para preparar isocianato triglicérido, 1,3,5- perhidrotriazina -2,4,6 triano. Estas resinas sólidas (95 EEM)han sido utilizadas principalmente en Europa como correactantes en malas condiciones atmosféricas en recubrimientos base poliéster, ver figura 2.13.

Las resinas epóxicas base hidantoína han sido comercializadas por Ciba Geigy. Esta resinas son preparadas con dióxido de carbono, amoníaco, cianuro de hidrógeno y acetonas vía reacción de Bucherer y pueden ser epoxidadas con epíclorohidrina. El curado de estas resinas depende de la naturaleza de los

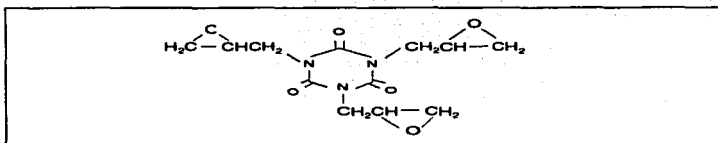


Figura 2.13 Resina epóxica base poliéster.⁽¹¹⁾

substituyentes R y R'. La hidantoina derivada de acetona proporcionará una baja viscosidad, (R = R' = CH₃ ; 145 EEM ; η a 25°C 2.5 Pa . s), se obtendrá una resina sólida si : R = R' = -(CH₂)₅, ver figura 2.14.

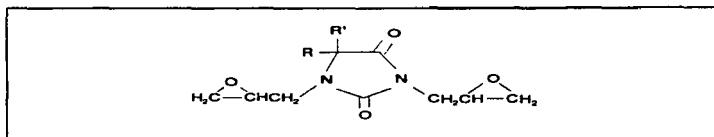


Figura 2.14 Resina epóxica preparada vía Bucherer.⁽¹¹⁾

Cuando se curan con aminas aromáticas o anhídridos, estas resinas muestran alta temperatura a la distorsión, excelente adhesión y resistencia al medio ambiente. Debido a esto se pueden utilizar para una amplia variedad de aplicaciones.

2.5.1.4.8 Eteres glicéridos.

Algunos ácidos grasos pueden ser epoxidados con epíclorohidrina para dar resinas epóxicas similares a las diol epoxidadas de cadena larga. Las resinas

disponibles en el mercado de este tipo son a base de ácido linoleico (400 - 420 EEM; η a 25°C 0.4 - 0.6 Pa . s), ver figura 2.15.

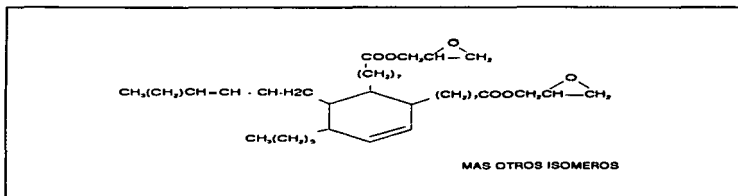


Figura 2.15 Eteres glicéridos.⁽¹¹⁾

2.5.1.4.9 Resinas epóxicas fluoradas.

Las resinas epóxicas fluoradas no se encuentran disponibles comercialmente. Las propiedades de estos materiales pueden constituir una de las más importantes clases de resinas epóxicas. Estas resinas tienen alta resistencia física y química, pero su limitante es su alto costo, ver figura 2.16.

En dicha figura se muestra la estructura de una resina epóxica fluorada, se trata de una resina líquida viscosa y coloreada (temperatura de ebullición 118°C a 20 Pa) contiene el 52% en peso de fluoruros y tiene baja tensión superficial. La reactividad de estas resinas con amina o anhídrido como agentes de curado, es comparado con las resinas epóxicas base bisfenol A. Además posee baja afinidad al agua y alta resistencia química. Esta resina experimenta una elevada incompatibilidad con la mayoría de los agentes de curado más comunes debido a su alto contenido alifático fluorado.

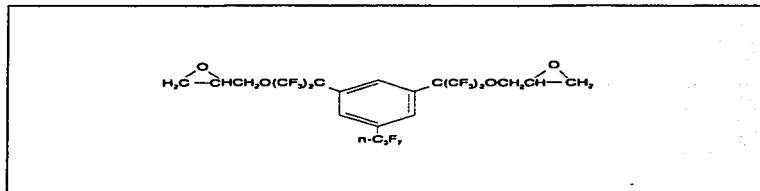


Figura 2.16 Resina epóxica fluorada.⁽¹¹⁾

2.6 Proceso y tecnología de curado

Las resinas epóxicas solo son útiles después de ser curadas, o entrecruzadas por medio de reacciones con agentes de curado, para formar estructuras tridimensionales.^(6,11,19)

Aunque mucho se sabe acerca del mecanismo y proceso de curado para diversos agentes, se continua trabajando en esta área. Por ejemplo, actualmente se empieza a utilizar tecnología de punta como: transformación infrarroja de Fourier (FTIR) y resonancia magnética nuclear (NMR), para estudiar el detalle de los mecanismos de curado de las resinas epóxicas a nivel molecular.

Se han usado diferentes agentes de curado, dependiendo de la aplicación en el producto y el proceso para el cual va a ser usado. Varias de las propiedades de los termoestables son afectadas por la estructura de la resina epóxica y el agente de curado, o mas bien por la reacción entre las dos. Muchas de las formulaciones de las resinas epóxicas requieren el uso de solventes, diluyentes reactivos, plastificantes y pigmentos y éstos constituyentes pueden afectar las propiedades finales del recubrimiento.

2.7 Agentes de curado multifuncionales.

Los agentes de curado multifuncionales más importantes incluyen poliaminas alifáticas y aromáticas, aminoplásticos y fenoplásticos. La relación estequiométrica de los agentes de curado multifuncionales para resinas epóxicas es cercana al 1:1 y se requieren usualmente para obtener propiedades termofijas óptimas.

2.7.1 Poliaminas.

Las poliaminas curan las resinas epóxicas por reacción de las aminas primarias y secundarias con grupos epoxi terminales. En muchos de los casos la relación apropiada de agente de curado / resina epóxica puede ser determinada suponiendo que cada sitio disponible en la amina, reacciona con el anillo epóxico. La siguiente ecuación puede ser utilizada para calcular la masa de agente de curado amínica ($M_{\text{amínica}}$) necesaria para reaccionar completamente con la resina epóxica ($M_{\text{epóxica}}$) teniendo una masa epóxica equivalente predeterminada.

$$M_{\text{amínica}} = M_{\text{epóxi}} (AEM/EEM)$$

En la práctica, la cantidad requerida de agente de curado puede variar desde la cantidad calculada hasta la cantidad necesaria ocupada experimentalmente donde se obtendrán las propiedades físicas, químicas y eléctricas deseadas de la resina curada.

El impedimento estérico y restricciones del tipo difusional disminuyen la funcionalidad efectiva de la mayoría de las diaminas aromáticas. Aparentemente la eterificación y homopolimerización juegan un rol importante durante la etapa final del proceso de curado.⁽¹¹⁾

2.7.1.1 Poliaminas alifáticas

Las poliaminas alifáticas como la dietiltriamina (DETA), y trietilentetramina (TETA). Son líquidos con baja viscosidad y reaccionan con resinas epóxicas base glicérido a temperatura ambiente. Las diaminas alifáticas en óxido de propileno y amonio, se usan en aplicaciones donde se requiere baja viscosidad, baja reactividad y más flexibilidad del agente de curado.

Manejo: Los agentes de curado amínicos de baja viscosidad a menudo son difíciles de manipular por su alta toxicidad, reactividad y volatilidad, por lo que a menudo se utilizan aductos de aminas alifáticas con mono ó diepóxidos y acetonas para solucionar dicho problema.

Las amino poliaminas, derivadas de las reacciones con ácidos grasos con poliaminas de bajo peso molecular, son usadas como agentes de curado para epóxicos, principalmente en la aplicación de recubrimientos industriales y marinos. Estos agentes de curado son mezclas complejas y contienen varios grupos funcionales reactivos; por lo tanto la estequiometría óptima se determina a menudo de forma empírica y solo algunas veces es calculada.

2.7.1.2 Amidopoliaminas.

Las aminopoliaminas derivadas desde la reacción de un ácido graso (por ejemplo el ácido linoleico) con poliaminas de bajo peso molecular (por ejemplo DETA ó TETA) se utilizan a menudo como agentes de curado para epóxicos, particularmente en el campo de los recubrimientos marinos e industriales. Estos agentes de curado son mezclas complejas que contienen grupos funcionales

fuertemente reactivos. Sin embargo la estequiometría óptima se determina a menudo empíricamente, ver figura 2.17.

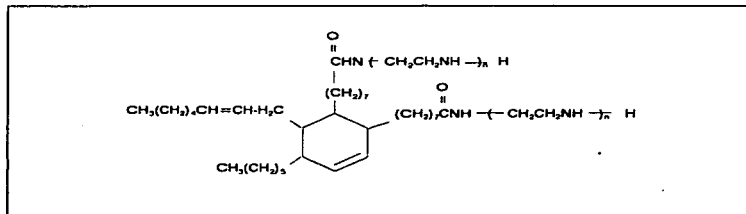


Figura. 2.17 Amidopoliamina.⁽¹¹⁾

2.7.1.3 Diaminas cicloalifáticas

Las diaminas cicloalifáticas tales como el ciclohexano 4 - (2-aminopropano-2-metil)-1 metilciclohexano 1 - amina ó metanodiamina $C_6H_9 (HC_3) (NH_2) [C(CH_3)_2(NH_2)]$, son líquidos de baja viscosidad que reaccionan con resinas epóxicas para dar termofijos, con una temperatura de transición a la fase cristalina de ($>150^\circ C$).

2.7.1.4 Diaminas aromáticas

Las diaminas aromáticas son las menos reactivas de los agentes de curado amínico. Es necesaria una temperatura elevada y un tiempo prolongado de curado antes de obtenerse las propiedades termofijas óptimas. Las resinas epóxicas curadas con agentes de curado aromáticos, exhiben una alta temperatura de transición a cristal y excelente resistencia química.

Los agentes de curado diamino aromáticos mas importantes incluyen : bis(4-aminofenil)metano (MDA ó metilen dianilina), $\text{CH}_2[\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)]_2$, ó bis(4amino fenil)sulfuro (DADS) y el $\text{SO}_2[\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)]_2$ (DDS).

2.7.2 Anhídridos

Los pasos de propagación para el entrecruzamiento de las resinas epóxicas con un anhídrido, catalizada por una amina terciaria, se pueden observar en la figura 2.18.

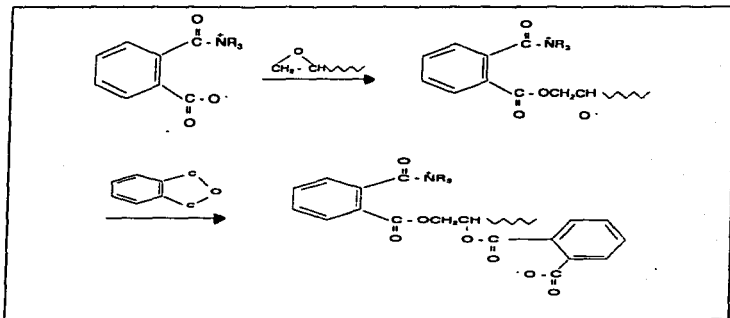


Figura 2.18 Pasos de propagación de anhídridos.⁽¹¹⁾

La estequiometría apropiada para sistemas de curado anhídrido es usualmente determinada por experimentación, por que el mecanismo de curado es

confuso por las reacciones secundarias del hidróxido con los grupos epóxicos (eterificación).

Los ácidos anhídridos dicarboxílicos usados como agentes de curado para epóxicos incluyen: metilbicyclo[2,2,1]dicarboxílico, heptano-2,3anhídrido, 1,2 ciclohexano_ dicarboxílico anhídrido o hexahidroftálico anhídrido y anhídrido ftálico, ver figura 2.19.

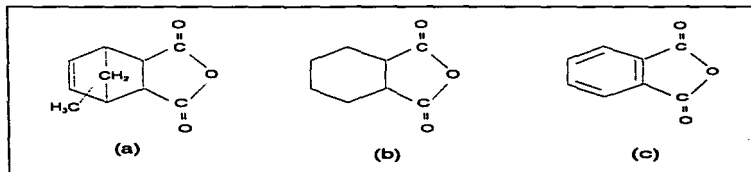


Figura 2.19 (a) Anhídrido metilbicyclo [2,2,1]heptano - 2,3-dicarboxílico (b) anhídrido hexahidroftálico (c) anhídrido ftálico.⁽¹¹⁾

Las reacciones de los agentes de curado anhídridos con las resinas epóxicas son lentas a temperaturas abajo de 200 °C y se catalizan normalmente con aminas terciarias.

2.8 Agentes de curado misceláneos multifuncionales.

La melamina, urea y aductos de fenol formaldehído, también dan resinas aminoplásticas y fenoplásticas. Se trata de una clase especial de agente de curado, usado a menudo en el campo de los recubrimientos. La reacción primaria de entrecruzamiento ocurre a través del grupo hidroxil secundario y avanza sobre la resina epóxica, como se muestra en la figura 2.20.

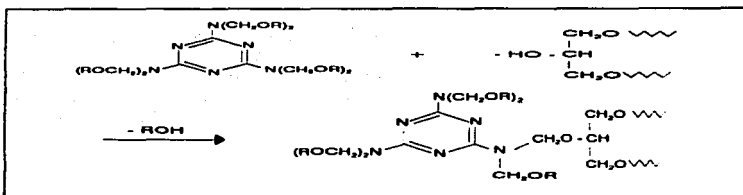


Figura 2.20 Entrecruzamiento de un agente de curado misceláneo multifuncional. (11)

Se requieren altas temperaturas ($>150\text{ }^{\circ}\text{C}$) y catálisis ácida, cuando se utilizan estos agentes de curado.

2.8.1 Ácidos policarboxílicos (poliesteres).

Son agentes de curados de resinas epóxicas que tienen la finalidad de incrementar la utilidad en la aplicación de recubrimientos a temperaturas de horneado $>130\text{ }^{\circ}\text{C}$. La reacción de curado toma lugar en los grupos carboxílicos libres, presentes en el poliéster, con los grupos epóxicos de la resina epóxica.

2.9 Reacciones de epóxidos y mecanismos de curado.

Las resinas epóxicas son intermediarios de reacción, por lo que necesitan ser curadas para formar redes tridimensionales, solo en este momento pueden ser útiles en aplicaciones industriales. El curado se puede llevar a cabo por reacción de los grupos epoxi o hidroxilo terminales que sobresalen de la cadena principal, con agentes de curado.

Las reacciones de curado comprenden básicamente: La copulación directa en la molécula de la resina por una homopolimerización catalítica o por la copulación a través de un reactivo secundario. La capacidad de los anillos epóxicos en la resina para reaccionar con una gran variedad de reactantes dan a las resinas epóxicas gran versatilidad.

La mayoría de las reacciones que se originan en los grupos epóxidos son de poliadición, reaccionando con compuestos que contienen átomos de hidrógeno inestables, tales como: poliaminas, poliácidos, como en la reacción (1), ver figura 2.21 y polimerización de los grupos epoxi vía un mecanismo iónico.

Las resinas epóxicas y agentes de curado usualmente tienen más de un sitio de reacción por molécula, y las reacciones de curado dan como resultado

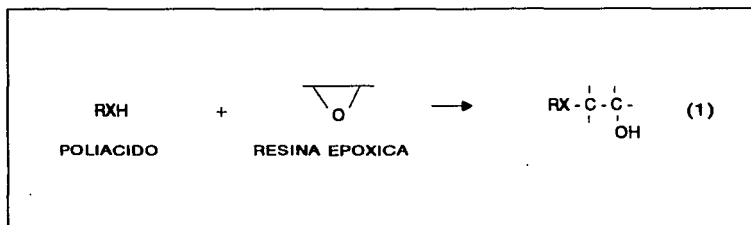


Figura 2.21 Reacción típica de poliadición.^[8]

redes tridimensionales, que envuelven reacciones múltiples entre moléculas epóxicas y agentes de curado. La variedad de las reacciones de curado han sido revisadas cuidadosamente y solo se explicarán los principios básicos.

2.9.1 Poliadición

Es una de las reacciones que se utilizan comúnmente en el curado de resinas epóxicas. Algunas de las reacciones basadas en el mecanismo de poliadición pueden ser resumidas de la siguiente forma:

2.9.1.1 Reacciones de adición con poliaminas y poliamidas.

Las aminas primarias, mezclas de aminas primarias y secundarias y una combinación de ellas con aminas terciarias se utilizan frecuentemente en las reacciones de adición y representan la clase mayoritaria en los agentes de curado y tal vez una de las reacciones de poliadición más estudiadas.

Se ha encontrado experimentalmente que los siguientes factores aceleran la velocidad de la reacción (a) presencia de agua o alcohol (el grado de aceleración es proporcional a la cantidad de alcohol y su estructura); (b) presencia de poliaminas y sus estructuras ;(c) presencia de ácidos y sus valores de pKa ; y finalmente(d) la presencia de hidrógeno donado de aditivos.

Sin embargo esta reacción se retarda por la presencia de solventes inertes, debido a los efectos de dilución. La presencia de acetonas la retarda también debido a la formación de cetoamina.

La influencia de aditivos en las reacciones amino-epóxido, pueden ser explicadas en base al mecanismo de reacción 1, mostrado en la figura 2.22 propuesto por Tanaka.⁽⁶⁾

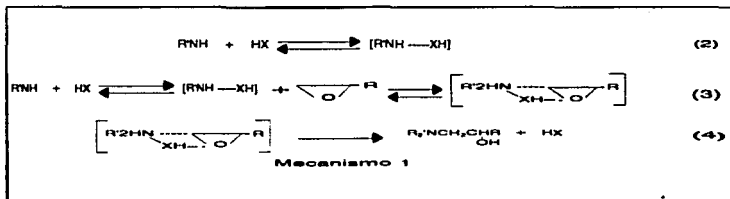


Figura 2.22 Influencia de aditivos en las reacciones amino - epóxido.⁽⁶⁾

Debido a la alta basicidad de las aminas es más probable que reaccionen con el HX que con los grupos epóxidos, como se muestra en la reacción (2). Los efectos que provocan los medios ácidos como en el caso de los ácidos maléico y ftálico; es el de retrasar la formación del intermediario mostrado en la reacción (3), la formación de imidas, cetoimidas y amidas pueden ser descritas en esta reacción. El mecanismo de reacción 1 presentado en la figura 2.22 se ha soportado desde hace tiempo, ya que se ha observado el retraso en cuatro, cinco y seis miembros del anillo etéreo tales como el dioxano, tetrahydrofurano y diisopropil éter, los cuales debido a su fuerte carácter electrofílico se supone, compiten por el tercer miembro del anillo de éteres para formar el complejo intermediario. El retraso en el curado de la epoxidietilena triamina en una atmósfera húmeda con CO₂ también se puede explicar en base a un razonamiento similar. La formación de una sal entre la amina, CO₂ y agua se presenta como una pared de átomos de hidrogeno activos presentes en la amina.

Así, el rendimiento de los sistemas poliamina-resina epóxica, velocidad de curado, flexibilidad y toxicidad dependen principalmente del tipo de poliamina y del catalizador utilizado.

Muchos de los sistemas de recubrimientos amino-curado están diseñados para curar a temperatura ambiente y se venden por separado. El secado puede ser obtenido en unas cuantas horas y puede ser recubierto después de una noche de secado.

Las resinas epóxicas cicloalifáticas son poco reactivas con aminas aromáticas, también muestran baja reactividad con aminas alifáticas. Las resinas epóxicas curadas con aminas aromáticas imparten buenas propiedades de resistencia al agua, solventes, álcalis y ácidos.

Las mayores desventajas en el uso de poliaminas son: (1) Los sistemas de recubrimientos se tornan rojizos o absorben humedad bajo condiciones de elevada humedad, (2) las poliaminas son dañinas a la piel y necesitan un manejo especial y (3) se requiere de la cantidad exacta para ser utilizadas en el proceso de curado de resinas epóxicas.

Sin embargo la toxicidad de las poliaminas puede ser evitada usando una modificación de poliaminas alifáticas. Esto puede obtenerse utilizando a las poliaminas una variedad de compuestos tales como: éter diglicérido, óxido de estireno y acrilonitrilo o con polímeros que contengan grupos funcionales que se sepa que reaccionan con aminas.

