



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

ESTUDIO TERMODINAMICO PARA MATERIALES UTILIZADOS
COMO SENSORES DE CORROSION

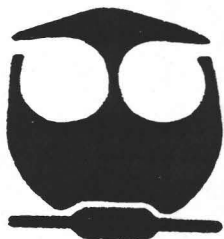
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

INGENIERO QUIMICO METALURGICO

P R E S E N T A

BARRAZA FIERRO JESUS ISRAEL



MEXICO, D.F.

EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA

2005

m. 341372



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado asignado:

Presidente Dra. Rosa Elva Rivera Santillán

Vocal I.Q.M. Carlos Rodríguez Rivera


Secretario Dr. Homero Castañeda López

1er. Suplente I.Q.M. Marco Antonio Talavera López

2do Suplente I.Q.M. José Luis Alarcón Flores

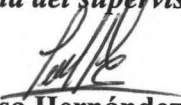
Sitio donde se desarrolló el tema:
Instituto Mexicano del Petróleo

Nombre completo y firma del asesor del tema:



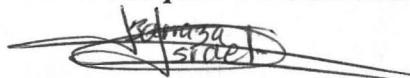
Dr. Homero Castañeda López

Nombre completo y firma del supervisor técnico



Dr. Eliceo Sosa Hernández

Nombre completo del sustentante



Jesús Israel Barraza Fierro

A mis padres

En especial a mi madre María del Carmen Fierro por tu esfuerzo, trabajo, dedicación, ejemplo y apoyo durante toda mi vida. Nunca tendré forma de pagarte todo lo que me has dado.

Alejandro Barraza por apoyarme cuando fue necesario.

A mi hermano

Irais Alejandro por acompañarme siempre.

A Maricruz Hernández H. por ser alguien muy especial, eres como la luz de un faro que puede ver un marinero en una noche de tormenta y lo pone a salvo, antes de llegar al embarcadero.

Sabes que dicen que cuando cae una estrella fugaz, es un ángel que se ha partido en dos y con el paso del tiempo esas dos partes tratan de encontrarse para volver a ser la unidad que fueron...

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México, en especial a la Facultad de Química, por haberme dado la preparación en el área de Ingeniería.

Al Instituto Mexicano del Petróleo por la beca otorgada para la realización de este trabajo.

Al Dr. Homero Castañeda López por ser un ejemplo a seguir, por su apoyo y disponibilidad.

Al Dr. Eliceo Sosa Hernández por todo su entusiasmo al dirigir este trabajo, además de su gran profesionalismo, que trata de transmitir en todo momento.

Al profesor Oscar Rendón por ser un profesional de su área, además de ser la persona más auténtica que conozco.

A la Dra. Mónica Galicia por ayudarme en todo lo que se presento a mi ingreso en el IMP.

Al jurado de este trabajo por tomarse el tiempo necesario para la revisión del mismo.

A los profesores que de alguna manera tienen que ver con la Licenciatura de Ingeniería Química Metalúrgica, por su esfuerzo al tratar de transmitir los conocimientos a los alumnos.

A mis compañeros de batalla Octavio Vásquez, Jesús Ortiz, Arturo Ogaz, Roberto Maya, Marco Talavera, Griselda Zambrano, Edgar y todos los demás que por falta de espacio no puedo poner.

Índice	
Introducción	i
Objetivos	iii
Capítulo 1	
1 Antecedentes	2
1.1 Importancia de la corrosión en la industria petrolera	2
1.2 Técnicas de monitoreo en la corrosión	3
1.2.1 Inspección visual	3
1.2.2 Medición del potencial	4
1.2.3 Métodos analíticos	4
1.2.4 Probetas gravimétricas	4
1.3 Problemas de corrosión asociados con especies químicas específicas en los pozos petroleros y de gas.	
1.3.1 Algunos problemas asociados al O ₂ en pozos petroleros	5
1.3.2 Ejemplos de problemas de corrosión debidos al ion hidronio H ⁺	6
1.3.3 Problemas de corrosión en medios que contienen CO ₂ (medios dulces) en pozos petroleros.	6
1.3.4 Problemas de corrosión en medios que contienen H ₂ S (medios amargos) en pozos de gas.	8
1.4 Electrodo selectivos a las especies químicas de O ₂	
1.4.1 Electrodo selectivos al oxígeno.	10
1.4.2 Electrodo selectivos al ion hidronio	
1.4.2.1 Electrodo de membrana de vidrio como electrodo selectivo al ion hidronio	11
1.4.2.2 Limitaciones del electrodo de vidrio.	13
1.4.3 Películas de óxido superficiales	13
1.4.4 Electrodo metal-óxido de metal selectivo a iones hidronio	12
1.5 Diagramas de predominancia Potencial (E) vs pH	
1.5.1 Generalidades de los diagramas de predominancia	14
1.5.2 Diagramas de Pourbaix	14
1.5.3 Limitaciones de los diagramas de Pourbaix	15
1.5.4 Diagramas de estabilidad conocidos como "Real Stability Diagrams"	15
1.6 Uso de modelos basados en líneas de transmisión para conocer la distribución de corriente.	15
Capítulo 2	
Desarrollo experimental	17
2.1 Selección de los materiales a estudiar termodinámicamente para conocer su estabilidad	18
2.2 Fabricación de los electrodos selectivos para pH	18
2.3 Impedancia aplicada en el sensor de pH a una temperatura ambiente.	18
Capítulo 3	
Resultados y Análisis de resultados	20
3.1 Descripción del tipo de equilibrios que se pueden obtener dentro de los diagramas	21
3.2 Presentación de los diagramas (E vs pH) obtenidos a partir de la termodinámica para la estructura de la membrana de zirconia que se usa en el sensor de oxígeno.	21
3.3 Presentación de los diagramas obtenidos para el electrodo sensor de pH	24

3.4 Diagramas obtenidos para el sistema Fe-CO ₂ -H ₂ S-Cl ⁻ -H ₂ O en función de la temperatura, con una concentración equimolar de H ₂ S, HS ⁻ , S ⁻² , H ₂ CO ₃ , HCO ₃ ⁻ , CO ₃ ⁻² de 1M.	27
3.5 Diagramas obtenidos para el sistema Fe-CO ₂ -H ₂ S-Cl ⁻ -H ₂ O en función de la concentración siendo equimolar para las especies H ₂ S, HS ⁻ , S ⁻² , H ₂ CO ₃ , HCO ₃ ⁻ , CO ₂ ⁻² .	30
3.6 Datos experimentales obtenidos al aplicar la técnica de Impedancia Electroquímica en el sensor de pH (Diagramas de Nyquist).	34
3.7 Resultados obtenidos a partir de la simulación por líneas de transmisión para el electrodo de pH, comparados con los obtenidos experimentalmente.	38
3.8 Parámetros utilizados en la simulación por líneas de transmisión para la prueba de pH ácido.	41
3.9 Parámetros utilizados en la simulación por líneas de transmisión para la prueba de pH neutro.	42
3.10 Parámetros utilizados en la simulación por líneas de transmisión para la prueba de pH básico.	42
Conclusiones	43
Bibliografía	45
Apéndice 1 Construcción de los diagramas E vs. pH	48
Apéndice 2 Datos Termodinámicos utilizados en la Construcción de los Diagramas	53
Apéndice 3 Modelo de Líneas de Transmisión	58

Introducción

La corrosión se define como la degradación de los materiales metálicos por su interacción con el medio ambiente. El término degradación se refiere a una disolución anódica del material metálico, cuando esta degradación es el resultado de la formación natural de una celda electroquímica. Aunque este deterioro ha existido desde siempre, no se había puesto atención hasta hace algunas décadas al daño ocasionado por este fenómeno, que se ha hecho evidente en instalaciones industriales sobre todo del tipo petrolero.

Los problemas de corrosión en los equipos e instalaciones petroleras han llevado a tener serias dificultades en la producción de hidrocarburos. Por lo anterior, se han desarrollado diferentes metodologías como técnicas de monitoreo y programas de mantenimiento, con el fin de incrementar la seguridad, la protección al medio ambiente y la reducción de costos de operación. Por señalar un ejemplo, desde el punto de vista económico de la industria petrolera mexicana, en el año de 1999, el costo para prevenir la corrosión por el uso de inhibidores químicos fue de \$52,000,000⁽¹⁾. El Instituto Mexicano del Petróleo (IMP) es un centro de investigación aplicada que apoya a la industria petrolera mexicana, en donde se sugieren soluciones a problemas como el anterior, por lo que cuenta con diferentes metodologías y procesos que llevan a resolver dichas problemáticas.

La continua búsqueda por nuevas tecnologías y metodologías en el IMP ha derivado en distintos proyectos que tienen como objetivo la evaluación, control, inspección y monitoreo de la corrosión. Esta última práctica se hace actualmente con mediciones gravimétricas ó bien con técnicas electroquímicas como resistencia eléctrica.

El tipo de corrosión que presenta el material metálico dentro de la industria petrolera, dependerá del tipo de especies químicas presentes en los diferentes procesos a los que se somete el crudo. Por lo que, desde el punto de vista práctico, el uso de herramientas de monitoreo resulta imprescindible. Para asociar un diagnóstico más certero de los efectos atribuibles a la corrosión, es necesario tener conocimiento de las variaciones en concentraciones de las especies químicas agresivas presentes en el medio al que es sometido el material metálico. Entre estos agentes agresivos se encuentran el oxígeno y el ion hidronio, entre otros.

Los sensores son elementos que están constituidos de materiales con características especiales que son afines a determinadas especies químicas, que por tanto evalúan la presencia y concentración de dichas especies, en un medio dado. Son útiles para la caracterización de un medio y su posible repercusión sobre los materiales metálicos que se encuentran en contacto directo.

La combinación del uso de pruebas tradicionales de corrosión (cupones de corrosión), con la aplicación de sensores a las especies agresivas, hace que el control de corrosión sea efectivo, ya que determina el tipo de corrosión asociando una velocidad de pérdida de material metálico. Además de aplicar un monitoreo de corrosión *in situ*, en tiempo real que hace posible la toma de decisiones en el control de la misma.

Para usar los sensores de iones específicos, por ejemplo el H^+ , HCO_3^- , etc., es necesario usar materiales sensibles al ion o iones, que sean estables dentro de las condiciones de operación en las que se desea monitorear la corrosión (presión y temperatura). Por lo que la primera actividad para tener un sensor selectivo, debe ser el estudio termodinámico del material sensible a una especie química dada, para después realizar el diseño del sensor. De igual manera, para los cupones de corrosión, que asocian velocidades debido al ambiente o los iones presentes en el medio (velocidades de corrosión promedio), la termodinámica nos

puede dar los productos de corrosión que se encontrarán en la superficie del cupón metálico. Señalado lo anterior, se debe de establecer una metodología termodinámica para tener criterios iniciales; que hagan posible seleccionar los materiales idóneos para sensores selectivos a iones agresivos.

Por lo tanto, en este trabajo se plantean las tareas que harán posible el establecimiento de una metodología termodinámica más general para la selección de los materiales utilizables como sensores selectivos a iones agresivos de materiales metálicos.

Por otro lado para entender la cinética en una interfase electroquímica, es necesaria la revisión de los mecanismos presentes en la misma, una de las técnicas usadas para conocer los mecanismos presentes en una interfase electroquímica es la espectroscopia de impedancia electroquímica. En esta técnica, es importante la manera en la cual se interpretan los resultados experimentales, un ejemplo de interpretación utilizado son los circuitos equivalentes, que son analogías que representan al sistema electroquímico por medio de circuitos eléctricos. Los circuitos eléctricos utilizados se componen por elementos eléctricos pasivos como resistencias, capacitares e inductores, conectados en serie y paralelo, donde cada elemento pasivo representa un elemento de la celda, sin embargo, esta descripción tiene incongruencias como la utilización de inductores, que no tienen interpretación física en un sistema electroquímico. Esto ha dado lugar al desarrollo de nuevas formas de explicar los resultados de la técnica de impedancia, entre éstas, las líneas de transmisión, que pueden explicar la distribución de impedancias que intervienen en el sistema electroquímico.

En este trabajo se considera un modelo de líneas de transmisión en dos dimensiones. El modelo de líneas de transmisión se utilizó para interpretar los resultados obtenidos a partir de la técnica electroquímica de impedancia electroquímica, aplicados a un sensor de pH reportado en la literatura⁽¹³⁻¹⁴⁾.

Objetivos

- 1. Obtener a partir de criterios termodinámicos, la selección de materiales que sean sensibles a un ión, el cual es agresivo hacia un material metálico, y que sea estable bajo ciertas condiciones de operación (pH, potencial y temperatura).**
- 2. Identificar la posible combinación de métodos de monitoreo y caracterización electroquímica para un mejor control de la corrosión.**
- 3. Evaluar la predicción de velocidades de corrosión mediante sensores**

Capítulo 1
Antecedentes

Antecedentes

1.1 Importancia de la corrosión en la industria petrolera.

Una de las causas que limita la vida útil de los materiales metálicos es la corrosión. La **corrosión** se puede definir como la degradación debida a reacciones químicas y electroquímicas de los materiales metálicos con el medio que los rodea. Los efectos de dicha degradación se manifiestan en un aumento de los costos de operación, deterioro del medio ambiente, y en pérdidas humanas.

En la industria del petróleo, la corrosión es un problema de gran consideración, ya que la mayor parte de las instalaciones y equipos esta constituido por materiales metálicos. En algunos estudios se ha determinado que el 80% de los daños en plantas de producción petrolera es debido a la **corrosión**⁽²⁾.

En el sector de producción y distribución de petróleo es de vital importancia conocer la causa de esta falla, aunque la mayor parte de las fallas sean iniciadas por corrosión, es necesario encontrar las causas específicas, como por ejemplo, establecer las condiciones de operación que dieron origen a esta, para después determinar las acciones preventivas que se realizaran, a fin de disminuir o eliminar dicha falla.

En el ámbito de los pozos petroleros, donde sus diversos procesos tienen muy variadas condiciones de operación, el contacto de los materiales ferrosos con sustancias agresivas hace del problema en sus instalaciones algo muy variado y de alta complejidad. De esta gran variedad de situaciones podemos mencionar a continuación algunos escenarios que se generan:

En el proceso de extracción de gas y crudo implica el uso de materiales metálicos bajo condiciones severas de presión y temperatura. Esta situación, particular en un pozo productor, aunada a la presencia de sustancias corrosivas, puede ocasionar la degradación de las propiedades mecánicas de las infraestructuras y por consiguiente, el peligro de pérdida de la producción.

Por lo que respecta a los procesos de recuperación secundaria, generalmente los problemas se incrementan debido a la falta de prevención y control del fenómeno en los pozos productores. Este tipo de problemas suele ser atendido mediante una selección y dosificación de sustancias inhibidoras de la corrosión.

El transporte de gas y crudo implica el movimiento de grandes fluidos a través de ductos, construidos principalmente con materiales de acero, que deben de cubrir con la especificación API 5L⁽⁴⁾, algunos ejemplos son los aceros tipo X52 o X65. Estos fluidos tienen generalmente cantidades importantes de agentes corrosivos o agresivos químicamente, tales como agua, ácido sulfhídrico, bióxido de carbono, cloruros, ácidos orgánicos y microorganismos.

Esta última situación obliga a los encargados de las instalaciones, a diseñar programas eficientes para el control de la corrosión interior de los ductos. En estos programas es común el uso de sustancias inhibidoras como prevención y de sistemas de monitoreo del fenómeno como método de inspección, fundamentados actualmente en mediciones gravimétricas ó en técnicas electroquímicas.

Otro sector importante en la industria del petróleo son las plataformas marinas que operan en ambientes complejos, los cuales pueden variar significativamente de acuerdo a la ubicación y profundidad del océano.

Por otra parte, las instalaciones inmersas en tierra y sus equipos, los cuales operan en condiciones variables y en ambientes agresivos, que pueden contener sustancias tales como

ácidos, cloruros, humedad, etc., suelen ser controlados por sistemas combinados de protección catódica y recubrimientos orgánicos e inorgánicos. Por lo tanto, es necesario proponer soluciones para la optimización en la detección, control y prevención de la corrosión.

1.2 Técnicas de monitoreo en la corrosión

El monitoreo se define como un seguimiento de una medición sistemática de las variables a controlar. El monitoreo puede tener diferentes niveles, que van desde la simple inspección visual hasta el uso sofisticado de tecnologías aplicadas a equipos y sistemas de transporte de fluidos. Para controlar el fenómeno de la corrosión debemos diagnosticarlo, evaluarlo y corregirlo. La necesidad de que haya un monitoreo de la corrosión se basa en las siguientes razones:

- ❖ Las empresas que tienen grandes problemas de corrosión que han utilizado técnicas de monitoreo, han reducido notablemente sus costos por pérdidas.
- ❖ Las técnicas de monitoreo nos indican cuales son las soluciones más viables técnicamente para realizar procedimientos de control.
- ❖ El monitoreo de la corrosión da una retroalimentación tecnológica confiable que producirá en las empresas efectos económicos positivos. Ésta retroalimentación va desde el terreno de desarrollo económico hasta la capacitación de los empleados y la determinación de los mejores métodos de control.

La selección del método de monitoreo, que se muestra en la tabla 1.2.1, debe coincidir con las características del sistema, la mayoría de los métodos son diseñados para detectar problemas, antes de que estos causen daños severos.

Tabla 1.2.1 Métodos de monitoreo de la corrosión de uso general ⁽⁵⁾

DIRECTOS	INDIRECTOS
Inspección visual	Probetas testigo
Carretes de prueba	Métodos analíticos
Inspección ultrasónica	Sonda de resistencia eléctrica
Calibradores	Sonda de polarización lineal
Radiografías	Inspección del potencial

1.2.1 Inspección visual

La inspección visual es el monitoreo de corrosión en su nivel más simple y sin ningún fundamento científico, y por lo tanto, el más común. Consiste principalmente en revisar visualmente el estado del equipo y tuberías. Proporciona el criterio para determinar la distribución del ataque por corrosión con una velocidad de respuesta al cambio bastante baja. Sólo permite medir la corrosión en superficies que sean accesibles y su interpretación es simple pero muy ambigua para personal con poca experiencia. Es el método de monitoreo más arriesgado y menos exacto. La inspección visual, más que un monitoreo, revela los problemas cuando ya no tienen solución alguna y los procesos de corrosión localizada son verdaderamente difíciles de ser detectados por este método.

1.2.2 Medición del potencial

Se basa en el cambio de potencial de metales o aleaciones con respecto a un electrodo de referencia. Su medición es instantánea y se obtienen las condiciones de corrosión en un determinado tiempo.

Tiene un uso regular en la determinación de corrosión por picaduras, corrosión por fatiga y sitúa el material en una región de potencial específica, ya sea de activación o pasivación, su velocidad al cambio de las condiciones es bastante rápida. La interpretación de los resultados requiere un conocimiento de electroquímica del sistema de estudio.

1.2.3 Métodos analíticos

Los métodos analíticos nos permiten analizar la corrosión de algún sistema, su medición es normalmente rápida y su respuesta al cambio se ajusta rápidamente. Puede medirse directamente en cualquier tipo de ambiente. Por lo general los métodos analíticos miden corrosión generalizada y aunque son relativamente sencillos para medir corrosión, necesitan de un conocimiento detallado del sistema. El nivel tecnológico va desde moderado hasta muy elevado.

Normalmente los métodos analíticos son de tres tipos:

- a) basados en la concentración de metal corroído o en la concentración de inhibidor que se utiliza donde se realiza la medición.
- b) por medio de la medición del pH, a fin de evitar corrientes ácidas que provoquen niveles de corrosión severos.
- c) se basa en la medición de la concentración de oxígeno.

El problema generalmente de éstos métodos son el tipo de análisis, que no siempre son los adecuados.

