

# Electrochemical behaviour of carbon steel in oil (kerosene) in water emulsion in stagnation conditions

**Darío Yesid Peña Ballesteros, Clemente Retamoso R. y Custodio Vásquez Q.**

*Grupo de Investigaciones en Corrosión (GIC), Universidad Industrial de Santander (UIS).  
Carrera 27, Calle 9. A.A. 678. Bucaramanga, Santander, Colombia.  
Fax: 6320471. E-mail: icorros@uis.edu.co*

## Abstract

Oil in water emulsions, which contain water as a continuous phase, show good conditions to allow a flow of electric current. Therefore, the corrosion process may be promoted for this kind of system. This study point out results obtained in an interface of kerosene in water emulsion and carbon steel; where the kerosene-water ratio varies from 0 to 70%. The emulsion was in stagnated conditions during the tests. The results were analyzed with the electrochemical impedance technique and the behaviour of the metal-emulsion interface represent using equivalent circuits under the different conditions tested. The corrosion type was uniform without any evidence of localized attack due to kerosene contents.

**Key words:** Oil in water emulsions, carbon steel, corrosion, electrochemical impedance technique.

## Comportamiento electroquímico de un acero al carbono en emulsiones aceite (keroseno) en agua en condiciones de estancamiento

### Resumen

Las emulsiones aceite en agua (O/W), por tener como fase continua el agua, presentan buenas condiciones para conducir electroquímicamente la corriente eléctrica. Por lo tanto, el proceso de la corrosión puede ser promovido por este tipo de sistemas. En este trabajo se hace referencia a los resultados obtenidos en una interfase compuesta por un acero al carbono AISI 1020 en una emulsión keroseno en agua; con relaciones de keroseno en agua que van desde 0 hasta un 70%. La emulsión siempre se mantuvo sin movimiento durante los ensayos. Los resultados son analizados a partir de la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica y el comportamiento de la interfase metal-emulsión se simula utilizando circuitos equivalentes para las diferentes condiciones de ensayo. En general, la corrosión fue del tipo uniforme, en los sitios donde el keroseno no pudo cubrir completamente la superficie y por lo tanto, disminuyó la velocidad de corrosión.

**Palabras clave:** Emulsiones aceite en agua, acero al carbono, corrosión, impedancia electroquímica.

### Introducción

El sistema que se analiza en este estudio corresponde a uno en el cuál una superficie metálica esta en contacto con una emulsión y exis-

ten posibles condiciones para el paso de corriente eléctrica a través de la interfase. Esta situación es muy similar al caso fisico químico de sistemas de superficie sólida-fluido continuo-fluido disperso. Los sistemas dispersos son muy útiles, en

especial las emulsiones y sistemas de soluciones miscelares o microemulsiones. Entre sus aplicaciones se pueden mencionar muchos artículos de consumo diario en campos tales como de los alimentos, la farmacia, el aseo personal y otros no menos comerciales (1-3).

En los sistemas emulsionados generalmente se encuentran dos tipos de fases: una hidrófila y otra lipófila, además de agentes tensoactivos disueltos o dispersos en alguna de las dos fases y acumulados en las diferentes interfaces que se forman en el sistema. La corriente eléctrica se puede transmitir en estos sistemas, con algunas dificultades debido a la presencia de la fase no polar, especialmente cuando ésta es la fase continua.

La corrosión que se presenta en las emulsiones es, en general, uniforme a lo largo del material, pero en algunos sectores se pueden formar gotas o partes continuas de solución acuosa, las cuáles son favorables para la formación de ataque localizado, especialmente en aquellos casos en que se tienen sustancias que hacen susceptible el material al ataque localizado.

El trabajo que se realizó tuvo por objeto analizar los posibles fenómenos electroquímicos que ocurren en la interfase metal-emulsión aceite (keroseno) en agua, bajo condiciones de estancamiento y la manera de como representarlos utilizando un sencillo programa de simulación. En la actualidad se acaba de ejecutar la fase final del programa, en la cual se desarrollaron modelos para emulsiones del mismo tipo bajo condiciones hidrodinámicas.

