

**COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO Y CORROSIÓN EN
EMULSIONES KEROSENE EN AGUA DE ALTA RELACIÓN DE FASE
INTERNA EN EL ACERO AISI 1020.**

HÉCTOR CASTILLO RODRÍGUEZ

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA
Y CIENCIA DE MATERIALES
MAGÍSTER INGENIERÍA METALÚRGICA
BUCARAMANGA
2004**

**COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO Y CORROSIÓN EN
EMULSIONES KEROSENE EN AGUA DE ALTA RELACIÓN DE FASE
INTERNA EN EL ACERO AISI 1020**

HÉCTOR CASTILLO RODRÍGUEZ

**Trabajo de Grado presentado como requisito para optar al título de
M.Sc. Ingeniero Metalúrgico**

Directores

**M.Sc. CUSTODIO VÁZQUEZ Q.
Ingeniero Metalúrgico**

**M.Sc. CLEMENTE RETAMOSO
Ingeniero Químico**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA
Y CIENCIA DE MATERIALES
MAGÍSTER INGENIERÍA METALÚRGICA
BUCARAMANGA
2004**

DEDICATORIA

A Dios por guiarme por el buen camino día a día.

A mi familia por su comprensión y apoyo en la búsqueda de estos logros.

A mi querida esposa por brindarme apoyo y amor para seguir luchando.

A mi hija, quién es la musa de mi inspiración.

AGRADECIMIENTOS

El autor expresa su agradecimiento a:

Los Ing. Msc Clemente Retamoso y Custodio Vázquez por su apoyo, orientación y dirección de esta investigación.

Colciencias por la financiación de este proyecto.

Grupo de investigación en corrosión de la Universidad Industrial de Santander, GIC

Corporación para la Investigación de la Corrosión, CIC

Ing. Msc Julio E. Pedraza. Coordinador de la maestría en Ingeniería Metalúrgica.

Y a cada una de las personas que de una u otra forma colaboraron para la ejecución de esta investigación.

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	1
2 MARCO TEÓRICO	5
2.1 SISTEMAS EMULSIONADOS	5
2.1.1 Emulsión.	5
2.1.2 Clasificación de los sistemas emulsionados.	6
2.2 MICROEMULSIONES	7
2.3 FORMULACIÓN DE UN SISTEMA SURFACTANTE –ACEITE-AGUA (SOW)	8
2.4 TIPO Y ESTABILIDAD DE LAS EMULSIONES	13
2.5 FORMULACIÓN ÓPTIMA DE SISTEMAS SURFACTANTE / AGUA / ACEITE MEDIANTE LA CONSTRUCCIÓN DE DIAGRAMA TERNARIOS	14
2.6 FENÓMENO DE CORROSIVIDAD RELACIONADO A PROCESOS ELECTROQUÍMICOS EN SISTEMAS EMULSIONADOS (O/W)	16
2.7 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS APLICABLES AL ANÁLISIS DE LA REACTIVIDAD ELECTROQUÍMICA DE EMULSIONES (O/W)	20
2.7.1 Pruebas potencioestáticas.	21
2.7.2 Pruebas potenciodinámicas.	22
2.7.3 Curvas de polarización.	22
2.7.4 Resistencia a la polarización.	23
2.7.5 Barrido de impedancias.	24
3 OBJETIVOS	26
3.1 OBJETIVO GENERAL	26
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	26
3.2 HIPÓTESIS	27

	pág.
4 METODOLOGÍA Y DESARROLLO EXPERIMENTAL	28
4.1 ESTUDIO DE VARIABLES	29
4.1.1 Variables de formulación y caracterización de las emulsiones.	29
4.1.2 Variables en el caso de la reactividad electroquímica de emulsiones	30
4.2 EQUIPOS Y MATERIALES UTILIZADOS	31
4.3 DESARROLLO EXPERIMENTAL	33
4.3.1 Elaboración de los diagramas ternarios de fase para el sistema emulsionado O/W (aceite-agua-surfactante-cosurfactante).	33
4.3.1.1 Construcción del diagrama ternario de fase agua/aceite/mezcla de tensoactivo con Butanol (W/O/T) para las emulsiones (O/W).	33
4.3.2 Construcción del diagrama ternario de fases para el sistema (O/W) de alta relación de fase interna para las diferentes concentraciones de salmueras.	33
4.3.3. Pruebas de estabilidad y medición de conductividad en sistemas emulsionados O/W para diferentes concentraciones de salmuera.	34
4.3.4 Ensayos electroquímicos con el electrodo de cilindro rotatorio (RCE) para evaluar la corrosividad de emulsiones (O/W) de alto IPR.	36
5. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	43
5.1. CONSTRUCCIÓN DE LOS DIAGRAMAS TERNARIOS PARA EL SISTEMA EMULSIONADO (O/W)	43
5.2. PRUEBA DE ESTABILIDAD Y MEDICIÓN DE LA CONDUCTIVIDAD DE LOS SISTEMAS (O/W)	48
5.3. ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS EN EL ELECTRODO DE CILINDRO ROTATORIO (RCE) PARA LOS SISTEMAS EMULSIONADOS (O/W)	52
5.3.1. Ensayos mediante la técnica de corriente alterna, espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS).	54

	pág.
5.3.2. Ensayos aplicando as técnicas de corriente directa (Tafel y Resistencia a la polarización).	57
5.3.3. Observaciones generales en los ensayos electroquímicos.	58
5.3.4. Observaciones en los ensayos electroquímicos con corriente alterna.	59
5.3.5. Observaciones de los ensayos electroquímicos con corriente directa.	67
5.3.6. Influencia del oxígeno y de las condiciones hidrodinámicas en la velocidad de corrosión de sistemas emulsionados (O/W).	71
5.3.7. Velocidades de corrosión en mpy para los diferentes sistemas analizados en el laboratorio.	73
6. CONCLUSIONES	93
7. RECOMENDACIONES	99
BIBLIOGRAFIA	100

LISTA DE CUADROS

	pág.
Cuadro 1. Matriz experimental diseñada para llevar a cabo los ensayos electroquímicos para evaluar la corrosividad de los sistemas emulsionados O/W de alto IPR.	41
Cuadro 2. Cantidades en gramos de cada uno de los componentes utilizados para preparar los diferentes sistemas emulsionados de alto IPR (O/W).	42
Cuadro 3. Sistemas que presentaron un circuito equivalente con dos semicírculo (formación de películas o monocapas).	62
Cuadro 4. Sistemas que presentaron un circuito equivalente con control difusional a bajas frecuencias (Impedancia de warburg).	63
Cuadro 5. Sistemas que presentaron un circuito equivalente con un bucle a bajas frecuencias (Adsorción de oxígeno o película tridimensional de productos de corrosión).	65

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Esquema de las interacciones entre el surfactante absorbido a la interfase y las moléculas de agua y aceite según la terminología de Winsor.	10
Figura 2. Influencia del balance de interacciones sobre la solvatación de la molécula de surfactante a la interfase.	11
Figura 3. Tipos de diagramas ternarios para el sistema Surfactante/agua/aceite.	15
Figura 4. Representación esquemática idealizada de una celda electroquímica con una emulsión (O/W) como medio electrolito.	18
Figura 5. Representación esquemática de las variables dependientes e independientes para la caracterización electroquímica de emulsiones O/W.	31
Figura 6. Representación esquemática de los pasos realizados durante la parte experimental de la evaluación de los sistemas emulsionados O/W.	35
Figura 7. Sistema utilizado durante los ensayos electroquímicos. Electrodo cilíndrico de acero 1020 pulidos utilizados como electrodo de trabajo para los ensayos electroquímicos de Corrosión. Aumentos 8X; Montaje en el RCE.	40
Figura 8. Diagrama ternario para el sistema Agua- Aceite – Tensoactivo con 0%, 0.2%, 0.5%, 1% y 1.5% de NaCl. Emulsión tipo (O/W).	45
Figura 9. Diagrama ternario para el sistema Agua - Aceite – Tensoactivo con 0%, 2%, 2.5%, 3% y 4% de NaCl. Emulsión tipo (O/W).	46
Figura 10. Diagrama ternario para el sistema Agua-Aceite-Tensoactivo con 0%, 0.2%, 1.5%, 2% y 4% de NaCl. Emulsión tipo (O/W).	47

	pág.
Figura 11. Estabilidad de los sistemas emulsionados (O/W). Tiempo para que se separe 1/3 de la fase acuosa.	51
Figura 12. Variación de la conductividad eléctrica con el contenido de la fase dispersa para las diferentes emulsiones (O/W). Barrido de salinidad (0, 0.2%, 0.5% y 1% en peso de NaCl en la fase acuosa).	51
Figura 13. Variación de la conductividad eléctrica con el contenido de NaCl en la fase acuosa para los diferentes sistemas emulsionados (O/W).	52
Figura 14. Circuito equivalente y diagrama de Nyquist para una interfase metal / solución.	55
Figura 15. Circuito equivalente y diagrama de Nyquist para una interfase metal / solución.	55
Figura 16. Circuito equivalente y diagrama de Nyquist para una interfase metal / solución.	56
Figura 17. Influencia de la velocidad rotacional sobre la curva de impedancia. (a) Emulsión (70/30). (b) Emulsión (60/40).	56
Figura 18. Influencia de las variables analizadas (Contenido de aceite, NaCl, velocidad rotacional) sobre la curva de impedancia. Emulsión (60/40), (70/30) y (75/25); Emulsión (70/30) y (75/25)	57
Figura 19. Influencia del contenido de aceite y de NaCl en la resistencia a la polarización usando la técnica de Espectroscopia de Impedancia electroquímica (E.I.S) y el RCE a 0 r.p.m.	74
Figura 20. Influencia del contenido de aceite y de NaCl en la resistencia a la polarización usando la técnica de Espectroscopia de Impedancia electroquímica (E.I.S) y el RCE a 800 r.p.m.	75

	pág.
Figura 21. Influencia del contenido de aceite y de NaCl en la resistencia a la polarización usando la técnica de Espectroscopia de Impedancia electroquímica (E.I.S) y el RCE a 1500 r.p.m.	75
Figura 22. Influencia del contenido de aceite y de NaCl en la resistencia de la solución usando la técnica de Espectroscopia de Impedancia electroquímica (E.I.S) y el RCE a 0 r.p.m.	76
Figura 23. Influencia del contenido de aceite y de NaCl en la resistencia de la solución usando la técnica de Espectroscopia de Impedancia electroquímica (E.I.S) y el RCE a 800 r.p.m.	76
Figura 24. Influencia del contenido de aceite y de NaCl en la resistencia de la solución usando la técnica de Espectroscopia de Impedancia electroquímica (E.I.S) y el RCE a 1500 r.p.m.	77
Figura 25. Influencia del contenido de aceite, Oxígeno y de NaCl en capacitancia de la doble capa eléctrica usando la técnica de Espectroscopia de Impedancia electroquímica (E.I.S) y el RCE a 0 r.p.m.	77
Figura 26. Influencia del contenido de aceite, Oxígeno y de NaCl en capacitancia de la doble capa eléctrica usando la técnica de Espectroscopia de Impedancia electroquímica (E.I.S) y el RCE a 800 r.p.m.	78
Figura 27. Influencia del contenido de aceite, Oxígeno y de NaCl en capacitancia de la doble capa eléctrica usando la técnica de Espectroscopia de Impedancia electroquímica (E.I.S) y el RCE a 1500 r.p.m.	78
Figura 28. Efecto de la velocidad rotacional en la curva de resistencia a la polarización para la salmuera al 0.2% de NaCl, saturada con nitrógeno.y en el RCE.	79
Figura 29. Efecto de la velocidad rotacional en la curva de resistencia a la polarización para la salmuera al 0.2% de NaCl, saturada con Oxígeno. y en el RCE.	79

Figura 30. Efecto de la velocidad rotacional en la curva de resistencia a la polarización para emulsión (60/40) con 0.2% de NaCl, saturada con Nitrógeno y en el RCE.	80
Figura 31. Efecto de la velocidad rotacional en la curva de resistencia a la polarización para emulsión (75/25), saturada con Oxígeno y en el RCE	80
Figura 32. Efecto de la velocidad rotacional en la curva de Tafel para emulsión (75/25) con 1% de NaCl, saturada con Oxígeno y en el RCE.	81
Figura 33. Efecto de la velocidad rotacional en la curva de Tafel para emulsión (80/20) con 1% de NaCl, saturada con Nitrógeno y en el RCE.	81
Figura 34. Resistencia a la polarización calculados por métodos de corriente directa y corriente alterna para emulsiones tipo(O/W) y en el RCE a 0 r.p.m.	82
Figura 35. Resistencia a la polarización calculados por métodos de corriente directa y corriente alterna para emulsiones tipo(O/W) y en el RCE a 800 r.p.m.	82
Figura 36. Resistencia a la polarización calculados por métodos de corriente directa y corriente alterna para emulsiones tipo(O/W) y en el RCE a 1500 r.p.m.	83
Figura 37. Influencia del Oxígeno en la velocidad de corrosión para los sistemas emulsionados (O/W) en el RCE a 0 r.p.m.	83
Figura 38. Influencia del Oxígeno en la velocidad de corrosión para los sistemas emulsionados (O/W) en el RCE a 800 r.p.m.	84
Figura 39. Influencia del Oxígeno en la velocidad de corrosión para los sistemas emulsionados (O/W) en el RCE a 1500 r.p.m.	84
Figura 40. Efecto de la velocidad rotacional en la velocidad de corrosión para los sistemas emulsionados (O/W), saturación con Nitrógeno.	85

Figura 41. Efecto de la velocidad rotacional en la velocidad de corrosión para los sistemas emulsionados (O/W), saturación con Oxígeno.	pág, 85
Figura 42. Velocidades de Corrosión para los sistemas emulsionados (O/W) en el RCE a 0 r.p.m.	86
Figura 43. Velocidades de Corrosión para los sistemas emulsionados (O/W) en el RCE a 800 r.p.m.	86
Figura 44. Velocidades de Corrosión para los sistemas emulsionados (O/W) en el RCE a 1500 r.p.m.	87
Figura 45. Estado de Corrosión que presenta el electrodo de trabajo expuesto a pruebas electroquímicas (Salmuera al 0.2%, + N ₂ y 800 r.p.m.). Aumentos 40X.	87
Figura 46. Estado de Corrosión que presentan los electrodos de trabajo expuesto a pruebas electroquímicas (Salmuera al 0.2%, + O ₂ , 0 y 800 r.p.m.). Aumentos 8X.	88
Figura 47. Estado de Corrosión que presentan los electrodos de trabajo expuesto a pruebas electroquímicas (Salmuera al 0.5%, + O ₂ , 1500 y 800 r.p.m.). Aumentos 8X.	88
Figura 48. Estado de Corrosión que presentan los electrodos de trabajo expuesto a pruebas electroquímicas (Salmuera al 0.5%, + N ₂ , 1500 y 800 r.p.m.). Aumentos 8X.	89
Figura 49. Estado de Corrosión que presentan los electrodos de trabajo expuesto a pruebas electroquímicas (Salmuera al 1%, O ₂ , N ₂ , 1500 r.p.m.). Aumentos 8X.	89
Figura 50. Estado de Corrosión que presentan los electrodos de trabajo expuesto a pruebas electroquímicas (emulsión 80/20, O ₂ , N ₂ y 1500 r.p.m.). Aumentos 8X.	90
Figura 51. Estado de Corrosión que presentan los electrodos de trabajo expuesto a pruebas electroquímicas (emulsión 60/40, 0.2%NaCl, O ₂ , N ₂ y 1500 r.p.m.). Aumentos 8X.	90

pág,

Figura 52. Estado de Corrosión que presentan los electrodos de trabajo expuesto a pruebas electroquímicas (emulsión 60/40, 0.2%NaCl, O₂, N₂ y 800 r.p.m.). Aumentos 8X. 91

Figura 53. Estado de Corrosión que presentan los electrodos de trabajo expuesto a pruebas electroquímicas (emulsión 60/40, 0.5%NaCl, O₂, N₂ y 1500 r.p.m.). Aumentos 8X. 91

Figura 54. Estado de Corrosión que presentan los electrodos de trabajo expuesto a pruebas electroquímicas (emulsión 70/30, 0.5%NaCl, O₂, N₂ y 1500 r.p.m.). Aumentos 8X. 92

RESUMEN

TITULO: COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO Y CORROSIÓN EN EMULSIONES KEROSENE EN AGUA DE ALTA RELACIÓN DE FASE INTERNA EN EL ACERO AISI 1020*.

AUTOR: Héctor Castillo Rodríguez**

PALABRAS CLAVES: Diagramas ternarios, Emulsión, fase dispersa, fase continua, Microemulsión, Emulsión (O/W), Surfactante, Cosurfactante, Interfases electroquímicas, Electrodo de cilindro rotatorio (RCE) Resistencia a la polarización (R_p), Capacitancia de la doble capa eléctrica (C_d), Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS), circuito eléctricos equivalente.

CONTENIDO:

La construcción de los diagramas ternarios de fase para el sistema Agua/Kerosene/Dodecyl/Butanol permitió caracterizar los sistemas emulsionados (O/W) de alta relación de fase interna, adicionalmente se pudo analizar la influencia del contenido de NaCl en las diferentes zonas del diagrama y seleccionar los sistemas emulsionados tipo (O/W) que fueran razonablemente estables para la realización de los ensayos electroquímicos de corrosión.

Para la caracterización electroquímica de corrosividad de los sistemas emulsionados (O/W) se utilizó el electrodo de cilindro rotatorio (RCE) con velocidades rotacionales de 0, 800 y 1500 r.p.m y se utilizaron concentraciones de NaCl en la fase acuosa de 0%, 0.2%, 0.5% y 1% en peso. Todas emulsiones estudiadas fueron saturadas con un atmósfera fuertemente reductora (Oxígeno) o con una atmósfera inerte (Nitrógeno). Se realizaron pruebas electroquímicas de corriente directa (Resistencia a la polarización y Tafel) y corriente alterna (Espectroscopia de impedancias electroquímica), los ensayos realizados presentaron una aceptable resolución y permitieron realizar un análisis electroquímico detallado del efecto de cada una de las variables estudiadas.

Los espectros de EIS obtenidos se ajustaron mediante circuitos eléctricos equivalentes y se calcularon los parámetros electroquímicos característicos de la celda de corrosión, R_p , R_s , C_d , y velocidad de corrosión. Adicionalmente este análisis permitió conocer los mecanismos que controlaron la cinética de la reacción electroquímica de corrosión. Del análisis visual al microscopio de bajos aumentos de los electrodos de trabajos, se observó la formación de películas sólidas sobre la superficie. Además los tipos de corrosión que se presentaron fueron corrosión localizada, tipo picado y corrosión general uniforme.

* Trabajo de Grado

** Magíster en Ingeniería Metalúrgica. Facultad de Ciencias Fisico-Químicas. M.Sc CUSTODIO VÁZQUEZ QUINTERO, Director y M.Sc CLEMENTE RETAMOSO RODRÍGUEZ., Codirector.

SUMMARY

TITLE: ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR AND CORROSION IN EMULSIONS WATER KEROSENE OF HIGH RELATION OF INTERNAL PHASE IN STEEL AISI 1020*.

AUTHOR: Héctor Castillo Rodríguez**

KEY WORDS: Ternary diagrams, Emulsion, dispersed phase, continuous phase, electrochemical Microemulsion, Emulsion (O/W), Surfactant, Cosurfactant, Interphases, Electrode of rotatory cylinder (RCE), Resistance to the polarization (Rp), Capacitance of the double electrical layer (Cd), Spectroscopy of Impedance Electrochemical (EIS), equivalent circuit electrical.

CONTENT:

The construction of the ternary diagrams of phase for the Water/Kerosene/Dodecyl/Butanol system allowed to characterize the (O/W) systems of high relation of internal phase, additionally the influence of the content of NaCl in the different zones from the diagram and selecting to the emulsion systems type could be analyzed (O/W) that were reasonably stable for the accomplishment of the electrochemical tests of corrosion.

For the electrochemical characterization of corrosivity of the (O/W) systems, the electrode of rotatory cylinder (RCE) with rotational speeds of 0, 800 and 1500 r.p.m was used, and concentrations of NaCl in the watery phase of 0%, 0,2%, 0,5% and 1% in weight were used. All studied emulsions were saturated with a strongly reducing atmosphere (Oxygen) or with an inert atmosphere (Nitrogen). Electrochemical tests of direct current (Resistance to the polarization and Tafel) and alternating current were made (electrochemical Spectroscopy of impedances), the made tests displayed an acceptable resolution and allowed to make a detailed electrochemical analysis of the effect of each one of the studied variables.

The obtained spectrums of EIS adjusted by means of equivalent electrical circuits and the electrochemical parameters characteristic of the cell of corrosion, Rp, Rs, Cd, and rate of corrosion calculated. Additionally this analysis allowed to know the mechanisms that controlled the kinetic of the electrochemical reaction of corrosion. Of the visual analysis to the microscope of low enlargement of the electrodes of works, the formation of solid films was observed on the surface. In addition the types to corrosion that appeared were located corrosion, pitting type and general corrosion uniform.

* Work Of Degree

** Master in Engineering Metalúrgica. Ability of Physical-chemical Sciences. M.Sc Custodio Vázquez Quintero, Director and M.Sc Clemente Retamoso Rodríguez, Codirector.

INTRODUCCIÓN

El desarrollo tecnológico y científico de las ultimas décadas ha contribuido al avance del desarrollo de teorías en el campo del estudio de los sistemas coloidales. Estos sistemas han resultado ser muy útiles en muchas aplicaciones en especial las emulsiones y las llamadas soluciones micelares o microemulsiones. Entre las aplicaciones de estos sistemas coloidales encontramos desde productos de uso diario como alimentos y artículos de aseo hasta sustancias de uso puramente industrial como medios de separación en el procesamiento del petróleo y sus derivados.

En el área Petroquímica los sistemas emulsionados se utilizan como ayuda en el transporte de crudo y sus derivados que debido a su alta viscosidad no permiten su manejo estando una sola fase, pero al ser emulsionados con una fase hidrofílica (de manera que se formen emulsiones de aceite en agua O/W) permiten su movilización a través de oleoductos; igualmente sirven como medios para asistir en la quema de combustibles muy viscosos y como constituyentes esenciales de sistemas de recuperación mejorada de petróleo crudo.

En el caso de los sistemas emulsionados, además de la presencia de las fases formadoras de la solución, es decir sustancias polares, hidrofílicas y otras fases compuestas por sustancias no polares, lipofílicas; se requiere la existencia en el medio polifásico de una o más sustancias coadyuvantes a la formación y estabilización del sistema heterogéneo, agentes que se encuentran preferencialmente disueltos en alguna de las fases y se acumulan en las diferentes interfases que se forman en el medio.

El transporte de carga eléctrica en estos sistemas emulsionados depende principalmente de la fase continua o fase externa, así si esta es no polar se tendrá una gran resistencia al paso de la corriente y viceversa. Un proceso electroquímico, paralelo, que ocurre cuando se trabaja con emulsiones, es el de la corrosión. Para que ocurra este fenómeno electroquímico es fundamental que exista la transmisión o transporte de la carga eléctrica. Además el carácter polar de las fases influirá en el mayor o menor ataque que ocurra sobre el metal, aumentando si la fase continua es un electrolito altamente conductor, por ejemplo agua o salmuera, y disminuyendo para el caso de una sustancia muy resistiva como un hidrocarburo o algún otro medio orgánico de baja conductividad eléctrica, así la concentración de iones en una u otra fase determinarán el comportamiento de la misma frente al proceso corrosivo.

El tipo de corrosión que se presenta en las emulsiones es en general de naturaleza uniforme, pero debido a que el sistema no es homogéneo se presentan gotas en algunos puntos y fases continua en otros favoreciendo la ocurrencia de deterioros localizados, los cuales son más acentuados cuando se trabaja con ciertas sustancias o grados de concentración de las mismas que hacen más susceptible el material de interés al ataque localizado.

A pesar de la gran aplicación de estos sistemas los estudios relacionados con los procesos corrosivos son muy pocos y están orientados a la investigación en sistemas monofásicos en consecuencia el conocimiento de como tratar estos fenómenos es muy pobre. Se presenta una gran dificultad para estudiar los fenómenos electroquímicos en las emulsiones, ya que la solución no es de tipo acuoso(sus características difieren de aquellas propias del agua), aún cuando una de las fases sea agua, además se presenta una dificultad de tipo puramente físico la cual redundará en otros

aspectos, como es el hecho de ser un sistema discontinuo e inestable, donde se encuentran varias interfases(material metálico-fase continua; material metálico-fase dispersa; y fase continua-fase dispersa). Todos estos factores limitan los sistemas factibles a utilizar al igual que la precisión y repetitividad de las experiencias.

En el ámbito nacional se han realizado estudios de los procesos electroquímicos en emulsiones relacionados con los tipos de corrosión que se presentan. De las investigaciones anteriormente realizadas por el grupo de Corrosión de la Universidad Industrial de Santander dentro del marco del proyecto financiado por COLCIENCIAS “Desarrollo de Inhibidores y aditivos orgánicos” en sistemas emulsionados recomendó realizar un estudio más detallado en emulsiones tipo (O/W) de alta relación de fase Interna (IPR) para caracterizar su corrosividad. En estos sistemas debido a su inestabilidad termodinámica se presentan fenómenos oscilatorios durante la determinación de los parámetros electroquímicos relacionados con su poder de corrosión. Debido a lo anteriormente mencionado se presenta una gran dificultad al intentar caracterizar su poder agresivo mediante técnicas electroquímicas.

Para la caracterización de un sistema emulsionado para su formulación óptima, este puede ser representado en un diagrama ternario de fases, asumiendo la sal y el agua; lo mismo que el surfactante y el cosurfactante, forman mezcla perfecta de soluciones y por lo tanto pueden ser representados en un vértice de un diagrama ternario.

El estudio de sistemas emulsionados de aceite en agua utilizando un surfactante Iónico es de gran interés ya que presentan un caso muy particular de estos sistemas denominado sistema tipos Winsor. En estos

sistemas las variables de formulación (concentración de sal y variación de temperatura de preparación de la emulsión) tienen una gran influencia en la forma y dimensión de la zona de microemulsión en el diagrama ternario de fases.

En la caracterización y formulación de un sistema emulsionado si la fase oleica que se está utilizando para caracterizar el sistema no es un n-alcano, se define su EACN, como el número de carbono de la molécula del n-alcano equivalente, es decir, aquél que posee la misma afinidad que el aceite para el surfactante. En el caso de aceites complejos e incluso para crudos, se usan reglas lineales con base en las fracciones molares. Como los aceites y crudos son mezclas complejas de hidrocarburos es muy difícil caracterizar a nivel de laboratorio las diferentes clases de emulsiones que se forman, por lo tanto se utilizan fracciones menos complicadas como el kerosene o aceites minerales o las naftas. En este trabajo de investigación se utilizó el kerosene como la fase lipofílica, ya que por su apariencia y color permite visualizar muy bien los cambios físicos que se producen en la emulsión durante su caracterización, además este hidrocarburo forma mezclas lineales. Otro factor que juega un papel muy importante en la formulación de sistemas emulsionados es el contenido de sal, porque puede disminuir la tensión interfacial y aumenta la solubilización del agua y aceite en la microemulsión, este es un factor muy importante en el proceso de recobro mejorado.

2. MARCO TEÓRICO

La revisión bibliográfica adelantada para realizar este trabajo se desarrolló a través de una serie de libros y artículos presentados en diferentes revistas y congresos. El tema se enmarcó en seis tópicos especiales así:

- Emulsiones y Microemulsiones.
- Variables de formulación de emulsiones.
- Construcción de los diagramas ternarios.
- Influencia del contenido de NaCl y Pruebas de estabilidad de emulsiones (O/W).
- Variables que influyen en el proceso electroquímico de corrosión en emulsiones(O/W).
- Pruebas electroquímicas de corrosión.

A continuación se explicara detalladamente cada uno de los tópicos anteriormente mencionados.

