



Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia

ISSN: 0120-6230

revista.ingenieria@udea.edu.co

Universidad de Antioquia

Colombia

Echeverría, Félix; Peña, Darío; Vásquez, Custodio
Medición del potencial de electrodo en sistemas emulsionados de queroseno en agua
Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia, núm. 30, diciembre, 2003, pp. 78-88
Universidad de Antioquia
Medellín, Colombia

Disponible en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=43003008>

- Cómo citar el artículo
- Número completo
- Más información del artículo
- Página de la revista en redalyc.org

redalyc.org

Sistema de Información Científica

Red de Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal

Proyecto académico sin fines de lucro, desarrollado bajo la iniciativa de acceso abierto

Medición del potencial de electrodo en sistemas emulsionados de queroseno en agua

*Félix Echeverría**, *Darío Peña***, *Custodio Vásquez***

(Recibido el 19 de noviembre de 2002. Aceptado el 8 de mayo de 2003)

Resumen

Este estudio fue llevado a cabo teniendo en cuenta los problemas que se encuentran cuando se utilizan electrodos de referencia comunes, como el de calomel saturado con un puente de KCl, para medir los potenciales de electrodo en emulsiones de queroseno en agua. Cuatro celdas de referencia fueron ensayadas, buscando la compatibilidad con las características de cada una de las fases (queroseno y acuosa) inherentes a la naturaleza de estos sistemas emulsionados. La celda SCE/Sat KCl/Agar 3% + 0,1 M KCl// fue utilizada como la celda de referencia. Los sistemas de corrosión estudiados fueron una solución acuosa de KCl saturada, una solución acuosa con 1.000 ppm de un surfactante aniónico (GR-7M) y varias emulsiones queroseno en agua con porcentajes en peso de queroseno de 5, 20, 40 y 60. La celda //Agar-GR7M (1%)/GR7M (1%)/SCE fue escogida como la más conveniente debido a su larga estabilidad con el tiempo y a sus bajos potenciales de unión.

----- *Palabras clave:* emulsión aceite en agua, electrodos de referencia, curvas de polarización, geometría de celdas.

Measurement of electrode potential in oil in water emulsions

Abstract

This study was performed taking into account the problems found when common reference electrode systems like SCE with a saturated KCl bridge are used. Tests were carried out to establish the most appropriate reference electrodes for measurement of electrode potentials in emulsions kerosene in water. Four reference cells were tested, looking for compatibility between aqueous and oil phases inherent to the nature of these emulsion systems. The cell SCE/Sat KCl/Agar 3% + 0,1 M KCl// was taken as reference cell. The corrosion systems studied were aqueous solution of saturated KCl, aqueous solution containing 1.000 ppm of anionic surfactant (GR-7M) and kerosene in

* Grupo de Corrosión y Protección. Facultad de Ingeniería. Universidad de Antioquia. Medellín, Antioquia, Colombia. corrosion.ingenieria@udea.edu.co.

** Grupo de Investigación en Corrosión, GIC. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, Santander, Colombia. icorros@uis.edu.co.

water emulsions with 5, 20, 40 and 60 weight per cent. The cell //Agar-GR7M (1%)/GR7M (1%)/SCE was chosen due to its long stability with time and small joining potentials.

----- *Keywords:* oil in water emulsion, polarization curves, reference electrodes, cell geometry

Introducción

En la actualidad el uso de sistemas coloidales, en especial de las emulsiones y microemulsiones y en algún grado de las dispersiones, ha tomado un gran auge. Así, la aplicación de estos sistemas incluye desde productos de uso diario como alimentos y artículos de aseo hasta sustancias de uso puramente industrial tales como medios de separación en el procesamiento del petróleo y sus derivados.

En el caso de los sistemas emulsionados, además de la presencia de las fases formadoras de la solución, es decir, sustancias polares, hidrófilas y otra u otras fases compuestas por sustancias no polares, lipófilas, se requiere la presencia en el medio polifásico de una o más sustancias coadyuvantes a la formación y estabilización del sistema. Estos agentes se encuentran preferentemente disueltos en alguna de las fases y se acumulan en las diferentes interfaces que se forman en el medio.

La transmisión de carga eléctrica a través de este tipo de medios depende principalmente de la fase continua. Así, si ésta es no polar, se tendrá gran resistencia al paso de la corriente y viceversa; aunque hasta el momento no es claro el grado de importancia que tiene la fase dispersa en tal fenómeno eléctrico.