En un estudio anterior (4), las curvas de resistencia a la polarización, pendientes de Tafel y potenciales de corrosión, fueron fuertemente influenciados por el contenido de fase dispersa. A medida que se aumentó la fase dispersa, se observó un aumento en la dispersión de los datos y cuando se utilizó la emulsión 70/30, no se logró obtener algún valor de velocidades de corrosión para el acero AISI 1020, debido al alto grado de resistividad de la emulsión. Esto indica que al aumentar la viscosidad de la emulsión, los procesos de transferencia de carga se dificultan altamente y no se logra que fluya corriente a través de la celda electroquímica a los potenciales aplicados.

## Experimentación

La formulación, estabilidad y formación de las emulsiones de keroseno en agua fue descrita en un trabajo preliminar (5). La emulsión fue formada por keroseno en relaciones 20, 45 y 70% en peso (IPR), en agua deionizada que contenía un agente tensoactivo aniónico como estabilizador de la emulsión. El metal a estudiar (ET) fue un acero AISI 1020 con un acabado final superficial hasta paño microcloth con pasta de diamante de 1  $\mu\text{m}$ . Todas las pruebas fueron llevadas a cabo a temperatura ambiente y en condiciones de aireación y deaireación y se realizaron en todos los casos, luego de transcurridos 20 horas de estar sumergido el ET en la emulsión. Durante los ensayos se observó separación en la emulsión, obteniéndose una capa de aceite en la parte superior de la emulsión, cuyo espesor aumentó con el IPR de la emulsión, pero aún en el caso más extremo (IPR 70%), esta cantidad no fue representativa.

### Comportamiento dieléctrico de las soluciones

Con este ensayo se pretendió encontrar la resistencia de la solución y la capacitancia de la misma. El equipo utilizado fue un potenciómetro PARC 273A y un analizador de frecuencia SOLARTRON 1255. La celda utilizada (YSI, modelo 3402) estaba conformada por dos placas de platino platinizado con una constante de celda de  $0,1 \text{ cm}^{-1}$ . El rango de frecuencias utilizadas en éste y en los posteriores ensayos, estuvo entre 100.000 y 5 Hz y la amplitud de la señal entre 5 y 20 mV; de acuerdo al tipo de emulsión.

### Comportamiento del acero en las emulsiones

Para lograr obtener el circuito equivalente que simula la interfase metal/emulsión, se utilizó un potenciómetro PARC 273A junto con un analizador de la frecuencia SOLARTRON 1255. La celda utilizada fue del tipo plana de la PARC, utilizando como electrodo de referencia un calomel modificado (la punta del Luggin contenía un gel de Agar-%5 KCl), un electrodo de platino como contraelectrodo y como electrodo de trabajo un acero AISI 1020 de  $1 \text{ cm}^2$  de área geométrica.

Al comienzo, las mediciones realizadas con el electrodo de calomel modificado no fueron satisfactorias, para el caso de las emulsiones, debido al taponamiento de la punta del Luggin con las gotas de keroseno (diámetro promedio de menos de 10  $\mu\text{m}$ ), por lo que se optó utilizar la técnica de los dos electrodos, donde un acero inoxidable AISI 304 (una lámina de 34  $\text{cm}^2$  pulida a lija 600) hace el papel de contraelectrodo y electrodo de referencia, colocado a una distancia de 9 cm del electrodo de trabajo. Aunque la distancia de separación es grande, la caída óhmica es compensada por el área del electrodo funcional. Para las soluciones acuosas de tensoactivo, se utilizó nuevamente el electrodo de calomel modificado y como contraelectrodo una malla de platino.

Debido a problemas de estabilización del sistema a estudiar, encontrados por encima de 1000 Hz, los diagramas de Nyquist para el acero AISI 1020 en las soluciones acuosas de tensoactivo, se trazaron en un intervalo entre 1000 Hz a 10 mHz.

Cabe destacar que el análisis que a continuación se hace corresponde a resultados preliminares y por lo tanto, es una primera aproximación, ya que un análisis más a fondo implica la utilización de otras técnicas más complejas, para realizar la comprobación final del circuito propuesto.

## Resultados

En la Tabla 1 se muestra los valores de capacitancia y resistencia para cada una de los medios ensayados obtenidos con la celda explicada anteriormente. Estos valores fueron interpretados por medio de un software instalado en el laboratorio de corrosión del ICP (Equivalent circuit versión 3,97 de la PARC).

Los diagramas de Nyquist para el comportamiento del acero con las diferentes soluciones obtenidos a partir de los ensayos de impedancia se observan en las Figuras 1 a 8.

