



## IDENTIFICACION DE PRODUCTOS DE CORROSION POR ESPECTROSCOPIA MOSSBAUER

**N Nava, , Eliceo Sosa, M.A. Espinosa Medina, M E Llanos**

Instituto Mexicano del Petróleo, Lázaro Cárdenas 152, Col San Bartolo Atepehuacan, C P 07730, México, D. F.

[tnava@imp.mx](mailto:tnava@imp.mx)

### RESUMEN

Se presenta un estudio típico de caracterización por espectroscopia Mossbauer de productos de corrosión en poliductos que transportan diesel, gasolina magna y gasolina premium, el estudio se complementa por difracción de rayos X. Los resultados de este estudio permitieron obtener las fases asociadas con el hierro y proponer un mecanismo de corrosión.

### INTRODUCCION

La integridad interna de los ductos es directamente afectada por la corrosión y es uno de los problemas actuales a los cuales se enfrenta la industria del petróleo; esta corrosión es ocasionada por contaminación de los productos transportados tales como agua, cloruros, oxígeno, carbonatos, sulfatos, ácidos orgánicos, bacterias, los cuales generan principalmente productos de hierro [1, 2]. La identificación de los productos de corrosión es importante porque ayuda a entender el proceso de corrosión y puede ayudar a prevenirlo y a mejorar los materiales de construcción.

Las técnicas que comúnmente se usan para identificar estos productos de corrosión son: Microscopia electrónica de barrido (SEM), espectroscopia de energía dispersa (EDS), Difracción de rayos X (R-X) y para evaluar la tasa de disolución del metal las técnicas gravimétricas y electroquímicas [3], entre otros.

Particularmente la técnica espectroscopia Mössbauer ha encontrado numerosas aplicaciones en diferentes áreas, una de las más interesantes es en el estudio de corrosión, debido a su sensibilidad para el estudio de materiales sólidos que contienen hierro [4, 5], como son los productos de corrosión (FeS, FeC y FeO, etc). Además su sensibilidad y alcance permite revelar aspectos ocultos, por otras técnicas; De esta manera, se pueden determinar compuestos de hierro cuyo porcentaje este arriba del 0.5 % y permite determinar las fracciones o los porcentajes de las fases de hierro producidos en la corrosión; la identificación se determina por medio de las propiedades eléctricas y magnéticas de los componentes de hierro.

En este trabajo se presentan los resultados de los sedimentos de ductos que transportan combustibles, diesel, y gasolinas. Las fases de óxidos de hierro presentes en los sedimentos y su composición, el estudio se realiza por espectroscopia Mössbauer y se complementa con difracción de rayos X.

### SECCION EXPERIMENTAL

Las muestras corresponden a sedimentos obtenidas durante la limpieza de ductos. Estos sedimentos fueron secados en una estufa durante 4 días a una temperatura de 80 °C antes de su análisis.

Los patrones de difracción de rayos X se obtuvieron en un difractómetro Siemens D500, con ánodo de cobre ( $K\alpha = 1.5405 \text{ \AA}$ ).

Los espectros Mossbauer fueron obtenidos a temperatura ambiente en un espectrómetro marca Austin Scientific Associates modelo S-600, con una fuente de  $^{57}\text{Co}$  de 0.925 GBq (25 mCi) en una matriz de rodio. El corrimiento isomérico es reportado con respecto al  $\alpha\text{-Fe}$ ; los espectros fueron ajustados usando el programa NORMOS [6].

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las 4 muestras de sedimento correspondiente a diferentes ductos fueron analizadas por espectroscopia Mössbauer y difracción de rayos X.

Con el propósito de obtener información básica de las fases presentes en los productos de corrosión, las muestras fueron analizadas por difracción de rayos X. La Figura 1, indica la presencia de diferentes fases dependiendo del tipo de fluido transportado.