Así como el transporte de carga, que es fundamental para la ocurrencia del proceso electroquímico denominado corrosión, el carácter polar de las fases influirá en el mayor o menor ataque que ocurra sobre el metal: aumenta cuando la fase continua es un electrolito altamente conductor, por ejemplo agua, y disminuye para el caso de una sustancia muy resistiva como un hidrocarburo o algún otro medio orgánico de baja conductividad eléctrica. Así mismo, las concentraciones de iones en una u otra fase determinarán el comportamiento de la misma frente al proceso corrosivo.

La aplicación de sistemas tradicionales (diseñados para medios acuosos), en mediciones electroquímicas de emulsiones, ha tenido un éxito que

varía mucho con el tipo de emulsión, según su relación de fase interna, la naturaleza química de los componentes, el tipo de tensoactivo, etc. La respuesta y el éxito defieren según la clase de sistema de medida utilizado, sin que exista un total acuerdo en cuanto a qué sistema se aplica a uno u otro medio. Por ejemplo, algunos recomiendan la utilización de un puente salino de agar-agar con KCl u otra sal disuelta; otros recomiendan la utilización de uniones de vidrio esmerilado de alto flujo y fácil limpieza cuando se trabaja con emulsiones O/W. En realidad lo único que se ha deducido de todas estas incongruencias es que cada sistema electroquímico se acomoda mejor a un determinado sistema de medición y por tanto, antes de realizar cualquier tipo de estudio de corrosión en emulsiones se deberán optimizar los sistemas de medida.

El presente trabajo presenta ensayos llevados a cabo para el establecimiento de los electrodos de referencia más apropiados para la medición de los potenciales de electrodo en emulsiones de queroseno en agua.

Medida del potencial de electrodo [1, 2]

El potencial de un solo electrodo o media celda no se puede obtener directamente y necesita por lo menos dos terminales conectados a dos diferentes puntos entre los cuales se va a medir la caída de potencial; un terminal va conectado al electrodo metálico de trabajo y el otro a un punto que permita hacer conexión a través de la solución.

La inmersión del segundo terminal creará otra interfase entre la solución y dicho extremo, cuya diferencia de potencial deberá contabilizarse dentro de la medición. Esta segunda interfase no permitirá obtener el valor correcto del potencial del electrodo de trabajo, por tanto, esta medida se debe realizar con respecto a algún electrodo de referencia cuyo potencial sea estable y reproducible.

Aunque la medición en sí es fácil de hacer, su interpretación se puede complicar debido a la

presencia de potenciales de unión entre las soluciones de diferente composición, por resistencia en las celdas (iR) y por polarización interna de los electrodos debido a la ocurrencia de cambios químicos producidos por el paso de corriente.

Electrodos de referencia para uso en solventes de muy baja conductividad [1, 3]

Uno de los mayores problemas que surgen en medios con baja constante dieléctrica, como las emulsiones, es disminuir la caída óhmica que perturba y distorsiona las medidas realizadas tanto con corriente alterna como con directa. En este sentido el uso de un electrodo dual, en el que se conjuga un electrodo de referencia común y corriente; por ejemplo, uno de SCE con un alambre de platino, interconectados o no, dependiendo del tipo de señal que se utilice como estímulo para los ensayos, permite atenuar la impedancia debido al sistema de referencia y por tanto, se disminuye la caída óhmica global.

En el caso de medidas con corriente alterna, el montaje utilizado es de dos electrodos: SCE y Pt, conectados en paralelo a través de un condensador con una capacidad determinada en función de la respuesta deseada (ver figura 1a). En medidas con corriente directa el circuito se hace en serie y la unión se lleva a cabo por el puente salino en el que se encuentra sumergido el SCE (ver figura 1b).

Electrodos de referencia aplicados a sistemas emulsionados

En el caso de un sistema emulsionado se pueden encontrar varios problemas para llevar a cabo las mediciones de potencial de manera precisa debido a la misma naturaleza del sistema. Un primer problema es el hecho mismo de encontrarse con un medio de muy baja conductividad, lo que dificulta la movilidad iónica, llevando consigo altos requerimientos en cuanto al diseño del contacto electrodo-medio emulsionado, con el fin