## Discusión de Resultados

### Comportamiento dieléctrico de las soluciones

Para un mismo medio, se observa que los valores no variaron significativamente cuando se burbujea oxígeno o nitrógeno. Sólo se observó una diferencia un poco más alta para el caso de la emulsión 70/30, pero esto se le puede adjudicar al hecho que esta emulsión tiene una alta viscosidad y por consiguiente al burbujearle un gas, se forman pequeñas burbujas que son difíciles de eliminar y eventualmente se sitúan entre las placas de la celda de platino y por lo tanto incrementan la resistividad (Figuras 1 a 8).

Tabla 1. Valores de capacitancia y resistencia de las diferentes soluciones ensayadas a temperatura del laboratorio

Medio Ensayado	Capacitancia (F)	Resistencia de la Solución ( $\Omega$ )
Agua deionizada desaireada	1,954E-10	1335
Agua deionizada aireada	1,832E-10	1361
Solución acuosa de tensoactivo deaireada*	9,461E-9	472,18
Solución acuosa de tensoactivo aireada*	1,910E-8	477,8
Keroseno	1,128E-10	5,43E6
Emulsión 20/80 deaireada	6,39E-6	726,63
Emulsión 20/80 aireada	7,068E-6	717,39
Emulsión 45/55 deaireada	2,75E-7	794,06
Emulsión 45/55 aireada	3,23E-7	803,7
Emulsión 70/30 deaireada	2,14E-9	1187
Emulsión 70/30 aireada	1,81E-9	1456,7

\* 1000 ppm de GR7M en agua deionizada.

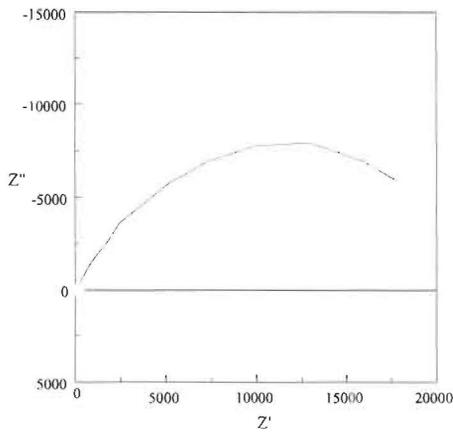


Figura 1. Diagrama de Nyquist para el acero AISI 1020 en la solución acuosa de tensoactivo deaireada a 15 mV de amplitud.

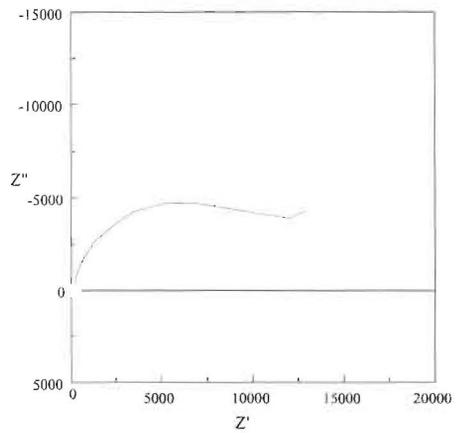


Figura 2. Diagrama de Nyquist para el acero AISI 1020 en la solución acuosa de tensoactivo aireada a 15 mV de amplitud.

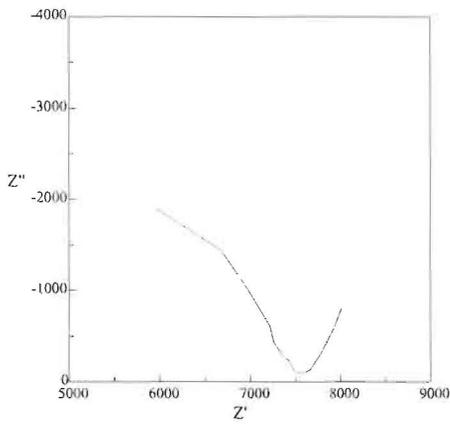


Figura 3. Diagrama de Nyquist para el acero AISI 1020 en la emulsión 20/80 deaireada a 20 mV de amplitud.