1.2.4 Probetas gravimétricas

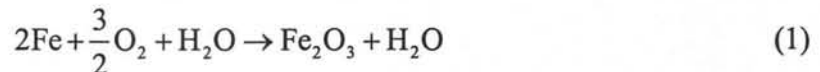
El método de probetas testigo consiste en insertar un sistema metálico, como en la tubería una geometría del mismo material que se desea inspeccionar, aislado de la estructura, pero sumergido en el sistema, y con un peso inicial conocido. Siguiendo Normas Internacionales⁽³⁾ se realiza el procedimiento de pesar y medir la pérdida de peso por unidad de tiempo. Con ésta información se puede estimar una vida útil del equipo, si consideramos la velocidad de corrosión lineal con respecto al tiempo. Es poco recomendado porque no es un método de control continuo y en caso de trabajar en condiciones extremas, se ha dado el caso en que desaparece completamente el trozo de metal y se pierde todo el seguimiento sin tener estimaciones para el sistema. La velocidad de respuesta al cambio que presenta es bastante baja y solamente mide corrosión generalizada. Sin embargo, es un método de fácil nivel de interpretación. Éste es uno de los métodos de monitoreo que han tenido mayor difusión en México en la actualidad.

1.3 Problemas de corrosión asociados con especies químicas específicas en pozos petroleros y de gas.

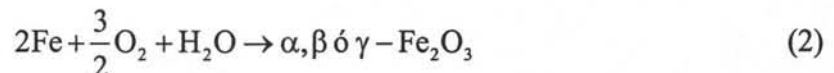
1.3.1 Algunos problemas asociados al O₂ en pozos petroleros.

Una de las formas más comunes de la corrosión inducida por oxígeno es la comúnmente conocida oxidación del acero. La velocidad puede variar por distintos factores, como la temperatura, la erosión de la superficie del metal, la formación de películas de productos de corrosión, la adherencia de éstos, la disponibilidad y tipo de electrolito, etc. Reduciendo el suministro de oxígeno o previniendo la forma en que este pueda estar en contacto con el acero se reduce la corrosión por oxígeno, además la corrosión por este elemento también varía con la localización geográfica.

Aunque algunos detalles de la química de la corrosión del oxígeno no han sido comprendidos completamente, la reacción química general puede ser descrita como se ve en la ecuación 1.



Esta reacción muestra las combinaciones del hierro con el oxígeno y el agua hasta formar productos de corrosión (hidróxidos y óxidos). La velocidad de esta reacción depende de la naturaleza de los productos de corrosión, si son compactos y protectores o desprendibles y porosos. Por otra parte, podemos citar el caso de los pozos de gas y crudo, una vez que las aguas producidas en dichos lugares son llevadas hacia la superficie, estas pueden estar en contacto con el aire, formando la herrumbre. Las tres formas básicas de herrumbre que se pueden manifestar con disolución de oxígeno son las siguientes mostradas en la ecuación 2.



β es la forma que es asociada con el agua que contiene altas cantidades de cloruros, predominando sobre otras fases. Cuando no existe una gran cantidad de disolución de oxígeno presente en el agua, otro de los óxidos que se forma es la magnetita (Fe_3O_4), pero si el agua se encuentra muy saturada con oxígeno, se puede presentar predominantemente la hematita (Fe_2O_3). El carbonato de hierro es otro producto de corrosión que no es atacado por el oxígeno, así que los productos de corrosión removidos de los sistemas dulces son generalmente estables.

En los pozos petroleros, el oxígeno contenido en el aire puede entrar con la operación de bombeo neumático, si el compresor de gas succiona por debajo de la presión atmosférica. El oxígeno y las fluctuaciones de esfuerzos son considerados como la principal causa de falla en la tubería de perforación. Las picaduras causadas por la corrosión inducida por oxígeno, cloruros, esfuerzos mecánicos y las marcas de servicio, como rasguños que concentran e incrementan los esfuerzos locales de la tubería de perforación, son origen de agrietamientos. Durante la operación de perforación, la presencia de oxígeno en el lodo hace más crítica la acción de los esfuerzos. Como la corrosión por picadura se hace más profunda, el agrietamiento por corrosión-fatiga se desarrolla a una velocidad acelerada. Estas acciones sinérgicas, ocurren hasta que ocurre la falla por el progreso de la picadura a lo largo de toda la pared de la tubería y con el consiguiente derrame de fluido. La picadura

puede iniciar como un pequeño punto y terminar como un área de agrietamiento de tamaño considerable.

En el equipo de inyección de agua en la producción secundaria de petróleo, el oxígeno de la salmuera de campo o del agua de inyección, representan la principal causa de corrosión, por lo que se debe limitar su suministro. Una pequeña cantidad de productos de corrosión pueden causar el taponamiento en el equipo de inyección de pozos, es decir los taponamientos causados por el oxígeno se pueden presentar si el agua es inyectada contiene hierro disuelto o compuestos de manganeso que puedan oxidarse y formar productos insolubles.⁽⁶⁾

Otro problema causado por la corrosión inducida por oxígeno, se puede encontrar en las torres de enfriamiento. Debido a la gran inercia química asociada en una torre de enfriamiento, un problema no puede hacerse aparente hasta varios días después del surgimiento. La "dureza" del agua puede llegar a producir capas de productos, incrustaciones, o costras sobre los componentes metálicos, que pueden ser un problema serio de taponamiento, a la vez que se manifiesta la reducción del oxígeno que da como resultado picaduras por debajo de estas capas de productos.⁽⁷⁾

1.3.2 Ejemplos de problemas de corrosión debidos al ion H^+

Considerando la reducción de oxígeno como la reacción 3.



Los problemas asociados con el protón, son debidos a la reducción de éste a hidrógeno molecular (H_2).

El hidrógeno puede causar varios problemas por corrosión. El ampollamiento es un ejemplo, esto resulta cuando el hidrógeno entra al acero como resultado de la reacción de reducción en alguna zona catódica del metal. Un átomo de hidrógeno difunde a través del metal hasta que se encuentra con otro átomo, usualmente en inclusiones o defectos del metal. El resultado es moléculas de hidrógeno diatómico que llegan a ser atrapadas. Eventualmente una ampolla provocada por el gas atrapado aparece, desgarrando el metal. Este tipo de corrosión debe ser controlada en ambientes ácidos. Este no es un problema en ambientes neutrales o con aceros que tienen bajos niveles de impurezas.⁽⁸⁾

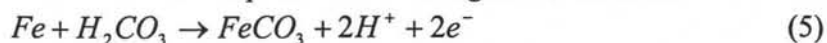
Otro problema puede resultar de una producción de hidrogeno monoatómico excesiva, que llevara a la fragilización del acero, provocando fallas en el material metálico.

1.3.3 Problemas de corrosión en medios que contienen CO_2 (medios dulces) en pozos petroleros.

El término de "corrosión dulce" se ha empleado en sistemas donde no habían productos de corrosión como el sulfuro de hierro, ni olor a ácido sulfhídrico. La corrosión dulce en pozos de crudo es un problema muy grave después de que los pozos ya han estado produciendo por varios años, si además se le asocia la alta producción de agua con sales. La corrosión en pozos de gas-condensado es atribuida al bióxido de carbono y a ácidos orgánicos. El dióxido de carbono como tal no es corrosivo, pero cuando el agua ésta presente, este se disuelve formando ácido carbónico como se puede observar en la siguiente reacción:



El ácido carbónico crea un ambiente totalmente corrosivo para el acero, debido a la acidificación, dando lugar a que se forme la celda electroquímica, con la respectiva formación de productos de corrosión como se puede ver en la siguiente reacción:



Algo que también se tiene además de la acidez producida por el bióxido de carbono, es que se encuentran los ácidos orgánicos de bajo peso molecular, como el ácido acético que contribuye a la corrosión, estos ácidos son rara vez considerados como la causa principal de la corrosión dulce.

Como el dióxido de carbono es importante en la corrosión dulce deben ser considerados los aspectos que favorecen su solubilidad, tales como la presión, la temperatura y la composición del agua. Un incremento tanto en la presión como en la temperatura favorece la solubilidad del bióxido de carbono, como se observa en la figura 1.3.3.1 y 1.3.3.2.

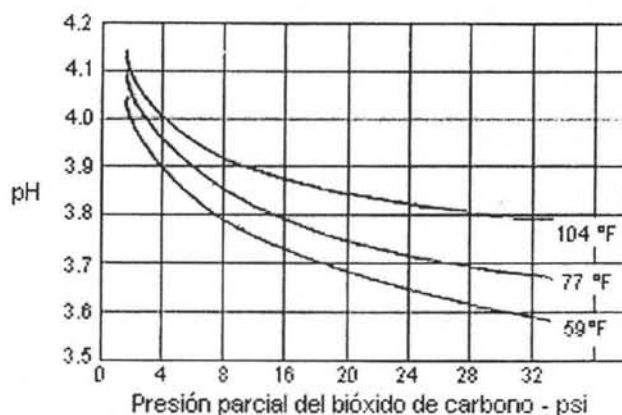


Figura 1.3.3.1 Efecto de la presión parcial del CO₂ en el pH del agua condensada

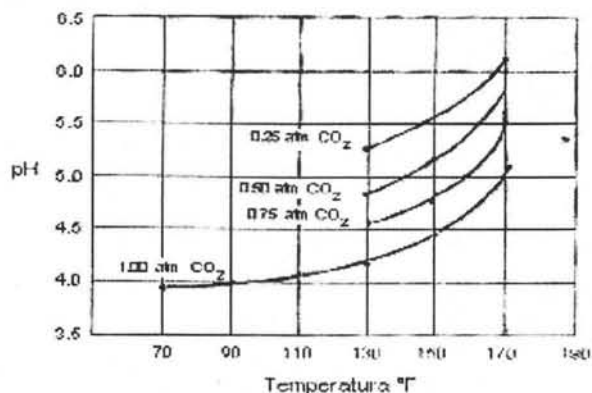


Figura 1.3.3.2. Efecto de la temperatura en el pH

En pozos de gas condensado, con la mayoría de sales minerales no disueltas y temperaturas relativamente altas, la presión es el factor determinante que influye en la solubilidad del bióxido de carbono. Sobre este hecho, la presión parcial de bióxido de carbono puede ser utilizada como un criterio para predecir la corrosión en pozos de gas-condensado.

Si se utiliza la presión de dióxido de carbono como criterio para predecir el grado de corrosión en el material⁽⁹⁾, se puede establecer que:

1. Si la presión parcial es mayor a 30 psi, indica condiciones corrosivas.

2. Si la presión parcial se encuentra entre 3 y 30 psi generalmente indica que puede haber corrosión baja.
3. Si la presión parcial se encuentra por debajo de 3 psi, se considera que no existirá corrosión.

El agua generalmente producida en pozos dulces de crudo contiene sales minerales disueltas, en donde las relaciones anteriores no se aplican. Sin embargo, es más frecuente encontrar corrosión donde el contenido de bióxido de carbono es alto. Como una primera aproximación, la presión parcial de bióxido de carbono también es útil para predecir la corrosión en pozos de crudo dulce.

Más daños en la industria petrolera pueden ser observados, como se ha señalado en los otros puntos, en pozos petroleros son:

En pozos de gas-condensado, la corrosión aparece normalmente en forma de picadura, ésta es causada por la disolución del dióxido de carbono sobre las gotas condensadas en la pared de la tubería. Un tipo de daño por la corrosión del medio dulce es el ocasionado por corrosión-erosión, esta raramente ocurre de una acción puramente mecánica, y el daño generalmente se encuentra como una combinación de la corrosión y de la erosión. Los productos de corrosión que normalmente abaten la velocidad de corrosión son removidos y la corrosión por ende no disminuye. La corrosión-erosión también ocurre en ciertas configuraciones de flujo debido a la instalación de accesorios como tee's y ele's de diámetro corto y en los cabezales de los pozos.

La corrosión en pozos de crudo dulce, el daño en las varillas de bombeo de pozos de crudo dulce puede tomar de una picadura severa, o bien, puede tener la forma de finas grietas en áreas que no son muy marcadas, las fallas en las tuberías y en los coples pueden ser el principal punto de atención. Las fallas generalmente se atribuyen tanto al desgaste como a la corrosión. Probablemente el problema más serio de corrosión en pozos de crudo dulce es el aumento de gas en los pozos. Estos pozos son generalmente profundos, con altas presiones en el fondo y por tanto una elevada presión parcial de anhídrido carbónico. Este problema puede ser acelerado por la inyección de gas, ya que puede contener pequeñas cantidades de agua.

1.3.4 Problemas de corrosión en medios que contienen H₂S (medios amargos) en pozos de gas.

El sistema metal-sulfuro de hidrógeno resulta altamente complejo, inclusive en condiciones de equilibrio, debido a que varias reacciones pueden ocurrir dando lugar a la consiguiente formación de numerosos compuestos. Dependiendo del pH del medio⁽¹⁰⁾, en el electrolito pueden coexistir las formas H₂S, HS⁻, S²⁻ en las proporciones que se muestran en la tabla 1.3.4.1.

Tabla 1.3.4.1. Presencia del sulfuro de hidrógeno y especies derivadas con respecto al pH.

pH	4	5	6	7	7.5	8	8.5	9	10
%H ₂ S [=]	99.9	98.9	91.8	52.9	26.00	10.1	3.40	1.10	0.09
%HS ⁻ [=]	0.10	1.10	8.20	47.10	74.00	89.9	96.60	98.89	99.90
%S ²⁻ [=]	--	--	--	--	--	--	--	0.01	0.01

A un pH menor de 6, la mayor parte del sulfuro de hidrógeno se encuentra en la forma de gas disuelto, a un pH mayor de 6, los iones HS⁻ comienzan a aparecer en el electrolito y en

medios altamente alcalinos solamente aparecen los iones S^{2-} y en pequeñas cantidades. Debido a que los sulfuros de la mayor parte de los metales son poco solubles en agua, los sulfuros de hierro son los que se acumulan en la superficie de las tuberías y equipos que son construidos con acero. Gonik y otros investigadores⁽¹⁰⁾, encontraron que el incremento de la velocidad de corrosión esta vinculada no tanto a la acción del sulfuro de hidrógeno, sino al efecto secundario causado por la acción de los sulfuros de hierro. Dependiendo de las características del medio amargo, la película de productos de corrosión tendrá diferentes propiedades eléctricas y fisicoquímicas (porosidad, composición química). Estas diferencias son las que determinan la estabilidad de la interfase acero/productos de corrosión/medio amargo.

Muchas de las teorías que han relacionado el mecanismo de la corrosión debida al sulfuro de hidrógeno con la acción catalítica de los iones sulfuro, han dejado abierta su discusión, debido a que todavía no se ha justificado el origen de estos iones en el electrolito.

La siguiente reacción es muy utilizada para describir el mecanismo de corrosión por sulfuro de hidrógeno y fragilización por evolución de hidrógeno, pero se debe señalar que no refleja el verdadero mecanismo de la corrosión ya que sólo es una simplificación del mismo.



La relación de agua de formación y crudo puede llegar a ser de 1000 a 1⁽¹¹⁾, por lo que el contenido de de sulfuro de hidrógeno en el producto puede lograr niveles de hasta 60,000 mg/L⁽¹²⁾, lo que hace que el problema por ácido sulfhídrico sea muy serio incrementando la velocidad de corrosión de dos a ocho veces.

La corrosión ácida con menos de 2000 ppm de ácido sulfhídrico se encuentra en el intervalo de pH de 5.0 a 6.5. La siguiente figura indica que para un contenido de ácido sulfhídrico de más de 100 ppm la corrosión es significativa con un probable ataque de picadura, figura 1.3.

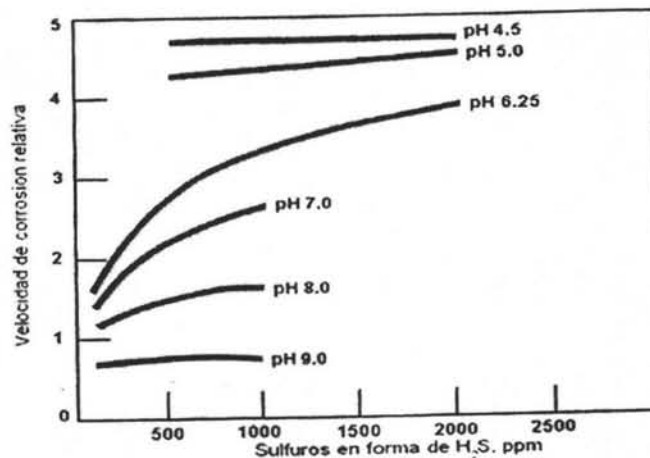


Figura 1.3.4.1 Velocidad de corrosión relativa vs. contenido de H₂S.

El sulfuro de hidrógeno es un agente corrosivo fuerte muy penetrante en las instalaciones de depósito de gas natural, así como en equipo de endulzamiento y de acondicionamiento para transporte de gas. En el transporte de gas con alto contenido de de sulfuro de hidrógeno se presentan problemas de “cracking-corrosion” en las tuberías, por lo que el gas

debe ser eliminado de cualquier traza de sulfuro de hidrógeno o evitar su contacto con el agua debido a las características corrosivas que logra formar.

La corrosión por el sulfuro de hidrógeno se caracteriza por fragilizar el material de las tuberías de producción y revestimiento de pozos petroleros y de transporte de hidrocarburos, provocando su agrietamiento. El agua de formación y el crudo forman a menudo emulsiones estables que promueven el desarrollo de corrosión localizada, por ejemplo ampollamiento, HIC, SSC.

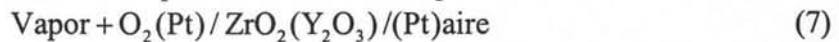
1.4 Electrodo selectivos a las especies químicas de O₂.

1.4.1 Electrodo selectivos al oxígeno.

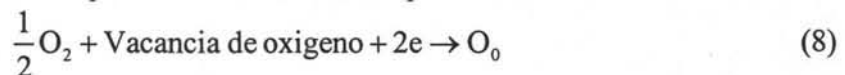
Mediciones de oxígeno *in situ* en ambientes de transporte de vapor son muy difíciles, particularmente en regiones de elevada temperatura donde el daño por corrosión es más severo. Hay instrumentos comerciales, que se conocen que miden la concentración de oxígeno mediante la presión parcial de O₂ directamente en la fase vapor a temperaturas crítica y subcrítica.

Sin embargo se ha probado un sensor que puede ser usado para determinar las concentraciones de oxígeno en ambas fases, líquida y vapor o en fluidos supercríticos⁽¹²⁾. Aunque esta técnica es estrictamente *ex situ*, por la necesidad de tomar una muestra a través de una línea, este problema se soluciona suministrando una salida continua con un tiempo de respuesta mínimo del ambiente del ciclo de vapor. Y esto no lleva a un condensado del vapor, por lo que evita el problema relacionado con la partición del oxígeno entre la fase vapor y el condensado.

La técnica que se usa para medir el oxígeno en fluidos acuosos a alta temperatura es una adaptación del método del electrolito sólido comúnmente empleado para medir oxígeno en gases. El sensor hace uso de una celda potenciométrica del tipo:



Donde el electrolito es zirconia estabilizada con óxido de itrio (electrolito conductor de oxígeno monoatómico). Este electrolito está cubierto con platino poroso, y este lado queda expuesto al aire ambiente como referencia (P=0.21 atm) mientras el otro lado queda expuesto al vapor. El equilibrio que ocurre entre las fases puede ser escrito como:



Donde O_o es el oxígeno absorbido en una posición normal de la red y e⁻ representa un electrón en el platino poroso. La actividad del O_o es la unidad por definición y el potencial a través de la interfase ambiente-cerámico está dado por la ecuación de Nernst

$$E = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^* - \frac{2.303RT}{2F} \log \left[\frac{1}{P_{\text{O}_2}^{1/2} \alpha_{v_o}} \right] \quad (9)$$

Donde E_{O₂/H₂O}^{*} es el potencial estándar para el par O₂/H₂O, P_{O₂} es la presión parcial del oxígeno, y α_{v_o} es la actividad de las vacancias de oxígeno en la interfase. A condición de que el electrolito está en equilibrio con respecto a las vacancias de oxígeno. La diferencia de potencial entre los dos electrodos de platino está dada por:

$$\Delta E = \frac{2.303RT}{4F} \log \left[\frac{P_{O_2}}{P'_{O_2}} \right] \quad (10)$$

Donde P'_{O_2} es la presión parcial de referencia de oxígeno (0.21 atm). Por lo tanto reorganizando la ecuación anterior, obtenemos:

$$P_{O_2} = P'_{O_2} \exp \left[\frac{4F\Delta E}{RT} \right] \quad (11)$$

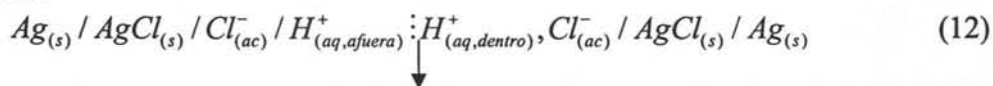
Entonces conociendo por medición el ΔE y conociendo P'_{O_2} y T, podemos determinar la presión parcial oxígeno en el vapor. La sensibilidad de esta técnica es de niveles de ppb, y son fácilmente medidos.