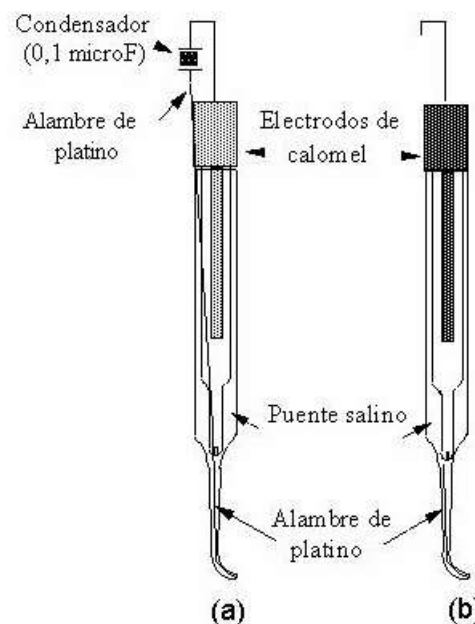


Figura 1 Electrodos de referencia para la medición de sistemas de baja conductividad; a) electrodo dual (señales CA) y b) electrodo con unión de baja impedancias (señales CD)

de tener los potenciales de unión más bajos posibles, tales que no distorsionen las medidas. También se debe tener en cuenta que las emulsiones tienden a obstruir el medio separador entre el puente salino y la muestra, lo cual produce aumentos en la magnitud del potencial de unión.

Debido a la heterogeneidad de la muestra, el electrolito contenido en el puente salino debe ser miscible en las dos fases y además no ser un contaminante para la muestra. Hasta el momento se han encontrado escasos reportes de sistemas de referencia aplicados con éxito a emulsiones. El sistema más comúnmente usado es el electrodo acuoso tipo calomel (Hg/Hg_2Cl_2) combinado con un puente salino (solución de KCl) con una unión formada con gel de agar en la punta del Luggin que contiene alta concentración de KCl . El inconveniente principal en este caso es la total ausencia de miscibilidad entre el electrolito del puente y la fase no acuosa de la muestra. Para solucionar

este problema, se utiliza un puente salino de un electrolito miscible de manera parcial en ambas fases.

Otros investigadores [4] prefieren la utilización de una membrana polimérica y selectiva, que permite el contacto iónico en una celda con tres electrodos del mismo material en estudio y dispuestos de manera concéntrica. En este diseño se presenta un problema y es la falta de estabilidad del electrodo de referencia, que está hecho de un material activo respecto al medio emulsionado y por tanto su potencial está cambiando debido a los sucesos electroquímicos que se presentan en el sistema.

Algunos estudios de potenciometría recomiendan el uso de una unión en forma de anillo de vidrio esmerilado, que presenta como característica principal alta velocidad de flujo y alta movilidad iónica en la unión, lo cual es requisito fundamental cuando se trabaja con medios de muy baja conductividad, como es el caso de las emulsiones.

Para aplicaciones en estudios de corrosión hasta el momento no se tienen datos de la utilización de un capilar Luggin como una unión de este tipo. Un diseño así puede presentar dificultad en cuanto hace referencia al tamaño de dicha junta. Otros electrodos con posibilidad de uso en medios emulsionados son el de quinhidrona, aplicado a varios sistemas parcialmente acuosos; el electrodo de hidrógeno, utilizado en medios heterogéneos arcilla-glicol, y el electrodo Ag/AgCl en estudios electroquímicos en gasolina [5].

Procedimiento experimental

Las emulsiones se prepararon con diferentes porcentajes de queroseno (bajo, medio y alto contenido de fase interna) de acuerdo con el siguiente procedimiento:

Se realizó una premezcla de agua y tensoactivo durante un minuto y luego se agregó lentamente el queroseno para finalmente agitar la mezcla durante cinco minutos a 450 rpm con un agitador de tres aspas. Luego, en un Ultraturax (marca

registrada Janke-Kundel) se homogeneizó la muestra a 8.000 rpm por tres minutos [6, 7, 8].

El tensoactivo utilizado forma una dispersión lechosa estable en agua deionizada (estructura micelar). Los componentes de este tensoactivo son: Di-2-ethylhexilsulfosuccinato de sodio (64%), $C_{20}H_{37}O_7SNa$, y otros componentes (36%) como nafta liviana y pesada, xileno y petróleo pesado y liviano en diferentes composiciones. La solución se agitó durante un minuto a 450 rpm con un agitador de tres aspas. La concentración de tensoactivo elegida fue de 1.000 ppm sobre el peso total de emulsión, de acuerdo con el valor obtenido para la concentración micelar crítica [6].