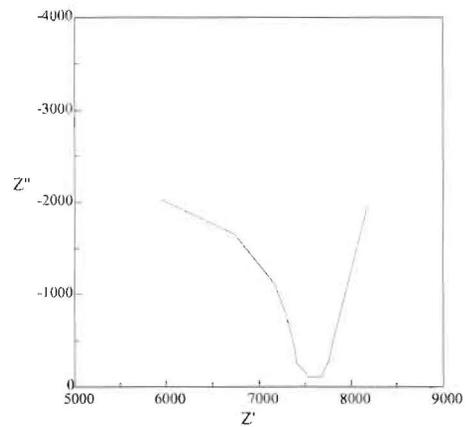


Figura 4. Diagrama de Nyquist para el acero AISI 1020 en la emulsión 20/80 aireada a 20 mV de amplitud.

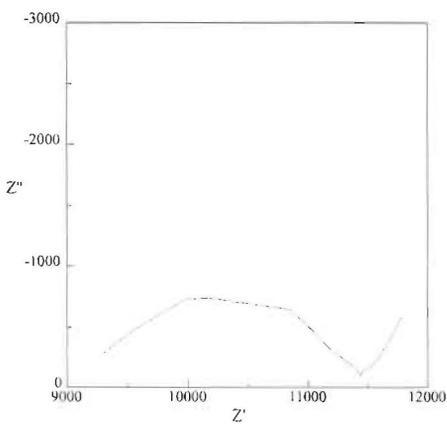


Figura 5. Diagrama de Nyquist para el acero AISI 1020 en la emulsión 45/55 deaireada a 20 mV de amplitud.

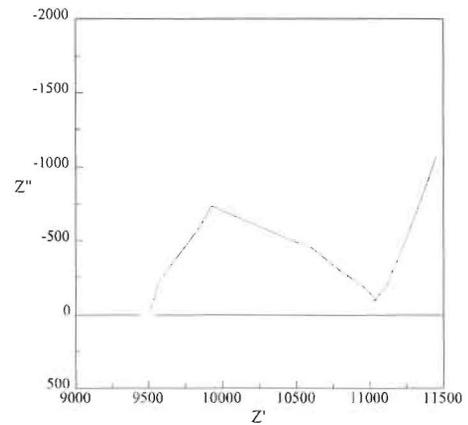


Figura 6. Diagrama de Nyquist para el acero AISI 1020 en la emulsión 45/55 aireada a 20 mV de amplitud.

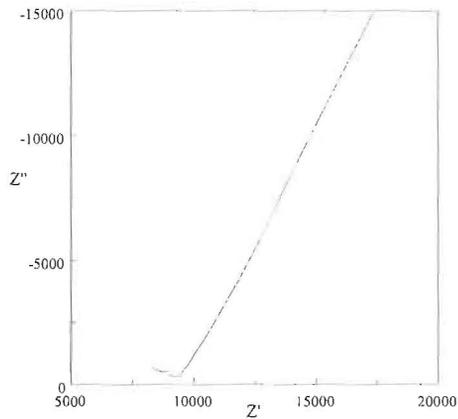


Figura 7. Diagrama de Nyquist para el acero AISI 1020 en la emulsión 70/30 deaireada a 20 mV de amplitud.

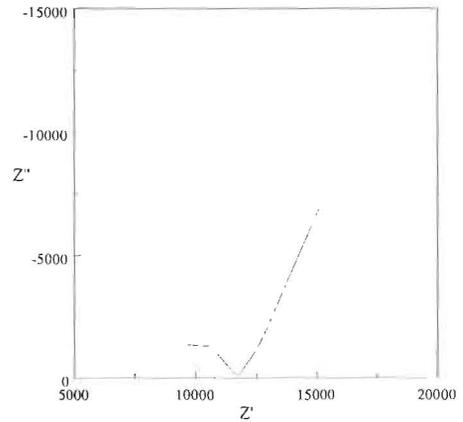


Figura 8. Diagrama de Nyquist para el acero AISI 1020 en la emulsión 70/30 aireada a 20 mV de amplitud.

El tensoactivo aniónico disminuye la resistividad del agua deionizada (en un poco más de la mitad) además, a medida que aumenta el porcentaje de keroseno aumenta la resistencia de la emulsión hasta alcanzar un valor de 1456 ohmios (Tabla 1).