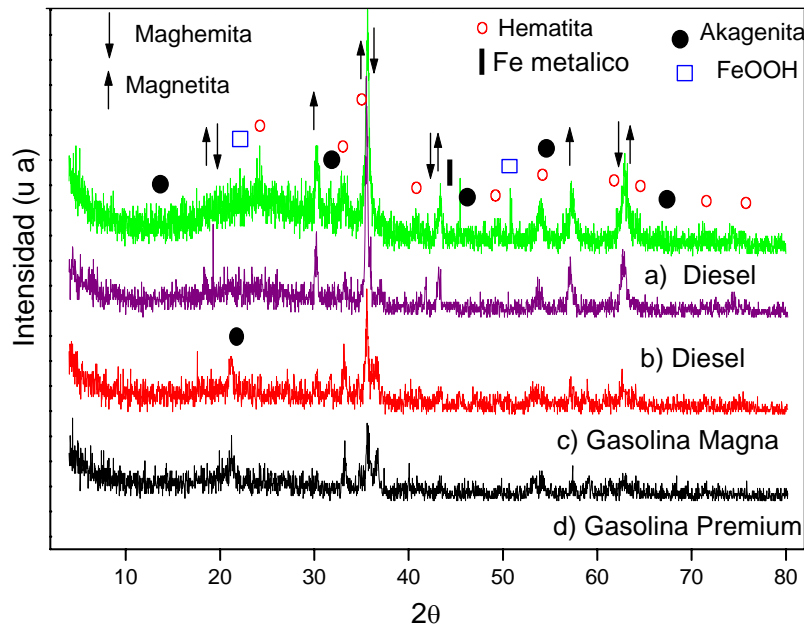


Figura 1.- Patrones de difracción de los productos de corrosión de ductos que transportan a) Diesel; b) Diesel; c) Gasolina magna; y d) Gasolina Premium.

La Figura 1a, que transporta diesel, indica la presencia de hematita, magnetita y/o maghemita, y ferroxihita, adicionalmente este patrón de difracción indica la presencia de un pico ancho en el rango  $2\theta = 15 - 30$ , debido a la presencia de carbón amorfo asociada con la carbolita ( $\text{SiALCCa}$ ); la Figura 1b, que también transporta diesel, indica básicamente la presencia de las mismas fases en menor cantidad, la ferroxihita ya no aparece; el patrón de rayos X de la Figura 1c, que transporta gasolina magna, muestra la presencia de una nueva fase cuyas reflexiones coinciden con la akagenita. Sin embargo, la cantidad de magnetita y/o maghemita disminuye, también la carbolita desaparece de este patrón; el patrón de la figura 1d, indica básicamente la presencia de las mismas fases que 1c.

Es importante señalar que tanto la maghemita como la magnetita tienen estructura cúbica y parámetros de red idénticos por lo que no es posible diferenciarlos por difracción de rayos X.

Los espectros Mossbauer de estas muestras se indican en las Figuras 2 – 5 y sus correspondientes parámetros en la Tabla 1.

El espectro Mossbauer ajustado mediante el programa NORMOS y deconvolucionado en sus subspectros (Figura 2), muestra la presencia de cuatro sextetos, que se deben a la presencia de la hematita, magnetita y feroxihita cuya diferencia se debe a sus propiedades magnéticas, como se indica en la Tabla 1, adicionalmente cada subspectro proporciona información sobre el porcentaje de cada fase presente en los productos de corrosión; los porcentajes son relativos al hierro total presente.

A diferencia del espectro anterior el de la Figura 3, muestra tres sextetos, y dos dobletes, que se deben a la presencia de la hematita, magnetita y akagenita (Tabla 1), aun cuando se trata del mismo fluido transportado.

En las Figuras 4 y 5 las fases o porcentajes de la hematita y magnetita (tres sextetos) y los dobletes característicos de la akagenita se incrementan. Adicionalmente en estos espectros se observa la presencia del Fe metálico cuya identificación por rayos es difícil ya que se traslapa con los picos de la magnetita y/o maghemita.