Las poliamidas y sus derivados tales como poli (amidoaminas) son usados también como agentes de curado en lugar de poliaminas, para adquirir propiedades especiales tales como: poca toxicidad, amplitud en la cantidad estequiométrica, flexibilidad y durabilidad. Se ha encontrado que el curado en estos casos no depende del hidrógeno de la amina (-COHN-) pero sí en las aminas secundarias y grupos amino terminales (-CONHRNHRNH₂). Las reacciones son usualmente obtenidas a altas temperaturas (150°C) y requieren a menudo la presencia de catálisis básica en medios como: NaOH, KOH. Los agentes de curado

más importantes pertenecen a esta clase y se obtienen por reacciones de ácidos grasos con una poliamina. El uso de algunas otras poliaminas y su influencia en las propiedades de las resinas se han estudiado con detalle para acelerar la velocidad de curado con complejos en sistemas tales como BF_3 -amina y BF_3 -fenol.

Sin embargo el mecanismo exacto no es claro. Los recubrimientos curados con poliamida muestran poca resistencia a los álcalis y solventes, pero tienen buena durabilidad e imparten buenas propiedades ante el ataque corrosivo.

Recientemente se han desarrollado sistemas de recubrimientos basados en epoxi/poliamida. Un nuevo tipo de poliamida de bajo peso molecular, alta funcionalidad y alta compatibilidad ha sido desarrollado. El mayor problema con este agente de curado se presenta con la poca compatibilidad con los solventes de las resinas epóxicas, los cuales son indispensables para su apropiado endurecimiento. Consecuentemente el contenido no volátil de sistemas de recubrimientos es considerablemente bajo. Debido a este problema de compatibilidad, tales sistemas de recubrimiento requieren a menudo un período de inducción de 30-60min, de otra forma la separación de fases toma lugar durante el secado del recubrimiento deteriorando la apariencia de la película. Por otra parte, la alta funcionalidad de este nuevo tipo de poliamidas proveen a las películas curadas de resistencia química y resistencia a la corrosión.

2.9.1.2 Poliadicción de ácidos polibásicos y ácidos anhídridos.

Estos constituyen el segundo lugar de los agentes de curado usados con la predominación de anhídridos. Los ácidos anhídridos son preferidos para poliaminas, por que éstos proporcionan una larga durabilidad, picos exotérmicos bajos, buenas propiedades eléctricas y baja toxicidad. Sin embargo existen dentro de este tipo, algunas que son higroscópicas, que no pueden ser expuestas a la

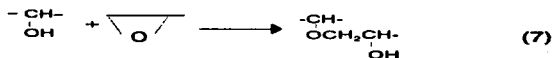
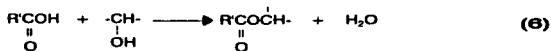
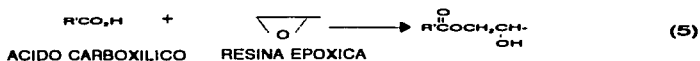
atmósfera por períodos prolongados, y requieren ser curadas a temperaturas elevadas para obtener las propiedades óptimas.

El mecanismo 2 predice el curado de resinas epóxicas con ácidos polibásicos, ver figura 2.23. En este se muestra como se remueve el agua durante la reacción. Las reacciones (5) → (7) ocurren con una relación aproximada de 2:2:1 para reacciones no catalizadas. Se ha observado una alta selectividad en la reacción (5) catalizadas en medio básico. La velocidad de estas reacciones es controlada por el tipo y concentración del catalizador, por que el tiempo de descomposición de la sal en la reacción (9) determina la velocidad de generación del ion carboxilato activo, el cual posteriormente es capaz de reaccionar con los grupos epoxi presentes, como se muestra en las reacciones (10) y (11).

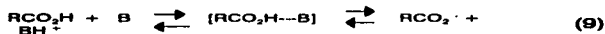
Las reacciones que toman lugar en este caso, dependen de la cantidad estequiométrica de los reactantes. Por ejemplo: cuando el epóxido y el ácido están presentes en una relación 1:1 esencialmente toma lugar la reacción (5), pero cuando está presente un exceso de epóxido, primero toma lugar la reacción (5) y todo el ácido es consumido y entonces el exceso de epóxido reacciona acorde a la reacción (7). Esto se muestra en la figura 2.24.

La reacción descatalizada en ácido anhídrido es lenta hasta 200°C, pero en presencia de catálisis ácida o básica, las reacciones proceden rápidamente con la formación de éster unido. La reacción de curado es probablemente iniciada por agua o por compuestos hidroxil o carboxil presentes en la mezcla.

El mecanismo 3 ha sido propuesto para explicar el proceso de curado teniendo el grupo hidroxil como iniciador en ausencia de catalizador, ver figura 2.25. Así el proceso se desarrolla esencialmente en dos etapas: En la primera etapa el éster es formado en medio ácido acorde a la reacción (12), el cual reacciona con



Mecanismo 2



B = CATALIZADOR BASICO

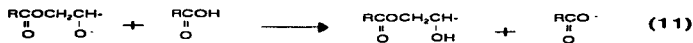


FigURA 2.23 Reacción de epóxidos con ácidos polibásicos.⁽⁶⁾

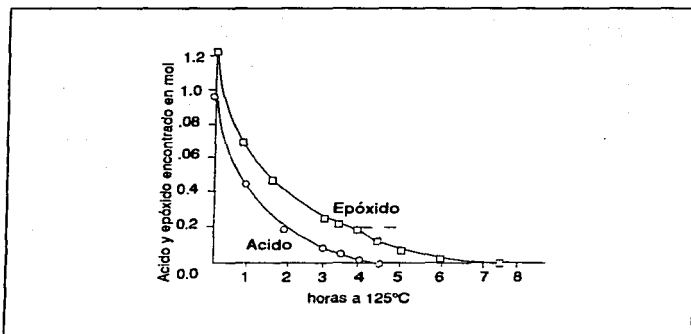
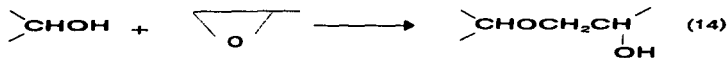
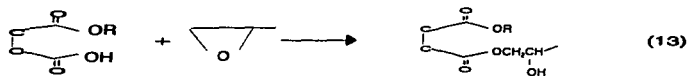
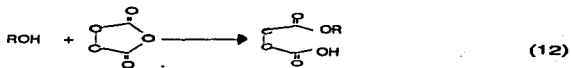


Fig 2.24 Reacción de 1.25 moles de fenil glicidil eter con una mol de ácido octónico mejorado al 2% (en peso) catalizado en KOH.⁽⁶⁾

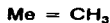
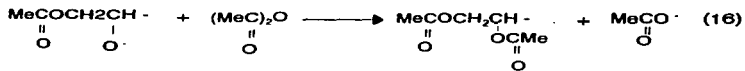
los grupos epóxido en el segundo paso acorde a la reacción (13). Se ha encontrado que la reacción (14) es mas lenta en comparación con la reacción (13).

En reacciones anhídrido-epóxico en medio básico se ha encontrado gran selectividad hacia la formación de diester como en la reacción (13). Para reacciones catalizadas con acetato de potasio se ha propuesto el mecanismo 4, ver figura 2.25. Sin embargo las reacciones catalizadas con aminas terciarias se ha encontrado proceden de acuerdo al mecanismo 5, ver figura 2.26.

El trifluoruro de boro y otros ácidos de Lewis son aceleradores efectivos para sistemas epóxido- anhídrido. Su selectividad ha sido atribuida a su fácil formación del protón acorde a la reacción (21) en el mecanismo 6, ver figura 2.27.



Mecanismo 3



Mecanismo 4

Figura 2.25 Mec. (3) Ausencia de catalizado, Mec. (4) Reacciones catalizadas con acetato de potasio.¹⁶

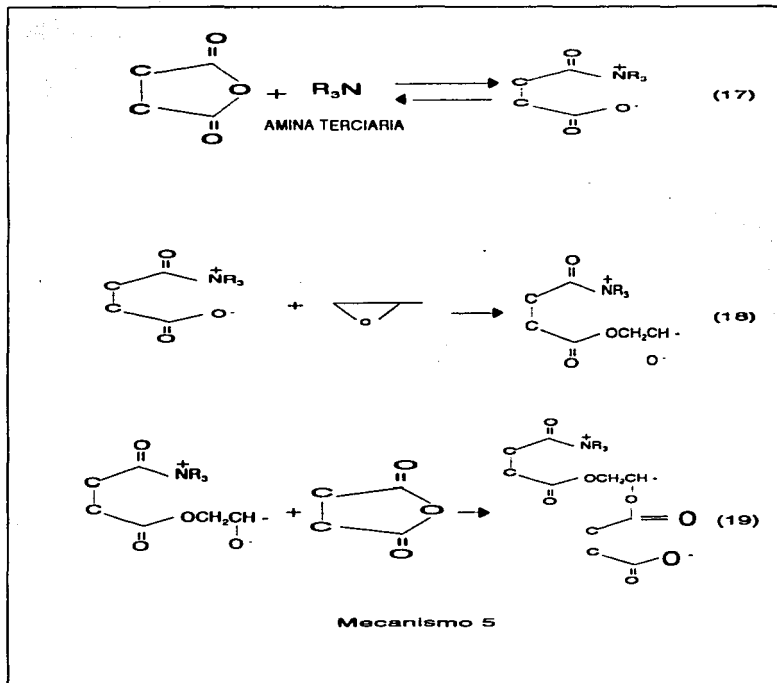


Figura 2.26 Reacción catalizada con una amina terciaria.¹⁸

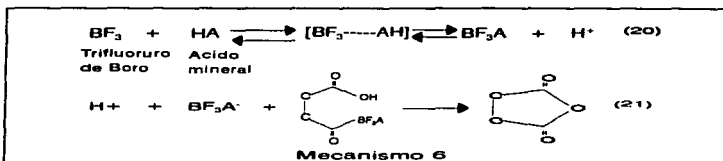


Figura 2.27 Efecto del trifluoruro de boro en la aceleración de los sistemas epoxi-anhídrido.⁽⁹⁾

Así, es evidente cómo el anillo se abre para la esterificación o eterificación; por el contrario la presencia de catálisis básica da como resultado predominante la esterificación.

Las reacciones de poliadición de resinas epóxicas con ácidos anhídridos al ser catalizados por medios ácidos o ácido-amina, muestra como la actividad catalítica de los ácidos es relacionada con su habilidad para formar hidrógeno unido a los grupos epoxi; por el contrario en los sistemas catalizados ácido-amina, éste depende de la habilidad del cocatalizador para formar hidrógeno ligado a la amina.

La reacción anhídrido-epóxido es compleja porque hay la probabilidad de que ocurran diversas reacciones simultáneamente. En la eterificación puede obtenerse una cantidad indeseable de anhídrido sin reaccionar y éter en medio ácido de la resina curada.

Se ha encontrado que la estructura de los ácidos anhídridos imparten un efecto significativo en el manejo y propiedades del sistema, como: velocidad de gelación, velocidad así como para mejorar las propiedades físicas, químicas y eléctricas de la película curada. Los cambios más significativos cuando existe

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

alguna variación en la estructura del ácido anhídrido utilizado, son cambios en la temperatura de distorsión y estabilidad térmica de la película ya curada.

2.9.1.3 Poliadicción de fenoles y tioles.

A pesar de que los fenoles no son usados extensamente como agentes de curado, juegan un papel importante en la formación de resinas epóxicas de alto peso molecular, por la reacción de bisfenoles con éter diglicéridos.

Se han propuesto dos reacciones. Una envuelve la reacción directa entre el fenol y el epóxido, reacción (22) y otra envuelve la reacción entre el hidroxil alifático, generalmente desde la reacción epoxido-fenol, reacción (22) con otros epóxidos acorde a la reacción (23), ver figura 2.28.

La reacción (23) ha confirmado la alta velocidad de consumo de epóxidos comparada con el fenol. Se ha encontrado que al rededor del 60% de

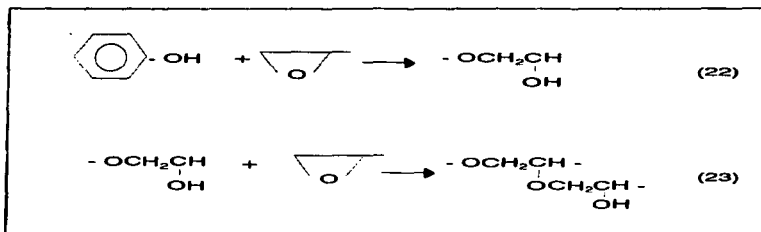


Figura 2.28 Reacciones propuestas de fenoles y tioles con epóxidos.⁽¹⁹⁾

epóxido es consumido en reacciones epoxi-fenol y el otro 40% es consumido acorde a la reacción (23).

Se ha podido observar la ausencia de alcohol al empezar la reacción y se forma solo cuando el fenol reacciona con epóxidos, ya que éstos prefieren reaccionar con los alcoholes formados.

Las reacciones catalizadas en medio básico son muy específicas, y toman lugar rápidamente a 100 °C en presencia de 0.2 moles % de hidróxido de potasio, la velocidad del consumo de fenoles corresponde exactamente a la desaparición de epóxidos. En este caso la reacción epoxido-alcohol ocurre cuando la reacción (23) está ausente. El mecanismo de reacción 7 que se muestra en la figura 2.29 se ha propuesto para explicar este comportamiento.

La alta basicidad del ion alcóxido hace que reaccione de inmediato con el fenol conforme a la reacción (26), hasta regenerar el ion fenóxido. El ion fenóxido ya formado repite el ciclo de reacción y por esta razón se eliminan las reacciones laterales.

Se ha encontrado en algunas ocasiones que la bencildimetilamina es más efectiva que el hidróxido de potasio, y que los compuestos cuaternarios como el hidróxido benciltrimetilamonio son altamente reactivos; pero reaccionan en forma muy agresiva por lo que el control de la reacción se hace difícil.

Se ha encontrado que las reacciones catalizadas en medio básico son muy selectivas. Se ha observado que en adición al catalizador utilizado la presencia de hidrógeno activo, temperatura, efecto estérico y presencia de solventes pueden incluso ocasionar que la ruta de reacción se desvíe.

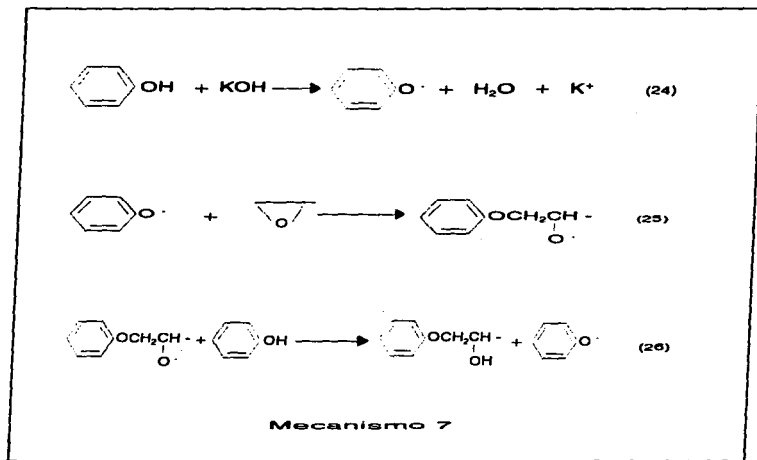


Figura 2.29 Reacción de fenol-epóxido catalizada en medio básico.¹⁸

En reacciones no muy selectivas de éter diglicéridos con fenoles difuncionales se pueden obtener homólogos de alto peso molecular, productos ramificados o gelaciones.

Como los fenoles y tioles también reaccionan con grupos epóxidos para formar hidroxi / sulfuros como se muestra en la reacción (27), fueron considerados originalmente como tioles y son desactivados con epóxidos. Sin embargo se ha observado que en presencia del catalizador adecuado, las reacciones epoxi - tiol en

algunas ocasiones son tan rápidas como las epoxi - amina, particularmente a bajas temperaturas por lo que la reacción (27) es muy selectiva y como consecuencia de esto no se han encontrado reacciones laterales. Pero si se ha encontrado que ésta es acelerada por la presencia de aminas por lo que se sugieren dos rutas alternativas para explicar la formación del ion sulfuro intermediario proveniente del tiol, que posteriormente reaccionará con el grupo epóxido y entonces formará el hidróxisulfuro. Como se puede observar en los mecanismos 8 y 9 de la figura 2.30.

La reacción es exotérmica y procede a temperatura ambiente, la velocidad de reacción es afectada en cierta medida por la longitud de la cadena alquílica en los tioles, basicidad y factores estéricos, en los casos cuando se utilizan aminas. La presencia de solvente puede jugar un rol importante en la velocidad de reacción debido a la variación de las solubilidades de los reactantes y el polímero formado. Un sistema politiol catalizado en medio ácido curará a temperatura por abajo de -20 °C, reportado desde hace tiempo de ésta forma en la literatura.

2.9.2 Polimerización

En presencia de ácidos y bases de Lewis las resinas epóxicas se someten a una homopolimerización, dando como resultado cadenas polieter, dependiendo del ácido o la base utilizada. La polimerización procede vía mecanismo aniónico o catiónico. La polimerización catalítica de monoepóxidos da como resultado polímeros lineales, por el contrario los diepóxidos dan redes entrecruzadas.

2.9.2.1 Catalizador aniónico.-

En la polimerización aniónica se incluyen aminas secundarias y terciarias y una variedad de metal alcóxidos como catalizadores aniónicos. Las aminas terciarias son usadas en escala comercial. Se ha encontrado que los metales

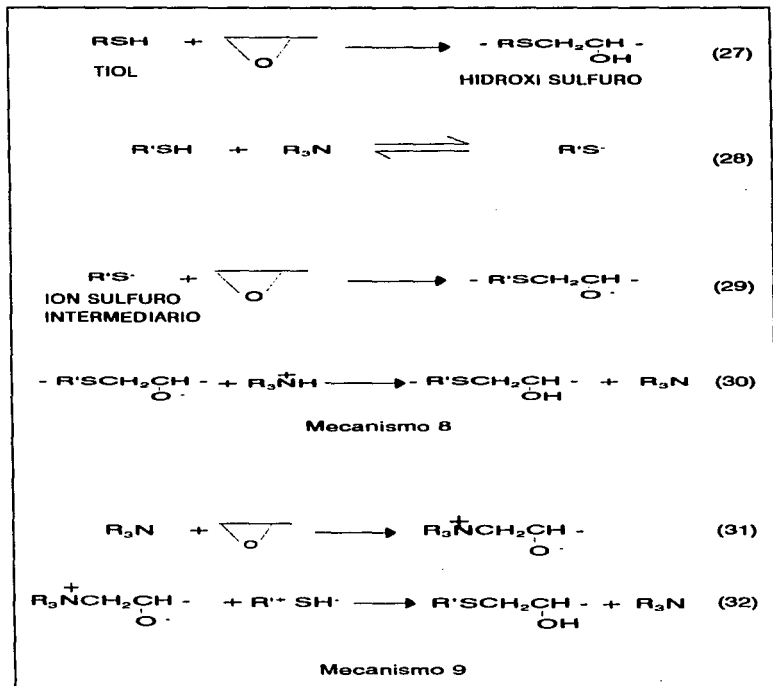


Figura 2.30 Rutas alternativas para la explicación de la formación del ión sulfuro intermediario.⁽⁶⁾

alcóxidos han limitado sus aplicaciones debido a su poca solubilidad en resinas epóxicas y necesitan largos periodos de curado.

Las reacciones pueden ser explicadas en base al mecanismo propuesto por Narracott y Mewey.⁽⁶⁾ Ellos propusieron que la iniciación empieza desde el ataque de aminas terciarias en el epóxido (reacción 33) con el resultado de la existencia de la amina alcóxida existiendo la propagación de especies (reacción 34), ver figura 2.31.