2.1. SISTEMAS EMULSIONADOS

2.1.1 Emulsión. Las emulsiones pertenecen al conjunto de los sistemas llamados dispersiones coloidales y se distinguen por tener gotas de un líquido, de tamaños entre 1nm. y 1000nm. (10^{-9} - 10^{-12} m), dispersos en otro líquido en el cual son insolubles.

Las emulsiones son generalmente inestables desde el punto de vista termodinámico, porque al juntar las gotas en una sola fase se obtiene un sistema de menor energía. Sin embargo en muchas ocasiones para lograr este sistema de menor energía libre se debe superar una barrera energética lo suficientemente elevada para originar una pseudo-estabilidad que es aprovechable desde el punto de vista práctico¹.

Existen dispersiones en las cuales el aumento de energía libre interfacial puede ser superado por la disminución de energía libre asociada con la entropía de dispersión y con la adsorción de sustancias en la interfase. Las microemulsiones son sistemas dispersos que gozan de las características anteriores y son estables desde el punto de vista termodinámico².

2.1.2. Clasificación de los sistemas emulsionados. Las dispersiones de un líquido en otro no se llaman emulsiones a menos que sean suficientemente estables para persistir por un periodo razonable de tiempo. Este periodo puede variar de varios segundos a años, dependiendo del propósito para lo cual se esté utilizando el sistema.

Las emulsiones se clasifican en dos grandes grupos, con base en la naturaleza de la fase externa o continua; el primero está formado por las emulsiones aceite en agua (O/W); siendo el agua la fase continua y el aceite la fase dispersa o interna y el segundo grupo por las de agua en aceite (W/O); para este tipo de emulsiones, el aceite es la fase continua y el agua es la fase dispersa. Entendiéndose por agua todo líquido hidrofílico altamente polar y por aceite todo líquido hidrofóbico no polar. Otro factor que se puede usar para clasificar las emulsiones es el porcentaje en volumen de la fase interna o la relación de fase interna (Internal phase ratio, IPR).

¹ ADAMS R.N. Electrochemistry at solid electrodes, Marcel Denker Inc; New York, 1969.

² ADAMSON A.W. Physical chemistry of surface; 2 ed. Interscience Publisher, New York, 1967.

Según el factor IPR las emulsiones se clasifican en tres categorías: Las que tienen un IPR menor al 30%; las que poseen uno comprendido entre el 30 y 70% y las que presentan un IPR mayor a 74%. El porcentaje de la fase interna tiene una profunda influencia en las propiedades de la emulsión. Para el caso cuando alcanza un IPR entre 50 y 60% las gotas tienden a ordenarse de acuerdo con una disposición cúbica, si el IPR sobrepasa estos valores las esferas tratan de ubicarse en una configuración de mayor contacto entre ellas y la emulsión por consiguiente tiene una mayor viscosidad y puede mostrar un comportamiento no newtoniano en condiciones de flujo, en algunos casos al aumentar el IPR puede sobrevenir la inversión de la emulsión, en las que la fase dispersa pasa a ser la fase externa; por otra parte si en estas condiciones de alto IPR, se conserva la emulsión las gotas pueden sufrir considerable deformación y pierden su forma esférica³.

En forma general una emulsión se compone de un líquido hidrofílico altamente polar, un agente o agentes superficialmente activo, surfactante, de carácter anfifílico (también se puede llamar emulsificante), un agente o agentes que ayudan en la emulsificación, cosurfactante o coemulsificante (generalmente un alcohol o mezclas de alcoholes, que facilitan la formación de películas sobre la superficie de las gotas) y de un líquido hidrofóbico altamente no polar⁴.

2.2 MICROEMULSIONES

Los sistemas conocidos como microemulsiones, son dispersiones coloidales

³ BECHER P. Dielectric properties of emulsions and related system. Enciclopedia de las emulsions. Marcel Dekker Editores, 1980.

⁴ ECHEVERRÍA F. Determinación de velocidades de corrosión en sistemas emulsionados aceite en agua, tesis de Maestría, UIS, 1995.

que consisten de gotas monodispersas de aceite en agua (O/W) o de agua en aceite (W/O), en un intervalo de tamaños entre 8 - 80 nm. en diámetro. Estos sistemas son fluidos claros, estables, que contienen una alta fracción en volumen de fase dispersa y una gran cantidad de área interfacial aceite - agua. Si el sistema analizado es una microemulsión se debe formar sin necesidad de alguna fuerza mecánica, su formación debe ser espontánea; adicionalmente debe ser un fluido transparente o por lo menos translúcido.

2.3 FORMULACIÓN DE UN SISTEMA SURFACTANTE-ACEITE-AGUA (SOW)

Los sistemas surfactante-aceite-agua se pueden presentar bajo diferentes formas: pueden ser monofásicos como las soluciones micelares o las microemulsiones o polifásicas con la presencia de varias fases líquidas (macroemulsiones difásicas o polifásicas), y de mesofases como los cristales líquidos.

La formulación de un sistema SOW comprende dos tipos de variables. Primero las variables de composición, las cuales definen las fracciones o los porcentajes (en peso, mol o volumen) de cada uno de los componentes. Segundo, las variables de formulación que corresponden a la naturaleza fisicoquímica de cada uno de los componentes y al efecto de las variables externas, como la temperatura y la presión.

Numerosos estudios relacionados con los sistemas SOW usados en la extracción mejorada del petróleo por drenaje micelar han permitido definir las siguientes variables de formulación, cada una de las cuales caracteriza un componente o un efecto:

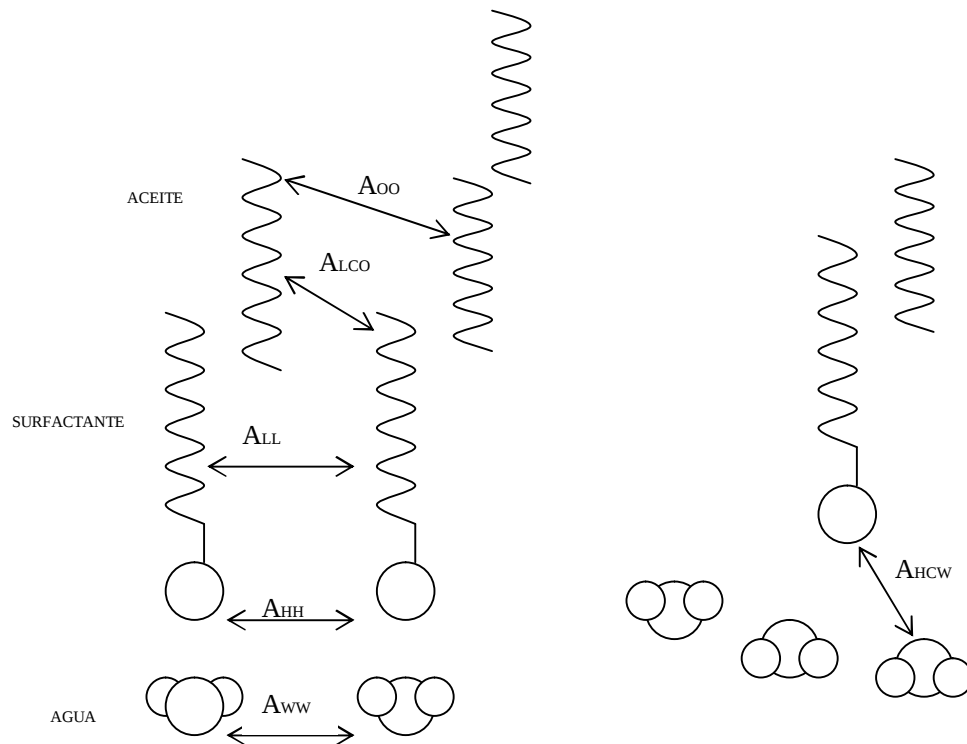
- Salinidad de la fase acuosa (S en % NaCl respecto al agua). Con surfactantes aniónicos se prefiere usar, en general, el logaritmo neperiano de la salinidad ($\ln S$) como variable.
- ACN (Alkane carbon number), el número de carbono de la molécula del n-alcano. Si el aceite no es un n-alcano, se define su EACN, como el número de carbono de la molécula del n-alcano que posee la misma afinidad que el aceite para el surfactante. En el caso de aceites complejos e incluso para crudos, se usan reglas de mezcla lineales con base en las fracciones molares.
- Un parámetro característico del surfactante que define su balance de afinidades para el agua y para el aceite. Un estimado de esta propiedad lo suministra el HLB (Balance Hidrofílico-Lipofílico) del surfactante.
- Una función que da cuenta del efecto del cosurfactante, o sea del alcohol y de su concentración. Se juntan ambos efectos en una sola función ya que se trata de un componente adicional o aditivo.
- La temperatura.

Cada una de las variables de formulación contribuye al balance de afinidad del surfactante para las fases agua y aceite.

La Figura 1 ilustra las diferentes interacciones posibles entre las moléculas de surfactante absorbido en la interfase y las moléculas de agua y aceite. La letra C representa la zona interfacial donde está absorbido el surfactante. Los índices indican la naturaleza de las interacciones: O para el aceite, W para el agua, L la parte lipofílica del surfactante y H su parte hidrofílica. Las

diferentes interacciones se clasifican en aquellas que favorecen la presencia del surfactante en la interfase, como A_{LCO} del lado lipofílico y A_{HCW} del lado hidrofílico, y aquéllas que tienden a desfavorecerla por corresponder a las interacciones que ocurren en ausencia del surfactante en la interfase, como A_{OO} , A_{LL} , A_{WW} , A_{HH} .

Figura 1. Esquema de las interacciones entre el surfactante absorbido a la interfase y las moléculas de agua y aceite según la terminología de Winsor⁵.



La relación entre las interacciones netas de un lado y otro de la interfase, llamada R de Winsor⁶, indica el balance de afinidades.

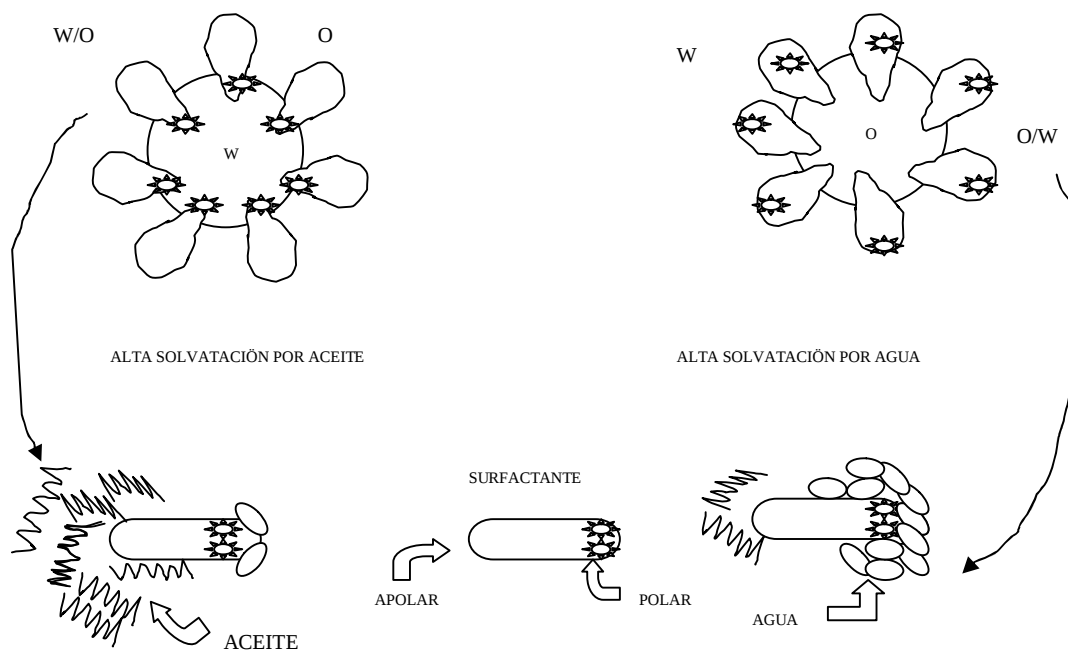
$$R = (A_{CO}/A_{CW}) = ((A_{LCO} - A_{OO} - A_{LL}) / (A_{HCW} - A_{WW} - A_{HH})) \quad (1)$$

⁵ Emulsiones and emulsion technology. Vol. 6 Parte II. Surfactants Science Series, 1974.

⁶ Ibid.

Tal esquema propuesto por Winsor hace treinta años es extremadamente útil para entender cualitativamente lo que pasa en la interfase. Si por ejemplo las interacciones del surfactante con la fase aceite son mayores que las interacciones del surfactante con la fase acuosa, entonces el lado "cola lipofílica" del surfactante estará más solvatado por las moléculas de aceite, que el lado "cola hidrofílica" por las moléculas de agua. Esto produce un hinchamiento que resulta en una curvatura de la interfase con concavidad hacia la fase acuosa (Figura 2). En tal caso, se obtendrá una emulsión de tipo (W/O). En el caso contrario, se obtendrá una emulsión tipo (O/W). En el caso intermedio de igualdad de afinidades se puede anticipar que ningún tipo de emulsión es satisfactorio. Tal discusión muestra lo pedagógico que puede ser el modelo de Winsor y el manejo de la relación de interacciones de R.

Figura 2. Influencia del balance de interacciones sobre la solvatación de la molécula de surfactante a la interfase.



Desafortunadamente, en el estado actual de la termodinámica del estado líquido, no se puede estimar el valor de tales interacciones, y se debe recurrir a otros modelos. A partir de trabajos especialmente relacionados con la obtención de un sistema trifásico, poco a poco se ha llegado a un modelo termodinámico basado en los potenciales químicos. Recientemente, se cuantificó este balance por la siguiente expresión SAD (Surfactant affinity difference).

$$\text{SAD} = \text{afinidad para el aceite} - \text{afinidad para el agua} = \mu_w^* - \mu_o^*, \quad (2)$$

Donde los μ^* son los potenciales químicos estándares del surfactante en la fase indicada por el índice, y las afinidades son los negativos de estos potenciales. Se ha encontrado que para surfactantes aniónicos.

$$\text{SAD}/RT = \ln S - K \text{ EACN} - f(A) + \sigma - a_T (T - 25), \quad (3)$$

y para surfactantes no-iónicos del tipo alcohol o fenol polietoxilado

$$\text{SAD}/RT = \alpha - \text{EON} - k \text{ EACN} - \varnothing(A_i) + bS + C_T (T - 28), \quad (4)$$

Donde σ es el parámetro característico de todo el surfactante aniónico, mientras que α es el parámetro característico de la parte apolar del surfactante no-iónico y EON su número promedio de grupo óxido de etileno por molécula, $f(A)$ y $\varnothing(A)$ dan cuenta del efecto del alcohol y K , k , a_T , C_T y b son coeficientes positivos de ponderación relativa del efecto de las diversas variables.

La expresión SAD conjuga el efecto de todas las variables de formulación en una sola y, por lo tanto, reduce considerablemente el problema de

formulación. Esta expresión indica también que un cambio de una variable puede compensarse mediante el cambio de otra.

Cuando SAD varía de negativo a positivo, lo pude realizar por ejemplo aumentando la salinidad, aumentando el peso molecular de la parte apolar del surfactante (aumente σ), aumentando la temperatura (no-iónicos) o reduciéndola (aniónicos), se obtiene un llamado barrido de formulación.

En $SAD = 0$, la afinidad del surfactante para la fase acuosa equilibra exactamente su afinidad para la fase aceite; la solubilización del agua y del aceite por unidad de masa de surfactante pasa por un máximo y puede formarse una tercera fase, llamada microemulsión intermedia. En $SAD = 0$ la tensión interfacial pasa por un mínimo extremadamente marcado que puede alcanzar el valor ultrabajo (10^{-3} dina/cm).

2.4 TIPO Y ESTABILIDAD DE LAS EMULSIONES

El tipo de emulsión (O/W o W/O) se determina fácilmente por medición de la conductividad eléctrica, la cual es aproximadamente proporcional a la conductividad de la fase continua o externa y al porcentaje volumétrico de dicha fase en la emulsión. Para las emulsiones tipo (O/W) la fase acuosa es una salmuera, la conductividad de estas emulsiones es de varios órdenes de magnitud mayor que aquélla de las emulsiones (W/O). El cambio de (O/W) a (W/O), se conoce como inversión de la emulsión y se detecta por lo tanto sin dificultad.

La estabilidad es una propiedad de fácil apreciación en los casos extremos en los cuales la emulsión coalesce completamente en algunos minutos o, al contrario permanece aparentemente inalterada sin ninguna separación

visible por varios meses. Sin embargo, en los casos intermedios, la cuantificación de la estabilidad para fines de comparación entre emulsiones, tropieza a menudo con dificultades experimentales o interpretativas. La única medida absoluta de la estabilidad sería la variación en función del tiempo y del número de gotas presentes en una muestra dada de emulsión. Se puede deducir el número de gotas de una emulsión de la distribución de tamaño de partículas, pero tal medición perturba o destruye la integridad de la muestra y, por lo tanto, no puede efectuarse sobre la misma muestra en tiempos diferentes. Estudios comparativos en la vecindad de $SAD = 0$ han mostrado que se obtiene un buen criterio de estabilidad al tomar el tiempo requerido para que se separe una cierta fracción ($1/3 - 2/3$) de la fase que se separa (coalesce o clarifique) primero.

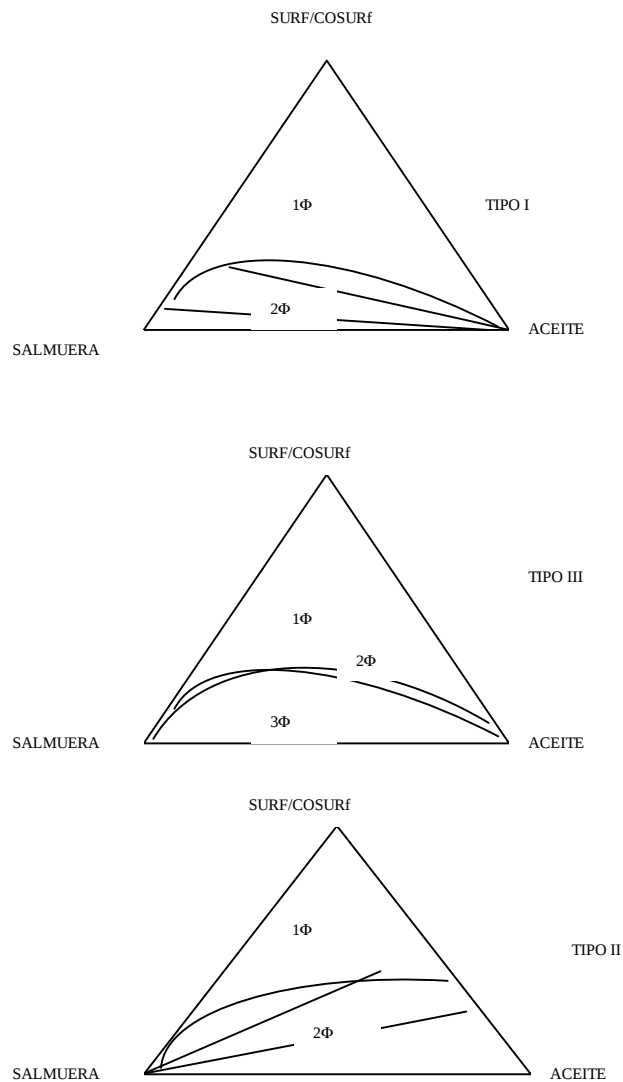
2.5 FORMULACIÓN ÓPTIMA DE SISTEMAS SURFACTANTE / AGUA / ACEITE MEDIANTE LA CONSTRUCCIÓN DE DIAGRAMAS TERNARIOS

El comportamiento de fases de sistemas surfactante/agua/aceite puede ser representado mediante un diagrama ternario de fases, asumiendo que la partición entre las fases del agua y de la sal están en igual proporción. (Pueden ser representados en un solo vértice) De igual forma para el surfactante y cosurfactante se puede asumir que la partición está en la misma relación. En otras palabras forman mezcla perfecta de soluciones y por lo tanto pueden ser representados en un vértice de un diagrama ternario. Un diagrama pseudoternario considerado en este caso se muestra en la Figura 3. Los tres vértices corresponden a la mezcla (surfactante / cosurfactante), salmuera y aceite respectivamente.

Existen tres tipos generales de diagramas ternarios que son considerados. El tipo I son aquellos sistemas en los cuales la región multifásica tiene una

microemulsión en la fase inferior en equilibrio con un exceso para todas las relaciones de agua- aceite. Tipo II son sistemas que tienen una microemulsión en la fase superior en equilibrio con un exceso de salmuera. El tipo III tiene una microemulsión en la fase intermedia para algunas relaciones de agua - aceite.

Figura 3. Tipos de diagramas ternarios para el sistema Surfactante/agua/aceite.



2.6 FENÓMENO DE CORROSIVIDAD RELACIONADO A PROCESOS ELECTROQUÍMICOS EN SISTEMAS EMULSIONADOS (O/W)⁷

En los sistemas emulsionados generalmente se encuentra una fase compuesta por sustancias polares, hidrofílicas, y otra u otras fases, compuesta por sustancias no polares, lipofílicas, y agentes tensoactivos disueltos en alguna de las fases preferencialmente y acumulados en las diferentes interfases que se forman en el sistema⁸.

La corriente eléctrica se puede transmitir en estos sistemas, con alguna dificultad debido a la presencia de la fase no polar, especialmente cuando ésta es la fase continua o externa, y por consiguiente se pueden utilizar como medios electrolíticos en celdas de naturaleza electroquímica, preferencialmente cuando el agua o la fase hidrófila es la fase externa.

Un proceso electroquímico paralelo, que está presente en todos los casos en que se trabaje con emulsiones, es el de la corrosión, que es mucho casos es más intenso en la medida en que la fase continua sea el agua, o un medio similar que exhiba una conductividad eléctrica elevada, la cual se consigue cuando existen iones disueltos en el medio. La fase no polar, que en los casos de interés puede ser un hidrocarburo, actúa como una resistencia al paso de la corriente y por consiguiente, dependiendo de la forma en que compita por un lugar en la superficie metálica con la fase polar, ayuda a controlar la velocidad de deterioro de las superficies metálicas en contacto con la emulsión.

⁷ RETAMOSO C. y col. Procesos electroquímicos en emulsiones. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander – ICP, 1993.

⁸ QUIROGA BECERRA, Haydee. Corrosividad de los sistemas emulsionados O/W en condiciones hidrodinámicas; propuesta de investigación tesis doctoral, UIS, 1994.

La corrosión que se presenta con los sistemas emulsionados es en general de naturaleza uniforme o generalizada por toda la superficie pero, el hecho de haber gotas, en algunos sectores del sistema y partes continuas en otros, son condiciones favorables para la formación de deterioros localizados, especialmente en aquellos casos en que se trabaja con niveles significativos de concentración de sustancias que hacen susceptibles el material al ataque localizado⁹.

El sistema que se estudiará durante esta investigación consiste de una emulsión aceite en agua en contacto con una superficie sólida metálica. En dicho sistema aparecen potenciales químicos y electroquímicos, entre el sólido y la emulsión como entre las gotas y la fase externa de la emulsión, que generan cambios fisicoquímicos y electroquímicos sobre la superficie sólida y sobre la emulsión.

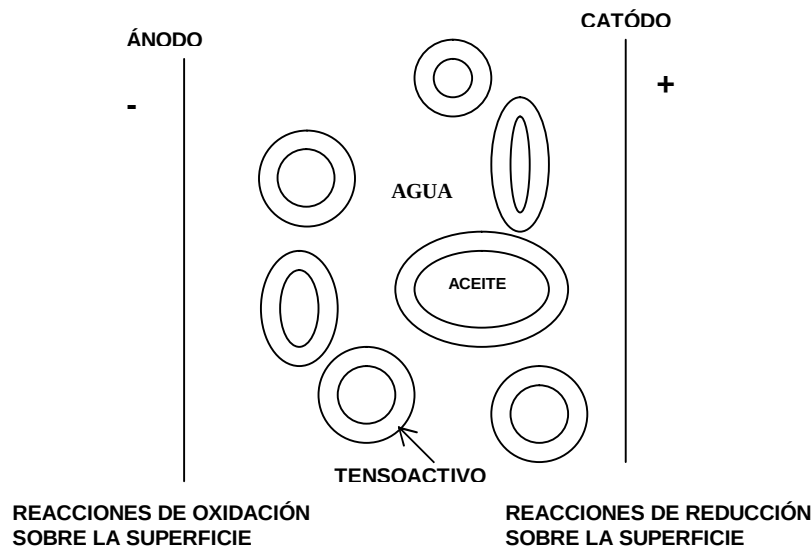
Para que se genere un fenómeno electroquímico en un sistema emulsionado es necesario que exista un medio a través del cual se pueda transferir carga eléctrica; es decir, se necesita una interfase adicional, generalmente metálica, que permita la ocurrencia de reacciones de oxidación reducción¹⁰.

En los sistemas electroquímicos de una sola fase el electrolito está en forma de una solución homogénea; en caso de sistemas emulsionados la fase está en forma de una dispersión de un líquido en otro y por consiguiente hay tres interfases; dos sólido-líquido y una líquido-líquido. Existiendo además cargas eléctricas sobre las gotas y sobre las interfaces sólido-líquido de naturaleza. En la Figura 4 se presenta esquemáticamente el sistema descrito.

⁹ DEL POZO CARRASCOSA, A., DEL POZO, A. Aplicación de la conductimetría al estudio de la formación y estabilidad de las emulsiones fluidas O/W preparadas con emulgentes no iónicos, C.I.F. – 1 (2ª ep), 1982. p. 309-314.

¹⁰ PEÑA D. Comportamiento electroquímico de un acero AISI 1020 en emulsions blancas inverses. Tesis de maestría. Bucaramanga: UIS, 1994.

Figura 4. Representación esquemática idealizada de una celda electroquímica con una emulsión (O/W) como medio electrolito.



La superficie de los electrodos metálicos, en una celda electroquímica cuyo electrolito es una emulsión, está afectada por varias capas que se establecen sobre ella. Estas capas son las compuestas por la fase continua; por la fase dispersa depositada en porciones que pueden ser relativamente grandes de acuerdo con los datos reportados por mediciones de mojabilidad, y por los productos de las reacciones electroquímicas que ocurren sobre la superficie. La lectura de potencial es representativa de la contribución de todas estas capas, y es equivalente a lo que algunos autores llaman potencial de mezclado.

Las observaciones de la variación del potencial con el tiempo permiten obtener información sobre los procesos de oxidación reducción que ocurren sobre la superficie de un electrodo y aún sobre la estructura misma de la

emulsión en la interfase. Los ensayos de potencial son de varias clases, en uno se examina el cambio de potencial con el tiempo sin aplicar corriente; en otro se aprecian los cambios de la corriente manteniendo el potencial constante y la emulsión sin movimientos de convección; en otros se provocan movimientos de convección y así toda una serie de observaciones que tiene disponibles la electroquímica una vez se tiene la celda básica para realizar los diferentes tipos ensayos.

Las técnicas de medición de potencial han avanzado hacia determinaciones especializadas de cambios instantáneos en el potencial con el tiempo, el llamado ruido electroquímico; que es capaz de brindar información acerca de los procesos localizados que están ocurriendo sobre la superficie metálica¹¹. La aplicación de esta técnica a emulsiones y microemulsiones no esta muy difundida en la literatura corriente, pero se piensa que ella puede brindar vías interesantes a su análisis¹².

En resumen, desde el punto de vista hidrodinámico, los ensayos de potencial pueden ser estáticos, con el fluido quieto, o convectivos, con el fluido en movimiento. La velocidad del sistema emulsionado afecta directamente la estructura de la doble capa de la interfase metal-emulsión, modificando el mecanismo por el cual ocurren las reacciones de electrodo, y afectando así mismo, las condiciones de transporte de masa, cantidad de movimiento y transferencia térmica¹³.

