



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

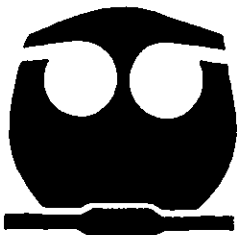
FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES FACULTAD DE QUIMICA

"CARACTERIZACION DE PRODUCTOS DE CORROSION PRESENTES EN EL INTERIOR DE DUCTOS"

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
Q U I M I C O
P R E S E N T A :
OSCAR CASTORELA SANCHEZ



MEXICO, D. F.

2000

230273



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 Prof. **JOSE ALEJANDRO BAEZA REYES**

Vocal Prof. **ADOLFO GARCIA OSUNA**

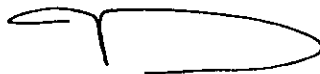
Secretario Prof. **VICTOR MANUEL UGALDE SALDIVAR**

1er. Suplente Prof. **LUCIA HERNANDEZ GARCADIEGO**

2er. Suplente Prof. **MARTHA PATRICIA GARCIA CAMACHO**

Sitio donde se desarrollo el tema: **INSTITUTO MEXICANO DEL PETRÓLEO**

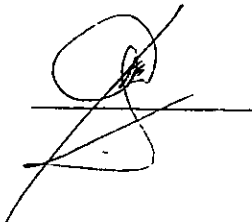
Asesor del tema: **Dr. J. ALEJANDRO BAEZA REYES**



Supervisor técnico: **I.Q. RAFAEL QUINTERO LÓPEZ**



Sustentante: **CASTORELA SÁNCHEZ OSCAR**



DEDICATORIAS

A MI MADRE: MAXIMINA, por consagrar su vida a la mía, por ser un ejemplo de voluntad férrea e inquebrantable. Como una muestra de mi amor y respeto imperecedero, dedico esta tesis con mucho cariño. Dios te bendiga.

A MIS HERMANOS: MEYNARDO, NELSON, IBETH, LIZETH, JOSÉ ADRIAN Y GUDALUPE ODDER. Gracias por su apoyo y confianza.

A MI AMIGA ROSALBA E. F: Porque cada uno de los momentos que compartimos aun estando lejos, ha constituido en un incentivo para seguir adelante.

A MIS AMIGAS Y AMIGOS: Porque junto a ustedes viví unas de las experiencias más maravillosas de mi vida.

AGRADECIMIENTOS

A la UNAM, especialmente a la FACULTAD de QUÍMICA por darme la oportunidad de ser alguien en la vida cursando una carrera profesional en sus aulas y ofrecer profesores que me formaron con responsabilidad y ética.

A él Doctor Alejandro Baeza por haber aceptado ser el director de este trabajo y por compartir su experiencia y conocimientos en la realización del mismo.

A los Ingenieros Químicos: Rafael Quintero, Maximino Martínez, Isaac Guzmán, al QBP. Rafael García, al Doctor José Luis Mora, integrantes del grupo corrosión del Instituto Mexicano del Petróleo, por su asesoría, interés y amistad demostrada para realizar satisfactoriamente este trabajo.

A la Ing. Georgina del laboratorio de Rayos X del Instituto Mexicano del Petróleo, por su apoyo y asesoría en la realización del trabajo.

CONTENIDO

	Pag.
Introducción	1
Objetivo	4
Capítulo 1	5
1. Fundamentos de corrosión.....	5
1.1 Definición de corrosión.....	5
1.2 Naturaleza de la corrosión.....	6
1.3 Importancia del fenómeno corrosivo.....	6
1.4 Elementos básicos de la corrosión.....	7
1.5 Formas de corrosión.....	9
1.5.1 Corrosión uniforme.....	9
1.5.2 Corrosión galvánica.....	9
1.5.3 Corrosión localizada.....	9
1.5.4 Corrosión por picado.....	10
1.5.5 Deszincificación.....	10
1.5.6 Grafitización.....	10
1.5.7 Corrosión erosiva.....	10
1.5.8 Corrosión intercrystalina.....	11
1.5.9 Corrosión bajo tensión.....	11
1.5.10 Corrosión biológica.....	14
2. Remoción de productos de corrosión.....	14
2.1 “Diablos” de Limpieza.....	14
3. Análisis Instrumental.....	16
3.1 Difracción de rayos X.....	17
3.1.1 Requisitos de la muestra y capacidad analítica.....	18
3.2 Voltamperometría de redisolución.....	18
Capítulo 2	20
2. Diseño experimental.....	20
2.1 Equipo y material.....	21
2.2 Procedimiento.....	22
2.2.1 Extracción de los productos de corrosión.....	22
2.2.2 Difracción de rayos X.....	23
2.2.3 Voltamperometría de redisolución.....	24
Capítulo 3	26
3. Resultados.....	26
3.1 Extracción de los productos de corrosión.....	26
3.2 Difracción de rayos X.....	27
3.3 Voltamperometría de redisolución.....	34

Capítulo 4	42
4. Análisis de resultados.....	42
4.1 Extracción de los productos de corrosión.....	42
4.2 Difracción de rayos X.....	43
4.3 Voltamperometría de redisolución.....	46
Capítulo 5	50
5. Conclusiones y Recomendaciones.....	50
Bibliografía	53
Anexos	56
A. Fundamentos de voltamperometría de redisolución.....	56
Principios de análisis.....	56
Electrodos para voltamperometría de redisolución.....	57
Voltamperometría de redisolución.....	59
B. Voltamperogramas y Curvas de calibración por adición estándar.....	63
B-1. Voltamperogramas de estándares.....	63
B-2. Voltamperogramas con adición estándar.....	64
B-3. Curvas de calibración por adición estándar.....	67
C. Difracción de rayos X.....	71
D. Difractogramas.....	74

INTRODUCCIÓN

PEMEX tiene a su cargo actualmente en México la explotación de crudo y gas, los cuales han representado un motor de desarrollo para la economía nacional. Sin embargo tiene que enfrentar diversos problemas relacionados con el manejo de los hidrocarburos, uno de los principales es la presencia del fenómeno de corrosión en sus instalaciones.

Entre los agentes corrosivos que pueden encontrarse en los hidrocarburos están algunas bacterias, el CO_2 , el H_2S , O_2 , los cuales en presencia de agua causan daños a las tuberías de transporte. El principal agente corrosivo presente en los pozos productores de petróleo y gas en México es el ácido sulfhídrico (H_2S), por lo cual a la mayoría de los fluidos se les considera amargos.

Por otro lado, en el transporte de petróleo, gas y productos derivados; se presentan como en toda industria que utiliza equipos metálicos; problemas de corrosión ya sean por condiciones de operación, ambientales o por el simple hecho de ser un proceso natural de la mayoría de los metales; obteniendo como resultado pérdidas económicas muy significativas (4% del PIB), lo anterior ha hecho necesaria la investigación sobre este proceso, para lo cual se utilizan y desarrollan técnicas para su estudio.

La investigación y evaluación de problemas de corrosión normalmente requiere que se involucren la recolección y análisis de los productos de corrosión. Por la gran variedad de dichos productos de corrosión, muchas compañías y laboratorios de manera individual han emitido sus propios procedimientos para recolectar y analizar los productos de corrosión encontrados en las áreas específicas de su interés. La organización internacional NACE y la ASTM publicaron una serie de criterios para realizar la recolección y análisis de fluidos, pero no para los productos de corrosión.

El análisis e identificación de los productos de corrosión pueden ayudar al ingeniero de corrosión en sus esfuerzos para resolver problemas relacionados con el fenómeno corrosivo, dando información que puede ayudar a identificar lo siguiente: ²

- (1) naturaleza y tipo de ataque corrosivo,
- (2) metal o fase de metal que tienen bajo ataque en una aleación,
- (3) condiciones ambientales que contribuyeron a la corrosión y
- (4) forma de atacar y controlar este fenómeno.

La selección de instrumentos analíticos adecuados es de gran importancia para la investigación completa de las propiedades de los productos de corrosión, entre las que están morfología, estructura atómica o composición química.

El presente trabajo se apoya con algunas técnicas de análisis instrumental, complementarias entre sí; con el objeto de identificar componentes de productos de corrosión provenientes del interior de ductos donde se transporta crudo; como son:

1. Difracción de Rayos X: determinación de fases cristalinas, distancias interplanares, y grado de cristalinidad;
2. Electroanálisis por redisolución: para aquellos elementos metálicos que se encuentren al nivel de trazas y/o en mayor proporción;

Dado que en el área de corrosión del IMP se cuenta con equipos para realizar análisis electroquímicos, y se requiere obtener valores de la composición de los productos de corrosión en un tiempo relativamente corto, además de que sean confiables, se optó por realizar los análisis mediante estas técnicas en el presente trabajo.

También se debe mencionar que existen otras técnicas de análisis químico capaces de aportar información veraz y confiable, como pueden ser Absorción atómica, Cromatografía y las diferentes Espectroscopias. Todas estas técnicas pueden ser utilizadas para identificar

los productos de la corrosión. Ya existen trabajos desarrollados por diferentes especialistas en corrosión donde se muestran resultados aceptables, los cuales se pueden consultar auxiliándose con la bibliografía citada¹³⁻²².

Esta técnica seleccionada para el presente trabajo se aplica sólo en el ámbito elemental, lo que nos lleva a la necesidad de utilizar un análisis no destructivo y que sea capaz de identificar a los compuestos obtenidos como tales del proceso corrosivo.

La técnica de análisis instrumental de carácter no destructiva y capaz de analizar una muestra formada por varios compuestos o una mezcla, y por ello la alternativa disponible y confiable es la utilización de la técnica de difracción de rayos X, aplicada para la modalidad de polvos.

Para mostrar en forma clara como se alcanzó el objetivo planteado, el presente trabajo se dividió en capítulos; en el capítulo 1 se encuentra una breve descripción del proceso de corrosión en sus diferentes "clases o tipos", de acuerdo a investigadores que han trabajado mas detalladamente en este tema; proceso de recolección de muestras e instrumentos utilizados; acondicionamiento o limpieza de estas y las técnicas utilizadas para el análisis como son difracción de rayos X y Electroanálisis. El capítulo 2, contiene el diseño experimental y procedimiento utilizado para cada parte del análisis de recolección, limpieza o extracción, identificación, caracterización y cuantificación que atañe al presente trabajo. El capítulo 3, muestra los resultados obtenidos de cada uno de los procedimientos del desarrollo experimental: características de muestras después de su limpieza o extracción, identidad de compuestos que proporciona la difracción de rayos X, características electroquímicas para elementos metálicos presentes como son su potencial y la cuantificación a partir de un análisis de tipo voltamperométrico. La parte de discusión y conclusiones conforman los capítulos 4 y 5, respectivamente. Mientras que la parte de anexos esta conformada por difractogramas, polarogramas, y curvas de calibración, para cualquier consulta que se desee realizar y apoyo para el presente trabajo.

Objetivo

Poner a punto técnicas de análisis instrumental, complementarias a las ya utilizadas (Absorción atómica, Fluorescencia de rayos X, análisis químico vía húmeda), como herramientas principales para la identificación y caracterización de productos de corrosión e implementarlas para hacer un seguimiento del proceso de corrosión.

Alcance

Realizando una investigación y selección de técnicas instrumentales que fueran viables para su aplicación de acuerdo a los equipos con que se cuenta en el Laboratorio de Corrosión del Instituto Mexicano del Petróleo. Se implementaron, acondicionaron aquellas técnicas de análisis y analizaron sus resultados de la identificación de productos de corrosión obtenidos del interior de ductos transportadores de hidrocarburos.

Pretendiendo aplicarlo como una opción viable en cuanto a técnicas de análisis instrumental, como apoyo a lo utilizado hasta estos momentos dentro de la industria petrolera en el área de ductos, tomando en cuenta que puedan ser aplicadas para otras áreas donde se necesite de esta actividad: caracterizar productos de la corrosión.

I. FUNDAMENTOS

La importancia del fenómeno de corrosión recae principalmente en el aspecto económico de cualquier tipo de industria, por lo cual se recurre a los investigadores en el tema para poder implementar soluciones. Por ejemplo para PEMEX es de gran importancia ya que el 80% de las fallas ocurridas en las estaciones de producción y transporte son causados por corrosión. Es esta una de las principales causas de que se requiera definir el fenómeno, clasificarlo en alguna de sus modalidades, saber sus orígenes o que lo causan, identificar los productos del proceso por medio del análisis instrumental y por último dar o proponer soluciones rentables a corto plazo. Todos estos puntos se expondrán brevemente dentro de este capítulo, dejando pendiente el tema de las soluciones.

1.1. DEFINICIÓN DE CORROSIÓN^{1, 2, 10}

El término corrosión ha sufrido innumerables cambios ya que diferentes expertos no han coincidido en la definición exacta del fenómeno. Ciertos autores consideran no sólo un desgaste de estructuras metálicas, sino de cualquier material, cuando se refieren a la corrosión, sin embargo esto pudiera traer confusión con la aprehensión que se tiene de "erosión". Por otro lado, aunque la corrosión es un desgaste producido por el medio en que se encuentra el material, es conveniente establecer las condiciones específicas en las que dicho desgaste se efectúa.

Corrosión:

Deterioro o desgaste de un material metálico provocado por interacción con un ambiente agresivo, en el que se lleva a cabo una o varias reacciones electroquímicas debido a diferencias de potencial eléctrico.

1.2. NATURALEZA DE LA CORROSIÓN

El estado más estable para un metal tienen lugar cuando se encuentra formando uno de sus compuestos (en forma de óxido, sulfuros, etc.), y es así como se encuentra en la naturaleza. Durante millones de años, cuando el planeta estaba en proceso de formación, los metales reaccionaron con los componentes de la atmósfera existente pasando de un estado inestable al más estable, es decir en forma combinada. Cediendo energía en la transformación pasando a estados con una mínima energía. Sin embargo, el avance de la civilización se debe en parte al uso de los metales y en mucho menor grado a sus compuestos (minerales o menas), por lo que, para poder obtener él o los metales se deben efectuar procesos que consisten en suministrar energía, equivalente a la que por mucho tiempo se estuvo cediendo para poder estar en su forma combinada más estable. Así la mayoría de los metales utilizados en ingeniería ya sea como metales puros o aleaciones, reaccionan con el medio al que son expuestos, presentando la tendencia natural a establecer una situación de mínima energía liberando aquella que se les suministró en el proceso de refinación. Formando compuestos que no tienen las propiedades mecánicas mínimas necesarias y que son productos no deseados; mediante el fenómeno conocido como corrosión.

1.3. IMPORTANCIA DEL FENÓMENO DE CORROSIÓN¹⁰

La industria en general está constituida por infraestructuras y equipos metálicos en donde existe o está presente la corrosión, que implica ser un problema. Este tipo de problemas puede ocasionar el paro o el peor de ellos la destrucción del equipo o instalaciones, provocando pérdidas económicas. Lo que lleva a tener que realizar una reposición de equipo, paros de producción contaminación de productos, daño de equipo adyacente a aquel en el cual se tuvo la falla de corrosión, etc. Además, fallas muy violentas que ocasionan incendios, explosiones o liberación de productos tóxicos, pudiendo provocar la pérdida de seres humanos.

Por todo lo anterior, se ha puesto especial atención en el estudio de la corrosión, es decir, de cómo ocurre y también de cómo es posible controlarla. Los especialistas en esta área de la ingeniería, se han preocupado en conocer las causas por las que este fenómeno esta ocurriendo, sin embargo no se han preocupado en controlar dicho proceso, teniendo que llegar a determinar la composición de los productos de este fenómeno y partir de ahí para saber cuales fueron sus orígenes, tratando de prevenir un deterioro mayor de sus instalaciones.

1.4. ELEMENTOS BÁSICOS DE LA CORROSIÓN

Para que el proceso de corrosión se presente, es necesaria la presencia de cuatro elementos básicos:

1. Un ánodo
2. Un cátodo
3. Un conductor metálico que conecte eléctricamente el ánodo y el cátodo
4. El ánodo y el cátodo deben estar en contacto con un electrolito

Una descripción breve de cada uno de estos elementos se presenta a continuación.

El término **ánodo** se emplea para describir aquella porción de una superficie metálica en la que tiene lugar la corrosión (reacción de oxidación) y en la cual se liberan electrones como consecuencia del paso del metal en forma de iones, al electrolito.

El termino **cátodo** se aplica a la porción de una superficie metálica en la cual los electrones producidos en el ánodo se combinan con determinados iones presentes en el electrolito, (reacciones de reducción o ganancia de electrones).

A los ánodos y cátodos involucrados en un proceso de corrosión se les denomina **electrodos**, los cuales pueden consistir en dos tipos diferentes de metal o incluso de un mismo material.

Un **electrolito** es un medio conductor iónico de corriente directa (como una disolución). Así por ejemplo, el agua que se arrastra en el transporte de productos petrolíferos o del mismo crudo.

La unión eléctrica entre ánodo y cátodo se debe realizar por medio de un conductor metálico que es el medio a través del cual circulan electrones y el elemento que cierra el circuito eléctrico.

Para comprender el fenómeno de corrosión, se ilustra a continuación, en la figura. 1, ejemplo de una celda típica de corrosión.

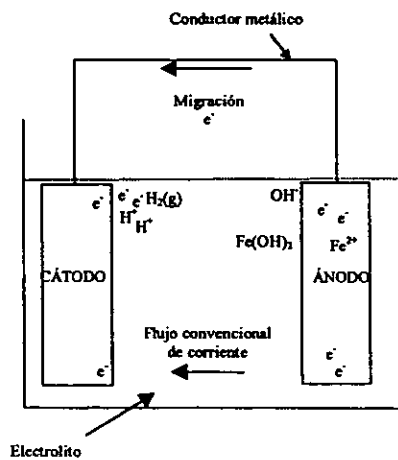


Figura 1. Esquema típico de una celda de corrosión.¹

La diferencia de potencial creada entre el ánodo y el cátodo provoca una inmigración de electrones desde el ánodo al cátodo a lo largo del conductor metálico externo (por ejemplo, alambre de cobre).

En el ánodo M, al perder electrones, quedan iones del metal cargados positivamente, M^{n+} , los cuales pueden combinarse con iones cargados negativamente, OH^- , que se encuentran en las inmediaciones del ánodo, pudiéndose formar algunos tipos de hidróxidos, cuya naturaleza dependerá según el metal.

En el cátodo y procedentes del ánodo van llegando, a través del conductor metálico externo, electrones. Estos electrones cargados negativamente al llegar a la interface cátodo-solución, se combinan con los iones hidrógeno cargados positivamente, H^+ , para formar hidrógeno gaseoso, al combinarse con los electrones procedentes del ánodo, se crea un exceso de iones OH^- en las inmediaciones del cátodo.

1.5. FORMAS DE CORROSIÓN

Especialistas en corrosión, por experiencia han clasificado a la corrosión según la apariencia de ésta en el metal. Muchas veces la simple vista es suficiente para determinar que clase de corrosión está ocurriendo, pero otras, se requiere de revisión en el ámbito microscópico.

Los tipos de corrosión que se conocen, se ilustran en la figura 2 y son:

1.5.1 Corrosión uniforme. Se caracteriza por ocurrir uniformemente sobre toda la superficie expuesta o sobre una gran área de la pieza metálica.

1.5.2 Corrosión galvánica. Procede cuando la diferencia de potencial entre dos metales produce un flujo de electrones a través de ellos y el metal menos resistente a la corrosión se disuelve.

1.5.3 Corrosión localizada. Es una intensa corrosión que ocurre dentro de cavidades expuestas a medios corrosivos. Se asocia con pequeños volúmenes de soluciones

estancadas dentro de ranuras, hoyos, superficies empacadas depósitos en la superficie, etc. Los depósitos que la producen son: arena, suciedad, productos de corrosión y otros sólidos. Este tipo de corrosión es un proceso autocatalítico que no cesa de destruir al metal.

1.5.4 Corrosión por picado. Es una forma de ataque localizado y se caracteriza por formar hoyos a través de la limpieza metálica, los cuales aparecen en forma aislada o pueden aparecer cerca uno de otro dando la apariencia de superficie rugosa. Esta es una de las más destructivas formas de corrosión que puede hacer fallar a las instalaciones con un mínimo en pérdida de peso de la estructura total. Es difícil detectar los hoyos debido a su pequeño tamaño ya que están cubiertos con productos de corrosión. Además es difícil comparar el grado de picado debido a la gran variedad de profundidades y número de hoyos que pueden presentarse en condiciones idénticas. Las fallas ocurren con extrema rapidez ya que éste es un proceso que involucra una reacción anódica y autocatalítica. Es importante mencionar que el picado está asociado a condiciones estancadas.

1.5.5 Dezincificación. Existen dos tipos: el uniforme y el localizado. El tipo uniforme aparece en latones de alto contenido de Zn y en medio ácido, mientras que el localizado, en latones de bajo contenido de Zn y en condiciones neutras, alcalinas o ligeramente ácidas. Las condiciones estancadas usualmente favorecen la dezincificación debido a la formación de una capa o depósitos extraños que se asientan sobre la superficie del metal. Esto puede resultar como una corrosión por cavidades. El fenómeno se identifica a simple vista ya que el latón de color amarillo adquiere una tonalidad rojiza.

1.5.6 Grafitización. Este tipo de corrosión se presenta en el *gray cast iron*. Lo que sucede realmente en este tipo de corrosión es un desplazamiento selectivo (selective leaching en inglés) de uno de los constituyentes de la aleación dejando una malla de grafito en la estructura.

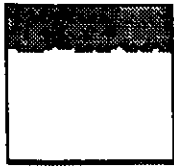
1.5.7 Corrosión Erosiva. Es el incremento en la velocidad de deterioro o ataque sobre un metal debido al movimiento relativo entre un fluido corrosivo y una superficie de metal. La

mayoría de los metales son susceptibles a la corrosión erosiva, para lo cual, en su mayoría dependen de la formación de una película protectora de alguna clase (p.ej.; pasividad) para resistir la corrosión erosiva. Como ejemplos se citan: Al, Pb y aceros inoxidable. La corrosión erosiva resulta cuando estas películas protectoras han sido dañadas y el metal o aleación es atacado a gran velocidad. Los medios que la provocan pueden ser: gases, soluciones acuosas, sistemas orgánicos y metales líquidos. Los sólidos en suspensión son muy dañinos. Todo tipo de equipo expuestos a flujos en movimiento está sujeto a corrosión erosiva, tales como sistemas de bombeo, uniones, codos y tees, válvulas sopladores, propelas, agitadores, recipientes con agitación.