La utilización de sistemas de referencia tradicionales tales como el electrodo de calomel saturado junto con un puente salino de KCl en medios de baja conductividad como es el caso de las emulsiones O/W, evidenció problemas en cuanto a la estabilidad de las medidas, tanto para ensayos con técnicas de CA y CD [6, 8, 9]. Por este motivo se llevaron a cabo ensayos con diferentes diseños de celda de referencia con el fin de determinar el sistema más compatible con el sistema emulsionado por estudiar.

Las celdas fueron elegidas teniendo en cuenta principalmente el medio electrolítico que participa en la formación de la unión líquida al sumergir el electrodo en el medio emulsionado de interés. Esto se determinó luego de concluir que el principal inconveniente era la incompatibilidad que se presentaba al encontrarse un sistema acuoso (solución acuosa de KCl), con un medio parcialmente acuoso (emulsión queroseno/agua), en el cual el electrolito del puente salino (KCl) sólo se disolvería en la porción acuosa de la emulsión. Es claro que esta diferencia en la naturaleza de las soluciones participantes de la unión líquida en cuestión se incrementará proporcionalmente al aumento de la fase interna (queroseno) de la emulsión [5, 10, 11].

La metodología utilizada en esta etapa se basó en la medición del potencial de las diferentes celdas elegidas, en la que uno de los componentes se mantuvo fijo a manera de referencia. La

notación utilizada fue: Celda de referencia//Medio en estudio//Celda de prueba.

Celda de referencia: SCE/KCl-saturado/Agar-KCl//

Celdas de prueba:

- I. //Agar-KCl (0,1 M)/KCl-saturado/SCE
- II. //Agar-LiCl (0,1 M)/LiCl-Sat Etanol/(Ag/AgCl)
- III. //Agar-AgNO₃ (0,1M)/AgNO₃-Acetonitrilo 0,01 M/Ag/Ag⁺
- IV. //Agar-GR7M (1%)/GR7M 1%/SCE

Medios de estudio:

1. Solución acuosa de KCl saturado
2. Solución acuosa de tensoactivo aniónico (1.000 ppm)
3. Emulsión 5/95
4. Emulsión 20/80
5. Emulsión 40/60
6. Emulsión 60/40

En todos los casos, como membrana de unión se utilizó un tapón de agar-agar al 3% con las adiciones de electrolito indicadas arriba. Las pruebas se llevaron a cabo en condiciones estrictamente de reposo. Luego de sumergidas las celdas se esperó por treinta minutos antes de tomar el valor de potencial, aun cuando el rastreo se realizó de manera continua. El montaje utilizado para este fin puede observarse en el esquema mostrado en la figura 2. El equipo utilizado fue un voltímetro digital Yokogawa modelo 7561, de alta precisión.

Para la determinación de la compensación IR para el potencióstato, se realizó un montaje como el de la figura 3. El sistema de medición está conformado por un potencióstato PARC 363, un programador Universal PARC 175, un osciloscopio Tektronis TDS-420 y un multímetro digital

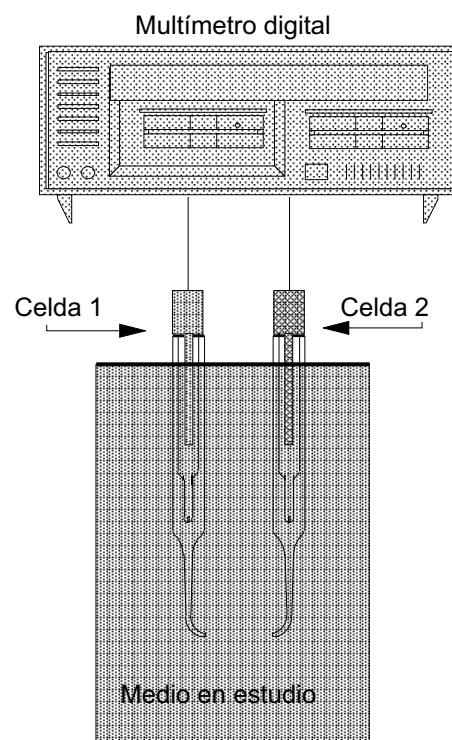


Figura 2 Esquema del montaje utilizado en la medición del potencial de celdas de referencia

Yokogawa 7561 con interfase RS-232-C, que permite la recolección y proceso de la información.