¹¹ FONTANA, M.G. Corrosion Engineering. Mc Graw-Hill Book Company. Third Edition, 1986.

¹² LEIDHEISER, H. Jr. Electrical and electrochemical measurements as predictors of corrosion at the metal – organic coating interface. In a discussion of corrosion control by coating. Lehigh university, 1978.

¹³ SAWYER, D.T y Robert, J.L. Experimental electrochemistry for chemist, John Wiley y Sons, N.Y., 1974.

2.7 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS APLICABLES AL ANÁLISIS DE LA REACTIVIDAD ELECTROQUÍMICA DE LAS EMULSIONES (O/W)

La electroquímica ofrece una serie de opciones para aplicar al estudio de casos de reacciones electroquímicas como el que aquí se analiza. Entre las técnicas más empleadas, aplicables a una celda electroquímica en la que se tiene un electrodo de trabajo, un electrodo de referencia con respecto al cual se mide la diferencia de potencial y un electrodo auxiliar para cerrar el circuito y permitir el paso de corriente, se tienen las siguientes: Cronoamperometría, voltametría de corriente muestreada, cronoamperometría de doble salto, técnicas de barrido de potencial, y técnicas corriente controlada¹⁴.

En el estudio de los fenómenos electroquímicos con convección se ha avanzado en el estudio de las reacciones que involucran transporte de partículas con carga eléctrica, tanto difusivo como convectivo, pero desafortunadamente, estos métodos son usados con menos intensidad en la determinación de la velocidad de corrosión¹⁵.

Los métodos dinámicos en los cuales el transporte convectivo de masa tiene una función importante, como la agitación, permiten el flujo de corriente con mayores ordenes de magnitud de las que se encuentran en los métodos controlados por difusión. Esto implica que las caídas IR del voltaje podrían ser de importancia. Es preciso considerar, sin embargo, que la difusión continúa estando presente; el efecto de la convección es el de llevar las especies electroactivas rápidamente hasta un punto muy cercano al electrodo, en donde finalmente se presentará la difusión a través de una

¹⁴ ECHEVERRÍA, Op.cit.

¹⁵ FADI D.E. and SCANTLEBURY, J.D. The limitations of electrochemical impedance technique in study of electrode reactions occurring in low conductivity media; Journal of Electrochemical Society, Vol. 136, No. 4 April de 1989.

capa tanto más delgada cuanto más elevada es la velocidad del fluido¹⁶.

Entre los equipos más utilizados a nivel de laboratorio para estudiar los efectos de la velocidad del fluido sobre la velocidad de corrosión se encuentran: El vaso agitado, electrodo de cilindro Rotatorio (RCE), circuito de bajo flujo y la celda de chorro chocante entre otros.

El RCE es un aparato de laboratorio que opera bajo condiciones hidrodinámicas controladas y conocidas, que a menudo son turbulentas, es de fácil manejo comparado con el circuito de flujo y requiere de pequeñas cantidades de flujo, por estas ventajas es muy utilizado a nivel de investigación.

Dos parámetros que tienen un efecto en la influencia de la velocidad del fluido sobre la corrosión, son la capa límite hidrodinámica y la velocidad de transferencia de momentum. Tres variables físicas que contienen información sobre la interacción entre la superficie y la capa límite son el factor de fricción, el número de Reynolds y la velocidad del fluido¹⁷.

Las técnicas de corriente directa y alterna más utilizadas a nivel de laboratorio durante trabajos de investigación se describen a continuación:

2.7.1 Pruebas potencioestáticas. Esta prueba consiste en suministrar al electrodo de trabajo un potencial constante con respecto a un electrodo de referencia y monitorear con el tiempo la respuesta de corriente. Los potenciales impuestos a la celda pueden estar en la parte electronegativa o electropositiva del potencial de corrosión.

¹⁶ VASSOS, B.H. Swing. G.W. Electroquímica analítica. Editorial Limusa, 1987.

¹⁷ FONSECA GONZÁLEZ, Jaime G. Desarrollo de una técnica experimental para la evaluación hidrodinámica de inhibidores de corrosión del acero API-5 LB en presencia de dispersiones Aceite – agua saturadas con CO₂.

Este tipo de prueba se utiliza comúnmente para evaluar la estabilidad del flujo de corriente a potencial constante, determinar potenciales de picado, evaluar el efecto del potencial en los tipos de corrosión y desarrollar curvas de polarización en estado estacionario en sistemas de corrosión que requieren largos tiempos para lograr su equilibrio.

2.7.2 Pruebas potenciodinámicas. En estas pruebas potenciodinámicas el electrodo de trabajo es monitoreado a través de un rango de potenciales y se mide la corriente resultante. El potencial controlado se aplica entre el electrodo de trabajo y el de referencia desde una fuente de potencia externa y la corriente es medida entre el electrodo de trabajo y los electrodos auxiliares.

2.7.3 Curvas de polarización. En las curvas de polarización se aplica un barrido de potencial entre $\pm 250\text{mV}$ con respecto al potencial de corrosión. El barrido se inicia en -250 mV , es decir en la zona catódica. El logaritmo de la densidad de corriente obtenida se grafica en función del barrido de potenciales.

En las curvas de polarización (E vs $\text{Log } i$) se obtienen unos segmentos lineales cerca al potencial de corrosión, estos segmentos son conocidos como las regiones Tafel donde determinan las pendientes anódicas y catódicas; la extrapolación de estos segmentos al potencial de corrosión permite encontrar la densidad de corriente de corrosión. Este método desarrollado en principio por Evan y Wagner¹⁸, exige hacer curvas de polarización completa, lo cuál facilita un análisis electroquímico del proceso de corrosión y da lugar a modificaciones en la superficie del electrodo por

¹⁸ LORENZ, W. and MANFIELD, R. Determination of corrosion rates by Electrochemical DC & AC Methods. End: Corrosion Science. Vol. 21 No. 9 (1991). p. 617-672.

las elevadas polarizaciones. Ahora, si se llega a una similitud entre las velocidades de corrosión por pérdida de peso y este método, puede concluirse que el proceso se realiza según un mecanismo electroquímico.

2.7.4 Resistencia a la polarización. Un método más exacto para encontrar la corriente de corrosión es usar la técnica de Resistencia a la polarización, junto con los datos de las pendientes de Tafel anódica y catódica. La resistencia a la polarización, se define como la tangente de la curva de polarización (E vs i) en el potencial de corrosión, basándose en que las curvas de polarización son prácticamente rectas en un pequeño entorno del potencial de Corrosión, E_{corr}

$$R_p = (dE/di)_{E = E_{corr}} \quad (5)$$

La ventaja de este método ésta en que solo requiere de la aplicación de polarizaciones pequeñas, que en la mayoría de los casos no alteran la superficie del electrodo de trabajo o material de prueba.

Una vez obtenida la resistencia a la polarización (R_p) y las pendientes Tafel a partir de las curvas de polarización, la densidad de corriente está dada por la ecuación de Stern – Geary¹⁹.

$$i_{corr} = [1/(2.303R_p)] [b_a * b_c / (b_a + b_c)] \quad (6)$$

Donde,

i_{corr} = Densidad de Corriente de Corrosión ($\mu A/cm^2$)

b_a = Pendiente Tafel Anódica (mV)

b_c = Pendiente Tafel Catódica (mV)

¹⁹ LORENZ, W. and MANFIELD, R. Determination of corrosion rates by Electrochemical DC&AC methods. End: Corrosion Science. Vol. 21 No. 9, 1991. p. 617-672.

R_p = Resistencia a la polarización ($k\Omega \cdot cm^2$)

Y la velocidad de Corrosión esta dada por

$$V_{corr} = 0.13 i_{corr} \cdot PE / \rho \quad (7)$$

Donde,

V_{corr} = Velocidad de Corrosión (mpy)

PE = Peso equivalente del material (gr)

ρ = Densidad del material (gr/cm^3)

2.7.5 Barrido de impedancias. Mediante esta técnica es posible determinar los valores de resistencia a la transferencia de carga, usando para tal fin una señal de corriente alterna, la cual es muy utilizada en medios de muy baja conductividad como en el caso de las emulsiones. Debido a que las interfases no son circuitos resistivos simples, sino que involucran sistemas que contienen separación de cargas, transferencia de cargas, películas absorbidas y capas sólidas con diferentes propiedades dieléctricas y difusión de especies cargadas, lo cual dificulta en algunos casos determinar la magnitud de la resistencia a la polarización mediante técnicas de corriente continua. La técnica de impedancia permite evaluar todos los elementos resistivos que se pueden presentar en una celda electroquímica de corrosión sin importar que tan complejo sea el circuito eléctrico equivalente.

La analogía eléctrica de una interfase en una celda electroquímica permite determinar la Resistencia a la transferencia de Carga (R_t), la cuál esta relacionada con la velocidad de corrosión, como lo está la resistencia a la polarización (R_p) en un ensayo con corriente directa.

$$i_{corr} = B / R_t \quad (8)$$

Donde,

R_t = Resistencia a la transferencia de carga ($k\Omega \cdot \text{cm}^2$)

B = Constante de proporcionalidad, función de las pendiente Tafel anódicas y catódicas.

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GENERAL

Producir, caracterizar y estudiar en lo que respecta al comportamiento electroquímico de emulsiones aceite en agua(O/W) de alta relación de fase interna(alto IPR).

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Construir el diagrama ternario de fases para el sistema Agua – aceite – Surfactante, para producir emulsiones tipo (O/W) de alto IPR utilizando salmueras al 0%., 0.2%, 0.5%, 1%, 1.5%, 2%, 3% y 4% de NaCl.
- Producir y estudiar, en cuanto a su estabilidad de las emulsiones de alto IPR (60%, 70%, 75% y 80% de fase interna)
- Evaluar y determinar mediante pruebas electroquímicas la corrosividad de las emulsiones de alto IPR (corrosión general y corrosión localizada sobre el acero AISI 1020.)..
- Estudiar el efecto del oxígeno, contenido de NaCl, velocidad de flujo en los parámetros electroquímicos y velocidad de corrosión de emulsiones de alto IPR.
- Determinar la influencia de los parámetros interfaciales(capacitancia de la

doble capa, Resistencia a la transferencia de carga y densidad de corriente de intercambio) en el comportamiento electroquímico de una emulsión de alto IPR, mediante técnicas electroquímicas en el acero AISI 1020.

- Establecer posibles mecanismos de los fenómenos relacionados con el proceso de corrosividad en los sistemas emulsionados de Alto IPR.

3.3 HIPÒTESIS

“El proceso de corrosión que ocurre sobre la superficie metálica de un acero en contacto con sistemas emulsionados difiere al que se experimenta cuando cada una de las fases de la emulsión se encuentra por separado”.

“Con las debidas modificaciones es posible analizar la corrosividad de los sistemas emulsionados (o/w) a condiciones hidrodinámicas y relacionar las variables presentes mediante las mismas técnicas electroquímicas y metodología usadas en el análisis de sistemas homogéneos”.

4. METODOLOGÍA Y DESARROLLO EXPERIMENTAL

Esta investigación requirió de un fundamento teórico profundo con el fin de caracterizar el sistema de estudio como también la manera en que las técnicas electroquímicas empleadas actúan sobre el mismo.

En este trabajo de investigación la parte experimental estuvo orientada en primer lugar a caracterizar los sistemas emulsionados aceite en agua (O/W), para lograr su formulación óptima mediante, la construcción de sus respectivos diagramas ternarios de fase. Adicionalmente se analizó la influencia del contenido de sal en la fase acuosa sobre las diferentes zonas que presenta el diagrama ternario de fases y finalmente seleccionaron los sistemas emulsionados con contenido óptimo de sal que presenten a la vez la mayor zona de microemulsión y de mayor estabilidad.

En segundo lugar se evaluó el poder corrosivo de los sistemas emulsionados anteriormente seleccionados sobre un material metálico, en este caso acero al Carbono AISI 1020. Durante estos ensayos electroquímicos se analizaron los tipos de celda, tipos de unión líquida, influencia del contenido de sal en la fase acuosa, movimiento del fluido y de gases presentes (nitrógeno y oxígeno) en las velocidades de corrosión (óxido – reducción), con el fin de poder interpretar los mecanismos, tipos de corrosión que mejor describen electroquímicamente estos sistemas emulsionados y así poder predecir y calcular de una forma más exacta la velocidad de corrosión que se presenta en la interfase metal / solución.

4.1 ESTUDIO DE VARIABLES

4.1.1 Variables de formulación y caracterización de las emulsiones.

Para la elaboración de los diagramas ternarios, preparación de las emulsiones y su caracterización (conductividad eléctrica y prueba de estabilidad) se siguieron los procedimientos utilizados en estudios anteriores²⁰.

- Fase acuosa: Agua destilada.
- Fase oleica: Kerosene.
- Surfactante: Dodecyl Sulfato de Sodio.
- Cosurfactante: Butanol grado analítico.
- Relación en masa Surfactante / Cosurfactante = (1/4)
- Temperatura ambiente del Laboratorio de Corrosión 27 ± 2 °C
- Presión atmosférica.

Propiedades físicas del Dodecyl Sulfato de Sodio (SDS)

- Densidad: 1.1 gr/cm^3 a 20 °C
- Punto de inflamación: > 100 °C
- Solubilidad en agua: 150gr/l a 20 °C
- Punto de fusión: 204 –207 °C
- Peso molecular: 288.4 gr/mol
- Formula química: $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{SNa}$
- Tipo de surfactante: Iónico.

²⁰ QUIROGA BECERRA, Haydée, PANQUEVA, J.H ; GROSSO, C y RETAMOSO. “Pseudo-ternary phase diagram used as a guide for obtaining stable emulsion”. Simposio Internacional sobre micelas, microemulsiones y monocapas en la Universidad de Florida en Gainesville, 1995.

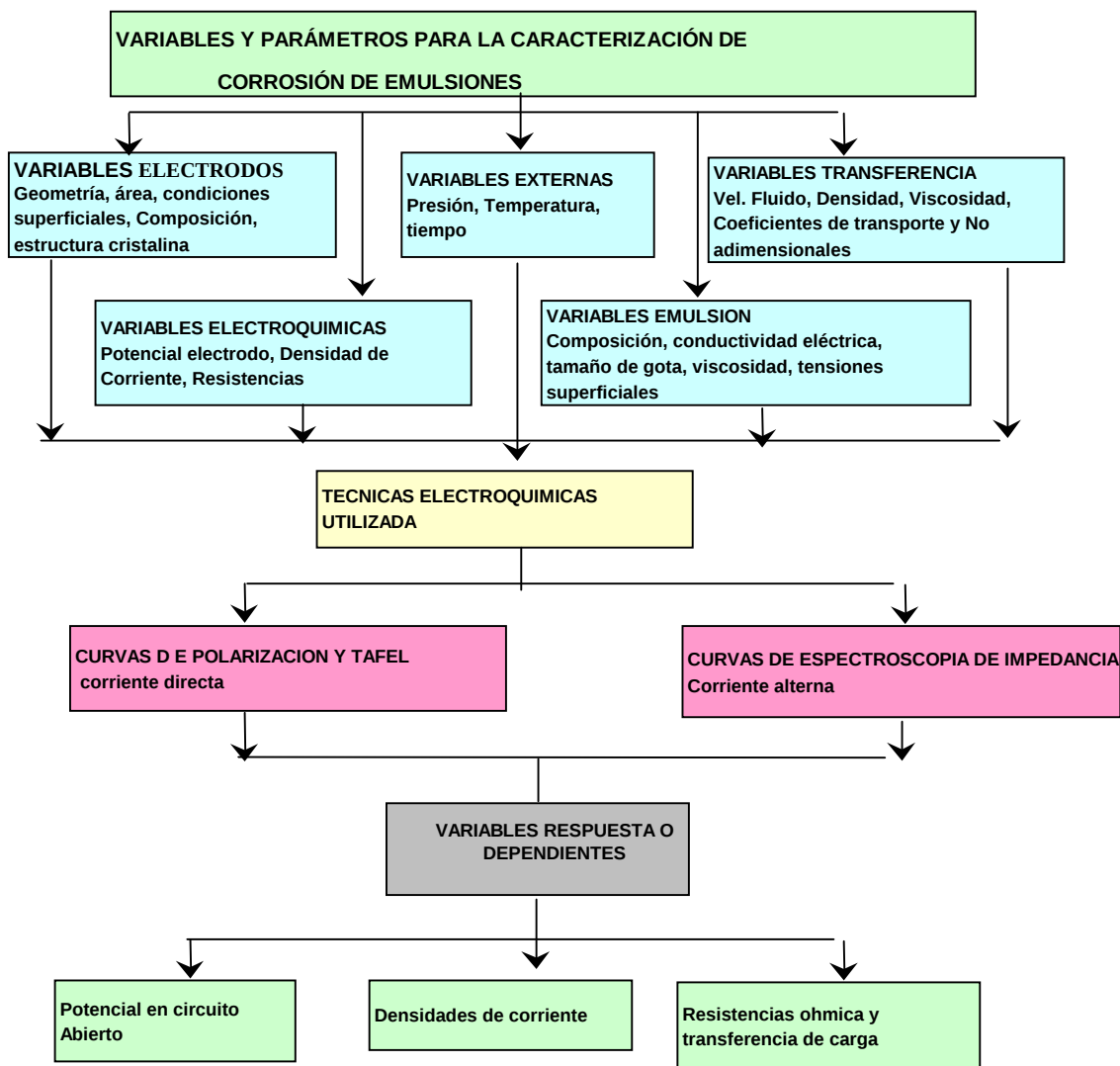
Propiedades físicas del Kerosene

- Líquido oleaginoso inflamable
- Olor característico
- Color: Amarillento
- Insoluble en agua
- Densidad: 0.81 gr/cm^3
- Viscosidad: $1.5 \times 10^{-4} \text{ kgf-s/m}^2$
- Masa molecular: 170 gr/mol
- Composición aproximada: C12 – C16 hirviendo normalmente entre los 150°C y los $235\text{-}315^\circ\text{C}$
- Potencia calorífica: $11000\text{--}11700 \text{ Kcal/kg}$
- Punto final de destilación: 529°C como máximo
- Punto final de inflamación: 46.1°C como mínimo
- Densidad de vapor: 4.5 gr/cm^3
- Presión de vapor: 0.5 mm de Hg a 20°C
- Punto de congelación: -18°C

Para los ensayos de caracterización y evaluación de corrosividad de los sistemas emulsionados y sus respectivos análisis realizados durante este trabajo de investigación, se usó el termino de aceite para referirnos al kerosene, o sea a la fase interna o dispersa.

4.1.2 Variables en el caso de la reactividad electroquímica de emulsiones. La clasificación de las variables independientes, las técnicas electroquímicas a realizar y las variables respuestas de los sistemas emulsionados estudiados están resumidos en el esquema de bloques de la Figura 5.

Figura 5. Representación esquemática de las variables dependientes e independientes para la caracterización electroquímica de emulsiones O/W



4.2 EQUIPOS Y MATERIALES UTILIZADOS

- Balanza analítica
- Medidor de pH Metrohm modelo 712
- Conductímetro YSI Modelo 35 Digital.
- Plancha de calentamiento con agitación magnética
- Termómetro

- Agitadores magnéticos ULTRATURRAX
- Celda electroquímica de vidrio
- Reguladores y medidores de flujo para N₂, O₂
- Electrodo de referencia de Ag/AgCl
- Electrodos de grafitos y acero inoxidable
- Electrodos de trabajo: Cilindros de acero al carbono AISI 1020 (Diámetro externo 8mm y de largo de 12 mm)
- Puente salino (solución de KCl + Tensoactivo)
- Multímetro con interfase al computador (Hewlet Packard, modelo 34401A)
- Potenciostato - Analizador de Impedancias Modelo 6310 (EG&G Instruments), con software para corriente directa alterna
- Software Zview para análisis de barridos de impedancia
- Computador personal
- Equipo para pulida de electrodos de trabajo
- Homogenizador mecánico ULTRATURRAX
- Agitador mecánico ULTRATURRAX
- Electrodo de cilindro rotatorio (EG&G Instruments, modelo 636)
- Cables y conexiones
- Material de vidrio (Pipetas, Buretas, vasos, vidrio de reloj)
- Kerosene
- Butanol grado analítico
- Dodecyl Sulfato de sodio grado analítico
- Agua destilada y desionizada
- Etanol
- NaCl analítico
- Agar-Agar
- Nitrógeno
- Oxígeno

4.3 DESARROLLO EXPERIMENTAL

En el diagrama de bloques de la Figura 6 se muestra en forma muy resumida los pasos que se siguieron para realizar esta investigación.

4.3.1 Elaboración de los diagramas ternarios de fase para el sistema emulsionado O/W (aceite – agua- surfactante-cosurfactante).

4.3.1.1 Construcción del diagrama ternario de fases Agua/Aceite/Mezcla de Tensoactivo con Butanol(W/O/T) para emulsiones (O/W) se realizó mediante titulación con agua destilada una mezcla de composición conocida de Aceite/Tensoactivo/Butanol.

Condiciones a las cuales se construyó el diagrama ternario:

- Fase hidrofílica: agua destilada
- Fase lipofílica: Kerosene
- Surfactante: Dodecyl Sulfato de Sodio (SDS)
- Cosurfactante: Butanol grado reactivo
- Relación en masa surfactante/cosurfactante= (1/4)
- Cantidad de mezcla a titular 10 gramos
- Temperatura ambiente del Laboratorio de Corrosión 27 ± 2 °C
- Presión atmosférica

4.3.2. Construcción del diagrama ternario de fases para sistemas (O/W) de alta relación de fase interna para diferentes concentraciones de salmuera. Se construyó el diagrama ternario para porcentajes en masa de kerosene mayor al 40% respecto a la mezcla total.

Condiciones a las cuales se construyó el diagrama:

- Fase hidrofílica agua destilada
- Fase lipofílica: Kerosene
- Surfactante: Dodecyl Sulfato de Sodio
- Cosurfactante: Butanol grado reactivo
- Relación en masa surfactante/cosurfactante= (1/4)
- Sal : NaCl grado reactivo
- Porcentajes en peso de sal en la salmuera utilizados = 0.2%, 0.5%, 1%, 1.5%, 2%, 2.5%, 3% y 4%
- Cantidad de mezcla a titular 10 gramos
- Temperatura ambiente del Laboratorio de Corrosión 27 ± 2 °C
- Presión atmosférica

4.3.3 Pruebas de estabilidad y medición de conductividad en sistemas emulsionados O/W para diferentes concentraciones de salmuera. Se seleccionaron las siguientes relaciones de alto IPR para realizar las pruebas de estabilidad:(60/40), (70/30), (75/25), (80/20).

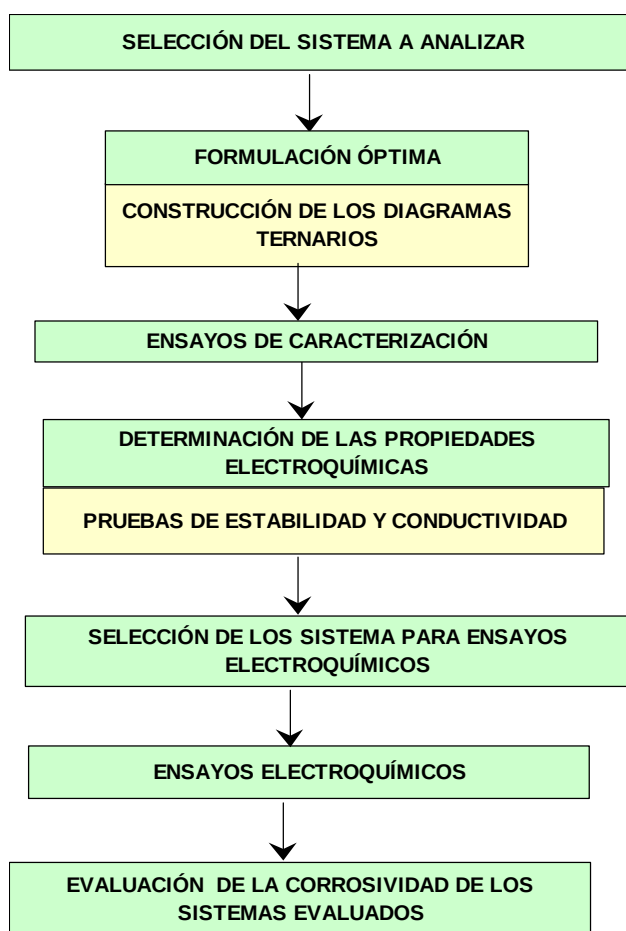
Condiciones a las cuales se construyó el diagrama ternario:

- Fase hidrofílica agua destilada
- Fase lipofílica: Kerosene
- Surfactante: Dodecyl Sulfato de Sodio
- Cosurfactante: Butanol grado reactivo
- Relación en masa surfactante/cosurfactante: (1/4)
- Porcentaje en peso con relación a la fase acuosa de la mezcla surfactante/cosurfactante: 5%
- Sal: NaCl grado reactivo
- Porcentajes en peso de sal en la salmuera a utilizar: 0.2%, 0.5%, 1%,

1.5%, 2%, 2.5%, 3% y 4%

- Cantidad de mezcla: 100 gramos
- Temperatura ambiente del Laboratorio de Corrosión 27 ± 2 °C
- Presión atmosférica

Figura 6. Representación esquemática de los pasos realizados durante la parte experimental de la evaluación de los sistemas emulsionados O/W.



Procedimiento para los ensayos realizados

- Tomar 5% en peso de la mezcla de surfactante/cosurfactante con respecto a la fase acuosa.

- Agregar lentamente la salmuera y agitar lentamente durante 1 minuto a 200 r.p.m.
- Medir de la conductividad a la mezcla anterior
- Agregar el kerosene lentamente y agitar durante 5 minutos a 450 r.p.m.
- Homogeneizar la mezcla a 8000 r.p.m. durante 3 minutos y medir la conductividad
- Envasar la mezcla en una probeta de 100ml
- Verificar el tipo de emulsión formada
- Registrar las cantidades separadas en función del tiempo

4.3.4 Ensayos electroquímicos con el electrodo de cilindro rotatorio(RCE) para evaluar la corrosividad de emulsiones (O/W) de alto IPR. De las pruebas de estabilidad realizadas en el paso 4.3.2 se seleccionarán las emulsiones y concentraciones de salmuera a utilizar durante los ensayos: (60/40), (70/30), (75/25) y (80/20) con un barrido de salinidad de 0%, 0.2%, 0.5% y 1% de NaCl en la fase acuosa.

De estudios anteriores en sistemas emulsionados, realizados por el grupo de corrosión de la Universidad Industrial de Santander, se tuvieron en cuenta las siguientes especificaciones en el diseño de los ensayos a realizar²¹:

²¹ ECHEVERRÍA, Op. Cit.

- Selección del sistema de referencia a utilizar.
- Geometría de la celda.
- Posición relativa de los electrodos.
- Geometría de los electrodos de trabajo y contraelectrodo.
- r.p.m. del (RCE) para ensayos en condiciones hidrodinámicas para corriente directa y alterna (C.D y C.A).

Teniendo en cuenta las anteriores especificaciones, el sistema seleccionado que presentó mejor estabilidad y repetitividad fue el siguiente:

- Electrodos de trabajo cilíndricos de diámetro externo 12 mm y 8 mm, área de trabajo 3 cm²
- Electrodos auxiliares: Grafito
- Electrodo de referencia: Ag/ AgCl
- Puente Salino: Capilar Luggin: Mezcla de KCl + Tenso activo / Butanol
- Celda: Cilindro de vidrio de capacidad aproximadamente 1 litro
- Temperatura de los ensayos: 30 °C aproximadamente
- Presión: Atmosférica, laboratorio de Guatiguara
- Flujo de gas (nitrógeno o oxígeno) inyectado a la celda: 5 litros / hora
- Tiempo mínimo requerido de con inyección de gas a la celda antes de iniciar los ensayos electroquímicos: 30 Minutos

El procedimiento experimental llevado a cabo para la realización de los ensayos electroquímicos para evaluar y cuantificar el poder corrosivo de la fase continua de sistemas emulsionados (O/W) de alta relación de fase interna tanto para pruebas con fluido estático como en condiciones hidrodinámicas en el RCE fue el siguiente:

- Preparación de cada uno de las emulsiones de acuerdo al procedimiento empleado en el paso 4.3.2. Volumen de solución 1 litro.
- Montaje de los electrodos de trabajo, los cuales tienen una preparación superficial final con lija 600, como se muestra en la Figura 7.
- Instalación de electrodos de referencia y contraelectrodos y cables de conexión, como se muestra en la Figura 7.
- Inyección de gas nitrógeno o oxígeno según el caso a una velocidad de flujo 5 litros/hora y colocación de velocidad rotacional del electrodo (r.p.m.) requeridas (0, 800 o 1500).
- Ejecución de la prueba electroquímicas respectiva.