1.5.8 Corrosión Intergranular. La causa de este ataque es por el fenómeno conocido como "precipitación de carburos de cromo en los bordes de grano". Esta precipitación de carburos (sean cromo u otros materiales) en los bordes de grano provoca un empobrecimiento en contenido de cromo en solución en comparación con el resto del grano. Esta diferencia da origen a una celda voltaica cuando hace contacto con un electrolito, como ácido nítrico por ejemplo, y se origina el ataque electroquímico. En resumen, la causa primordial de corrosión en un acero inoxidable austenítico es la precipitación de carburos de cromo en los bordes de grano.

1.5.9 Corrosión bajo tensión. Se manifiesta como una falla mecánica (por agrietamiento o fisuración) bajo circunstancias dando, sólo por corrosión o esfuerzo en sí, ninguna falla que hubiera sido esperada. Aleaciones dúctiles como latones, aceros ferríticos y austeníticos pueden mostrar una conducta frágil aparente, en tanto que materiales menos dúctiles como aleaciones de aluminio de alta resistencia es muy diferente en sus mecanismos básicos, lo tiene en común es el agrietamiento: las grietas se inician y propagan hasta producir la falla bajo la influencia de alguna clase de proceso corrosivo.

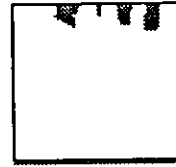
Como se mencionó anteriormente, la manifestación visible es en grietas que dan la impresión de una fragilidad inherente al material, ya que se propaga con una deformación macroscópica muy pequeña.



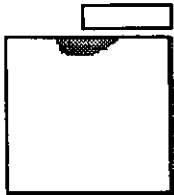
Corrosión localizada



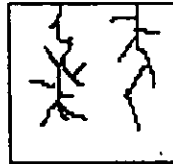
Corrosión galvánica



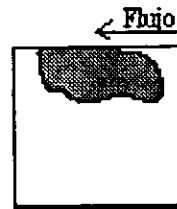
Corrosión por picado



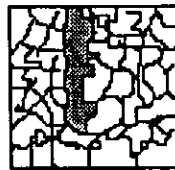
Corrosión por cavidades



Corrosión por fatiga



Corrosión por erosión



Corrosión intergranular

Figura 2. Formas de corrosión.²

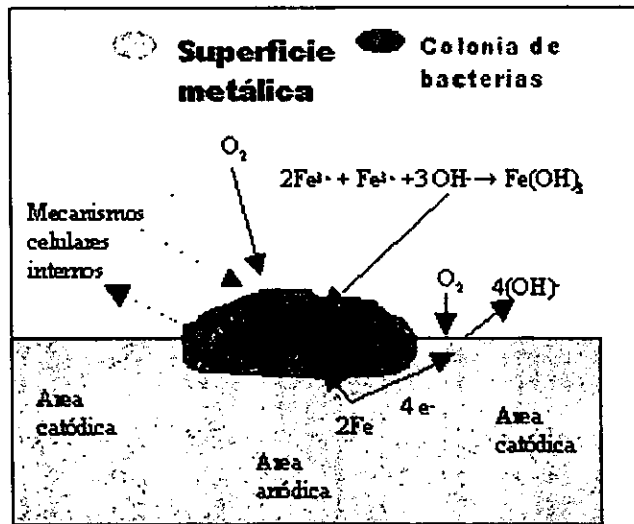
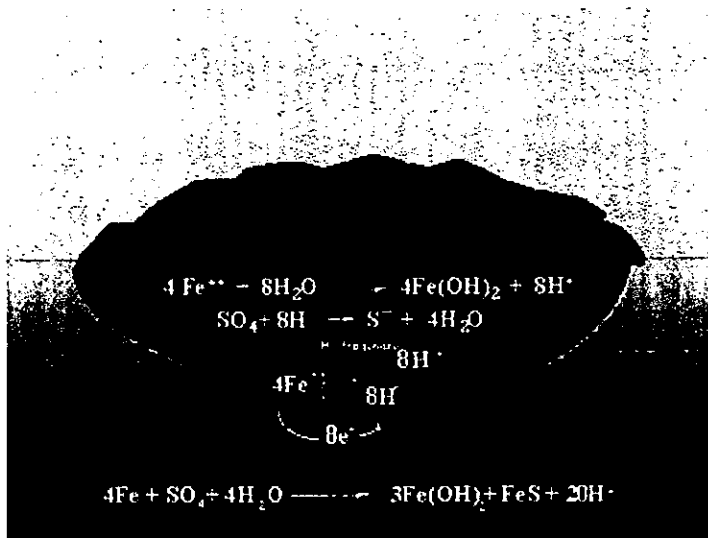


Fig. 3 Corrosión microbiología en medio aeróbico y anaeróbico en ductos de transporte de hidrocarburos².

1.5.10 Corrosión Biológica. La corrosión influenciada microbiológicamente ocurre cuando se encuentran en la tubería bacterias que utilizan hidrocarburos. Las bacterias que reducen sulfatos también oxidan los hidrocarburos, extraen oxígeno de los iones de sulfato de fierro y producen ácido sulfhídrico como producto metabólico. Las bacterias prefieren las paredes del tubo para formar sus colonias y una vez que se establecen, se protegen con una película viscosa. Esta película protege a las colonias de los inhibidores y biocidas y para que éstos puedan tener efecto, hay primero que remover esta película mecánicamente con cepillos.

2. REMOCIÓN DE PRODUCTOS DE CORROSIÓN⁹

Durante la operación, el interior de la tubería se deteriora dependiendo de las condiciones de servicio y del producto transportado. Conforme el estado de la tubería empeore, se reduce la eficiencia hidráulica del sistema. Esta reducción se debe a dos factores: la disminución del diámetro de la tubería y el incremento de la rugosidad de la pared del tubo. El deterioro de la pared del tubo se debe a la corrosión o al depósito de productos del fluido transportado, tales como ceras o incrustaciones de bario. El método que comúnmente se utiliza para eliminar tales depósitos, es la utilización de diablos de limpieza en conjunto con la inyección de químicos que ayudan a inhibir este problema.

2.1 "Diablos" de Limpieza¹¹

Si por mucho tiempo se ha debatido el llamar a las herramientas de limpieza diablos, pigs, tacos, balas o ratones (figura 4), es indudable que al conjunto de acciones para limpiar una tubería se le catalogue más como arte que como ciencia. Inclusive se han llegado a elaborar algunos programas para PEMEX, donde se prediga el tiempo más adecuado para correr estos equipos de limpieza.

Los depósitos en la superficie interna de un tubo reducen la eficiencia hidráulica de la tubería y pueden ocasionar que el flujo en lugar de laminar se transforme en turbulento. Si por ejemplo pensamos en un diámetro de 12" con una disminución en el diámetro de 5%

(0.6") con un depósito liso, la pérdida de capacidad de conducción es de un 10%, pero para restaurar la capacidad de conducción se requiere un aumento de presión de un mínimo de 30%, teniéndose que tomar en cuenta los costos correspondientes. Si además el depósito es rugoso, esta cifra se incrementa y en mucho. Por lo anteriormente expuesto es de notarse que estos productos son indeseables, además de que sedimentos tales como óxido o arena pueden favorecer un ambiente para el desarrollo de la corrosión y de bacterias.

Una forma de eliminar del interior de la tubería estos sedimentos es correr instrumentos de limpieza. La función de un diablo para estas aplicaciones es doble: primero raspar los depósitos de la pared del tubo y segundo sacarlos del interior de la tubería. La idea es mantener la basura o parafina adelante del diablo para poder sacarla. La habilidad del diablo para eliminar cualquier depósito o parafina del interior de una tubería no es necesariamente su alta capacidad de sellado como en el caso de un bacheo, sino más bien su capacidad de raspado, corte o empuje.

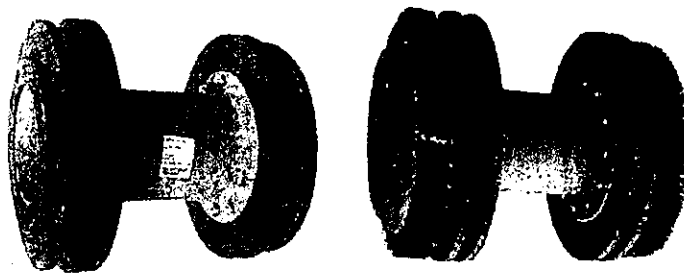
En algunos casos donde el depósito sea demasiado grueso, se utiliza el método progresivo para poder eliminar los depósitos en corridas sucesivas, incrementando el diámetro de los diablos, esto permite además controlar la cantidad sacada en cada corrida.

Para cumplir el objetivo de eliminar depósitos, hay que considerar varios factores:

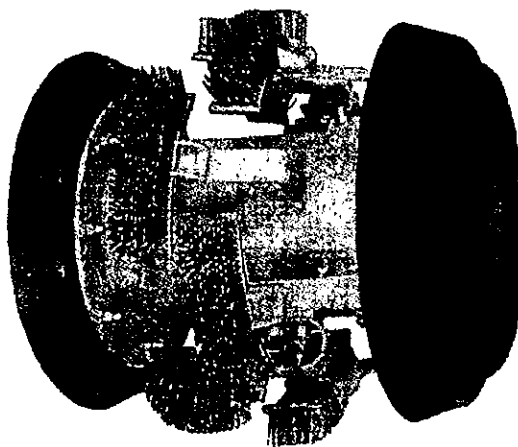
- Espesor del material.
- Dureza y tipo
- Longitud de la línea

Los diablos con discos guía y los de copas rectas o estándar son adecuados para estos menesteres. En caso de usar cepillos, éstos deben seleccionarse basados en la formación de los depósitos. Los circulares o los de muelle son adecuados pero si hay hoyos de corrosión, hay otros diseños. Los "Polly Pigs" de mayor densidad y con cepillos también son efectivos en casos particulares.

Una vez terminada la remoción de productos de corrosión, estos se deben coleccionar procurando evitar cambios químicos que puedan dificultar el proceso de análisis. Para lo cual se utilizan recipientes apropiados en los cuales se pueda acondicionar con cierto ambiente adecuado para la conservación. Se describirá mas adelante la forma de manipular dichos productos de corrosión.



Diablos de limpieza bidireccionales



Diablo de limpieza con cepillos

Fig. 4 Ejemplos de "diablos" para la limpieza del interior de ductos transportadores de hidrocarburos.

3. ANÁLISIS INSTRUMENTAL

A continuación se presenta una descripción de las técnicas analíticas que se utilizaron para la determinación química de los sedimentos y productos de corrosión.

3.1 Difracción de rayos X^{56,9}

Desde su descubrimiento en 1912 por von Laue, la Difracción de rayos X ha proporcionado una riqueza de información importante para la ciencia y la industria. La Difracción de rayos X proporciona también un medio cómodo y práctico para la identificación cualitativa de compuestos cristalinos. Esta aplicación se basa en el hecho de que el tipo de Difracción de rayos X es único para cada sustancia cristalina. De esta forma puede compararse una muestra desconocida y una bien identificada, lo que facilitaría su identidad química.

El modelo de Difracción de rayos X para materiales cristalinos en polvo es ampliamente acostumbrado para la identificación de fases cristalinas presentes en muestras sólidas. Si la Difracción de rayos X se usa para examinar productos de corrosión directamente en la superficie de metal donde se formaron, la interpretación de los modelos debe ser guiada por el hecho que los índices emitidos penetraron de 10' a 20 micrómetros en la superficie. Si la capa de productos de corrosión es significativamente más espesa, más profundamente que 20 micrómetros no se observara la porción exterior de la matriz, y se pasará por alto.

Como la muestra contiene dos o más compuestos, la identificación es más compleja. En estos casos, se usan varias combinaciones de las líneas más intensas hasta que pueda encontrarse una correspondencia. Midiendo la intensidad de líneas de Difracción y comparándola con estándares es posible también un análisis cuantitativo de mezclas cristalinas. Estos estándares se encuentran actualmente en bases de datos utilizadas por programas específicamente diseñados para este propósito de identificación, de los cuales se hace la mención del utilizado por el equipo utilizado en este trabajo que lleva el nombre de EVA, este utiliza una base de datos proporcionada por *Joint Committee on Powder Diffraction Standards of the International Center for Diffraction Data (JCPDS-ICDD)*.

Otra modalidad de Difracción de rayos X de materiales cristalinos es la técnica de polvos que es ampliamente acostumbrado para la identificación de fases presentes en muestras

sólidas. Los datos también pueden dar un poco de información sobre el grado de cristalinidad, el tamaño de cristal y orientación de las partículas.

Como en cualquier análisis, el acondicionamiento de la muestra toma gran importancia de acuerdo al objetivo que se persigue por lo que a continuación se presenta algunos puntos de referencia para realizar este análisis en particular.

3.1.1 Requisitos de la muestra y capacidad analítica¹⁰

3.1.1.1 Generalmente, 10 mg de una muestra en polvo es adecuado para identificación cualitativa.

3.1.1.2 En casos favorables, la identificación puede hacerse en muestras de 1 mg o en partículas individuales de 10 a 100 micrómetros en diámetro. Partículas más grandes que 10 micrómetros pueden dar señales que podrían producir identificación cuestionable.

3.1.1.3 El descubrimiento cuantitativo limita a un intervalo de 0.1 a 10% dependiendo de la naturaleza del material. La exactitud normalmente es 5 a 10% de la cantidad presente. Generalmente los cristales se clasifican según tamaño de las medidas cubriendo un intervalo de 30 a 5000 angstroms.

3.2 Voltamperometría de Redisolución^{5,7,8}

Un elevado conocimiento de los efectos perjudiciales debidos a la corrosión, y por ende saber como se puede prevenir o minimizar, ha llevado al sector publico y privado a identificar los productos de este proceso hasta el nivel de trazas, para conocer sus orígenes o condiciones de formación.

La voltamperometría comprende un grupo de procedimientos electroanalíticos que se basan en el comportamiento potencial-corriente de un electrodo polarizable en la solución que se analiza. Para asegurar la polarización de este electrodo, generalmente sus dimensiones son reducidas.

Voltamperometría de redisolución es una técnica de dos pasos en la que el primer paso consiste en el depósito electrofítico de una especie química hacia un electrodo inerte que aparezca a un potencial constante. Este paso de la reconcentración puede involucrar un proceso anódico o catódico. Sin embargo, el uso más común de voltametría de redisolución involucra un proceso catódico en que un metal la especie iónica es reducida de la solución hacia un electrodo de mercurio, produciendo la formación de una amalgama. El segundo paso consiste en la aplicación de un voltaje que examine al electrodo causando una disolución electrofítica, o redisolución, de las varias especies en la amalgama o película a potenciales característicos. Las técnicas de redisolución se han desarrollado con la finalidad de aumentar la sensibilidad de las técnicas electroanalíticas en lo que se refiere fundamentalmente, el análisis de trazas.

La técnica de voltamperometría de redisolución se ha usado en el análisis de rastreo con facilidad y éxito en una variedad de aplicaciones analíticas. Con la preparación mínima de una muestra, estas técnicas electroquímicas son rutinariamente capaces de identificar y cuantificar componentes en concentraciones de 10^{-5} a 10^{-9} mol/L con una sensibilidad y selectividad excelente. El análisis de redisolución ha recibido un alto grado de interés, por ser la técnica electroanalítica más sensible y actualmente disponible (con una diferencia de potencial entre iones de 0.2-0.4 V).

Siendo estas las características y ventajas generales de la voltamperometría de redisolución, se optó por utilizarla como herramienta para alcanzar nuestros objetivos; si se desea profundizar en el tema puede consultarse la parte de anexos y referencias citadas.

2. DISEÑO EXPERIMENTAL

La identificación de productos de corrosión requiere de la recolección y conservación de éstos, para ello se utilizan técnicas de recolección de acuerdo con su ubicación. Las muestras consideradas para la realización de este trabajo, fueron tomadas en el interior de los ductos, por lo que se requirió de la utilización de dispositivos especiales como lo son los diablos de limpieza.

Las muestras se trasladaron al laboratorio con las medidas correspondientes evitando su contaminación por agentes externos. El siguiente paso fue la limpieza o extracción de la parte inorgánica que conforman los productos de corrosión de las muestras, ya que se encontraban mezcladas con una gran cantidad de materia orgánica (residuos de crudo, residual de inhibidor). Una vez concluida la extracción, se procedió a realizar los análisis de identificación, para ello se utilizó como técnica analítica la difracción de Rayos X, la cual requiere de muestras en polvo. Esta técnica aportó información de identidad cualitativa de los compuestos que conforman las muestras.

Una vez conocida la identidad de los compuestos que forman parte de los componentes de las muestras se requirió necesariamente saber de la existencia de otros componentes metálicos así como cantidades o proporciones en que están presentes. Para ello se utilizó una técnica de electroanálisis, en la cual fue posible rastrear componentes en su forma catiónica, hasta niveles de trazas. Para ello se da una breve descripción de las técnicas y métodos utilizados.

2.1 EQUIPO Y MATERIAL

Difractómetro de Rayos-X D5000 (SIEMENS)

Potenciostato/Galvanostato 273A EG&G PARC

Balanza Analítica

Equipo Soxhlet: matraz bola fondo plano con boca esmerilada de 250 ml, tubo de extracción, refrigerante, adaptador con juntas esmeriladas.

Dedal para extracción de celulosa

Mortero de ágata con pistilo

Benceno, tolueno y xilenos grado analítico.

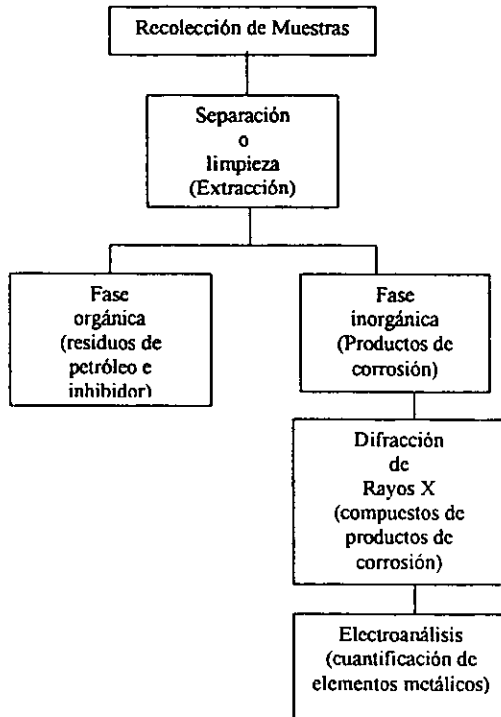


Fig. 5. Procedimiento para análisis de productos de corrosión del interior de ductos.

2.2 PROCEDIMIENTO

La secuencia de operación para mandar el Diablo requiere que antes de iniciar se revise que se cumplan las condiciones óptimas, posteriormente, las de recepción del Diablo, para prevenir cualquier tipo de incidente y una recolección adecuada de muestras²⁷. Cuando los residuos del diablo de limpieza caigan de la campana hacia la charola recolectora, se toman las muestras tanto de la fase líquida como de la fase sólida en recipientes adecuados que estén limpios y de preferencia estériles. Se etiquetarán las muestras con los siguientes datos:

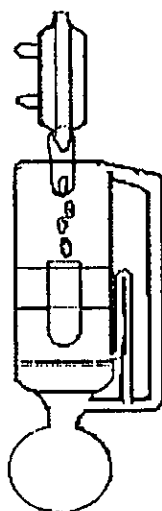
- Localización del ducto
- Naturaleza del fluido.
- Fecha.
- Número de muestra.
- Nombre del colector.

En ese momento también se realiza el acondicionamiento con N_2 para la conservación, evitando en lo posible cambios en la composición de las muestras. Por otro lado las muestras se trasladan lo más pronto posible al laboratorio para realizar el acondicionamiento y análisis subsecuentes.

El procedimiento que se planteó para este trabajo se esquematiza en la figura 5.

2.2.1. Extracción de los Productos de Corrosión

Los productos de corrosión fueron separados de la materia orgánica llevando acabo la remoción por medio de una extracción líquido - sólido, en su modalidad de Soxhlet^{4,5}, véase la siguiente figura 6.



**Fig. 6 Una alternativa apropiada para extraer sólidos
Repetido empapado del sólido previene formación de cauces.**

Después de obtener el material de interés limpio de residuos de petróleo y residual de inhibidor, se les asignaron clave y determinaron características como son: su peso utilizando una balanza analítica, color y apariencia física por medio de observación visual y propiedades magnéticas utilizando un simple imán.

2.2.2 Difracción de rayos X

Los productos de corrosión que forman la parte inorgánica, separados anteriormente fueron objeto de una determinación cualitativa de sus fases cristalinas. Para ello se acondiciona las muestras como un polvo en su mínimo tamaño de partícula como sea posible, en un ambiente seco y analizados en un difractómetro de rayos X, con un barrido del haz de incidencia sobre la muestra desde 2° a 80° , utilizando radiación K_α de Cu. Con la obtención de sus correspondientes difractogramas para posterior interpretación.

2.2.3 Voltamperometría de redisolución

La cuantificación de los componentes metálicos en las muestras se lleva a cabo por medio de la utilización de una técnica de Voltamperometría de Redisolución Anódica, la cual requiere del acondicionamiento de las muestras, electrodo de trabajo, parámetros instrumentales, y obtención de los resultados e interpretación.

Preparación de muestra: utilizó alrededor de 0.5 g de la muestra sólida realizándose la digestión con 15 ml de H_2SO_4 + 10 ml de HNO_3 , se evaporó el total del volumen, sin quemar la muestra; el residuo resultante del ataque esta en condiciones de ser utilizado para iniciar el análisis.

Preparación del electrodo de trabajo: película delgada de mercurio, que por sus siglas en ingles es: TFME. Se realizó la preparación por electroplatinado o electrodeposición de mercurio de tal forma que la película delgada sólo se aplica en un $\frac{1}{4}$ -de pulgada del extremo de un electrodo de grafito. El depósito es de una disolución 8×10^{-4} M de $Hg(II)$ ^{22,23}.

El procedimiento general para la voltamperometría de redisolución anódica por pulso diferencial (VRAPD) se presenta abajo:

1. Preparación del electrolito soporte (buffer de citrato de amonio pH 3.0 ± 0.2).
2. Acondicionamiento del analito dentro de la celda de análisis: disolución en el electrolito soporte del residuo obtenido después del ataque ácido.
3. Colocación de los electrodos: de referencia (ESC), contraelectrodo (platino) y de trabajo (TFME).
4. Desareado y agitación: burbujeo controlado de nitrógeno por 5 min. con agitación lenta.
5. Obtención del voltamperograma por pulso diferencial utilizando los siguientes parámetros instrumentales, tabla 1.

Para tener una mejor descripción de la finalidad de cada uno de los parámetros instrumentales de análisis mostrados en la tabla 1, consultar la parte de anexos página 59 de este trabajo.