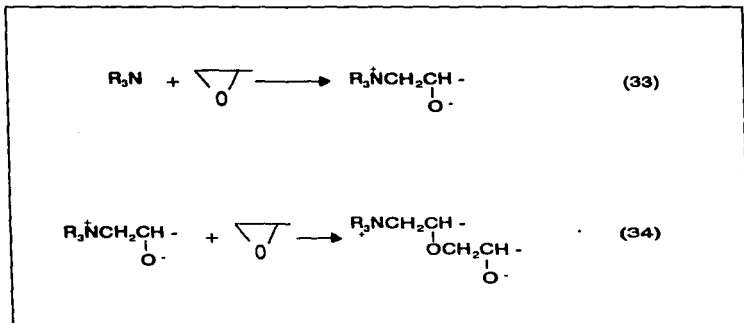


Figura 2.31 Formación de una amina alcóxida para la propagación de especies.⁽⁶⁾

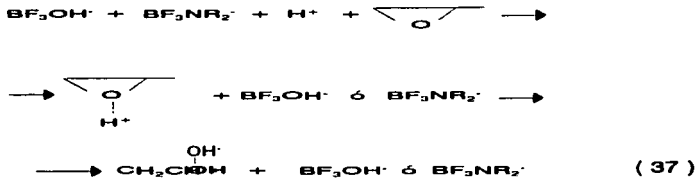
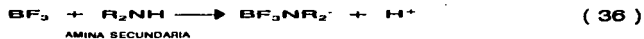
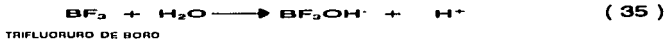
2.9.2.2 Catalizador catiónico.

La polimerización catiónica de epóxidos es iniciada por ácidos de Lewis, estos ácidos son sustancias compuestas por átomos que contienen orbitales llenos de electrones en sus últimas órbitas; tales átomos pueden formar enlaces covalentes capaces de donar pares de electrones. Muchos compuestos inorgánicos son ácidos de Lewis, tales como: AlCl_3 , SbCl_5 , BF_3 , SnCl_4 , TiCl_4 y PF_5 . El grado de polimerización en estos casos no es alto y depende de la naturaleza del catalizador. En la práctica comercial, el tipo más importante de iniciador para el curado de epóxidos es el BF_3 , cuyo manejo es delicado y causa reacciones exotérmicas y rápida gelación. El BF_3 se usa en complejos tales como: BF_3 -eter o BF_3 -amina; entre la gran variedad de los complejos disponibles solo el BF_3 -monometilamina es usado en cantidades significativas, debido a ventajas tales como: una favorable velocidad de gelación, higroscopicidad y ligera inestabilidad, ya que la estabilidad en complejos BF_3 determina la vida útil de los sistemas.

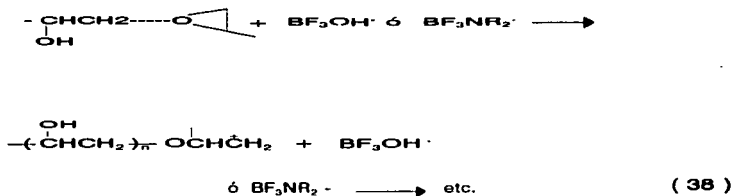
Se ha encontrado que los ácidos de Lewis inician la polimerización a través de la formación del ion carbonio y por lo tanto la presencia del coiniador adecuado genera en orden estos iones. La ruta más probable de polimerización de resinas epóxicas cuando se utilizan complejos BF_3 es la que se presenta en el mecanismo de reacción 10, ver figura 2.32.

Donde el ion carbonio es estabilizado por la presencia del un contraión. Recientemente se ha reportado en la literatura un sistema catiónico-iniciador redox basado en ascorbi 6-hexadecanoato y sales de diarilodonium en presencia de pequeñas cantidades de cobre como catalizador.

Iniciación



Propagación



Mecanismo 10

Figura 2.32 Polimerización de resinas epóxicas por BF_3 .⁽⁸⁾

2.10 Influencia del curado en las propiedades de las películas

Las propiedades de las películas curadas dependen del grado de entrecruzamiento, de las estructuras de la resina epóxica y agente de curado y a su vez el grado de entrecruzamiento depende de la funcionalidad y la relación estequiométrica de los reactantes y la prolongación durante el curado.

La importancia de la estequiometría en la formación de redes en reacciones de curado entre un epóxido difuncional y una amina tetrafuncional puede ser representada esquemáticamente como se muestra en la figura 2.33.

Obviamente una serie de productos se formará dependiendo de si la amina o epóxido se encuentran presentes en exceso.^(8,19) La relación estequiométrica aproximada va de un equivalente de epóxido por equivalente de reactivo amino. El peso molecular es infinitamente grande si la red tridimensional es obtenida, sin embargo con altas relaciones de agente de curado se obtiene un polímero termoplástico lineal.

El fenómeno del curado de las resinas epóxicas puede ser seguido con éxito por diagramas de temperatura-tiempo-transformación (T T T) uno de estos se muestra en la figura 2.34 propuesto por Gillham.^(8,19)

Este tipo de diagrama muestra la relación tridimensional entre T_g , T_g^{gel} y T_{g^0} . Donde, T_{g^0} es la temperatura de transición vítrea en la mezcla reciente de reactantes. A medida que el curado procede la viscosidad del sistema reaccionante se incrementa hasta que ocurre la gelación; en este punto la mezcla se convierte en una goma insoluble. La temperatura que corresponde a ésta transición corresponde a la de gelación y se representa por T_g^{gel} . El proceso de curado puede evolucionar hasta convertirse en un sólido cristalino localizándose en la zona de

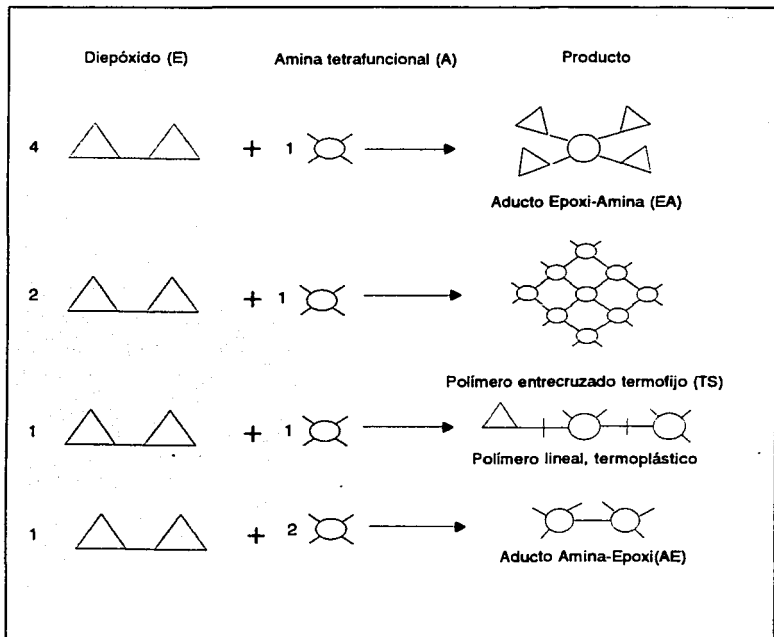


Fig 2.33 Representación esquemática del entrecruzamiento entre una amina tetrafuncional y un grupo epóxido.⁽⁶⁾

vitrificación y cuya temperatura se expresa como T_g . Una vez que la vitrificación ha comenzado las reacciones de curado se detienen, lo cual significa que la temperatura de curado es igual a la temperatura de vitrificación, por lo que la resina no curara por completo. el proceso de curado procederá a su máximo rendimiento si la temperatura sobrepasa la temperatura de vitrificación y alcanza la región plástica sin llegar al estado de degradación.^(8,19)

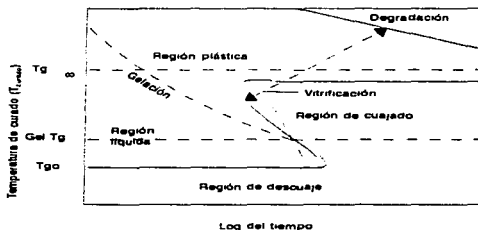


Figura 2.34 Diagrama generalizado TTT para el proceso de curado.⁽⁸⁾

Se ha observado que la red estructurada influye en la absorción de humedad y en las propiedades de las resinas epóxicas. Se ha observado también que el coeficiente de difusión depende del grado de entrecruzamiento.

Los recubrimientos epóxicos han sido divididos en dos tipos: (a) curados al ambiente y (b) curados en caliente.

Los sistemas curados a temperatura ambiente se entrecruzan a través del anillo oxirano usado, poliaminas, aductos de amina, poliamidas, poliols y curado catalítico. Mientras que los sistemas curados en caliente son entrecruzados a través

de reacciones con los grupos hidróxilo o en algunos casos una combinación funcional de epoxi e hidróxilo, usando anhídridos y ácidos policarboxílicos y resinas fenol formaldehidas.

Los recubrimientos epóxicos que curan a temperatura ambiente se utilizan en aplicaciones marinas, tanques de almacenamiento, (primers) de aeronaves espaciales, etc.

Debido a la alta reactividad entre el epóxido y el agente de curado se encuentran disponibles por separado, los cuales se mezclan y aplican inmediatamente a la superficie por proteger.

Por otra existen algunas otras que no necesitan agente de curado, ya que supone el curado se efectúa vía un mecanismo oxidativo aún no definido.

2.11 Caracterización ASTM para las pruebas a resinas epóxicas.

2.11.1 Alcance.

Todas las pruebas fueron realizados siguiendo los lineamientos establecidos por el ASTM para materiales poliméricos específicos. Cada método especifica y recomienda la cantidad de muestra a utilizar para cada muestra por separado. Sin embargo algunas de las pruebas se pueden realizar con la misma muestra como en el caso de la viscosidad, color y densidad, si así se desea.⁽²⁷⁾

2.11.2 Patrones ASTM

D445 Método para viscosidad cinemática para líquidos opacos y transparentes (y el cálculo de viscosidad dinámica)

D1209 Método de color para líquidos limpios (Escala platino-cobalto).

D1259 Método para el contenido no volátil para resinas en solución.

D1475 Método para densidad de pinturas, barnices, lacas y productos relacionados.

D1544 Método de color para líquidos transparentes (escala color Gardner)

D1545 Método de viscosidad para líquidos transparentes por el método de tiempo de burbuja.

D1652 Método de contenido epóxico en resinas epóxicas

D1726 Método para el contenido de cloruro hidrolizable para resinas epóxicas líquidas

D1847 Método para el contenido total de cloro en resinas epóxicas.

D1639 Método para determinar el valor ácido de recubrimientos orgánicos

2.11.21 Contenido epóxico.

El contenido epóxico en resinas epóxicas es determinado por la reacción de una solución de resina con una solución patrón de bromuro de hidrógeno en ácido acético glacial. La cantidad de ácido consumido es la cantidad de contenido epóxico. El método D1652 encontró una repetibilidad del 2% en el contenido epóxico y una reproducibilidad del 6%.

2.11.2.2 Cloruro hidrolizable.

El método D1726 abarca la determinación de cloruro hidrolizable de resinas epóxicas líquidas en concentraciones de 1% en peso. La mezcla es refluja con una cantidad de hidróxido de potasio alcohólico. La cantidad de hidróxido consumida es medida por titulación y corresponde al contenido de cloruro hidrolizable de la resina. La repetibilidad que se encontró fue de 0.02% y la reproducibilidad de 0.05%.

2.11.2.3 Cloro total.

Los compuestos clorados orgánicos e inorgánicos se determinan mediante el método D1847. La muestra de resina es oxidada por combustión en una bomba que contiene oxígeno a baja presión. Los cloruros formados se disuelven en una solución de carbonato de sodio y se determina por titulación o gravimétricamente.

2.11.2.4 Viscosidad.

La viscosidad cinemática se determina midiendo el tiempo en el cual un volumen de líquido fluye debido a la fuerza de gravedad a través de un tubo capilar previamente calibrado, bajo las condiciones establecidas por el método D445.

Es posible medir la viscosidad por medio del método del tiempo de burbuja, descrito en el método D1545. Se mide el tiempo en el que una burbuja asciende en la resina en un tubo de viscosidad patrón (tubos Gardner). El tiempo en segundos es aproximadamente igual a la viscosidad en Stokes., en el rango desde 4.5 hasta 440st.

2.11.2.5 Color

El método D1544 abarca la medición para líquidos transparentes por medio de la comparación con tubos de vidrio patrón arbitrariamente numerados.

El color de las resinas epóxicas posee características de absorción de luz idéntico al sistema platino cobalto, que puede ser usado por el método D1209

2.11.2.6 Densidad

El método D1475 es aplicable a resinas epóxicas líquidas. Este método hace uso de una copa Peso- por- galón, y se usa particularmente cuando el fluido a ser medido posee una alta viscosidad o cuando el componente es volátil también. Los límites que se pueden alcanzar son de ± 0.008 y 0.015 lb/gal.

2.11.2.7 Contenido no volátil.

Debido a que las resinas epóxicas tienden a relacionarse lentamente al solvente, se prefiere el uso de una película delgada o "método de papel aluminio", en el cual la resina se coloca entre ambas caras expandiéndose hasta que ésta forma una película delgada y la posterior evaporación del solvente retenido en la misma

Existen dos métodos para determinar el contenido no volátil. El método A para resinas en solución que no reaccionan en caliente, como en el caso de resinas alquídicas, y el método B que a la vez se aplica para dos tipos de soluciones.

a) Soluciones de resinas que reaccionan en caliente, estas incluyen reacciones de formaldehído, productos de urea, melamina y fenoles.

b) Soluciones que se relacionan lentamente con el solvente. Ejemplos de éstas incluyen las soluciones de resinas epóxicas.

Los métodos A y B difieren principalmente en los tiempos y tipos de horno utilizado. Ambos se especifican en el patrón D1259.

2.11.2.8 Valor ácido

El valor ácido de las resinas epóxicas se expresa como el número de miligramos de hidróxido de potasio requerido para neutralizar el ácido libre de un gramo de material no volátil bajo las condiciones del examen, establecidas en el método D1639.

CAPITULO 3

3. PINTURAS ANTICORROSIVAS EPOXICAS.

El crecimiento concientizado de grandes sumas de dinero que necesitan ser gastadas para combatir la corrosión, se ha guiado por el uso de técnicas específicas para el empleo de recubrimientos, así como para poder determinar cuál de los recubrimientos es el más adecuado para cada problema en particular.

Los resultados de estas investigaciones a menudo proponen el uso de pintura anticorrosiva epóxica, demostrando que su alto costo inicial en materiales limpios a menudo reduce el número de mantenimientos preventivos.

Las pinturas anticorrosivas epóxicas son típicas en la mayoría de los sistemas de recubrimiento, ya que son parte fundamental de los recubrimientos primarios (primer), los cuales se analizarán en detalle.⁽²⁴⁾

3.1 ¿ Qué es una pintura anticorrosiva?

Una pintura anticorrosiva es esencialmente una mezcla balanceada compuesta por dos elementos principales denominados: *vehículo y pigmento*; el primero se compone generalmente de una resina (termofija) y un solvente, y el segundo es una entidad orgánica o inorgánica, compuesta generalmente de una parte metálica y una parte colorida, insolubles y solubles en el vehículo respectivamente, mas algunos otros aditivos. Esta mezcla al aplicarse y secarse adecuadamente, debe ser capaz de aislar la superficie (sustrato) del medio ambiente al que se someterá proporcionándole buena apariencia.^(20,21,24)

3.2 Clasificación de pinturas

Las pinturas pueden ser clasificadas de muy diversas maneras, atendiendo diversos factores:

1.- Según el medio ambiente donde se emplearán:

- a) para interiores.
- b) para exteriores.

2.- Según las condiciones de secado

- a) De secado al aire o sea, aquellas que pueden secar en un lapso razonable a una temperatura de 25°C.
- b) De secado forzado, las cuales pueden secar completamente a una temperatura superior a los 100°C.

3.- Según el método de aplicación

- a) con brocha
- b) con aerógrafo.
- c) por inmersión, etc.

4.- Según el uso general a que se destinan

- a) industriales
- b) domésticas
- c) para usos misceláneos, etc.

5.- Según la manera en la cuál endurecen

- a) secado al aire
- b) secado por termopolimerización
- c) secado por evaporación.
- d) secado por agente de curado, etc.
- e) secado por horneó

6.- Según la resina que se utilice

- a) alquidálicas.
- b) vinílicas
- c) acrílicas
- d) fenólicas
- e) epóxicas
- f) vinil-acrílicas
- g) melamínicas
- h) otras.

3.3 Componentes principales de una pintura.

Como se mencionó anteriormente los principales componentes de una pintura son el vehículo y la parte pigmentaria, los cuales a su vez deben de cumplir con ciertas características para poder ser considerados resistentes a la corrosión.

A continuación se expondrán los aspectos principales de los compuestos más importantes de una pintura.

3.3.1 Pigmentos.

Las primeras propiedades que se vienen a la mente al pensar en los pigmentos son: el color y el tono; sin embargo los pigmentos también abarcan la resistencia a la corrosión, dureza y apariencia final de la superficie, así como el reforzamiento de la película. Los pigmentos deben tener la capacidad de ser dispersables e insolubles en el vehículo.

Las pinturas utilizan tanto pigmentos orgánicos como inorgánicos. En general los pigmentos inorgánicos son mas baratos y como consecuencia su volumen de consumo es mayor.

Los pigmentos anticorrosivos tales como los fosfatos, cromatos, molibdatos y boratos reaccionan directamente con el sustrato metálico o indirectamente como componente del vehículo. Los pigmentos de zinc se consideran como pigmentos de sacrificio; ya que estos son los que sufren el cambio en configuración electrónica y no el metal protegido. esto es fácil de entender ya que en la última órbita del átomo de zinc se encuentra un par de electores disponibles para ser cedidos por dicho elemento.

Los pigmentos usados como barrera debido a su forma física ayudan a reducir la permeabilidad del recubrimiento hacia los agentes corrosivos.

La propiedad de un pigmento para ser efectivo en un recubrimiento está directamente relacionado con su concentración en volumen. Esto se refiere al contenido de pigmento en volumen normalmente denominado por sus siglas en ingles PVC (Pigment Volume Content) y se expresa como un porcentaje. Debido a que las propiedades del recubrimiento pueden cambiar radicalmente dependiendo de las partes componentes y su concentración.

La naturaleza de la superficie de la partícula de pigmento es muy importante ya que la polaridad de ésta gobierna la afinidad por el vehículo y solventes. Por otro lado determina la facilidad con la que puede ser dispersada afectando la estabilidad de la pintura líquida.

Los pigmentos de plomo rojo han sido utilizados para mejorar las características de los recubrimientos durante muchos años, pero su uso está restringido por cuestiones ambientales. Por otra parte el fosfato de zinc y hojuelas de aluminio son también muy populares pero el mecanismo protector no ha sido completamente investigado.^(16,39)

El efecto del contenido de pigmento en volumen (PVC), en las propiedades de resistencia a la corrosión de pinturas ricas en zinc (PRZ) es un punto muy estudiado hoy en día en el campo de los recubrimientos, principalmente cuando estos se exponen a ambientes marinos.⁽¹⁶⁾ Por ejemplo se realizó un experimento con varios sustratos cuyo contenido de pigmento variaba desde 77 - 88%, encontrándose que los recubrimientos por encima del 86% se deterioraron rápidamente, en comparación con los otros, cuyo deterioro fue independiente de la concentración de pigmento.⁽¹²⁾

3.3.2 Clasificación de pigmentos.

Los pigmentos son clasificados de diversas formas, una de las más comunes es dependiendo si estos son orgánicos o inorgánicos, como se muestra en la tabla

3.3.2.1 PIGMENTOS ORGANICOS MAS COMUNES**TIPO AZO**

- * azo condensación
- * sales metálicas insolubles en agua
- * diazo - diarilidas
 - pirazolona

TIPO VAT

- * antroquinona
- * tioindigo
- * flavantrone

MISCELANEOS

- * trifendioxacina
- * complejos metálicos
- * quinacridona
- * complejos básicos

MONOAZO

- * naftoles
- * arilidas
 - nafta-nilidas
 - aceto-acetarilidas

3.3.2.2 PIGMENTOS INORGANICOS

- carbonatos
- sulfidas, sulfoselenidas
- silicatos
- cromatos y molibdatos
- óxidos
- sulfatos
- ferrocianatos
- pigmentos sintéticos (cerámicos)

Tabla 3.1 Clasificación general de pigmentos.⁽⁹⁾

3.3.3 Clasificación según su funcionalidad

Los pigmentos también pueden ser clasificados dependiendo del papel que desarrollen en la prevención de la corrosión de la siguiente manera.

- Pigmentos coloridos
- Pigmentos reforzadores
- Pigmentos inhibidores
- Pigmentos metálicos.

3.3.3.1 Pigmentos coloridos.

Los pigmentos coloridos obviamente proporcionan características decorativas al recubrimiento, pero también imparten características de protección contra la corrosión.