Se ha mostrado en algunos trabajos de laboratorio que medidas potenciométricas pueden ser hechas en membranas $ZrO_2(Y_2O_3)$ a temperaturas mucho menores de 700°C usadas en medidas de oxígeno, de hecho por debajo de 100°C –si se toman las debidas precauciones⁽¹²⁾.

1.4.2 Electrodo selectivos al ion hidronio.

1.4.2.1 Electrodo de membrana de vidrio como electrodo selectivo de iones hidronio.⁽¹⁴⁾

El electrodo selectivo de iones hidronio más empleado es el electrodo de vidrio. Este electrodo típicamente viene combinado con uno de referencia y se puede representar de la siguiente manera:



La parte del electrodo que responde a las variaciones de pH es la delgada membrana de vidrio de construcción especial, ubicada en el extremo del dispositivo. Por la estructura irregular de la red de silicatos que contiene átomos de oxígeno cargados negativamente, disponibles para coordinarse con cationes metálicos de tamaño apropiado. Los cationes monovalentes en especial el Na^+ , tienen cierta posibilidad de desplazarse a través de la red de silicato.

En la membrana de vidrio de un electrodo de pH. Las dos caras expuestas a la solución acuosa absorben un poco de agua y se hinchan. La mayoría de los cationes metálicos presentes en estas regiones constituidas por un gel hidratado salen por difusión hacia la solución. Al mismo tiempo, el H^+ de la solución puede difundirse en la red hinchada de silicato y ocupar algunos de los sitios de enlace de cationes. Se considera que el equilibrio entre el H^+ reemplaza a los cationes metálicos del vidrio es un equilibrio de intercambio iónico.

En estudios realizados con tritio (un isótopo del hidrógeno) como trazador radioactivo se ha demostrado que los iones hidrógeno no atraviesan la membrana de vidrio del electrodo de pH. Las dos caras del vidrio están en equilibrio con H^+ , y los iones Na^+ transportan las cargas a través de la membrana, de forma que una cara sigue detectando lo que pasa en la otra. Por lo tanto el mecanismo del electrodo de vidrio es similar a los electrodos selectivos de iones, excepto que la especie que emigra a través de la membrana no es la misma que es

adsorbida selectivamente sobre la cara de la membrana. El valor típico de resistencia a través de la membrana es de $10^6 \Omega$, por lo que de hecho muy poca corriente puede circular a través de ella. La diferencia de potencial entre los electrodos de plata-cloruro de plata interno y externo depende de la concentración del ion cloruro, así como la diferencia de potencial que existe entre las caras de la membrana.

Puesto que la concentración de cloruro es fija en cada compartimiento, y que la concentración de H^+ es fija del lado interno de la membrana de vidrio, el único factor que provoca un cambio en la diferencia de potencial es la variación de pH en el analito en la parte externa de la membrana de vidrio. Termodinámicamente, esto implica que por cada orden de magnitud en la diferencia de la actividad del H^+ de cada lado de la membrana debe desarrollarse una diferencia de potencial de 59.16mV (a 25°C). Esto es, el potencial de electrodo ideal de pH cambia en 59.16mV cada vez que el pH de la solución del analito cambia en una unidad.

Para los electrodos de vidrio reales. La respuesta a los cambios de pH es casi nernstiana y puede describirse mediante la ecuación:

$$E = \text{constante} - \beta(0.05916) \log \left[\frac{\alpha_{H^+}^{\text{dentro}}}{\alpha_{H^+}^{\text{fuera}}} \right] \quad (13)$$

El valor de β , la eficacia electromotriz, es cercano a 1.00 (típicamente > 0.98). La eficacia electromotriz es la medida de cómo se están transportando las cargas a través de la membrana de vidrio y depende del tipo de electrodo. El término constante, denominado potencial de asimetría, sería nulo si las dos caras de la membrana fueran idénticas, pero como ningún objeto real tiene dos caras iguales, para compensar este potencial de asimetría, el electrodo se estandariza en soluciones de pH conocido. Puesto que el potencial de asimetría varía como función del tiempo y de las condiciones, los electrodos deben estandarizarse en soluciones de pH conocido.

1.4.2.2 Limitaciones del electrodo de vidrio

1. El conocimiento del pH de un analito no puede ser mejor que el pH de los buffer utilizados para estandarizar el medidor y sus electrodos. Este error es típicamente del orden de ± 0.01 unidad de pH.
2. Existe un potencial de unión líquida a través del contacto poroso situado cerca de la parte inferior del electrodo. Este contacto es el puente salino que une eléctricamente el electrodo externo de plata-cloruro de plata con la solución del analito. Si la composición iónica de la solución del analito es diferente de la del buffer estándar, el potencial de contacto cambiará aun cuando el pH de las soluciones sea el mismo. Este cambio se traduce en un a variación de pH y conduce a una incertidumbre de por lo menos 0.01 unidad de pH.
3. Cuando la concentración de H^+ es muy baja y la de Na^+ es muy grande (en condiciones típicas en las soluciones fuertemente básicas), el electrodo responde tanto a Na^+ como a H^+ . Esto se debe al hecho de que el Na^+ puede participar en el intercambio iónico con la capa de gel hidratado.
4. En las soluciones muy ácidas, el pH medido es mayor al pH normal. El motivo no es muy claro pero puede relacionarse con la disminución de la actividad del agua en soluciones ácidas concentradas.

5. Debe dejarse un tiempo suficiente para que la membrana de vidrio se equilibre con las soluciones nuevas. En las soluciones bien tamponadas y con agitación adecuada, esto solo exige algunos segundos. En soluciones poco tamponadas o no tamponadas el tiempo puede ser de varios minutos.
6. Un electrodo que no se conserva en agua se seca, y debe sumergirse en agua durante varias horas en H₂O antes de que responda correctamente al H⁺.
7. Y su principal desventaja es la fragilidad por ser de vidrio.

1.4.3 Películas de óxido superficiales

Algunas veces cuando los metales sufren el efecto de la corrosión por el medio ambiente llegan a formar películas pasivas de óxido sobre la superficie metálica.

Las películas de óxido resultantes por corrosión atmosférica pueden ser consideradas de formación relativamente lenta, pero esta cinética puede acelerarse utilizando agentes oxidantes fuertes como el CrO₃ en solución acuosa.

En la oxidación de hierro metálico en medio acuoso, cuando las condiciones de pH y potencial son las apropiadas, se desarrollan películas superficiales de óxido que frenan la corrosión e incluso pueden detenerla por completo. Hay que señalar que tales películas pueden ser discontinuas, heterogéneas y muy delgadas, del orden de nanómetros. La película pasiva que se forma sobre el hierro consiste de un óxido complejo que se aproxima a Fe₃O₄ y Fe₂O₃⁽¹⁵⁾ en sus superficies interior e exterior, respectivamente y el conjunto es estabilizado debido a una capa adsorbida de moléculas de oxígeno. La formación de la película se debe a las reacciones de oxidación superficial, creciendo hasta que la resistencia eléctrica que ofrece la película lo permite.

1.4.4 Electrodo metal-óxido de metal selectivo de iones hidronio⁽¹⁴⁾.

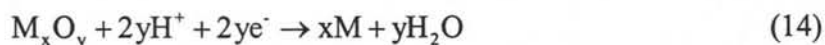
En años recientes ha habido un incremento en el interés de utilizar electrodos metal-óxido de metal como sensores de pH para control industrial de procesos. Tienen la ventaja de soportar entornos más adversos.

Para que los electrodos metal-óxido de metal sean útiles como sensores de pH deben de satisfacer algunos criterios: a) el metal debe tener un comportamiento lo suficientemente noble para resistir el ataque de todas las soluciones sobre un rango útil de pH, b) su óxido debe ser conductor eléctrico además de ser capaz de alcanzar el equilibrio rápidamente con la solución sin que el óxido se disuelva.

Como estos requerimientos básicos son un poco difíciles de satisfacer, la mayoría de los electrodos metal-óxido de metal usados para la detección son una combinación de la nobleza del metal y la estabilidad del óxido.

Los óxidos de metales insolubles y semiconductores son sensibles al ion hidrógeno de acuerdo con el mecanismo de intercambio de iones en los sitios -OH activos formados sobre la superficie del óxido metálico en una solución.

El potencial de un electrodo metal-óxido de metal reversible M/M_xO_y, esta determinado por la reacción



Los materiales que pueden ser usados para elaborar electrodos de pH son IrO₂, TiO₂, RuO₂, RhO₂, SnO₂, TaO₂, OsO₂, PdO₂, PtO₂, y acero inoxidable 316. Según los reportes el

material que ha dado las mejores respuestas en base a las pruebas electroquímicas es el IrO_2 , preparado por oxidación térmica entre 600 y 700°C, aunque se han desarrollado algunos estudio⁽¹³⁾ que han demostrado que los electrodos de acero inoxidable 316, preparados por tratamiento químico, también ofrecen excelentes resultados como electrodo sensor de pH. La película de mezcla de óxidos de metales formada sobre el acero inoxidable es compacta y pasiva, por lo que es de esperarse que muestren respuestas estables y se conviertan en un electrodo de pH.

1.5 Diagramas de predominancia

1.5.1 Generalidades de diagramas de predominancia

Para empezar la caracterización se debe estudiar al sistema termodinámicamente, ya que esto nos indicara las reacciones químicas y electroquímicas que dan como resultado un producto en la interfase electrodo-electrolito que es donde están presentes las especies iónicas.

Los primeros diagramas tipo E vs. pH (Potencial vs. pH) para metales y sus productos de reacción en solución acuosa en condiciones estándar de presión y temperatura fueron presentados por Pourbaix¹⁶. Sin embargo, los sistemas reales en pocas ocasiones se pueden hallar de esta manera, por lo que modificaciones de las condiciones ideales, por ejemplo temperaturas más altas, que lleva a la necesidad de calcular las propiedades termodinámicas de especies iónicas a temperaturas diferentes a la estándar. Este cálculo fue propuesto por Criss y Cobble¹⁷⁻¹⁹, que puede aplicarse a la obtención de diagramas de estabilidad del tipo E vs. pH a temperaturas más altas.

Otra de las características que puede ser cambiada con respecto a los primeros diagramas hechos por Pourbaix es la cantidad de ligantes presentes en el sistema de estudio (más de dos) algunos estudios se han enfocado en la influencia de iones cloruro, sulfuro²⁰⁻²¹ y agentes complejantes orgánicos²².

Además de los diagramas de E vs. pH, existen otro tipo de diagramas para entender las especies que se presentan en la interfase electrodo-electrolito, estos diagramas son del tipo $\log [i]$ vs. pH (logaritmo de la concentración de la especie i vs pH)²³, estos diagramas nos dicen cuando precipita un componente en función de un ión específico, la precipitación mencionada se puede tener en zonas activas donde la concentración puede ser diferente a la del medio, por ejemplo, la ruptura de una parte de la película pasiva lo que incrementa la concentración de los iones del metal base alrededor de esta ruptura.

1.5.2 Diagramas de Pourbaix

El diagrama de Pourbaix es un gráfico que muestra áreas de estabilidad termodinámica para varias especies sólidas y acuosas en función del pH y potencial. En corrosión estas zonas se conocen como zona de actividad, zona de inmunidad y zona de pasividad.

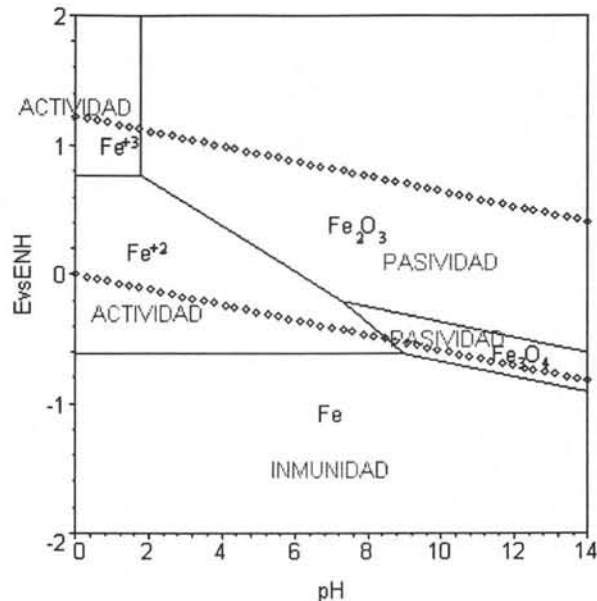


Figura 4. Diagrama de Pourbaix para el sistema Fe-H₂O señalando las zonas de inmunidad, pasividad y actividad.

1.5.3 Limitaciones de los diagramas de Pourbaix.

Los diagramas de E vs. pH desarrollados por Pourbaix tienen algunas limitaciones, primero que han sido construidos asumiendo actividades arbitrarias de las especies disueltas debido a la dificultad de desarrollar modelos de predicción de coeficientes de actividad para soluciones multicomponente. La ausencia de modelos de coeficiente de actividad limita la precisión de los diagramas a soluciones muy diluidas (hasta 0.1 M), en las cuales la actividad es asumida como la concentración. Otra limitación es que el pH es introducido como variable independiente sin considerar la identidad de las fuentes de iones H⁺ y OH⁻, adicionalmente los diagramas clásicos están restringidos a E vs. pH como variables independientes, es frecuentemente de interés analizar el efecto de otras especies además de H⁺ y OH⁻. Adicionalmente los diagramas clásicos solo están trazados a 25° C.

1.5.4 Diagramas de estabilidad conocidos como “Real-Solution Stability Diagrams”

Estos diagramas son llamados así debido a que están basados en un modelo termodinámico para fase acuosa, que los hace el siguiente paso de los diagramas de Pourbaix, ya que se pueden utilizar valores de concentración mayores de las especies acuosas. Cabe aclarar que en este tipo de diagramas gracias al cálculo de las energías por el método de Criss y Cooble (o de otras metodologías semi-empíricas) se pueden extender a temperaturas más altas que la estándar, además que en éstos no sólo existen sistemas binarios, sino que se pueden obtener sistemas ternarios o de más componentes, por ejemplo el sistema Fe-Cl-CO₂-H₂O.

1.6 Uso de modelos basados en líneas de transmisión para conocer la distribución de corriente.

Las líneas de transmisión se utilizan para transmitir energía y señales de un punto a otro, a largas distancias. La línea de transmisión más sencilla conecta una fuente con un circuito de

carga. Un ejemplo, es una planta generadora hidroeléctrica y la subestación a cientos de kilómetros de distancia. En la línea de transmisión es posible y común definir un voltaje y una corriente. Estas cantidades son aquellas para las cuales se escribirán ecuaciones, se obtendrán soluciones y se podrán encontrar las impedancias de entrada ó distribuciones de corriente. Con lo descrito anteriormente se pueden generar líneas de transmisión que describan interfases electroquímicas, ya que la base de las mediciones en electroquímica son precisamente el voltaje y la corriente.

El modelo de líneas de transmisión ha sido usado ampliamente para describir la distribución de impedancias, a través de películas formadas por productos de corrosión y de algún material metálico en contacto con un electrolito ⁽²⁴⁾. El cálculo de perfiles de impedancia considera que las propiedades físicas, como la resistencia eléctrica, no cambian con el tiempo. La interfase metal-electrolito se comporta como un sistema activo-capacitivo dependiendo del grado por el cual está cubierta por el electrolito y por la disolución de los productos de corrosión formados. Por lo tanto, la interfase se considera un sistema que dependiendo de las características del medio, se le puede asociar una impedancia debida a un comportamiento activo o por difusión, de acuerdo a la expresión 15.

$$Z_i = \frac{Z_c Z_D}{(1-\gamma)Z_c + \gamma Z_D} \quad (15)$$

Donde Z_C y Z_D son las impedancias de activación y de difusión respectivamente, γ es un coeficiente cuantitativo que asigna la influencia por activación ó por difusión en la interfase, cuando γ es igual a 1, es un proceso por activación, cuando γ es igual a cero el proceso esta controlado por difusión.

Capítulo 2

Desarrollo experimental

2.1 Selección de los materiales a estudiar termodinámicamente para conocer su estabilidad.

Dado que el propósito de este trabajo es el establecimiento de una metodología basada en la termodinámica para la predicción de propiedades del material selectivo a una especie química será estable bajo las condiciones de operación, se procedió, a partir de la revisión bibliográfica, a escoger algunos materiales existentes en la actualidad, como materiales utilizados en sensores. Dado lo anterior, los materiales escogidos fueron:

1. La zirconia estabilizada con itria, que es una membrana sensible a los iones O_2 en fase vapor o condensada, utilizada en sensores de oxígeno.
2. Películas de óxido de hierro hechas por un tratamiento químico, sobre acero inox. del tipo 316, utilizadas como sensores para determinar pH.
3. El último ejemplo, es la explicación a partir de la termodinámica de lo que le pasaría a una probeta testigo en un ambiente que contiene Cl^- , CO_2 , H_2S . Este método de monitoreo junto con un sensor de pH, no solo daría velocidades de corrosión sino que se obtendrían variaciones del medio en tiempo real que se pueden asociar con tipos de corrosión específicos.

2.2 Método de fabricación de los electrodos selectivos para pH.

Los pasos para la obtención de una película de óxidos de Fe sobre acero inoxidable tipo 316, fueron los siguientes:

1. Se maquinaron barras de de acero inoxidable 316 con un diámetro de 0.6 cm y una longitud de 10 cm.
2. Se preparó una solución electrolítica con un volumen de 100 mL, la cual contiene 65% ácido fosfórico, 15% ácido sulfúrico, 6% trióxido de cromo, y 14% de agua destilada. Esta se agita y pone a una temperatura de $70^\circ C$ durante 15 minutos en baño Lauda.
3. Se introdujo la probeta de acero inoxidable 304 como ánodo, solo 7 cm de la probeta, así como un electrodo de Pb que funcionará como cátodo, y al sistema se le aplica una corriente de 4 A, con una fuente de poder externa, durante 10 minutos.
4. Lo anterior fue para hacer un electropulido en la probeta, después se procede a la formación de las películas de óxido de Fe, por lo que se prepara una solución con un volumen de 100 mL, la cual contendrá una concentración 5 M de ácido sulfúrico además de una concentración 2.5 M de trióxido de cromo.
5. Se mantuvo la probeta durante 17 minutos a una temperatura de $70^\circ C$, formada la película de óxidos, se lava minuciosamente con agua destilada para eliminar sales solubles y se limpian los poros de la película de óxidos sumergiendo la probeta durante 12 minutos a $70^\circ C$ en una solución de hidróxido de sodio 0.1 M.

2.3. Impedancia aplicada en el sensor de pH a una temperatura ambiente.

Las impedancias se desarrollaron en tres diferentes sistemas: a) a un pH ácido de 5, b) un pH de 7, y por último en c) pH básico de 14. El medio ácido se preparó con ácido sulfúrico, el medio neutro con agua destilada, y el sistema básico con hidróxido de Sodio.

1. Se preparó cada una de las soluciones a un volumen de 200 mL.

2. Se hicieron las pruebas con un arreglo de típico de tres electrodos, con un rango de frecuencias de 20000 Hz. a 0.1 Hz para las pruebas de pH=5, y pH=7, el rango de frecuencias para la prueba de pH=14 fue de 20000 Hz a 0.15 Hz. Todas las pruebas se llevaron a cabo en condiciones estáticas.
3. Se grafican los datos para su posterior análisis con líneas de transmisión.