Expem. Voltamper. Redis. Puls. Difer		Setup no saved	
Tiempo de purga	0 s	Potencial de inicio	-1.5 V
Tiempo de acondicionamiento	0 s	Potencial final	1 V
Potencial de acondicionamiento	0 V		
Tiempo de deposito	120 s		
Tiempo de equilibrio	30 s		
Altura del pulso	25 mV	Ancho del pulso	50 ms
Velocidad de barrido	20 mV/s	Rango de corriente	autom
Incremento de velocidad	20 V	Modo IR	off
Tiempo de goteo	s	UNCOMP.RES	
Tiempo de elevación		Filtro	lowpass
Electrodo de trabajo	Sólido	Electrodo de referencia	SCE: 0.242V

Tabla 1 Parámetros instrumentales para análisis de VRAPD

Nota: Se generó una nueva capa del TFME para cada una de las muestras, y se consideró el orden para quitar contaminantes de la película y asegurar un funcionamiento reproducible. Con un barrido de potencial de -1.25 hasta $1.0V$ vs SCE conveniente para quitar contaminantes de la película de mercurio y, poder utilizarlo para el análisis.

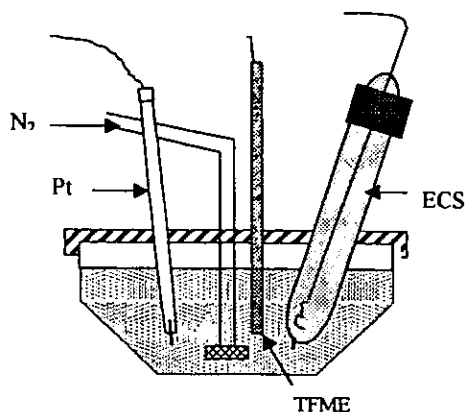


Fig. 6 Celda para voltamperometría de redisolución.

CAPÍTULO 3.

RESULTADOS

Las muestras a su llegada al laboratorio y después de registrarlas presentan una apariencia de líquido muy viscoso, otras como pastas y otras son sólidas; todas con un olor a petróleo crudo y con un color negro resplandeciente.

3.1. - EXTRACCIÓN DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN

Los productos de corrosión encontrados "después de la limpieza o separación" se presentan en estado sólido como una mezcla heterogénea, estas fases son: fragmentos metálicos, rocas arena, productos de corrosión de color negro o café según sea el caso, véanse tabla 2:

No	Clave	Fecha, procedencia del ducto	Peso	Color	Magnéticas	Apariencia
1	C-01	11-Jun-98, Línea 16"Ø, Xicalango-Atasta	32.6483g	negro	positivas	polvo
2	C-02	19-Jun-98, P. Atasta	24.1637g	negro	positivas	Polvo y fragmentos metálicos
3	C-05	16-Jul-98, G-1 Cd. PEMEX	15.8972g	café	positivas	parecida a la arena
4	C-07	23-Jul-98, L-1 Gas Dulce 36"Ø Atasta-Nohoch-A	5.318g	negro	positivas	Polvo y fragmentos metálicos
5	C-08	29-Jul-98, G-2 16"Ø Atasta-Usumacinta	20.0316g	café	positivas	polvo
6	C-10	30-Jul-98, G-2 16"Ø Usumacinta-Cd. PEMEX	9.3428g	café	positivas	polvo
7	C-11	31-Jul-98, L-3 36"Ø Atasta-Usumacinta	14.4218g	negro	positivas	polvo
8	C-14	03-Sept-98, L-1 36"Ø Usumacinta-Atasta		negro	positivas	polvo
9	C-18	08-Sept-98, L-1 36"Ø Atasta-Nohoch	15.7575g	negro	positivas	polvo
10	C-17	10-Sept-98, L-3 36"Ø Atasta-Usumacinta	10.3266g	café	positivas	polvo
11	C-23	19-Sept-98, G-2 Margen Izquierdo Usumacinta-Cd. PEMEX	12.2435g	negro	positivas	polvo
12	C-24	19-Sept-98, G-2 Margen Derecho Usumacinta-Cd. PEMEX	17.0109g	negro	positivas	polvo
13	C-25	18-Oct-98, Akal-J	9.4271g	café	positivas	polvo
14	C-26	21-Oct-98	12.9224g	negro	positivas	polvo

15	C-27	21-Oct-98	14.5047g	negro	positivas	polvo
16	C-28	24-Oct-98, Akal-J-ABK-	21.4048g	negro	positivas	polvo
17	C-30	13-Nov-98, G-2 Usamacatlan CA PEMEX	10.5200g	negro	positivas	polvo
18	C-31	17-Nov-98, G-2 Diablo Magnético Atasta-Margen Derecho	12.3842g	negro	positivas	polvo
19	C-32	19-Nov-98, Diablo Calibrador Atasta-Nohoch Mojado	19.2073g	negro	positivas	Polvo y hojuelas con algunas rocas
20	C-33	19-Nov-98, Diablo Calibrador Atasta-Nohoch	3.2854g	negro	positivas	polvo y hojuelas
21	C-34	19-Nov-98, Diablo de Copas Atasta-Margen Izquierdo Resaca	22.9364g	negro	positivas	polvo
22	C-35	26-Nov-98, Diablo Instrumentado Atasta-Nohoch	19.9183g	negro	positivas	polvo y hojuelas
23	C-36	Xicalango	36.5891g	café	positivas	polvo con algunas rocas
24	C-37	10-Dic-98, L-3 36-10 Atasta CA PEMEX	14.5592g	negro y café	positivas	Polvo
25	C-38	14-Ago-98, Slodge-Cucheta HR 2000 Atasta	19.5830g	negro	positivas	Polvo con pedazos de alambra

Tabla.2 Líneas de transporte por tramos y características de materia inorgánica después de la extracción. Las muestras en color gris son las utilizadas posteriormente

Por razones de disponibilidad del equipo de difracción de rayos X, solo se pudieron analizar diez muestras, por lo cual el análisis por voltamperometría se limitó a este grupo de muestras.

3.2. - Difracción de rayos X

De acuerdo a las tarjetas con Num. 29-0713 para Goetita, 16-0713 para Gregita, 24-0073 para Mackinawita, 33-0664 para Hematita, 80-0098 para Lepidocrocita, 34-1266 para Akaganita, 24-0080 para Troilita, 19-0629 para Magnetita, 24-0027 para Calcita, 33.1161 para Cuarzo, 11-0695 para Cristobalita, de *Joint Committee on Powder Diffraction Standards of the International Center for Diffraction Data (JCPDS-ICDD)* donde se registran las intensidades de difracción a sus distancias interplanares específicas, correspondientes para cada uno de los compuesto. Se identifica y afirma su presencia en cada una de las muestras problema. Lo que se observa en las siguientes tablas 3 a 7, que agrupan tanto distancias de las señales obtenidas (lado izquierdo) como la de los patrones de referencia, para el conjunto de muestras analizadas.

Tabla. 3

Principales reflexiones de productos de corrosión en líneas de transporte de PEMEX, determinadas por DRX.

Muestras		Estándares de Identificación						
C-01 Xicalango- Atasta	C-08 Atasta- Usumacinta	Mackinawita FeS	Lepidocrocita γ -FeOOH	Hematita Fe ₂ O ₃	Troilita FeS	Greigita Fe ₃ S ₄	Magnetita Fe ₃ O ₄	Cuarzo SiO ₂
dÅ	dÅ	dÅ	dÅ	dÅ	dÅ	dÅ	dÅ	dÅ
5.72	6.269		6.26			5.72		
5.029	5.035	5.03					4.85	
4.72					4.73			4.26
4.185	4.2							
3.872								
3.589				3.684				
3.34	3.341							3.34
	3.275		3.29					
					2.984	2.98		
2.9701	2.9718	2.97					2.97	
2.7958								
	2.7088			2.7				
					2.66			
2.5278	2.5278						2.53	
	2.4589		2.47	2.519				
2.307		2.31				2.47		
	2.0881				2.092			
1.9924			1.93					
1.8076								1.82
				1.6941		1.75		
1.4859	1.4824						1.49	

Tabla. 4
Principales reflexiones de productos de corrosión en líneas de transporte de PEMEX,
determinadas por DRX.

Muestras		Estándares de Identificación						
C-10 Usumacinta- Cd.PEMEX	C-16 Atasta- Nohoch	Mackinawita FeS	Lepidocrocita γ -FeOOH	Goetita α -FeOOH	Akaganita β -FeOOH	Greigita Fe ₃ S ₄	Magnetita Fe ₃ O ₄	Cuarzo SiO ₂
dÅ	dÅ	dÅ	dÅ	dÅ	dÅ	dÅ	dÅ	dÅ
	7.503				7.46			
6.215			6.26				5.72	
5.022	5.024	5.03			5.01			
				4.98			4.85	
4.236	4.235							4.26
4.026	4.157			4.19				
	3.505			3.383				
	3.351				3.34			3.34
3.269	3.22		3.29					
2.9747						2.98		
	2.9652	2.97					2.97	
				2.69				
					2.54			
2.5246							2.53	
2.4665						2.47		
	2.4568							
2.3123	2.3078	2.31			2.45			
2.0974			1.93					
								1.82
1.6134	1.7336					1.75		
1.4821							1.49	

Tabla. 5

Principales reflexiones de productos de corrosión en líneas de transporte de PEMEX, determinadas por DRX.

Muestras		Estándares de identificación					
C-17 Atasta- Usumacinta	C-23 Usumacinta- Cd.PEMEX	Mackinawita FeS	Lepidocrocita γ -FeOOH	Goetita α -FeOOH	Hematita Fe ₂ O ₃	Greigita Fe ₃ S ₄	Azufre S
dÅ	dÅ	dÅ	dÅ	dÅ	dÅ	dÅ	dÅ
6.235			6.26				7.69
5.03	5.002	5.03		4.98		5.72	
4.205	4.203			4.19			3.85
	3.848				3.684		3.44
	3.484			3.383			3.21
			3.29				
	2.9782					2.98	
2.9731		2.97					
2.7001					2.7		
2.5901	2.7008			2.69			
2.5166					2.519		
	2.4671		2.47			2.47	
2.4537				2.45			
2.3077	2.3123	2.31					
	1.8016		1.93				
	1.7433					1.75	
1.7236	1.7193				1.6941		
1.454							

Tabla. 6

Principales reflexiones de productos de corrosión en líneas de transporte de PEMEX, determinadas por DRX.

Muestras		Estándares de Identificación						
C-30 Usumacinta- Cd.PEMEX	C-34 Atasta- Margen Der	Mackinawita FeS	Lepidocrocita γ -FeOOH	Goetita α -FeOOH	Hematita Fe ₂ O ₃	Greigita Fe ₃ S ₄	Magnetita Fe ₃ O ₄	Calcita CaCO ₃
dÅ	dÅ	dÅ	dÅ	dÅ	dÅ	dÅ	dÅ	dÅ
6.26			6.26					
6.185	6.14					5.72		
5.029	5.039	5.03						
	4.88			4.98				
	4.246						4.85	
4.176	4.153			4.19				
3.826					3.684			
3.456	3.34			3.383				
	3.249		3.29					
	3.031							3.03
	2.9687					2.98		
2.9659		2.97					2.97	
2.6847					2.7			
2.5838				2.69				
	2.5287						2.53	
2.5226					2.519			
2.4747			2.47			2.47		
	2.4554			2.45				
2.4439		2.31						
2.1828								2.09
1.901	1.9027		1.93					1.87
1.7353						1.75		
1.6999					1.6941			
1.5655	1.4819						1.49	
1.3169								

Tabla.7

Principales reflexiones de productos de corrosión en líneas de transporte de PEMEX, determinadas por DRX.

Muestras		Estándares de Identificación						
C-37 Atasta- Cd.PEMEX	C-38 Sluge-Catcher HR-2000 Atasta	Mackinawita FeS	Hematita Fe2O3	Goetita α-FeOOH	Akaganita β-FeOOH	Greigita Fe ₃ S ₄	Calcita CaCO ₃	Cuarzo SiO ₂
dÅ	dÅ	dÅ	dÅ	dÅ	dÅ	dÅ	dÅ	dÅ
	7.577				7.46			
	6.125					5.72		
	5.014	5.03			5.01			
4.25				4.98				4.26
3.9-4.053	4.186			4.19				
3.843			3.684					
				3.383				
3.333-3.442	3.341				3.34			3.34
3.025- 3.206							3.03	
	3.216					2.98		
	2.9733	2.97						
	2.7067		2.7					
				2.69				
2.4986	2.54				2.54			
			2.519					
	2.4536			2.45		2.47		
		2.31						
							2.09	
							1.87	
								1.82
	1.7					1.75		
	1.63							
	1.5643		1.6941					

El tramo de línea correspondiente a Xicalango-Atasta(C-01), presenta la formación y existencia de $\text{FeS}_{0.9}$ (Mackinawita), FeS (Troilita), Fe_3S_4 (Gregita), Fe_3O_4 (Magnetita), Azufre, Cuarzo(SiO_2) y Halita(NaCl).

Línea Atasta-Usumacinta(C-08), muestra la presencia de FeS (Troilita), $\text{FeS}_{0.9}$ (Mackinawita), Fe_3S_4 (Gregita), $\gamma\text{-FeOOH}$ (Lepidocrosita), Fe_2O_3 (Hematita) y Cuarzo(SiO_2).

La línea Usumacinta-Cd.PEMEX(C-10), con la presencia de FeS (Mackinawita), Fe_3O_4 (Magnetita), $\gamma\text{-FeOOH}$ (Lepidocrosita), (Cristobalita) y Cuarzo(SiO_2).

En la línea Atasta-Nohoch(C-16), se encontró $\text{FeS}_{0.9}$ (Mackinawita), Fe_3S_4 (Gregita), $\alpha\text{-FeOOH}$ (Goetita), $\beta\text{-FeOOH}$ (Akaganeita), Cuarzo(SiO_2).

La línea Atasta-Usumacinta(C-17), se encuentra conformada por $\text{FeS}_{0.9}$ (Mackinawita), Fe_3S_4 (Gregita), $\alpha\text{-FeOOH}$ (Goetita), Fe_2O_3 (Hematita) y $\gamma\text{-FeOOH}$ (Lepidocrosita).

Línea Usumacinta-Cd.PEMEX(C-23), tiene una composición de $\text{FeS}_{0.9}$ (Mackinawita), Fe_3S_4 (Gregita), Fe_2O_3 (Hematita) y Azufre.

Para la línea Usumacinta-Cd.PEMEX(C-30), esta formada por $\text{FeS}_{0.9}$ (Mackinawita), Fe_3S_4 (Gregita), $\alpha\text{-FeOOH}$ (Goetita), Fe_3O_4 (Magnetita), $\gamma\text{-FeOOH}$ (Lepidocrosita), Fe_2O_3 (Hematita) y Azufre.

El tramo Atasta-Margen Derecho(C-34), por $\text{FeS}_{0.9}$ (Mackinawita), Fe_3S_4 (Gregita), $\gamma\text{-FeOOH}$ (Lepidocrosita), Fe_3O_4 (Magnetita), CaCO_3 (Calcita), Cuarzo(SiO_2), $(\text{Na,K})(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_8$ y $(\text{K,Ba})(\text{Si,Al})_4\text{O}_8$.

Mientras que para la línea Atasta-Cd.PEMEX(C-37), se encontró la presencia de CaCO_3 (Calcita), Cuarzo (SiO_2) y Azufre.

Y la línea Sluge-Catcher HR-2000 Atasta(C-38), esta conformada por los siguientes compuestos $\text{FeS}_{0.9}$ (Mackinawita), Fe_3S_4 (Gregita), $\alpha\text{-FeOOH}$ (Goetita), $\beta\text{-FeOOH}$ (Akaganita), Fe_2O_3 (Hematita), SiO_2 (Cuarzo) y $(\text{Na,K})(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_8$.

Todos estos resultados de acorde con las señales de reflexión en distancias interplanares específicas mostrados en las tablas de renglones anteriores, las cuales son apoyadas por sus correspondientes gráficas(difractogramas de Rayos X), incluidas en la parte Anexos.

3.3. - VOLTAMPEROMETRÍA DE REDISOLUCIÓN

La realización del análisis por voltamperometría de redisolución consideró la preparación de muestra, el acondicionamiento del electrodo de película delgada de mercurio, ensayos preliminares a las muestras de interés y a los estándares, el ajuste de parámetros experimentales y la obtención de resultados en forma de gráficas intensidad vs potencial.

La preparación realizada a cada una de las muestras da como resultado un sólido de color amarillo, que es de mejor disolución en el buffer de citrato de amonio. El acondicionamiento del electrodo de trabajo tiene como resultado una película delgada de mercurio sobre el sustrato de grafito, con la siguiente cantidad de mercurio 1.675 g/cm^2 .

Una vez preparado el electrodo de trabajo, se lleva a cabo la obtención del voltamperograma con los parámetros indicados anteriormente, teniendo como resultado las gráficas mostradas en la figura 7, para las muestras de productos de corrosión.

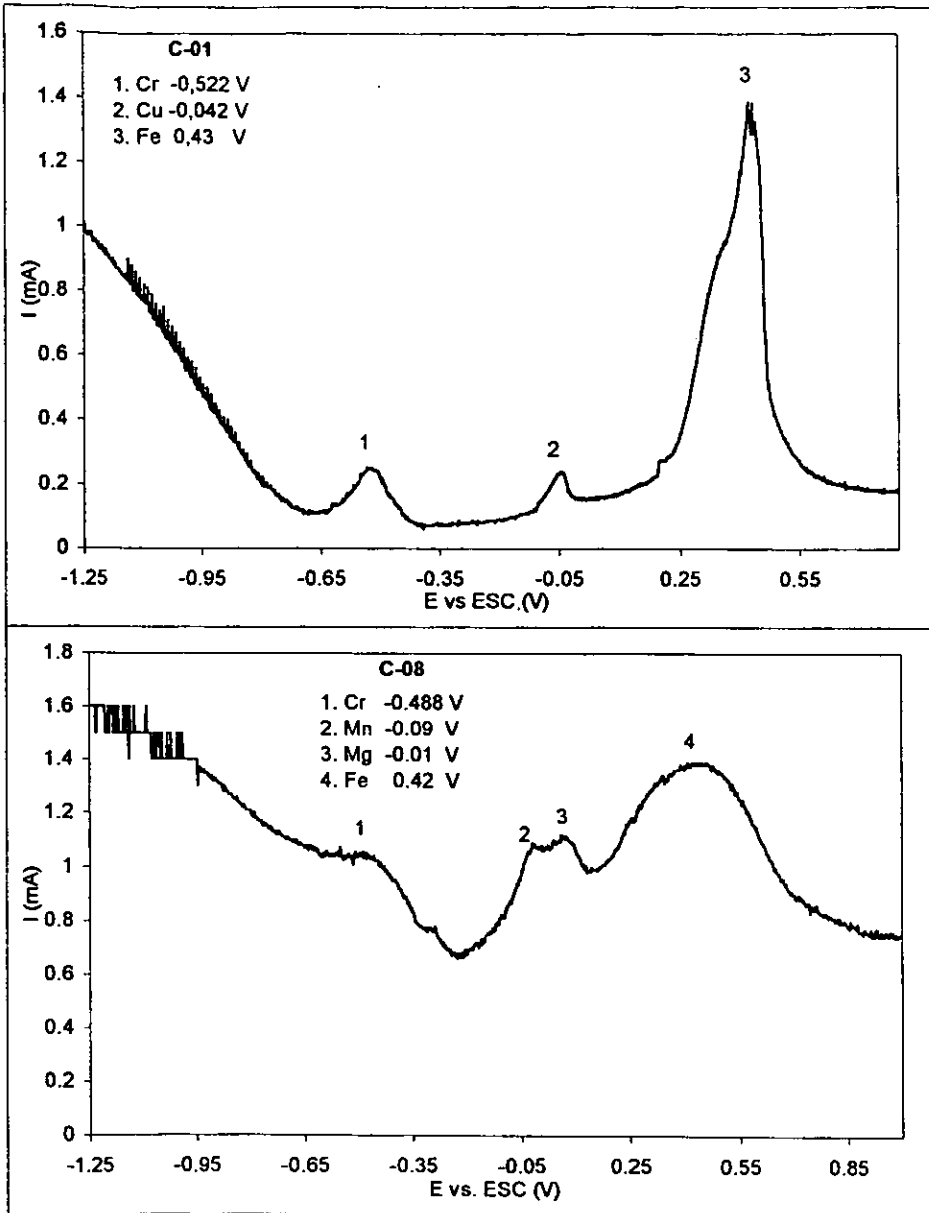


Fig. 7. Análisis de voltamperometría de redisolución anódica por pulso diferencial para muestras sólidas provenientes de la corrosión al interior de ductos transportadores de hidrocarburos, como electrolito soporte un buffer de citratos pH=3 y electrodo de película delgada de mercurio sobre grafito.

Continuación.....

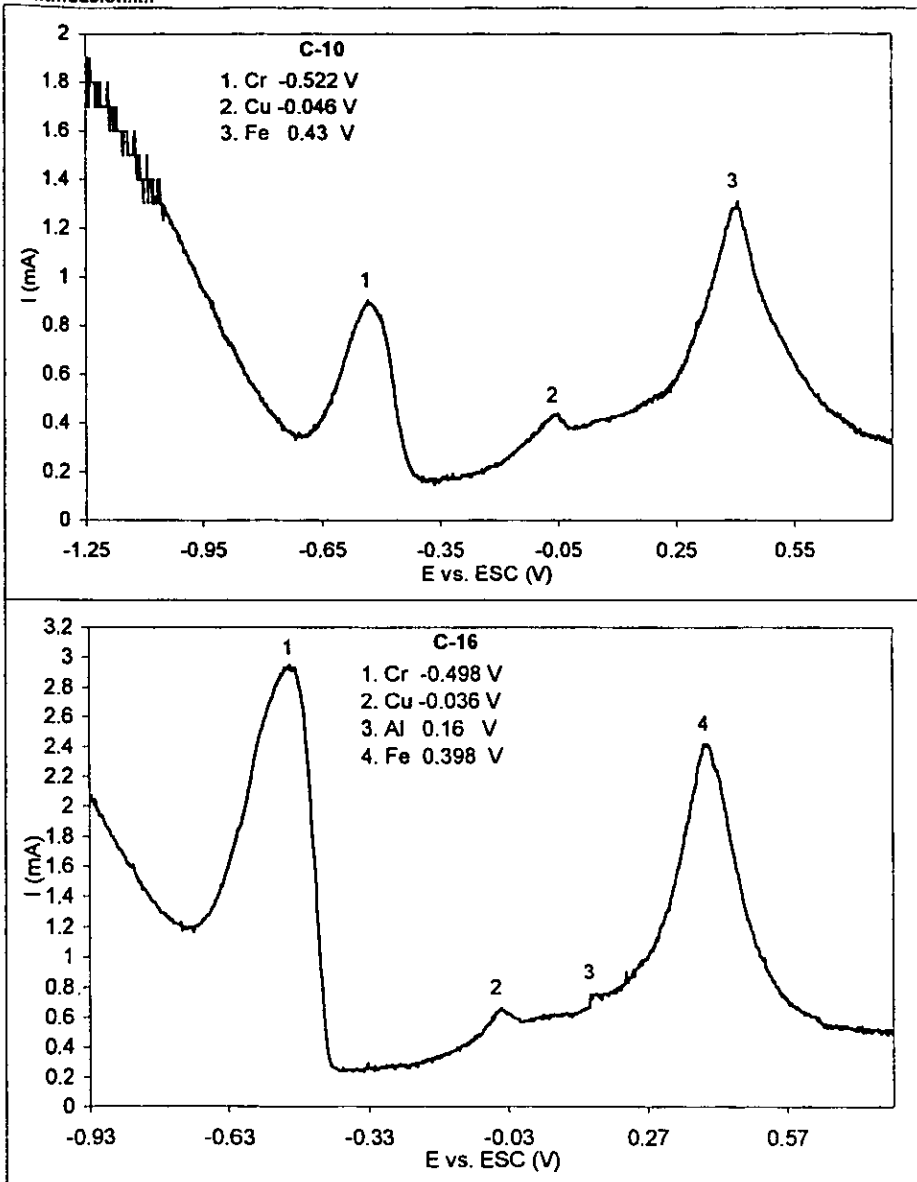


Fig. 7. Análisis de voltamperometría de redisolución anódica por pulso diferencial para muestras sólidas provenientes de la corrosión al interior de ductos transportadores de hidrocarburos, como electrolito soporte un buffer de citratos pH=3 y electrodo de película delgada de mercurio sobre grafito.