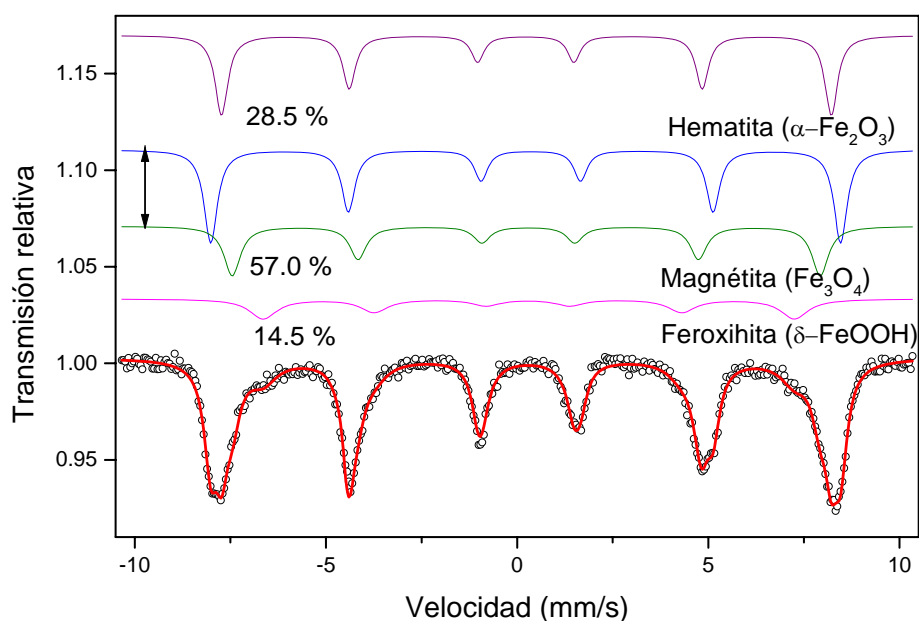


Figura 2.- Espectro Mossbauer de los productos de corrosión del ducto que transporta Diesel.

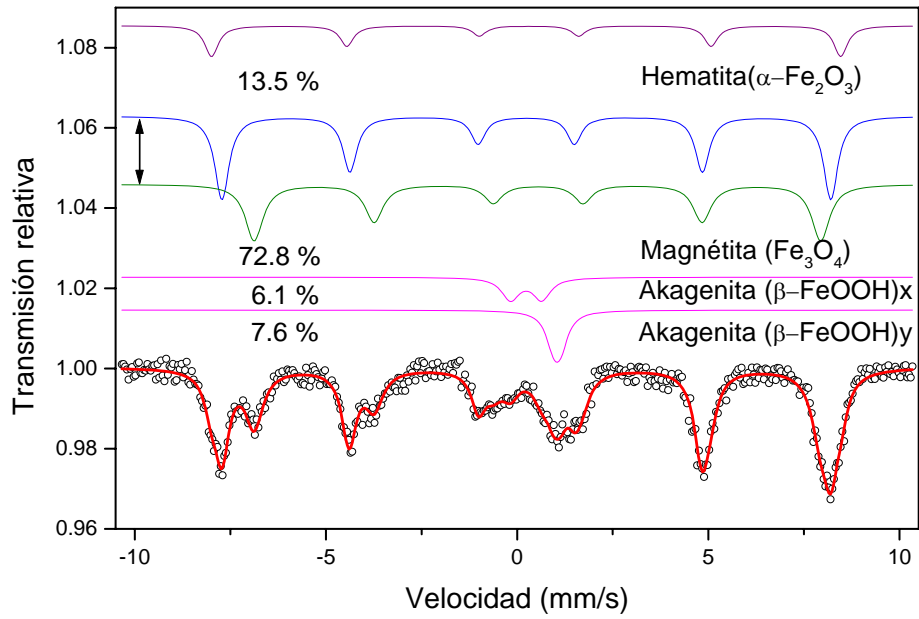


Figura 3.- Espectro Mossbauer de los productos de corrosión del ducto que transporta Diesel