En la misma tabla se observa que la capacitancia disminuye en un orden de magnitud a medida que aumenta el keroseno en la emulsión. Esto indica que al disminuirse la capacitancia, la emulsión se hace menos conductora, reafirmando lo anteriormente dicho en este estudio. Por lo tanto, los medios con más alta resistividad tuvieron valores de capacitancia del orden de  $10^{-10}$  faradios.

### Comportamiento del acero en las emulsiones

La Figura 9 mostrará los diferentes circuitos equivalentes obtenidos después de simular la interfase para el acero en las distintas soluciones ensayadas. Las unidades de la resistencia son ohmios, para la capacitancia es faradios y para pseudocapacitancia  $Q$  son mho.

Para el caso del acero en la solución con tensoactivo, el circuito que simula la interfase es un circuito de Randles  $R(RQ)$  (Figura 9a), donde: R-1: Resistencia de la solución, R-2 resistencia a la polarización y  $Q$ -3 es la pseudocapacitancia de la doble capa eléctrica.

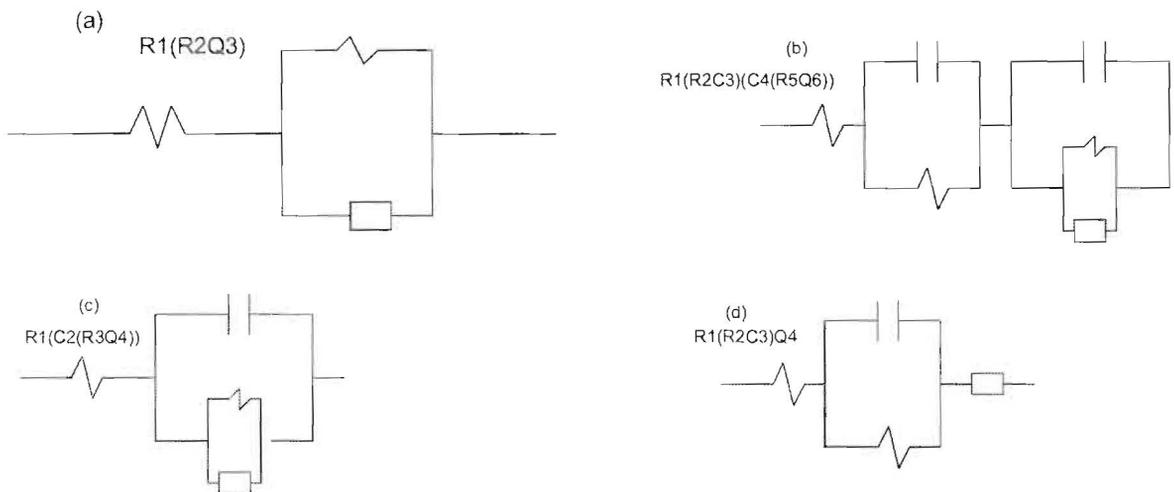


Figura 9. Circuitos equivalentes que simulan la interfase metal/solución.

Los valores fueron  $R1 = 1,2818E + 02$  ohmios,  $R2 = 2,1044E + 04$  ohmios y  $Q-3 = 1,0120E-04$  mho para la solución deaireada y  $R1 = 1,8255E + 02$ ,  $R2 = 1,2017E + 04$  y  $Q-3 = 6,5808E-05$  para la solución aireada.

Se observa que la resistencia de la solución es menor si se compara con la encontrada cuando se utilizó la celda de conductividad; esto puede ser debido al mismo diseño de la celda y a la simulación por medio del circuito equivalente. Con el valor de la resistencia a la polarización y las pendientes de Tafel, se puede encontrar la velocidad de corrosión en mpy mediante la utilización de las siguientes ecuaciones:

$$I_{\text{corr}} = \beta_A \beta_B / 2,3 R_p (\beta_A + \beta_B) \quad (1)$$

$$V_{\text{corr}} = 0,131 I_{\text{corr}} EW / AD \quad (2)$$

donde:

$\beta_A$ : Pendiente anódica de Tafel

$\beta_B$ : Pendiente catódica de Tafel

$R_p$ : Resistencia a la polarización (Ohmios)

$I_{\text{corr}}$ : Corriente de corrosión en  $iA/cm^2$

$V_{\text{corr}}$ : Velocidad de corrosión en mpy

$EW$ : Peso equivalente (g/eq)

$A$ : Área de la probeta en pulgadas cuadradas

$D$ : Densidad de la probeta en  $g/cm^3$

El valor de la velocidad de corrosión es de 0,60 mpy, esta de acuerdo con los valores encontrados por medio de los ensayos gravimétrico y de resistencia a la polarización (4). La resistencia a la polarización disminuye casi a la mitad cuando la solución acuosa esta aireada, lo que implica que la velocidad de corrosión aumenta a 1,30 mpy. Este valor es similar al encontrado por medio de la resistencia a la polarización, pero no con el de gravimetría; por lo explicado anteriormente.