La resistencia a la corrosión en estos pigmentos depende de la propiedad que tienen éstos a rechazar los rayos emitidos por una fuente determinada como en el caso los rayos ultravioleta.

La naturaleza del color es un factor importante a evaluar para este tipo de pigmentos ya que de está depende el grado de protección. La tabla 3.2 muestra algunos de los pigmentos coloridos comúnmente utilizados.

3.3.3.2 Pigmentos reforzadores.

El uso de este tipo de pigmentos se ha extendido por su importante resistencia a la corrosión. La mayoría de estos pigmentos son inertes e inorgánicos.

Estos pigmentos son obtenidos en diversos tamaños y formas de partícula. La forma de dicha partícula es muy importante en el desarrollo de la densidad de la película, flexibilidad, porosidad, brillo, viscosidad y aplicación.

COLOR	ORGANICO	INORGANICO	Resistencia			
			ALCALINO	ACIDO	MEDO AMBIENTE	RESISTENCIA AL CALOR
ROJO	TOLUIDINA ROJO		P	P	G	P
	MONOSTRAL ROJO		G	G	G	G
		OXIDO DE HIERRO ROJO	G	G	G	G
		MOLIBDENO	G	B	G	B
NARANJA		CADMO ROJO	B	B	G	E
		OXIDO DE HIERRO ROJO	G	G	G	G
		MOLIBDENO NARANJA	G	B	G	B
AMARILLO		OXIDO DE HIERRO AMARILLO	G	G	G	G
		CROMO AMARILLO (PRIMER)	F	F	G	P
		NIOQUEL-TITANIO	G	G	G	G
VERDE		OXIDO DE CROMO VERDE	G	G	G	G
		CROMO VERDE	F	F	G	P
	PTALOCIANATO VERDE		E	E	E	E
AZUL		AZUL DE PRUSIA	P	G	G	P
	AZUL ALTRAMARINO		P	G	P	P
	PTALOCIANATO AZUL		E	E	E	E
NEGRO	LAMPARA NEGRA		G	G	B	G
	CARBON NEGRO		G	G	G	G
BLANCO		DIOXIDO DE TITANIO	G	G	G	G
		OXIDO DE ZNC	F	F	G	G
		HOJUELA DE ALUMINIO	P	P	E	E
METALICO		POLVO DE ACERO INOXIDABLE	E	G	E	E
		PILOMO EN ESCAMA	G	E	E	G

F=REGULAR, G=BUENO, P=POBRE, E=EXCELENTE, B=DUOSO

Tabla 3.2. Características de pigmentos coloridos usados en recubrimientos resistentes a la corrosión

La tabla 3.3 enlista algunas de las propiedades de los pigmentos reforzadores usados en recubrimientos resistentes a la corrosión.

TIPO GENERICO	NOMBRE COMUN	Resistencia				CARACTERISTICAS FISICAS
		ALCALI	ACIDO	AGUA	MEDIO AMBIENTE	
SILICATO DE MAGNESIO	TALCO O ASBESTO	F	G	E	E	FIBROSO
SULFATO DE BARIO	BARITA	G	G	G	G	CUBICO
SILICA	DATONITA	P	E	E	E	CRISTALINO
SILICATO DE ALUMINO	ARCILLA	F	G	F	G	PLATELICA
SILICATO DE ALUMINO Y POTASIO	MICA	G	G	G	G	PLATELICA

F=REGULAR, G=BUENO, P=POBRE, E=EXCELENTE, B=DUDOSO

Tabla 3.3. Características anticorrosivas de pigmentos reforzadores.⁽²¹⁾

3.3.3.3 Pigmentos inhibidores.

Los pigmentos inhibidores son utilizados principalmente en primarios (primers). Estos pigmentos reaccionan con la humedad absorbida, para formar suficientes iones que reaccionan con la superficie del metal, pasivándolo y haciéndolo más resistente a la corrosión. Estos pigmentos son utilizados en recubrimientos expuestos a condiciones atmosféricas y de inmersión.

La tabla 3.4 muestra en forma decreciente la solubilidad de algunos pigmentos inhibidores utilizados en primers resistentes a la corrosión.

PIGMENTO	SOLUBILIDAD
CROMATO DE ZINC	1.1
STRONIUM CROMATO	0.6
CROMATO DE ZINC BASICO	0.02
CROMATO DE BARIO	0.001
CROMATO DE PLOMO	0.00005
CROMATO DE SILICA	0.00005
PLOMO ROJO	INSOLUBLE
POLVO DE ZINC	PROPORCIONA PROTECCION CATODICA AL SUSTRATO

La solubilidad esta referida a un litro de agua al equilibrio

Tabla 3.4 Solubilidades de pigmentos inhibidores.⁽²¹⁾

3.3.3.4 Pigmentos metálicos.

Los pigmentos metálicos son caracterizados en forma separada por sus propiedades únicas, estos se presentan en forma de escamas o placas incluyendo al plomo metálico, aparte del aluminio y acero inoxidable. La forma de estas estructuras es importante en la tendencia a reforzar el cuerpo del recubrimiento.

Estos pigmentos se comportan como pequeñas hojas protegiendo al sustrato contra los rayos del sol y penetración en el cuerpo del recubrimiento.

Los pigmentos de aluminio son divididos en dos clases: pigmentos laminados, los cuales flotan en la superficie del recubrimiento e imparten tonalidad metálica, y pigmentos de aluminio no laminados, los cuales quedan distribuidos uniformemente a través de la película y dan color gris natural de aluminio sin el lustre metálico. La tabla 3.5 muestra las propiedades de algunos pigmentos metálicos.

		Resistencia				CARACTERÍSTICAS FÍSICAS
NOMBRE GENÉRICO	NOMBRE COMÚN	ALCALI	ACIDO	AGUA	MEDIO AMBIENTE	
ALUMINIO	ESCAMA DE ALUMINIO	NR	NR	E	E	RESISTENCIA A LA TRANSFERENCIA DE HUMEDAD
ACERO INOXIDABLE	ESCAMA INOXIDABLE	E	E	E	G	REFUERZA AL AGLUTINANTE BR REDUCIR LA RESISTENCIA QUÍMICA
PLOMO	ESCAMA DE PLOMO	E	E	E	E	EXCELENTE RESISTENCIA QUÍMICA Y AL AGUA
COBRE	ESCAMA DE COBRE	NR	NR	G	F-G	BUENA RESISTENCIA AL AGUA
ZINC	POLVO DE ZINC	NR	NR	E	E	PROPORCIONA PROTECCION CÁTODICA AL ACERO
	ESCAMA DE ZINC	NR	NR	F	E	REFUERZA ALGUNOS AGLUTINANTES ORGÁNICOS

E=EXCELENTE; G=BUENO; F=REGULAR; NR=NO RECOMENDADO

Tabla 3.5 Pigmentos metálicos resistentes a la corrosión.⁽⁷¹⁾

3.3.4 Solventes.

Los solventes utilizados en los recubrimientos sirven para impartir aplicatividad a la pintura y para mejorar la fluidez de la misma y tener una mejor uniformidad de la película aplicada.

Aún cuando se piensa que la selección de un solvente es sencilla, seleccionar a estos y formar mezcla es algo muy complejo. Es casi imposible que un solo solvente proporcione e imparta las propiedades que se requieren en la pintura. Por tanto se realizan mezclas de solventes para abarcar todos estos requerimientos. Los solventes puros y/o las mezclas deben ser compatibles con el vehículo y deben tener propiedades químicas que no afecten al recubrimiento o dañen al sustrato.

Aunado a esto deben de tomarse en cuenta factores como toxicidad, olor, rango de evaporación, poder de solubilidad, viscosidad, punto de ebullición, así como el costo.

Las características claves para seleccionar un solvente o una mezcla son: solubilidad y rango de ebullición. La solubilidad puede ser definida como el grado de compatibilidad de un solvente y un vehículo y qué tanto puede reducir su viscosidad.

Siendo que el solvente abandona la película del recubrimiento mediante la evaporación, el rango de evaporación es de gran importancia.

Otro factor muy importante a considerar es que el solvente no sea tan agresivo que levante la pintura anterior o bien que ataque al sustrato. La tabla 3.6 muestra la clasificación general de los solventes más comunes.

3.3.5 Resinas (vehículo).

Un polímero es una molécula grande constituida por unidades químicas simples. En algunos casos la repetición es lineal, y las cadenas se forman a través de sus uniones. En otros casos las cadenas están ramificadas o interconectadas para formar redes tridimensionales. En términos simplistas el polímero (vehículo) es el pegamento que une a todos los componentes de la pintura.

Existen básicamente dos grandes grupos de resinas, las termofijas y las termoplásticas. El término termofijo describe la irreversibilidad en el cambio de una resina cuando ésta se calienta para formar un entrecruzamiento covalente y formar un material térmicamente estable. Por el contrario una resina termoplástica se suavizará e incluso fluirá cuando ésta se calienta y se le aplica presión y su efecto es reversible.

CLASIFICACION DE SOLVENTES ORGANICOS

HALOGENADOS	<ul style="list-style-type: none"> * dicloruro de etileno * cloruro de metilo * percloroetileno * tricloroetileno * tricloroetano
HIDROCARBUROS	<ul style="list-style-type: none"> * alifáticos <ul style="list-style-type: none"> - desaromatizados - destilados de petroleo - sintéticos - espíritus blancos * aromáticos <ul style="list-style-type: none"> - naftas pesadas - naftas - tolueno - trimetil benceno - xileno
OXIGENADOS	<ul style="list-style-type: none"> * alcoholes <ul style="list-style-type: none"> - diacetona - etanol - isopropanol - n-butano - sec-butano * ésteres <ul style="list-style-type: none"> - acetato de etilo - lactato de etilo - acetato de n-butilo * éteres <ul style="list-style-type: none"> - etilen glicol monoetil eter acetato - etilen glicol monobutil - etilen glicol monoetil - etilen glicol monometil * cetonas <ul style="list-style-type: none"> - ciclohexano - metil etil cetona - metil isobutil cetona
TERPENICOS	<ul style="list-style-type: none"> - dipenteno - terpineol - turpentina

Tabla 3.6 Solventes orgánicos típicos en la industria de los recubrimientos.⁽²⁾

Algunos ejemplos de resinas termofijas son: fenólicas, epóxicas, poliésteres insaturados y resinas amféricas. El entrecruzamiento que ocurre en las resinas termofijas impide que el polímero fluya con el calentamiento, ocurriendo la degradación antes que la licuefacción.

La mayoría de las resinas termoplásticas son solubles en solventes específicos. La temperatura de ablandamiento depende de la naturaleza del polímero. Aunque estas resinas tienen la capacidad de sufrir ciclos de calentamiento y enfriamiento, hay ciertas limitaciones para el número de ciclos que pueden sufrir antes que se muestren cambios en las propiedades mecánicas.

Algunas de las resinas más utilizadas en la elaboración de pinturas son:

- a) alquidáticas
- b) poliéster
- c) poliuretanos
- d) fenólicas
- e) epóxicas
- f) acrílicas
- g) poliestireno
- h) polímeros fluorocarbonados
- i) vinílicas
- j) amino resinas
- k) polímeros de silicón
- l) celulósicas
- m) vinil-acrílicas
- n) urea formaldehído
- o) melaminas.

3.3.5.1 Resinas alquidálicas.

Son muy utilizados en la industria de los recubrimientos. Los alquidales son productos de ácidos polibásicos o anhídridos con polialcoholes o alcoholes polihídricos. Los alquidales se distinguen de otros poliésteres debido a que contienen ácidos grasos monobásicos.

Los alquidales reaccionan con el oxígeno para entrecruzarse mediante un mecanismo de oxidación. Los pesos moleculares de los alquidales van desde un rango de 1000 a 5000 y son muy viscosos requiriendo de solventes para rebajarlos. Las propiedades finales de los alquidales pueden ser modificadas químicamente con silicones, vinilos o uretanos, para tener mejores características.

3.3.5.2 Resinas poliéster.

Las resinas poliéster están compuestas principalmente por alcoholes bi o polihídricos y ácidos di o tribásicos o anhídridos, y son diluidos con solventes.

La dureza y flexibilidad de los poliésteres puede ser ajustada mezclando ácidos alifáticos y dibásicos (blandos) con los ácidos aromáticos (duros). Los poliésteres base solvente usados para aplicaciones tales como recubrimientos de latas, en automotriz para bases color y barnices para acabados de madera son un ejemplo de estas mezclas.

3.3.5.3 Poliuretanos.

Los recubrimientos de poliuretano se distinguen por tener buena resistencia a la abrasión, química, buena flexibilidad y buena resistencia al impacto. Debido al

amarillento causado por las radiaciones ultravioleta es un serio problema de estos recubrimientos, se utilizan inhibidores UV en las formulaciones. Existen seis diferentes tipos de recubrimientos de poliuretano reconocidos por la (ASTM)

Tipo 1- Uretanos de un solo componente aceites y alquidales.

Tipo 2- Uretanos curados por humedad de un solo componente

Tipo 3- Uretanos bloqueados por aductos de un solo componente.

Tipo 4- Uretanos catalizados de dos componentes.

Tipo 5- Uretanos que contienen polioles de dos componentes.

Tipo 6- Lacas uretánicas.

Los uretanos tienen buena adherencia a muchos tipos de sustratos y pueden ser aplicados con diferentes técnicas convencionales.

3.3.5.4 Resinas fenólicas.

Las resinas fenólicas se obtienen por la reacción del fenol con aldehídos (generalmente formaldehído) dando productos de condensación que son anillos aromáticos unidos mediante puentes de metileno u oximetileno que ocurren principalmente en las posiciones orto y para respecto al hidróxido ligado al benceno (fenol). La presencia de ácidos o bases son requeridos en este tipo de reacciones, sin embargo la condensación del formaldehído es posible sin la ayuda del catalizador cuando se tienen altas temperaturas de reacción.

A principios del siglo XX la introducción de las resinas fenólicas representó un mayúsculo avance para los fabricantes de barnices, ya que podían ser curados con calor lo que dio paso al desarrollo de acabados de horno.

Debido a su estabilidad a altas temperaturas, las resinas fenólicas son usadas en barnices y otros recubrimientos de protección. En la actualidad las resinas

fenólicas se mezclan con resinas epóxicas y alquídicas para mejorar las características de estas dos últimas, particularmente cuando se utilizan en la protección de contenedores.

3.3.5.5 Resinas epóxicas.

Las resinas epóxicas son realmente poliéteres pero usan ese nombre por que son resinas entrecruzadas que se basan en la reactividad de los grupos epoxi. El número de grupos epoxi presentes determinan el grado de funcionalidad de la resina y pueden ser di, tri, o polifuncionales.

El glicerol, otro poliol alifático y compuestos hidroxílicos pueden ser usados en lugar de bisfenol A; estas unidades epóxicas básicas proveen las siguientes características:

- 1.- Los grupos epoxi funcionales reaccionan con las fuentes de hidrógeno activo. Pueden esterificarse con ácidos saturados o ácidos derivados de aceites secantes para extender la linealidad del polímero y así incrementar su flexibilidad al mismo tiempo que le imparte la capacidad de que la película pueda ser secada al aire.
- 2.- Las ligaduras de los grupos éter y las uniones carbono-carbono son las que proveen la principal estructura polimérica contribuyendo con una buena resistencia química y estabilidad de la película bajo un ataque hidrolítico.
- 3.- Los espacios regulares entre los grupos hidroxílicos ofrecen la posibilidad de tener frecuentes uniones de hidrógeno para asegurar una buena adherencia al metal.
- 4.- La funcionalidad polimérica es accesible para reaccionar con diversos agentes de entrecruzamiento y así obtener la fuerza característica de las estructuras

tridimensionales, al mismo tiempo que se mantiene la dureza debida a los espacios que existen entre los sitios de entrecruzamiento con los grupos metilénicos primarios.

5.- El reforzamiento del polímero debido a la presencia de anillos aromáticos, ofrece un segmento preformado en la cadena principal para la inserción de derivaciones que proveen resistencia térmica y dureza.

Las resinas epóxicas son flexibles debido a la libre rotación de los grupos metílicos entre los anillos aromáticos.

El mayor uso de las resinas epóxicas es como recubrimiento de superficies porque combinan dureza, flexibilidad, adherencia y resistencia química en grados sin paralelo; además de que curan rápidamente. Los epóxicos pueden esterificarse con ácidos grasos derivados de aceites secantes y no secantes y después ser curados ya sea por secado al aire o bien mediante horneó.

Para aplicaciones marinas se utilizan pinturas epóxicas y brea, así como recubrimientos epóxicos formados por la reacción de resina producidas a partir de bisfenol A con aminas, aductos amínicos y poliamidas. Los epóxicos poseen una gran resistencia a solventes químicos y excelente resistencia ala corrosión en ambientes marinos.

3.3.5.6 Resinas acrílicas.

La gran facilidad con la que los monómeros acrílicos copolimerizan con ellos mismos y con una gran variedad de otros monómeros, ha llevado a la comercialización de un gran número de copolímeros para diferentes aplicaciones.

El importante desarrollo en los últimos 25 años ha sido la introducción de copolímeros acrílicos termofijos (y terpolímeros) para acabados de horno.

En el caso de los terpolímeros, el primer monomero confiere las propiedades de dureza y rigidez, el segundo contribuye con la flexibilidad y el tercero aparta los grupos funcionales donde se llevaran a cabo los entrecruzamientos.

Los recubrimientos acrílicos reemplazan a los alquidales usados en los años cuarenta y principios de los cincuenta en usos como aplicaciones en aluminio, toldos y casas móviles. Sin embargo hoy en día las soluciones orgánicas acrílicas para recubrimientos de enseres en el hogar están siendo sustituidas por emulsiones base agua.

3.3.5.7 Resinas de poliestireno.

El poliestireno es un termoplástico con las siguientes propiedades: es claro, transparente, se colorea fácilmente, y es de fácil fabricación. tiene alta resistencia mecánica pero es ligeramente quebradizo y se ablanda a temperaturas menores de 100°C, es muy resistente a los álcalis, ácidos, y agentes oxidantes y reductores. Por otro lugar es muy sensible a una gran variedad de solventes incluyendo agentes limpiadores. Su estabilidad en el exterior es mala ya que se torna amarillento.

3.3.5.8 Resinas vinílicas.

Estas resinas incluyen los copolímeros de acetato de polivinilo, así como acrílicos y resinas de poliestireno. Las resinas vinílicas son termoplásticas y se pueden producir con un solo tipo de polímero (homopoliméricas) o con dos o tres diferentes tipos de monómeros (copolímeros).

Las resinas vinílicas de bajo peso molecular son solubles en solventes polares y se usan como lacas para producir recubrimientos vinílicos.

Las resinas de altos pesos moleculares se pueden dispersar con plastificantes que al ser calentados forman una matriz con la resina fundida, para dar como resultado una película plástica muy dura y flexible una vez enfriada.

3.4 Características principales de una pintura anticorrosiva.

A continuación se mencionarán en forma general las principales características que deben poseer los recubrimientos resistentes al proceso corrosivo.

3.4.1 Permeabilidad.

La permeabilidad es la propiedad que determina el grado de transferencia de una sustancia específica en un cuerpo determinado. Los recubrimientos (pinturas) no están exentos de sufrir dicha transferencia; por lo que es deseable que se tenga una alta impermeabilidad en los mismos para evitar el paso de materiales indeseables que posteriormente se pongan en contacto íntimo con el sustrato; como en el caso del oxígeno, que como se sabe es el elemento fundamental para que se inicie el proceso de corrosión.

La velocidad con la que se transfiere un vapor o un gas a través de una película, depende en primera instancia del gradiente de presiones parciales en ambos lados de ésta, ver figura 3.1. La siguiente ecuación puede ser utilizada para determinar la cantidad de gas o vapor que es transferida.

$$\text{Flujo} / \text{Area} = P (p_1 - p_2) / z$$

Donde:

P , es el coeficiente de permeabilidad

p_1 y p_2 , son las presiones parciales en ambos lados de la película

z , es el espesor de la película

El coeficiente de permeabilidad depende tanto del tipo de material de la película, así como de la sustancia por transferirse cuando la temperatura permanece constante.

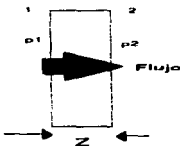


Figura 3.1 Permeación de gases y vapores a través de un polímero bajo la acción de un gradiente de presiones parciales.⁽¹⁹⁾

Si la sustancia se difunde de forma constante y continua a través de la película, entonces se puede aplicar la ley de Fick para determinar la cantidad de material transferido.

$$\text{Flujo} / \text{Area} = -D (\partial c / \partial x)$$

Donde:

D es la difusividad y si ésta a su vez es independiente de la concentración, entonces la ecuación queda.

$$\text{Flujo / Area} = - D (c_1 - c_2) / z$$

Donde:

c_1 y c_2 son las concentraciones de la sustancia que se difunde en ambas caras de la película.