Capítulo 3

Resultados y análisis de resultados

3.1 Descripción del tipo de equilibrios que se pueden obtener dentro de los diagramas de Potencial (E) vs. pH

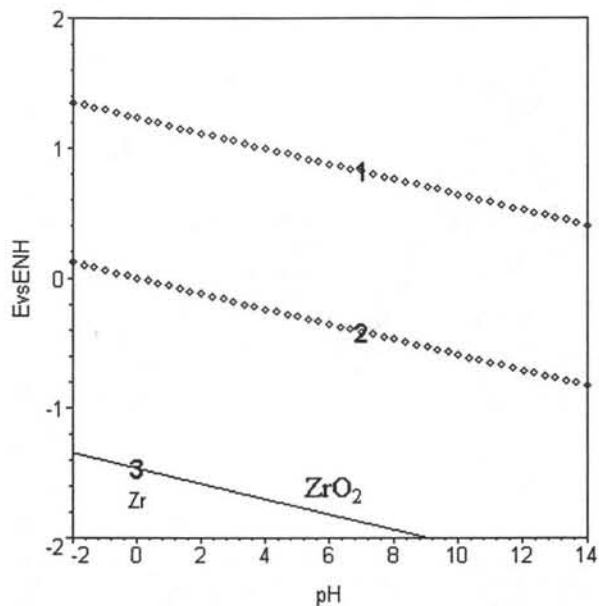
Dentro de los diagramas E vs. pH se pueden dar tres tipos de equilibrios:

- equilibrios que dependen sólo del potencial (líneas horizontales).
- equilibrios que solo están en función del pH (líneas verticales).
- equilibrios que dependen de E y pH (líneas que tienen pendiente positiva ó negativa).

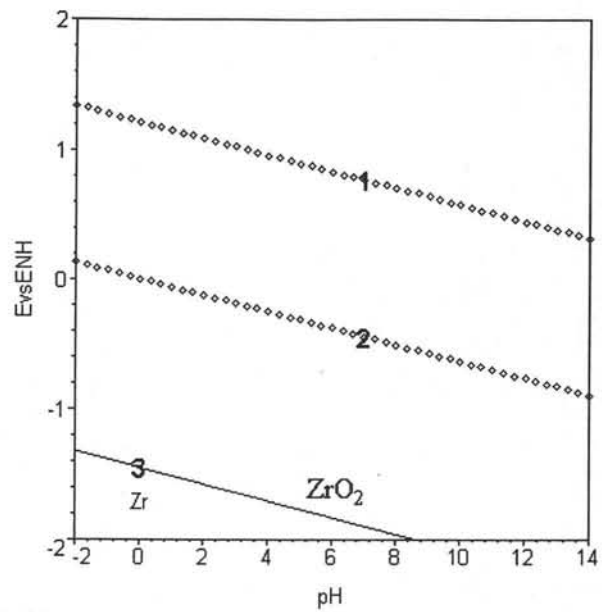
La metodología de cómo se pueden obtener cada uno de los equilibrios señalados anteriormente se presenta en el **apéndice 1** de este trabajo.

3.2 Presentación de los diagramas (E vs. pH) obtenidos a partir de la Termodinámica para la estructura de la membrana de zirconia que se usa en el sensor de oxígeno.

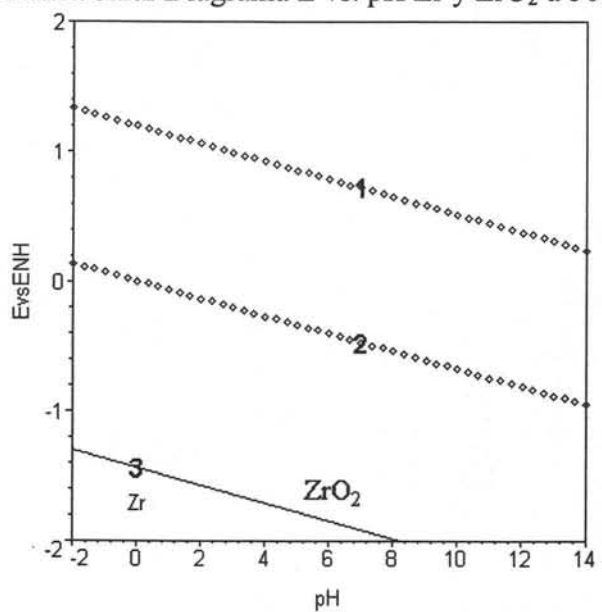
Para conocer la estabilidad de la estructura de Zirconia (ZrO_2) presente como membrana del sensor de oxígeno, se muestran los siguientes diagramas de Potencial (E) vs. pH



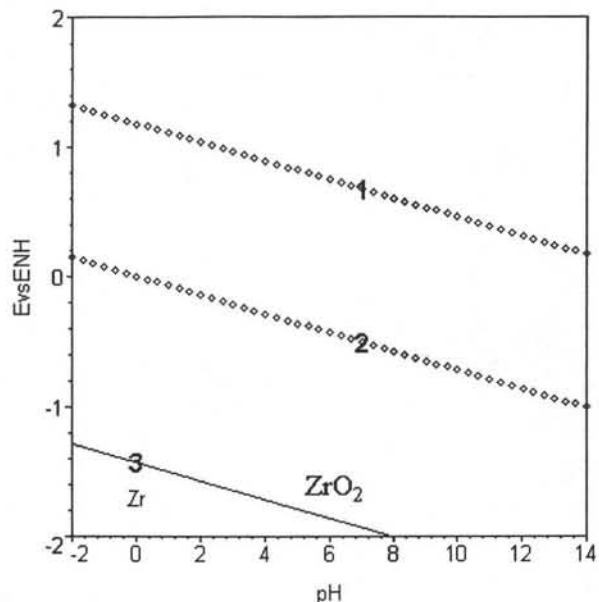
Gráfica 3.2.1 Diagrama E vs. pH Zr y ZrO₂ a 25°C



Gráfica 3.2.2 Diagrama E vs. pH Zr y ZrO₂ a 50°C



Gráfica 3.2.3 Diagrama E vs. pH Zr y ZrO₂ a 70°C



Gráfica 3.2.4 Diagrama E vs. pH Zr y ZrO₂ a 90°C

Las líneas presentadas en los diagramas están asociadas con las reacciones encontradas en el **apéndice 2**.

Efecto de la temperatura en los diagramas obtenidos para el Zr-ZrO₂-H₂O.

En las gráficas 3.2.1 a 3.2.4 se puede observar como se modifica el equilibrio Zr-ZrO₂ en función de la temperatura, este equilibrio se desplaza hacia potenciales más positivos, ver **tabla 3.2.1**, la pendiente del equilibrio de Zirconia-Zr (equilibrio3) se hace más pronunciada. Aunque lo más evidente es la zona de estabilidad de la Zirconia en todo el rango de pH, por debajo de la región de estabilidad del agua, teniendo un área muy grande dentro del diagrama.

Se intentó dentro de la construcción de este diagrama tratar de obtener otros compuestos, por ejemplo en ambientes que tienen CO₂, H₂S, pero los resultados son equilibrios inestables (para algunos de los compuestos propuestos en estos equilibrios no se encontraron datos termodinámicos), por lo que se puede explicar cómo la zirconia (ZrO₂) es una sustancia muy estable, que tal vez sólo puede ser atacada químicamente con Fluor, una explicación de lo anterior se tiene en que el Fluor es el elemento más electronegativo y puede sustituir al oxígeno, en el óxido de zirconio.

Entonces se muestra que la estructura de la membrana del sensor de Zirconia, es estable en solución acuosa, teniendo la especie ZrO₂ como la predominante en ambientes electrolíticos; siendo favorable para un sensor de oxígeno.

Un ejemplo del uso del sensor que utiliza la membrana de ZrO₂ selectiva al oxígeno, aunque no sea un ambiente electrolítico, se encuentra en la salida de los vehículos automotores, este sensor típico es compuesto por un tubo de Zirconio con electrodos de Pt colocados en el interior y exterior del tubo. El electrodo exterior está en contacto con el aire con una presión parcial conocida de oxígeno, P_a, y sirve como electrodo de referencia. El interior del tubo es expuesto al gas caliente de combustión con una baja presión de oxígeno,

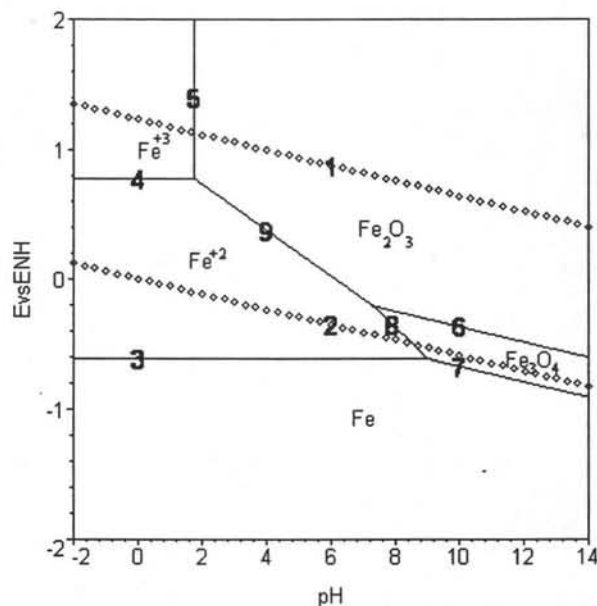
P_{cg}. Así determinándose si la cantidad de oxígeno es la correcta, denotando el buen funcionamiento del automotor.

Tabla 3.2.1 Ecuaciones del potencial en función del pH para el equilibrio Zr-ZrO₂.

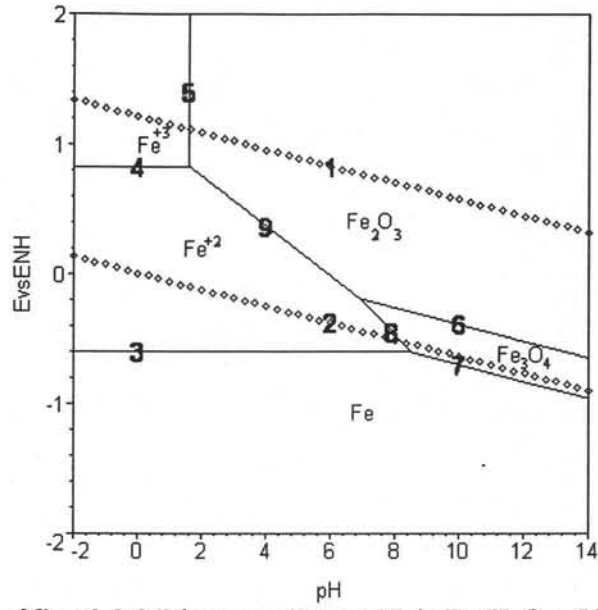
Temperatura	Ecuación para el equilibrio Zr-ZrO ₂
25°C	$E_{ZrO_2 - Zr} := -1.464792300 - 0.05915657805 pH$
50°C	$E_{ZrO_2 - Zr} := -1.450140217 - 0.06411688144 pH$
70°C	$E_{ZrO_2 - Zr} := -1.439968649 - 0.06808512413 pH$
90°C	$E_{ZrO_2 - Zr} := -1.431778848 - 0.07205336682 pH$

3.3 Presentación de los diagramas obtenidos para el electrodo sensor de pH.

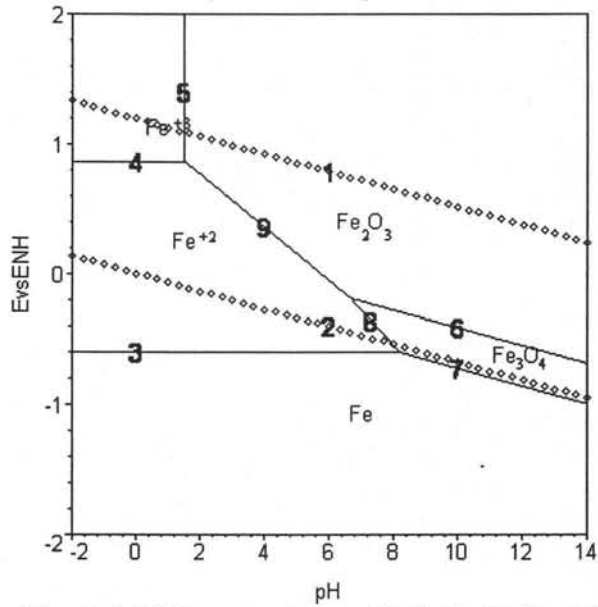
Para explicar la estabilidad de la capa compacta de óxidos presente en el electrodo de pH se construyen los diagramas del sistema Fe-H₂O presentados a continuación;



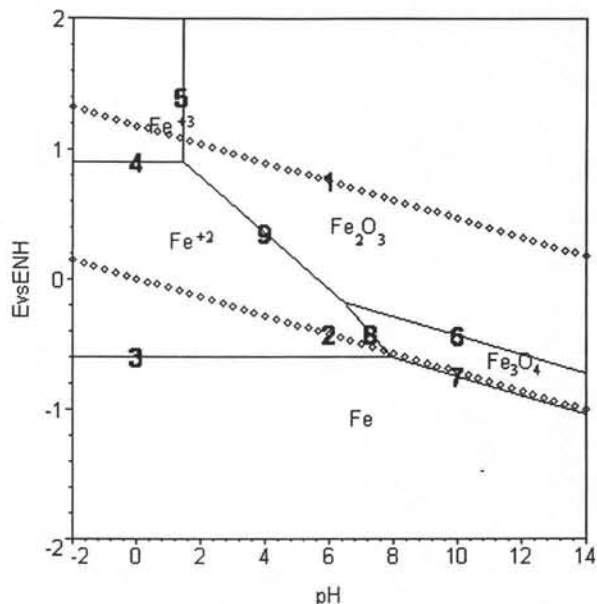
Gráfica 3.3.1 Diagrama E vs. pH de Fe-H₂O a 25°C



Gráfica 3.3.2 Diagrama E vs. pH de Fe-H₂O a 50°C



Gráfica 3.3.3 Diagrama E vs. pH de Fe-H₂O a 70°C



Gráfica 3.3.4 Diagrama E vs. pH de Fe-H₂O a 90°C

Las líneas presentadas en los diagramas están asociadas con las reacciones presentadas en el **apéndice 2**.

Efecto de la Temperatura en los diagramas de Pourbaix de Fe-H₂O

En los diagramas del 3.3.1 a 3.3.4 se observa los diagramas del hierro en agua, en estos se muestra que el comportamiento de los equilibrios de Fe-Fe⁺², Fe⁺²-Fe⁺³ se sitúan a valores más positivos conforme aumenta la temperatura, aunque el aumento es más notorio en el último equilibrio señalado. El equilibrio entre el Fe₃O₄-Fe⁺² se desplaza hacia pH más ácido conforme la temperatura aumenta, al igual que el equilibrio entre Fe₂O₃-Fe⁺², además de que la pendiente es más marcada con el mismo aumento de temperatura. De hecho las zonas de ambos óxidos tienden a valores de pH menores conforme aumenta la temperatura.

Estabilidad de los óxidos en el electrodo sensor de pH

La estabilidad de los óxidos de hierro formados en el electrodo selectivo de pH se debe a la **metaestabilidad** de los equilibrios de los óxidos de hierro con el ion Fe⁺², la explicación a esto es debido a que el electrodo es previamente pasivado, por el tratamiento químico, se situará a valores más positivos de potencial con respecto a potenciales de oxidación del Fe a Fe⁺², por ejemplo la magnetita (Fe₃O₄), su equilibrio con Fe⁺² se extenderá a valores positivos de potencial, esto ampliará la zona de estabilidad del Fe₃O₄, hasta pH's ácidos. En el caso del equilibrio entre la hematita y el Fe⁺², se tiene una extensión hasta pH's ácidos en potenciales por arriba de -0.2V.

La película de óxidos formada por el tratamiento químico en el electrodo sensor de pH, tiene un potencial más noble con respecto a la oxidación de un electrodo de hierro, que hace que los dos equilibrios señalados anteriormente se extiendan a pH ácido ampliando la zona de estabilidad de los óxidos.

La zona en la cual podemos ubicar al electrodo sensor de pH, se encuentra a partir de potenciales de 0.6 V hacia valores más positivos, y en un rango de pH de alrededor de 1.5 a 14. Es decir, la zona de estabilidad de los óxidos de hierro.

3.4 Diagramas obtenidos para el sistema Fe-CO₂-H₂S-Cl-H₂O en función de la temperatura, con una concentración equimolar de H₂S, HS⁻, S⁻², H₂CO₃, HCO₃⁻, CO₃⁻² de 1M.

Las soluciones acuosas están inherentemente asociadas con sistemas multiligantes, como el simple sistema metal-agua, contiene H₂O y OH⁻ como ligantes potenciales. Sin embargo, en sistemas más complejos se tiene interés en otro tipo de ligantes, por ejemplo el sistema Metal-A-B-C-H₂O, donde A sea H₂S, B es CO₂ y C igual a Cl⁻.

Si los ligantes son susceptibles a reacciones redox y/o ácido-base, para obtener el sistema multiligante completo Metal-A-B-C es necesario, obtener primero los diagramas de los sistemas binarios A-H₂O, B-H₂O y C-H₂O, después de esto superponerlos y definir las especies que se tendrán el sistema Metal-A-B-C-H₂O

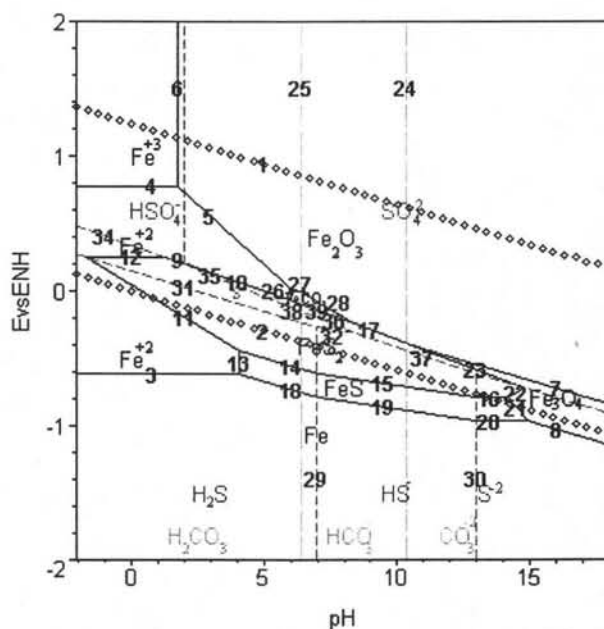
Con lo anterior se discriminan los equilibrios metaestables, hasta obtener el diagrama requerido.

El número de equilibrios posibles de obtiene a partir de la siguiente expresión:

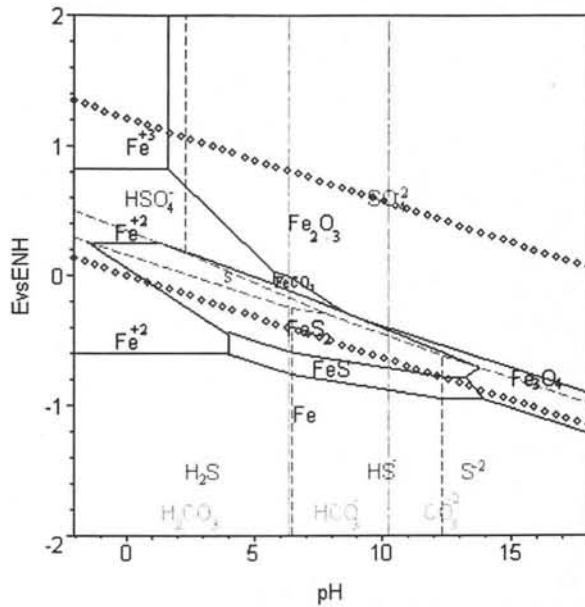
$$\frac{n(n-1)}{2} \quad (16)$$

Donde n es el número de especies químicas que se desea que aparezcan en el diagrama. Cabe aclarar que los equilibrios estables son menores que los obtenidos por esta expresión.