Para ejecutar los ensayo electroquímicos, teniendo en cuenta las especificaciones enumeradas en el numeral 4.1.2 y 4.3.2, se realizo una matriz experimental que se detalla en el Cuadro 1. Las cantidades empleadas para preparar cada unas de las emulsiones se pueden observar en el Cuadro 2.

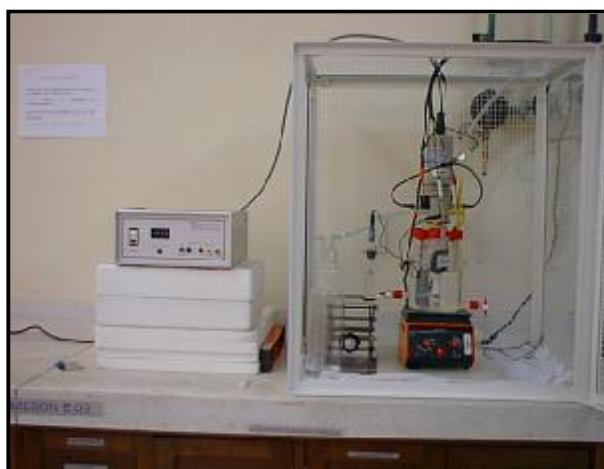
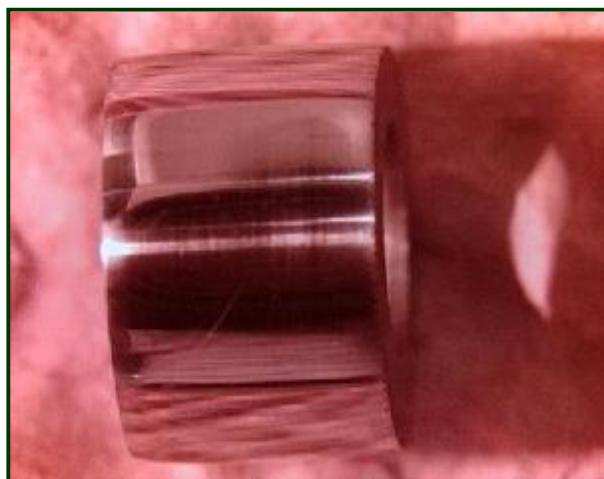
Condiciones específicas para cada unos de los ensayos electroquímicos realizados.

- Resistencia a la polarización
 - Velocidad de barrido: 0.2 mV/s
 - Rango de potencial barrido: ± 20 mV vs potencial natural de corrosión.
 - Cálculo de la R_p de acuerdo a norma ASTM G59-91 y G102-89 y software de corriente directa M342C de EG& G Instruments
- Curvas Tafel
 - Velocidad de barrido: 0.5 mV/s
 - Rango de potencial barrido: ± 650 mV vs potencial natural de corrosión
 - Cálculo de i_{corr} y velocidad de corrosión, software de corriente directa M342C de EG& G Instruments
- Curvas espectroscopia de Impedancias
 - Rango de frecuencia del barrido: 50 KHz – 10 mHz
 - Número de puntos por década: 7
 - Amplitud de la señal: 10mV y 20 mV
 - Cálculo de Resistencia a la transferencia de carga, resistencia de solución y capacitancia de la doble capa

Con los datos obtenidos de los parámetros electroquímicos de cada uno de

los sistemas analizados se realizaron estudios específicos y se llegó a conclusiones interesantes.

Figura 7. Sistema utilizado durante los ensayos electroquímicos: Electrodo cilíndrico de acero 1020 pulidos utilizados como electrodo de trabajo para los ensayos electroquímicos de Corrosión. Aumentos 8X (Superior). Montaje en el RCE (Inferior).



Cuadro 1. Matriz experimental diseñada para llevar a cabo los ensayos electroquímicos para evaluar la corrosividad de los sistemas emulsionados O/W de alto IPR.

SISTEMA EVALUADO	CONDICIONES EXPERIMENTALES DE LOS ENSAYOS					
	0 r.p.m		800 r.p.m		1500 r.p.m	
	Saturado N ₂	Saturado O ₂	Saturado N ₂	Saturado O ₂	Saturado N ₂	Saturado O ₂
Aceite	V	V	V	V	V	V
Agua destilada	V	V	V	V	V	V
Salmueras al 0,2%, 0,5% y 1%	V	V	V	V	V	V
Emulsión (60/40) con 0%, 0,2%, 0,5% y 1% NaCl	V	V	V	V	V	V
Emulsión (70/30) con 0%, 0,2%, 0,5% y 1% NaCl	V	V	V	V	V	V
Emulsión (75/25) con 0%, 0,2%, 0,5% y 1% NaCl	V	V	V	V	V	V
Emulsión (80/20) con 0%, 0,2%, 0,5% y 1% NaCl	V	V	V	V	V	V

Cuadro 2. Cantidades en gramos de cada uno de los componentes utilizados para preparar los diferentes sistemas emulsionados de alto IPR (O/W).

Emulsión	Agua (gr)	Dodecyl (gr)	Butanol (gr)	Kerosene (gr)
(60/40)	380	4	16	600
(70/30)	285	3	12	700
(75/25)	237.5	2.5	10	750
(80/20)	190	2	8	800

5. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

5.1. CONSTRUCCIÓN DE LOS DIAGRAMAS TERNARIOS PARA EL SISTEMA EMULSIONADO (O/W)

De los datos obtenidos de las titulaciones realizadas se construyeron los diagramas ternarios de fase para el sistema emulsionado (O/W) para la mezcla (agua / Kerosene / Dodecyl sulfato de sodio / Butanol) realizando un barrido de salinidad entre 0 y 4% de NaCl en la fase acuosa para observar el comportamiento de cada una de las zonas del diagrama ternario. En las Figuras 8, 9 y 10 se muestran los diagramas elaborados con los resultados obtenidos.

En los diagramas el vértice inferior de la izquierda representa la fase acuosa (W), el vértice inferior de la derecha representa la fase Oleica (O) y el vértice superior representa la mezcla (surfactante / cosurfactante) y esta representado por (A).

Para su representación en los diagramas se asumió:

Que la partición entre el agua y la sal es en igual proporción, o sea que forman una mezcla perfecta de soluciones y por lo tanto pueden ser representados en un solo vértice de un diagrama ternario, igual criterio se tomo para el Dodecyl Sulfato de Sodio y el butanol.

Únicamente se realizo el diagrama completo para el sistema sin sal y para el

barrido de salinidad se realizo a partir de fase acuosa mayor a 50%, ya que este estudio esta orientado emulsiones (O/W) de alta relación de fase Interna.

Para la construcción de los diagramas ternarios en Excel con dos variables se realizo el paso de tres variables a dos mediante las siguientes ecuaciones:

$$X = A + B \cdot \cos 60^\circ \quad (9)$$

$$Y = B \cdot \sin 60^\circ \quad (10)$$

Donde A y B son fracciones en peso de aceite y agua

Las principales observaciones son las siguientes:

- Se requiere una menor cantidad de fase acuosa para alcanzar la zona de microemulsión a medida que se aumenta el contenido de sal en la fase acuosa.
- El contenido de sal en la fase acuosa hace que la zona de emulsión sea más grande, este efecto es más acentuado a partir de 0.5% de NaCl en la fase acuosa.
- Con los contenidos de sal ensayados no se presentó la inversión de la emulsión tipo (O/W) a (W/O).

Figura 8. Diagrama ternario para el sistema Agua – Aceite – Tensioactivo con 0%, 0.2%, 0.5%, 1% y 1.5% de NaCl. Emulsión tipo (O/W).

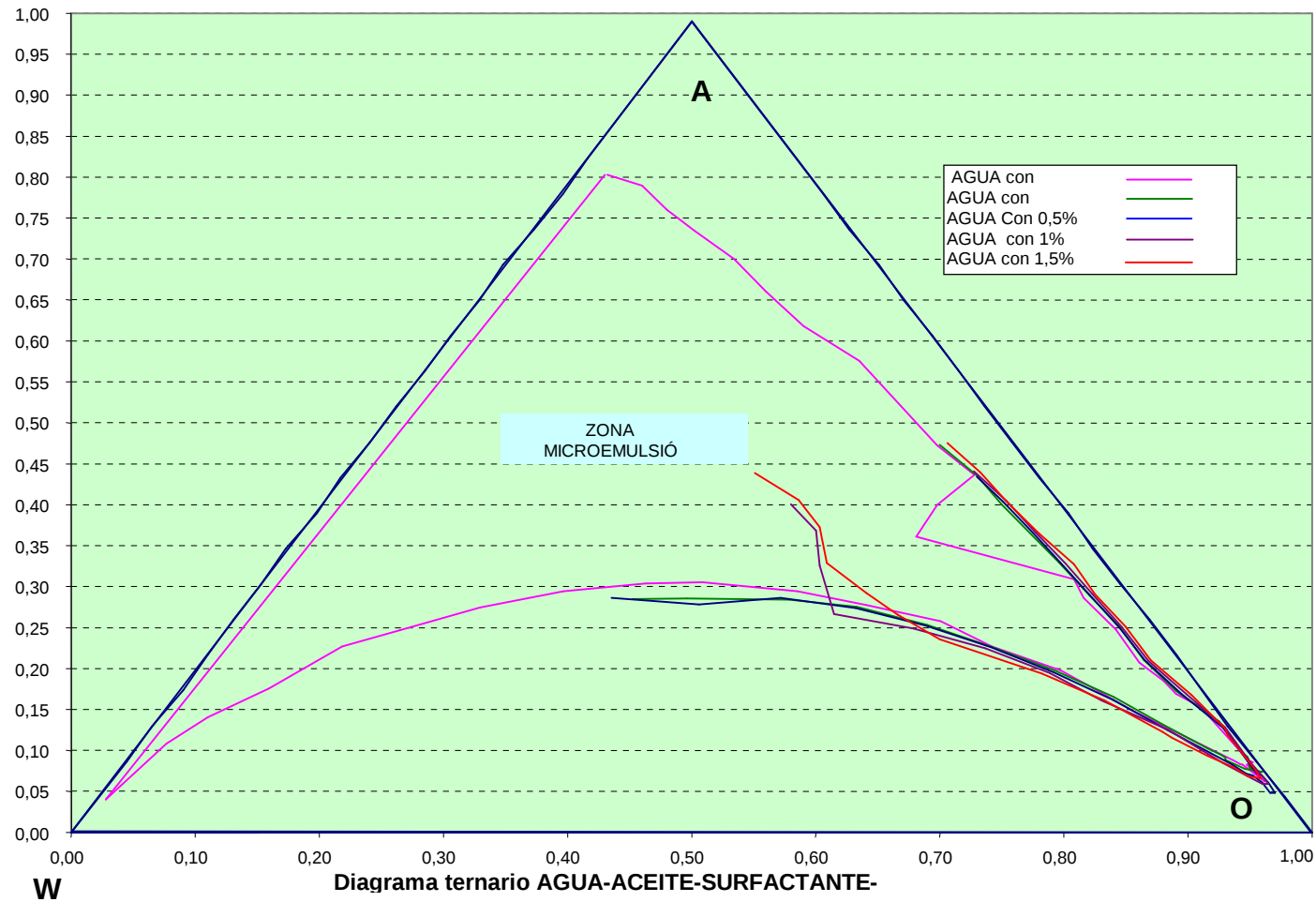


Figura 9. Diagrama ternario para el sistema Agua – Aceite – Tensoactivo . con 0%, 2%, 2.5%, 3% y 4% de NaCl. Emulsión tipo (O/W).

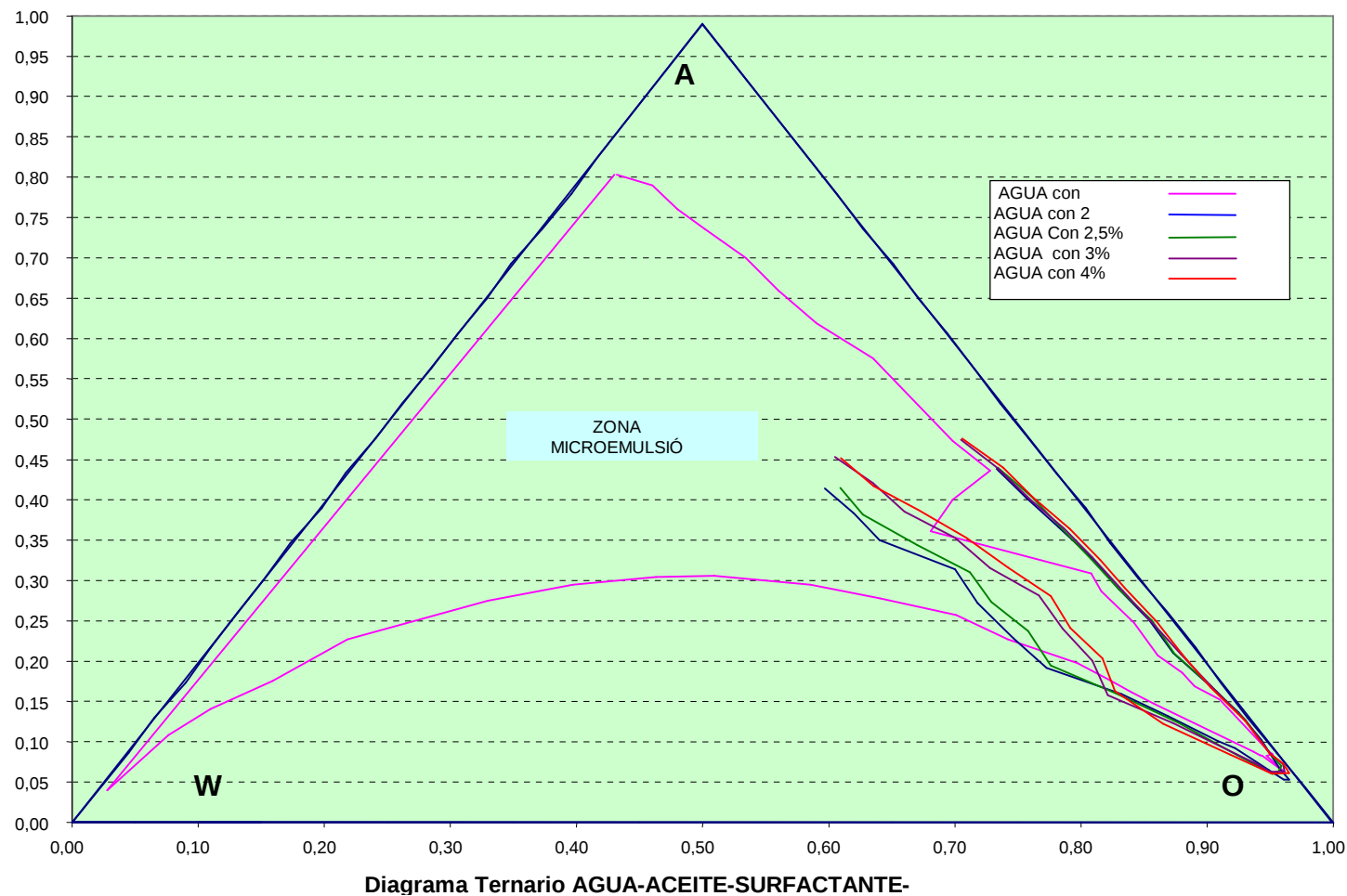
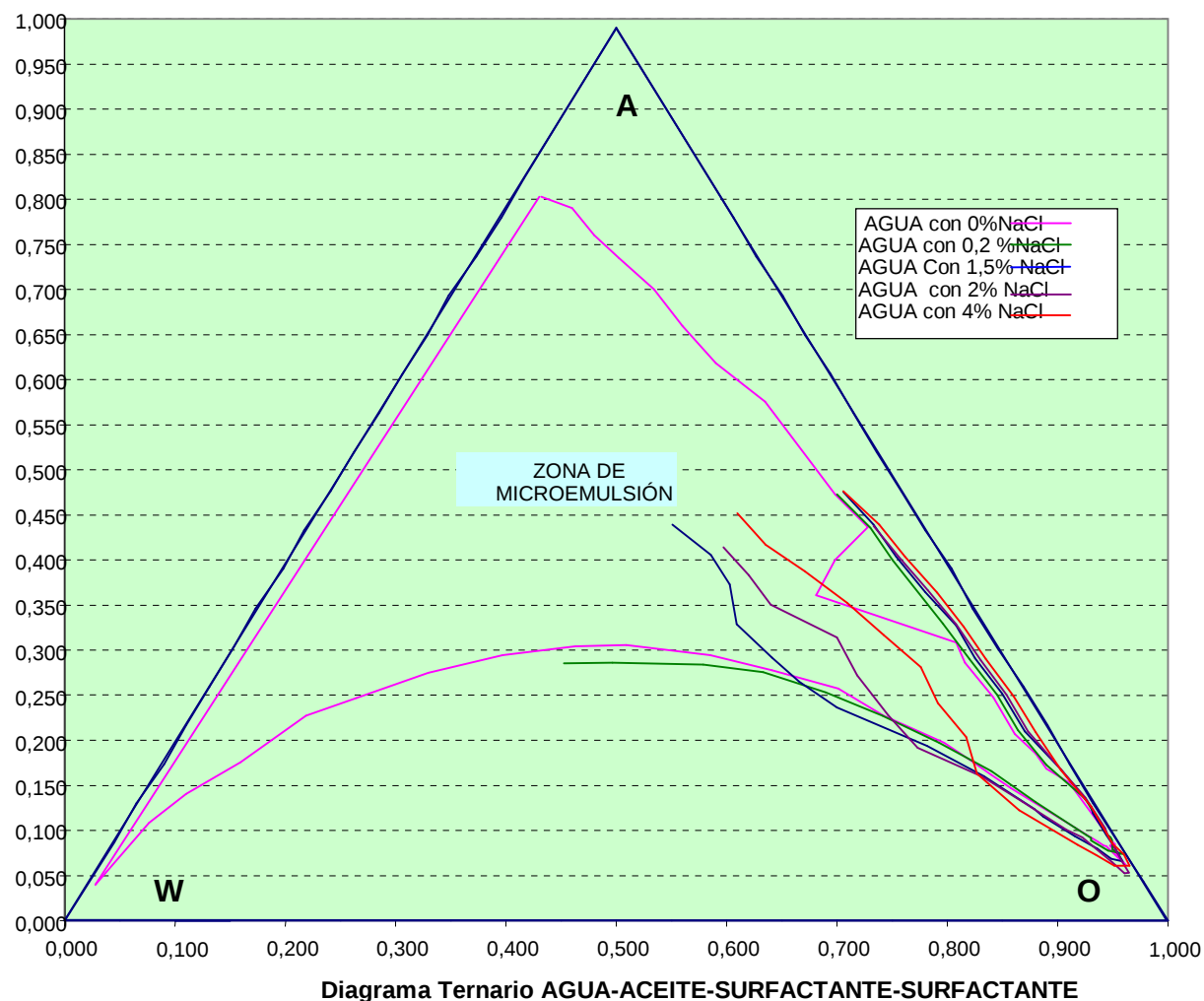


Figura 10. Diagrama ternario para el sistema Agua – Aceite – Tensioactivo con 0%, 0.2%, 1.5%, 2% y 4% de NaCl. Emulsión tipo (O/W).



5.2. PRUEBAS DE ESTABILIDAD Y MEDICIÓN DE LA CONDUCTIVIDAD DE LOS SISTEMAS (O/W).

Con la ayuda de los diagramas ternarios elaborados, mostrados en las Figuras 8, 9 y 10 se prepararon las siguientes emulsiones tipo (O/W): (60/40), (70/30), (75/25) y (80/20) para 0%, 0.2%, 0.5% , 1%, 1.5%, 2%, 2.5%, 3% y 4% de NaCl en la fase acusa. Después de haber elaborado los diferentes diagramas ternarios se ubicaron sobre cada unos de los diagramas las zonas de emulsión, sobre las cuales se ubicaron y se calcularon las cantidades de cada uno de los componentes de la emulsión para cada tipo de emulsión estudiado.

Para la prueba se tomo el criterio del tiempo requerido para que se separe (1/3).

Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 11 y las principales observaciones son las siguientes:

- Para los sistemas emulsionados preparados con fase acuosa con contenido de NaCl mayor al 1%, la separación de las fases es en forma inmediata, la emulsión no tiene estabilidad.
- Para el propósito de este estudio y con los resultados de las pruebas de estabilidad se seleccionaron los sistemas emulsionados con contenido de NaCl en la fase acuosa hasta al 1%, teniendo en cuenta los tiempos mínimos requerido para realizar los ensayos de laboratorio de electroquímica.
- En la Figura 11 se observa que al aumentar el contenido de NaCl en la fase acuosa y al aumentar el porcentaje de la fase interna (Kerosene) la estabilidad disminuye en forma lineal.

Teniendo en cuenta los resultados de las pruebas de estabilidad se prepararon las emulsiones (60/40), (70/30), (75/25) y (80/20) con un barrido de salinidad de 0%, 0.2%, 0.5% y 1% de NaCl en la fase acuosa para medirles su conductividad eléctrica; los resultados se muestran en las Figuras 12 y 13.

La conductividad del agua destilada es: 2.02 microS/cm

La conductividad del Kerosene es: 0.060 microS/cm

De la Figura 12 se obtiene las siguientes ecuaciones que rigen el comportamiento:

Emulsiones con 0% de NaCl en la fase acuosa

$$K_m = (K/K_o) = -1.0267 \cdot X + 0.8967 \quad (11)$$

Emulsiones con 0.2% de NaCl en la fase acuosa

$$K_m = (K/K_o) = -0.5065 \cdot X + 0.5203 \quad (12)$$

Emulsiones con 0.5% de NaCl en la fase acuosa

$$K_m = (K/K_o) = -0.5037 \cdot X + 0.5182 \quad (13)$$

Emulsiones con 1% de NaCl en la fase acuosa

$$K_m = (K/K_o) = -0.8585 \cdot X + 0.7845 \quad (14)$$

Donde:

K_m = Conductividad relativa

K = Conductividad del medio emulsionado

K_o = Conductividad de la solución acuosa del tensoactivo + NaCl

X = Fracción volumétrica del Kerosene

Las principales observaciones de las mediciones de conductividad son las siguientes:

- El cambio de conductividad en función de la fracción volumétrica de Kerosene (fase interna) corresponde a una distribución lineal, únicamente se presentan unos pequeños cambios cuando la fracción interna es mayor o igual al 0.75.
- En la Figura 12, se observa que para una concentración constante de NaCl en la fase acuosa, a medida que se aumenta la fracción volumétrica de Kerosene (mayor fase interna), la conductividad relativa disminuye, esto se debe a la disminución de la conductividad de la emulsión, a medida que se aumenta la fase interna de la emulsión. Este comportamiento posiblemente se debe a la formación de películas muy finas de aceite sobre la superficie del electrodo, que se han formado a partir de las gotas de Kerosene que han coalescido sobre la superficie del electrodo de la celda de medición. Esto nos demuestra que las propiedades de mojabilidad de la fase dispersa tienen una gran influencia en el valor de la conductividad determinado.
- El contenido de NaCl en la fase acuosa tiene una gran influencia en el comportamiento de la conductividad del sistema en estudio, ya que el NaCl le da el carácter conductor al medio.
- De las ecuaciones obtenidas de la Figura 12, se observó que para los sistemas con 0.2% y 0.5% de NaCl en la fase acuosa tienen el mismo comportamiento.
- De los estudios anteriores realizados en sistemas emulsionados por el grupo de corrosión (Peña²² y Echeverría²³) se habían encontrados resultados similares.

²² PEÑA, Opc. Cit.

²³ ECHEVERRÍA, Op. Cit.

Figura 11. Estabilidad de los sistemas emulsionados (O/W). Tiempo para que se separe 1/3 de la fase acuosa.