La elección del tipo de curva para trazar se basó en el hecho de que en general los procesos que allí se pueden observar revelan más claramente la influencia de efectos externos, tal como la variable en cuestión. Las distancias elegidas para el estudio fueron tres, seis y nueve centímetros, y por comodidad se eligió una geometría plana para los electrodos, con un área del ET de 1 cm² y como CE una placa de 9 cm² de acero inoxidable AISI 304.

Las condiciones de aireación y agitación del electrolito se establecieron por medio del bombeo de aire ambiental al fondo de la celda a una velocidad de flujo de 25 cm³/s, que a su vez aseguró la estabilidad de los medios emulsionados.

El medio escogido para las pruebas fue una emulsión de IPR (relación de fase interna) 50% por considerarse que su alto contenido de aceite la haría más sensible a los cambios en la variable que se estudia.

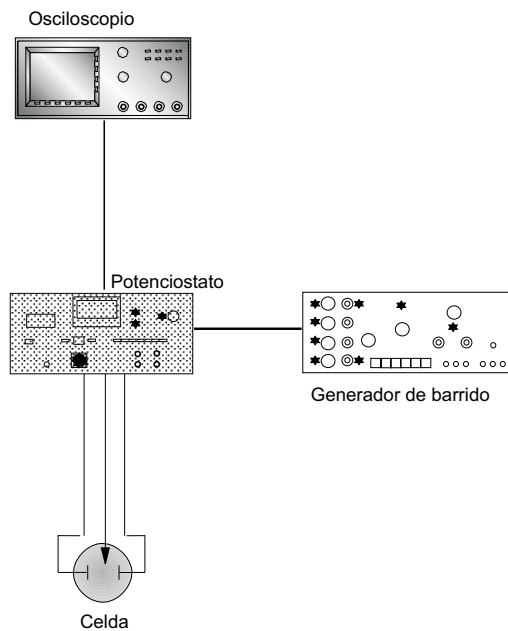


Figura 3 Esquema del montaje utilizado para las mediciones de la compensación IR para aplicar en los ensayos con técnicas de corriente directa

En cuanto a la geometría de los electrodos ET y CE [1, 12], se estudiaron tres tipos de geometría: placas planas paralelas, cilindros paralelos y cilindros concéntricos, como se muestra en la figura 4. Las condiciones experimentales fueron mencionadas anteriormente.

El sistema de electrodos planos estuvo compuesto por una placa de acero AISI 1020 con 1 cm^2 de área como ET mientras el CE fue una placa de acero inoxidable AISI 304 con un área de 9 cm^2 . Para el caso del sistema de electrodos cilíndricos paralelos se utilizó como ET un cilindro de AISI 1020 de $7,67 \text{ cm}^2$ y como CE un cilindro de grafito de 7 cm^2 . En el tercer sistema, cilindros concéntricos, se utilizó el mismo ET del caso anterior y el CE fue una malla de platino con un área de 54 cm^2 .

Resultados y discusión

En la tabla 1 se pueden observar los valores obtenidos para los diferentes medios elegidos. Se debe mencionar que el medio 1 se tomó como referencia, debido a sus características físico-químicas, lo cual asegura la obtención de valores más precisos para la diferencia de potencial formada en una celda dada.

Celda I. En este caso el único dato estable correspondiente al potencial de la celda, leído una vez transcurrió el tiempo de estabilización, es el

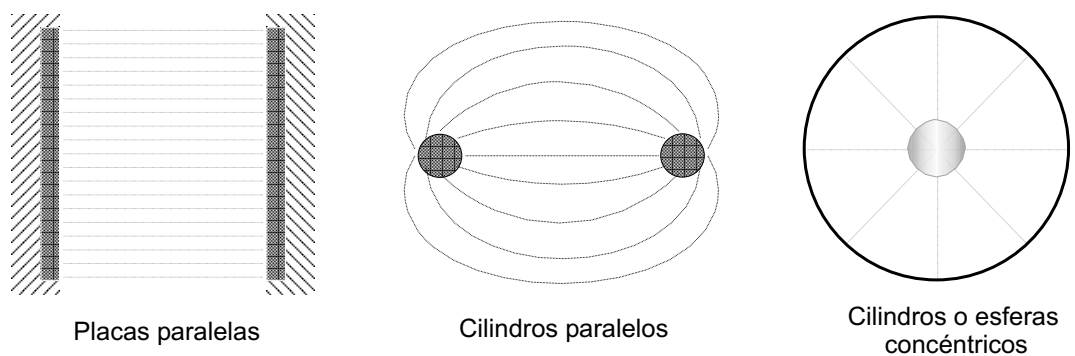


Figura 4 Distribución de líneas de corriente de acuerdo con la geometría del electrodo