Si además el gas o vapor transferido obedece la ley de Henry, entonces la permeabilidad será función tanto de la difusividad como de la solubilidad (S) del vapor o gas en la membrana.

$$P = f (D, S)$$

Por lo que una ecuación que represente dicho fenómeno puede quedar de la siguiente manera:⁽²⁹⁾

$$V_A = D_A S_A (p_{A1} - p_{A2}) / z$$

en donde:

V_A = flujo volumétrico de difusión, cm^3 de gas a temp. y presión std / $\text{cm}^2 \cdot \text{s}$

D_A = difusividad de A en la película de polímero, cm^2 / s

p_A = presión parcial del gas en difusión, cm Hg

S_A = coeficiente de solubilidad o constante de la ley de Henry, cm^3 gas a temp. y presión std. / cm^3 sólido (cm Hg)

z = espesor de la membrana polimérica, cm

Por lo que la permeabilidad se define como:

$$P = D_A S_A$$

Donde:

P = permeabilidad, cm^3 gas a temp. y presión std. / $\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ (cm Hg/ cm).

Los gases atmosférico tienen por lo general bajas solubilidades y obedecen la ley de Henry, pero se difunden primero a través de las regiones amorfas del polímero y posteriormente penetran a nivel molecular. Por el contrario, los vapores generados por la evaporación de sustancias orgánicas poseen solubilidades elevadas y se difunden muy lentamente. La lentitud de la difusión es el resultado del enorme impedimento estérico entre las moléculas que pretenden difundirse y las moléculas del polímero.

La permeabilidad generalmente se incrementa a medida que se incrementa la temperatura y disminuirá conforme el polímero se hace más cristalino.⁽¹⁵⁾

Algunos materiales como el polietileno tereftalato (PET) y polietileno (PE) se utilizan para la fabricación de envases debido a su baja permeabilidad y alta resistencia al impacto.

Las resinas epóxicas se caracterizan por tener bajos coeficientes de permeabilidad (ver tabla 3.7) y cuando éstas son utilizadas en la formulación de pinturas anticorrosivas, la transferencia de sustancias a través de las películas formadas es mínima. En la tabla 3.8 se proporcionan valores de flujo de oxígeno transferido a través de varios tipos de pintura.

Polímero	Temperatura °C	P(x10 ⁹) [cm ³ (STP)cm] (cm ² /s · cmHg)	D(x10 ⁹) (cm ² /s)
Epoxi	25	10-44	2-8
Fenólica	40	-----	5
Poliétileno de baja densidad	25	166	0.2-10
Poliisobutileno	30	7-22	-----
Polimetilmetacrilato	50	250	130
Poliestireno	25	97	-----
Polivinilacetato	40	600	150
PVC	30	15	16
Acrolonitrilo copolímero	25	1.7	0.32

Tabla 3.7 Coeficientes de permeabilidad y difusividad de oxígeno para diferentes polímeros.⁽⁹⁾

Pintura	mg/cm ² · día
Alquidálica (15% PVC Fe ₂ O ₃)	0.0069
Alquidálica (35% PVC Fe ₂ O ₃)	0.0081
Alquidálica melamina	0.0010
Caucho clorado (35% PVC Fe ₂ O ₃)	0.0170
Acetato de celulosa	0.0260
Nitrato de celulosa	0.1150
Epoxi melamina	0.0080
Brea epoxi	0.0041
Epoxipoliámidas (35% PVC Fe ₂ O ₃)	0.0064
Cloruro de vinilo	0.0040

Tabla 3.8 Flujo de oxígeno a través de una película de pintura de 100 μm de espesor.⁽⁹⁾

3.4.2 Resistencia al agua

La resistencia al agua es quizá la característica más importante para todos los recubrimientos. La molécula de agua es extremadamente pequeña, con la capacidad de penetrar en la mayoría de los recubrimientos orgánicos, y puede en muchos de los casos quedar absorbida. La humedad mantiene el equilibrio entre las moléculas que atraviesan el material orgánico y las que se evaporan en la superficie. A continuación se explicaran algunos fenómenos relacionados con la transferencia de humedad.

3.4.2.1 Absorción de agua.

La absorción de agua se refiere a la cantidad de agua que queda retenida en los espacios moleculares vacíos del recubrimiento. Una vez que el recubrimiento ha sido formado, el contenido de agua dependerá del equilibrio que alcanza con la humedad atmosférica, desorbiéndose o (evaporándose) en condiciones de sequedad y absorbiendo agua cuando está sujeta a condiciones de elevada humedad o inmersión. Figura 3.2

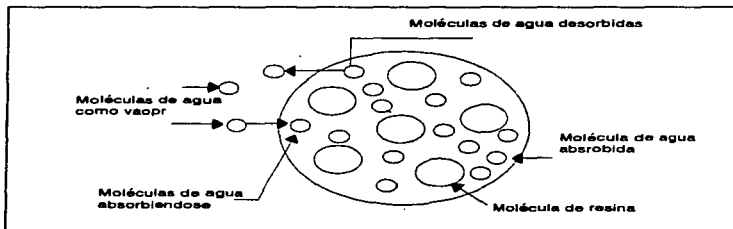


Figura 3.2. Representación esquemática de la absorción de agua a nivel molecular.⁽²¹⁾

Si el recubrimiento es fuertemente adhesivo y no hay interfase entre el recubrimiento y el sustrato, la humedad retenida dentro del recubrimiento queda en estado inerte. Así, el número de moléculas absorbidas en el área intermolecular remanente es constante para cada tipo de recubrimiento. Figura 3.3

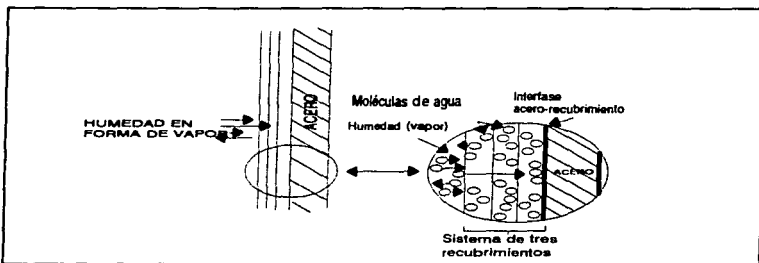


Figura 3.3 Representación esquemática de absorción de agua por un sistema de recubrimiento.⁽²¹⁾

En otras palabras, la humedad del vapor puede contribuir a la corrosión cuando es combinada con otros factores como en el caso de moléculas pequeñas como las de amoníaco, ácido clorhídrico u otras moléculas semejantes. Así el mejor material resistente a la corrosión es el que tiene generalmente baja absorción de agua.

3.4.2.2 Velocidad de transferencia de humedad.

Es la velocidad con la cual el vapor es transferido a través del recubrimiento protector cuando hay una diferencia en presiones de vapor en ambos lados de la película formada por la pintura. Figura 3.4.

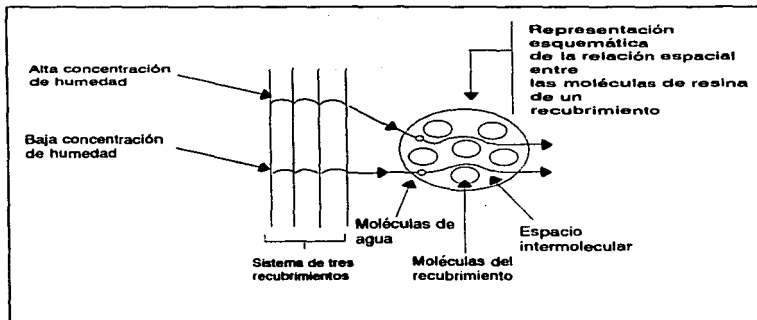


Figura 3.4 Representación esquemática del perfil de velocidad de transferencia de humedad.⁽²¹⁾

Cada recubrimiento tiene sus propias características de velocidad de transferencia como se muestra en la tabla 3.9.

Tipo de recubrimiento	Permanencia ⁽¹⁾	Examen de espesores en milímetros	Gramos/100 plg ² · 24 horas
Epoxi poliamida	0.16	8.0	0.17
Epoxi amina catalizada	0.19	7.5	0.30
Acetato cloruro de vinilo	0.31	5.5	0.83
Vinil acrílico	0.54	5.0	0.83
Alquidálico	2.4	5.0	3.7

⁽¹⁾ Permanencia= Gramos de humedad/l hora/plg² / P (plg Hg).

Tabla 3.9 Retención de humedad de diferentes recubrimientos.⁽²¹⁾

No se debe de entender el paso de la humedad a través de la película de la resina como el paso de ésta a través de los poros, sino entre los espacios intermoleculares de la resina, lo cual es favorecido si la molécula de resina es lineal y lo suficientemente larga y no un polímero entrecruzado.

La velocidad de transferencia de humedad depende también de la existencia de imperfecciones " espacios huecos" en el recubrimiento, en los cuales puede haber una mayor concentración de aire, en este caso la humedad tiene un fácil acceso al sustrato, donde se puede promover la corrosión o disminuir la adhesión del recubrimiento.

La transferencia de humedad de un recubrimiento depende de la diferencia de presión entre los dos lados del recubrimiento. Si un recubrimiento tiene excelente adhesión entonces no hay diferencia de presión de un lado al otro y el recubrimiento pronto se pondrá en equilibrio con la humedad del aire o el agua en la superficie del recubrimiento. Las moléculas de agua solo son absorbidas cuando un número equivalente son evaporadas desde el recubrimiento, así la cantidad remanente es constante.

Si el recubrimiento tiene poca adhesión, particularmente cuando la superficie se encuentra contaminada, existe una interfase entre el recubrimiento y la superficie y el vapor se puede transmitir en esta área. Tan pronto como el recubrimiento es aplicado hay una pequeña presión de vapor en esta área y hay una tendencia al paso de humedad en dirección al área con poca adhesión. El vapor puede condensarse en este espacio o si la temperatura del vapor se incrementa, el vapor puede desarrollar suficiente presión para formar una ampolla con poca adhesión, (Figuras 3.5 y 3.6) por lo que la humedad puede penetrar entre el acero y el recubrimiento expandiendo la ampolla.

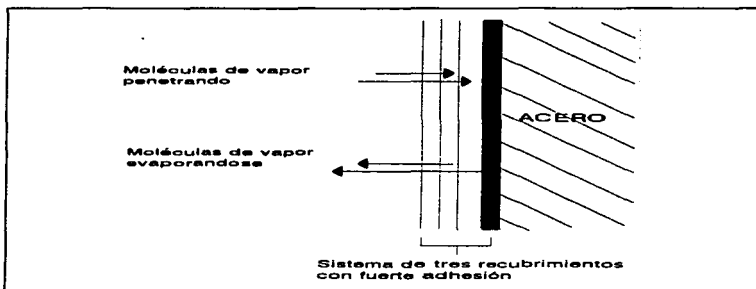


Figura 3.5 Transferencia de humedad a través de un recubrimiento con excelente adhesión.⁽²¹⁾

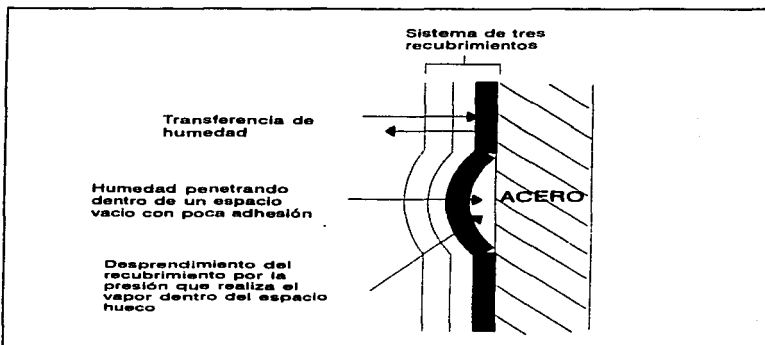


Figura 3.6 .Penetración de humedad dentro de un área de poca adhesión.⁽²¹⁾

3.4.2.3 Gradiente térmico a través del recubrimiento.

Este ocurre cuando el sustrato se encuentra a una baja temperatura en comparación con la temperatura del vapor o agua en el exterior del recubrimiento, afectando la adhesión del recubrimiento. Este principio se debe de tomar en cuenta cuando se desea proteger tuberías, tanques, intercambiadores de calor etc. ya que estos equipos se encuentran sujetos a cambios constantes de temperatura, por lo que se debe tener mucho cuidado en la selección del recubrimiento adecuado para su protección. ver figura 3.7.

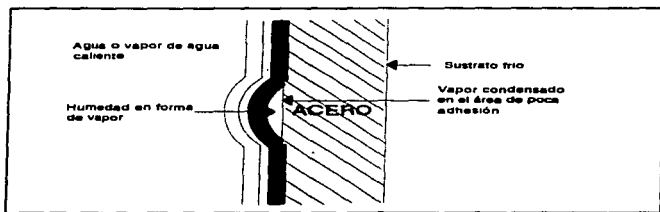


Figura 3.7 Representación esquemática del efecto del gradiente térmico en un recubrimiento con poca adhesión.⁽²¹⁾

3.4.2.4 Osmosis.

El mecanismo de la ósmosis también consiste en el paso de humedad a través de una membrana semipermeable, desde una zona de mayor concentración a otra de menor concentración. La ósmosis es un fenómeno importante, ya que los recubrimientos están sujetos a condiciones de inmersión en agua. Todos los recubrimientos orgánicos transmiten humedad comportándose

como una membrana semiimpermeable por lo que están sujetos a este mecanismo. Dicho fenómeno se representa en forma esquemática en la figura 3.8.

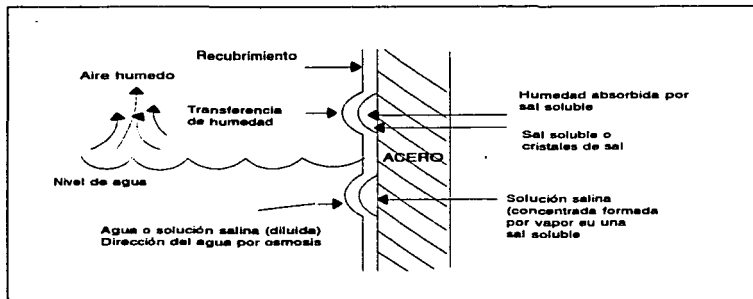


Figura 3.8 Representación esquemática del proceso de ósmosis en un recubrimiento.^[21]

3.4.3 Fuerza dieléctrica

Es la capacidad que tienen los materiales para poder romper un circuito eléctrico; en el caso de los recubrimientos la función principal es la de bloquear el circuito generado durante las reacciones del proceso de corrosión. Esta resistencia evita que los electrones viajen a través del metal desde el ánodo al cátodo; si este proceso no se lleva a cabo el proceso de corrosión tampoco lo hará. La fuerza dieléctrica también es la clave de los recubrimientos usados en protección catódica, donde cantidades enormes de electrones son generadas en el metal.

3.4.4 Resistencia química.

La resistencia química es la capacidad que tiene el recubrimiento, y particularmente la que tiene la resina con la que fue formulado, para resistir rupturas por acción química en los ambientes a que sea expuesto dicho recubrimiento. Los recubrimientos vinílicos tienen un amplio rango de resistencia química, son muy resistentes a muchos ácidos, álcalis y a muchas sales, así también para varios agentes oxidantes.

Los materiales furanos son utilizados como cementos para resistir el ataque químico ácido, éstos también tienen un amplio rango de resistencia química a los ácidos, álcalis y sales, pero son atacados rápidamente por agentes oxidantes. Los epóxicos tienen excelente resistencia a los álcalis y particularmente al agua, pero son menos resistentes que los vinílicos a muchas soluciones ácidas. Sin embargo los epóxicos tienen mejor resistencia a los solventes en comparación con los vinílicos.

La resistencia química por tanto depende de dos factores, la formulación del recubrimiento y de la resina con la cual fue producido. Un recubrimiento vinílico que fue formulado con pigmentos reactivos tendrá baja resistencia química. En otras circunstancias cuando éste se formula con pigmentos inertes, sus propiedades al ataque químico mejorarán. Generalmente un recubrimiento se considera con excelente resistencia química y es utilizado para inhibir la corrosión en atmósferas químicas, cuando es resistente a sales, ácidos y álcalis en un amplio rango de pH, también debe ser resistente a materiales orgánicos tales como diesel, gasolina, aceite lubricante y materiales similares típicos en la mayoría de los ambientes industriales.

La resistencia a los álcalis es por supuesto extremadamente importante en primers, ya que una de las reacciones químicas en el proceso de corrosión se desarrolla en un álcali fuerte en la zona catódica.

3.4.5 Resistencia al paso de iones

Una de las principales características que debe de poseer un recubrimiento es el tener una alta resistencia al paso de iones. Si los sulfatos, sulfuros, cloruros y iones similares fueran transferidos a través del recubrimiento Éste sería poco resistente a la corrosión, ya que éstos reducen la fuerza dieléctrica del recubrimiento haciéndolo más conductivo y por lo tanto menos resistente a la corrosión.

Normalmente el paso de iones se da desde el exterior del recubrimiento hacia la superficie del sustrato. La situación inversa sin embargo también puede tener lugar. La transferencia de electrones desde el sustrato hacia la superficie del recubrimiento. Esto se torna común cuando el recubrimiento esté sujeto a una corriente catódica provocando la precipitación de la sal correspondiente en la superficie del recubrimiento. comprobando así la dirección de la transferencia de electrones.

3.4.6 Adhesión

Un recubrimiento resistente a la corrosión debe de ser también fuertemente adherente. La propiedad de adhesión es esencial en la prevención de los efectos que pueden provocar la humedad en la vida del recubrimiento y los problemas causados por el gradiente térmico a través del recubrimiento, así como el fenómeno de ósmosis. Por lo tanto la adhesión es la clave de los requerimientos del

sistema de protección contra la corrosión. La adhesión es creada por las fuerzas físicas y químicas que interactúan en la interfase recubrimiento-sustrato.

Desde el punto de vista del ingeniero en corrosión, la adhesión es un fenómeno más físico que químico, y depende de la forma de aplicación del recubrimiento al sustrato. Se requiere que el recubrimiento se aplique en forma líquida para que pueda tener contacto íntimo con el sustrato.

3.4.7 Resistencia a la abrasión.

Los recubrimientos también deben tener resistencia al desgaste por fricción. En el caso de áreas que se encuentran sujetas a movimiento de equipo pesado, al tráfico de personal y al posible tráfico de ruedas, se requieren recubrimientos con esta característica. Los recubrimientos de poliuretano tienen una excepcional resistencia al impacto, restregado y abrasión.

3.4.8 Habilidad para expandirse y contraerse

Cada material sólido tiene diferente coeficiente de expansión, algunos recubrimientos tienen la habilidad de expandirse y contraerse con el sustrato. Los recubrimientos termoplásticos tienen poca dificultad en este campo ya que por ser muy sensibles a los cambios de temperatura pueden adoptar el cambio de forma de la superficie. Este concepto está íntimamente relacionado con el de flexibilidad y rigidez, y limita el número de pinturas a seleccionar, ya que como se podrá suponer, si se aplica un acabado rígido sobre una superficie flexible, es muy probable que la película se estire o quiebre.

3.4.9 Resistencia a la intemperie.

La resistencia a la intemperie requiere de la combinación de una serie de diferentes factores y propiedades, todas éstas deben ser capaces de proporcionar

resistencia a: los rayos del sol, lluvia, nieve, rocío, granizo, expansión y contracción del sustrato, contacto con polvo, cenizas, humos, etc. Un recubrimiento resistente a la intemperie es capaz de superar los cambios en condiciones atmosféricas sin modificar su estructura, romperse, desgarrarse, modificar su color o apariencia.

3.5 El sistema de recubrimiento.

Se puede definir el sistema de recubrimiento como el conjunto de capas protectoras con características definidas, para proporcionar protección y buena apariencia a un sustrato.

Para situaciones serias de corrosión se propone el siguiente sistema generalizado que proporciona las características requeridas. La figura 3.9. muestra las cinco capas y el propósito de cada una de ellas. A continuación se explicará brevemente acerca de los principales componentes de un sistema de recubrimiento típico.