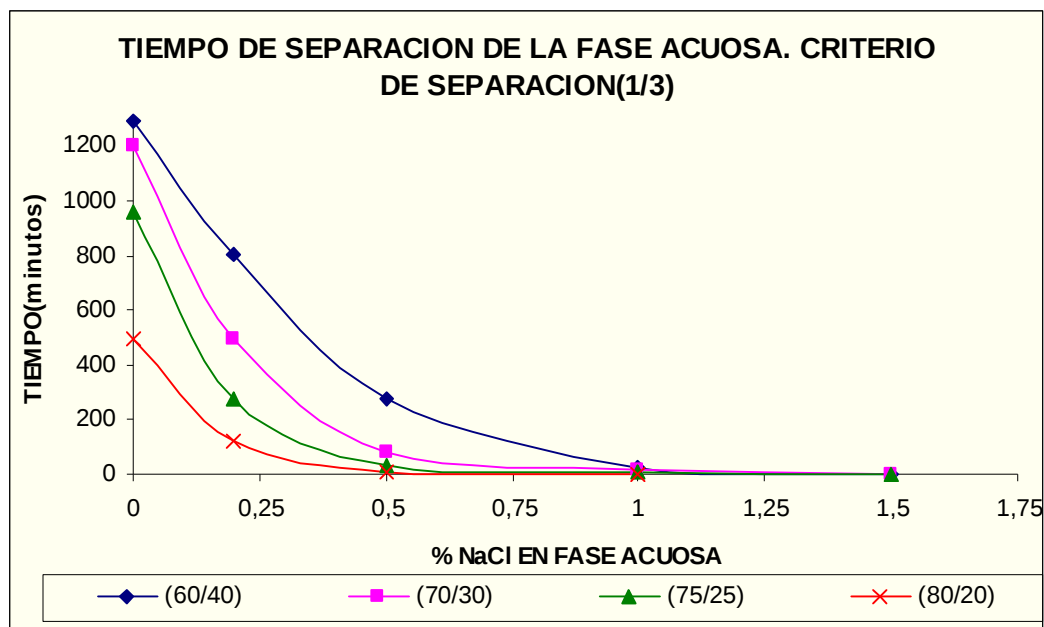


Figura 12. Variación de la conductividad eléctrica con el contenido de la fase dispersa para las diferentes emulsiones (O/W). Barrido de salinidad (0%, 0.2%, 0.5% y 1% en peso de NaCl en la fase acuosa)

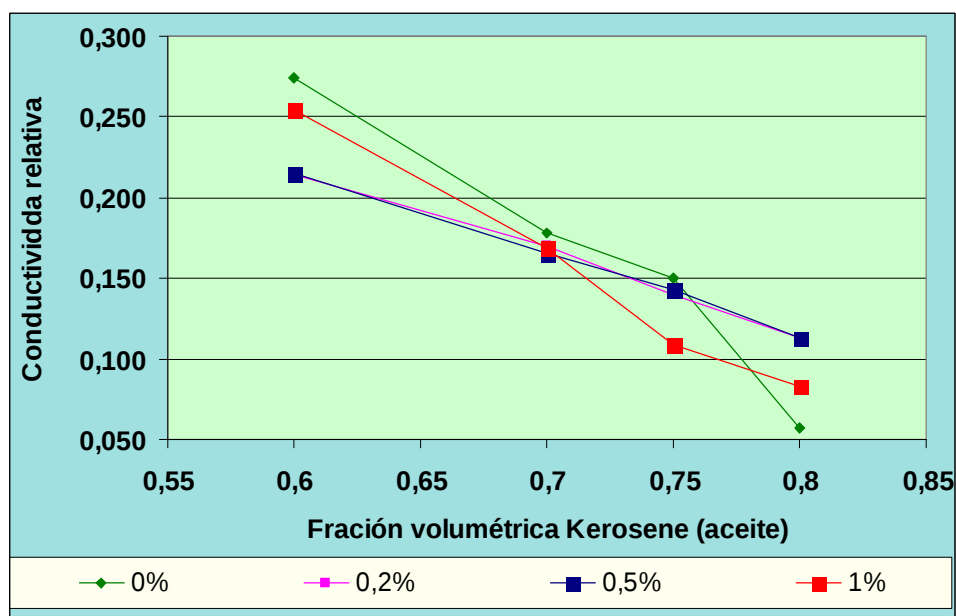
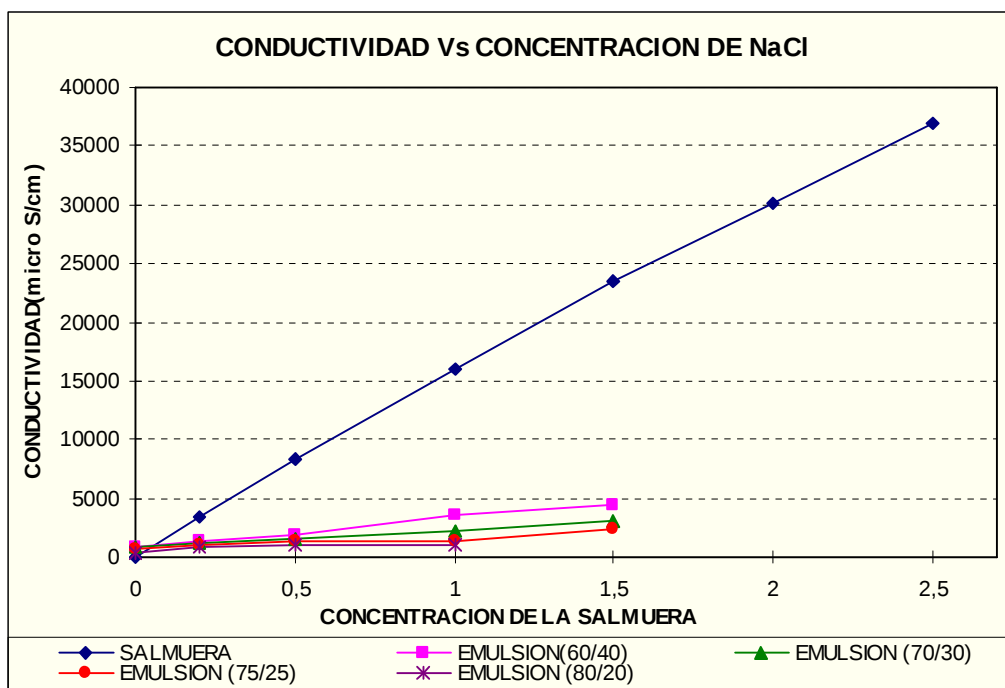


Figura 13. Variación de la conductividad eléctrica con el contenido de NaCl en la fase acuosa para los diferentes sistemas emulsionados (O/W)



5.3. ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS EN EL ELECTRODO DE CILINDRO ROTATORIO (RCE) PARA LOS SISTEMAS EMULSIONADOS (O/W)

Los sistemas seleccionados para realizar las pruebas electroquímicas de corrosión en laboratorio, de acuerdo a las pruebas de estabilidad realizadas fueron los siguientes: (60/40), (70/30), (75/25) y (80/20) con un barrido de salinidad de 0%, 0.2%, 0.5% y 1% en peso de NaCl en la fase acuosa.

Las variables tenidas en cuenta en el diseño de los ensayos electroquímicos a realizar fueron:

- Selección del sistema de referencia a utilizar
- Geometría de la celda
- Posición relativa de los electrodos
- Geometría de los electrodos de trabajo y contraelectrodo
- Velocidad rotacional del electrodo (r.p.m.). del RCE para ensayos con métodos de corriente directa (C.D) y corriente alterna (C.A) en condiciones hidrodinámicas.

En este estudio de variables de diseño para realizar las pruebas experimentales se tuvieron en cuenta los resultados y recomendaciones realizadas por estudio anteriores ejecutados en sistemas emulsionados por el grupo de corrosión de la Universidad Industrial de Santander²⁴.

Teniendo en cuenta las variables de diseño anteriormente mencionadas, el sistema seleccionado que presentó mejor estabilidad y repetitividad fue el siguiente:

- Electrodos de trabajo cilíndricos de acero AISI 1020 de diámetro externo 12 mm y 8mm, área de trabajo 3 cm²
- Electrodos auxiliares: Grafito
- Electrodo de referencia: Ag/ AgCl

²⁴ COHETES J. F., GARDNER C. W. (Jr). Teflón double – junction reference electrode for use in organic solvents, Analytical Chemistry, Vol. 54 No. 14, Diciembre de 1982. p. 22625.

- Puente Salino del capilar del Luggin: Mezcla de KCl + Tenso activo / Butanol
- Celda: Cilindro de vidrio de capacidad aproximadamente 1 litro
- Temperatura de los ensayos: 30 °C aproximadamente
- Presión: Atmosférica, laboratorio de Guatiguara
- Flujo de gas inyectado a la celda (nitrógeno o oxígeno): 5 litros / hora
- Tiempo mínimo requerido de con inyección de gas a la celda antes de iniciar los ensayos electroquímicos: 30 Minutos
- Velocidad rotacional del electrodo de trabajo seleccionada: 0, 800 y 1500 r.p.m.

El montaje de celda realizado se muestra en la Figura 7 y la matriz experimental ejecutada se muestra en el Cuadro 1.

5.3.1. Ensayos mediante la técnica de corriente alterna, Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS). Para el análisis de los resultados de los espectros de EIS, de cada uno de los sistemas evaluados se realizo el ajuste con los circuitos eléctricos equivalentes mostrados en las Figuras 14, 15 y 16.

Los parámetros característicos de las interfases metal / solución como son: Resistencia de solución (Rs), Resistencia a la transferencia de carga (Rp),

Capacitancia equivalente de la doble capa eléctrica (C_d), Resistencias de películas formadas sobre la superficie del electrodo de trabajo (R_c), Capacitancia de películas formadas sobre la superficie del electrodo de trabajo (C_c) e impedancias de procesos difusionales (Z_w), fueron calculados a partir de los circuitos eléctricos equivalentes mostrados en las Figuras 14, 15 y 16 simulados con el software Zview

Figura 14. Circuito equivalente y diagrama de Nyquist para una interfase metal / solución.

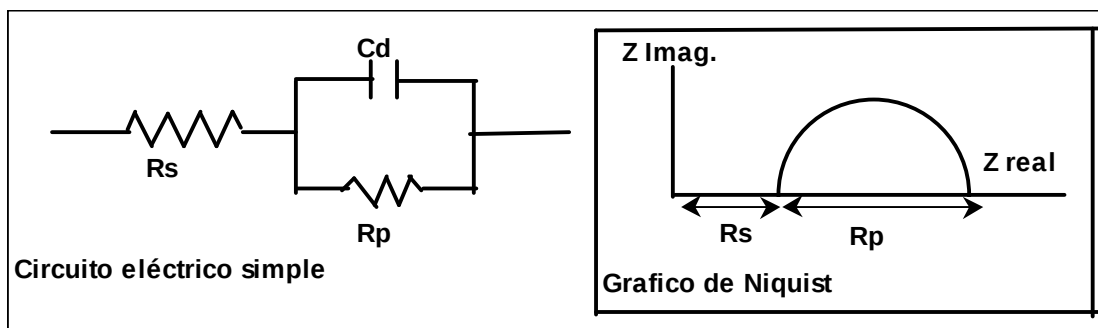


Figura 15. Circuito equivalente y diagrama de Nyquist para una interfase metal / solución.

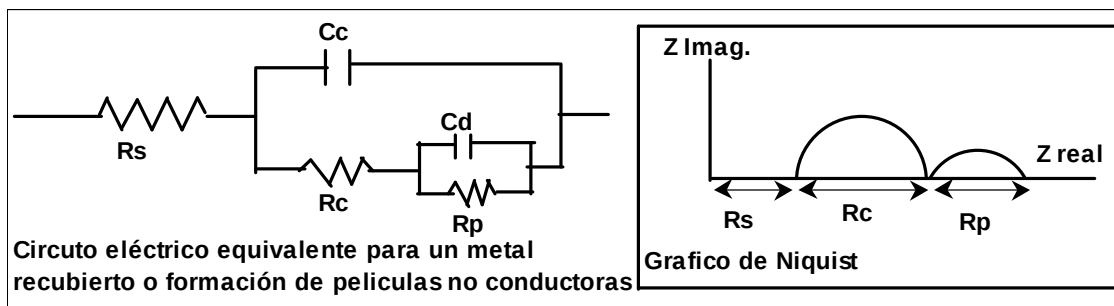
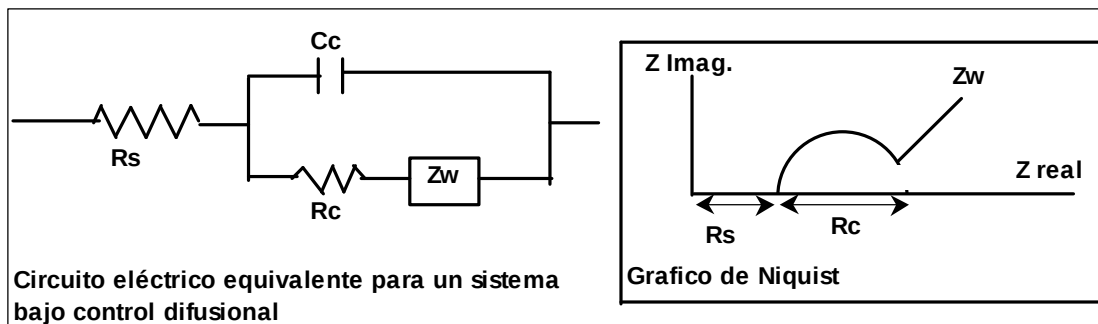


Figura 16. Circuito equivalente y diagrama de Nyquist para una interfase metal / solución.



Del análisis de resultados obtenidos de los barridos de impedancias se realizaron las gráficas de resistencia a la polarización (R_p), resistencia de la solución (R_s), capacitancia de la doble capa (C_d) y de tendencias de velocidades de corrosión de los sistemas estudiados para las variables analizadas. Estos se muestran en las Figuras 17 al 27. El análisis de estos resultados se realizarán en el numeral 5.3.2 junto con los resultados de los ensayos de corriente directa.

Figura 17. Influencia de la velocidad rotacional sobre la curva de impedancia Emulsión (70/30) (izquierda); Emulsión (60/40) (Derecha).

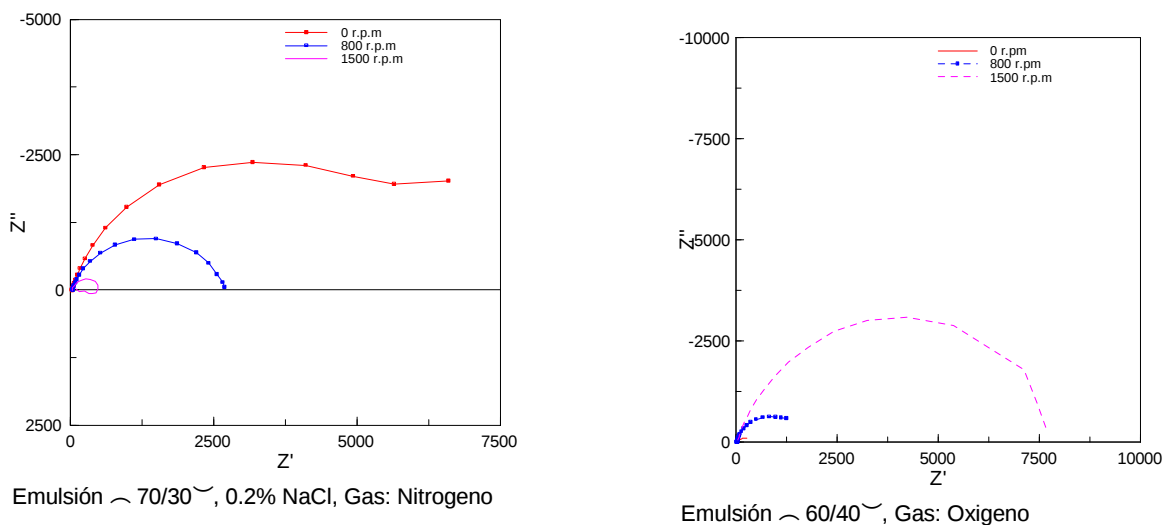
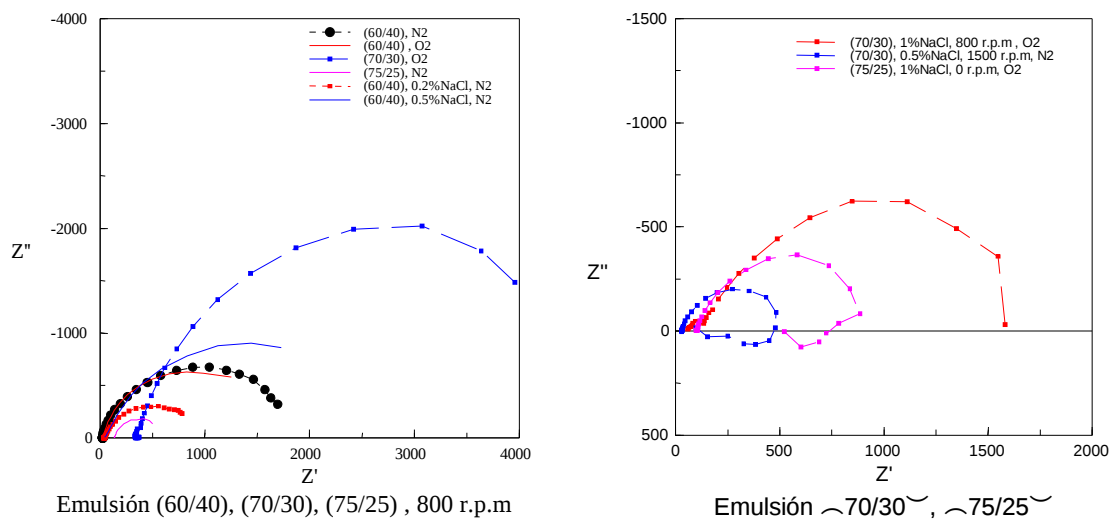


Figura 18. Influencia de las variables analizadas (Contenido de aceite, NaCl, velocidad rotacional) sobre la curva de impedancia. Emulsión (60/40), (70/30) y (75/25) (izquierda); Emulsión (70/30) y (75/25) (Derecha).



5.3.2. Ensayos aplicando las técnicas de corriente directa (Tafel y Resistencia a la Polarización). Para ejecutar los ensayos electroquímicos con corriente directa, curvas Tafel y resistencia a la polarización se siguió la metodología propuesta en el numeral 4.3.3 del capítulo 4.

Del análisis de resultados obtenidos de los barridos de potenciales realizados se elaboraron curvas típicas de Tafel, resistencia a la polarización, tendencias de resistencia a la polarización de la interfase metal / solución y de tendencias de velocidades de corrosión de los sistemas estudiados para las variables analizadas. Estas se muestran en las Figuras 28 -33.

Los valores de resistencia de solución (R_s), resistencia a la polarización

(Rp) y capacitancia de la doble capa (Cd) calculados por métodos de corriente alterna para el kerosene son lo siguientes:

- Atmósfera saturada con nitrógeno y 1500 r.p.m.:

- Rs: 4.1E+6 ohmios
- Rp: 1.22E+9 ohmios
- Cd: 4.02E-11 Faradios

- Atmósfera saturada con oxígeno y 1500 r.p.m.:

- Rs: 8.31E+5 ohmios
- Rp: 3.64E+8 ohmios
- Cd: 3.01E-11 Faradios

5.3.3 Observaciones generales en los ensayos electroquímicos.

Durante la realización de los ensayos tanto de corriente directa como de alterna se observaron varios casos en las cuales el sistema emulsionado, bajo estimulación de la señal, presentó interferencia durante la adquisición de los datos de corriente y de impedancias, se pudo apreciar lo siguiente:

- Al observar el electrodo en el microscopio de bajos aumentos, después de los ensayos se observaron zonas en forma franja o toda su superficie impregnadas de Kerosene. Como se muestra en las Figuras 50, 51, 52, 53 y 54. Se encontraron dos comportamientos muy generales en las pruebas de carácter electroquímico:

- Los sistemas emulsionados cuyos espectros de impedancias obtenidos y sus respectivos parámetros de Rs, Rp y Cd son similares a los calculados para la solución pura de kerosene, adicionalmente en estos sistemas las curvas de corriente directa (Tafel y resistencia a la polarización) realizadas

presentan una gran dispersión de los datos, debido a que estos medios presentan baja conductividad y la caída ohmica es grande (no hay continuidad en el medio).

- Este comportamiento se acentúa a medida que aumenta la fase dispersa y con el movimiento relativo del electrodo, de trabajo como se observa en las Figuras 19 a 27. Esto es debido a:

- Mojabilidad preferencial de la fase dispersa (gotas de Kerosene).
- Rompimiento del equilibrio aparente de la emulsión, debido a la velocidad rotacional del electrodo en el seno de la solución.

“ Contaminación” del electrodo de trabajo y/o punta del electrodo de referencia con la fase dispersa al momento de colocarlo dentro del seno de la solución para realizar el ensayo electroquímico.

- En los casos donde se observaron zonas puntuales de la superficie del electrodo mojadas preferencialmente por el Kerosene y los parámetros electroquímicos calculados corresponden sistemas que presentan una alta conductividad de la solución (Agua o salmuera). En estos casos posiblemente la punta de la extensión del electrodo (Capilar Luggin), tiene un área muy pequeña comparada con el área del electrodo de trabajo, quedó ubicada muy cerca a un área del electrodo que estaba en contacto con la fase acuosa y no fue afectado por la presencia de la capa o gotas de kerosene sobre la superficie metálica.

5.3.4 Observaciones en los ensayos electroquímicos con corriente alterna. De la observación de las curvas de espectroscopia de impedancia electroquímica se pueden deducir el comportamiento de las diferentes

resistencias eléctricas que se forman en la celda de corrosión en estudio, donde se pueden resaltar la presencia de películas no conductoras sobre la superficie metálica, la resistencia de la emulsión (R_s) y la resistencia a la polarización (R_p), de la cuál se puede calcular la velocidad de corrosión del sistema.

- En la Figura 17 se presentan los diagramas de Nyquist para la emulsión (70/30) y (60/40) para las diferentes velocidades rotacionales. Se pueden apreciar los cambios significativos en la resistencia a la polarización (diámetro del semicírculo a bajas frecuencias).

- Para la emulsión saturada con una atmósfera de nitrógeno se observa que a medida que se aumenta la velocidad rotacional la R_p se hace más pequeña, por lo tanto la velocidad de corrosión es mayor. En este caso no hay formación de película no conductora sobre la superficie del electrodo.

- Para la emulsión saturada con Oxígeno sucede el caso contrario, al aumentar la velocidad rotacional la R_p se hace más grande, o sea que la velocidad de corrosión disminuye. Al aumentar el movimiento se puede presentar una mayor concentración de gas proveniente del seno de la solución permitiendo su reducción y la posible formación de películas de subproductos de corrosión de reacciones intermedias, sin formar una película fuertemente adherida sobre toda la superficie metálica.

- En la Figura 18 se pueden apreciar los cambios que se presentan en la resistencia a la solución (R_s) y R_p para diferentes contenidos de aceite, concentraciones de salmuera.

De la Figura 18 (izquierda), se observa:

- Para la emulsión (60/40) con una velocidad rotacional constante, la influencia de la atmósfera de saturación. Para este caso cuando la emulsión esta saturada con oxígeno la R_p es menor, por lo tanto la velocidad de corrosión es mayor comparada cuando la atmósfera esta saturada con nitrógeno. En este caso la velocidad de corrosión aumenta al haber presencia en el medio de oxígeno, ya que este gas es un agente reductor que aumenta la velocidad catódica de corrosión.

- Para las emulsiones (60/40) y (70/30) saturadas con oxígeno y una velocidad rotacional constante, se aprecia la influencia del contenido de aceite en la R_s y R_p . Al aumentar el contenido de aceite la R_s y R_p aumentan. Esto nos esta demostrando la enorme influencia que tiene la conductividad eléctrica de la emulsión en el comportamiento electroquímico.

- Para la emulsión (60/40) una velocidad rotacional y atmósfera de saturación constantes se observa la influencia del electrolito (NaCl) en la corrosividad de la emulsión. Al aumentar el contenido de salmuera en la fase continua (Acuosa) disminuye la R_p , por lo tanto aumenta la velocidad de corrosión, ya que el medio se hace más conductor.

- Del análisis de los espectros de impedancia realizados para todos los sistemas emulsionados se observan tres tipos de circuitos eléctricos bajo los cuales se pueden simular y caracterizar los sistemas estudiados. En los Cuadros 3, 4 y 5 se pueden ver los diferentes sistemas emulsionados con sus respectivos circuitos equivalentes:

- En el Cuadro 3 se observan los sistemas, en los cuales su diagrama de Nyquist a bajas frecuencias presenta un segundo semicírculo, este comportamiento corresponde al de un sistema bajo corrosión con formación

de una película muy fina sobre la superficie del electrodo, posiblemente óxidos productos de corrosión. Este comportamiento lo presentan principalmente aquellos sistemas que tenían una atmósfera de saturación con oxígeno y con baja o sin agitación. Esta situación posiblemente de estanqueidad del fluido en la vecindad del electrodo permitió la formación de la película de productos de corrosión y/o que gotas de kerosene que mojan preferencialmente la superficie metálica (se presentan un proceso de redistribución de la superficie metálica entre el kerosene y el agua). Estas películas formadas son tan finas que su efecto en el proceso de corrosión durante el barrido a altas frecuencias es enmascarado y no se puede determinar.

Cuadro 3. Sistemas que presentaron un circuito equivalente con dos semicírculo (formación de películas o monocapas)

Electrolito	% NaCl	Atmósfera	r.p.m.
Salmuera	0.2	Nitrógeno	0
Salmuera	1	Oxígeno	0
Emulsión (70/30)	0	Nitrógeno	0
Emulsión (70/30)	0.5	Oxígeno	0
Emulsión (75/25)	0.5	Oxígeno	0
Emulsión (70/30)	1	Oxígeno	800
Emulsión (70/30)	1	Oxígeno	1500

- En el Cuadro 4 se observan los sistemas, en los cuales su respectivo diagrama de Nyquist a bajas frecuencias, presenta un comportamiento lineal, indicando la presencia de la impedancia de Warburg en el circuito eléctrico equivalente. En este caso el proceso que gobierna la reacción

electroquímica de corrosión es difusional, la cinética está controlada por la reducción de oxígeno. Los sistemas emulsionados que presentan este comportamiento son principalmente aquellos que estaban saturados con una atmósfera de oxígeno. El control difusional está controlado por la reducción de la difusión de oxígeno través de la capa difusional y a la formación de productos de corrosión en la superficie metálica (transporte de masa en la interfase y en la vecindad inmediata). Los dos parámetros que se requieren para que se tenga un control difusional son: Baja velocidad rotacional y una atmósfera rica en oxígeno). En el Cuadro 4, se observa que en varios casos, a pesar estar el sistema sometido a una alta velocidad se presenta el control difusional, este comportamiento posiblemente se debe a que la concentración de oxígeno en el seno de la solución aumenta con el tiempo y/o formación de películas muy finas de aceite que se han formado a partir de las gotas de kerosene que han coalescido sobre la superficie metálica.

Cuadro 4. Sistemas que presentaron un circuito equivalente con control difusional a bajas frecuencias (Impedancia de warburg)

Electrolito	% NaCl	Atmósfera	r.p.m.
Emulsión (80/20)	0	Oxígeno	0
Emulsión (60/40)	0.2	Oxígeno	800
Emulsión (70/30)	0.2	Nitrógeno	0
Emulsión (70/30)	0.2	Nitrógeno	800
Emulsión (70/30)	0.2	Nitrógeno	1500
Emulsión (75/25)	0.2	Oxígeno	0
Emulsión (80/20)	0.2	Oxígeno	800
Emulsión (70/30)	0.5	Oxígeno	800
Emulsión (60/40)	1	Oxígeno	1500
Emulsión (70/30)	1	Oxígeno	0

- En el Cuadro 5 se observan los sistemas, en los cuales su diagrama de Nyquist presenta un solo semicírculo y a bajas frecuencias presentó la formación de un bucle (inducción). Este comportamiento se debe a la adsorción de especies a bajas frecuencias sobre la superficie del electrodo. Las especies que pueden causar este efecto pueden ser la adsorción de oxígeno, de solvente polares como alcoholes o compuestos orgánicos (surfactante). Vemos que los sistemas emulsionados que más presentaron este comportamiento, son aquellos sistemas en los cuales la solución acuosa estaba compuesta por una salmuera, especialmente cuando la concentración fue mayor o igual al 0.5% de NaCl.

- En las Figuras 19 a 24 se observa el comportamiento de la resistencia a la polarización (R_p) y resistencia de la solución (R_s) para los diferentes contenidos de aceite, velocidad rotacional, contenido de NaCl en la fase acuosa y atmósferas de saturación. La tendencia general de las R_p y R_s no es lineal, estas presentan cambios bruscos y a medida que se aumenta el contenido de aceite tienden a aumentar, sin embargo el comportamiento para las R_s es un poco más suave.

Las tendencias de R_p y R_s nos indica la posible formación de películas pocos conductoras sobre la superficie metálica y la redistribución de las fases acuosa y oleica sobre la superficie del electrodo. El anterior comportamiento está indicando y demostrando la gran influencia que tiene la conductividad eléctrica en la fase continua de la emulsión durante el proceso corrosivo.

- En las Figuras 19 a 21 se observa que los cambios más bruscos en los valores de R_p ocurren a condiciones de 0 y 800 r.p.m. Para el caso de 1500 r.p.m. el comportamiento es más suave. Los sistemas que presentaron menor dispersión de los datos de R_p son los siguientes:

- Para 0 r.p.m. los sistemas emulsionados con 0% y 1% de NaCl saturados con nitrógeno y 0.5% y 1% NaCl saturados con oxígeno.
- Para 800 r.p.m. los sistemas emulsionados con 0% y 0.5% de NaCl saturados con nitrógeno y 0.5% y 1% NaCl saturados con oxígeno.
- Para 1500 r.p.m. los sistemas emulsionados con 0% y 0.5% de NaCl saturados con nitrógeno y 0.5% y 1% NaCl saturados con oxígeno.

Cuadro 5. Sistemas que presentaron un circuito equivalente con un bucle a bajas frecuencias (Adsorción de oxígeno o película tridimensional de productos de corrosión).

Electrolito	% NaCl	Atmósfera	r.p.m.
Emulsión (70/30)	0.5	Nitrógeno	1500
Emulsión (70/30)	1	Nitrógeno	0
Emulsión (70/30)	1	Nitrógeno	800
Emulsión (70/30)	1	Nitrógeno	1500
Emulsión (75/25)	1	Oxígeno	0
Emulsión (80/20)	1	Nitrógeno	800
Emulsión (80/20)	1	Oxígeno	0
Emulsión (80/20)	1	Oxígeno	1500

- En las Figuras 22 a 24 se observa que los cambios más bruscos en los valores de R_s ocurren a condiciones de 0 y 800 r.p.m. Para el caso de 1500 r.p.m. el comportamiento es más suave. Los sistemas que presentaron menor dispersión de los datos de R_s son los siguientes:

- Para 0 r.p.m. los sistemas emulsionados con 0%, 0.5% y 1% de NaCl saturados con nitrógeno y 0%, 0.5% y 1% NaCl saturados con oxígeno.