Tabla 1 Diferencia de potencial en las diferentes celdas inmersas en los medios por estudiar

<i>Celda</i>	<i>Potenciales respecto a la celda de referencia (mV)</i>					
	<i>Medio 1</i>	<i>Medio 2</i>	<i>Medio 3</i>	<i>Medio 4</i>	<i>Medio 5</i>	<i>Medio 6</i>
I	11,99	14,92	14,54	18,95	15,02	14,64
II	-108,37	-54,51	-70,15	-68,67	-55,10	-53,51
III	585,50	559,79	586,66	573,12	572,72	578,95
V	11,93	-12,13	-9,75	3,25	11,32	12,84

registrado para el medio 2, ya que para los medios emulsionados (medios 3-6) se observó un comportamiento oscilatorio. Dicha variación de potencial con el tiempo parece obedecer a una función cíclica desconocida, cuyos límites al igual que su promedio, dependen del medio ensayado.

Los cambios de potencial en la celda semejan el proceso de carga y descarga de un condensador. Así mismo, por efecto de una leve agitación del medio, el valor rápidamente tiende hacia el límite superior. Los resultados anteriores pueden ser asemejados a la formación y crecimiento de una película en la interfase puente salino//medio emulsionado, como resultado de las grandes diferencias en la naturaleza físico-química de tales soluciones.

Celda II. Se obtuvieron valores estables; sin embargo, se debe observar que difieren en al menos 40 mV del valor de referencia para esta celda, lo cual pone de manifiesto la presencia de un potencial de unión líquida cuya magnitud es la diferencia entre los valores obtenidos para los medios en estudio y el medio de referencia. Se debe resaltar que la solución acuosa de tensoactivo presenta dicho potencial de unión, revelando la inconveniencia de utilizar este tipo de celda de referencia en sistemas acuosos o aun parcialmente acuosos.

Celda III. El comportamiento de esta celda también presenta evidencia de la formación de potenciales de unión líquida con un máximo de 25 mV. Aun cuando se obtuvieron valores estables en cortos lapsos, para tiempos del orden de

120 min., se observaron diferencias apreciables en el potencial de la celda. Esto se debe a la inestabilidad natural del electrolito que forma el puente salino (AgNO_3), el cual presenta gran reactividad con la luz, originando reacciones alternas a la que rige el potencial del electrodo. Así mismo, se sabe que el agua es un contaminante para el solvente utilizado en el puente salino (acetónitrilo).

Celda IV. Esta celda fue la que presentó mejor comportamiento, aun teniendo en cuenta que para el medio 2, se tiene una apreciable diferencia de potencial respecto a lo obtenido en el medio de referencia. Sin embargo, su estabilidad con el tiempo y en general los pequeños potenciales de unión obtenidos, así como la utilización de un electrodo de uso generalizado (SCE), señalan esta celda de referencia como la más adecuada para medios heterogéneos como las emulsiones.

Uno de los grandes interrogantes de este trabajo fue la influencia que tiene la distancia relativa entre el electrodo de trabajo (ET) y el contra electrodo (CE), por tanto, se llevaron a cabo ensayos de polarización anódica utilizando el montaje mostrado en la figura 5. Los resultados obtenidos se pueden observar en la figura 6.

Como se puede observar en la gráfica, no existe una variación apreciable en las curvas anódicas obtenidas a diferentes distancias entre el ET y CE, lo cual indica que probablemente las condiciones de agitación del fluido evitan que los datos de corriente se vean afectados por la distancia, como se esperaría para medios de baja conduc-

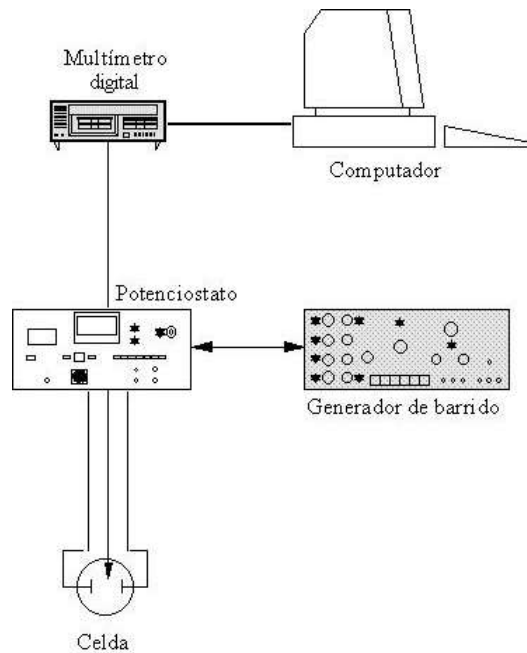


Figura 5 Esquema del montaje utilizado en los ensayos con técnicas de corriente directa