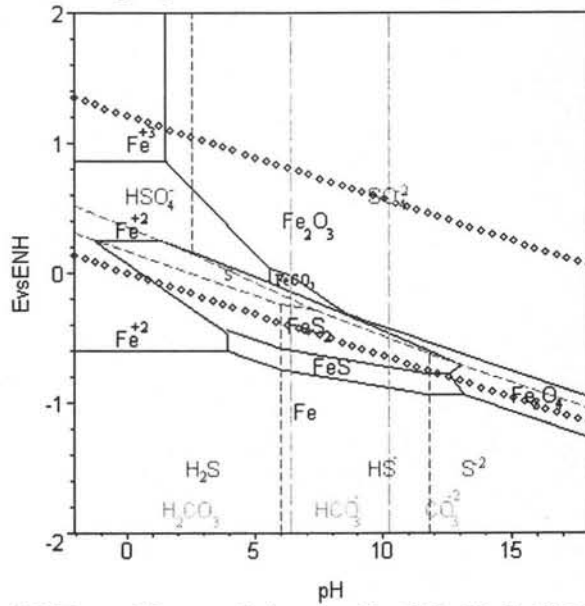
A continuación se presentan los resultados obtenidos para un sistema multiligante Fe-CO₂-H₂S-Cl-H₂O, para conocer los productos de corrosión que se pueden obtener en la interfase, además de las condiciones de E y pH a las que estos son estables. Con esta información y el monitoreo de pH, se puede identificar tipos de corrosión específicos asociados con las especies que precipitan en la interfase.



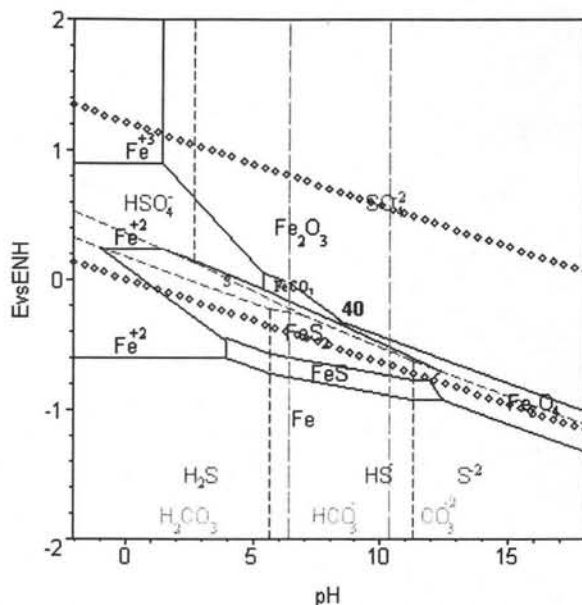
Gráfica 3.4.1 E vs pH para el sistema Fe-CO₂-H₂S-Cl-H₂O a 25°C



Gráfica 3.4.2 E vs pH para el sistema Fe-CO₂-H₂S-Cl-H₂O a 50°C



Gráfica 3.4.3 E vs pH para el sistema Fe-CO₂-H₂S-Cl-H₂O a 70°C



Gráfica 3.4.4 E vs pH para el sistema Fe-CO₂-H₂S-Cl-H₂O a 90°C

Las líneas presentadas en los diagramas están asociadas con las reacciones presentadas en el **apéndice 2**.

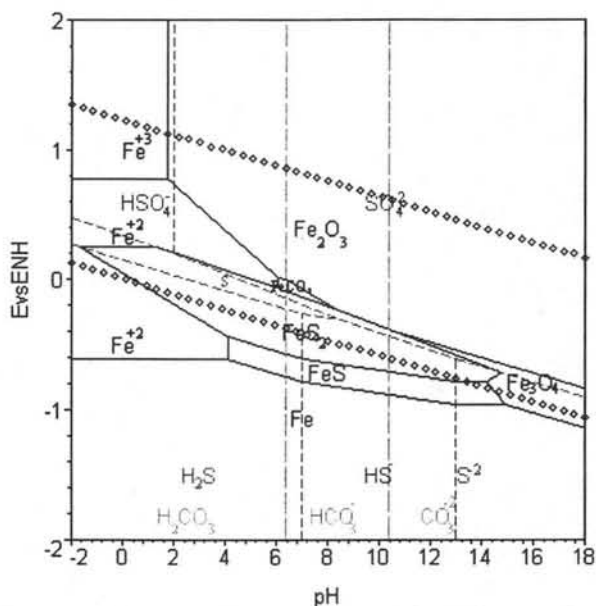
Efecto de la temperatura sobre las zonas de estabilidad del sistema Fe-CO₂-H₂S-Cl-H₂O.

Como es de observarse en los diagramas 3.4.1 al 3.4.4, en los ambientes que contienen CO₂ y H₂S en contacto con materiales ferrosos se pueden formar diferentes productos de corrosión (FeS₂, FeS, FeCO₃, Fe₃O₄, Fe₂O₃), algunos de éstos pueden ser factor para el desarrollo de corrosión por picadura en el material mediante la formación de una celda de concentración, como fue señalado en la parte introductoria de este trabajo. Los cambios que se pueden apreciar en las zonas de predominancia del sistema, a partir de aumento de temperatura son:

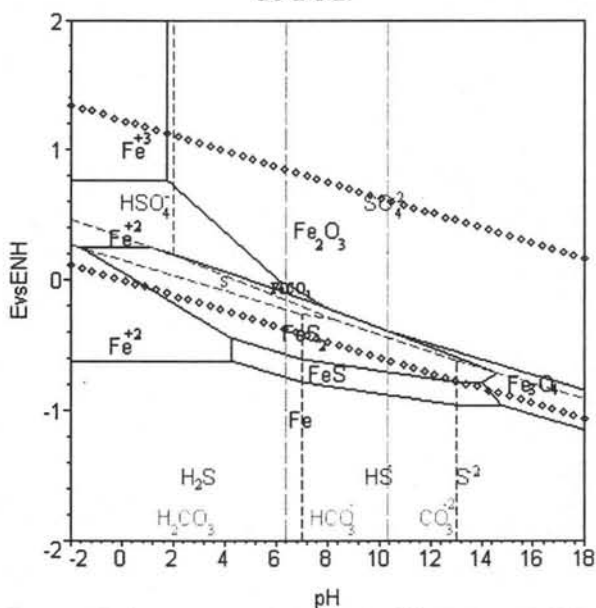
- La zona de predominancia del FeS₂ y el FeS disminuye conforme hay un aumento de temperatura, en términos de pH se tiene una amplitud para el FeS₂ de -2 a 15 para 25°C, esta amplitud disminuye a 90°C de -1 a 12.5. En el caso del FeS la región de pH a 25°C es de 4 a 15, mientras que para 90°C es de 3.8 a 12.2.
- El área donde está presente el FeCO₃ tiene un aumento con el incremento en la temperatura, una consecuencia de lo anterior es que a 90°C se tiene un nuevo equilibrio entre el FeCO₃ y el Fe₃O₄, que es señalado en la gráfica 3.4.4 con el número 40.
- La región de estabilidad termodinámica del Fe⁺², decrece con la temperatura con respecto a las especies FeS y FeCO₃, ya que el incremento de la temperatura desplaza las líneas de equilibrio a pH con mayor acidez. Por otro lado la zona de estabilidad se hace un poco más grande por el desplazamiento a pH mayores de los equilibrios entre el Fe⁺² y el FeS₂ al elevar la temperatura.

3.5 Diagramas obtenidos para el sistema Fe-CO₂-H₂S-Cl⁻-H₂O en función de la concentración siendo equimolar para las especies H₂S, HS⁻, S²⁻, H₂CO₃, HCO₃⁻, CO₃²⁻, a una temperatura constante de 25°C.

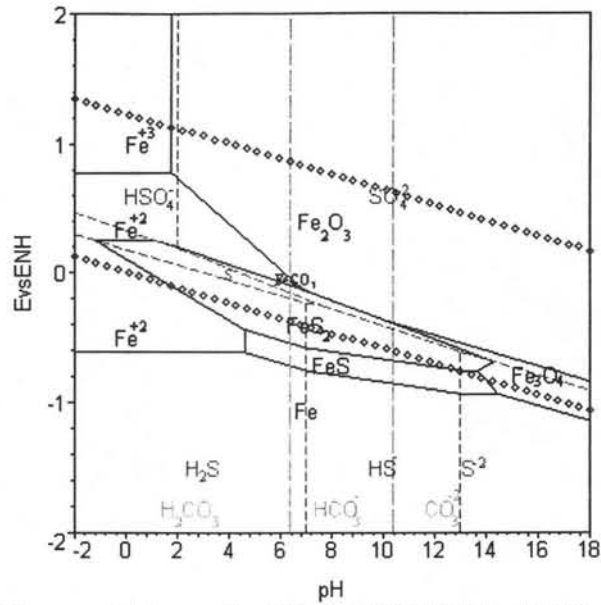
Ahora se toma el efecto de la concentración para el sistema Fe-CO₂-H₂S-Cl⁻-H₂O.



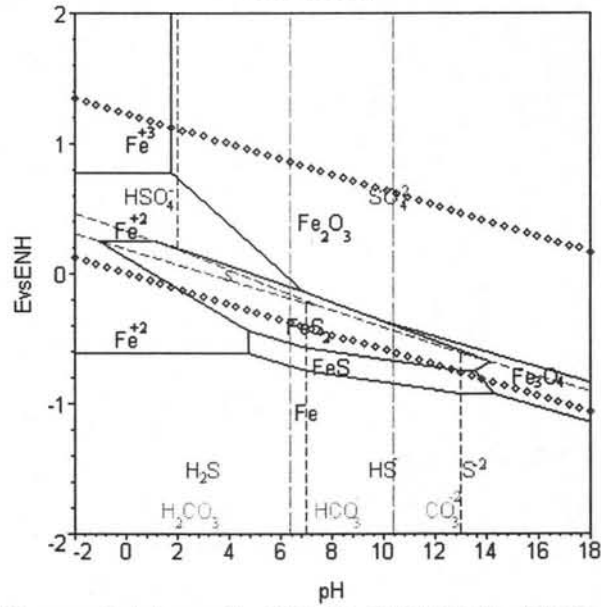
Gráfica 3.5.1 E vs pH para el sistema Fe-CO₂-H₂S-Cl⁻-H₂O a 25°C con una concentración de 1 M.



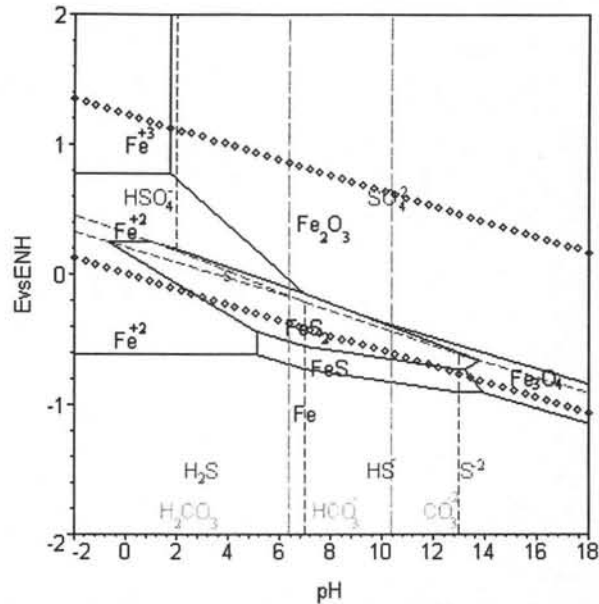
Gráfica 3.5.2 E vs pH para el sistema Fe-CO₂-H₂S-Cl⁻-H₂O a 25°C con una concentración de 0.5 M.



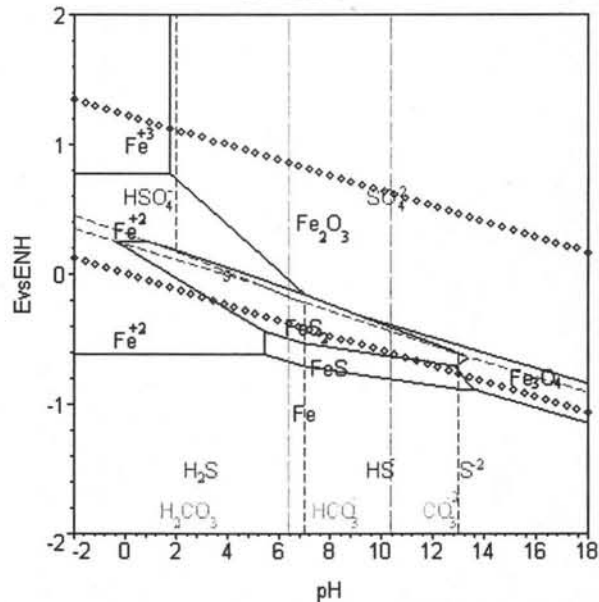
Gráfica 3.5.3 E vs pH para el sistema Fe-CO₂-H₂S-Cl-H₂O a 25°C con una concentración de 0.1 M.



Gráfica 3.5.4 E vs pH para el sistema Fe-CO₂-H₂S-Cl-H₂O a 25°C con una concentración de 0.05 M.



Gráfica 3.5.6 E vs pH para el sistema Fe-CO₂-H₂S-Cl-H₂O a 25°C con una concentración de 0.01 M.



Gráfica 3.5.7 E vs pH para el sistema Fe-CO₂-H₂S-Cl-H₂O a 25°C con una concentración de 0.002 M

Efecto de la concentración sobre las zonas de estabilidad del sistema Fe-CO₂-H₂S-Cl-H₂O.

De los diagramas 3.5.1 al 3.5.7 que muestran un cambio en las concentraciones de H₂S, HS⁻, S²⁻, HSO₄⁻, SO₄²⁻, H₂CO₃, HCO₃⁻, CO₃²⁻. La concentración señalada en cada caso, es para todas las especies mencionadas anteriormente. Los cambios que se aprecian en los diagramas con la disminución de la concentración son los siguientes:

- a) La zona del FeCO₃ va decreciendo con la disminución de la concentración y llega al momento en la concentración de 0.5 M de las especies, que desaparece, pero esto no

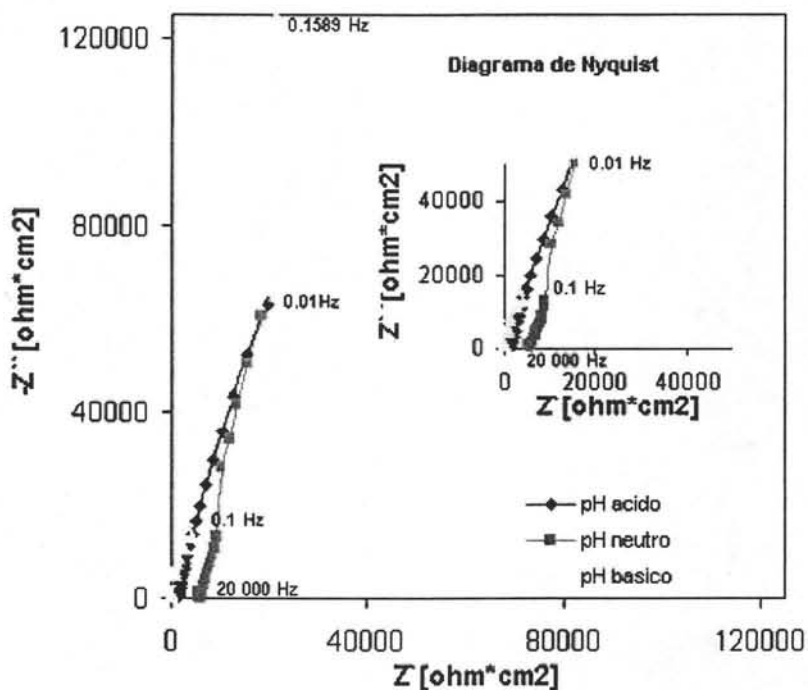
implica que en el sistema no exista una presencia de FeCO_3 en sitios activos, por los cambios locales en la interfase.

- b) Las áreas de FeS_2 y FeS disminuyen con el decremento de la concentración, de un rango de pH de -2 a 15 para una concentración de 1M hasta 0 a 13 para una concentración 0.002M en el caso de FeS_2 . Para lo que respecta al FeS la amplitud de pH va de 4 a 15 para una concentración de 1M y se hace de 4.6 a 13 correspondiente a una concentración de 0.002M.
- c) La zona del Fe^{+2} se incrementa con la disminución de la concentración, por lo tanto el área de corrosión aumenta, esto como consecuencia de la disminución de las zonas de los productos de corrosión FeS_2 y FeS , cuya naturaleza es protectora⁽²³⁾.

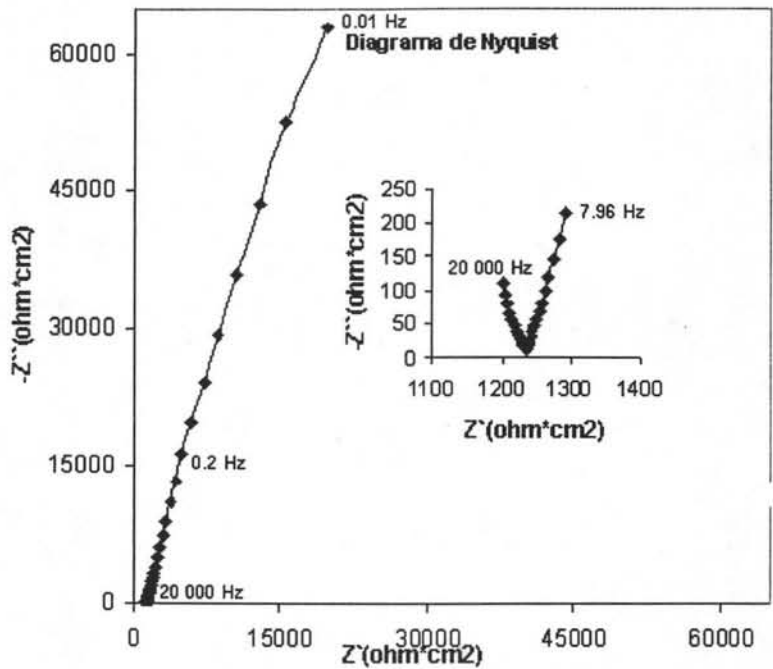
De los anteriores diagramas podemos notar que según las condiciones en el sistema, los productos de corrosión también pueden cambiar su presencia, ya sea en cantidad y por lo tanto en morfología. Por lo que con un sensor de pH y una probeta que esté conectada para poder determinar el potencial, se pueden hacer predicciones del tipo de corrosión, además de la velocidad de la misma, acoplado las medidas de pH con mediciones ya sea por pruebas electroquímicas o bien por probetas gravimétricas, haciendo más efectivo el monitoreo de la corrosión en este tipo de ambientes electrolíticos.

3.6 Datos experimentales obtenidos al aplicar la técnica de Impedancia Electroquímica en el sensor de pH (Diagramas de Nyquist).

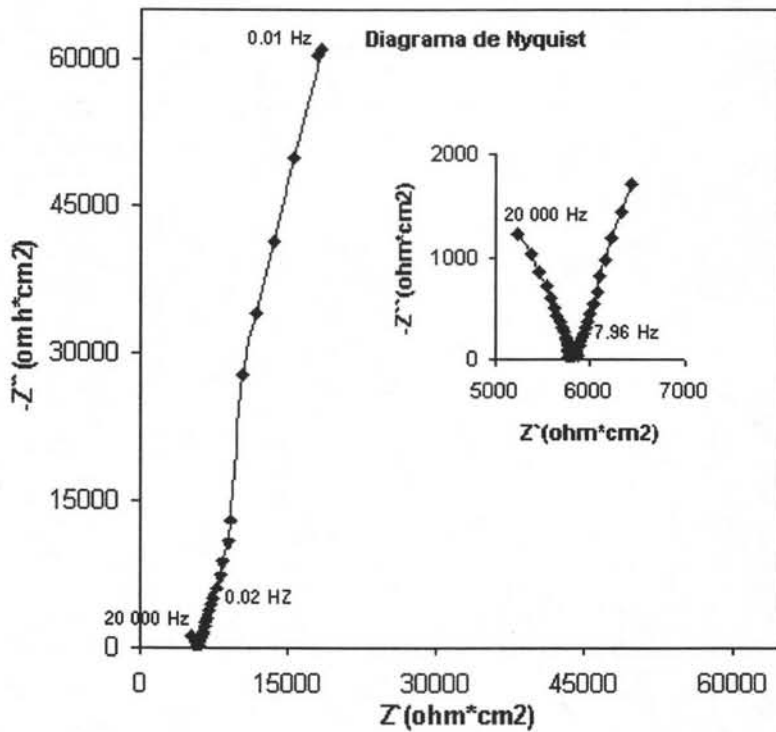
Con el fin de obtener datos cinéticos del sensor de pH, es necesario hacer pruebas electroquímicas, como la prueba de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, que además nos da la información mecanística del sistema.