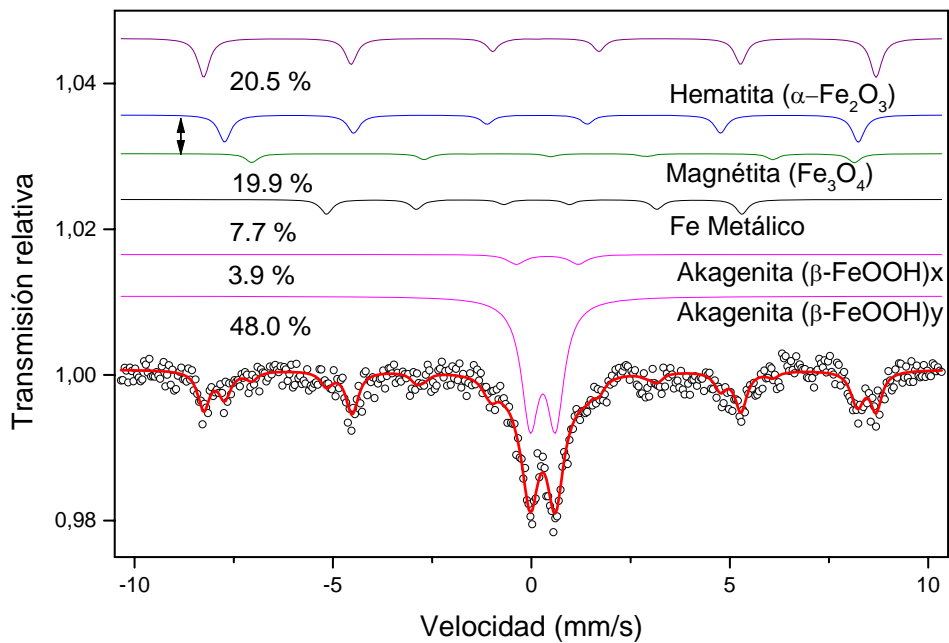


Figura 4.- Espectro Mössbauer de los productos de corrosión del ducto que transporta gasolina magna.

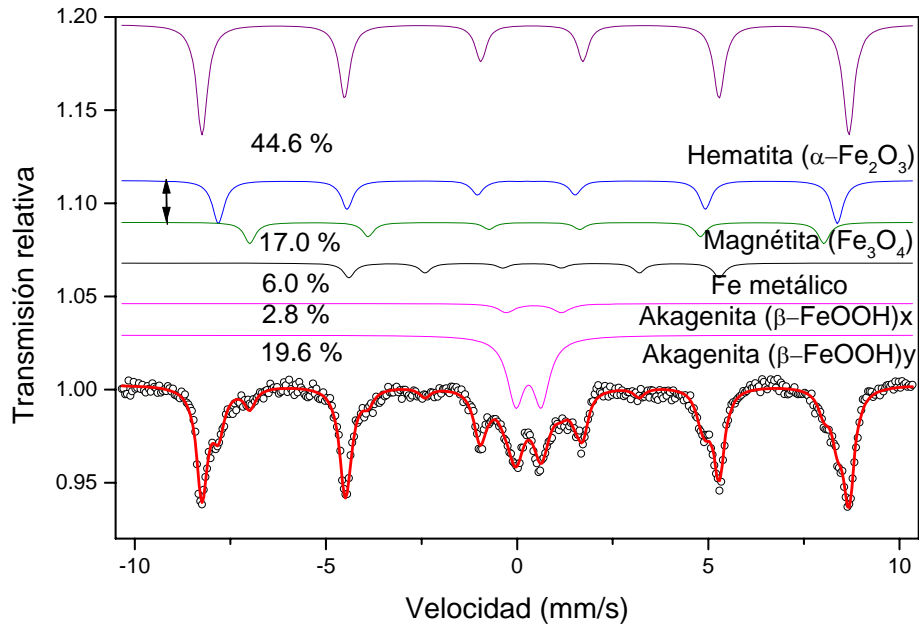


Figura 5.- Espectro Mössbauer de los productos de corrosión del ducto que transporta gasolina premium.

Tabla 1.-Parámetros Mossbauer de los productos de corrosión.