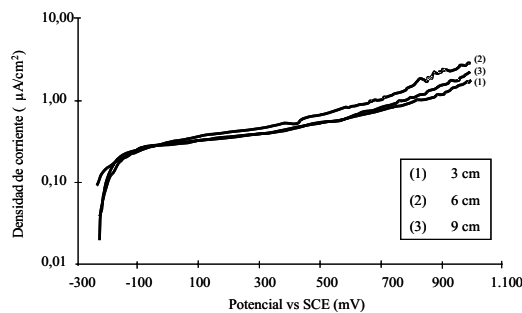


Figura 6 Curvas anódicas para un acero AISI 1020 a diferentes distancias del contraelectrodo en una emulsión queroseno-agua con IPR 50% en condiciones aireadas

tividad y apreciable viscosidad en comparación con los electrolitos que normalmente se ven involucrados en estudios de corrosión.

Además, en las curvas se observó que ocurre aumento notable en la pendiente catódica del sistema acuoso respecto a los valores encontrados para los medios emulsionados, para los cuales se mantiene aproximadamente constante. Lo anterior indica que el mecanismo de reacción catódica es afectado por la presencia de la fase oleica en el sistema electroquímico formado.

Con respecto a la parte anódica de las curvas de polarización se presentaron valores muy altos en las pendientes para todos los casos señalando un estado pasivo de la superficie ensayada.

Los resultados obtenidos para las diferentes geometrías de los electrodos se pueden observar en la figura 7.

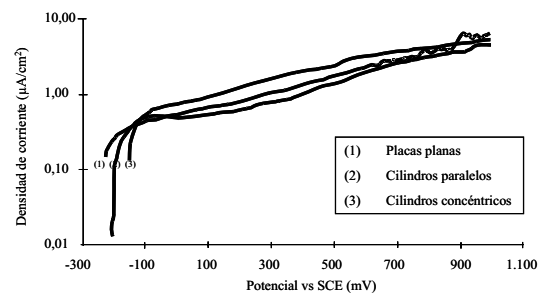


Figura 7 Curvas anódicas para un acero AISI 1020 con diferentes geometrías de ET y GE, en una emulsión queroseno-agua con IPR 50% en condiciones aireadas

Se observa un desplazamiento sobre el eje de la intensidad de corriente en sentido positivo para el caso de los cilindros concéntricos en sentido positivo, respecto a la curva correspondiente al sistema de placas planas. Dicho desplazamiento se mantiene aproximadamente constante hasta un potencial de 500 mV en donde las dos curvas tienden a los mismos valores de intensidad de corriente. Esto se puede interpretar con base en los valores de compensación IR aplicados en cada caso. Para las placas planas fue 100%, mientras para los cilindros concéntricos fue 18% (este

porcentaje se refiere al total de compensación proporcionada por el potencióstato). Con base en este marco de referencia es explicable la diferencia en los valores de intensidad de corriente de unos $0,3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, que aunque pequeño, puede ser representativo dadas las magnitudes que se manejan en estos sistemas.

Teniendo en cuenta los resultados anteriormente reportados se pudieron establecer los siguientes puntos respecto a la celda electroquímica por utilizar:

Sistema de referencia. Se eligió como sistema de referencia el descrito por la celda 4, incluyéndole una modificación postulada por Watson y Madsen [3], que se encuentra esquematizada en la figura 1. Adicional a esto, aunque no fue un aspecto inicialmente tenido en cuenta, el trabajo de laboratorio reveló que la distancia entre el sistema de referencia (ER) y ET debe ser como mínimo de 3 mm, para así evitar la formación de una película puente (conducto líquido) de solución salina proveniente del tubo Luggin del ER, entre la punta del capilar y la superficie del ET. Este fenómeno se presenta dadas las diferencias entre la naturaleza físico-química de dicha solución y el medio emulsionado y tiene como resultado un enmascaramiento del potencial presente en la interfase emulsión-metal, que es la variable de interés.