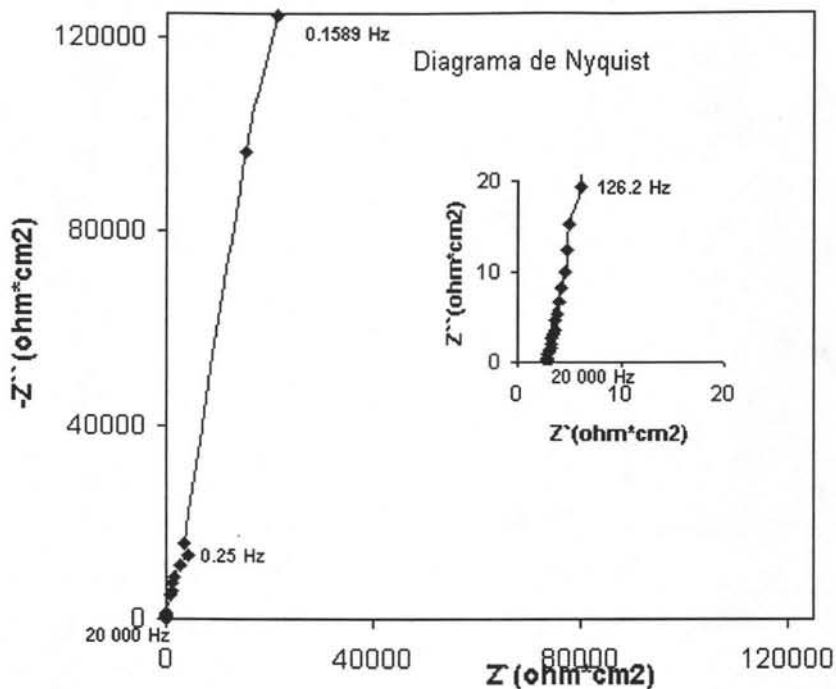
Gráfica 3.6.1 Comparación de los diagramas de Nyquist del electrodo sensor de pH, obtenido a tres diferentes pH: pH=5 (ácido), pH=7 (neutro), pH =14 (básico).



Gráfica 3.6.2 Diagrama de Nyquist obtenido experimentalmente, para el electrodo sensor de pH, pH=5.



Gráfica 3.6.3 Diagrama de Nyquist obtenido experimentalmente, para el electrodo sensor de pH, pH=7



Gráfica 3.6.3 Diagrama de Nyquist obtenido experimentalmente, para el electrodo sensor de pH, pH=14

Análisis de los resultados experimentales obtenidos para el sensor de pH.

En la **gráfica 3.6.1** se puede ver la comparación de los resultados experimentales al someter el electrodo sensor de pH a la técnica de Impedancia Electroquímica, lo que se nota en la **gráfica 3.6.1** es como la resistencia del electrolito decrece con la concentración de iones, la mayor resistencia del electrolito es para un ambiente neutro, le sigue la de un pH igual a 5, y termina con la de un pH de 14. En este diagrama se observa también como la componente imaginaria para un ambiente neutro y ácido, es casi de la misma magnitud (de 60000 ohm*cm²), incrementándose de manera significativa para el ambiente básico (125000 ohm*cm²). Las tres pruebas siguen un comportamiento semejante.

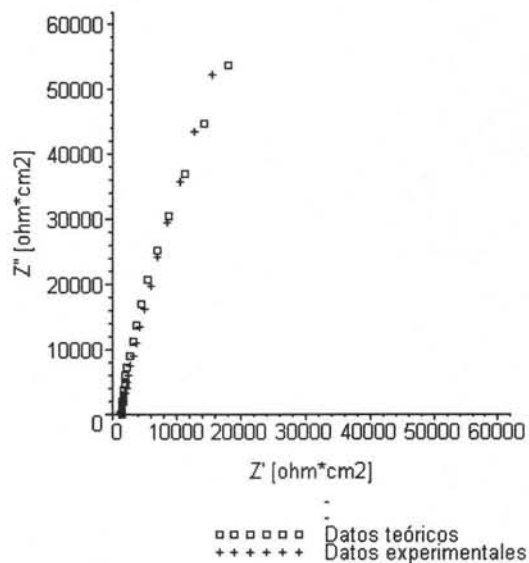
En esta interpretación se considera que los resultados muestran dos mecanismos, a) la resistencia propia del óxido, que se refleja en los altos valores de Impedancia y b) que dentro de la película de óxidos existe una difusión de iones Fe⁺² es decir que el sustrato aunque esta cubierto por una película pasiva sigue oxidándose a una velocidad muy lenta, además de una difusión de los iones hidronio en el electrolito.

La difusión de los iones Fe⁺² no afecta el espesor de la película pasivante de óxidos, siendo casi constante el espesor mencionado, haciendo que el electrodo sea confiable para mediciones de pH, durante un tiempo relativamente largo.

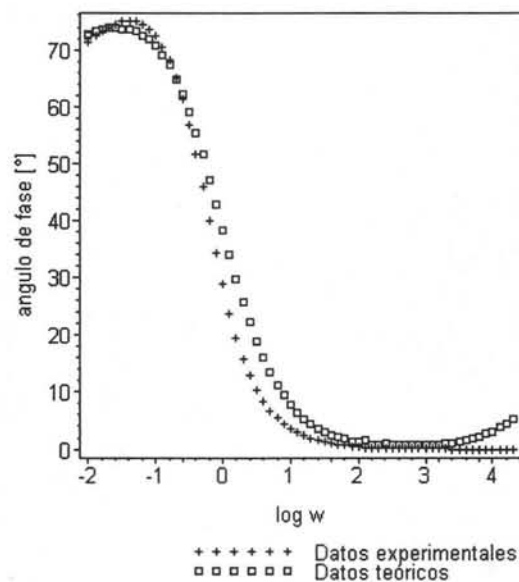
En las gráficas **3.6.2**, **3.6.3**, **3.6.4** se muestran los resultados ya separados para cada prueba. Se obtiene en las gráficas **3.6.2** y **3.6.3** que el comportamiento mecanístico del electrodo es prácticamente el mismo, además que en el acercamiento a altas frecuencias obtenemos evidencia de una disolución de la película, aunque se aclara que esta disolución es muy lenta, un tanto despreciable, pero no evidente en pH básico como es de notarse en la **gráfica 3.6.4**

3.7 Resultados obtenidos a partir de la simulación por líneas de transmisión para el electrodo de pH, comparados con los obtenidos experimentalmente.

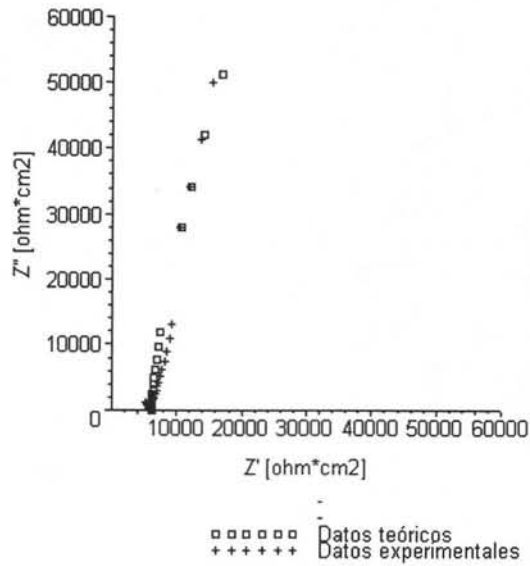
Se utilizó un modelo de líneas de transmisión para la interpretación de los resultados, esto nos dió la distribución de impedancias, además de datos cuantitativos del mecanismo presente en el sistema.



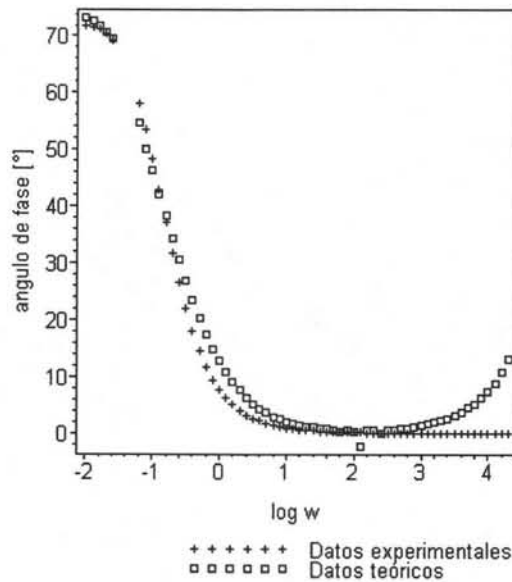
Gráfica 3.7.1 Diagrama de Nyquist obtenido para el electrodo sensor de pH, pH=5.



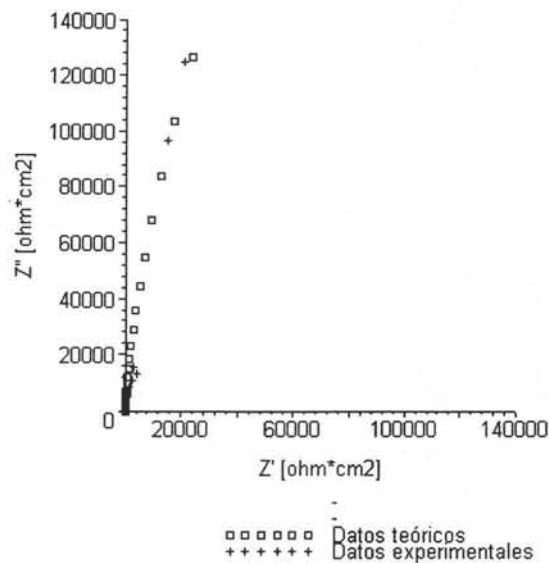
Gráfica 3.7.2 Diagrama de Bode que muestra el ángulo de fase vs. el logaritmo de la frecuencia para electrodo sensor de pH, pH=5.



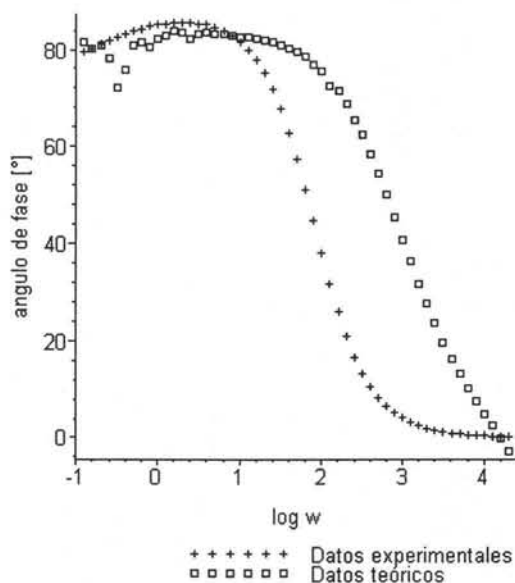
Gráfica 3.7.3 Diagrama de Nyquist obtenido para el electrodo sensor de pH, pH=7.



Gráfica 3.7.4 Diagrama de Bode que muestra el ángulo de fase vs. el logaritmo de la frecuencia para electrodo sensor de pH, pH=7.



Gráfica 3.7.5 Diagrama de Nyquist obtenido para el electrodo sensor de pH, pH=14.



Gráfica 3.7.6 Diagrama de Bode que muestra el ángulo de fase vs. el logaritmo de la frecuencia para electrodo sensor de pH, pH=14.

Análisis de los diagramas de Nyquist

En los diagramas de Nyquist, **Gráfica 3.7.1**, **Gráfica 3.7.3** y **Gráfica 3.7.5**, el cambio de la resistencia a altas frecuencias era de esperarse ya que el electrolito es de naturaleza diferente, indicativo de esto es el cambio de pH. Otro de los cambios que se puede ver, es el valor de la parte imaginaria, teniendo un valor mayor por difusión a pH ácidos que en el pH neutro. En pH básico la parte imaginaria se incrementa desde frecuencias más altas, por la recuperación del espesor de la película.

En los diagramas de Nyquist para el caso de pH ácido y neutro se tiene un pequeño comportamiento de activación debido a una disolución de la película de óxidos presentes en el electrodo, este comportamiento no pudo ser simulado por la línea de transmisión propuesta en este trabajo, pero aun así, como una aproximación al comportamiento del sistema ha resultado satisfactoria.

El resultado del mecanismo controlante para el caso de pH ácido y neutro es debido a difusión, en el caso del pH básico, por el valor tan grande de capacitancia, se concluye que el comportamiento es tanto por difusión como por el aumento de resistencia de la película de óxidos al recuperar su espesor máximo.

Análisis de los diagramas de Bode

En los diagramas de Bode anteriormente presentados, **Gráfica 3.7.2**, **Gráfica 3.7.4**, y **Gráfica 3.7.6**, se observa que al aumentar el pH el valor máximo del ángulo de fase se desplaza a frecuencias mayores. El cambio es debido a que los iones que difunden dentro de la capa de óxidos, además de su difusión en el propio electrolito, los iones se encuentran en mayor cantidad a un pH ácido que en un pH neutro, el desplazamiento del máximo valor de ángulo de fase en pH básico, a valores de frecuencia medios, se puede asociar a la doble capa.

Al incrementar el pH de un valor de 5 (ácido) a 7 (neutro) el máximo valor del ángulo de fase sufre un cambio imperceptible, siendo este valor de 72° aproximadamente. Sin embargo, a un pH de 14 este valor se incrementa hasta 82° . Lo anterior se puede deber, a que en la prueba de pH ácido y neutro, la película de óxidos se disuelve un poco disminuyendo su espesor, contrariamente, a pH básico este espesor se supone que vuelve a su grosor máximo, ya que como se observa en los diagramas **Gráfica 3.3.1** al **Gráfica 3.3.1**, los óxidos tienen su zona de estabilidad a pH básicos a partir de 8 para la Fe_3O_4 y se amplía para el Fe_2O_3 .

3.8 Parámetros utilizados en la simulación por líneas de transmisión en la prueba de pH ácido.

Parámetro	Valor de parámetro
Rm	$1 \times 10^{-3} \text{ ohm} \cdot \text{cm}^2$
Rs1	$200 \text{ ohm} \cdot \text{cm}^2$
Re	$5 \text{ ohm} \cdot \text{cm}^2$
Rin	$1217 \text{ ohm} \cdot \text{cm}$
Rct	$6000 \text{ ohm} \cdot \text{cm}$
C	$1.2 \times 10^{-3} \text{ F}$
σ	$10000 \text{ ohm} \cdot \text{cm}$
γ_1	1
γ_2	0.95

El número de mallas fue de 100, y la posición ep se colocó en la última malla. El significado de cada uno de los parámetros se encuentra en el apéndice 3.

3.9 Parámetros utilizados en la simulación por líneas de transmisión en la prueba de pH neutro.

Parámetro	Valor de parámetro
Rm	$1 \times 10^{-3} \text{ ohm} \cdot \text{cm}^2$
Rs1	$200 \text{ ohm} \cdot \text{cm}^2$
Re	$5 \text{ ohm} \cdot \text{cm}^2$
Rin	$6000 \text{ ohm} \cdot \text{cm}$
Rct	$14000 \text{ ohm} \cdot \text{cm}$
C	$1.2 \times 10^{-3} \text{ F}$
σ	$15000 \text{ ohm} \cdot \text{cm}$
γ_1	1
γ_2	0.95

El número de mallas fue de 100, y la posición ep se colocó en la última malla. El significado de cada uno de los parámetros se encuentra en el apéndice 3.

3.10 Parámetros utilizados en la simulación por líneas de transmisión en la prueba de pH básico.

Parámetro	Valor de parámetro
Rm	$1 \times 10^{-3} \text{ ohm} \cdot \text{cm}^2$
Rs1	$200 \text{ ohm} \cdot \text{cm}^2$
Re	$5 \text{ ohm} \cdot \text{cm}^2$
Rin	$10 \text{ ohm} \cdot \text{cm}$
Rct	$23000 \text{ ohm} \cdot \text{cm}$
C	$5 \times 10^{-5} \text{ F}$
σ	$125000 \text{ ohm} \cdot \text{cm}$
γ_1	1
γ_2	1

El número de mallas fue de 100, y la posición ep se colocó en la última malla. El significado de cada uno de los parámetros se encuentra en el apéndice 3.

Conclusiones

1. Se deben de realizar los diagramas de estabilidad (E vs pH) a diferentes condiciones de operación, para saber si un material sensible puede ser aplicable en las condiciones deseadas.
2. Combinando sensores de iones agresivos, con otras formas de monitoreo de la corrosión el control de la misma será más efectivo.
3. Los mecanismos que están involucrados en los sensores de corrosión pueden ser determinados con la técnica de impedancia electroquímica, utilizando para la interpretación de los resultados, modelos de líneas de transmisión.
4. Asignar velocidades de corrosión, discriminando los factores químicos que la afectan por medio del uso de sensores a iones agresivos.
5. De acuerdo con los resultados obtenidos la Metodología propuesta para la caracterización a partir de un estudio termodinámico aplicado a sensores es la siguiente:
 - 1) Estudio termodinámico
 - 2) Selección teórica de los materiales
 - 3) Experimentación
 - 4) Propiedades cinéticas
 - 5) Realización del modelo
 - 6) Validación del modelo con datos experimentales
 - 7) Seleccionar materiales de acuerdo con el modelo
 - 8) Prueba de materiales en condiciones experimentales.

Bibliografía

- 1 Marín J e I. Gonzáles. (2001) *Jornal of Electrochemistry Society*, 145, 2437.
- 2 Endean H. J., "Detección y control de la corrosión en campos petroleros". Publicado por Champion Chemical, Inc., Houston Texas USA, 1989.
- 3 Standar Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion test Specimens.ASTM. Designation G-1 Vol 3.02. 1989.
- 4 American Petroleum Institute, Specification 5L forty-second edition (January 2000).
- 5 Shelton R.D., Ondean H. J. "Problemas iniciados por el agua en las operaciones de producción", Publicado por Champion Chemical, Inc Houston Texas U.S.A., 1991.
- 6 García Reyes Erasmo. "Estudio comparativo de las tecnologías de punta que se han desarrollado en la inspección monitoreo y control de la corrosión en tuberías de producción de pozos petroleros.". Tesis de Licenciatura. UNAM-FES Zaragoza 2003, pag. 80-85.
- 7 Huante Hernández Edith. "Inspección y control de la corrosión de una torre de enfriamiento". Tesis de Licenciatura UNAM-FQ 1991.
- 8 <http://corrosion.ksc.nasa.gov/html/hydrodam.htm>
- 9 "Corrosion of Oil and gas Well Equipment", Book 2of the Vocational Training Series Second Edition, October 1990 Production Department American Petroleum Institute Washington D.C. U.S.A., 1990.
- 10 Rozenfeld I. L., Lemay H. E. "Corrosion Inhibitors", Library of Congreso Cataloging in Publication Data, U.S.A., 1981.
- 11 Martínez M., Guzman I. L., Notas del "Curso Básico de Inhibidores de la Corrosión", Programa para la Formación de Especialistas en Corrosión P.R.O.F.E.", Instituto Mexicano del Petróleo, México D.F., 2002.
- 12 Dygby D. MacDonald, Mirna Urquidi-MacDonald, "Development of Corrosion and Chemistry monitors for Fósil-Fueled Power Stations". Proyecto preparado para Unión Electrica-Fenosa (UEF) ubicada en España, 1990.
- 13 Estudios realizados en la sección de química analítica de la FES-Cuatlitlán por el M. en C. Jose de Jesús Saavedra.
- 14 Ruiz Palomo Carlos Alberto. "Estudio de una película de óxidos sobre acero inoxidable 316 por métodos electroquímicos y microscopía electrónica de barrido" .1997.
- 15 West, Jonh M. Corrosión y Oxidación. Fundamentos. Editorial Limusa, Capítulo 9, 125-135.
- 16 Pourbaix, Marcel. 1964, *Atlas of Electrochemistry equilibrium*. Oxford: Pergamon Prees.
- 17 Criss C.M. y Cobble J.W.. 1964, *Journal of American Chemistry Society*, 86, 5385.
- 18 Criss C.M. y Cobble J.W.. 1964, *Journal of American Chemistry Society*, 86, 5390
- 19 Cooble J.W. 1964 *Journal of the American Chemistry Society*, 86, 5394.
- 20 Biernat R.J. y Robbins R.G.. 1972, *Electrochemistry Acta*, 17 1261.
- 21 Macdonald D.D. y Syrett B.C.. 1979, *Corrosion*, 35,471.
- 22 Silverman D.C.. 1982, *Corrosion*, 38, 542.
- 23 Macdonald Digby D.. 1976, *Corrosion Science*, 16, 461.
- 24 D.D. MacDonald, Mirna Urquidi-MacDonald, S.D. Bhakta, and B.G. Pound, *Journal of Electrochemistry Soc.*138 (5) (1991)
- 25 Sosa Hernández Eliceo, Tesis Doctoral "Caracterización por técnicas electroquímicas y espectroscópicas de productos de corrosión formados sobre el acero al carbono en medios amargos alcalinos", UAM, (2002).
- 26 Digby D. Macdonald. 1973, *Corrosion Science*, Vol. 13, 259.
- 27 Castañeda Homero, 2004, Información por publicar.