3.5.1 Primer.

El (primer) es universal para todos los recubrimientos anticorrosivos y es considerado el componente mas importante en el sistema de protección . Las principales funciones del primer se enlistan como sigue:

- 1.- Adhesión
- 2.- Cohesión
- 3.- Inerte
- 4.- Afinidad con el recubrimiento intermedio
- 5.- Distensión (apropiada flexibilidad).

El (primer) es la base para la mayoría de los sistemas de recubrimiento, por lo que debe tener buena adhesión a la superficie. Si el recubrimiento es inhibidor , puede pasivar el metal y reducir la tendencia a la corrosión. Los primers son

actualmente la clave de la adhesión total en un sistema de recubrimiento, éstos tiene un requerimiento dual: Por una parte se adhieren al sustrato y por otra a la siguiente capa del sistema.

Los primers permiten que la aplicación del siguiente recubrimiento se efectúe después de unos días o meses, ya que es muy resistente a condiciones atmosféricas. Estos también bajo ciertas condiciones pueden tener resistencia química equivalente al resto del recubrimiento, siempre y cuando el sistema no se rompa.⁽²⁰⁾

El alcance e importancia por este primer elemento es ilimitado ya que actualmente se continúan innovando nuevas formulaciones para obtener primers cuyo objetivo primario sea el de no proporcionar agentes volátiles que afecten la calidad del aire, para esto se han desarrollado primers base agua en varias partes del mundo. Los mejores resultados de estos se tienen registrados en la Universidad de Miouri-Rolla, sustituyendo a los actuales a base de xileno, tolueno y otros alcoholes.⁽²⁷⁾

3.5.2 Cuerpo.

Los cuerpos o intermediarios son usados para propósitos específicos. Un sistema de recubrimiento de este tipo depende del material a proteger . El propósito del recubrimiento intermedio debe ser el de proporcionar:

- 1.- Grosor al recubrimiento total
- 2.- Fuerte resistencia química
- 3.- Resistencia a la transferencia de humedad como vapor
- 4.- Incremento a la resistencia eléctrica
- 5.- Fuerte cohesión
- 6.- Fuerte afinidad entre el (primer) y la capa superior

7.- Minimizar la abrasión

8.- Resistencia al impacto

3.5.3 Capa superior.

La capa superior proporcionará un sello entre el medio ambiente y el primer-cuerpo. Dicha capa debe de penetrar en el intermediario para proporcionar al sistema una barrera protectora altamente resistente. Esta capa es la primera línea contra el ataque químico, agua o medio ambiente; por lo que debe ser más densa que el recubrimiento intermedio y normalmente se formula con una alta relación vehículo / solvente.

La capa superior debe proporcionar las siguientes características:

- 1.- Proporcionar un sello resistente para el sistema de protección
- 2.- Formar una barrera inicial contra el medio ambiente
- 3.- Proporcionar resistencia química al agua y salmueras
- 4.- Proporcionar resistencia superficial
- 5.- Proporcionar apariencia agradable.

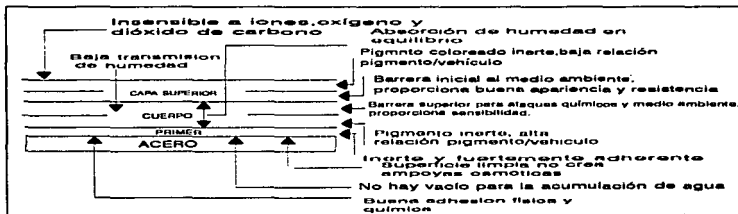


Figura 3.9 Representación esquemática de un sistema de recubrimiento típico.⁽²¹⁾

CAPITULO 4

4. SELECCION DEL RECUBRIMIENTO ADECUADO.

La selección apropiada de un recubrimiento para su uso en una estructura, instalación marina, o equipos de una planta de proceso es una decisión difícil. En la realidad la selección puede llegar a ser un factor más importante que las características anticorrosivas que proporcione el recubrimiento.

Por otra parte, los recubrimientos deben de proporcionar la facilidad necesaria cuando se aplican en una superficie determinada. La preparación de ésta última depende principalmente de dos factores, por una parte del recubrimiento seleccionado y por la otra del medio ambiente al que se expondrá la superficie por proteger.

Existen dos aspectos fundamentales a considerar en la selección de un recubrimiento:

- 1.- No hay un recubrimiento universal para todas las condiciones.
- 2.- La selección de todos los recubrimientos representa los compromisos para satisfacer todas las variables envueltas.

Un procedimiento sencillo para la selección de un recubrimiento es la creación de una lista genérica comparativa donde se muestren ventajas y desventajas de los mismos, tal y como se muestran en la tabla 4.1.

EVALUACION DE LOS SISTEMAS DE RECUBRIMIENTO

ALTA RESISTENCIA
QUIMICA
(INMERSION)
SALPICADO O
DERRAME

	VENTAJAS	DESVENTAJAS	APLICACIONES
EPOXI REFORMADA	1.RESISTENCIA A LOS ALCALIS 2.RESISTENCIA A LA ABRASION 3.REPINTADOS 4.TOLERANTE EN SUPERFICIES HUMEDAS 5.ADHESION 6.RESISTENCIA A SOLVENTES 7.RESISTENCIA AL AGUA.	1.ENVASADO 2.VIDA DE ANAQUEL 3.AMARILLENTO 4.APLICAR ARRIBA DE 50°F	1.PLANTAS QUIMICAS 2.REFINERIAS DE PETROLEO 3.TANQUES REFORZADOS 4.PISOS 5.APLICACIONES MARINAS 6.MAQUINARIA 7.MOLINOS PARA PAPEL 8.PLANTA DE AGUA Y AGUAS NEGRAS
EPOXI POLIESTER	1.RESISTENCIA A LA ABRASION 2.RESISTENCIA A LA SUCIEDAD 3.RESISTENCIA A LOS ACIDOS 4.RETENCIONES DEL BRILLO 5.RESISTENCIA AL AGUA 6.FORMACION DE PELICULAS GRUESAS 7.RESISTENCIA AL CALOR	1.VIDA DE ANAQUEL 2.RESISTENCIA A LOS ALCALIS 3.APLICAR ARRIBA DE 50°F 4.FLEXIBILIDAD LIMITADA	1.PAREDES 2.MAQUINARIA 3.HORNOS Y FOGONES
POLIURETANO	1.RESISTENCIA A LOS ACIDOS 2.RESISTENCIA A LA ABRASION 3.ENVASADO SENCILLO 4.RESISTENCIA AL AGUA	1.AMARILLENTO 2.REPINTADO ADHESION AL METAL	1.PISOS 2.TANQUES REFORZADOS 3.MAQUINARIA 4.MOLINOS TEXTILES
VINIL	1.RESISTENCIA A LOS ACIDOS 2.RESISTENCIA AL AGUA	1.RESISTENCIA AL CALOR 2.PREPARACION DE LA SUPERFICIE	1.PLANTAS QUIMICAS 2.APLICACIONES MARINAS

Tabla 4.1 Selección del recubrimiento adecuado.(21)

EVALUACION DE LOS SISTEMAS DE RECUBRIMIENTO

RESISTENCIA QUIMICA DE INTERMEDIARIOS	VENTAJAS	DESVENTAJAS	APLICACIONES
LATEX CON RESISTENCIA QUIMICA	1.RESISTENCIA QUIMICA 2.RETENCION DEL COLOR 3.RETENCION DEL BRILLO 4.FACIL DE APLICAR 5.INFLAMABLE 6.PREPARACION DE LA SUPERFICIE	1.RESISTENCIA A LA ABRASION 2.TEMPERATURA DE APLICACION 3.RESISTENCIA AL CALOR	1.TANQUES DE ALMACENAMIENTO 2.EQUIPOS DE PLANTAS QUIMICAS 3.REFINERIAS DE PETROLEO 4.SUPERESTRUCTURAS MARINAS
CAUCHO CLORADO	1.RESISTENCIA QUIMICA 2.RESISTENCIA AL AGUA (INMERSION) 3.RESISTENCIA A LA ABRASION	1.RESISTENCIA A SOLVENTES 2.RESISTENCIA AL CALOR	1.PLANTAS QUIMICAS 2.MAQUINARIA 3.PISOS
EPOXI POLIESTE	1.RESISTENCIA QUIMICA 2.RESISTENCIA A LA ABRASION 3.PREPARACION DE LA SUPERFICIE 4.FACIL APLICACION 5.RESISTENCIA AL AGUA	1.RETENCION DEL BRILLO 2.RETENCION DE CALOR 3.ESPESOR DE PELICULA	1.PARA USO GENERAL EN INTERIOR DE PLANTAS 2.PISOS 3.PRIMERS
BREA EPOXI	1.RESISTENCIA AL AGUA 2.RESISTENCIA QUIMICA 3.ESPESOR DE PELICULA	1.DECOLORADO 2.RETENCION DEL COLOR 3.RETENCION DEL BRILLO 4.VIDA DE ANAQUEL 5.COLORES OSCUROS	1.TANQUES DE PETROLEO CRUDO 2.PLANTAS DE TRATAMIENTO DE AGUAS NEGRAS 3.REFORZAMIENTO DE TUBERIAS

Tabla 4.1 Selección del recubrimiento adecuado⁽²¹⁾continuación

EVALUACION DE LOS SISTEMAS DE RECUBRIMIENTO

BAJA RESISTENCIA QUIMICA	VENTAJAS	DESVENTAJAS	APLICACIONES
ACEITE DE LINAZA	<ol style="list-style-type: none"> 1.FACIL APLICACION 2.PREPARACION DE LA SUPERFICIE 3.FLEXIBILIDAD 4.EXCELENTE ADHESION 	<ol style="list-style-type: none"> 1.SECADO LENTO 2.PELICULA SUAVE 3.BAJA RESISTENCIA QUIMICA 4.POCA RESISTENCIA A SOLVENTES 5.RESISTENCIA AL AGUA 6.RESISTENCIA A LA ABRASION 	<ol style="list-style-type: none"> 1.CONSTRUCCIONES DE MADERA (EXTERIORES) 2.SUPERFICIES METALICAS (EXTERIORES)
ALQUIDAL	<ol style="list-style-type: none"> 1.FACIL APLICACION 2.PREPARACION DE LA SUPERFICIE 3.BAJO COSTO 4.DURABILIDAD 5.RETENCION DEL BRILLO 	<ol style="list-style-type: none"> 1.RESISTENCIA QUIMICA 2.RESISTENCIA AL AGUA 	<ol style="list-style-type: none"> 1.EXTERIOR DE TANQUES 2.STRUCTURAS DE METAL 3.MAQUINARIA 4.EQUIPOS DE PLANTA 5.INTERIORES O EXTERIORES DE MADERA O METAL
PRODUCTOS PARA EXTERIORES DE LATEX	<ol style="list-style-type: none"> 1.REDUCEN EL CONTENIDO DE AGUA 2.INFLAMABLE 3.FACIL DE APLICAR 4.RESISTENCIA A LA FORMACION DE BURBUJAS 	<ol style="list-style-type: none"> 1.LIMITACIONES EN CONGELACION Y DESCANGELACION 2.RESISTENCIA AL CALOR 	<ol style="list-style-type: none"> 1.EXTERIOR DE MADERAS 2.EXTERIOR DE CONCRETO 3.EXTERIOR DE METAL
SILICON	<ol style="list-style-type: none"> 1.BAJA COLORACION 2.TRANSPARENTE 3.10 AÑOS DE EFECTIVIDAD 	<ol style="list-style-type: none"> 1.NO SE APLICA EN PIEDRA CALIZA 2.SE USA EN SUPERFICIES RECIENTE CONSTRUIDAS 	<ol style="list-style-type: none"> 1.MORTERO,PIEDRA ARENIZCA Y CONCRETO FUNDIDO.

Tabla 4.1 Selección del recubrimiento adecuado.⁽²¹⁾ continuación

EVALUACION DE LOS SISTEMAS DE RECUBRIMIENTO			
RECUBRIMIENTOS DE ALTA TEMPERATURA	VENTAJAS	DESVENTAJAS	APLICACIONES
SILICONES	1.SECADO AL AIRE 2.RESISTENTES A TEMPERATURAS POR ARRIBA DE LOS 1000°F 3.SERVICIO INTERIOR Y EXTERIOR	1.COSTO 2.GROSOR DE PELICULA 3.RESISTENCIA A SOLVENTES 4.RESISTENCIA QUIMICA	1.CHIMENEAS DE ALTA TEMPERATURA 2.CALDERAS 3.LINEAS DE DESFOGUE 4.COLECTOR DE GASES Y SILENCIADORES
PRODUCTOS ESPECIALES	VENTAJAS	DESVENTAJAS	APLICACIONES
RECUBRIMIENTOS RICOS EN ZINC (ORGANICOS)	1.PREPARACION DE LA SUPERFICIE 2.TOLERANCIA A LA ALTAS TEMPERATURAS 3.GROSOR DE PELICULAS 4.RESISTENCIA A LA ABRASION 5.PRIMERS Y ACABADOS	1.RESISTENCIA A SOLVENTES 2.COSTO 3.POCA RESISTENCIA A LOS ACIDOS Y ALCALIS	1.PRIMERS INHIBIDORES A LA OXIDACION 2.EQUIPO EXTERIOR DE PLANTAS QUIMICAS Y REFINERIAS DE PETROLEO. 3.CHIMENEAS DE ALTA TEMPERATURA
RECUBRIMIENTOS RICOS EN ZINC (INORGANICOS)	1.RESISTENCIA A SOLVENTES 2.TOLERANCIA A ALTAS TEMPERATURAS 3.GROSOR DE PELICULA 4.RESISTENCIA A LA ABRASION 5.ACABADOS	1.DELICADA PREPARACION DE LA SUPERFICIE 2.POCA RESISTENCIA A LOS ACIDOS Y ALCALIS.	1.REFORZAMIENTO DE TANQUES DE SOLVENTES 2.EQUIPO EXTERIOR DE PLANTAS QUIMICAS Y REFINERIAS DE PETROLEO 3.CHIMENEAS DE ALTA TEMPERATURA

Tabla 4.1 Selección del recubrimiento adecuado.⁽²¹⁾ continuación

Se deben de considerar una infinidad de variables cuando se desea seleccionar un recubrimiento. Por ejemplo, saber a que tipo de ambiente se expondrá, si se expondrá al aire libre o será para inmersión, el tipo de superficie por proteger, etc. Se debe a éste gran número de variables que existe también una enorme variedad de recubrimientos.

4.1 Consideraciones en la selección de recubrimientos.

Existen muchos factores a ser considerados en la selección de un recubrimiento; algunos de estos comprenden: las propiedades del recubrimiento, naturaleza del sustrato, función del recubrimiento, factores ambientales, vida útil y costo. Sin embargo todos éstos no pueden ser evaluados en forma aislada ya que se encuentran interconectados entre si. Ver tabla 4.2.

Unas de las preguntas más importantes que deben ser respondidas antes de seleccionar el recubrimiento son: Dónde se aplicará el recubrimiento?. El recubrimiento debe ser resistente a la corrosión? El recubrimiento debe ser resistente a condiciones atmosféricas? Las condiciones atmosféricas son industrial, rural o marina? El propósito del recubrimiento es únicamente decorativo? Es para aplicaciones nuevas o para mantenimiento?

Una vez que estas preguntas básicas han sido contestadas, los requerimientos específicos del recubrimiento pueden ser esbozados con mayor precisión.

Uno de los primeros puntos a ser considerados es si el recubrimiento será usado en una superficie nueva o si el recubrimiento será usado en una superficie pintada. Si la superficie es nueva como en el caso de una planta nueva de proceso, se debe de examinar si la superficie será puesta a condiciones severas de corrosión.

Se deberán de tomar todas las ventajas al tener la oportunidad en iniciar con un equipo nuevo, la limpieza y descontaminación de la superficie para que pueda ser preparada apropiadamente. Esencialmente solo hay una ocasión en la vida de la planta o estructura donde se tenga la oportunidad de realizar esta tarea, ésta es durante la construcción de la planta. Si la selección de los materiales es deficiente, se requerirá en este punto de recubrimientos más sofisticados para la protección de la misma y consecuentemente el mantenimiento será costoso y la vida de la planta disminuirá.

CONSIDERACIONES EN LA SELECCION DE UN RECUBRIMIENTO

A. Propiedades del recubrimiento

1. Resistencia a la abrasion
2. Flexibilidad
3. Retención del color y brillo
4. Rango de temperatura
5. Tiempo de secado
6. Resistencia a los hongos
7. Apariencia
8. Resistencia al agua o combustible
9. Resistencia al peso de humedad.

B. Naturaleza del sustrato (madera, concreto, acero)

C. Función del recubrimiento en el sustrato

1. Control de deterioración (corrosión, fuego, medio ambiente, etc).
2. Impermeabilidad
3. Control de temperatura
4. Apariencia (color, textura, brillo, etc.)

D. Factores ambientales

1. Temperatura (extremas y variaciones)
2. Humedad
3. Contacto químico
4. Radiación solar
5. Problemas biológicos

F. Tiempo de vida

G. Costo

Tabla 4.2 Principales consideraciones en la selección de un recubrimiento.⁽²¹⁾

Otro de los errores que a menudo se cometen es el de iniciar la operación de la planta antes de aplicar el sistema protector adecuado. Esto ocurre particularmente cuando existen condiciones corrosivas.

La mejor oportunidad para aplicar el recubrimiento de una estructura es también cuando ésta es nueva y descontaminada, y cuando el trabajo del recubrimiento puede ser planeado bajo las condiciones apropiadas para obtener su máximo beneficio.

Cuando la estructura no es originalmente nueva sino para darle mantenimiento. La selección del recubrimiento a menudo es difícil. Esto es por que el sustrato no es en primera instancia metal o concreto sino un recubrimiento forma esta base.

En muchas ocasiones el tipo de recubrimiento previamente utilizado es desconocido, por lo que la selección del nuevo recubrimiento es aún más difícil. Muchos de los procedimientos de mantenimiento toman en consideración el tipo de recubrimiento en la superficie, si esto no se hace, el nuevo recubrimiento puede ser completamente incompatible con el recubrimiento original, dando como resultado un sistema protector insatisfactorio. Sin algún historial de los recubrimientos originales la tarea se hace más difícil.

4.2 Preparación de las superficies por proteger.

La primera operación esencial de todo trabajo de pintura es la preparación de la superficie.

El ingeniero de pintura y recubrimientos considera la preparación de la superficie, como el factor mas importante que afecta el comportamiento de un

sistema de recubrimiento. Una adecuada preparación de la superficie es importante para obtener la máxima protección al mínimo costo.⁽³¹⁾

Aproximadamente el 90% de los recubrimientos protectores fallaran debido a la inapropiada preparación de la superficie.⁽¹³⁾

Por preparación de superficie se entiende el conjunto de procedimientos orientados a proporcionar las condiciones óptimas de limpieza a una superficie, con el fin de permitir el aprovechamiento máximo de las características de un recubrimiento.

La preparación de la superficie es tan importante ya que la peor pintura del mundo puede dar resultados más o menos satisfactorios, siempre y cuando sea aplicada sobre una superficie excelentemente preparada, y por otra parte la mejor pintura del mundo presentará fallas si se aplica en una superficie sucia, oxidada y con diversos contaminantes.

Es lógico pensar que si no se limpia el, polvo, óxido o algún otro contaminante antes de pintar, la pintura reaccionará de un modo distinto al esperado, ya que en realidad no se está pintando sobre un metal, madera, etc. sino sobre una capa de composición dudosa que se interpone como una barrera entre la pintura y la superficie.

La preparación de la superficie se puede dividir en dos pasos básicos, el primero: limpieza de la superficie y el segundo tratamiento para recibir el recubrimiento.

Existen varios métodos para la preparación de las superficies, éstos dependen del tipo de recubrimiento y de las condiciones de la superficie, medio ambiente existente y costos.

Si la humedad relativa no excede del 50% y no hay exposición química, la superficie no necesita ser lijada. En otras áreas, la limpieza se debe de realizar con herramientas especiales o cepillo de alambre seguida de la aplicación del respectivo primer preferentemente oleoresinoso.⁽¹³⁾

Generalmente cuando se utilizan resinas sintéticas en sistemas de recubrimiento tales como: vinilos, epóxicas, caucho clorado y fenólicas, éstas requieren de una preparación mas delicada (limpieza con ráfagas de abrasivos ó limpieza con ácidos concentrados) que los métodos requeridos para las pinturas base aceite.