- Para 800 r.p.m. los sistemas emulsionados con 0%, 0.5% y 1% de NaCl saturados con nitrógeno y 0%, 0.5% y 1% NaCl saturados con oxígeno.

- Para 1500 r.p.m. los sistemas emulsionados con 0%, 0.5% y 1% de NaCl saturados con nitrógeno y 0%, 0.5% y 1% NaCl saturados con oxígeno.
- En las Figuras 25 a 27 el comportamiento de la capacitancia de la doble capa eléctrica (Cd) para los diferentes contenidos de aceite, velocidad rotacional, contenido de NaCl en la salmuera y atmósfera de saturación. La tendencia general de la Cd es a disminuir a medida que aumenta el contenido de aceite, esto es debido a que la emulsión se hace menos conductora. No hay un comportamiento lineal en las gráficas, las tendencias es similar a las observadas en las de Rp y Rs de cambios bruscos. Este comportamiento es debido a que su comportamiento esta influenciada por los fenómenos de adsorción y desorción que se presentan sobre la superficie metálica del electrodo de trabajo.

- Los valores de Cd mayores a $10E-6$ faradios posiblemente corresponde a la formación de una película muy fina de aceite sobre la superficie del electrodo.

- A medida que se aumentan, el contenido de NaCl en la salmuera y la velocidad rotacional, la Cd disminuye, esto indica que el medio se hace más conductor.

5.3.5 Observaciones de los ensayos electroquímicos con corriente directa

- En las Figuras 28 a 31 se observan las curvas típicas de resistencia a la polarización (R_p) obtenidas durante los ensayos electroquímicos con corriente directa realizados a los sistemas emulsionados para las diferentes velocidades de rotación:
- Se observa que a medida que aumenta la velocidad de rotación la pendiente de la curva de R_p es menor, por lo tanto su velocidad de corrosión determinada a partir de estos datos es mayor, ya que la R_p es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión.
- En la Figura 28 (Salmuera al 0.2% y saturada con nitrógeno) para condiciones estáticas y a 800 r.p.m. al inicio del barrido de potenciales se observa que el electrodo está en estado activo (proceso de corrosión), se presenta un aumento de la densidad de corriente de corrosión a potenciales casi constantes Este fenómeno se debe posiblemente a que la solución tiene una alta conductividad y a la presencia de iones de Cloruro, lo anterior hace que el medio sea altamente agresivo y con tendencia a presentar corrosión tipo localizada.
- Para el sistema emulsionado saturado con oxígeno el cambio de pendiente de la curva al aumentar la velocidad rotacional es más brusco comparado con los sistemas saturados con nitrógeno.
- Los sistemas emulsionados saturados con nitrógeno presentan un

desplazamiento mayor hacia potenciales más activos (potenciales más negativos), a medida que se aumenta la velocidad rotacional, este, comportamiento también se presenta en los sistemas saturados con oxígeno, pero en este caso el desplazamiento es de menor magnitud comparada cuando el sistema esta saturado con nitrógeno.

- En los sistemas emulsionados con contenido de NaCl en la fase acuosa los gráficos no presentaron una dispersión considerable, ya que la solución tiene una alta conductividad eléctrica, haciéndose más estable el paso de la corriente.

En las Figuras 32 y 33 se observan las curvas típicas de Tafel obtenidas durante los ensayos electroquímicos con corriente directa realizados a los sistemas emulsionados para las diferentes velocidades de rotación:

En la Figura 32 se muestran las curvas Tafel para el sistema emulsionado saturado con oxígeno.

- Se observa un desplazamiento de la parte catódica de las curvas de Tafel hacia valores más altos de corriente a medida que se aumenta la velocidad rotacional, este comportamiento nos indica que al aumentar la velocidad de sistema aumenta la velocidad de corrosión, o sea que la hidrodinámica del medio afecta la cinética de la reacción electroquímica.

- Se presenta un desplazamiento del potencial de corrosión hacia valores más negativos (más activo), a medida que se aumenta la velocidad rotacional. Sin embargo estos potenciales de corrosión son más positivos que los potenciales naturales de equilibrio del sistema analizado.

- En la parte anódica de las curvas se observa la formación de un pico anódico a condiciones estáticas, posible formación de películas de productos de corrosión de baja adherencia o porosas.
- Al aumentar la velocidad rotacional la curva catódica tiene una mayor pendiente.
- En la parte catódica de la curva tafel para 1500 r.p.m. se observa la formación de un pico cerca al potencial de corrosión (La corriente se mantiene constante con el cambio de potencial),. Este pico es debido a la reducción de difusión del oxígeno a través de la capa límite difusional y a la formación de productos de corrosión sobre la superficie. La reacción electroquímica de óxido - reducción presenta un control difusional.

En la Figura 33 se muestran las curvas Tafel para el sistema emulsionado saturado con nitrógeno

- A medida que se aumenta la velocidad de rotación el potencial de corrosión presenta un desplazamiento hacia valores más positivos. Los potenciales de corrosión para 0 y 800 r.p.m. presentan un desplazamiento hacia valores más negativos, son más activo, comparados con el potencial natural de equilibrio de la celda. Para 1500 r.p.m. el potencial de corrosión es más positivo que el potencial natural de equilibrio del sistema analizado.
- Se observa un desplazamiento de la parte catódica de las curvas de Tafel hacia valores más altos de corriente a medida que se aumenta la velocidad rotacional, especialmente cuando se compara la curva de 800 y 1500 r.p.m., este comportamiento nos indica que al aumentar la velocidad de sistema aumenta la velocidad de corrosión, o sea que la hidrodinámica del medio afecta la cinética de la reacción electroquímica.

- Al aumentar la velocidad rotacional la curva catódica tiene una mayor pendiente.
- Al aumentar la velocidad rotacional del electrodo de trabajo la cinética de la reacción de óxido – reducción esta controlada por el transporte de materia.
- Los picos anódicos de corriente que se presentan en la zona anódica de la curva van disminuyendo su efecto a medida que se aumenta la velocidad de rotación.

En las Figuras 34 a 36 se puede apreciar la comparación entre los valores de R_p calculados a partir de los ensayos de corriente alterna y directa para todas las condiciones de contenidos de aceite, velocidad rotacional y saturación de atmósfera experimentados.

- El valor calculado de las R_p a partir de datos de corriente directa, para un mismo sistema emulsionado a las mismas condiciones de ensayo, es un menor valor comparado con el obtenido a partir de datos experimentales con corriente alterna. El valor medido por corriente directa esta afectado por una serie de resistencias que se presentan en la celda electroquímica durante la medición (interfases, formación de película pocos conductoras sobre la superficie), las cuales no se pueden cuantificar al realizar el calculo de la R_p .
- En sistemas emulsionados de baja conductividad los valores de velocidades de corrosión determinados a partir de ensayos electroquímicos con corriente directa son menores a los determinados a partir de ensayos con corriente alterna, ya que la R_p es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión.

5.3.6 Influencia del oxígeno y de las condiciones hidrodinámicas en la velocidad de Corrosión de sistemas emulsionados (O/W).

- En las Figuras 37 a 39 se puede observar la influencia de la atmósfera de saturación de oxígeno en la velocidad de corrosión para los diferentes sistemas evaluados en los ensayos de electroquímica
- En las Figuras 40 y 41 se pueden observar la influencia de la velocidad rotacional (Condiciones hidrodinámicas) en la velocidad de corrosión para los diferentes sistemas emulsionados analizados.

Para este análisis se seleccionaron los sistemas que:

- No presentaron interferencias eléctricas durante las medidas de potencial y corriente (emulsiones con curvas de corriente y potencial con poca dispersión).
- Se compararon las curvas obtenidas por corriente directa y corriente alterna y se determinaron los valores de R_p , luego se calcularon sus respectivas velocidades de corrosión mediante las ecuaciones 5, 6 y 7 del capítulo 2 y se tomaron los valores de velocidad de corrosión determinados a partir de ensayos de corriente alterna, excepto en los casos donde el espectro de impedancias presentaba “ruido” se tomó el valor calculado a partir de datos de corriente directa, estos valores se pueden apreciar resaltados en rojo sobre las Figuras.

De las Figuras 37 a 39 se observa:

- Para el caso de sistemas acuosos homogéneos, agua destilada y

salmueras, el efecto de la atmósfera de oxígeno de saturación se hace más notorio a medida que la conductividad del medio aumenta, este aumento se da por haber un mayor contenido de NaCl en la fase acuosa y mayor velocidad rotacional del electrodo, hay una hidrodinámica favorable al paso de la corriente. Lo anterior indica que las condiciones hidrodinámicas y la concentración del electrolito en la solución afecta la reacción electroquímica de corrosión.

- Para los sistemas emulsionados, el efecto de la atmósfera de saturación de oxígeno en la velocidad de corrosión es menor comparado con el que se presenta en los sistemas acuosos. Sin embargo este efecto se hace mayor a medida que la conductividad de la fase acuosa aumenta, especialmente en emulsiones con 1% de NaCl en la fase acuosa. Para estos sistemas emulsionados la cinética de la velocidad de corrosión está influenciada por parámetros específicos de la emulsión como son la viscosidad, mojabilidad de las fases y estabilidad de la emulsión.

En las Figuras 40 y 41 se observa

- Para sistemas acuosos homogéneos al aumentar la velocidad rotacional, aumentó de la severidad hidrodinámica del medio, aumenta la velocidad de corrosión, estas dos variables resultan así directamente proporcionales. La cinética de la velocidad de corrosión esta afectada por las condiciones hidrodinámicas impuestas al medio. Adicionalmente los factores como concentración del electrolito (conductividad de la fase continua), presencia de una atmósfera altamente reductora (oxígeno), hacen que los efectos de las condiciones hidrodinámicas en la velocidad de corrosión sean más pronunciados.

- Para los sistemas emulsionados su comportamiento es similar al que se presenta en los sistemas acuosos homogéneos, pero el efecto de las condiciones hidrodinámicas en la velocidad de corrosión es menor. En estos casos la cinética de la reacción de corrosión también está influenciada por parámetros específicos de la emulsión como son la viscosidad, relación de fase interna, estabilidad de las fases y propiedades de mojabilidad.

5.3.7 Velocidades de corrosión en mpy para los diferentes sistemas analizados en el laboratorio.

- En las Figuras 42 a 44 se pueden observar los valores de velocidad de corrosión en mpy calculados de los resultados experimentales para todos los sistemas analizados para 0, 800 y 1500 r.p.m. respectivamente. Para los casos, en los cuales se presentó “dispersión” en el espectro de impedancias, se tomó el valor de velocidad de corrosión determinado a partir de los barridos de potencial con métodos de corriente directa, estos valores se pueden apreciar resaltados en color rojo sobre las Figuras.
- Se observa una tendencia a disminuir la velocidad de corrosión a medida que se aumenta la relación de fase interna (porcentaje de aceite), pero este comportamiento no es generalizado y su tendencia no es lineal sino aleatoria.
- La velocidad de corrosión determinada para todos los sistemas emulsionados analizados es menor a la velocidad de corrosión de la fase acuosa a partir de la cual se preparó la emulsión.
- El efecto de electrolitos altamente conductores, para este caso NaCl, en la

fase acuosa y agente reductores como el oxígeno, no es tan definido en los sistemas emulsionados analizados, como si sucede en el caso de sistemas acuosos de una sola fase.

- Se observó corrosión localizada, tipo picado, al analizar el electrodo de trabajo al microscopio de bajos aumentos después de haber sido expuesto el electrodo al medio de interés en sistemas con presencia de un electrolito altamente conductor (en este caso NaCl). Lo anterior se puede apreciar en las Figuras 46 y 49.

- Para los sistemas analizados que se encontraban saturados con una atmósferas rica en Oxígeno, se observó sobre la superficie del electrodo la formación de una capa de óxidos fuertemente adherida. Lo anterior se puede apreciar en las Figuras 47 y 49.

Figura 19. Influencia del contenido de aceite y de NaCl en la resistencia a la polarización usando la técnica de Espectroscopia de Impedancia electroquímica (E.I.S) y el RCE a 0 r.p.m.

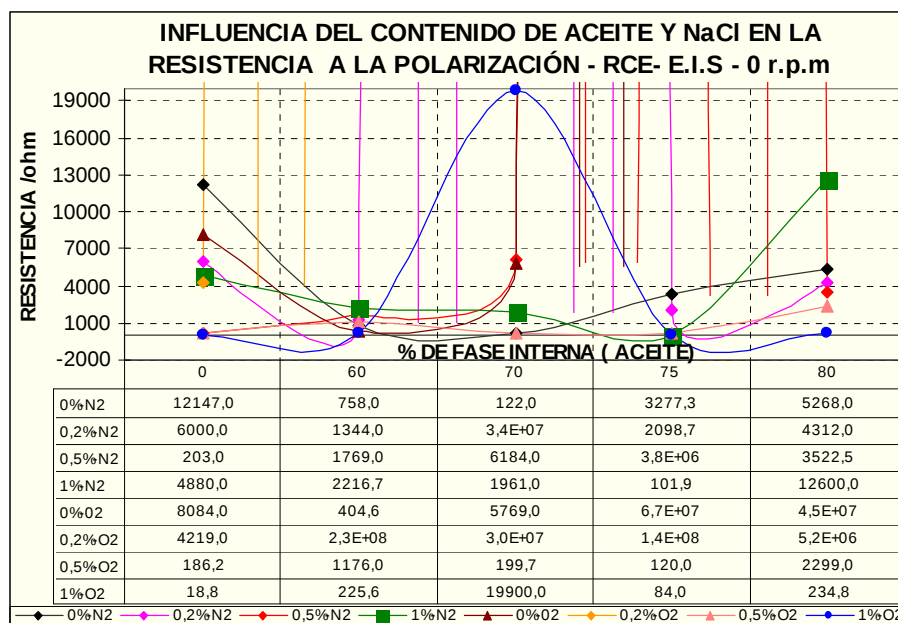


Figura 20. Influencia del contenido de aceite y de NaCl en la resistencia a la polarización usando la técnica de Espectroscopia de Impedancia electroquímica (E.I.S) y el RCE a 800 r.p.m.

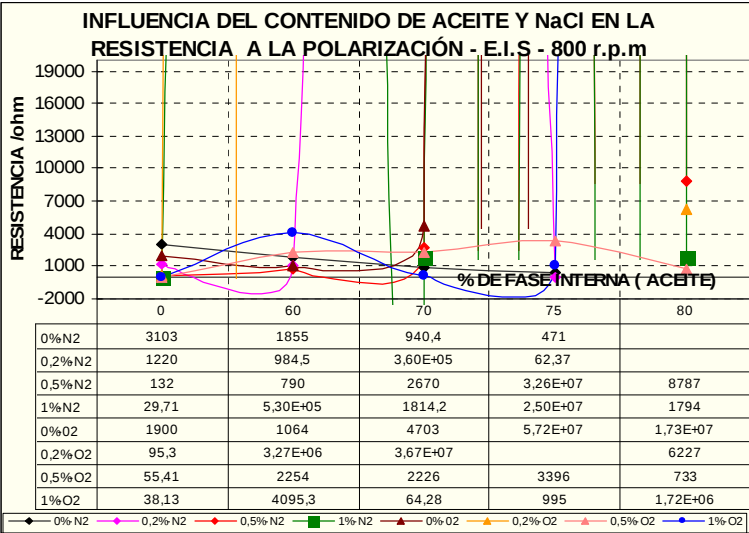


Figura 21. Influencia del contenido de aceite y de NaCl en la resistencia a la polarización usando la técnica de Espectroscopia de Impedancia electroquímica (E.I.S) y el RCE a 1500 r.p.m.

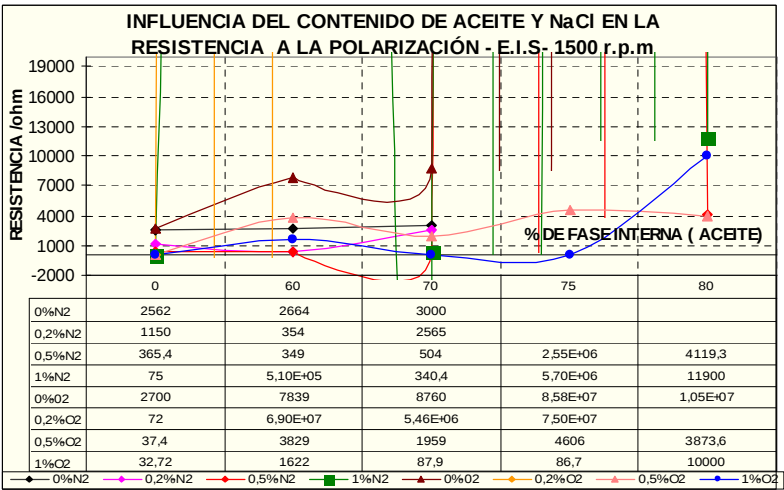


Figura 22. Influencia del contenido de aceite y de NaCl en la resistencia de la solución usando la técnica de Espectroscopia de Impedancia electroquímica (E.I.S) y el RCE a 0 r.p.m.

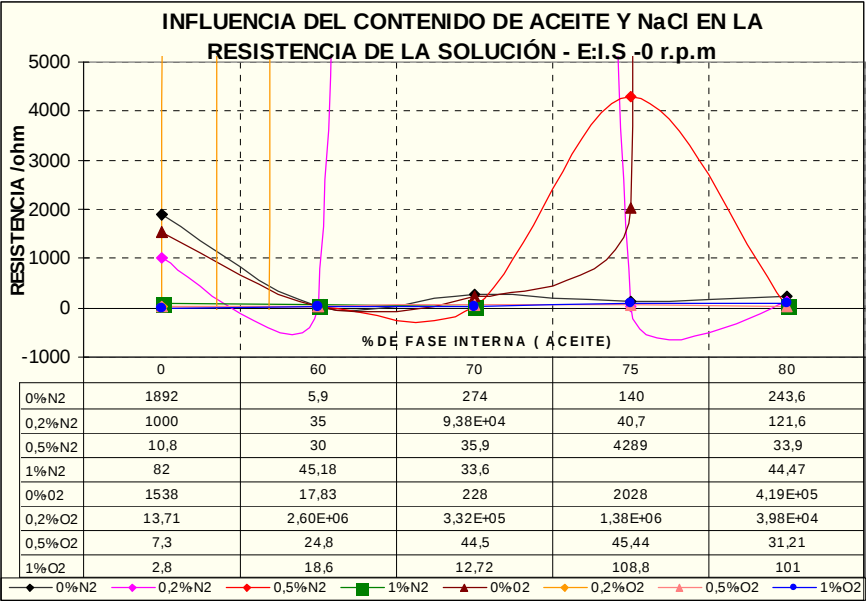


Figura 23. Influencia del contenido de aceite y de NaCl en la resistencia de la solución usando la técnica de Espectroscopia de Impedancia electroquímica (E.I.S) y el RCE a 800 r.p.m.

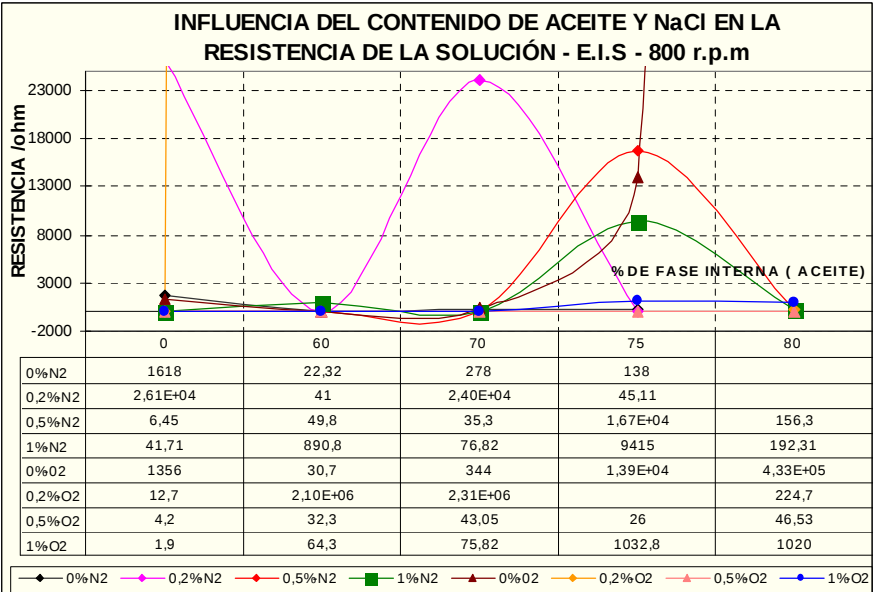


Figura 24. Influencia del contenido de aceite y de NaCl en la resistencia de la solución usando la técnica de Espectroscopia de Impedancia electroquímica (E.I.S) y el RCE a 1500 r.p.m.

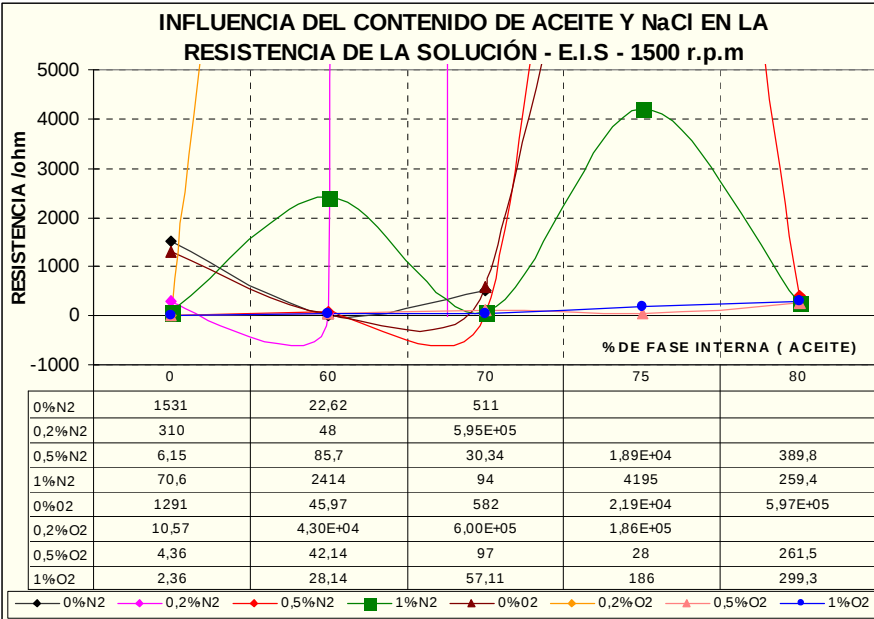


Figura 25. Influencia del contenido de aceite, Oxígeno y de NaCl en capacitancia de la doble capa eléctrica usando la técnica de Espectroscopia de Impedancia electroquímica (E.I.S) y el RCE a 0 r.p.m.

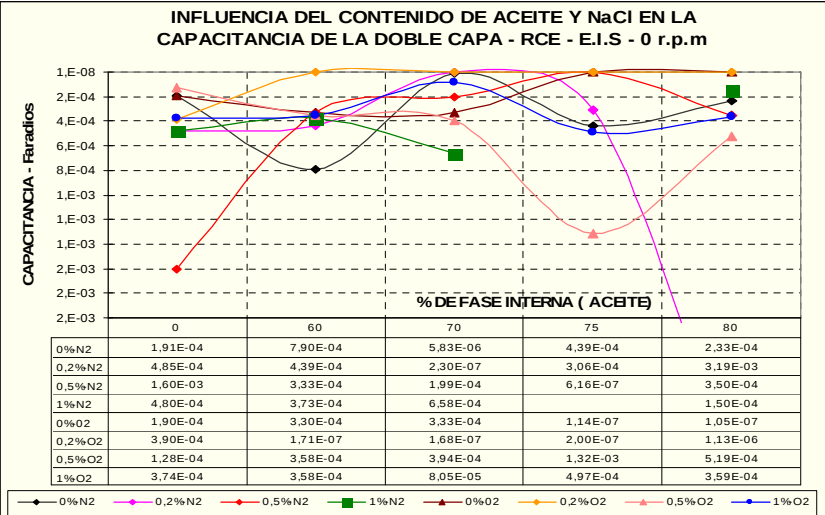


Figura 26. Influencia del contenido de aceite, Oxígeno y de NaCl en capacitancia de la doble capa eléctrica usando la técnica de Espectroscopia de Impedancia electroquímica (E.I.S) y el RCE a 800 r.p.m.

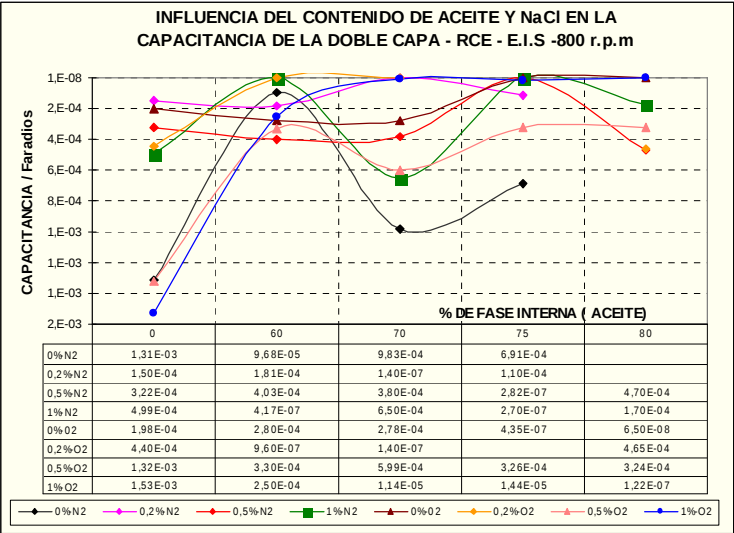


Figura 27. Influencia del contenido de aceite, Oxígeno y de NaCl en capacitancia de la doble capa eléctrica usando la técnica de Espectroscopia de Impedancia electroquímica (E.I.S) y el RCE a 1500 r.p.m.

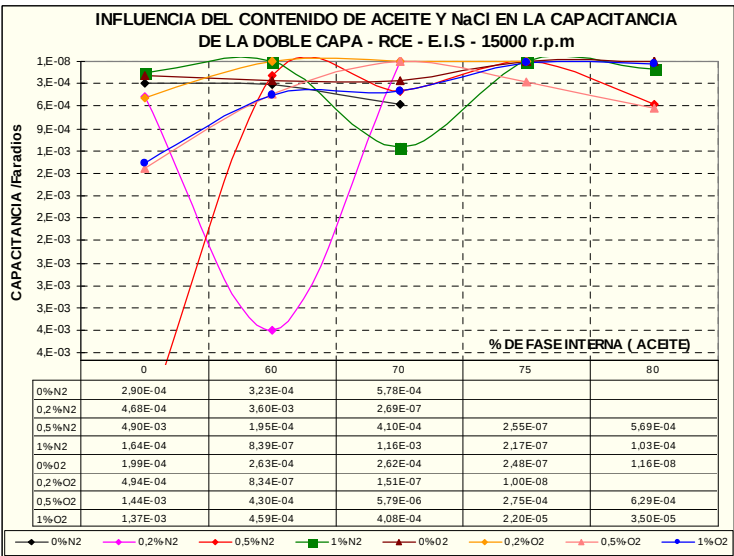


Figura 28 Efecto de la velocidad rotacional en la curva de resistencia a la polarización para la salmuera al 0.2% de NaCl, saturada con nitrógeno.y en el RCE.