28 Townsed H.E.. 1970, Corrosion Science,10, 343.

29 Bard J. Allen, Parsons R., "Standard Potentials in aqueous solution", Publicado por IUPAC, Nueva York USA, 1985.

30 Sosa Eliceo, 2004, Información por publicar.

Apéndice 1

Construcción de los Diagramas E vs. pH

Teoría para obtener los equilibrios a partir de las reacciones químicas y electroquímicas que puedan existir en el sistema.

Las reacciones químicas que ocurren en sistemas acuosos pueden ser representadas de la siguiente forma:



Donde el potencial de celda (E_T con respecto al ENH) para la reacción anterior esta dado por la ecuación (2).

$$E_T = E^0 - \frac{2.303RT}{zF} \log \left(\frac{(\alpha_B)^b (\alpha_{H_2O})^c}{(\alpha_A)^a (\alpha_{H^+})^n} \right) \quad (18)$$

Donde α_i representa la actividad de las especies de i a la temperatura de interés, R es la constante universal de los gases, T es la temperatura del sistema, z es el número de electrones intercambiado en la reacción (1) y F es a constante de Faraday.

La expresión que relaciona la energía libre con la energía eléctrica producida es la ecuación (3).

$$\Delta G_r^T = -zFE_T^0 \quad (19)$$

La actividad del agua puede ser asignada como 1, es decir $\alpha_{H_2O} = 1$. Y la expresión definida para el pH es:

$$pH = -\log \alpha_{H^+} \quad (20)$$

Sustituyendo (3), (4) y la asignación de la actividad del agua. Se obtiene por la tanto:

$$E_T = -\frac{\Delta G_r^T}{zF} - \frac{2.303RT}{zF} (b \log(\alpha_B) - \log(\alpha_A)) - \frac{2.303RT}{zF} pH \quad (21)$$

Si en (1) no se tiene dependencia del pH, la ecuación (5) se simplifica en la ecuación (6).

$$E_T = \frac{-\Delta G_r^T}{zF} - \frac{2.303RT}{zF} (b \log(\alpha_B) - \log(\alpha_A)) \quad (22)$$

Por otro lado si no hay cambio del número de oxidación en la reacción (1), es decir que no depende del potencial, entonces la ecuación (5) se simplifica en (7).

$$pH = \frac{1}{n} \left[\frac{-\Delta G_r^T}{2.303RT} - b \log(\alpha_B) + a \log(\alpha_A) \right] \quad (23)$$

Como se puede observar se necesita la energía libre de reacción la cual se obtiene de la siguiente forma:

$$\Delta G_r^T = \sum_{i=0}^n \gamma_i G_{T,i}^{\circ} - \sum_{j=0}^m \gamma_j G_{T,j}^{\circ} \quad (24)$$

Donde γ_i es el coeficiente estequiométrico del producto i , $G_{T,i}^{\circ}$ es la energía libre de formación para el reactivo i , γ_j es el coeficiente estequiométrico del reactivo j , $G_{T,j}^{\circ}$ es la energía libre del reactivo j , n el número total de productos y m el número total de reactivos.

La energía libre de formación de una sustancia para la cual las capacidades caloríficas están disponibles, puede ser calculada en función de la temperatura de la siguiente forma:

$$G_{T_2}^{\circ} = G_{T_1}^{\circ} - S_{T_1}^{\circ} [T_2 - T_1] + T_2 \int_{T_1}^{T_2} \frac{(Cp^{\circ})}{T} dT + \int_{T_1}^{T_2} Cp^{\circ} dT \quad (25)$$

Donde G_T° y S_T° son la energía libre y la entropía de la sustancia en alguna temperatura de referencia T .

Cálculo de las energías libres a temperaturas mayores de la estándar para sustancias no solubles.

A partir de la ecuación (9) solo conociendo capacidad calorífica en función de la temperatura se puede calcular la energía libre de estas. Para sustancias no solubles la capacidad calorífica es del tipo:

$$Cp^{\circ} = A + BT + CT^{-2} \quad (26)$$

Por lo que solo se sustituye (10) en (9) para obtener la energía libre de especies no solubles.

Calculo de las energías libres a temperaturas mayores de la estándar para especies iónicas por el método de Criss y Cooble.

Para especies iónicas datos de capacidad calorífica no están disponibles, sin embargo se ha mostrado que la ecuación (9) puede ser transformada en la ecuación (11) con un error mínimo (generalmente de 1%)²⁶ para especies gaseosas. Por lo que se propone²⁷ el mismo método de especies gaseosas, ya que algunos trabajos han mostrado buenos resultados para un número de metales^{26,28}.

$$G_{T_2}^{\circ} = G_{T_1}^{\circ} - [T_2 S_{T_2}^{\circ} - T_1 S_{T_1}^{\circ}] + \frac{T_2 - T_1}{\ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)} [S_{T_2}^{\circ} - S_{T_1}^{\circ}] \quad (27)$$

Donde $S_{T_2}^{\circ}$ y $S_{T_1}^{\circ}$ son las entropías "absolutas" del ion a la temperatura T_2 y T_1 . Criss y Cooble han demostrado que estimaciones confiables de entropías iónicas "absolutas" a elevadas temperaturas pueden ser hechas usando su "principio de correspondencia":

$$S_{T_2}^{\circ} = a + bS_{T_1}^{\circ} \quad (28)$$

Donde a y b son constantes las cuales son determinadas para una temperatura dada y el tipo de ion. Las constantes se determinaron por interpolación con un polinomio, a partir de los datos disponibles para diferentes especies que se muestran en la figura 2 y 3.

Constantes a(T) para el calculo de la entropia segun Criss y Cobble

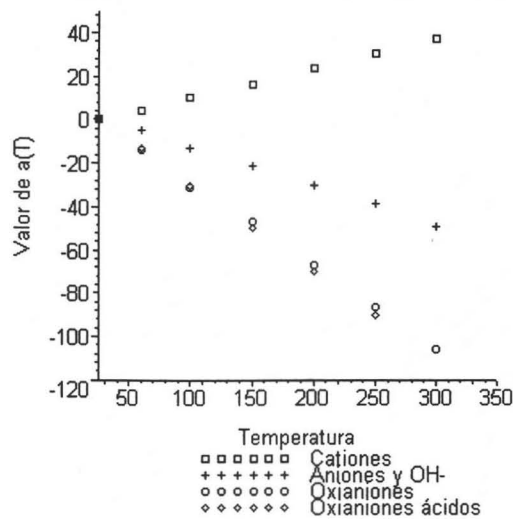


Figura 2 Constantes a según el principio de correspondencia de Criss y Cooble.

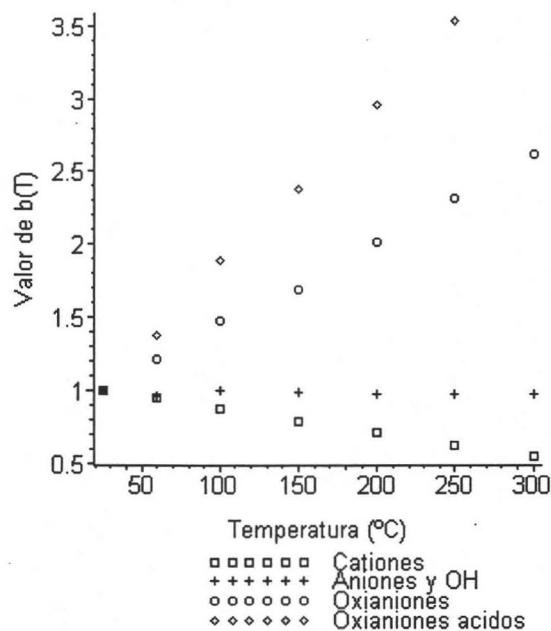


Figura 3 Constantes b según el principio de correspondencia de Criss y Cooble.

Por último para determinar la entropía absoluta a T_1 ($S_{T_1}^\circ$) para sustancias iónicas se define de la forma que se muestra en la ecuación 13.

$$S_{T_1}^\circ = S_{25}^\circ - 5z \quad (29)$$

Apéndice 2

Datos Termodinámicos utilizados en la Construcción de los Diagramas.

Reacciones y datos termodinámicos ocupados en los diagramas de estabilidad.

1 Información del diagrama del Sistema Zr y Zirconia:

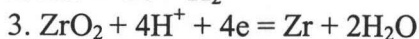
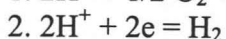
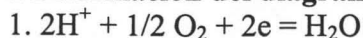


Tabla 1 Energías libres²⁹ expresadas en cal mol⁻¹

Especie química	$\Delta G(25^\circ\text{C})$	$\Delta G(50^\circ\text{C})$	$\Delta G(70^\circ\text{C})$	$\Delta G(90^\circ\text{C})$
H ₂	0	-794.64	-1427.20	-2045.21
O _{2(g)}	0	-1232.43	-2228.28	-3232.50
H ₂ O _(l)	-56689	-57116.11	-57469.83	-57883.70
ZrO ₂	-248494.26	-248112.54	-247790.06	-247452.03
Zr	0	291.89	540.40	795.78
H ⁺	0	102.32	141.53	127.79

Tabla 2 Diferentes datos termodinámicos a 25°C

Especie	$\bar{G}^\circ(25), \text{cal mol}^{-1}$	$\bar{S}^\circ(25), \text{ue}$	$\text{Cp}(T), \text{cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$\bar{S}^\circ(25) = \bar{S}^\circ(25) - 5.0Z, \text{ue}$
H ₂	0	31.22	$6.52 + 0.78 \times 10^{-3}T + 0.12 \times 10^5 T^{-2}$	31.22
O _{2(g)}	0	49.01	$7.16 + 1.00 \times 10^{-3}T - 0.40 \times 10^5 T^{-2}$	49.01
H ₂ O _(l)	-56690	16.75	$7.17 + 2.56 \times 10^{-3}T + 0.08 \times 10^5 T^{-2}$	16.75
ZrO ₂	-248494.26	12.04	13.34	12.04
Zr	0	9.32	5.88	9.32
H ⁺	0	0	*	-5.0

2 Información para el sistema Fe-H₂O

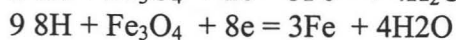
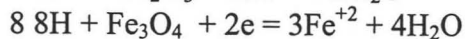
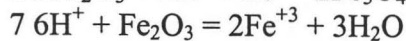
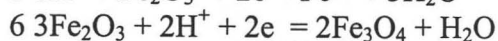
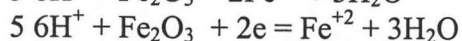
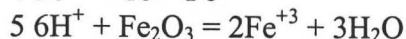
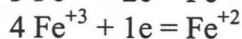
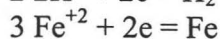
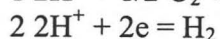
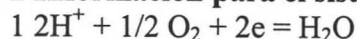


Tabla 3 Energías libres²⁹ expresadas en cal mol⁻¹

Especie química	$\Delta G(25^\circ\text{C})$	$\Delta G(50^\circ\text{C})$	$\Delta G(70^\circ\text{C})$	$\Delta G(90^\circ\text{C})$
H ₂	0	-794.64	-1427.20	-2045.21
O _{2(g)}	0	-1232.43	-2228.28	-3232.50
H ₂ O _(l)	-56689	-57116.11	-57469.83	-57883.70
Fe _(s)	0	-167.02	-307.64	-454.60
Fe ⁺² _(ac)	-20300	-19422.92	-18812.65	-18310.12
Fe ⁺³ _(ac)	-2530	-472.30	1045.51	2412.38
H ⁺	0	102.32	141.53	127.79
Fe ₂ O _{3(s)}	-177100	-176349.90	-175718.48	-175058.09

Fe ₃ O _{4(s)}	-242400	-241518.02	-240768.41	-239978.78
-----------------------------------	---------	------------	------------	------------

Tabla 4 Diferentes datos termodinámicos a 25°C

Especie	$\bar{G}^\circ(25), \text{cal mol}^{-1}$	$\bar{S}^\circ(25), \text{ue}$	$C_p(T), \text{cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$\bar{S}^\circ(25) = \bar{S}^\circ(25) - 5.0Z, \text{ue}$
H ₂	0	31.22	$6.52 + 0.78 \times 10^{-3}T + 0.12 \times 10^{-5}T^{-2}$	31.22
O _{2(g)}	0	49.01	$7.16 + 1.00 \times 10^{-3}T - 0.40 \times 10^{-5}T^{-2}$	49.01
H ₂ O(l)	-56690	16.75	$7.17 + 2.56 \times 10^{-3}T + 0.08 \times 10^{-5}T^{-2}$	16.75
Fe(s)	0	6.49	$3.04 + 7.58 \times 10^{-3}T - 0.06 \times 10^{-5}T^{-2}$	6.49
Fe ⁺² _(ac)	-20300	-27.1	*	-37.1
Fe ⁺³ _(ac)	-2520	-70.1	*	-85.1
H ⁺	0	0	*	-5.0
Fe ₂ O _{3(s)}	-177216	20.86	24.84	20.86
Fe ₃ O _{4(s)}	-242436	34.95	34.31	34.95

3 Información para el sistema Fe-CO₂-H₂S-Cl-H₂O.

- 1 $2\text{H}^+ + 1/2 \text{O}_2 + 2\text{e} = \text{H}_2\text{O}$
- 2 $2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2$
- 3 $3\text{Fe}^{+2} + 2\text{e} = \text{Fe}$
- 4 $4\text{Fe}^{+3} + 1\text{e} = \text{Fe}^{+2}$
- 5 $6\text{H}^+ + \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{e} = \text{Fe}^{+2} + 3\text{H}_2\text{O}$
- 6 $6\text{H}^+ + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 2\text{Fe}^{+3} + 3\text{H}_2\text{O}$
- 7 $3\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 8 $8\text{H}^+ + \text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{e} = 3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O}$
- 9 $\text{Fe}^{+2} + 2\text{HSO}_4^- + 14\text{e} + 14\text{H}^+ = \text{FeS}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$
- 10 $\text{Fe}^{+2} + 2\text{SO}_4^{-2} + 14\text{e} + 16\text{H}^+ = \text{FeS}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$
- 11 $\text{FeS}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Fe}^{+2} + 2\text{H}_2\text{S}$
- 12 $\text{Fe}^{+2} + 2\text{S} + 2\text{e} = \text{FeS}_2$
- 13 $\text{FeS} + 2\text{H}^+ = \text{Fe}^{+2} + \text{H}_2\text{S}$
- 14 $\text{FeS}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{FeS} + \text{H}_2\text{S}$
- 15 $\text{FeS}_2 + \text{H}^+ + 2\text{e} = \text{FeS} + \text{HS}^-$
- 16 $\text{FeS}_2 + 2\text{e} = \text{FeS} + \text{S}^{-2}$
- 17 $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{SO}_4^{-2} + 38\text{H}^+ + 30\text{e} = 2\text{FeS}_2 + 19\text{H}_2\text{O}$
- 18 $\text{FeS} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Fe} + \text{H}_2\text{S}$
- 19 $\text{FeS} + \text{H} + 2\text{e} = \text{Fe} + \text{HS}^-$
- 20 $\text{FeS} + 2\text{e} = \text{Fe} + \text{S}^{-2}$
- 21 $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 3\text{S}^{-2} + 8\text{H}^+ + 2\text{e} = 3\text{FeS} + 4\text{H}_2\text{O}$
- 22 $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 6\text{S}^{-2} + 8\text{H}^+ = 3\text{FeS}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}$
- 23 $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 6\text{SO}_4^{-2} + 44\text{e} + 56\text{H}^+ = 3\text{FeS}_2 + 28\text{H}_2\text{O}$
- 24 $\text{CO}_3^{-2} + \text{H}^+ = \text{HCO}_3^-$
- 25 $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{CO}_3$
- 26 $\text{FeCO}_3 + 2\text{H}^+ = \text{Fe}^{+2} + \text{H}_2\text{CO}_3$
- 27 $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = 2\text{FeCO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
- 28 $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{HCO}_3^- + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = 2\text{FeCO}_3 + 3\text{H}_2$
- 29 $\text{H}^+ + \text{HS}^- = \text{H}_2\text{S}$

- 30 $H^+ + S^{-2} = HS^-$
 31 $S + 2H^+ + 2e = H_2S$
 32 $S + H^+ + 2e = HS^-$
 33 $SO_4^{-2} + H^+ = HSO_4^-$
 34 $HSO_4^- + 7H^+ + 6e = S + 4H_2O$
 35 $SO_4^{-2} + 8H^+ + 6e = S + 4H_2O$
 36 $SO_4^{-2} + 9H^+ + 8e = HS^- + 4H_2O$
 37 $SO_4^{-2} + 8H^+ + 8e = S^{-2} + 4H_2O$
 38 $FeCO_3 + 2SO_4^{-2} + 18H^+ + 14e = FeS_2 + H_2CO_3 + 8H_2O$
 39 $FeCO_3 + 2SO_4^{-2} + 14e + 17H^+ = FeS_2 + HCO_3^- + 8H_2O$
 40 $Fe_3O_4 + 3HCO_3^- + 5H^+ + 2e = 3FeCO_3 + 4H_2O$

Tabla 5 Energías libres²⁹ expresadas en cal mol⁻¹

Especie química	$\Delta G(25^\circ C)$	$\Delta G(50^\circ C)$	$\Delta G(70^\circ C)$	$\Delta G(90^\circ C)$
H ₂	0	-794.64	-1427.20	-2045.21
O _{2(g)}	0	-1232.43	-2228.28	-3232.50
H ₂ O(l)	-56689	-57116.11	-57469.83	-57883.70
Fe _(s)	0	-167.02	-307.64	-454.60
Fe ⁺² _(ac)	-20300	-19422.92	-18812.65	-18310.12
Fe ⁺³ _(ac)	-2530	-472.30	1045.51	2412.38
H ⁺	0	102.32	141.53	127.79
Fe ₂ O _{3(s)}	-177100	-176349.90	-175718.48	-175058.09
Fe ₃ O _{4(s)}	-242400	-241518.02	-240768.41	-239978.78
H ₂ CO _{3(ac)}	-149000	-150137.14	-151064.75	-152010.25
HCO ₃ ⁻ _(ac)	-140310	-140842.94	-141209.10	-141523.61
CO ₃ ⁻² _(ac)	-126220	-125811.80	-125262.25	-124499
FeCO ₃	-161060	-161638.59	-162131.67	-162653.74
H ₂ S _(ac)	-6661.08	-7012.95	-7275.89	-7524.80
HS ⁻ _(ac)	2880.01	2425.48	2064.90	1705.02
S ⁻² _(ac)	20628.58	20517.77	20430.41	20343.65
HSO ₄ ⁻ _(ac)	-180690.72	-181604.16	-182330.47	-183056.72
SO ₄ ⁻² _(ac)	-177970.84	-178252.60	-178475.06	-178696.23
FeS _(s)	-23996.17	-23671.39	-23370.06	-23031.00
FeS _{2(s)}	-39890.05	-39432.02	-39028.36	-38593.16
S _(s)	0	97.19	188.25	291.22

Tabla 6 Diferentes datos termodinámicos a 25°C

Especie	$\overline{G}^\circ(25), \text{cal mol}^{-1}$	$\overline{S}^\circ(25), \text{ue}$	$C_p(T), \text{cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$\overline{S}^\circ(25) = \overline{S}^\circ(25) - 5.0Z, \text{ue}$
H ₂	0	31.22	$6.52 + 0.78 \times 10^{-3}T + 0.12 \times 10^{-5}T^{-2}$	31.22
O _{2(g)}	0	49.01	$7.16 + 1.00 \times 10^{-3}T - 0.40 \times 10^{-5}T^{-2}$	49.01
H ₂ O(l)	-56690	16.75	$7.17 + 2.56 \times 10^{-3}T + 0.08 \times 10^{-5}T^{-2}$	16.75
Fe _(s)	0	6.49	$3.04 + 7.58 \times 10^{-3}T - 0.06 \times 10^{-5}T^{-2}$	6.49
Fe ⁺² _(ac)	-20300	-27.1	*	-37.1
Fe ⁺³ _(ac)	-2520	-70.1	*	-85.1

H ⁺	0	0	*	-5.0
Fe ₂ O _{3(s)}	-177216	20.86	24.84	20.86
Fe ₃ O _{4(s)}	-242436	34.95	34.31	34.95
H ₂ CO _{3(ac)}	-149000	45.6	*	45.6
HCO _{3⁻(ac)}	-140310	22.68	*	27.68
CO _{3⁻²(ac)}	-126220	-12.67	*	-2.67
FeCO ₃	-161060	22.22	22.7	22.22
H ₂ S _(ac)	-6661.08	30.83	$7.81+2.96 \times 10^{-3}T-0.46 \times 10^5T^{-2}$	30.83
HS ⁻ _(ac)	2880.01	14.81	*	19.81
S ⁻² _(ac)	20628.58	-3.89	*	6.11
HSO _{4⁻(ac)}	-180690.72	31.50	*	36.50
SO _{4⁻²(ac)}	-177970.84	4.80	*	14.80
FeS _(s)	-23996.17	14.40	$5.19+26.40 \times 10^{-3}T$	14.40
FeS _{2(s)}	-39890.05	12.65	$17.88+1.32 \times 10^{-3}T-3.05 \times 10^5T^{-2}$	12.65
S _(s)	0	7.60	$3.63+6.40 \times 10^{-3}T$	7.60

Apéndice 3

Modelo de Líneas de Transmisión.