En el proceso de pintado, se ha estimado que el costo de la preparación de la superficie y aplicación puede incluso representar cinco veces el costo del recubrimiento para artículos pequeños pudiendo crecer hasta un factor de 50 o más para el caso de estructuras grandes como puentes o barcos.

Hay entonces la necesidad de encontrar un sistema que pueda ser fácilmente aplicado a un mínimo costo, que tenga una larga vida libre de mantenimiento, bajo condiciones de operación.

4.2.1 Preparación de superficies metálicas.

Una vez que el recubrimiento ha sido seleccionado, el siguiente paso es asegurarse que el material tendrá adherencia permanente.

Algunos de los materiales que impiden la adherencia son:

- a) Herrumbre**
- b) Costras de óxido**
- c) Escamas de laminación**
- d) Suciedad**
- e) Productos químicos**
- f) Aceites**
- g) Grasas**
- h) Soldaduras**
- i) Pinturas exteriores**

The Steel Structures Painting Council ha definido los siguientes grados de limpieza:

- 1.- Limpieza con solventes**
- 2.- Limpieza con herramientas manuales**
- 3.- Limpieza con herramientas mecánicas**
- 4.- Limpieza con flama**
- 5.- Sopleo con abrasivos a metal blanco**
- 6.- Sopleo con abrasivos en grado comercial**
- 7.- Sopleo con abrasivos ráfaga**
- 8.- Limpieza con ácidos**
- 9.- Intemperizado y sopleado con abrasivos**
- 10.- Limpieza con abrasivos cercano a metal blanco**

4.2.2 Preparación de las superficies del tipo pétreo.

Los principales factores que se deben controlar son el grado de humedad y la alcalinidad que éstas presentan.

4.2.2.1 Ladrillo

Cuando es nuevo, generalmente se presenta el problema de eflorescencia de sales, se presenta en forma de una capa de aspecto blanquecino que se deposita sobre la superficie. Se deberá limpiar utilizando un cepillo de alambre y lavar posteriormente con una solución diluida de ácido muriático, enjuagando posteriormente con agua limpia.

4.2.2.3 Concreto.

Si es nuevo se deberá dejar durante un período de noventa días antes de pintar, con el fin de neutralizar la alcalinidad y mejorar la adherencia.

En el caso de concreto muy liso, es recomendable aplicar solución de ácido muriático a un 10% aproximadamente.

4.2.2.4 Yeso.

Si la superficie es nueva, es indispensable dejarla secar perfectamente antes de pintar, después se limpiará el polvo con un trapo y quedará lista.

Para repintar, se removerá la pintura floja utilizando una lija fina, después se lavará con agua y se dejará secar, en caso de que haya sido necesario resanar y cuando esté ya seco el resane, se deberá aplicar sobre él una mano de sellador.

4.3 Recomendaciones.

Es muy importante hacer notar que después de haber limpiado la superficie, se deberá pintar a la brevedad posible, ya que entre mayor tiempo se espere, más probabilidades hay que la superficie se contamine o se ensucie nuevamente.

En el caso de la limpieza con chorro de arena, es bastante crítico el tiempo para pintar la superficie, ya que el metal una vez preparado se oxida con una facilidad y rapidez increíble.

Hay que especificar exactamente qué es lo que se desea lograr y cuál va a ser el método que se va a emplear.

Inclusive, en caso de ser posible se prepara una pequeña área dándole el grado de limpieza que usted desea obtener y luego puede usarse como patrón.

4.4 Diseño de estructuras para el uso de recubrimientos.

Como se explicó en capítulos anteriores las resinas epóxicas tienen una gran aplicación en el campo de los recubrimientos primarios (primers). Estos constituyen normalmente la primera capa protectora para el sustrato; por lo que se deben de adherir perfectamente a él. Existen algunos factores de diseño en estructuras y equipos que se deben de considerar cuando se apliquen apliquen dichos primers. A continuación se describen algunos de estos factores.

El principio básico de diseño para el uso de recubrimientos resistentes a la corrosión en estructuras, es el de reducir el área a ser protegida sin afectar las propiedades mecánicas de la estructura. Esto incluye la deliberada disminución de

áreas complicadas, eliminar los traslapes, clavos o remaches, cuando esto sea posible y la reducción de ángulos afilados, esquinas y zonas rugosas.

La selección de materiales y formas de estructuras cada vez más complejas serán funcionales con respecto a la resistencia mecánica, pero no así para la aplicación del recubrimiento, ya que involucran una preparación y aplicación especial que repercutirá en la inversión y tipo de mantenimiento.

Un ejemplo típico de diseño que envuelve diversas variables se tiene en la construcción de tanques de almacenamiento, ya que en éstos se encuentran dos tipos de áreas expuestas (1) El interior del contenedor para el uso de materiales de proceso y (2) La superficie externa expuesta a diversas condiciones atmosféricas. En estas dos áreas el Ingeniero en corrosión junto con el Ingeniero de diseño deben de minimizar el área expuesta a sustancias corrosivas. Por lo que el diseño interior como el exterior deben ser muy específicos. Normalmente el interior de estos tanques es completamente liso, incluyendo la soldadura cuya presencia es típica en estos casos.

Las fracturas en estos contenedores se presentan en registros y entradas y salidas de los tanques cuyas uniones no son por completo soldadas, sin importar la capacidad del contenedor ya que el principio de diseño es prácticamente el mismo.

4.4.1 Problemas de los recubrimientos relacionados con el diseño.

Toda superficie que no se considera regular, esto es, aquella que posee irregularidades tanto originales como del tipo geométricas, proporciona problemas al ser protegida con un recubrimiento ya sea en la preparación de la misma, aplicación o durabilidad; es por esto que el tocar este tema es demasiado importante por lo que se hará énfasis en los principales problemas relacionados.

4.4.1.1 Estructuras de acero.

Las estructuras de acero casi siempre tienen problemas al ser protegidas, particularmente en áreas pequeñas. Desafortunadamente representan la base de los materiales de soporte para la construcción.

La geometría de las estructuras básicas consisten en el ángulo, canal, viga-H y viga -Y. El ángulo proporciona el mayor problema de toda el área donde el recubrimiento generalmente es delgado, así esta área está expuesta a una corrosión inminente.

Las esquinas interiores se consideran también como un área peligrosa. Durante la preparación de la superficie hay que considerar el polvo y otros contaminantes. Desde el punto de vista de mantenimiento, ésta es un área donde se puede acumular fácilmente la suciedad y mugre. Por otra parte si la estructura se encuentra en posición horizontal se puede ocasionar el encharcamiento de líquidos; creando áreas susceptibles a la corrosión. El interior de las esquinas es difícil de alcanzar en el proceso de aplicación del recubrimiento ya sea con brocha o con espray, teniendo dificultad para formar una película de espesor constante. Si existe polvo en la superficie de una esquina y se aplica bajo estas condiciones el recubrimiento, la alta resistencia de la película puede tender a desprenderse del ángulo interior, creando un espacio de aire formado entre el recubrimiento y el metal como se muestra en la figura 4.1. Esta reacción del recubrimiento crea un punto focal susceptible a la corrosión.

En muchos casos, debido a la elevada elasticidad de los recubrimientos orgánicos, ocasiona que las películas de pintura formadas encojan debido a la gran tensión superficial y disminución en el volumen por la evaporación del solvente, como se muestra en la figura 4.2

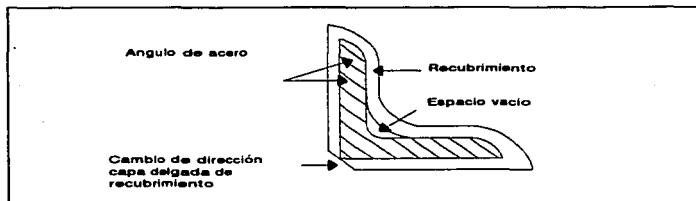


Figura 4.1 Los cambios de dirección pueden ocasionar que el recubrimiento forme espacios vacíos o películas delgadas.⁽²¹⁾

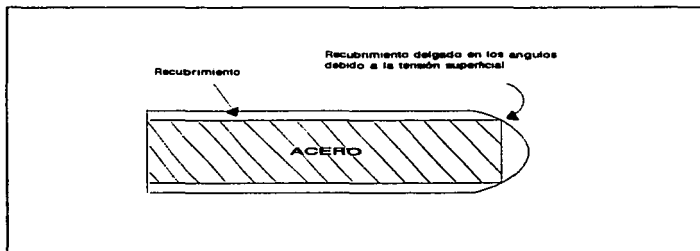


Figura 4.2 Efecto de la tensión superficial en un recubrimiento.⁽²¹⁾

Las vigas causan problemas similares a los creados por los ángulos con la excepción de que el área es doble que los canales, vigas-H y vigas-I, teniendo puntos críticos similares a los puntos en ángulos y canales excepto en las esquinas exteriores. La figura 4.3 representa en forma esquemática los perfiles típicos de construcción definiendo los puntos críticos

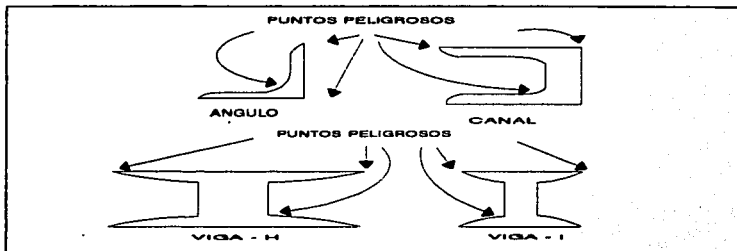


Figura 4.3 Perfiles típicos de construcción.⁽²¹⁾

4.4.1.2 Juntas clavadas y remachadas.

Los clavos y remaches utilizados para conectar secciones de acero en estructuras representan otra área donde el recubrimiento puede fallar, esto se debe al incremento de la superficie por proteger.

Hay tres tipos de remaches típicos: circular, cónico y plano. El remache plano es el más indicado para el uso de recubrimientos, ya que solo describe una pequeña línea alrededor del remache, formando una pequeña área susceptible al ataque corrosivo. Los remaches circulares son los más comunes, éstos tienen una cabeza hemisférica y un asiento ajustable con la superficie para una mejor instalación. Los remaches cónicos se producen poco y por lo tanto son menos comunes que los otros dos, estos crean más problemas debido a que tienen un punto afilado en la parte superior del cono vulnerable a fallar.

Uno de los problemas de los remaches cónicos es que cuando éstos se colocan inadecuadamente, forman puntos focales entre la placa donde asientan y el remache mismo, ésta es un área problemática para aplicar el recubrimiento, y es un punto donde la corrosión puede tener lugar fácilmente. En la figura 4.4 se representan esquemáticamente los tres tipos de remaches mas comunes así como los puntos críticos de estos.

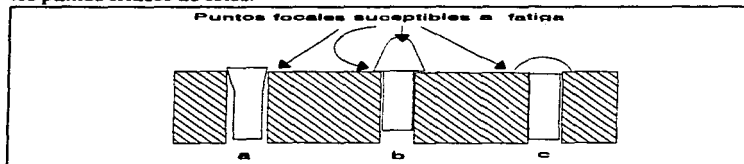


Figura 4.4 Remaches típicos a) plano; b) cónico; c) semiesférico.⁽²¹⁾

Las juntas remachadas entre el acero representan otra área difícil de proteger, ya que éstas pueden ser susceptibles a la penetración de soluciones químicas, humedad y aire, y representan también un área focal para el ataque corrosivo.

Para obtener una mayor protección en una estructura remachada es necesario el uso de una doble protección, particularmente todas las áreas remachadas que describen ángulos afilados. Para lo cual se sugiere una preparación de superficie alrededor de cada área donde se colocarán los remaches para asegurar ajuste del remache al sustrato.

Un remache por muy bueno que éste sea puede representar un punto focal peligroso si no se coloca adecuadamente, la figura 4.5 muestra los puntos focales generados debido a la mala instalación de un remache.

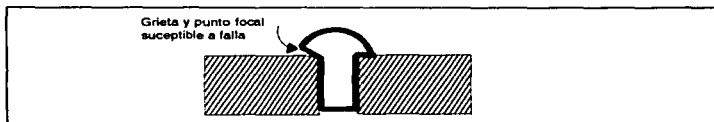


Figura 4.5 Representación esquemática del montaje inadecuado de un remache y el punto focal generado por la misma razón.⁽²¹⁾

4.4.1.3 Juntas roscadas.

Las juntas roscadas son más difíciles de proteger que la juntas remachadas, sin embargo muchas de las estructuras nuevas son instaladas con tornillos de alta resistencia. Su dificultad no solo radica en la existencia de un gran número de ángulos afilados, incluyendo los hilos de la cuerda y la cabeza del tornillo, ya que en la mayoría de estas uniones se utilizan zapatas (rondanas) que generan una superficie adicional susceptible al ataque corrosivo, ver figura 4.6

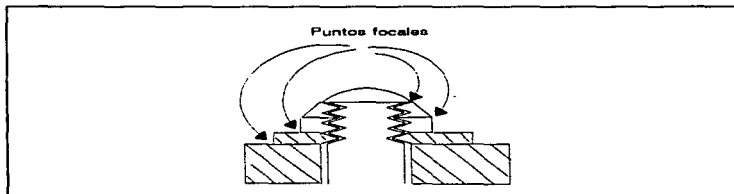


Figura 4.6 Representación esquemática de los puntos focales generados en una unión roscada.⁽²¹⁾

El procedimiento para proteger las estructuras atornilladas es similar a las juntas remachadas, se debe de pintar en forma individual cada terminal, primero con brocha y después con esprayado.

4.4.1.4 Juntas soldadas.

La mayoría de las estructuras de acero usan soldaduras para ser unidas o acopladas, dicho trabajo se realiza con maquinaria sofisticada y personal capacitado.

Desde el punto de vista de diseño , las juntas soldadas son altamente preferidas que las juntas roscadas o remachadas. Desafortunadamente las soldaduras serán tan buenas o tan malas como el soldador que las aplique.

En aquellas áreas difíciles de acoplar, se debe de cuidar que las soldaduras queden prácticamente lisas y además se debe de tener cuidado con la aplicación del recubrimiento. Para cuestiones prácticas, el zinc orgánico es el que se recomienda para este tipo de problemas.

Uno de los mayores problemas es la presencia de escorias, éstas son pequeñas bolitas adheridas al metal, las cuales crean puntos focales donde el recubrimiento es mas delgado y donde es posible se formen grietas entre los espacios formados por las bolitas y la base del metal, debido a que el recubrimiento no penetra completamente, ver Fig 4.7.

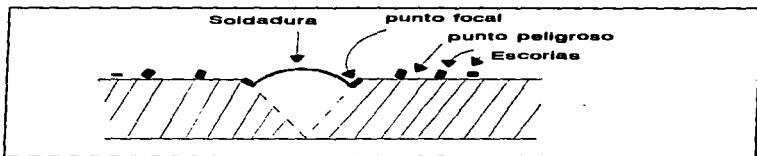


Figura 4.7 Representación esquemática de una unión soldada y los efectos provocados por las escorias.⁽²¹⁾

4.4.1.5 Problemas relacionados con las áreas anódica - catódica.

El efecto del oxígeno disuelto sobre la rapidez de corrosión es doble: actúa en la formación de óxidos y como despolarizador catódico. Si la formación de óxido elimina los iones metálicos se incrementará la corrosión. Si el oxígeno actúa para eliminar hidrógeno de los alrededores del cátodo, se incrementará la corrosión. La efectividad del oxígeno para eliminar hidrógeno está íntimamente relacionada con el tamaño del área catódica. Con un cátodo grande, el hidrógeno que lo alcanza lo esparcirá y será más accesible a la eliminación mediante una reacción con el oxígeno. Por esta razón es práctica inefectiva acoplar un cátodo grande a un ánodo pequeño.⁽²⁾

CAPITULO 5

5. CONSUMO DE RESINAS EPOXICAS Y PINTURA ANTICORROSIVA EN LA REPUBLICA MEXICANA.

Tanto el mercado de resinas epóxicas como el de pintura anticorrosiva van de la mano ya que el primero de estos es fundamental para que exista el segundo. Como se verá mas adelante el crecimiento de los dos es potencialmente similar, ya que los recubrimientos primarios, marinos e industriales, han tenido un auge sorprendente en los últimos años. Como primer paso se recopilarán datos estadísticos confiables acerca del consumo, producción, exportación e importación de resinas epóxicas y pinturas anticorrosivas en la República Mexicana, se aplicará el método estadístico adecuado para realizar algunas estimaciones y por ultimo se concluirá acerca de la influencia norteamericana en el mercado de este tipo de resinas.

5.1 Estadística del mercado mexicano de resinas epóxicas y pintura anticorrosiva.

Es notable el crecimiento de estos dos mercados, pero sin lugar a duda el mercado de pintura anticorrosiva aventaja al de resinas epóxicas, esto no es sorprendente ya que en el campo de los recubrimientos anticorrosivos el uso de resinas epóxicas no es el único camino para la producción de éstas aunque posiblemente sea el mejor. Por otra parte la versatilidad de las resinas epóxicas es tan grande que su uso se agiganta cada día mas en campos como el de la electrónica y laminados.

A continuación se proporcionan datos estadísticos de los últimos años del consumo, producción, exportación e importación tanto del mercado de resinas epóxicas como el de pintura anticorrosiva. ^(17,33,34,35) Ver figuras (5.1 y 5.2).

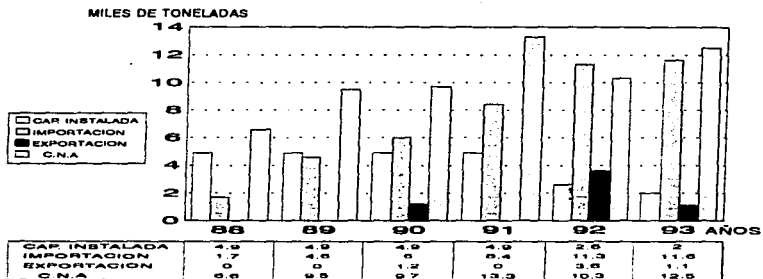


Figura 5.1 Estadística del mercado mexicano de resinas epoxicas.

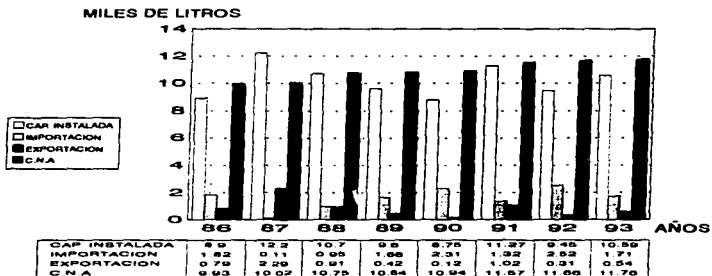


Figura 5.2 Estadística del mercado mexicano de pintura anticorrosiva.

5.2 Principales distribuidores de resinas epóxicas en la República Mexicana.

El mercado, aunque es grande, cada día es menos competido y cada vez en México se produce menos y se importa más, como se puede observar en la figura 5.1. Actualmente existen cuatro potencias comerciales de resinas epóxicas en México, las cuales se citan a continuación:⁽⁴⁾

CIBA GEIGY MEXICANA, S.A. DE C.V.
CORPORACION MEXICANA DE POLIMEROS,SA
DOW QUIMICA,SA DE C.V.
SHELL DE MEXICO, S.A. DE C.V.

A éstas se les puede sumar otras pequeñas empresas como el caso de la compañía HERCULES DE MEXICO, S.A. DE C.V. Cada una de éstas realiza innovaciones a procesos y formulaciones con el fin de producir resinas con mejores propiedades así como un mejor precio.

5.3 Análisis estadístico del comportamiento PIB-CNA-TIEMPO de resinas epóxicas en la República Mexicana.

Con los datos históricos de consumo nacional aparente y producto interno bruto (PIB) con el paso del tiempo, acerca del comportamiento del mercado nacional de resinas epóxicas, se determinará si es posible realizar estimaciones mediante la aplicación del método de correlación múltiple⁽⁵⁶⁾ y de ser así realizar algunas para los próximos años.

El objetivo principal del método de correlación múltiple es el de obtener una ecuación de la forma.

$$Y = b_1 X_1 + b_2 X_2 + a$$

Donde:

Y = Valor estimado en función de las variables X_1 y X_2

b_1 , b_2 y a = constantes

X_1 y X_2 = Variables tiempo y PIB respectivamente

Como primer paso se definirán las variables independientes, teniendo como número uno el producto interno bruto (PIB), el cual proporciona información importante acerca de la historia de la actividad económica del país y como segunda variable, el tiempo. Por lo que se definirá el consumo nacional aparente (CNA) como variable dependiente.