No hubo gran diferencia entre el valor de la resistencia de la solución aireada y deaireada.

En la emulsión 20/80, el circuito equivalente es  $R(RC)(C(RQ))$  (Figura 9b), donde: R-1 es la resistencia de la solución, R-2 es la resistencia de transferencia de carga, C-3 es la capacitancia de la emulsión, C-4 es la capacitancia de la doble capa eléctrica, R-5 es la resistencia de la solución acuosa y Q-6 es el elemento de fase constante (elemento de difusión). La Tabla 2 muestra los valores de los elementos del circuito equivalente.

Se observa que el sistema es más complejo que el anterior, ya que a pesar que el porcentaje de keroseno no es muy alto, permite que haya contribución de la solución acuosa y se acentúe un poco más el proceso de difusión y adsorción. Prácticamente son dos circuitos en serie, donde el primero representa el comportamiento de la emulsión como tal y el segundo el comportamiento de la interfase metal/emulsión.

El valor de la resistencia de la emulsión es muy alto comparado con el encontrado por medio de la celda de platino y esto se debe, según Faidi (6), a la distancia entre el electrodo de trabajo y referencia. A mayor distancia entre ambos, mayor es la resistencia de la solución. Por el contrario, en otro trabajo (7), con el mismo tipo de emulsiones utilizadas en el presente trabajo, se demostró que la distancia entre el electrodo de referencia y el de trabajo no tuvo mayor influencia cuando se trazaron curvas anódicas para una emulsión con un IPR de 50%; además, no se observaron diferencias acentuadas en los parámetros electroquímicos estudiados cuando la emulsión estaba aireada o deaireada.

En la emulsión 45/55, el circuito equivalente fue el siguiente:  $R(C(RQ))$ , donde R-1 es la resistencia de la emulsión, C-2 es la capacitancia de la doble capa eléctrica, R-3 es la resistencia de transferencia de carga y Q-4 es el elemento difu-

Tabla 2. Parámetros del circuito equivalente para el sistema acero AISI 1020 en la emulsión 20/80

Emulsión	R-1 E + 03 Ohmios	R-2 E + 03 Ohmios	C-3 E-010 Faradios	C-4 E-07 Faradios	R-5 E + 02 Ohmios	Q-6 E-05 mho
Deaireada	3,418	3,924	2,970	2,254	2,237	9,992
Aireada	3,196	4,284	2,799	5,976	2,137	2,229

sional (Figura 9c). La Tabla 3 muestra los valores de los elementos del circuito equivalente.

Es un circuito de Randles incluyendo un elemento difusional en paralelo con la resistencia de transferencia de carga donde se observa que el control es un poco más difusional (de acuerdo al valor de  $Q$ ) y la resistencia de la solución aumentó con respecto a la emulsión 20/80, aunque sigue siendo más alta con respecto a la encontrada con la celda de platino.

El domo formado no es un semicírculo ideal y esto, para algunos autores, se atribuye a fenómenos tales como la dispersión de la frecuencia, y recientemente a superficies bloqueadas bajo transporte de masa debido a una capa de fase oleica (8, 9).

Por último para la emulsión 70/30, el circuito es  $R(RC)Q$ , donde R-1 es la resistencia de la emulsión, R-2 es la resistencia de la transferencia de carga, C-3 es la capacitancia de la doble capa eléctrica y  $Q$ -4 es el elemento difusional (Figura 9d). La Tabla 4 muestra los elementos del circuito equivalente. Debido a que el círculo inicial es muy pequeño y a baja frecuencia se observa una línea recta bastante pronunciada, se puede decir que el control es difusional, por ello se tiene el elemento  $Q$  en serie con el circuito de Randles.

El valor de la resistencia de las emulsiones no está de acuerdo con las encontradas por medio de las medidas de conductividad y esto se debe, a la distancia entre electrodos, al sistema

de aireación y a la influencia de la cantidad de keroseno entre ellos.