El modelo de líneas de transmisión³⁰ asume que una señal de voltaje es impuesta en el electrodo de pH, usando una arreglo de tres electrodos, el cual puede ser representado por el uso de elementos eléctricos. Este arreglo se muestra en la figura 1.

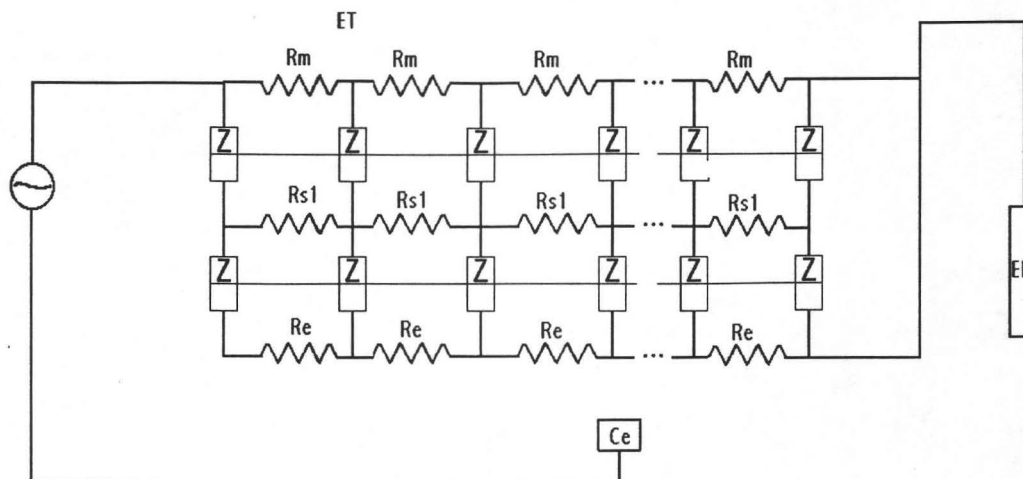


Figura 1 Esquema de líneas de transmisión en 2-D representado la interfase del electrodo sensor de pH.

Donde ET es el electrodo de trabajo (electrodo sensor de pH), ER el electrodo de referencia, Ce es el contraelectrodo, R_m la resistencia del metal, R_{s1} resistencia de la película de óxidos de hierro que recubren el electrodo de trabajo, R_e es la resistencia del electrolito, y Z las impedancias que existen en cada interfase considerada en el sistema.

El modelo de líneas de transmisión considera que la resistencia del metal, la resistencia de la capa de óxidos y la del electrolito son homogéneas a través del volumen y la longitud, por lo que son independientes de la posición. Las propiedades eléctricas del estrato del electrodo (el acero inox), las propiedades eléctricas de los óxidos que recubren el electrodo, y del electrolito son consideradas solamente como resistivas. Las impedancias interfaciales son asumidas como una función de la frecuencia con el cual se perturba el sistema, como se muestra en la figura 2.

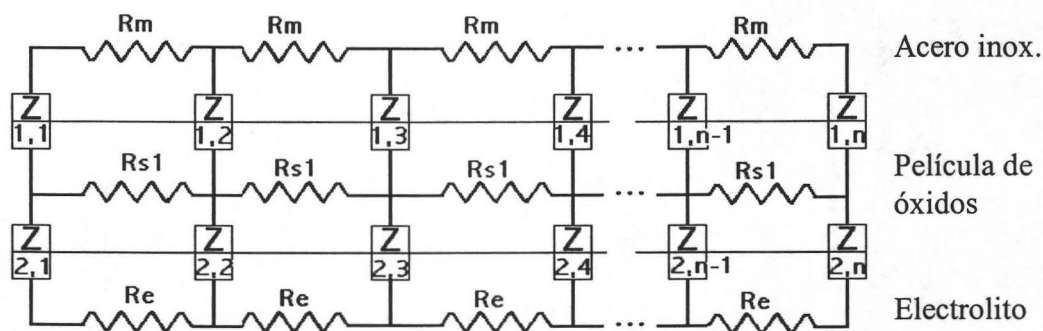


Figura 2 Arreglo de mallas para conocer la distribución de corriente en la interfase del electrodo sensor de pH.

ESTA TESIS NO SALI
DE LA BIBLIOTECA

Las impedancias interfaciales (representadas por las Z en la figura 2), se definen con una expresión en términos de circuitos equivalentes eléctricos, que representan las características de la interfase metal-película de óxido ó película de óxido-electrolito. La interpretación asignada por circuitos equivalentes se refiere a un comportamiento por difusión ó de activación, la aportación por difusión es asignada en el factor γ dentro del programa realizado en el modelo teórico, los circuitos utilizados se muestran en la figura 3.

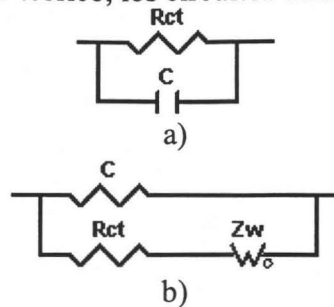


Figura 3. Se muestra la asignación de las impedancias interfaciales para a) un comportamiento por activación y b) para un comportamiento por difusión-activación.

Descrita la forma de la línea de transmisión, se procedió al cálculo de la distribución de corrientes en la misma, debido a que el sistema es perturbado con una señal de potencial alterna, en un rango de frecuencias, es necesario calcular la corriente (I) alimentada al sistema, que es la suma de todos los elementos (mallas) presentes en la línea de transmisión, ver figura 4, este es un ejemplo de un arreglo de ocho mallas, cabe aclarar que las mallas pueden aumentar en cantidad para hacer una distribución que explique mejor los resultados experimentales obtenidos.

Se utiliza un arreglo de ocho mallas que se muestra en la figura 4 para facilitar la explicación del modelo y de como se hicieron los cálculos en el mismo.

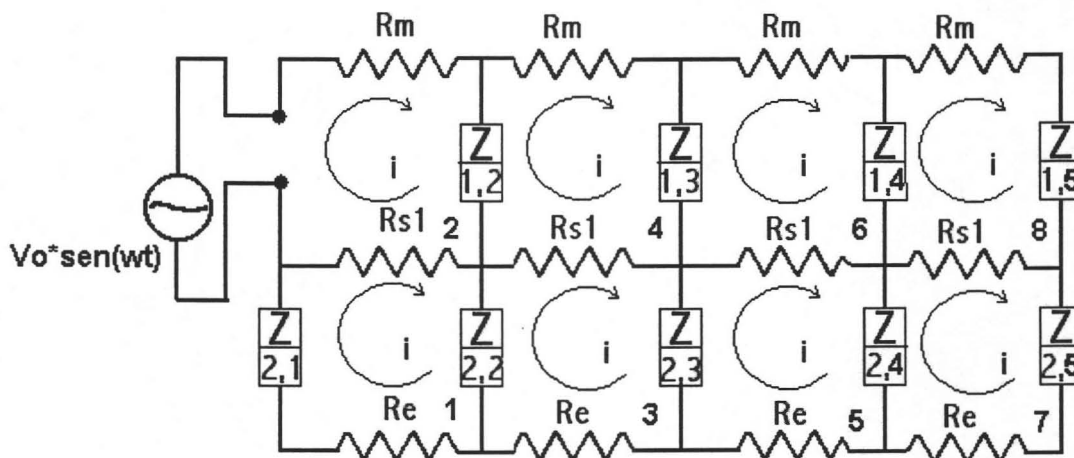


Figura 4 Esquema de ocho mallas, que se utiliza para obtener las ecuaciones necesarias con el objetivo de conocer la distribución de corrientes, a partir de la línea de transmisión propuesta.

Se puede observar que la perturbación al sistema se realiza con una señal alterna de voltaje ($V_o \cdot \text{sen}(wt)$).

Las ecuaciones que se obtienen, a partir de la aplicación de las leyes de Kirchoof, en cada malla son las siguientes:

$$i_1 Z_{2,1} + i_1 R_{s1} + i_1 Z_{2,2} + i_1 R_e - i_2 R_{s1} - i_3 Z_{2,2} = 0 \quad (30)$$

$$i_2 Z_{1,2} + i_2 R_{s1} + i_2 R_m - i_4 Z_{1,2} - i_1 R_{s1} = V_0 \text{sen}(\omega t) \quad (31)$$

$$i_1 Z_{2,1} + i_3 R_{s1} + i_3 Z_{2,2} + i_3 R_e - i_4 R_{s1} - i_1 Z_{2,2} - i_5 Z_{2,3} = 0 \quad (32)$$

$$i_4 Z_{1,2} + i_4 R_{s1} + i_4 R_m + i_4 Z_{1,3} - i_3 R_{s1} - i_2 Z_{1,2} - i_6 Z_{1,3} = 0 \quad (33)$$

$$i_5 Z_{2,3} + i_5 R_{s1} + i_5 Z_{2,4} + i_5 R_e - i_6 R_{s1} - i_3 Z_{2,3} - i_7 Z_{2,4} = 0 \quad (34)$$

$$i_6 Z_{1,3} + i_6 R_{s1} + i_6 R_m + i_6 Z_{1,4} - i_5 R_{s1} - i_4 Z_{1,3} - i_8 Z_{1,4} = 0 \quad (35)$$

$$i_7 Z_{2,4} + i_7 R_{s1} + i_7 Z_{2,5} + i_7 R_e - i_8 R_{s1} - i_5 Z_{2,4} = 0 \quad (36)$$

$$i_8 Z_{1,4} + i_8 R_{s1} + i_8 R_m + i_8 Z_{1,4} - i_7 R_{s1} - i_6 Z_{1,4} = 0 \quad (37)$$

El número de la ecuación, se refiere al número de malla de la que fue obtenida. Para conocer cada una de las corrientes se tiene que hacer un arreglo matricial del tipo:

$$[Z][I]=[V] \quad (38)$$

Donde [Z] se refiere a una matriz cuadrada de impedancias, con número de renglones y columnas igual al número de mallas propuesto, en este caso 8., [I] es el vector de corrientes con un número de componentes igual al número de mallas, por último [V] es el vector del voltaje alimentado al sistema con un número de componentes igual al número de mallas propuesto.

Para conocer la corriente que se alimenta al sistema es necesario sumar las corrientes de todas las mallas, es decir, en este caso por el número de mallas de la corriente i_1 hasta la i_8 , a esta corriente total se le etiqueta con el nombre de I_b .

Después de conocerse el valor de I_b , se procede al cálculo de la Impedancia Total teórica para la interfase, correspondiente a un valor de frecuencia, ver figura 5.

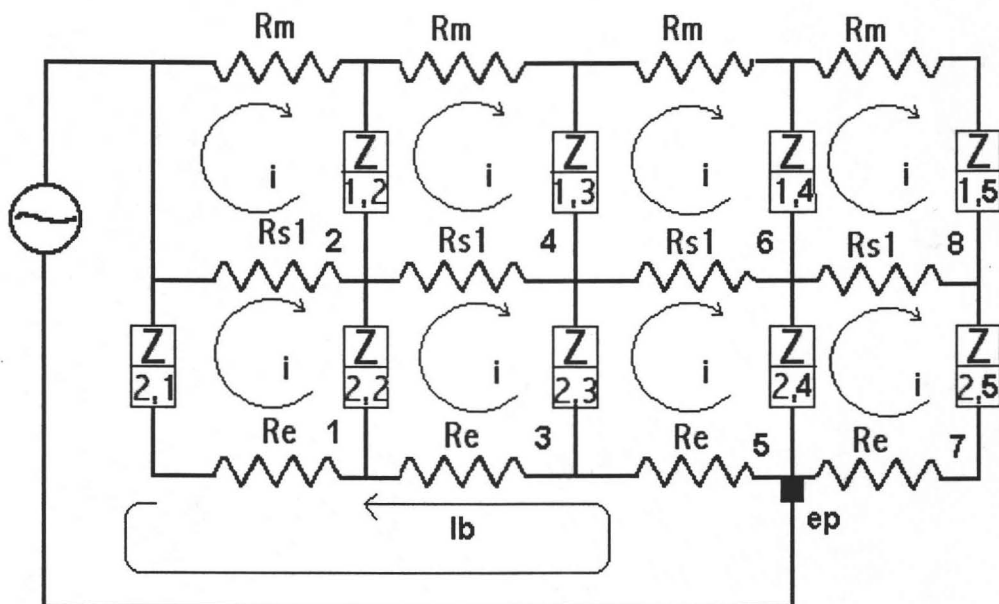


Figura 5 Esquema de cómo se calcula la impedancia Total para la línea de transmisión propuesta para el electrodo sensor de pH.

Para la obtención de la expresión de la Impedancia total teórica se tienen que tomar las consideraciones de este sistema; la película de óxidos tiene una resistencia mucho mayor que la del electrolito, por lo tanto la corriente tendrá que tomar el camino menos resistivo, en este caso por el electrolito. Con la consideración anterior la ecuación resultante es la siguiente:

$$Z_T = Z_{1,2} - \frac{I_1 Z_{1,2}}{I_b} + ep \operatorname{Re} - \sum_{j=1}^{ep-1} \frac{I_{2j+1} \operatorname{Re}}{I_b} \quad (39)$$

Donde Z_T es la impedancia total teórica para el sistema, I_b es la corriente teórica alimentada, calculada previamente al resolver la distribución de corrientes, ep es la posición donde se desee cerrar el circuito, es decir, donde se cree que llega la señal proveniente del contraelectrodo, $I_{\text{subíndice}}$ indica la corriente de la malla correspondiente al subíndice.

Lo anterior se debe de hacer para cada una de las frecuencias con las que se trabajo en la prueba de Impedancia Electroquímica.

Para este trabajo el procedimiento anterior se programo para comparar los resultados obtenidos del modelo de líneas de transmisión con los datos experimentales de la prueba de Impedancia electroquímica, el diagrama de flujo se presenta a continuación:

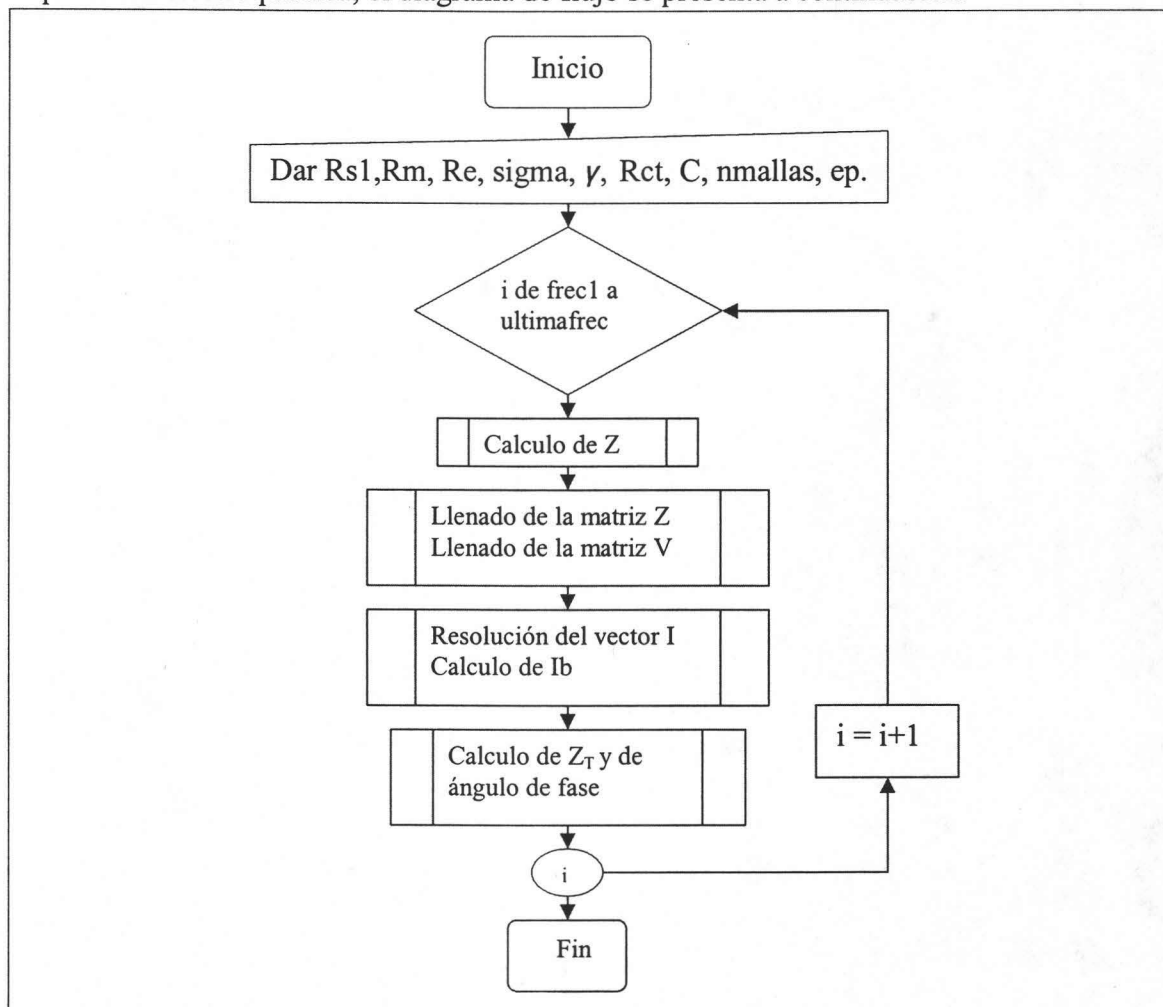


Figura 6 Diagrama de flujo del programa utilizado para el calculo del modelo de líneas de transmisión.