Continuación.....

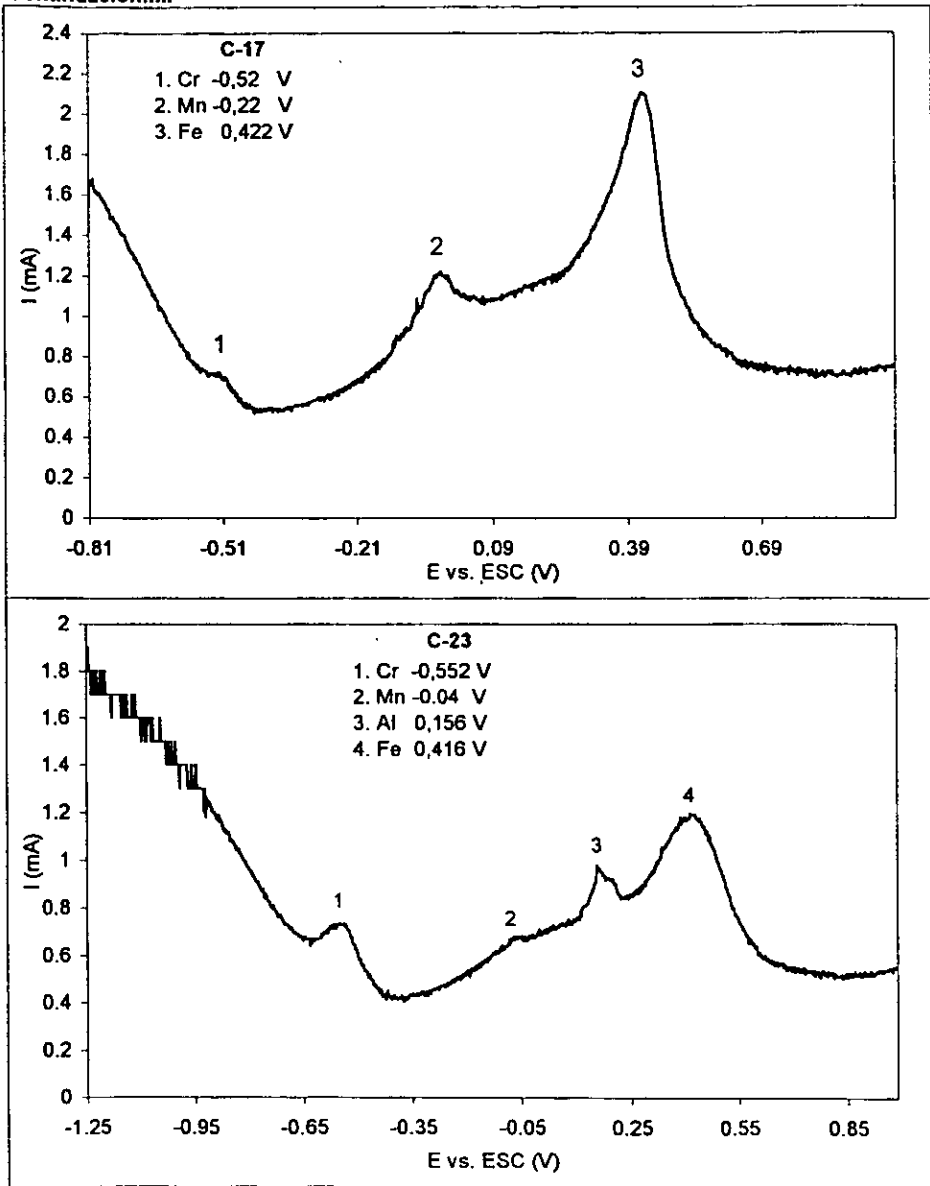


Fig. 7. Análisis de voltamperometría de redisolución anódica por pulso diferencial para muestras sólidas provenientes de la corrosión al interior de ductos transportadores de hidrocarburos, como electrolito soporta un buffer de citratos pH=3 y electrodo de película delgada de mercurio sobre grafito.

Continuación.....

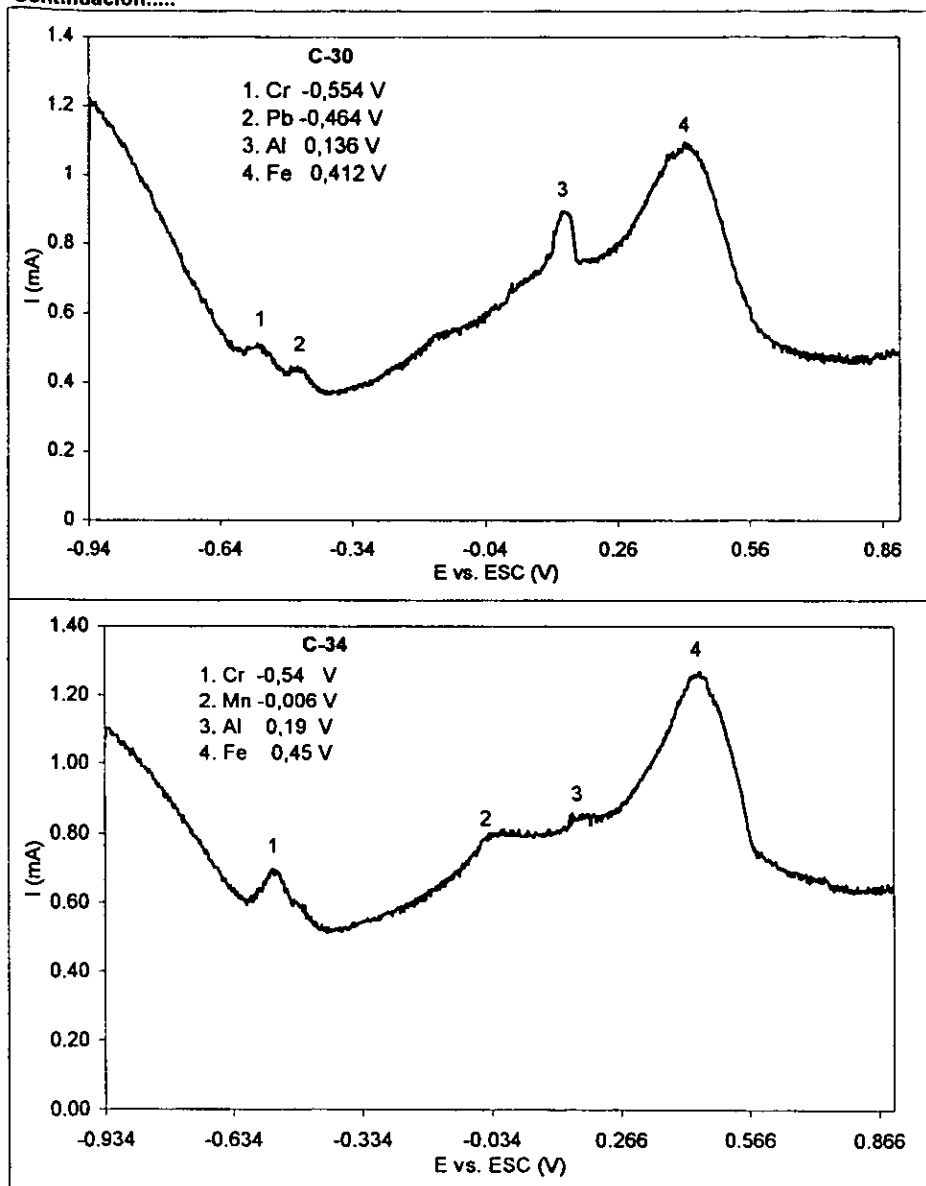


Fig. 7. Análisis de voltamperometría de redisolución anódica por pulso diferencial para muestras sólidas provenientes de la corrosión al interior de ductos transportadores de hidrocarburos, como electrolito soporte un buffer de citratos pH=3 y electrodo de película delgada de mercurio sobre grafito.

Continuación.....

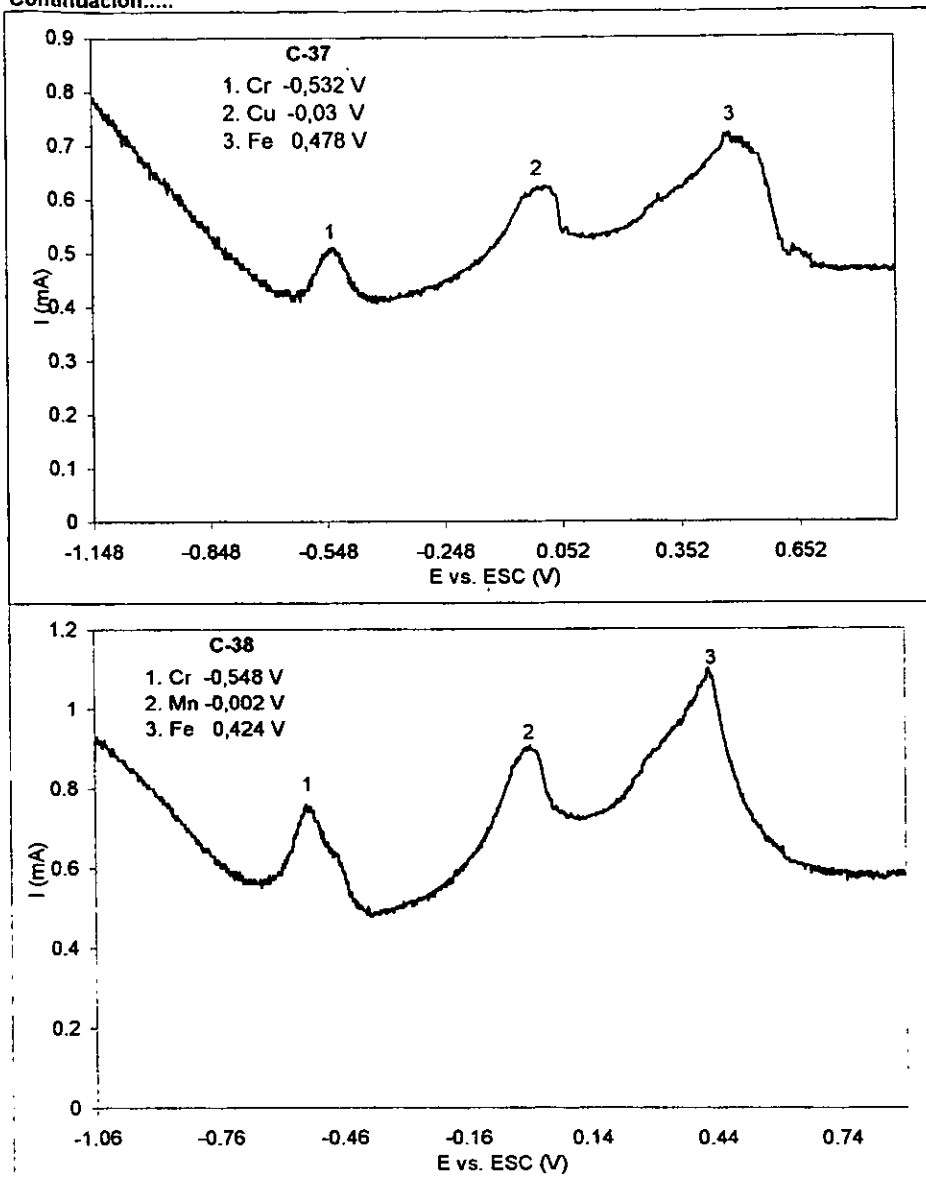


Fig. 7. Análisis de voltamperometría de redisolución anódica por pulso diferencial para muestras sólidas provenientes de la corrosión al interior de ductos transportadores de hidrocarburos, como electrolito soporta un buffer de citrato a pH=3 y electrodo de película delgada de mercurio sobre grafito.

Las gráficas anteriores (Figura 7) muestran la magnitud de la corriente anódica que redissuelve la especie depositada en el electrodo de trabajo, siendo proporcional a las concentraciones de éstas y la cresta en el eje del potencial de cada deposición indica la identidad del metal que se está determinando, o que se encuentra en la muestra, es decir; una representación gráfica de corriente como una función del potencial aplicado a una pila del tipo polarográfico con respecto al ECS. Dando como resultado la presencia de los siguientes elementos metálicos.

POTENCIALES ANALITICOS					
Cromo	Cobre	Magnesio	Manganeso	Aluminio	Hierro
-0.55 V	-0.03 V	0.01 V	-0.09 V	0.15 V	0.42 V
Todos los potenciales tienen como referencia ECS					

La asignación e identidad de señales presentadas en las gráficas de la figura 7, se realiza mediante la adición de estándares para los diferentes cationes, después de haber obtenido el voltamperogramas de las muestras.

Estos potenciales solo son una guía para una primera asignación de la presencia de los metales, en la muestra toda vez que son datos obtenidos apartir de estándares y de la literatura en condiciones estándar. Cada muestra tiene un efecto particular sobre el potencial analítico de cada metal, por ello es poco probable esperar que coincidan de muestra a muestra (efecto de matriz) o con los reportados en la bibliografía²⁸. Este efecto es compensado por la utilización del método de adición estándar empleado durante este trabajo.

Después de haber confirmado la presencia de las especies metálicas fue necesario realizar un análisis de cuantificación para lo que se utilizó el método de adición de estándar, obteniendo los siguientes resultados, tabla 8.

Muestra Especie	C-01		C-08		C-10		C-16		C17	
	ppm	%	ppm	%	ppm	%	ppm	%	ppm	%
Hierro	4136.21	42.07	17443	57.00	12753	55.50	5142.66	35.00	4828.72	52.00
Cobre	58.638	0.60	23.24	0.07	18.818	0.08	6.372	0.04	4.155	0.04
Aluminio	34.779	0.36	39.97	0.13			200.166	1.36	27.956	0.31
Manganeso	958.979	0.99	104.05	0.34	117.19	0.51	51.42	0.35	27.858	0.33
Cromo			843.41	2.75	129.99	0.56	183.35	1.25	122.923	1.32
Magnesio										

Muestra Especie	C-23		C-30		C-34		C-37		C-38	
	ppm	%	ppm	%	ppm	%	ppm	%	ppm	%
Hierro			6320.684	42.26	10422	67.50	6476.471	39.97	8159.51	55.05
Cobre	14.192	0.09	57.846	0.38			22.964	0.142		
Aluminio			379.011	2.53	188.606	1.22	54.413	0.33		
Manganeso			98.156	0.65	92.64	0.60			72.028	0.48
Cromo			531.048	3.55	344.656	2.23	23.259	0.143	23.686	0.15
Magnesio					14.822	0.095			10.966	0.07

Tabla 8. Composición de las muestras sólidas provenientes del interior de ductos, utilizando análisis de voltamperometría de redisolución anódica.

ANÁLISIS DE RESULTADOS

Como se plantea en el objetivo de este trabajo: estas dos técnicas de análisis instrumental son un complemento para identificación de productos de corrosión utilizadas hasta el momento, las cuales son Fluorescencia de Rayos X, Absorción Atómica y análisis químico vía húmeda e implementarlas para hacer un seguimiento del proceso de corrosión a partir de la cuantificación de hierro, realizándose una identificación de estos productos como aniones y cationes, se hace necesario saber cual es la identidad de "compuestos" de la corrosión.

Al realizar las determinaciones en el lugar en que se reciben los residuos arrastrados por el instrumento de limpieza es con el propósito de evitar:

1. Que los componentes gaseosos se disipen y/o reaccionen ocasionando disminución en su concentración.
2. Que las entidades biológicas se afecten en su densidad poblacional.
3. Que los compuestos o productos de corrosión se afecten en sus propiedades fisico-químicas.

4.1. - EXTRACCIÓN DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN

La extracción de los productos de corrosión provenientes del interior de ductos arrastrados por los diablos de limpieza, fue necesario llevarlos acabo con un acondicionamiento previo a la realización del análisis de identificación y caracterización al encontrarse mezclados con una gran cantidad de materia orgánica. Dando como resultado lo observado en la tabla 2 de la pag. 26.

Los productos inorgánicos de la separación de cada una de las muestras fueron similares en apariencia. Existen diferencias en las muestras: son de color café y otras de color negro, esto se debe a una mayor proporción de óxidos de hierro en el primer caso y en el segundo el color es característico de los compuestos de hierro con azufre. En otros casos existen mezclas heterogéneas visibles, las cuales por su apariencia, es posible que se trate de arenas y pequeñas rocas arrastradas desde los pozos productores de crudo. Con respecto a los alambres encontrados estos pueden ser atribuidos al producto de la fricción y fragmentación de los instrumentos de limpieza, los cuales están provistos de cepillos metálicos. Sin embargo no es definitivo que provengan de esta fuente y no podemos aventurarnos a dar un origen definitivo. Por lo que en los casos donde se encontraron alambres, simplemente se procedió a retirarlos de la muestra obteniendo así una muestra lo mas homogénea posible. Por lo que cada muestra, tiene una apariencia de sólido de grano mediano en todos de los casos para su posterior análisis.

4.2. - DIFRACCIÓN DE RAYOS X

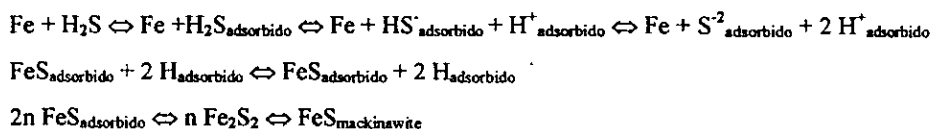
La identificación de compuestos de productos de la corrosión al interior de ductos encontrados al utilizar la difracción de Rayos X, estuvo aplicado a las muestras, siguiendo todo un protocolo desde la preparación de la muestra hasta la interpretación de los resultados.

En gran parte los productos de corrosión identificados como tales son compuestos que contienen hierro y azufre. Estos compuestos en una mayor proporción, debido las intensidades de sus señales correspondientes como se puede observar en las gráficas incluidas en al parte de anexos, haciendo la comparación con los otros compuestos encontrados dentro de la muestra.

Estos compuestos son el producto de la existencia de un ambiente ácido (H_2S) con la presencia de humedad. En donde el H_2S por sus propias características no es capaz de llevar

acabo el ataque en el interior del ducto. Al existir agua el H₂S se vuelve severamente corrosivo. Como resultado de la presencia de H₂S el mecanismo de corrosión esta controlado preferentemente por la formación de Pirrolita(Fe_{x-1}S (X=0.1)), sin embargo se identificaron otros compuestos que también forman parte del grupo de los sulfuros de hierro como lo son: Troilita(FeS), Mackinawita(Fe_{0.9}S) y Greigita (Fe₃S₄). Esto se debió a la existencia de bajas concentraciones de H₂S lo que tiene como efecto la precipitación de cualquier forma de estos compuestos de los sulfuros de hierro. Basándose en el trabajo de Marcus, Protopopoff²⁵ y Taylor²⁶, donde se propone una serie de reacciones en la superficie que proponen para la formación de mackinawita como un producto de corrosión en medio ácido, podemos sustentar la formación de estos compuestos:

En síntesis

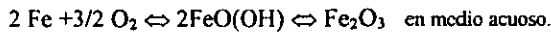


Los sulfuros de hierro producidos generalmente se adhieren a las paredes del ducto como polvo o incrustación de color negro. La incrustación tiende a causar una aceleración local de la corrosión porque los sulfuros de hierro son catódicos al acero y no forman una capa o película compacta, como lo hace el óxido de aluminio sobre aluminio protegiéndolo de la corrosión. Esta reacción resulta con una notable picadura profunda sobre el material. Por lo que se puede decir que, el ritmo de la reacción de corrosión dependerá de la naturaleza del producto de corrosión, si este es compacto y protector o frágil y poroso.

Otro factor de corrosión se debe al H₂ liberado y adsorbido en la reacción produciendo el ampollamiento y fragmentación del ducto. Estos factores son los causantes de corrosión sulfurosa.

Los compuestos oxyhidróxidos de hierro son encontrados en sus tres fases: α-, β- y γ- en casi todas las muestras. La procedencia de estos componentes y la de los óxidos de hierro también encontrados, es posible atribuirse a la presencia de oxígeno y agua mezclados en

los productos transportados.



Dando como resultado la oxidación del Hierro que conforma el ducto, con lo que se podrán formar los mencionados oxyhidroxidos de hierro β -FeOOH (Akaganita), γ -FeOOH(Lepidocrosita) y α -FeOOH(Goetita). En menor proporción que los compuestos de sulfuros, por el hecho de existir dentro de la tubería menos de una parte por millón de oxígeno.

Se encontraron la Halita y la Calcita compuestos quedan en parte la salinidad del agua de mar. Proviene de esta agua que de filtrarse a los pozos y mezclarse con el petróleo donde es arrastrada con las sales disueltas. Durante la extracción de acondicionamiento previo, las muestras, son precipitadas y forman parte de la mezcla inorgánica donde se encuentran los productos de corrosión que interesaron en este trabajo para su análisis.