Geometría de la celda. En este punto se deben analizar dos aspectos. El primero, es la posición relativa de los electrodos ET y CE. De acuerdo con los resultados reportados aquí y a manera de estandarización de las medidas, se estableció como distancia de trabajo 3 cm. Se escogió dicho valor en vista de la baja conductividad de los medios en estudio y previendo que el fluido entre los dos electrodos no presentará una situación de estancamiento, como podría ocurrir para distancias menores. El segundo punto, es la forma geométrica de los electrodos. Los resultados indican la inconveniencia de trabajar con el sistema de cilindros concéntricos, dado que esta geometría parece conducir a condiciones de estancamiento, efecto que se ve aumentado dadas

las viscosidades de los medios de trabajo y trayendo como consecuencia unas condiciones más corrosivas. Por lo anterior, la utilización de placas planas como ET y CE es lo más recomendado es este caso.

Conclusiones

Los pequeños potenciales de unión y la estabilidad en las lecturas obtenidas para la celda 4 (puente salino de GR-7M) responden principalmente a la disminución en la tensión superficial de la solución puente, y a la alta solubilidad del electrolito en las dos fases componentes del medio emulsionado.

El sistema de referencia que finalmente se eligió (celda IV) presenta la ventaja de que involucra el electrodo de uso más general como es el caso del electrodo de calomel saturado (SCE), lográndose de esta forma facilidad en su montaje y en la comparación de los resultados obtenidos con aquellos de otros trabajos.

Se encontró que para medios emulsionados que-roseno-agua, la forma geométrica de los electrodos ET y CE o la separación entre ellos, toma relevancia con el aumento en la viscosidad del medio, puesto que se pueden crear condiciones de estancamiento del mismo. Esto se aplica especialmente a una geometría de cilindros concéntricos y a una de placas planas colocadas extremadamente cerca una de la otra.

Las curvas de polarización obtenidas mediante técnica potencióstática, muestran la importancia que tiene para sistemas de baja conductividad la utilización de un montaje de tres electrodos, claro está, haciendo la salvedad de que aun una leve agitación del sistema puede facilitar las mediciones. Sin embargo, para el montaje de dos electrodos la distancia entre ET y CE puede ser aún más determinante que el parámetro de flujo.

Agradecimientos

Los autores expresan los agradecimientos a Colciencias por la financiación de la presente inves-

tigación y al Grupo de Investigación en Corrosión, GIC, de la Universidad Industrial de Santander, UIS.

Referencias

1. Sawyer, D. T. y J. L. Roberts. *Experimental Electrochemistry for Chemists*. New York. John Wiley & Sons. 1987.
2. Ives, D. y G. Janz. *Reference Electrodes: Theory and Practice*. New York. Academic Press. 1969.
3. Watson, S. W. y B. W. Madsen. "Aplicability of reference electrode types in transient electrochemical experiments". En: *Corrosion (NACE)*. Vol. 48. No. 9. 1992.
4. Jasinski, R. J. y R. D. Efrid. "Electrochemical corrosion measurements in crude oil". En: *Corrosion (NACE)*. Vol. 43. No. 8. 1987. p. 476.
5. Coetzee, J. F. and C. W. Gardner. "Teflon double-junction reference electrode for use in organic solvents". En: *Analytical Chemistry*. Vol. 54. No. 14. 1982. p. 2.625.
6. Retamoso, C. *et al.* *Procesos electroquímicos en emulsiones*. Proyecto UIS-ICP, 1993.
7. Becher, P. "Dielectric properties of emulsions and related systems". En: *Enciclopedia de las emulsiones*. 1987.
8. Peña, D. *Comportamiento electroquímico de un acero AISI 1020 en emulsiones blancas inversas*. Tesis de Maestría. Universidad Industrial de Santander. s. E. 1994.
9. Echeverría, F. *Determinación de velocidades de corrosión en sistemas emulsionados aceite en agua*. Tesis de Maestría. Universidad Industrial de Santander. 1995.
10. Izutsu, K. *et al.* "Experimental studies of the liquid junction potential between electrolyte solutions in different solvents. I. Water-Organic solvent junctions". En: *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. Vol. 51. No. 3. 1978. p. 783.
11. Diggle, J. W. y A. J. Parker. "Liquid junction potentials in electrochemical cells involving a dissimilar solvent junction". En: *Australian Journal of Chemistry*. Vol. 27. 1974. p. 1.617.
12. Adams, R. N. *Electrochemistry at solid electrodes*. New York. Marcel Denker Inc. 1969.