| Espectro Mossbauer | Fase  | IS (mm/s) | QS (mm/s) | H (Teslas) | Fase % |
|--------------------|---|-----------|-----------|------------|--------|
| Figura 2           | - Hematita ( $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) | 0.33      | 0.20      | 51.9       | 28.5   |
|                    | - Magnétita (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )           | 0.30      | 0.0       | 48.9       | 57.0   |
|                    |   | 0.61      | 0.0       | 45.8       |        |
|                    | Feroxihita ( $\delta$ -FeOOH)                           | 0.38      | 0.1       | 45.0       | 14.5   |
| Figura 3           | - Hematita ( $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) | 0.36      | 0.18      | 52.2       | 13.0   |
|                    | - Magnétita (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )           | 0.28      | 0.0       | 49.0       | 72.8   |
|                    |   | 0.63      | 0.0       | 46.0       |        |
|                    | - Akagenita ( $\beta$ -FeOOH)                           | 0.40      | 0.91      | -          | 6.1    |
|                    |   | 0.39      | 0.27      | -          | 7.6    |
| Figura 4           | - Hematita ( $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) | 0.34      | 0.19      | 52.0       | 20.5   |
|                    | - Magnétita (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )           | 0.32      | 0.0       | 48.7       | 19.9   |
|                    |   | 0.64      | 0.0       | 45.9       |        |
|                    | Fe metálico   | 0.0       | 0.0       | 33.0       | 7.7    |
|                    | - Akagenita ( $\beta$ -FeOOH)                           | 0.42      | 0.92      | -          | 3.9    |
| 0.39               |   | 0.51      | -         | 48.0       |        |
| Figura 5           | - Hematita ( $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) | 0.33      | 0.19      | 52.2       | 44.6   |
|                    | - Magnétita (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )           | 0.32      | 0.0       | 48.8       | 17.0   |
|                    |   | 0.63      | 0.0       | 45.7       |        |
|                    | Fe metálico   | 0.0       | 0.0       | 33.0       | 6.0    |
|                    | - Akagenita ( $\beta$ -FeOOH)                           | 0.36      | 0.90      | -          | 2.8    |
| 0.38               |   | 0.52      | -         | 19.6       |        |

IS: Corrimiento Isomérico, relativo al  $\alpha$ -Fe; QS: Desdoblamiento cuadrupolar, H: Campo magnético

La caracterización por espectroscopia Mössbauer muestra dos escenarios de corrosión:

El primero escenario asociado a la corrosión en ambientes que contienen alta cantidad de agua y baja concentración de cloruros que dan origen a la formación de la hematita y magnetita. Esta diferencia en los tipos y cantidades de contaminantes en el fluido transportado tiene como origen el almacenamiento del fluido desde terminales marítimas donde existe ambiente marino y el otro desde las refinerías o Tanques de almacenamiento en tierra. Particularmente para los ductos que transportan diesel los porcentajes y a las fases identificada por espectroscopia Mossbauer, indican fases predominantes son la hematita y magnétita y mientras que en los ductos que transportan gasolina magna y gasolina Premium, la fase predominante es la akagenita.

El segundo escenario se presenta cuando la concentración de cloruros es alta y baja la concentración de agua en el fluido transportado. Esto origina la formación de la akagenita. La formación de la hematita puede ser vía deshidratación de la ferrihidrita o vía formación de magnétita a un PH mayor de 7.

De la comparación de subespectros Mössbauer de la magnétita es posible proponer un mecanismo de corrosión. Por ejemplo del espectro de la magnétita (Fig 4), cuyo porcentaje es 19.9 % indica que la formación de ésta es a través de un mecanismo totalmente acuoso. De los resultados de análisis de sedimentos se concluye que la causa de la corrosión es por presencia de agua y/o oxígeno.

## CONCLUSIONES

Los ejemplos aquí mostrados son típicos del problema de la corrosión y en los cuales se observa que la espectroscopia Mössbauer puede proporcionar información útil como es primero la identificación de las fases de hierro presente, los porcentajes de estas fases y con esta información se puede proponer un mecanismo de corrosión. Dos escenarios de corrosión se presentan, uno asociados a altos contenidos de agua y otro a alto contenido de cloruros.

## REFERENCIAS

1. Cook D.C.; Van O, Carpio J.J.; Oh, S. J., *Hyperfine Interaction* 1998, 113, 319-329
- 2 Masao, K.; Hiroshi K.; *Nanosopic*, Nippon Steel Technical report 2005, 91, 86-90
- 3 ASTM E-1588 "Standard Guide by Gunshot Residue By Scanning Electron Microscopy/ Energy-Dispersive Spectroscopy".
- (4) Nava E N., García B. A, *Revista del Instituto Mexicano del Petróleo*, 1995, vol. XXVII, num. 1, 17-21
- 5 Desmond C, *Hyperfine Interactions*, 2004, 153, 61-82,
- 6 Brand, R. A., *Nucl. Instr. And Meth.* 1987, B28 398. Normos Mössbauer Fitting Program. R. A. Brand, Wissenschaftlich Elektronik GmbH. Würmstr. 8. D-8130 Starnberg 3. Germany.