Otros componentes encontrados fueron los Feldespatos y el Cuarzo, que forman parte de las arcillas y arenas respectivamente. Son el producto de la erosión de las paredes de los pozos durante la producción del petróleo y gas, siendo arrastrados por los ductos durante el transporte de los productos petrolíferos. Y que son los sedimentos recolectados en una mezcla con los productos de corrosión, sales del mar y residuos de materia orgánica, durante la limpieza interna del ducto.

Es conveniente señalar que aun después de haber identificado en cada muestra los productos de corrosión presentes y otros, no es factible afirmar la existencia únicamente de compuestos de hierro.

En primer lugar porque se trata de la identificación y caracterización de productos de corrosión de un ducto de acero al carbón, que por ser una aleación contiene otros elementos metálicos en pequeñas proporciones en comparación con la del hierro, que también están siendo parte del ataque corrosivo que se está llevando a cabo.

El rastreo correspondiente a otros elementos metálicos o mejor dicho productos de la corrosión y cuantificación de estos y del hierro se discute en la siguiente sección.

4.3. - VOLTAMPEROMETRÍA DE REDISOLUCIÓN

Conocidos los compuestos de los productos de corrosión, toca el turno para aquellas especies metálicas que también estuvieron formando parte de estos productos de la corrosión. Encontrándose como lo muestran los resultados componentes, metálicos en cantidades de partes por millón (ppm). Todo esto fue posible al realizar un rastreo y determinaciones de cationes a nivel de estas concentraciones, por medio de un análisis electroquímico, (la voltamperometría de redisolución anódica por pulso diferencial).

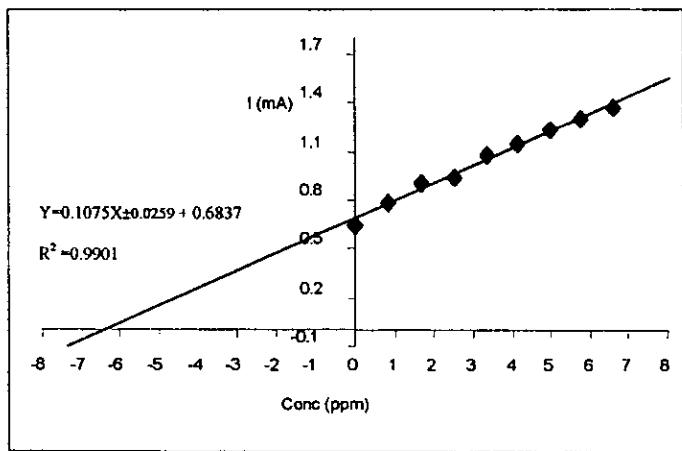
Las curvas mostradas son el resultado de un acondicionamiento previo a cada muestra, por una digestión ácida. Obteniéndose los iones metálicos en alguno de sus estados de oxidación para después realizar el análisis por voltamperometría de redisolución con las curvas de calibración.

Los voltamperogramas de redisolución muestran la magnitud de la corriente anódica que redisuelve la especie depositada en el electrodo de trabajo, siendo proporcional a las concentraciones de éstas y la cresta en el eje del potencial de cada deposición indica la identidad del metal que se está determinando, o que se encuentra en la muestra, es una representación gráfica de corriente como una función del potencial aplicado a una pila del tipo polarográfico con respecto al ECS.

Como se puede observar en la tabla 6, los metales identificados y caracterizados al utilizar esta técnica son Fe, Cr, Mn, Mg, Cu y Al, siguiendo este orden que representa su proporción en las muestras analizadas que va del de mayor a menor cantidad. Con estos resultados es posible decir que el proceso de corrosión se está llevando de tal forma que el ducto se está desgastado; es decir que todos los componentes que dan las características a

un ducto de acero al carbón utilizado para el transporte de hidrocarburos son de igual o muy similar manera disueltos de la aleación que están formando con el hierro por el fenómeno de la corrosión

La confirmación de la presencia de otras especies metálicas diferentes al hierro. Es demostrada y apoyada al haberlos identificado por sus potenciales de análisis característicos tanto en sus estándares y posteriormente en las muestras. La determinación de concentraciones, fue implementado el método de adición estándar donde disminuyen al mínimo los efectos proporcionados por la matriz de las muestras, las que tienen una composición variada, con el posterior análisis de las gráficas y seguimiento de un algoritmo. Como se puede observar en el ejemplo: la siguiente gráfica representa el método para determinar las concentraciones de cada uno de los metales presentes en las muestras.



Curva de calibración por Adición Estándar para Cobre.

Podemos decir que el grado de confiabilidad de este tipo de análisis es aceptable, tanto que se considera con una reproducibilidad general con un error típico no mayor del 5%. Esto es apoyado por la estadística básica aplicada a las gráficas mostradas en esta parte, en resultados y anexos aplicando las herramientas de la hoja de cálculo Microsoft Excel 97 y

posteriormente se compararon con los resultados de un análisis de absorción atómica que sirvió de apoyo para este análisis.

Analizando el tipo de información obtenida por estas dos técnicas de análisis instrumental (difracción de rayos X y voltamperometría de redisolución anódica por pulso diferencial), se podría dar la idea que estas técnicas se estuvieran comparando. Lo que es un error, ya que la primera de ellas nos ayuda para identificar "compuestos" en forma cualitativa no destructiva conservando propiedades de las muestras y la segunda para un rastreo y cuantificación en el ámbito de trazas de cationes en una mezcla de manera simultánea, lo que demuestra que su "área" de análisis tiene una diferencia notable, demostrando su complementariedad entre ellas y con las mencionadas al inicio de este capítulo.

Por lo tanto, estos resultados no pueden ser utilizados para dar una recomendación o conclusión sobre el proceso de corrosión en el interior de ductos transportadores de hidrocarburos de manera específica. Esto porque el proceso no solo abarca la identificación y cuantificación de productos de corrosión implican estudios microbiológicos, entre otros. Únicamente se podrá concluir sobre las técnicas instrumentales utilizadas en este trabajo.

A continuación se presenta a modo de tabla 9 los resultados generales del análisis ejecutado con la metodología aplicada:

Tabla.9 Resumen de Análisis de resultados

Muestra	DRX	VRAPD	%	AA	%
C-01	FeS _{0.9} (Mackinawita), FeS(Troilita), Fe ₃ S ₄ (Gregita), Fe ₃ O ₄ (Magnetita)	Fe Cu Al Mn	42.07 0.6 0.36 0.99	Fe Mn	48.91 1.03
C-08	FeS(Troilita), FeS _{0.9} (Mackinawita), Fe ₃ S ₄ (Gregita), γ-FeOOH(Lepidocrosita), Fe ₂ O ₃ (Hematita)	Fe Cu Al Mn Cr	57 0.07 0.13 0.34 2.75	Fe Mn	56.74 0.58
C-10	FeS(Mackinawita), Fe ₃ O ₄ (Magnetita), γ-FeOOH(Lepidocrosita), (Cristobalita)	Fe Cu Mn Cr	55.5 0.08 0.51 0.56	Fe Mn	55.2 0.52
C-16	FeS _{0.9} (Mackinawita), Fe ₃ S ₄ (Gregita), α-FeOOH(Goethite), β-FeOOH(Akaganeite)	Fe Cu Al Mn Cr	35 0.04 1.36 0.35 1.25	Fe Mn	34.06 0.33
C-17	FeS _{0.9} (Mackinawita), Fe ₃ S ₄ (Gregita), α-FeOOH(Goethite), Fe ₂ O ₃ (Hematite), γ-FeOOH(Lepidocrosita)	Fe Cu Al Mn Cr	52 0.04 0.31 0.33 1.32	Fe Mn	52.37 0.33
C-23	FeS _{0.9} (Mackinawita), Fe ₃ S ₄ (Gregita), Fe ₂ O ₃ (Hematita)	Cobre	14.19	Fe Mn	47 0.85
C-30	FeS _{0.9} (Mackinawita), Fe ₃ S ₄ (Gregita), α-FeOOH(Goetita), Fe ₃ O ₄ (Magnetita), γ-FeOOH(Lepidocrosita), Fe ₂ O ₃ (Hematita)	Fe Cu Al Mn Cr	42.26 0.38 2.53 0.65 3.55	Fe Mn	38.4 0.01
C-34	FeS _{0.9} (Mackinawita), Fe ₃ S ₄ (Gregita), γ-FeOOH(Lepidocrosita), Fe ₃ O ₄ (Magnetita)	Fe Al Mn Cr Mg	67.50 1.22 0.6 2.23 0.095	Fe Mn Mg	67.16 0.56 0.02
C-37		Fe Cu Al Cr	39.97 0.142 0.33 0.143	Fe Mg Mn	38.83 0.05 0.45
C-38	FeS _{0.9} (Mackinawita), Fe ₃ S ₄ (Gregita), α-FeOOH (Goetite), β-FeOOH (Akaganita), Fe ₂ O ₃ (Hematita)	Fe Mn Cr Mg	55.05 0.48 0.15 0.07	Fe Mn	44.83 0.6

CONCLUSIONES y RECOMENDACIONES

Los productos de corrosión formados en el interior de los ductos de acero al carbón, utilizados para el transporte de petróleo y gas ubicados en la zona marina, fueron recolectados y analizados por el procedimiento descrito.

Por lo que se puede concluir lo siguiente

- Al implementar las técnicas de análisis instrumental seleccionadas. Se identificaron los compuestos: sulfuros de hierro, óxidos de hierro y oxyhidróxidos de hierro, vía difracción rayos X e incluida la presencia y cuantificación de metales como: Cu, Mn, Mg, Cr y Al, por voltametría de redisolución. anódica Todos ellos caracterizados como productos de la corrosión al interior de los ductos.
- La cuantificación de los metales encontrados por medio de la voltamperometría de redisolución en las muestras son: hierro, cromo y manganeso los cuales son componentes de la aleación del ducto. Por lo tanto el medio corrosivo esta degradando el interior de los ductos constituido por estos metales y otros compuestos, a pesar de ser los adecuados para “resistir” la corrosión.
- La voltamperometría de redisolución aporta una amplia alternativa para identificar iones al nivel de trazas como se demostró para los cationes en este tipo muestras complejas. Después del análisis de sus antecedentes y resultados obtenidos en este trabajo, se propone esta técnica para que sea utilizada para el rastreo de cationes y aniones en todo tipo de muestras que se puedan tratar para estar en un medio líquido (acuoso), que sean de interés para la industria petrolera.

- El método descrito para difracción de rayos X permite la determinación cualitativa y simultánea de diferentes compuestos o fases (sulfuros de hierro, óxidos de hierro, oxyhidróxidos de hierro y otros), en muestras sólidas de productos de la corrosión obtenidas del interior de ductos transportadores de hidrocarburos.
- Otro de los aspectos de interés al identificar los compuestos de productos de corrosión, es saber las concentraciones de cada fase. Para poder hacerlo posible es utilizando la técnica de Refinación de Estructuras Cristalinas también llamada técnica de Rietveld. De la cual se obtiene información adicional como son los parámetros de red, posiciones de los átomos, factor de Debye-Waller, número de vacancias, tamaño de cristal y microdeformaciones.
- Lo obtenido durante la realización de este trabajo en conjunto con lo que se ha venido utilizando hasta estos momentos para caracterizar productos de corrosión del interior de ductos transportadores de hidrocarburos, permite realizar una mejor interpretación del problema de la corrosión, pero no es posible resolver la problemática solamente con estas herramientas.

Y recomendar que:

- Se propone la utilización de un análisis electroquímico en su modalidad de voltamperometría de redisolución anódica, con la que se puede identificar y cuantificar especies metálicas a niveles de ppm y menores. Lo que le confiere una gran posibilidad de utilizarse como una alternativa confiable en la cuantificación de hierro y de otros metales. Por lo tanto, al poder realizar un cuantificación de hierro y componentes metálicos del ducto se hace posible relacionarlo con el grado de severidad de la corrosión presente en el interior de los ductos.

- Después de haber hecho un análisis de las posibles causas de formación de estos productos de los resultados obtenidos, se recomienda seguir con la utilización de los programas para el uso de los instrumentos de limpieza así como la inyección de productos químicos de inhibición.
- Con respecto al tratamiento de extracción de las muestras, se recomienda la utilización de métodos capaces de mantener un ambiente libre de oxígeno y humedad, para evitar alterar la composición química de los productos de corrosión. Los cuales se formaron en un medio casi libre de estos agentes promotores de la corrosión.
- El análisis instrumental requiere de la preparación o acondicionamiento de la muestra de acuerdo a su presentación: sólida, líquida o gas, previo a su análisis. Realizando este acondicionamiento sobre la base de lo que se pretende saber con el respectivo análisis.
- Como se demostró, la difracción de rayos X en polvos tradicional, solo es capaz de identificar compuestos cristalinos, lo que representa una limitante en la identificación de compuestos no cristalinos, los cuales pudieran estar presentes en las muestras. De acuerdo a lo mencionado, se recomienda utilizar un análisis de espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier, específicamente en la zona de su espectro en su intervalo cercano y medio para identificar compuestos inorgánicos productos de la corrosión en la clasificación de amorfos.

El presente trabajo contribuye con la formación de recursos humanos en una de las áreas de interés para la industria petrolera. Dando la oportunidad al individuo de desarrollarse en problemáticas más apegadas a la realidad.

BIBLIOGRAFÍA

1. Avila, Joan Genescá. *"Mas allá de la Herrumbre"*. La Ciencia desde México. Vol. 9, México, 1986.
2. Fontana, Mars G., *"Corrosion Engineering"*, McGraw-Hill Book Company, 3ª. Edición., USA, 1986., págs.174-191, 304-305, 392-398.
3. *"Index Metals Abstract"* 1984-1998.
4. "Standard Test Method for Sediment in Crude Oil and Fuel Oils by the Extracccion Method", D 473-81, ASTM, Philadelphia, PA.
5. Valcárcel Cases M, Gómez Hens A, *"Técnicas Analíticas de Separación"*., Editorial Reverté, S.A., España, 1990.
6. Skoog D.A, West D.M, *"Análisis Instrumental"*., Primera Edición., Nueva Editorial Interamericana., México, 1983.
7. Willard.H., Merritt.L. and Dean.J., *"Métodos Instrumentales de Análisis"*., 5th ed., México, 1990.
8. William.M.P and V.Wong., Fundamentals of stripping voltammetry., *"APPLICATION NOTE S-6"*., EG&E Princeton Applied Research Electrochemistry Product Group., American Laboratory, Novembre, 1981.
9. *"APPLICATION NOTE W-1"*.. EG&E Princeton Applied Research Electrochemistry, Analytical Instrument Division.
10. *"Standard Recommended Practice Collection and Identification of Corrosion Products"*.. NACE Stanard RP0173-73 Item No.53014.
11. *"Corrosion., Metal/Enviroment Reactions"*., Edited by Shreir L.L. PhD, FRIC, FIM, FOCorrT. FIMF

12. Cantù Sergio. A., Limpieza Efectiva de Tuberias: Arte o Ciencia., "SINCORR", Ediccion 1, pags. 8-13.
13. Castello, G., Beccaria, A. M., and Poggi, G., Gas Chromatographic Determination of Carbonates and Sulphides in the Corrosion Products of Metals., "Analyst". , 1987, **112**,1093.
14. Beccaria, A. M., Castello, G., and Poggi, G., Gas Chromatographic Determination of Carbonates in the Corrosion Products of Metals, "J. Chromatogr". , 1987, **395**, 641.
15. Beccaria, A. M., and Poggi, G., "Anal. Lett". , 1985, **18**, 2259.
16. Beccaria, A. M., and Poggi, G., "Anal. Lett". , 1985, **19**, 1205.
17. Pacheco, A. M. G., Teixeira, M. G. I. B., and Ferreira, M. G. S., Initial stages of chloride induced atmospheric corrosion of iron: an infrared spectroscopic study., "Br. Corros. J"., 1990, **25**, (1), 57.
18. Castello, G., Beccaria, A. M., and Poggi, G., Analysis of Admiralty Brass Corrosion Products in Sea Water and Brackish Water., "Analyst"., 1986, **111**,959.
19. Neufeld, A. K., and Cole I. S., Using Fourier Transform Infrared Analysis to Detect Corrosion Products on the Surface of Metals Exposed to Atmospheric Conditions., "Corrosion"., 1997, **53**, (10), 788.
20. Rincón A, De Rincón, O.T, Haces C, Furet N.R, and Corvo F, Evaluation of Steel Corrosion Products in Tropical Climates., "Corrosion"., 1997, **53**, (11), 835.
21. Bhosle N.B and Wagh A.B., The Effect of Organic Matter Associated with the Corrosion Products on the Corrosion of Mild Steel in the Arabian Sea, "Corrosion Science" , Vol.33, No. 5, 1992, pp.647-655.
22. Nasrazadani S and Raman A., The Application of Infrared Spectroscopy to the Study of Rust System-II. Study of cation Deficiency in Magnetite (Fe_3O_4) Produced During its transformation to Maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) and Hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)., "Corrosion Science". Vol. 34, No. 8, 1993, pp.1355-1365.
23. Copeland T.R, Christie J.H, Osteryoung R.A and Skogerboe R.K., Analytical Applications of Pulsed Voltammetric Stripping at Thin Film Mercury Electrodes, "Analytical Chemistry". Vol.45, No.13, Novembre 1973, pp.217-2174.

24. Florence, T.M.. Anodic stripping voltammetry with a glassy carbon electrode mercury-plated *in situ*., "J. Electroanal. Chem", 27, 273 (1970).
25. P. Marcus and E. Protopopoff, Potential-pH Diagrams for Adsorbed Species, Application to Sulfur Adsorbed on Iron in Water at 25°C and 300°C, "J. Electrochemical Soc"., 137, 9, pp. 2709-2712, 1990.
26. P. Taylor, The Stereochemistry of Iron Sulfides - A structural Rationale for the Crystallization of Some Metastable Phase from Aqueous Solution, "American Mineralogist"., 65, pp. 1026-1030, 1980.
27. Cadena. M. R, M. De A. Vasto. S. R., "Procedimiento De Trabajo Para La Corrida De Diablo De Limpieza", Exploración y Producción, Subdirección Región Sur, Gerencia de Servicios Técnicos, Subgerencia de Inspección Y Mantenimiento A Ductos.
28. Louis Meites., *Handbook of Analytical Chemistry*., First Edition., McGraw-Hill Book Company, USA.

A. FUNDAMENTOS DE VOLTAMPEROMETRÍA DE REDISOLUCIÓN

Principios de análisis

La voltamperometría es una técnica electroquímica en la que el comportamiento corriente vs. potencial sobre una superficie de un electrodo es moderada. El potencial se varía de manera sistemática causando electroactividad a las especies químicas, para ser reducidas u oxidadas de tal forma que se puede determinar sus concentraciones de éstas.

La voltamperometría de redisolución es muy similar a la polarografía, con un pequeño pero significativo cambio en procedimiento. La voltamperometría de redisolución es una técnica de dos pasos. El primero consiste en el depósito electrolítico de una especie química sobre un electrodo inerte que presenta un potencial constante. Este paso de la reconcentración puede involucrar un proceso anódico o catódico. Un ejemplo de un proceso anódico es la deposición de un haluro sobre una gota de mercurio colgante cayendo en forma de una película insoluble de haluro mercurioso. El uso más común de la voltamperometría de redisolución involucra un proceso catódico en que un metal, la especie iónica, es reducida de la solución sobre un electrodo de mercurio, produciendo la formación de una amalgama.

El segundo paso consiste en la aplicación de un voltaje al electrodo causando una disolución electrolítica, o redisolución, de las varias especies en la amalgama o película a potenciales característicos.

Se atribuye una notable sensibilidad de la voltamperometría de redisolución a la reconcentración que tiene lugar durante el depósito. Para lo anterior, el material depositado debe adherirse obviamente a la superficie del electrodo para la reconcentración. Aunque

hay excepciones, generalmente es el electrodo de mercurio la mejor opción. En voltamperometría de redisolución, los electrodos pueden usarse para determinar las especies químicas que serán retenidas por el mercurio, por formación de una amalgama o una sal de mercurio insolubles.

La voltamperometría de redisolución es principalmente una técnica analítica de rastreo. Puede usarse para hacer determinaciones analíticas rutinarias al nivel ppb, aunque esto requiera un alto grado de cuidado con respecto a la técnica del laboratorio y manejo de la muestra.

Electrodos para voltamperometría de redisolución

El electrodo goteante de mercurio no se usa en voltamperometría de redisolución, como sucede en polarografía. Para este caso, el electrodo debe ser estacionario. El electrodo de funcionamiento ideal debe tener una superficie reproducible, y una corriente residual baja. Electrodo sólidos como oro, platino, carbono vitreo, grafito impregnado de cera, y pasta de carbono muestran tales cualidades y se han usado con éxito. Cuando se emplea un electrodo sólido en el análisis de varias especies, es casi imposible obtener la homogeneidad requerida de los materiales depositados antes del proceso de redisolución.

El electrodo más práctico para voltamperometría de redisolución emplea mercurio como superficie de electrodo. Debido a su versatilidad y conveniencia, el electrodo de gota de mercurio colgante (HMDE por sus siglas en inglés) y el electrodo de película delgada de mercurio (TFME por sus siglas en inglés) se describirá a continuación.

Electrodo de gota colgante de mercurio (HMDE)

El HMDE es el electrodo de mejor funcionamiento para voltamperometría de redisolución debido a su superficie reproducible. Todas las características del electrodo de gota de mercurio lo hace el electrodo más conveniente para las determinaciones analíticas rutinarias. El experimento completo de voltamperometría de redisolución se realiza en una gota de mercurio. Esa gota es desalojada y una nueva gota se distribuye para el próximo experimento, la condición de la superficie del electrodo no es una variable en el análisis. Lo anterior no sucede con los electrodos sólidos.

Es indispensable que el HMDE usado en voltamperometría de redisolución debe poder distribuir una gota de mercurio con una reproducibilidad del orden de 1%.

El problema permanente del HMDE está en mantener una gota en el extremo del capilar. La habilidad de sostener una gota es función de la construcción mecánica del electrodo, lo cual se ha venido considerando en los diseños recientes de los electrodos modernos.

Electrodo de película delgada de mercurio (TFME)

Un TFME es preparado depositando una película de mercurio sobre un electrodo de carbón vítreo. Aunque pueden usarse otros materiales para el electrodo, el carbono vítreo normalmente da resultados excelentes. El TFME generalmente se usa sólo para voltamperometría de redisolución anódica. Tales electrodos son muy útiles donde la sensibilidad máxima se requiere. El TFME exhibe una sensibilidad alta porque sólo una cantidad sumamente pequeña de mercurio está incorporada en la película, produciendo la formación de una amalgama concentrada durante la etapa de deposición. Las crestas observadas en las gráficas de un análisis por voltamperometría de redisolución que se obtienen con un TFME tienden a ser más afiladas que las observadas con un HMDE. El TFME puede ser preparado poniendo el electrodo del carbono vítreo en una solución de

$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, calidad reactivo analítico ligeramente ácido. Una vez que el TFME se genera, debe protegerse para prevenir oxidación de la película.