Y millones de kilogramos	X_1 año	X_2 (PIB) millones de pesos
CNA		
6.6	88	921320
9.5	89	951260
9.7	90	994710
13.3	91	1030750
10.3	92	1059620
12.5	93	951150

El método de correlación múltiple establece que se deberán calcular las siguientes sumatorias.

$$\Sigma X_1 / n = 90.5$$

$$\Sigma X_2 / n = 984801.66$$

$$\Sigma Y / n = 10.3166$$

$$\Sigma X_1^2 = 49159$$

$$\Sigma X_1 Y = 5619.7$$

$$\Sigma X_2^2 = 5.8331 \times 10^{12}$$

$$\Sigma X_2 Y = 61278805$$

$$\Sigma Y^2 = 667.13$$

$$\Sigma X_1 X_2 = 535002440$$

$$n X_1^2 = 49141.5$$

$$n X_1 Y = 5601.94$$

$$n X_2^2 = 5.819 \times 10^{12}$$

$$n X_2 Y = 60959183.78$$

$$n Y^2 = 638.60$$

$$n X_1 X_2 = 534747305$$

Donde:

n = número de datos por variable

$n = 6$

Con estas sumatorias se calculan las diferencias con respecto al promedio de sus medias:

$$\Sigma dX_1^2 = \Sigma X_1^2 - nX_1^2 = 17.5$$

$$\Sigma dX_1 Y = \Sigma X_1 Y - nY_1 X = 17.76$$

$$\Sigma dX_2^2 = \Sigma X_2^2 - nX_2^2 = 1.41 \times 10^{10}$$

$$\Sigma dX_2 Y = \Sigma X_2 Y - nX_2 Y = 319621.22$$

$$\Sigma dY^2 = \Sigma Y^2 - nY^2 = 28.53$$

$$\Sigma dX_1 X_2 = \Sigma X_1 X_2 - nX_1 X_2 = 255136$$

Por último se calcularán las constantes D , b_1 , b_2 y a con las siguientes expresiones:

$$D = (\sum dx_i^2) (\sum dX_i^2) - (\sum dX_i X_i)^2$$

$$b_1 = (\sum dx_i^2) (\sum dX_i Y) - (\sum dX_i X_i) (\sum dX_i Y) / D$$

$$b_2 = (\sum dX_i^2) (\sum dX_i Y) - (\sum dX_i X_i) (\sum dX_i Y) / D$$

$$a = Y - b_1 X_1 - b_2 X_2$$

Obteniéndose

$$b_1 = 0.9296$$

$$b_2 = 5.8471 \times 10^{-6}$$

$$a = -79.5770$$

Quedando la ecuación de la recta como sigue:

$$Y = 0.9296 X_1 + 5.8471 \times 10^{-6} X_2 - 79.5770$$

Para el cálculo del coeficiente de correlación múltiple se recurre a la siguiente ecuación:

$$r_{y x_1 x_2} = \sqrt{ \left((b_1 \sum dX_1 Y + b_2 \sum dX_2 Y) / \sum dY^2 \right) }$$

Obteniéndose:

$$r_{y x_1 x_2} = 0.813$$

Se establecerá la siguiente hipótesis para aceptar o rechazar la existencia de correlación lineal múltiple.

hipótesis nula $H_0: \rho \neq 0$ (si hay correlación)

hipótesis alternativa $H_1: \rho = 0$ (no hay correlación)

Donde: ρ_0 es el estadígrafo

Para saber si el coeficiente de correlación es significativo, se recurrirá a los valores críticos de r y se comparará con el coeficiente calculado, ver tabla 5.1

n	$r_{0.025}$	$r_{0.001}$	$r_{0.005}$	n	$r_{0.025}$	$r_{0.010}$	$r_{0.005}$
3	0.997			18	0.468	0.543	0.590
4	0.950	0.990	0.999	19	0.456	0.529	0.575
5	0.878	0.934	0.959	20	0.444	0.516	0.561
6	0.811	0.882	0.917	21	0.433	0.503	0.549
7	0.754	0.833	0.875	22	0.423	0.492	0.537
8	0.707	0.789	0.834	23	0.381	0.445	0.487
9	0.666	0.750	0.798	24	0.349	0.409	0.449
10	0.632	0.715	0.765	25	0.325	0.381	0.418
11	0.602	0.685	0.735	26	0.304	0.358	0.393
12	0.576	0.658	0.708	27	0.288	0.338	0.372
13	0.553	0.634	0.684	28	0.273	0.322	0.354
14	0.532	0.612	0.661	29	0.250	0.295	0.325
15	0.514	0.592	0.641	30	0.232	0.274	0.302
16	0.497	0.574	0.623	31	0.217	0.256	0.283
17	0.482	0.558	0.606	32	0.205	0.242	0.267

Tabla 5.1 Valores críticos de r para diferentes grados de significancia. (10)

De la tabla de valores críticos de r se obtiene

$$r_{\alpha/n-2} = \pm 0.811$$

donde:

n = número de datos = 6

α = nivel de significancia = 5%

Como el valor calculado es mayor o menor en su forma bilateral que el valor de tablas, el coeficiente de correlación es significativo; por lo tanto se acepta la primera hipótesis y se afirma que sí existe correlación lineal.

Por lo tanto, esto quiere decir que el número de datos analizados es lo suficientemente grande como para realizar un estudio de estas características.

Una vez realizado el análisis estadístico correspondiente no queda mas que estimar el comportamiento del CNA con la ecuación obtenida.

Año	PIB	CNA estimado
88	921320	7.61
89	951260	8.71
90	994710	9.90
91	1030750	11.04
92	1059620	12.14
93	951150	14.43

Debe de hacerse énfasis que estudios de estas características son de gran importancia cuando el objetivo del tratamiento estadístico involucra el cálculo de

las proyecciones a futuro,⁽⁷⁾ esto es cuando se quiere determinar la capacidad de una planta industrial, por el momento solo se estudiara el comportamiento del CNA en el periodo de tiempo comprendido entre 1988-1993, así como un pequeño ensayo del comportamiento a futuro.

Por ejemplo, se espera que el consumo nacional aparente para el año de 1998 sea de 22.7 millones de kilogramos de resinas epóxicas si el crecimiento es sostenido hasta esta fecha, es decir del 3.5%.

La representación gráfica del comportamiento histórico durante los años 1988-1993 con respecto a los estimados se puede observar en la figura 5.3. Como se observa, el CNA en función del tiempo y el PIB es constante y positivo, por lo que no sería sorprendente el interés por la producción de este tipo de resinas.

5.4 Aspectos importantes sobre el consumo de resinas epóxicas en la Unión Americana.

México se ha encargado de ser el trampolín comercial de los Estados Unidos de Norteamérica para la mayoría de sus productos hacia la América Latina por lo que el crecimiento del mercado no es la excepción para el campo de los polímeros.

En el año de 1990 se estimó por el grupo Fredonia ⁽⁸⁾ que el consumo de resinas epóxicas crecería un 4% durante 1993. También se estimó que hasta 575 millones de libras se consumirían por la industria de los recubrimientos, adhesivos y moldeo. De acuerdo al último reporte hecho por este grupo, se asume que dicho crecimiento se deberá en gran medida a los siguientes factores:

- 1.- Las propiedades inherentes de las resinas epóxicas, excelente resistencia a la corrosión, elevada elasticidad y poco encogimiento cuando éstas se curan, así

como por sus propiedades adicionales cuando están sujetas a la modificación por el proceso de curado y por último por su fácil manejo.

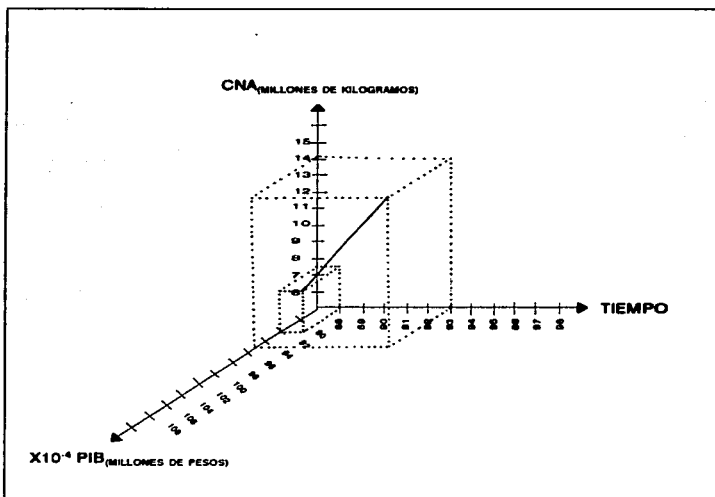


Figura 5.3 Representación tridimensional del comportamiento CNA-PIB-TIEMPO del consumo de resinas epóxicas en México.⁽³⁹⁾

2.- Los mercados bien establecidos importarán nueva tecnología ampliando la pequeña pero no menos importante industria de las resinas termofijas.

3.- Las regulaciones ambientales fomentarán el crecimiento de resinas epóxicas por requerir el uso de químicos orgánicos no volátiles tales como pintura en polvo.

Los precios de las resinas epóxicas han quedado relativamente estables en relación con años anteriores. Algunas fluctuaciones ocurren debido al ajuste de precios de distribuidores y competencia con otras resinas. El incremento en el precio de 3.4% durante el año de 1993 fue aceptado por el mercado.⁽³²⁾

Los recubrimientos protectores elaborados a base de resinas epóxicas son utilizados en casi la mayoría de las industrias por lo que representan una buena oportunidad para los epóxicos dice el grupo Fredonia,⁽³²⁾ ya que las aplicaciones industriales anticorrosivas necesitan de este tipo de mercado para salvar su crecimiento.

El crecimiento del mercado de las resinas epóxicas se verá reforzado en la siguiente década así como nuevos materiales de construcción que desplazarán al acero y otro tipo de materiales.

Como en el caso de otros compuestos termofijos, la manufactura de resinas epóxicas en Norteamérica ha tenido cambios en las reacciones para generar la competencia de una nueva generación de resinas termoplásticas

La tabla 5.1 muestra la posible demanda del mercado de resinas epóxicas hasta el año 2000, así como su crecimiento porcentual y las principales industrias demandantes.⁽³²⁾

CONSUMO DE RESINAS EPOXICAS EN NORTEAMERICA				
(MILLONES DE LIBRAS)				
Artículo	1988	1993	2000	Crecimiento %
Resinas epóxicas consumidas por el mercado	472	575	730	4.0
Industrial	175	215	280	4.2
Eléctrica y electrónica	71	85	105	3.7
Recubrimientos	47	55	67	3.2
Construcción	44	52	65	3.4
Transportación	36	43	53	3.6
Otros mercados	99	125	160	4.8

Tabla 5.1 Estimación del consumo de resinas epóxicas para los próximos años en la Unión Americana.⁽³²⁾

5.4.1 Costos de importación de resinas epóxicas de EUA a la República Mexicana.

Los precios de importación de resinas epóxicas a la República Mexicana por la Unión Americana, no ha sufrido cambios considerables desde hace aproximadamente 10 años a la fecha, debido a que se ha mantenido la demanda por las mismas. A continuación se proporcionan los precios de importación promedio de las resinas epóxicas en los últimos años.⁽⁴⁾

Año	precio por kilogramo en dólares
1990	3.93
1991	4.03
1992	4.29
1993	4.50
1994	4.62
1995	4.80
1996	5.32

Nota 1 : Estos precios no consideran aspectos arancelarios

Nota 2 : Para un estudio de mercado formal, es necesario considerar la actualización de estos precios si el principal objetivo del estudio de mercado es el de la sustitución de importaciones.

CONCLUSIONES.

A lo largo de la formación del estudiante de Ingeniería Química, se le da la oportunidad de familiarizarse con las ecuaciones fundamentales de diseño, para poder dimensionar tanto equipo de transferencia de calor, masa, momento, así como diseño de recipientes, de estos últimos generalmente se considera como norma el incrementar 1/8 de pulgada en el espesor de las placas de construcción por cuestiones de corrosión, ocasionando con esto que el costo del equipo se incremente de forma considerable. Es por esto y por muchas razones más, que se han desarrollado nuevos medios y métodos, para tratar de inhibir el proceso de corrosión, con los cuales se obtengan buenos resultados con un mínimo de mantenimientos preventivos a un menor costo.

Por otra parte, considerar la posibilidad de poder eliminar todas las condiciones, mediante las cuales pueda llevarse a cabo el proceso de corrosión, es prácticamente imposible. Lo más viable es considerar todas aquellas oportunidades que se tengan para poder minimizar o retrasar su acción, ya que hasta el momento no existe medio o método capaz de eliminar dicho problema.

Sin duda el uso de recubrimientos orgánicos es una de las alternativas que el Ingeniero de diseño, tiene siempre en cuenta cuando se piensa en salvaguardar la mayoría de las superficies por proteger. En los últimos años, el uso de pinturas anticorrosivas base epoxi han ganado terreno con respecto a otras, debido a sus excelentes propiedades: físicas, químicas y eléctricas, las cuales las hacen únicas en su género, particularmente cuando el proceso de curado se llevo a cabo de manera satisfactoria.

Se considera que es de gran importancia para la formación del Ingeniero Químico, hacer de su conocimiento, aquellos medios y métodos, con los cuales se puede minimizar el proceso de corrosión en una planta de proceso. Es por esto que el presente trabajo contiene el suficiente material de apoyo para todos aquellos estudiantes de ingeniería, cuyos campos de acción estén relacionados con el diseño de equipos de proceso, cuando se trate de definir el sistema de protección mas adecuado y las ventajas que ofrecen los recubrimientos epóxicos con relación a otros y la importancia que tiene esta selección en la vida útil del equipo o estructura, así como la adecuada preparación de la superficie, antes de aplicar el o los recubrimientos.

Por otra parte, como se reviso en el último capítulo, el consumo tanto de resinas epóxicas, como de pintura anticorrosiva se ha sostenido en los últimos años de manera constante, notándose un marcado crecimiento en las importaciones, por lo que no sería raro el pensar en un crecimiento de la capacidad instalada de nuestro país en lo que a resinas epóxicas se refiere; si las condiciones económicas son favorables.

El presente trabajo proporciona la información mínima necesaria para poder continuar con un estudio de mercado más formal, en caso de que se este interesado en la evaluación y posterior realización de un proyecto a nivel industrial. Es por esto que se incluyo aquellas técnicas típicas en la elaboración de resinas epóxicas de alto, medio y bajo peso molecular.

BIBLIOGRAFIA.

1. Arroyave, C., "The efect of nitrogen oxides in atmospheric corrosion of metals", *Corrosion Science*, vol.37, n.2, pp.239, 1995.
2. Avner, S.H., "Introducción a la Metalurgia Física", ed.2a, Mc Graw Hill, México, pp.589-585, 1990.
3. Brandau, A.H., "Introduction to Coatings Technology", IMTPYT, New York, pp.9-12, 14-24, 1990.
4. CANACINTRA, "Banco de datos de productos de la industria química", 1990.
5. Collin, J.A., "Failure of Materials in Mechanicals Desing", ed.2a, Wiley and Sons, New York, pp.609-912, 1993.
6. Compère, C., Frèchete.È y Ghali, E., "The corrosion evaluation of painted and artificially damaged painted steels panels by AC impedance measurements", *Corrosion Science*, vol.34, n.8, pp.1256, 1993.
7. Daniel, W.W., "Estadística con Aplicación a las Ciencias Sociales y a la Educación", Mc Graw Hill, México, pp.333-336, 1988.
8. Eastmond, G.C. y Anthony L., "Comprehensive Polymer Science", Vol6, Colin Boot and Colin Price, London, pp.179-189, 1989.
9. Florian, M., "Corrosion Mechanisms", Marcel Dekked, New York, pp.198-200, 1987.

10. Freund, J.E. y Frank, J.W., "Elementos Modernos de Estadística Empresarial", Hall International, México, pp.420, 1973.
11. Gerhartz, H., "Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry", vol.9A, ed.5ta, Advisory Board, Weinheim, pp.179-189, 1989.
12. Gervasi, A.C., "The corrosion protection of steel in sea water using zinc-rich alkyd paints an assessment of the pigment-content effect by EIS", Corrosion Science, vol.36, n.12, pp.1963, 1994.
13. Green, R.W., "The Chemical Engineering Guide to Corrosion Control in the Proces Industries", Mc Graw Hill, New York, pp.73-80, 1986.
14. Greene, N.D., "Corrosión-Related Chemistry and Electrochemistry", NACE National Asociation of Corrosion Engineers, Houston Texas, pp.3-5, 1980.
15. Hall, C., "Polimer Materials", Wiley and Sons, New York, pp.121-130, 1989.
16. Herbst, W. y T, Hunger., "Industrial Organic Pigments", VCH, Weinheim, pp.16-18, 1993.
17. INEGI, "La Industria Química en México", México, pp79,121,122, 1994.
18. López, J.L., "Estudio de los Mecanismos de Corrosión Bajo Esfuerzos", Tesis UNAM, Cuautitlán Izcalli México, pp.25,44-46, 1982.
19. Mark, H.F. y Norbert, M.B., "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", vol.6, ed.2a, Wiley and Sons, New York, pp.322,368, 1986.

20. Morgans, W.M., "Outlines of Paint Technology", ed.3ra, A division of Hodder and Stughton, London, pp.1-8,290-294, 1990.
21. Munger, Ch. G., "Corrosion Prevention by Protective Coatings", ed.2a, NACE National Asociation of Corrosion Engineers, Houston Texas, pp.19-24,26-29, 1984.
22. Parker, D.H., "Enciclopedia de la química industrial", vol.7, Urmo, Bilbao, pp.328-330, 1978.
23. Petersen, P. R., "Improve Corrosion Control by Computer Simulation", Hydrocarbon Processing, vol.71, n.1, pp.50-55, 1992.
24. Potter, W.G., "Uses of Epoxy Resins",Newnes-Butterwarths, London, pp.33-72, 93-95, 159,199, 207-250, 1975.
25. Rodriguez, H. S., "La Formulación y Evaluación Técnico Económica de Proyectos Industriales",ed.2a,CeNETY, México, pp.30-34, 1978.
26. Sorokin, V.P., "Epichlorohidrin loss due to the production of epoxy resins", Plasticheskie Massy, vol.5, n.5, pp.9, 1993.
27. Storer, R.A. y Jhoan, L.C., "Anual book of ASTM standards",vol.6.02, Philadelphia, pp.376,377, 1988.
28. Tanno, K., "The corrosion inhibition of carbon steel in lithium bromide solution by hidroxide and molibdate at moderate temperatures", Corros Science, vol.34, n.12, pp1963, 1994.

29. Treybal, R.E., "Operaciones de Transferencia de Masa", ed.2a, Mc Graw Hill, México, pp.106-107, 1988.
30. Uhlig, H. H., "Corrosión y Control de la Corrosión", Urmo, Bilbao, pp.14-17, 1979.
31. Vázquez, E.H., "Selección de las Pinturas más Adecuadas en el Mantenimiento Industrial", Tesis UNAM, Cuautitlán Izcalli México, pp.25-48, 1984.
32. Vervaling, Ch. H., "North America epoxy resin usage to grow 4%/year thru '93, say TFG", Hydrocarbon Processing, vol.69, n.4, pp.25, 1990.
33. Villaseñor, J. G., "Estadística correspondiente a 1989", Pinturerías, vol.36, n.443, pp.16-19, 1990.
34. Villaseñor, J.G., "Estadística del mercado mexicano de pinturas y tintas correspondiente al año de 1991", Pinturerías, vol.38, n.450, pp.5,8,10, 1992.
35. Villaseñor, J.G., "Estadística del mercado mexicano de pinturas y tintas correspondiente al año de 1993", ANAFAPYT, México, 1995.
36. Walpole, R.E., "Probabilidad y Estadística para Ingenieros", ed.2a, Interamericana, México, pp.314-325, 1982.
37. Weirauch, W., "New primer reduces harmful solvents", Hydrocarbon Processing, vol.74, n.3, pp.27, 1995.
38. West, J.M., "Corrosión y Oxidación", Limusa, México, pp.19, 153, 1986.

39. Westing, V., " The determination of coatings performance with impedance measurements-IV. protective mechanism of anticorrosion pigments", *Corrosion Science*, vol.36, n.8, pp.1323, 1994.