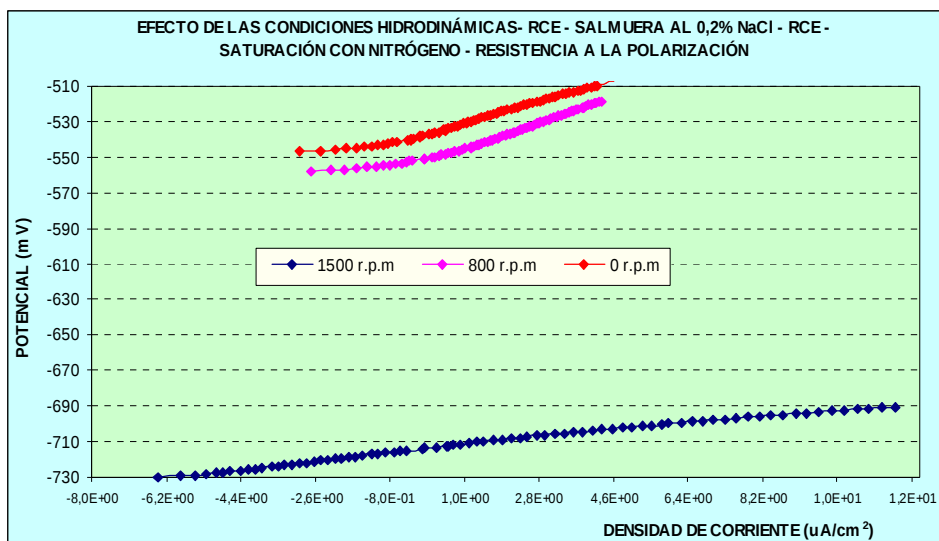


Figura 29. Efecto de la velocidad rotacional en la curva de resistencia a la polarización para la salmuera al 0.2% de NaCl, saturada con Oxígeno. y en el RCE.

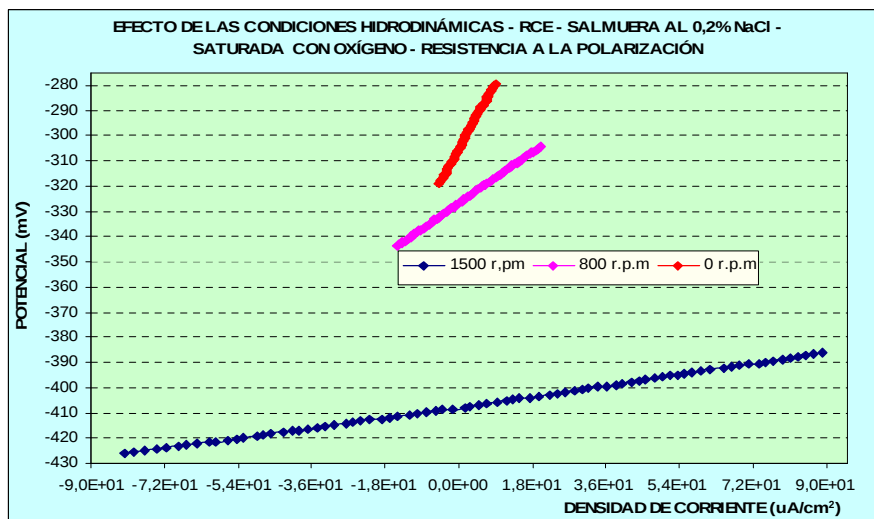


Figura 30. Efecto de la velocidad rotacional en la curva de resistencia a la polarización para emulsión (60/40) con 0.2% de NaCl, saturada con Nitrógeno y en el RCE.

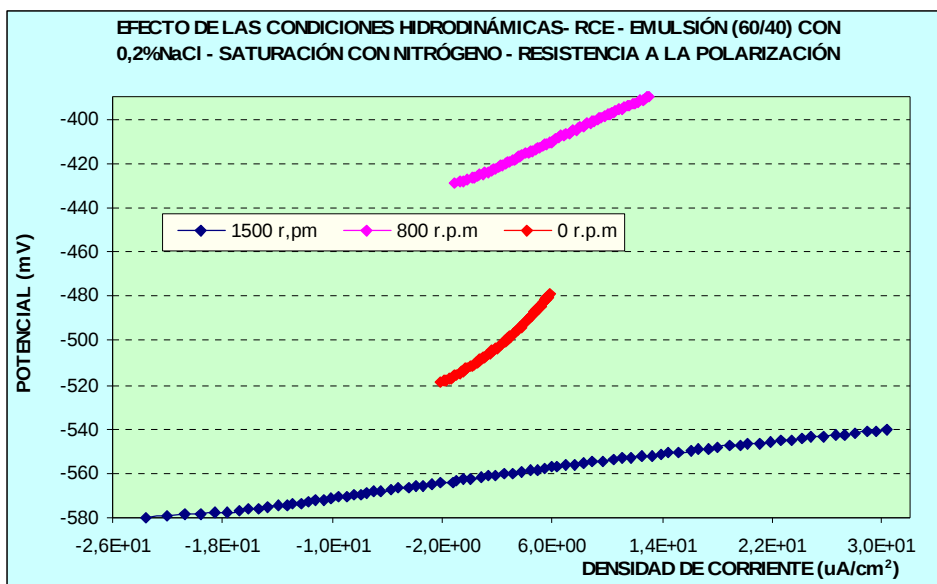


Figura 31. Efecto de la velocidad rotacional en la curva de resistencia a la polarización para emulsión (75/25), saturada con Oxígeno y en el RCE.

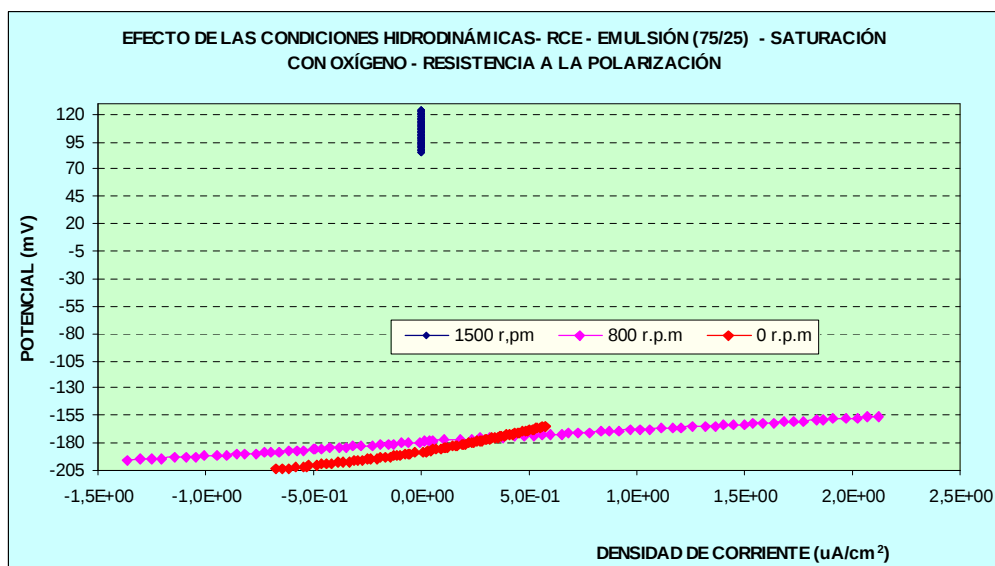


Figura 32. Efecto de la velocidad rotacional en la curva de Tafel para emulsión (75/25) con 1% de NaCl, saturada con Oxígeno y en el RCE.

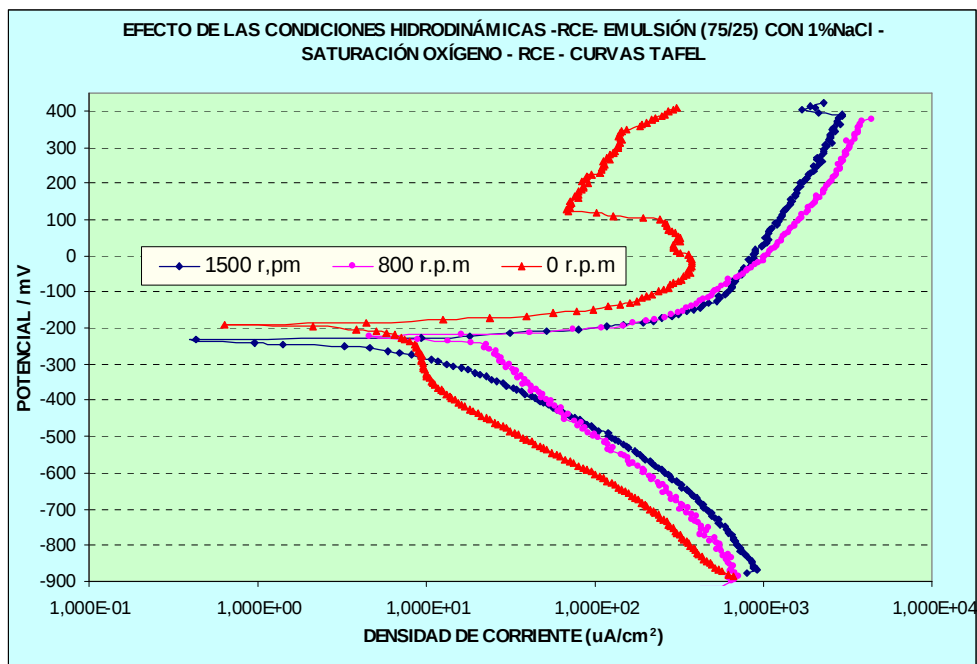


Figura 33. Efecto de la velocidad rotacional en la curva de Tafel para emulsión (80/20) con 1% de NaCl, saturada con Nitrógeno y en el RCE.

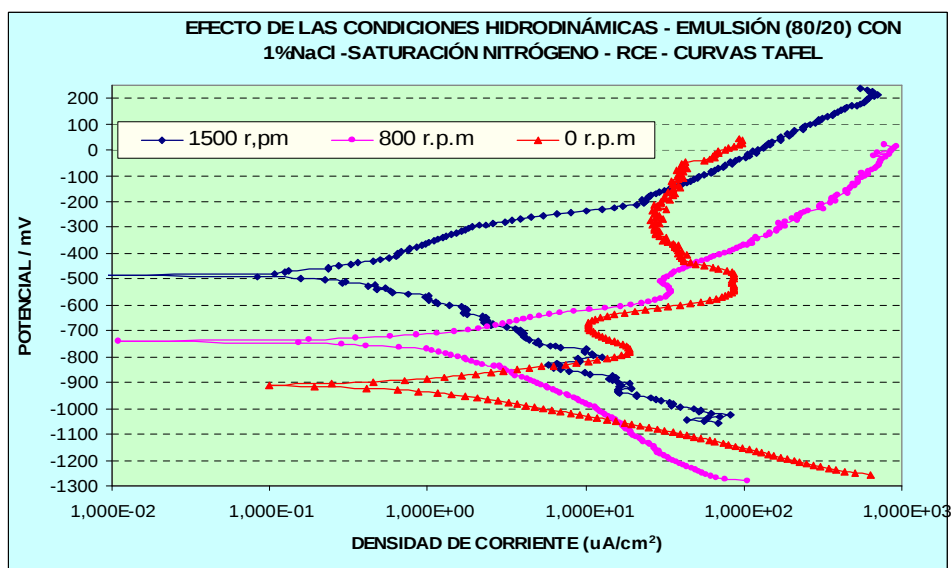


Figura 34. Resistencia a la polarización calculados por métodos de corriente directa y corriente alterna para emulsiones tipo(O/W) y en el RCE a 0 r.p.m.

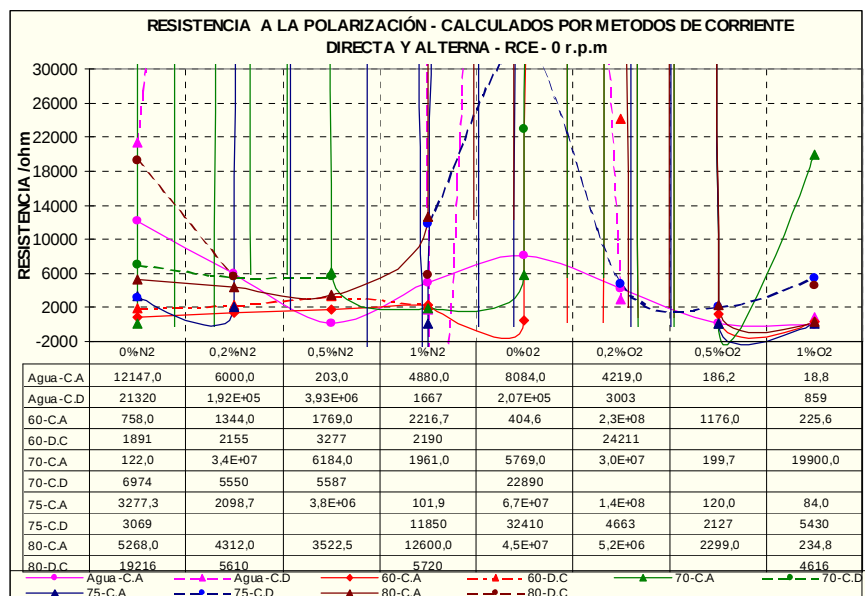


Figura 35. Resistencia a la polarización calculados por métodos de corriente directa y corriente alterna para emulsiones tipo(O/W) y en el RCE a 800 r.p.m.

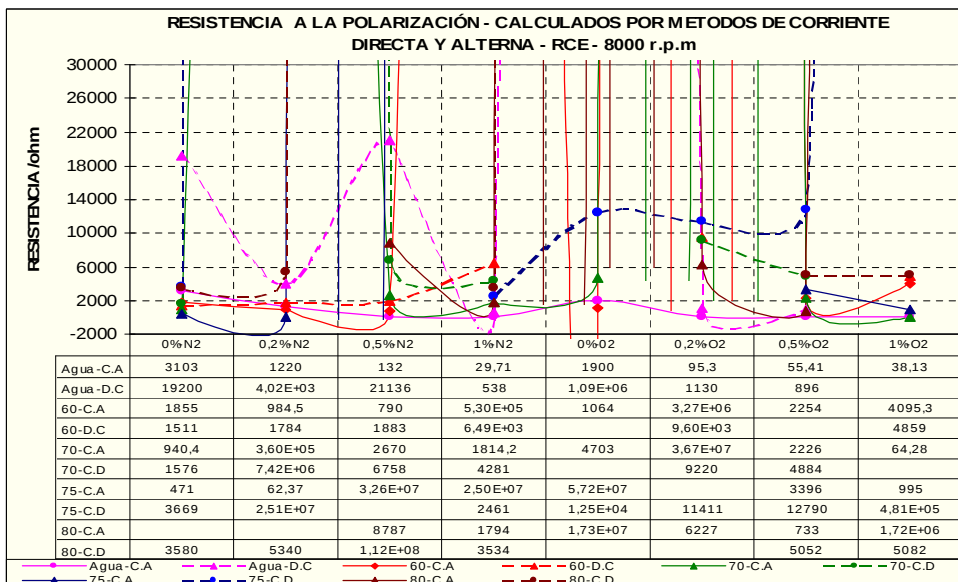


Figura 36. Resistencia a la polarización calculados por métodos de corriente directa y corriente alterna para emulsiones tipo(O/W) y en el RCE a 1500 r.p.m.

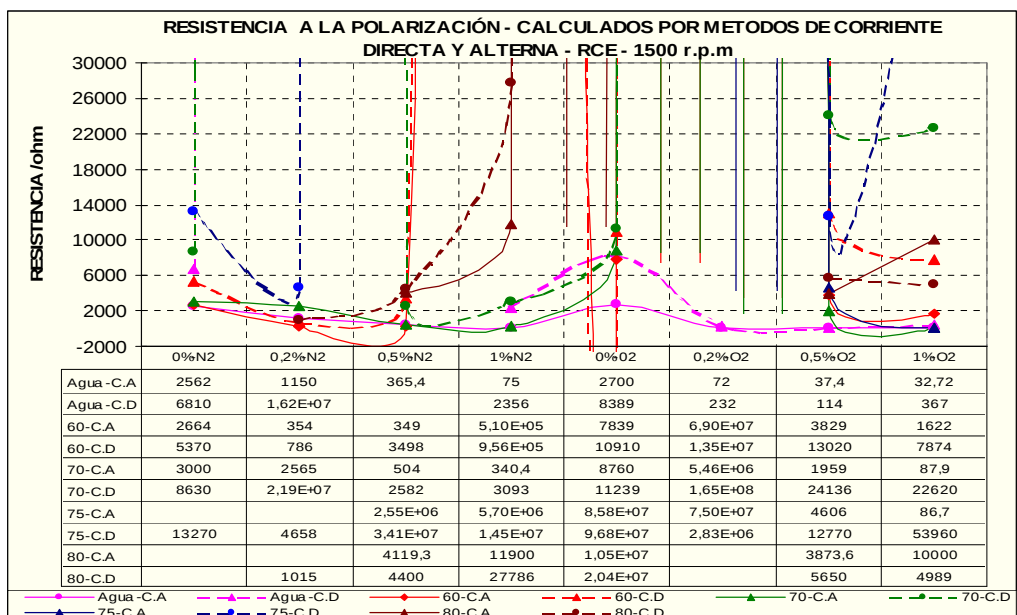


Figura 37. Influencia del Oxígeno en la velocidad de corrosión para los sistemas emulsionados (O/W) en el RCE a 0 r.p.m.

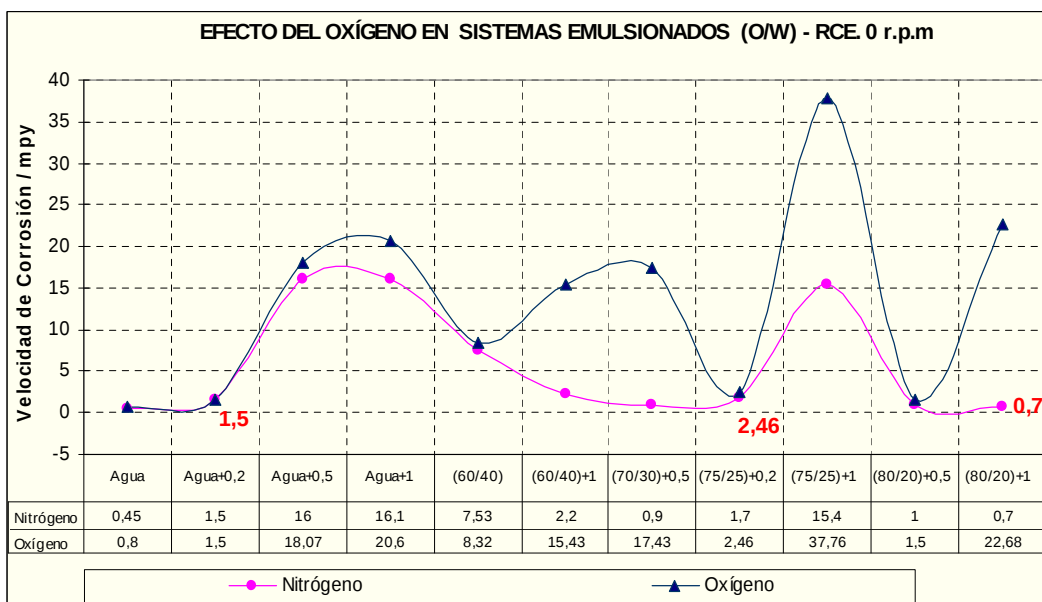


Figura 38. Influencia del Oxígeno en la velocidad de corrosión para los sistemas emulsionados (O/W) en el RCE a 800 r.p.m.

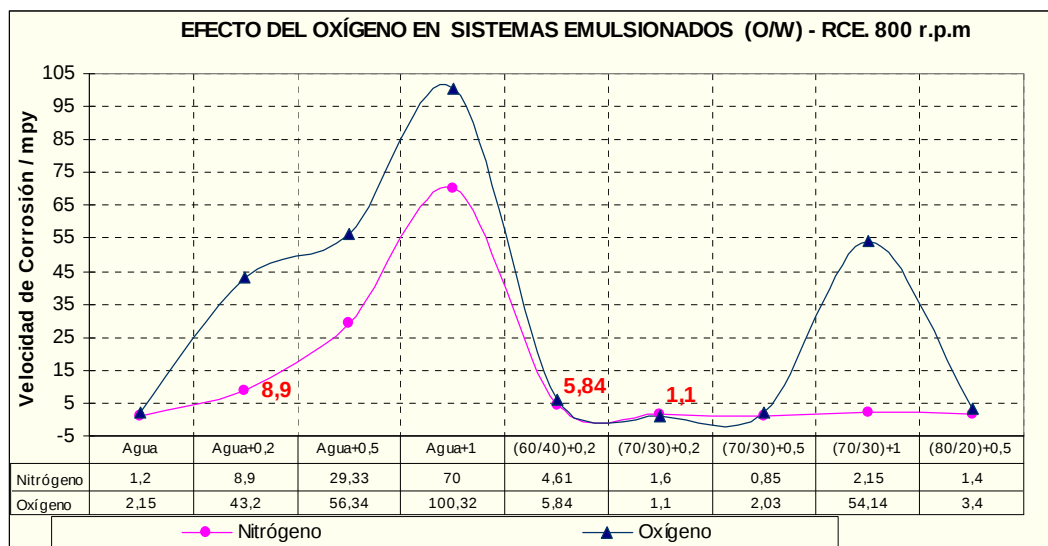


Figura 39. Influencia del Oxígeno en la velocidad de corrosión para los sistemas emulsionados (O/W) en el RCE a 1500 r.p.m.

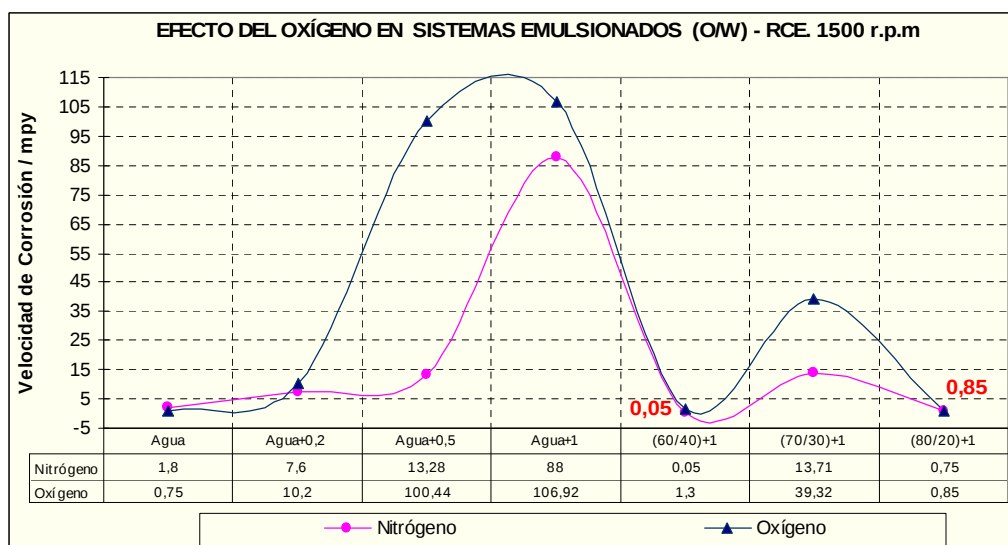


Figura 40. Efecto de la velocidad rotacional en la velocidad de corrosión para los sistemas emulsionados (O/W), saturación con Nitrógeno.

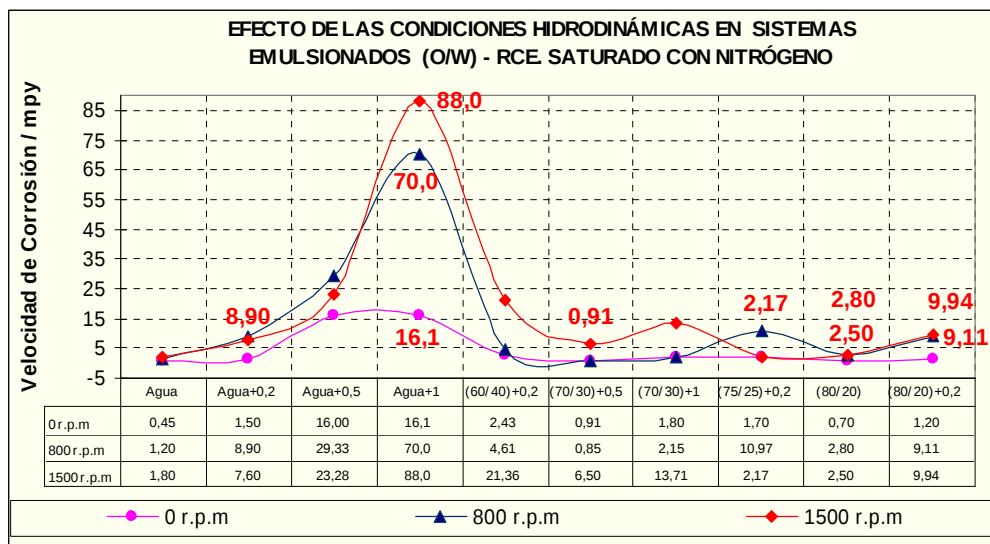


Figura 41. Efecto de la velocidad rotacional en la velocidad de corrosión para los sistemas emulsionados (O/W), saturación con Oxígeno.

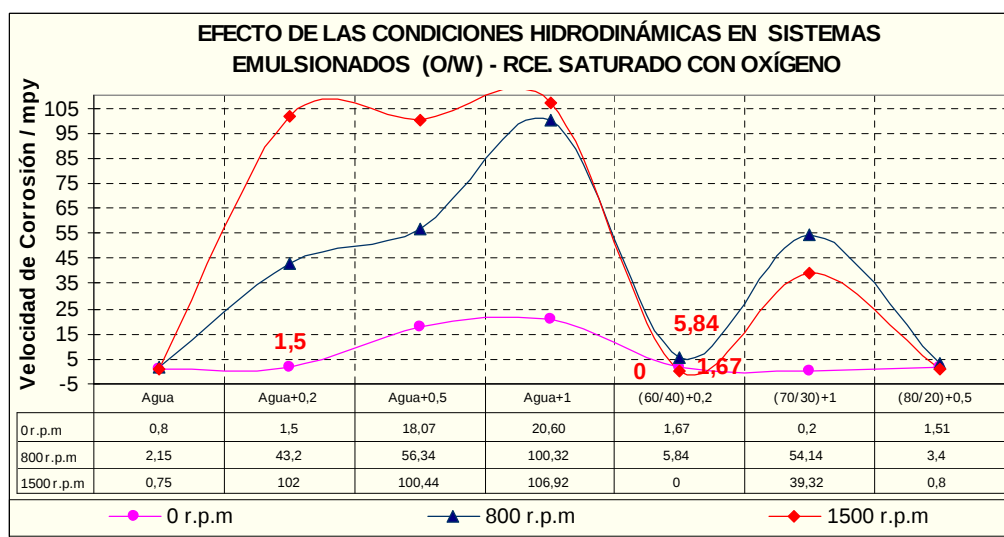


Figura 42. Velocidades de Corrosión para los sistemas emulsionados (O/W) en el RCE a 0 r.p.m.

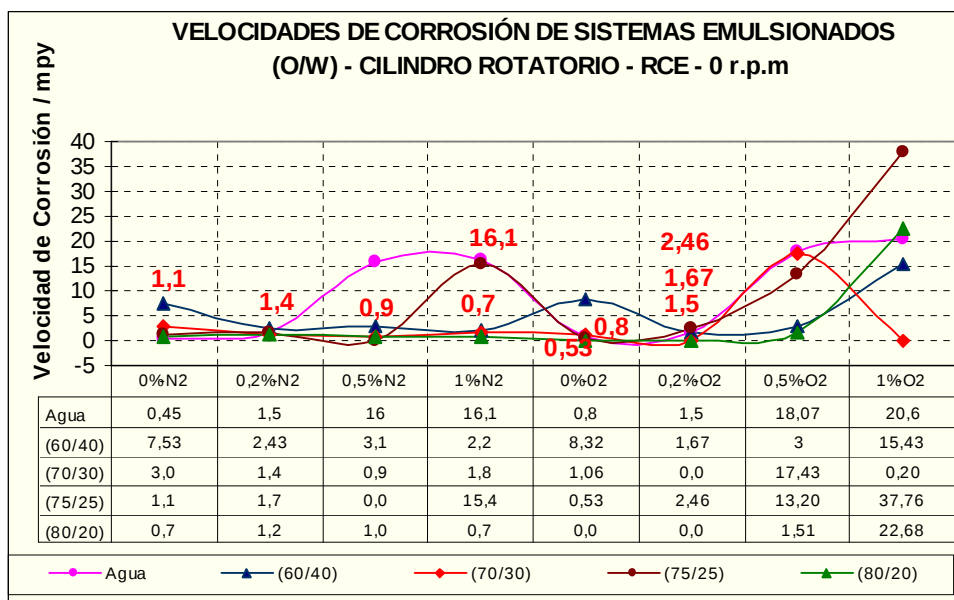


Figura 43. Velocidades de Corrosión para los sistemas emulsionados (O/W) en el RCE a 800 r.p.m.