Para que la misma superficie del electrodo se use para análisis repetitivos, la condición de la superficie es una consideración mayor. Deben tomarse acciones para asegurar que la superficie del TFME es lo más reproducible posible para cada análisis. Existen procedimientos que tienen éxito limpiando la superficie usando un tejido, aplicando un potencial condicionado, o potencial cíclico entre valores empíricamente determinados. El fracaso para garantizar una superficie consistente puede dar lugar a la irreproducibilidad del electrodo. Este problema, por supuesto, no es una consideración con el HMDE porque se usa una nueva gota de mercurio para cada determinación. El TFME sólo se recomienda cuando se requiere una sensibilidad máxima.

Voltamperometría de redisolución

Un gráfico general de voltametría de redisolución se muestra en la Figura 1. La forma que presenta esta gráfica demuestra el comportamiento del potencial aplicado vs el electrodo utilizado y cronometrándolo, el cual consiste en varias etapas discretas:

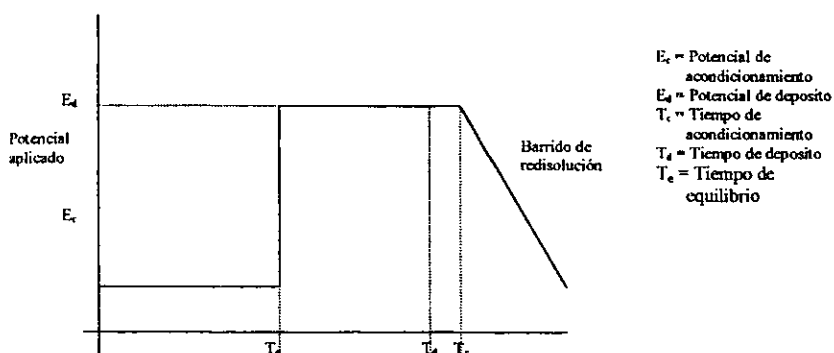
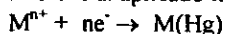


Fig. A Forma de la onda del potencial para voltamperometría de redisolución

1. **Condicionando:** *Condicionar es un término que denota limpieza electrolítica de la superficie del electrodo.* Un potencial específico se aplica al electrodo durante un tiempo controlado para quitar contaminantes. El acondicionado no se requiere con un electrodo de gota de mercurio colgante, porque una nueva gota se usa para cada determinación. Por otro lado, condicionar es una necesidad con un electrodo de película delgada de mercurio porque la misma superficie del electrodo se usará en determinaciones subsecuentes. Cuando el TFME es acostumbrado para determinar metales, el potencial condicionado debe ser positivo con respecto a los potenciales de media onda del análisis asegurando la oxidación de los metales en la solución. Si el TFME está formándose in situ, el potencial condicionado puede ser positivo al potencial de oxidación del mercurio manteniendo una superficie del electrodo limpia al paso del depósito. La solución se mezcla durante el acondicionamiento. Un tiempo de condicionado típico es 60-120 s.
2. **Depósito:** *El potencial del depósito se aplica al electrodo para provocar que el material de interés sea depositado sobre la superficie del electrodo de trabajo.* La selección del potencial de depósito depende en si el material se oxida o se reduce. El potencial de depósito debe ser negativo con respecto al potencial de media onda para un metal reducible. Para los materiales oxidables, el potencial de la deposición debe seleccionarse para que sea positivo con respecto al potencial del haluro.
3. **Equilibrio:** Durante el equilibrio, el potencial de depósito se aplica al electrodo de trabajo, pero la redisolución se detiene. Esto permite disminuir corrientes para la redisolución a un nivel despreciable y también permite tiempo para estabilizar la amalgama.
4. **Redisolución:** Una onda de excitación se aplica desde el analizador al material depositado, redisolviéndolo en la solución del electrolito. La corriente es moderada contra el potencial aplicado. Los materiales depositados en el electrodo se disolverán a potenciales muy cercanos de sus potenciales polarográficos de media onda. La corriente moderada a estos potenciales es proporcional a la concentración del análisis en la muestra original. O una forma de onda de pulso diferencial pueden usarse durante el paso de redisolución.

Deposición: Potencial aplicado más negativo que $E_{1/2}$ de M^{n+}



Redisolución: Barrido en la dirección positiva, la cresta en la corriente es proporcional a la concentración de M.

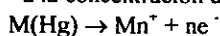


Figure B voltamperometría de redisolución anódica

Hay dos tipos de voltamperometría de redisolución - voltamperometría de redisolución anódica (ASV en inglés) y la voltamperometría de redisolución catódica (CSV en inglés). Aunque muy similares en concepto, determinan tipos completamente diferentes de materiales.

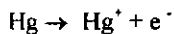
Voltamperometría de redisolución anódica

La voltamperometría de redisolución anódica (ASV en inglés) se acostumbra para determinar y rastrear la concentración de metales. ASV consiste en un potencial más negativo para el depósito que el potencial de media-onda para los metales a ser determinados, y un examen anódico (en sentido positivo) para oxidar el metal reducido en la disolución (vea Figura B). Durante el depósito, una amalgama es formada por el metal elemental y el mercurio del electrodo. La voltamperometría de redisolución anódica sólo puede ser habituado a determinar esos metales que exhiben solubilidad apreciable en mercurio.

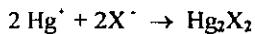
Voltamperometría de redisolución catódica

La voltamperometría de redisolución catódica (CSV) se usa para determinar materiales que forman sales insolubles con el ión mercurioso. En CSV, el mercurio que trabaja en el electrodo no está inerte, pero toma una parte activa en la formación del depósito (vea Figura C). La aplicación de un potencial relativo al electrodo de mercurio en la presencia de un material semejante producirá la formación de una película insoluble en la superficie del electrodo de mercurio. Redisolución en CSV consiste de un examen catódico (sentido negativo) para reducir los depósitos en la disolución.

Deposición: A un potencial relativamente positivo donde pueden producirse iones de Hg^+



Entonces



(película insoluble)

Redisolución: Barrido en la dirección negativa, la cresta en la corriente es proporcional a la concentración de X^-

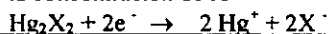
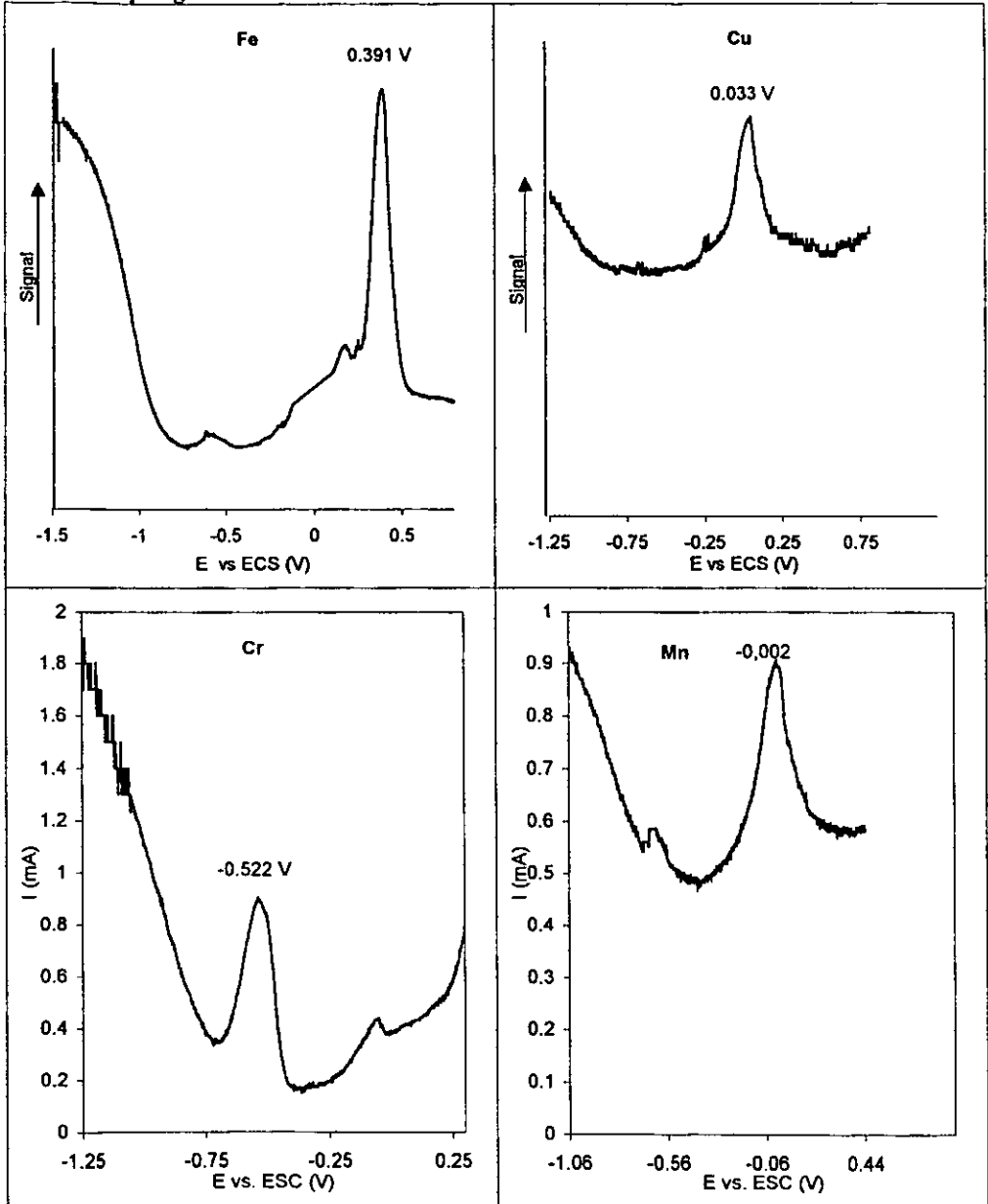


Figura C voltamperometría de redisolución catódica.

Porque no es raro el procedimiento analítico para las curvas CSV que involucra la formación de una película en la superficie de un electrodo y no una amalgama homogénea como en un ASV, desplegando no linealidad a las concentraciones más altas. Aunque las curvas pueden ser no lineales para cuantificar, generalmente son reproducibles y pueden usarse con confianza. Alternativamente, a más altas concentraciones los análisis pueden hacerse preferiblemente por determinaciones polarográficas.

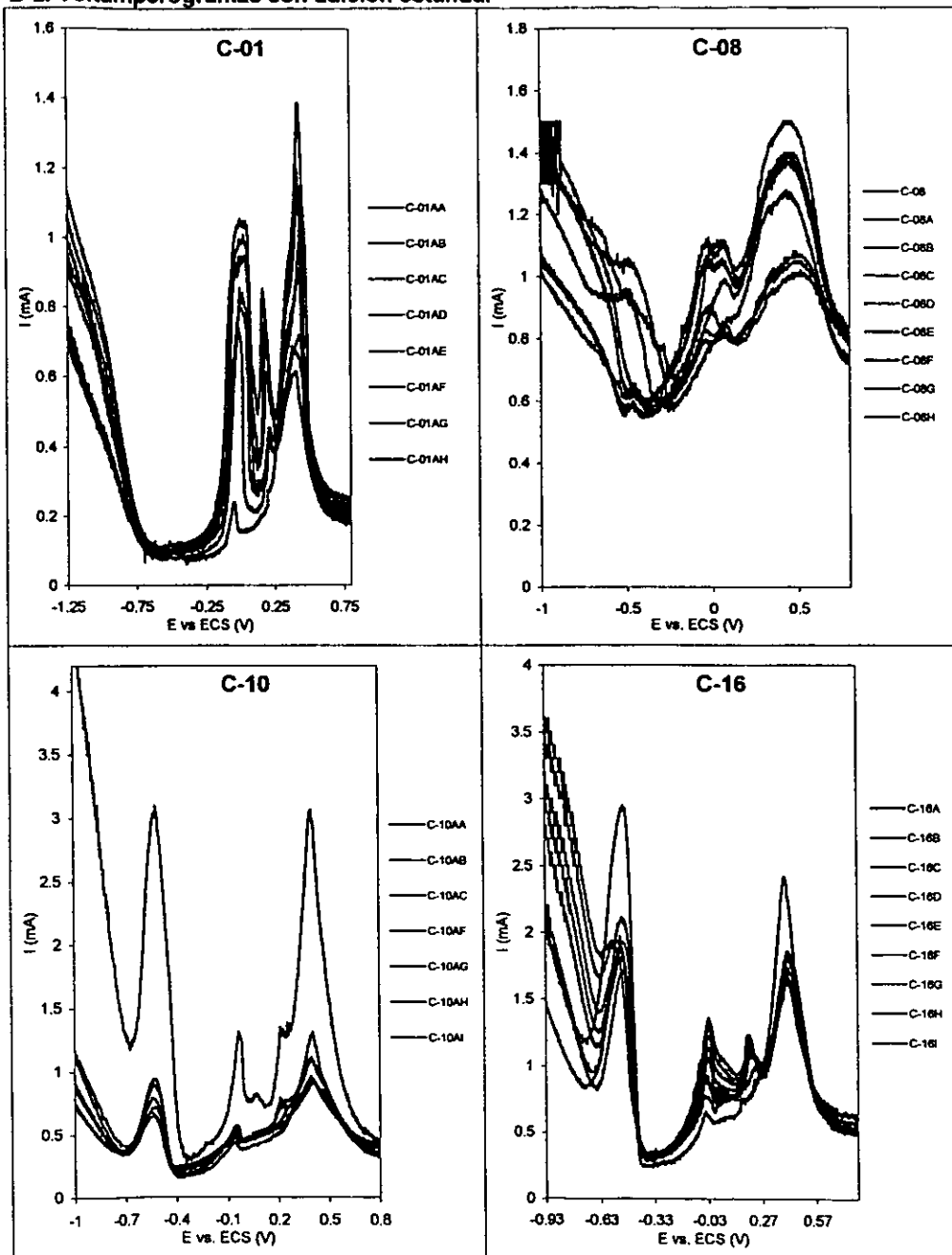
B. Voltamperogramas y curvas de calibración por adición estándar.

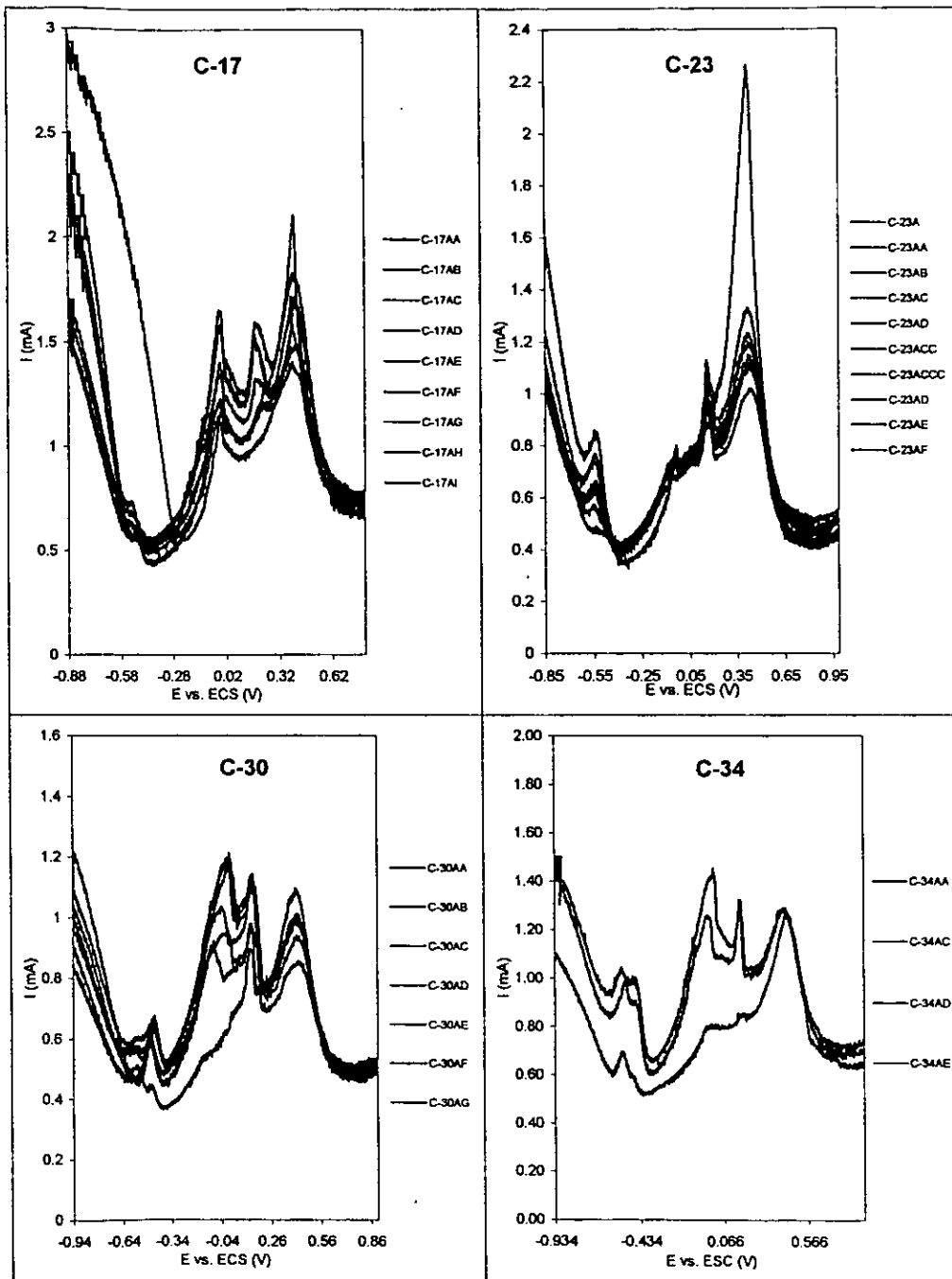
B-1. Voltamperogramas de estándares

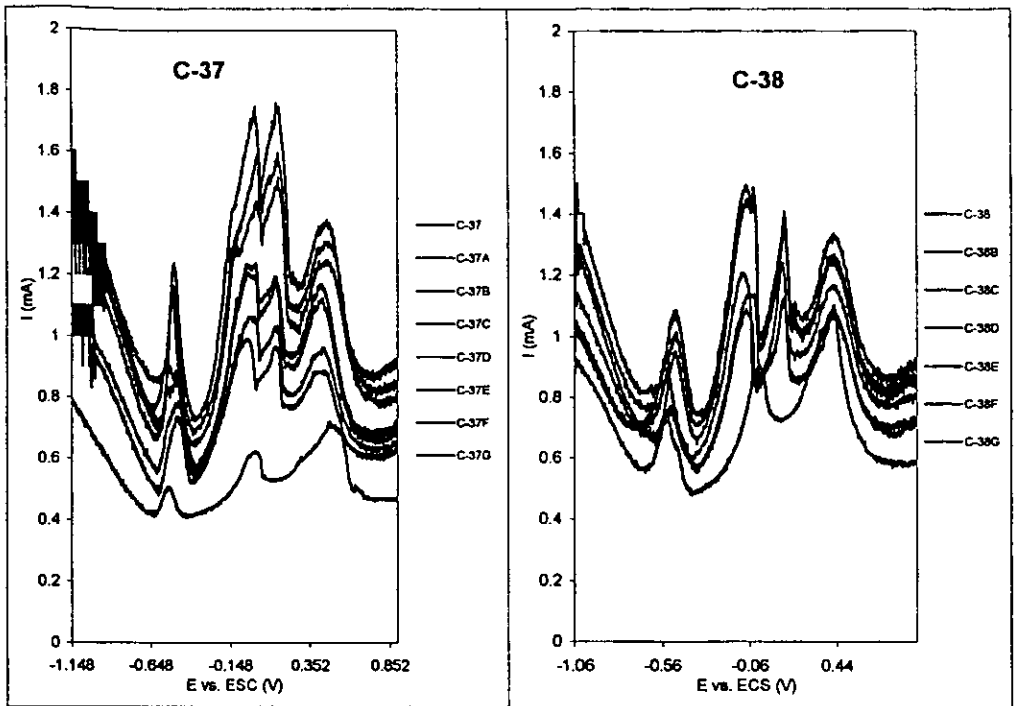


Voltamperogramas de los estándares metálicos en buffer de citratos.