## Conclusiones

Se obtuvieron circuitos equivalentes que representan el comportamiento de un acero AISI 1020 en la solución acuosa de tensoactivo y las emulsiones utilizando la configuración de la celda plana con dos electrodos.

En los diagramas de Nyquist obtenidos se observó una dispersión en los datos debido a la naturaleza misma de las emulsiones, no son sistemas termodinámicamente estables, debido a que cambian lentamente con el tiempo y esto, dificultó en alto grado el análisis e interpretación de los circuitos equivalentes.

A medida que aumenta el contenido de keroseno en la emulsión, el domo a alta frecuencia empieza a disminuir y se acentúa más el proceso de difusión debido a la aparición de una línea recta a baja frecuencia. Lo anterior indica que existe difusión a través de las capas de keroseno de especies como el oxígeno y que a medida que se aumenta la cantidad de keroseno en la emulsión, se dificulta más la difusión del oxígeno hacia el sustrato del acero.

Se obtuvieron resultados aceptables para el acero AISI 1020 en la solución acuosa de tensoactivo, utilizando la técnica de tres electrodos, ya que con el valor de resistencia a la polarización encontrado por medio del diagrama de Nyquist, se

Tabla 3. Parámetros del circuito equivalente para el sistema acero AISI 1020 en la emulsión 45/55

Emulsión	R-1 E + 03 Ohmios	C-2 E-09 Faradios	R-3 E + 03 Ohmios	Q-4 E-05 mho
Deaireada	9,395	6,245	1,780	30,425
Aireada	9,587	15,927	1,371	6,725

Tabla 4. Parámetros del circuito para el sistema acero AISI 1020 en la emulsión 70/30

Emulsión	R-1 E + 03 Ohmios	R-2 E + 03 Ohmios	C-3 E-09 Faradios	Q-4 E-06 mho
Deaireada	7,856	1,445	1,828	5,025
Aireada	8,752	2,832	0,735	10,467

obtuvieron velocidades de corrosión similares a las encontradas con la técnica de resistencia a la polarización realizada en trabajos preliminares.

Los circuitos equivalentes encontrados son una primera aproximación para interpretar lo que sucede en la interfase metal - emulsión que-roseno en agua y pueden estar sujetos a cambios, de acuerdo a las herramientas que se tengan para corroborar el circuito.

### Agradecimientos

Los autores quieren agradecer a COLCIENCIAS por la financiación del proyecto, al grupo de Reología y de Corrosión del Instituto Colombiano del Petróleo-ICP y al grupo de investigaciones en corrosión de la UIS, por su ayuda y colaboración en los diferentes ensayos.

### Referencias Bibliográficas

1. Becher P.D.: "Emulsiones: teoría y práctica". Editorial Blume. Madrid, 1972.
2. Clause M.: "Encyclopedia of emulsion technology". Marcel Dekker Ed. 1982.
3. Adamsom A.W.: "Physical chemistry of surfaces". John Wiley and Sons. London. 1982.
4. Peña D.Y., y otros: "Corrosividad de emulsiones aceite en agua en condiciones de estancamiento". Memorias Primer congreso de corrosión NACE-región latinoamericana y primer congreso Venezolano de corrosión. Artículo 94159. Maracaibo. Noviembre. 1994.
5. Peña D.Y.: "Comportamiento electroquímico de un acero AISI 1020 en emulsiones blancas inversas. Tesis de Maestría. UIS. Bucaramanga. 1994.
6. Faidi S. y Scantlebury J.: "The limitations of the electrochemical impedance technique in the study of electrode reactions occurring in low conductivity media". J. Electrochem. Soc. Vol. 136, N°4. (1989) 990.
7. Echeverría F.: Determinación de velocidades de corrosión en sistemas emulsionados aceite en agua. Tesis de Maestría, UIS, 1995.
8. Quiroga H y otros: The corrosion of carbon steel in oil-in-water emulsions under controlled hydrodynamic conditions. Corrosion Science. Vol. 42. p 561-575. 2000.
9. Quiroga H: Corrosiveness of oil in water emulsions under hydrodynamic conditions. Ph.D thesis. Chemical engineering school, Industrial University of Santander, Colombia, 1998.

Recibido el 30 de Abril de 2001

En forma revisada el 31 de Julio de 2002