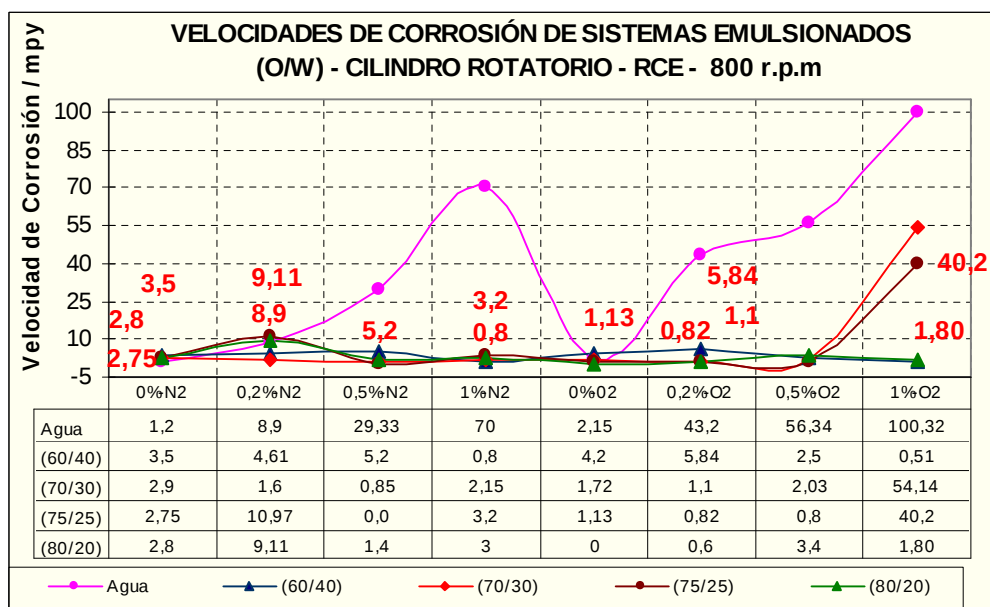


Figura 44. Velocidades de Corrosión para los sistemas emulsionados (O/W) en el RCE a 1500 r.p.m.

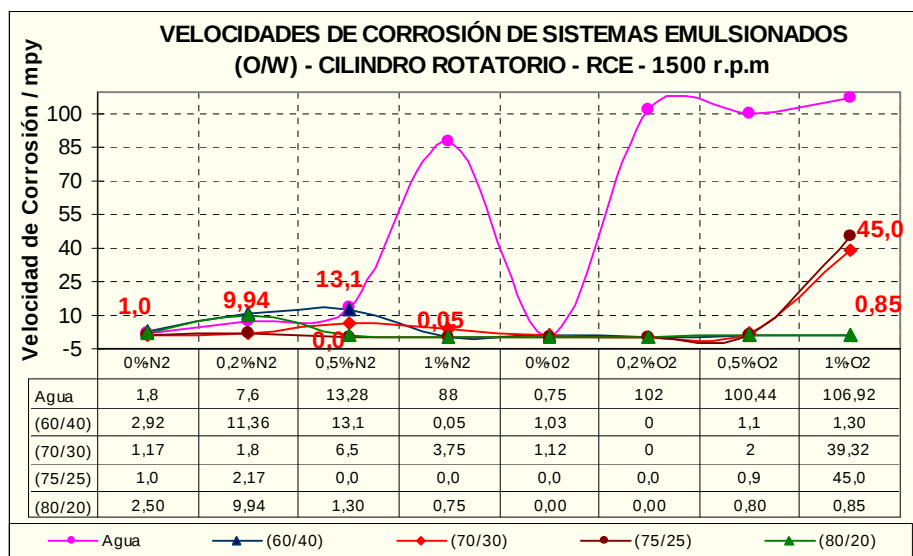


Figura 45. Estado de Corrosión que presenta el electrodo de trabajo expuesto a pruebas electroquímicas (Salmuera al 0.2%, + N₂ y 800 r.p.m.). Aumentos 40X

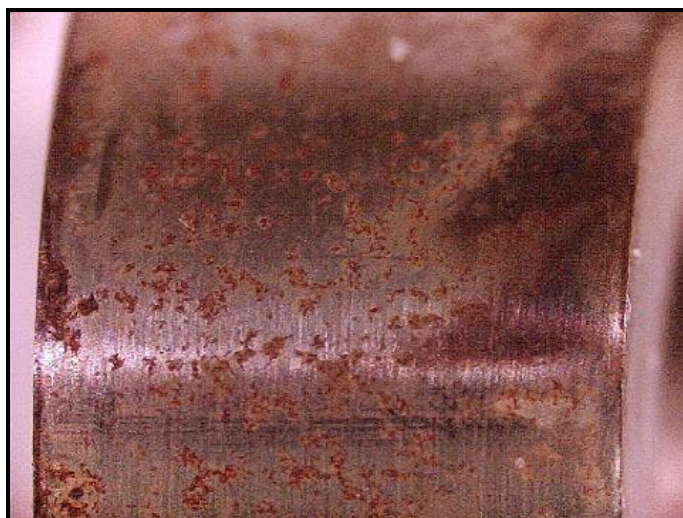


Figura 46. Estado de Corrosión que presentan los electrodos de trabajo expuesto a pruebas electroquímicas (Salmuera al 0.2%, + O₂ , 0 y 800 r.p.m.). Aumentos 8X.



Figura 47. Estado de Corrosión que presentan los electrodos de trabajo expuesto a pruebas electroquímicas (Salmuera al 0.5%, + O₂ , 1500 y 800 r.p.m.). Aumentos 8X.



Figura 48. Estado de Corrosión que presentan los electrodos de trabajo expuesto a pruebas electroquímicas (Salmuera al 0.5%, + N₂ , 1500 y 800 r.p.m.). Aumentos 8X.



Figura 49. Estado de Corrosión que presentan los electrodos de trabajo expuesto a pruebas electroquímicas (Salmuera al 1%, O₂, N₂ , 1500 r.p.m.). Aumentos 8X



Figura 50. Estado de Corrosión que presentan los electrodos de trabajo expuesto a pruebas electroquímicas (emulsión 80/20, O₂, N₂ y 1500 r.p.m.). Aumentos 8X.

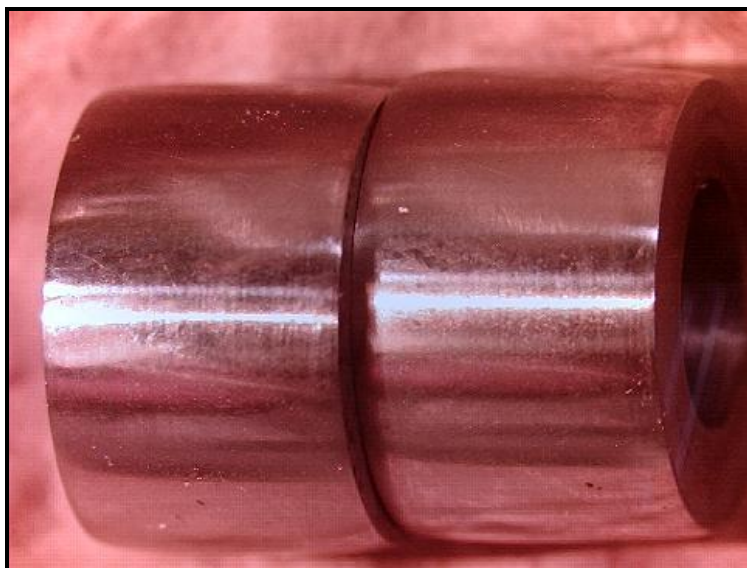


Figura 51. Estado de Corrosión que presentan los electrodos de trabajo expuesto a pruebas electroquímicas (emulsión 60/40, 0.2%NaCl, O₂, N₂ y 1500 r.p.m.). Aumentos 8X.

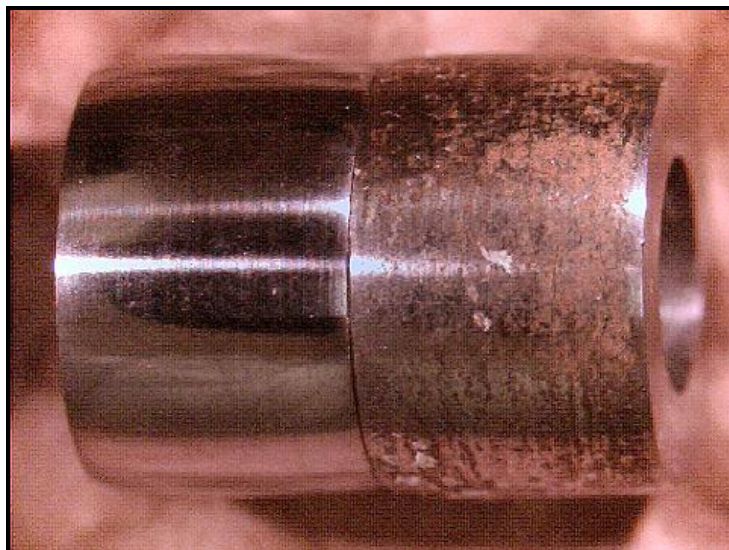


Figura 52. Estado de Corrosión que presentan los electrodos de trabajo expuesto a pruebas electroquímicas (emulsión 60/40, 0.2%NaCl, O₂, N₂ y 800 r.p.m.). Aumentos 8X.

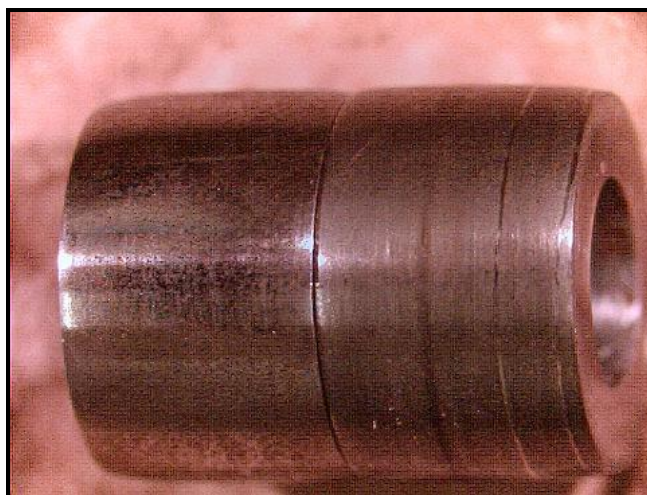


Figura 53. Estado de Corrosión que presentan los electrodos de trabajo expuesto a pruebas electroquímicas (emulsión 60/40, 0.5%NaCl, O₂, N₂ y 1500 r.p.m.). Aumentos 8X.



Figura 54. Estado de Corrosión que presentan los electrodos de trabajo expuesto a pruebas electroquímicas (emulsión 70/30, 0.5%NaCl, O₂, N₂ y 1500 r.p.m.). Aumentos 8X.



6. CONCLUSIONES

- En la preparación de emulsiones aceite en agua, la elaboración de los diagramas ternarios de fases es de gran ayuda, ya que estos permiten analizar de una manera muy detallada el efecto de uno o varios componentes de la emulsión sobre la estabilidad y tipos de emulsión que pueden llegar a formarse.
- La conductividad eléctrica más baja se obtuvo para la emulsión con mayor relación de fase interna; o sea la que contenía mayor cantidad de kerosene disperso. Al aumentar la cantidad de Kerosene en la emulsión su conductividad eléctrica disminuye en forma lineal y su viscosidad aumenta. Este comportamiento posiblemente se debe a que la fase lipofílica moja más fácil la superficie del electrodo que la fase acuosa con tensoactivo, aumentando la resistencia al transporte de iones. Esta situación dificulta el paso de señal de corriente a través de la celda de trabajo durante las mediciones.
- Con las técnicas electroquímicas de corriente directa y alterna implementadas durante esta investigación se pudieron analizar los efectos de las condiciones hidrodinámicas, del contenido de la fase interna, del contenido de NaCl en la fase acuosa, formación de películas de productos de corrosión o pasivadoras y saturación de gases en el seno de la solución en los parámetros electroquímicos y velocidad de corrosión sobre el acero AISI 1020 de sistemas homogéneos y heterogéneos, como son las emulsiones aceite en agua de alto IPR.

- Las técnicas electroquímicas de corriente alterna desarrolladas y aplicadas en sistemas homogéneos pueden utilizarse para el estudio de corrosividad en sistemas emulsionados aceite en agua de alto IPR, sin ningún tipo de restricción y permiten analizar y predecir el comportamiento electroquímico de una manera muy precisa en sistemas emulsionados de muy baja conductividad eléctrica. Los parámetros electroquímicos característicos (Resistencia a la polarización, resistencia de la solución) determinados a partir de métodos de corriente alterna, son de menor valor, pero están en el mismo orden de magnitud, comparados con los parámetros electroquímicos determinados a partir de métodos con corriente directa. Este comportamiento se hace más pronunciado a medida que aumenta el porcentaje de fase interna (mayor IPR) y/o emulsiones con baja conductividad de la fase continua.

- Las técnicas electroquímicas de corriente directa aplicadas en sistemas homogéneos pueden ser utilizadas en sistemas emulsionados aceite en agua de alto IPR, siempre y cuando la fase continua tenga una alta conductividad.

- Mediante la ayuda de los circuitos eléctricos equivalentes convencionales utilizados para analizar las gráficas obtenidas por las técnicas electroquímicas de corriente alterna, se pueden estudiar y analizar los mecanismos de corrosión que suceden en la interfase electrodo / solución de un sistema emulsionado en contacto con un electrodo AISI 1020, mediante la interpretación de los parámetros interfaciales del sistema analizado.

- Del análisis de curvas de espectroscopía de impedancias se concluyó que los dos mecanismos que controlan la velocidad de corrosión, la transferencia

de masa hacia la superficie y la ocurrencia de fenómenos superficiales, por ejemplo la formación de películas, están fuertemente influenciados por las condiciones hidrodinámicas impuestas al medio y por la conductividad eléctrica de la solución acuosa.

- La configuración y tipo de celda utilizados en los ensayos experimentales de electroquímica realizados para llevar a cabo este estudio de corrosividad de los sistemas emulsionados de alto IPR presenta una aceptable resolución, aunque se presentaron situaciones muy particulares donde se presentó “contaminación” del electrodo de trabajo con la fase lipofílica.

- La inestabilidad termodinámica de los sistemas emulsionados de alto IPR analizados en este estudio, hace que se presente una gran interferencia eléctrica durante la ejecución los ensayos electroquímicos; cuando se está realizando las mediciones de corriente y voltaje, haciendo que las curvas electroquímicas elaboradas a partir de estos datos presenten “ruido”. Este comportamiento también está influenciado por el aumento de la viscosidad de la emulsión y por interferencia que hace la fase dispersa interna a los procesos de transferencia de masa y carga

- El contenido de kerosene en la emulsión (aceite en agua), tiene una gran influencia en el comportamiento de las variables electroquímicas del sistema que se está evaluando, como son la densidad de corriente de corrosión, resistencia a la polarización, resistencia de la solución y capacitancia de la doble capa eléctrica.

- Los parámetros interfaciales y velocidad de corrosión determinados para el acero AISI 1020 sometido a un electrolito tipo heterogéneo (emulsiones aceite en agua de alto IPR) no está totalmente determinado por las variables

eléctroquímicas impuestas al sistema durante la realización de los ensayos como son condiciones hidrodinámicas atmósferas reductoras y presencia de agentes altamente conductores en el medio, además se deben tener en cuenta la influencia y el efecto en proporciones considerables de las variables propias de la emulsión (viscosidad, mojabilidad, estabilidad de las fases presentes, tensión superficial, movilidad iónica, tamaño de gota) para poder cuantificar la corrosividad de estos sistemas emulsionados sobre el electrodo de trabajo.

- El comportamiento de la capacitancia de la doble capa está fuertemente influenciado por la presencia de iones y compuestos presentes en el seno de la solución (salmuera o emulsión), que son transportados y adsorbidos sobre la superficie metálica del electrodo de trabajo.

- Las condiciones hidrodinámicas impuestas al sistema en estudio afectan la cinética de la velocidad de corrosión, ya que al aumentar la velocidad rotacional del electrodo aumenta la velocidad de corrosión, facilitando la llegada de los agentes oxidantes y reductores a la superficie del electrodo e incrementando la velocidad de corrosión del metal expuesto. Adicionalmente al aumentar la velocidad rotacional del electrodo de trabajo se obtuvo una mejor distribución y estabilidad de la emulsión, esta tiende a ser más estable, ya que se presentaron cambios menos bruscos en las medidas de corriente y voltaje durante los ensayos electroquímicos.

- La influencia de electrolitos altamente conductores y agente reductores (NaCl y oxígeno) en la electroquímica de sistemas emulsionados aceite agua de alto IPR, no tienen un comportamiento lineal y definido como en el caso de los sistemas homogéneos acuosos. El efecto de la presencia de la atmósfera fuertemente reductora, en el seno de la solución, es más

acentuado cuando el sistema homogéneo esta sometido a movimiento y la fase acuosa es altamente conductora. Este efecto es menor en sistemas emulsionados aceite agua de alto IPR.

- La adición del electrolito (NaCl) en la fase continua, adicionalmente de mejorar la estabilidad de la emulsión, aumenta la conductividad eléctrica del medio y por lo tanto aumenta la agresividad corrosiva de la emulsión sobre el acero AISI 1020 El carácter agresivo de corrosividad de un sistema emulsionado aceite en agua esta principalmente determinado por las propiedades conductoras de la fase continua.

- El control difusional y mixto de la reacción de corrosión se presenta para los diferentes electrolitos analizados (salmueras y emulsiones de alto IPR) saturados con una atmósfera rica en oxígeno para todas las condiciones de hidrodinámicos impuestas al sistema durante los ensayos

- El control por transferencia de masa de la reacción de corrosión se presenta en los diferentes sistemas aquí estudiados (salmueras y emulsiones de alto IPR) saturados con una atmósfera rica en nitrógeno y con movimiento relativo del sistema analizado

- En el proceso corrosivo a condiciones estáticas o de bajos regímenes de movimiento relativo del electrodo en presencia de una atmósfera de saturación rica en oxígeno se presentó la formación de una película sólida poco conductora sobre la superficie del electrodo (quimiadsorción de moléculas de surfactante y/o butanol y especies iónicas presentes en la solución) o posiblemente productos de corrosión,. Esto se observó tanto para el caso de electrolitos acuosos como en el caso de emulsiones.

- Al analizar en un microscopio de bajos aumentos los electrodos de acero AISI 1020, después de realizar los ensayos electroquímicos se observan dos tipos de corrosión. Para emulsiones y salmueras saturadas con nitrógeno y con NaCl en la fase acuosa corrosión tipo localizada, picado y para las emulsiones y salmueras saturadas con una atmósfera rica en oxígeno corrosión uniforme con formación de una película sólida adherida sobre toda la superficie del electrodo de trabajo.
- No se pudo establecer una relación lineal entre la velocidad de corrosión determinada y la variación de la fase interna de la emulsión. A medida que aumento la fase interna (kerosene), se observó una tendencia a la disminución de la velocidad de corrosión, pero este comportamiento es aleatorio.

7. RECOMENDACIONES

- Diseñar una celda electroquímica que tenga en cuenta las relaciones de área de electrodo de trabajo a área de extensión de electrodo de referencia. Analizar la posibilidad de utilizar celdas de corrosión que utilicen microelectrodos.
- Realizar un barrido electroquímico con corriente alterna a frecuencias menores a 10 mHZ en emulsiones de aceite en agua de alto IPR y de baja conductividad, para obtener toda la información relacionada con los fenómenos electroquímicos que ocurren en las interfases y realizar su modelamiento y ajuste mediante circuitos eléctricos específicos.
- Evaluar electroquímicamente sistemas emulsionados aceite en agua mediante técnicas que no perturben el equilibrio del sistema en estudio y que se tengan resultados en tiempo relativamente cortos, técnicas de ruido electroquímico y pulso culostático.
- Evaluar el carácter corrosivo de sistemas emulsionados aceite en agua de alto IPR para condiciones de flujo laminar y turbulento, analizando la influencia de atmósferas ricas en CO_2 , SO_2 , H_2S .
- Mediante técnicas electroquímicas de ruido electroquímico y ciclo a la polarización determinar de manera cuantitativa la tendencia al picado de sistemas emulsionados aceite en agua con presencia en la fase acuosa de un electrolito altamente conductor como el NaCl.

BIBLIOGRAFIA

ADAMSON A. W. Physical chemistry of surface; 2 ed, New York: Interscience Publisher, 1967.

ADAMS R. N. Electrochemistry at solid electrodes, New York: Marcel Denker Inc, 1969.

A. LEGAT. Electrochemical noise as the basis of corrosion monitoring. Corrosion Science. Vol 51, No 4.

BECHER P. Dielectric properties of emulsions and related systems, Enciclopedia de las emulsiones, Ed. Marcel Dekker, 1980.

_____. Emulsiones - Teoría y Práctica. Madrid: Blume, 1992.

COETZEE J. F., GARDNER C. W.(jr.); Teflon double-junction reference electrode for use in organic solvents, Analytical Chemistry, Vol. 54, Nº 14, Dic., 1982.

DEL POZO CARRASCOSA, A., DEL POZO, A.; Aplicación de la conductimétrica al estudio de la formación y estabilidad de las emulsiones fluidas O/W preparadas con emulgentes no iónicos, C.I.F- 1 (2a. ep), 309-314, 1982.

DIGGLE J. W., PARKER A. J., Liquid junction potentials in electrochemical cells involving a dissimilar solvent junction; Australian journal of Chemistry, Vol. 27, 1974.

ECHEVERRÍA F., Determinación de velocidades de corrosión en sistemas emulsionados aceite en agua, Bucaramanga: tesis de Maestría, UIS, 1995.

Emulsions and Emulsion technology. Vol. 6, Parte II, Surfactants Science Series, 1974.

FADI, S.E. and SCANTLEBURY J.D. The limitations of electrochemical impedance technique in study of electrode reactions occurring in low conductivity media; Journal of Electrochemical Society, Vol. 136, Nº. 4. April 1989.

FONSECA GONZALEZ, Jaime G. Desarrollo de una técnica experimental para la evaluación hidrodinámica de inhibidores de corrosión del acero API-5LB en presencia de dispersiones Aceite – agua saturadas con CO₂; Tesis de Maestría, Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga. 1999.

FONTANA, M.G., Corrosion Engineering. 3 ed. McGraw-Hill Book Company. 1986.

GERMANT A.; Potential of silver concentration cells with liquids of low dielectric constant, Journal of chemical physics, Vol. 10, Dic., 1942.

IVES D., JANZ G. Reference Electrodes: Theory and Practice. New York: Academic Press, , 1969.

IZUTSU K., NAKAMURA T., KITANO T., KIRASAWA Ch.; Experimental studies of the liquid junction potential between solutions in different solvents-I. Water-Organic solvent junctions, Bulletin of chemical society of Japan, Vol. 51, Nº 3, 1978.

JASINSKI R. J., EFIRD R. D.; Electrochemical corrosion measurements in crude oil, Corrosion(NACE), Vol. 43, Nº 8, 1987.

KADISH K. M., CAI S., MALINSKI T., DING J., LINX.; Impedance measurements for evaluating the stability of aqueous saturated calomel reference electrodes in nonaqueous solvents, Analytical Chemistry, Vol. 55, Nº 1, Ene., 1983.

LAST, T. A., Coulostatic Coulometer with Digital Counter. Anal. Chem. 1982, Vol 54.

LEIDHEISER, H., Jr.; Electrical and electrochemical measurements as predictors of corrosion at the metal-organic coating interface. In a discussion of corrosion control by coating. Lehigh university, 1978.

LORENZ, W. and MANFIELD, R. Determination of corrosion rates by Electrochemical DC & AC methods. End: Corrosion Science. Vol 21, No 9, 1991.

MACDONALD J. R.; Impedance spectroscopy-Emphasizing solid material and systems, New York: John Wiley & Sons, 1987.

MANFIELD, F, Polarization resistance measurements – Today's status. En: Electrochemical Techniques for Corrosion Engineering. Houston: Baboian R.

1986.

MCKUBRE M.; Techniques for AC impedance measurements in corrosion systems, Corrosion, NACE; March 9-13, 1987.

PEÑA D.; Comportamiento electroquímico de un acero AISI 1020 en emulsiones blancas inversas. Bucaramanga: Tesis de Maestría, UIS, 1994.

PIRON D. L.; The electrochemical corrosion measurements in crude oil, Corrosion(NACE), Vol. 43, N° 8,1987.

QUINTERO F; VILLARREAL J; CAICEDO C. y RAMIREZ R. El electrodo de cilindro rotatorio: Una herramienta para determinar los efectos del flujo en una tubería sobre el desempeño de inhibidores de corrosión. IV Congreso Nacional de Corrosión y Protección. Paipa, Agosto. 1997.

QUIROGA BECERRA Haydée. Corrosividad de los sistemas emulsionados O/W en condiciones hidrodinámicas; Propuesta de investigación tesis doctoral, UIS, 1994.

_____. Corrosividad en emulsiones aceite en agua O/W, bajo condiciones Hidrodinámicas controladas; tesis doctoral, Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga. 1998.

QUIROGA BECERRA Haydée, PANQUEVA J.H.; GROSSO, J.L.; RETAMOSO, C. Pseudo-ternary phase diagram used as a guide for obtaining stable emulsion. Simposio Internacional sobre micelas, Microemulsiones y monocapas en la Universidad de Florida en Gainesville. 1995.

Retamoso C y col. Procesos electroquímicos en emulsiones, proyecto UIS-ICP, Dic, 1993.

RUSLING, J. F., Computerized Method for Mechanistic Classification of One-electron potentiostatic Current-Potential Curves. Analytical Chemistry. Vol 55. No 11, Sept. 1983.

SALAGER J. L., BURREL M.; Mixing rules for optimum phase-behavior formulations of surfactant/oil/water systems, Society of Petroleum Engineers, April 1979.

_____. Optimum formulation of surfactant/water/oil systems for minimum interfacial tension or phase behavior, Society of Petroleum Engineers, June

1979.

SAWYER, D.T. y ROBERT, J.L.; Experimental electrochemistry for chemists, John Wiley y Sons, N.Y.,1974.

SCULLY, J. Electrochemical methods for laboratory corrosion testing. En: Corrosión testing and evaluation: Sylver Anniversary Volume: Baltimore: Baboian R., 1990.

SILVERMAN, D. Rotating Cylinder electrode – an approach for predicting velocity sensitive corrosion. En: The NACE International Annual Conference and Corrosion Show(13:1990: Las Vegas). Corrosion 90. Houston: NACE, 1990.

BERTOCCI, U. and HUET, F. Noise analysis applied to electrochemical system. Corrosion Science, Vol. 5, No 2.

VASSOS, B.H., EWING, G.W. Electroquímica Analítica. editorial Limusa. 1987

WANG, J.; DEWALD, H.D. Dual Coulometric-Voltametric Cells for on-line Stripping Analysis. Analytical Chemistry, Vol 55, No 6, May 1993.