B-2. Voltamperogramas con adición estándar

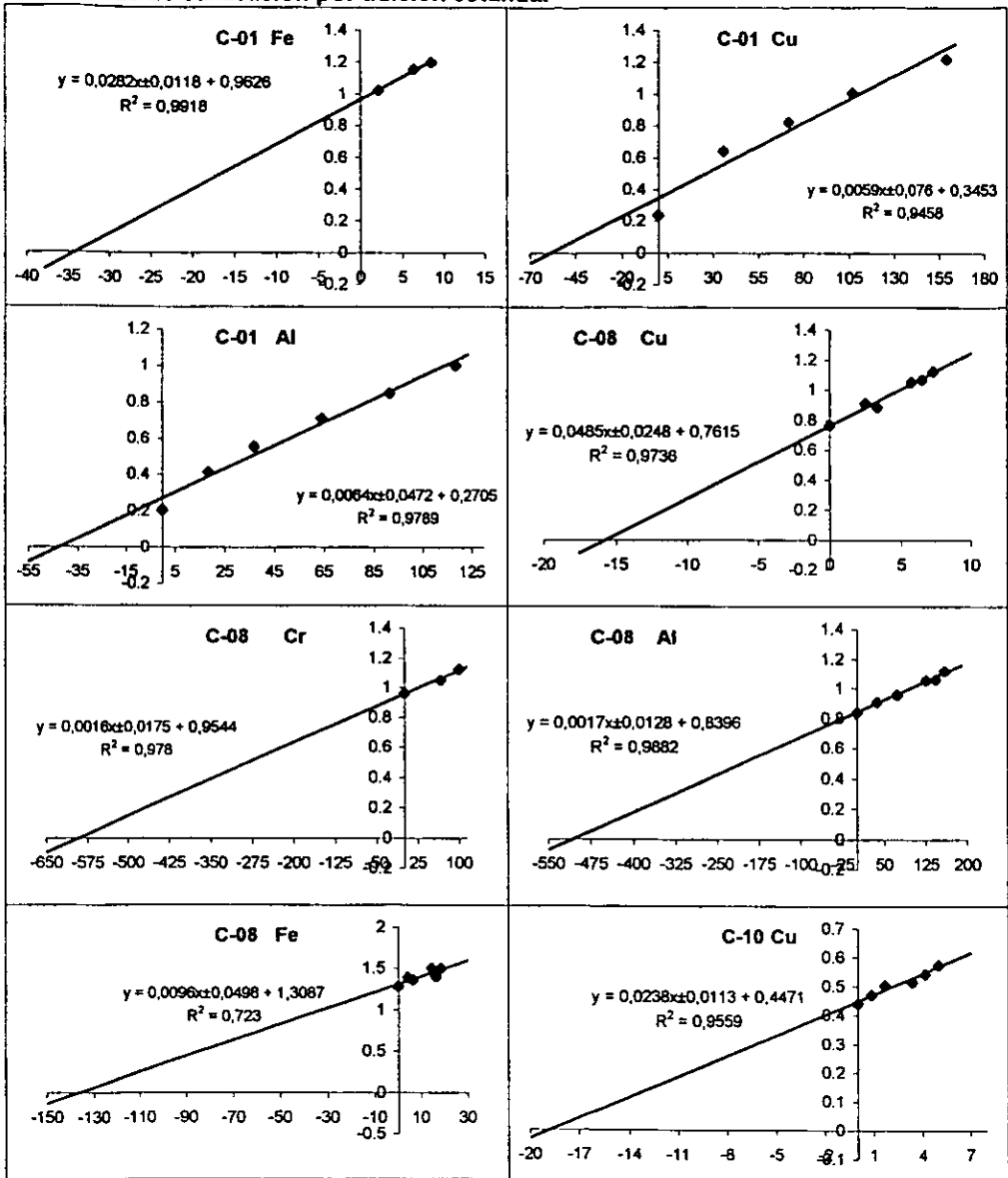






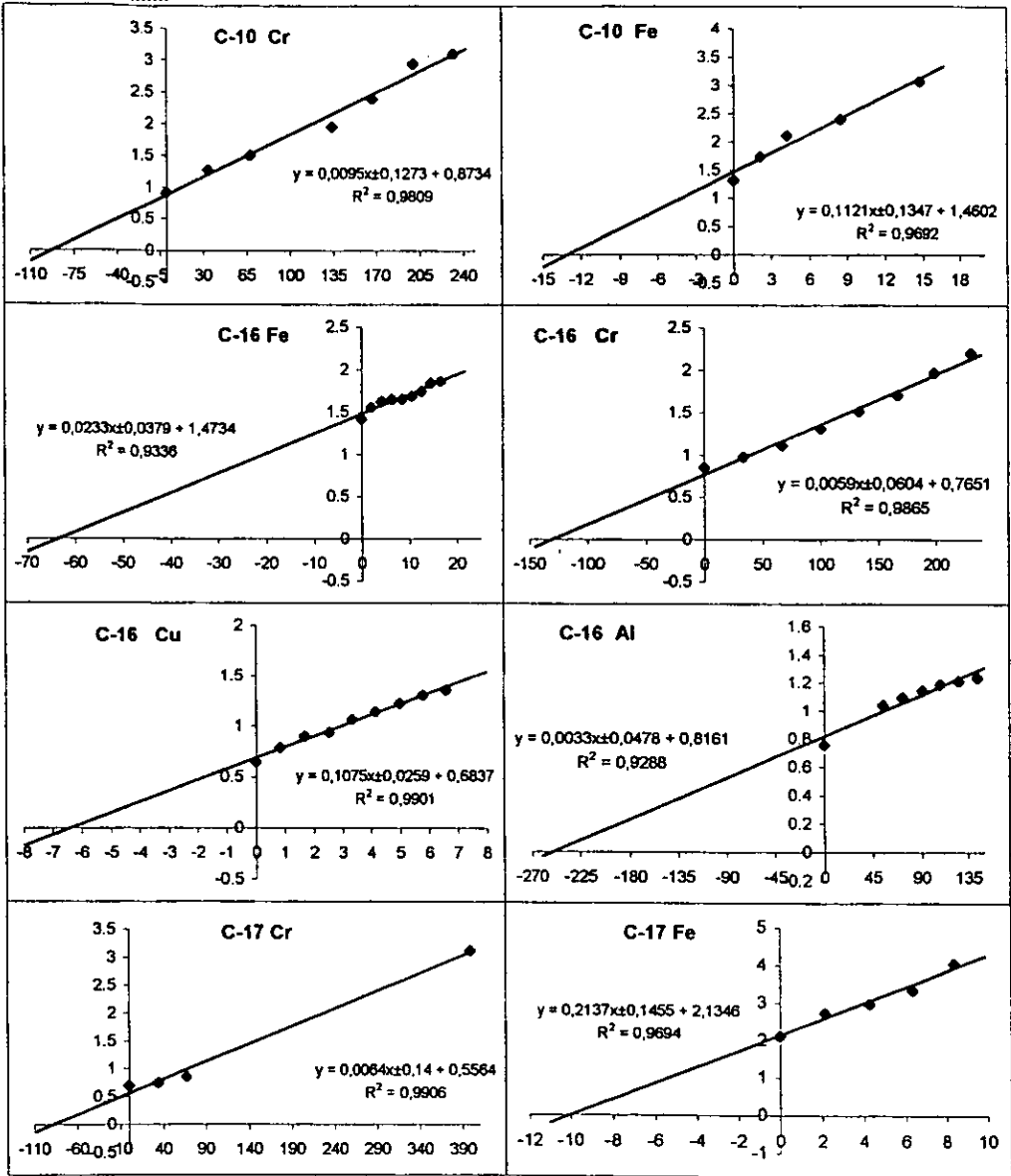
Voltamperogramas de muestras de productos de corrosión por el método de adición estandar.

B-3. Curvas de calibración por adición estándar



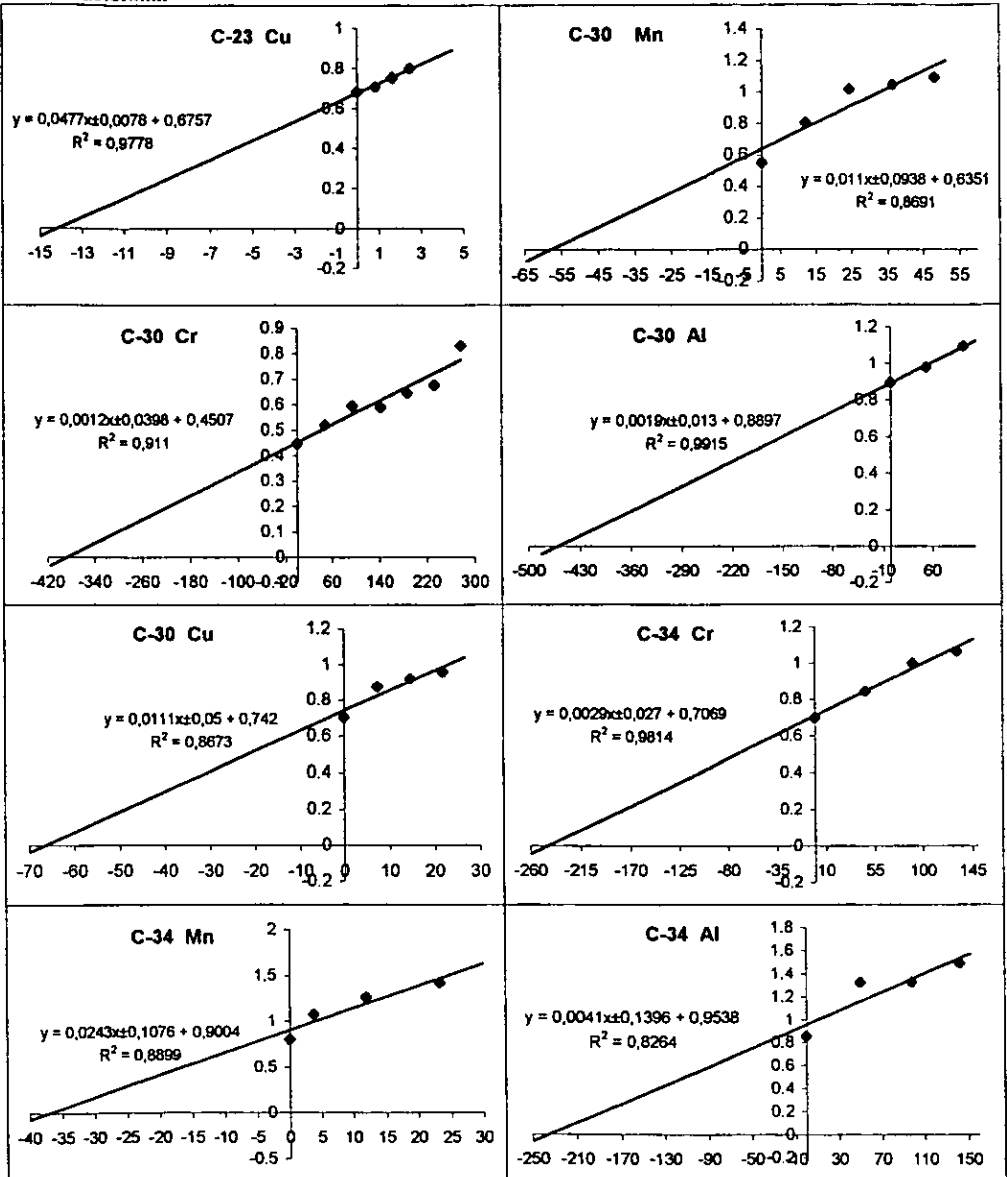
Este conjunto de gráficas tiene representado en las ordenadas las concentraciones en ppm y en las abscisas la intensidad de corriente registrada para cada elemento en particular en el analito.

Continuación.....



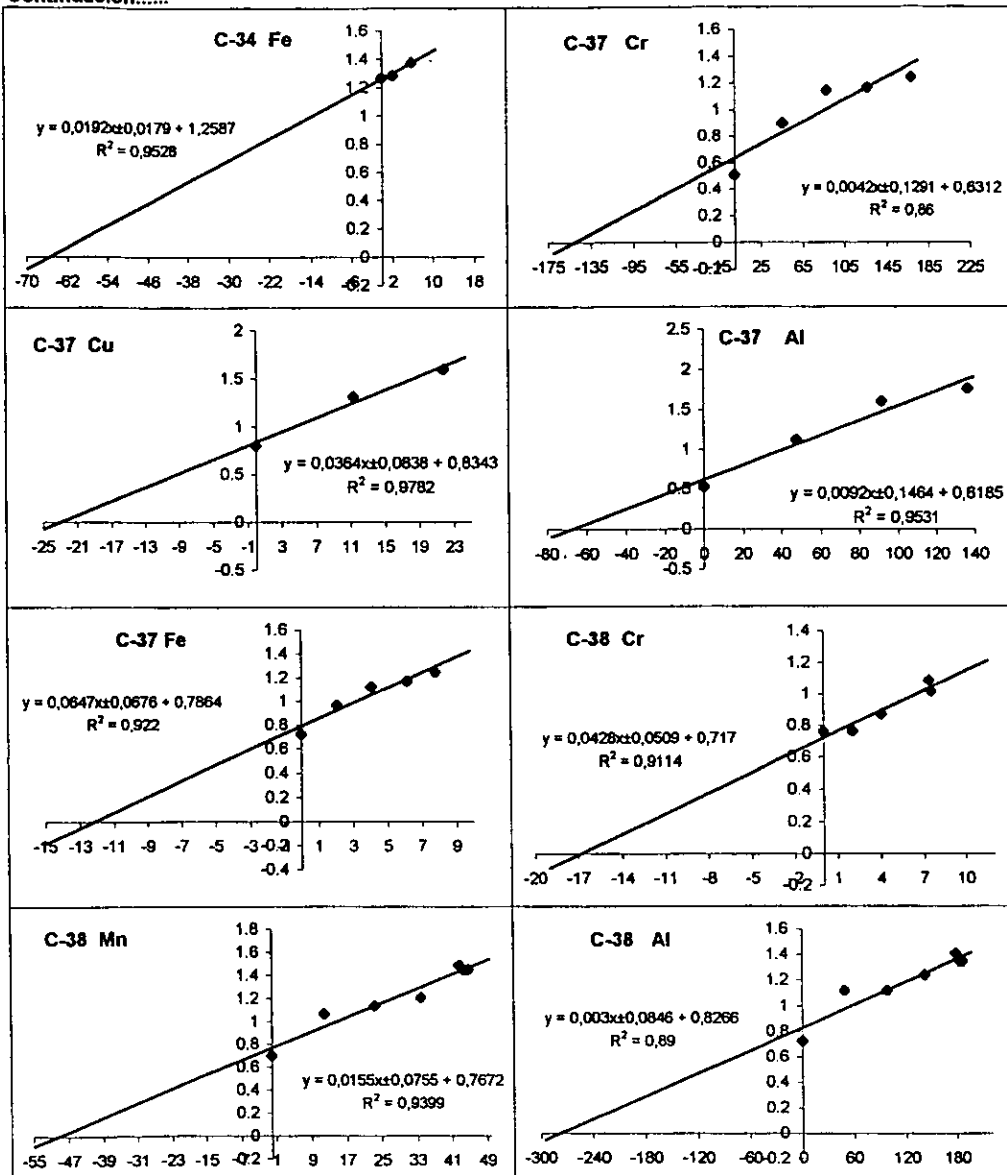
Este conjunto de gráficas tiene representado en las ordenadas las concentraciones en ppm y en las abscisas la intensidad de corriente registrada para cada elemento en particular en el analito.

Continuación.....



Este conjunto de gráficas tiene representado en las ordenadas las concentraciones en ppm y en las abscisas la intensidad de corriente registrada para cada elemento en particular en el analito.

Continuación.....



Este conjunto de gráficas tiene representado en las ordenadas las concentraciones en ppm y en las abscisas la intensidad de corriente registrada para cada elemento en particular en el analito.

C. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

En común con otros tipos de radiación electromagnética, la interacción entre el vector eléctrico de radiación X y los electrones de la materia por los que pasa provoca dispersión. Cuando un haz de rayos X incide en la superficie de un cristal a cierto ángulo θ , una parte es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada del haz penetra en la segunda capa de átomos, donde de nuevo una fracción es dispersada y el resto pasa a la tercera capa. El efecto acumulativo de esta dispersión de los centros regularmente espaciados del cristal es una difracción del haz en forma muy parecida a como la radiación visible es difractada por una rejilla de reflexión.

Los requisitos para la difracción son:

- 1) el espaciamiento entre las capas de átomos debe ser aproximadamente igual a la longitud de onda de la radiación, y
- 2) los centros de dispersión deben estar distribuidos espacialmente en una forma muy regular.

W.L. Bragg^{5,6} trató la difracción de rayos X por cristales como se representa en la figura. En ella, un haz estrecho incide en la superficie del cristal con un ángulo θ ; hay dispersión como consecuencia de la acción recíproca de la radiación con los átomos situados en O, P y R, de la figura D. Si la distancia

$$AP + PC = n\lambda$$

Donde n es un entero, la radiación dispersada estará en fase en OCD, y el cristal refleja la radiación X. Pero se ve fácilmente que

$$AP = PC = d \sin \theta$$

Donde d es la distancia interplanar del cristal. Así, podemos escribir que las condiciones para la interferencia constructiva sobre el haz con ángulo θ son

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta$$

La ecuación se llama ecuación Bragg y es de una fundamental importancia. Obsérvese que los rayos X son reflejados del cristal solo si el ángulo de incidencia satisface la condición que

$$\text{sen}\theta = n\lambda/2d$$

En todos los demás ángulos hay interferencia destructiva.

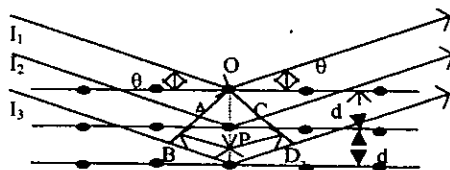


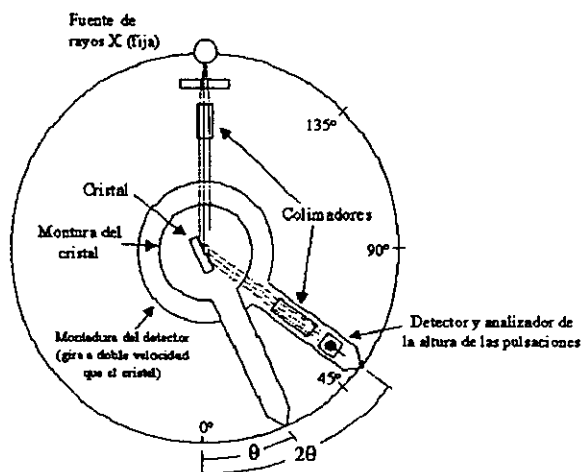
Fig. D. Difracción de rayos X por un cristal.

La identificación de una especie por su patrón de difracción del polvo se basa en la posición de las líneas (en términos de θ o 2θ) y sus intensidades relativas. El ángulo de difracción " 2θ " se determina por el espaciamiento entre un conjunto particular de planos; con la ayuda de la ecuación de Bragg, esta distancia " d " se calcula fácilmente partiendo de la longitud de onda conocida de la fuente y del ángulo medido. Las intensidades de las líneas dependen del número y clase de centros de reflexión atómica que existen en cada conjunto de planos.

Cuando son dispersados rayos X por el ambiente "ordenado" de un cristal, hay interferencia (constructiva y destructiva) entre los rayos dispersos, porque las distancias

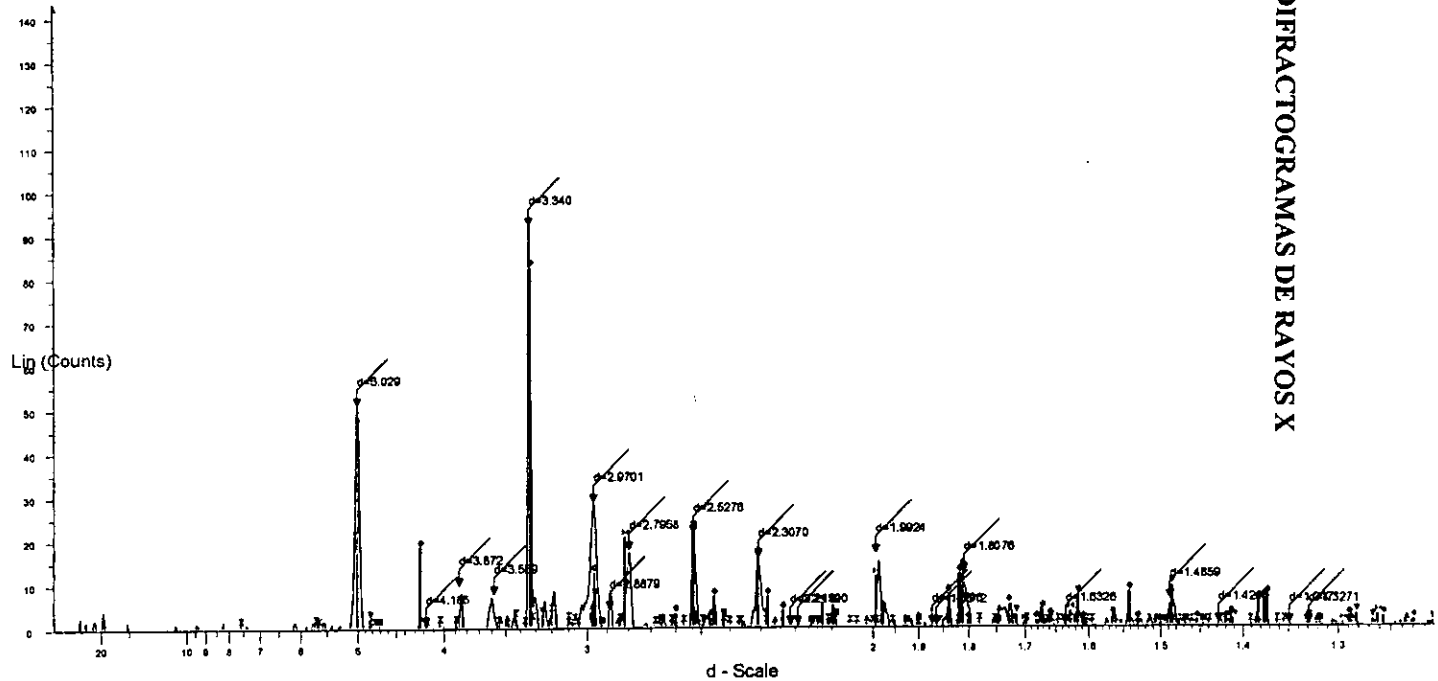
entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. El resultado es difracción.

Quizá el instrumento más común para este objeto es la cámara de polvo Debye-Sherrer, que se representa esquemáticamente en la figura siguiente. En este caso, la fuente está fija y es un tubo Coolidge filtrado. El elemento dispersante es la muestra en polvo montada en

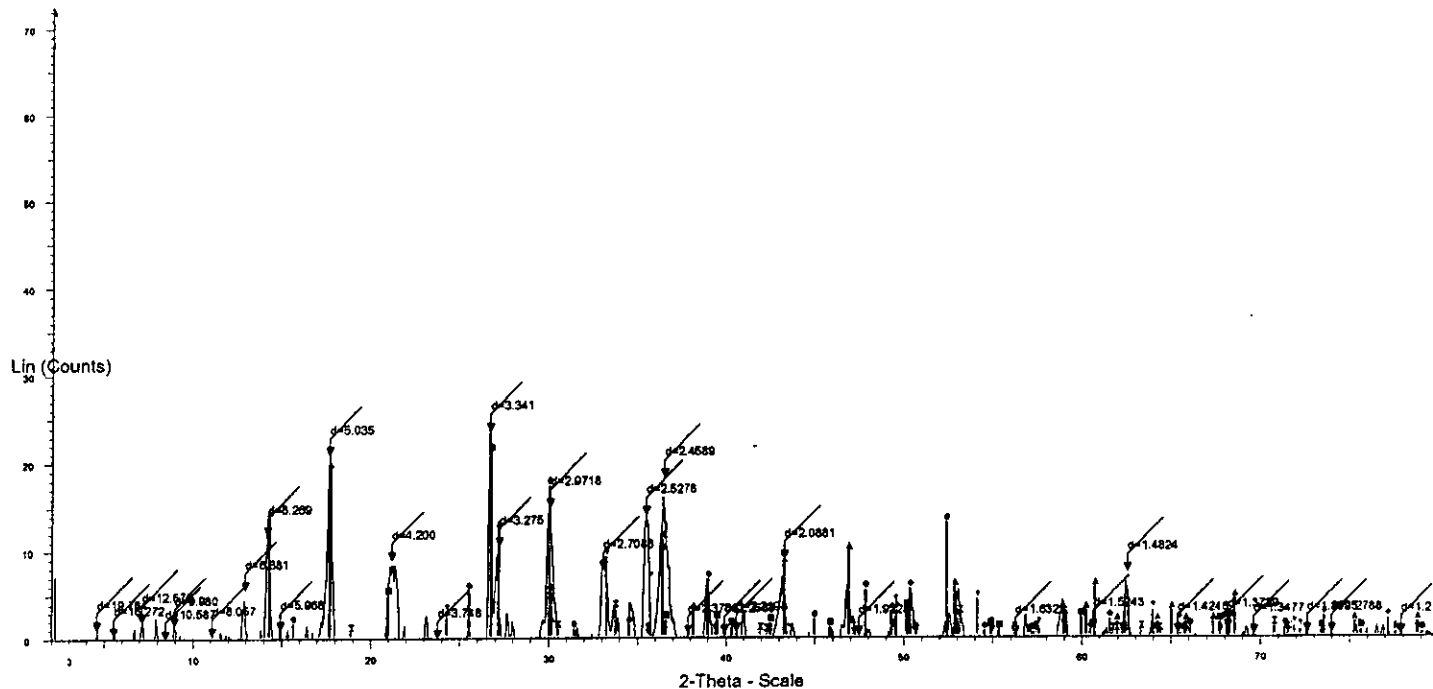


un dispositivo (un *giniómetro*) que permite la determinación precisa del ángulo de su cara respecto al haz incidente y su detector. Emerge radiación del monocromador con un ángulo dos veces mayor que el ángulo de incidencia. Así, cuando se explora el espectro es necesario hacer girar el detector a una velocidad angular doble a la de la muestra. Generalmente, se registra el ángulo del detector respecto al haz de incidencia (2θ) y después se relaciona con la longitud de onda por medio de la ecuación de Bragg: sin duda, debe conocerse el espaciamiento interplanar "d" de la muestra. Con objeto de colimar el haz divergente de la fuente de rayos X, se interpone en la trayectoria del haz una serie de tubos o placas metálicas estrechamente espaciados que adsorben todos los haces menos los paralelos. El patrón de difracción se obtiene entonces por registro automático.

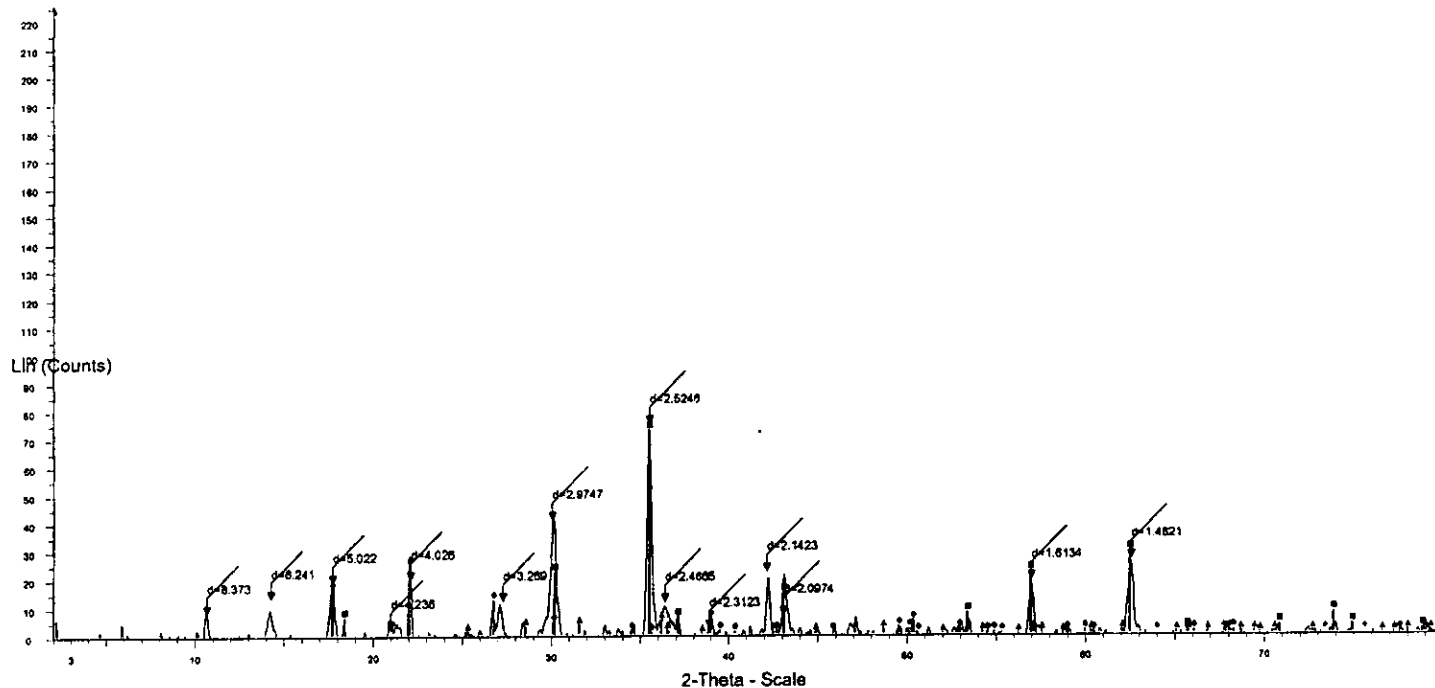
D. DIFRACTOGRAMAS DE RAYOS X



- File: C1.RAW - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 80.000 ° - Step: 0.020 05-0628 (*) - Halite, syn - NaCl - Y: 21.82 % - d x by: 1.000 - WL: 1.54056
 Operations: Background 1.000,1.000 | Smooth 0.150 | Import
 24-0080 (D) - Troilite-2H, syn - FeS - Y: 1.82 % - d x by: 1.000 - WL: 1.54056
 33-1161 (D) - Quartz, syn - SiO2 - Y: 89.09 % - d x by: 1.000 - WL: 1.54056
 24-0073 (D) - Mackinawite, syn - FeS0.9 - Y: 50.00 % - d x by: 1.000 - WL: 1.54056
 16-0713 (I) - Greigite - Fe3S4 - Y: 3.64 % - d x by: 1.000 - WL: 1.54056
 19-0629 (*) - Magnetite, syn - FeFe2O4 - Y: 23.64 % - d x by: 1.000 - WL: 1.54056
 08-0247 (I) - Sulfur, syn - S - Y: 5.45 % - d x by: 1.000 - WL: 1.54056



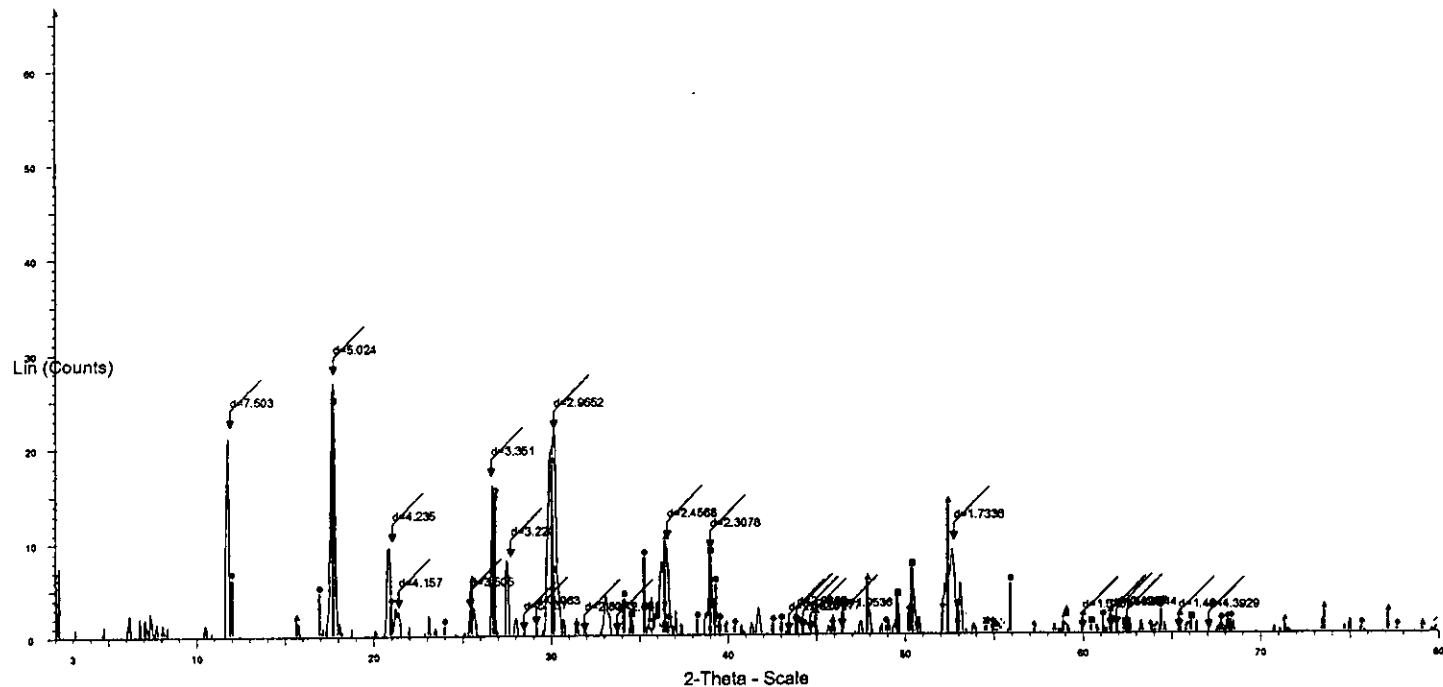
[A] - File: C8.RAW - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 80.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 0.3 s - Temp.: Room - Time Started: 0 s - 2-Theta: 2.000 ° - Theta: 1.000
 Operations: Background 1.000,1.000 | Smooth 0.150 | Import
 [B] 33-1161 (D) - Quartz, syn - SiO₂ - Y: 89.09 % - d x by: 1.000 - WL: 1.54056
 [C] 24-0073 (D) - Mackinawite, syn - FeS_{0.9} - Y: 80.00 % - d x by: 1.000 - WL: 1.54056
 [D] 18-0713 (I) - Greigite - Fe₃S₄ - Y: 72.73 % - d x by: 1.000 - WL: 1.54056
 [E] 08-0098 (N) - Lepidocrocite - FeO(OH) - Y: 58.18 % - d x by: 1.000 - WL: 1.54056
 * 33-0664 (*) - Hematite, syn - Fe₂O₃ - Y: 38.18 % - d x by: 1.000 - WL: 1.54056
 [F] 24-0080 (D) - Troilite-2H, syn - FeS - Y: 34.55 % - d x by: 1.000 - WL: 1.54056



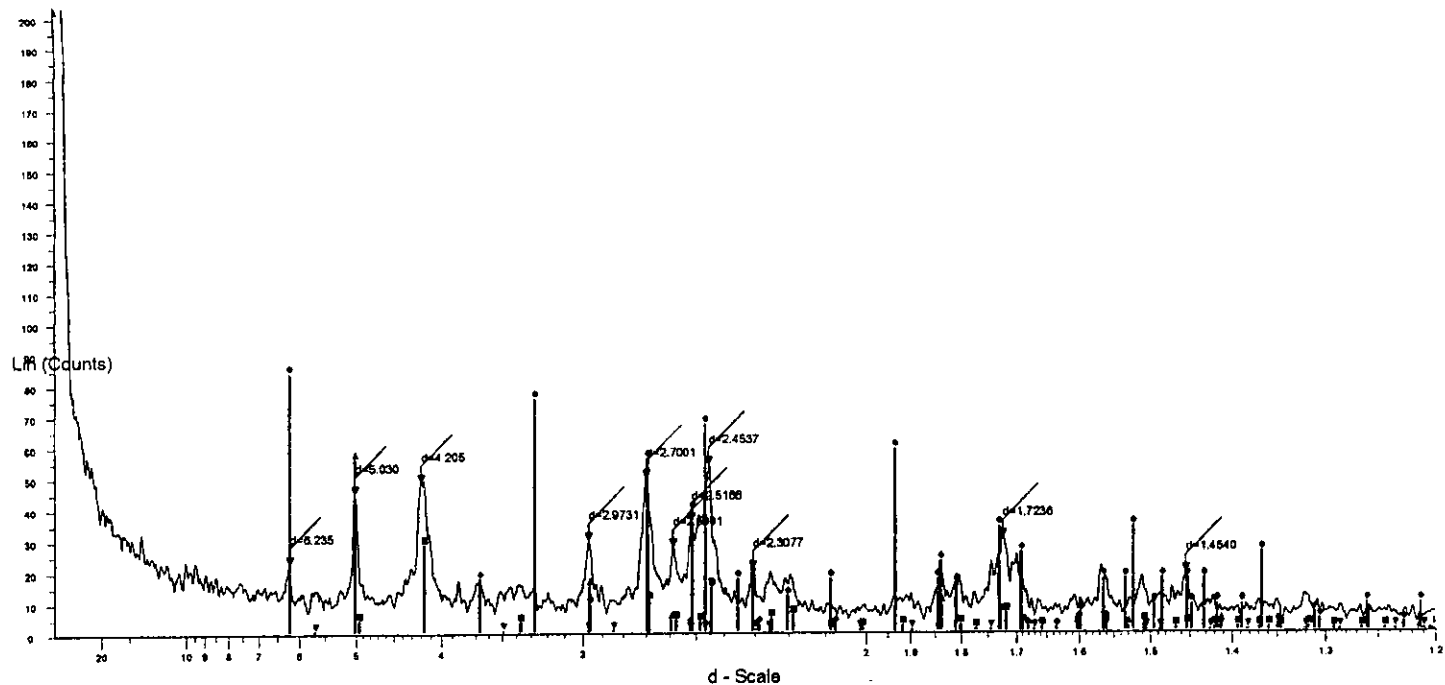
File: c10r,99.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 80.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 0.6 s - Temp.: Room - Time Started: 0 s - 2-Theta: 2.000 ° - Theta: 1.

Operations: Background 1.000,1.000 | Smooth 0.150 | Import

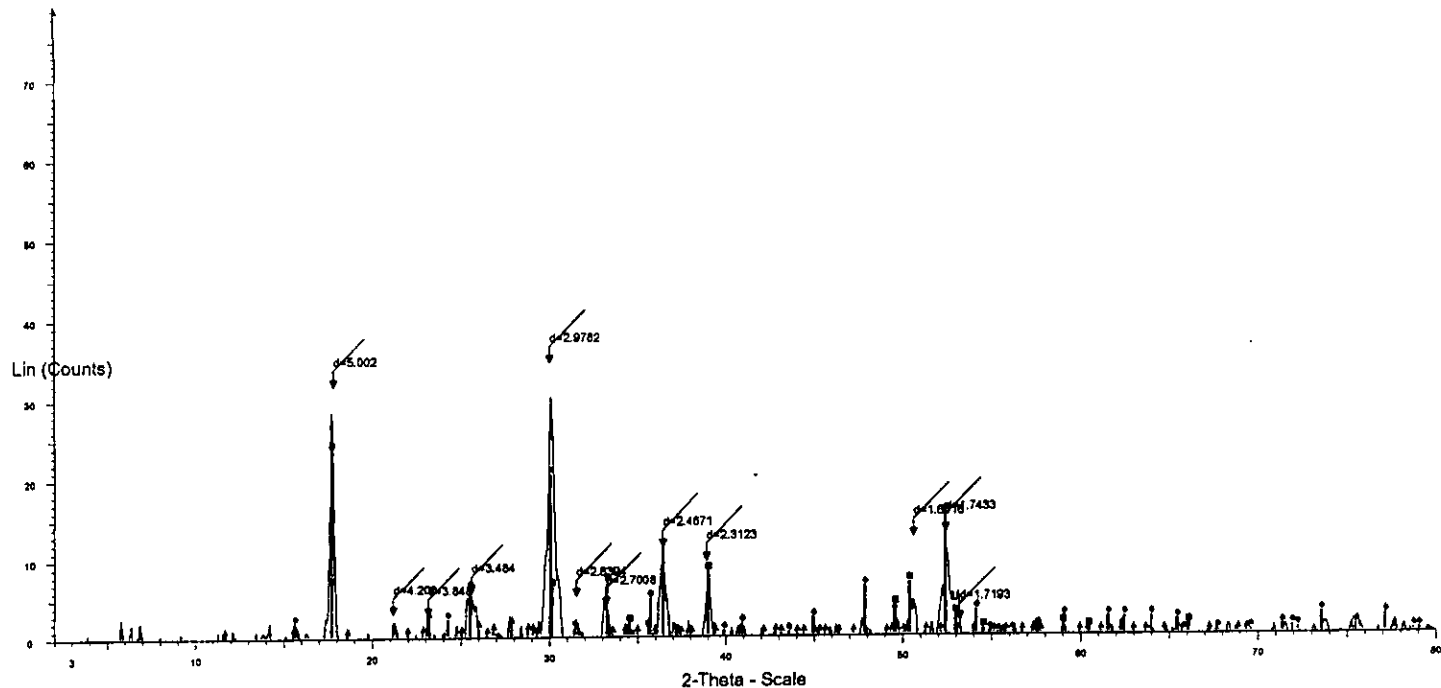
- 19-0629 (*) - Magnetite, syn - FeFe_2O_4 - Y: 100.00 % - d x by: 1.000 - WL: 1.54056
- 24-0073 (D) - Mackinawite, syn - FeSO_4 - Y: 21.82 % - d x by: 1.000 - WL: 1.54058
- 33-1161 (D) - Quartz, syn - SiO_2 - Y: 16.36 % - d x by: 1.000 - WL: 1.54056
- 11-0695 (D) - Cristobalite, syn - SiO_2 - Y: 34.55 % - d x by: 1.000 - WL: 1.54056



[A] - File: C16.RAW - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 80.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 0.3 s - Temp.: Room - Time Started: 0 s - 2-Theta: 2.000 ° - Theta: 1.00
 Operations: Background 1.000,1.000 | Smooth 0.150 | Import
 [■] 24-0073 (D) - Mackinawite, syn - FeSO₄·9H₂O - Y: 90.91 % - d x by: 1.000 - WL: 1.54056
 [●] 33-1161 (D) - Quartz, syn - SiO₂ - Y: 52.73 % - d x by: 1.000 - WL: 1.54058
 [●] 34-1268 (N) - Akaganeite-M, syn - FeO(OH) - Y: 55.01 % - d x by: 1.000 - WL: 1.54056
 [▲] 16-0713 (I) - Greigite - Fe₃S₄ - Y: 67.27 % - d x by: 1.000 - WL: 1.54056
 29-0713 (I) - Goethite - FeO(OH) - Y: 20.00 % - d x by: 1.000 - WL: 1.54058

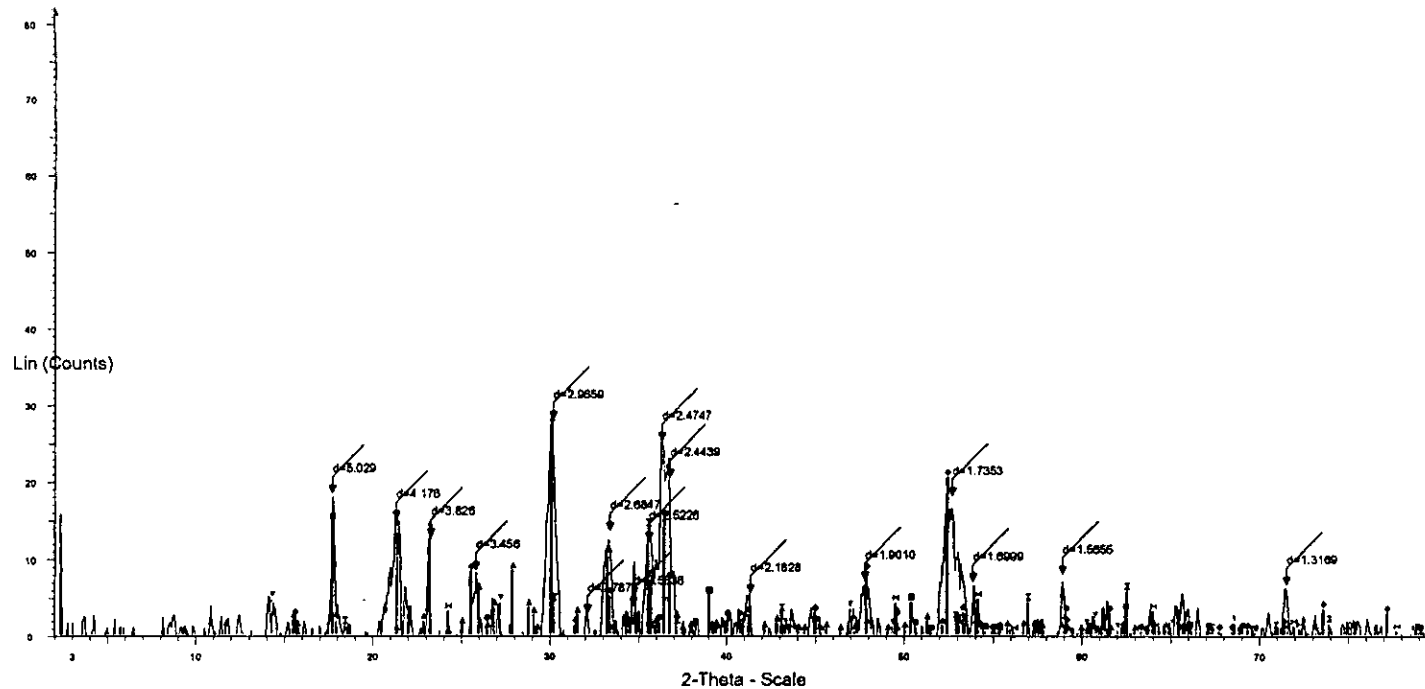


- File: C37.RAW - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 80.000 ° - Step: 0.030 ° - Step time: 0.9 s - Temp.: Room - Time Started: 0 s - 2-Theta: 2.000 ° - Theta: 1.00
 Operations: Smooth 0.150 | Import
 29-0713 (I) - Goethite - FeO(OH) - Y: 1.82 % - d x by: 1.000 - WL: 1.54056
 33-0664 (*) - Hematite, syn - Fe₂O₃ - Y: 3.64 % - d x by: 1.000 - WL: 1.54058
 08-0098 (N) - Lepidocrocite - FeO(OH) - Y: 5.45 % - d x by: 1.000 - WL: 1.54056
 24-0073 (D) - Mackinawite, syn - FeSO₄·9 - Y: 3.64 % - d x by: 1.000 - WL: 1.54056
 16-0713 (I) - Greigite - Fe₃S₄ - Y: 0.00 % - d x by: 1.000 - WL: 1.54056

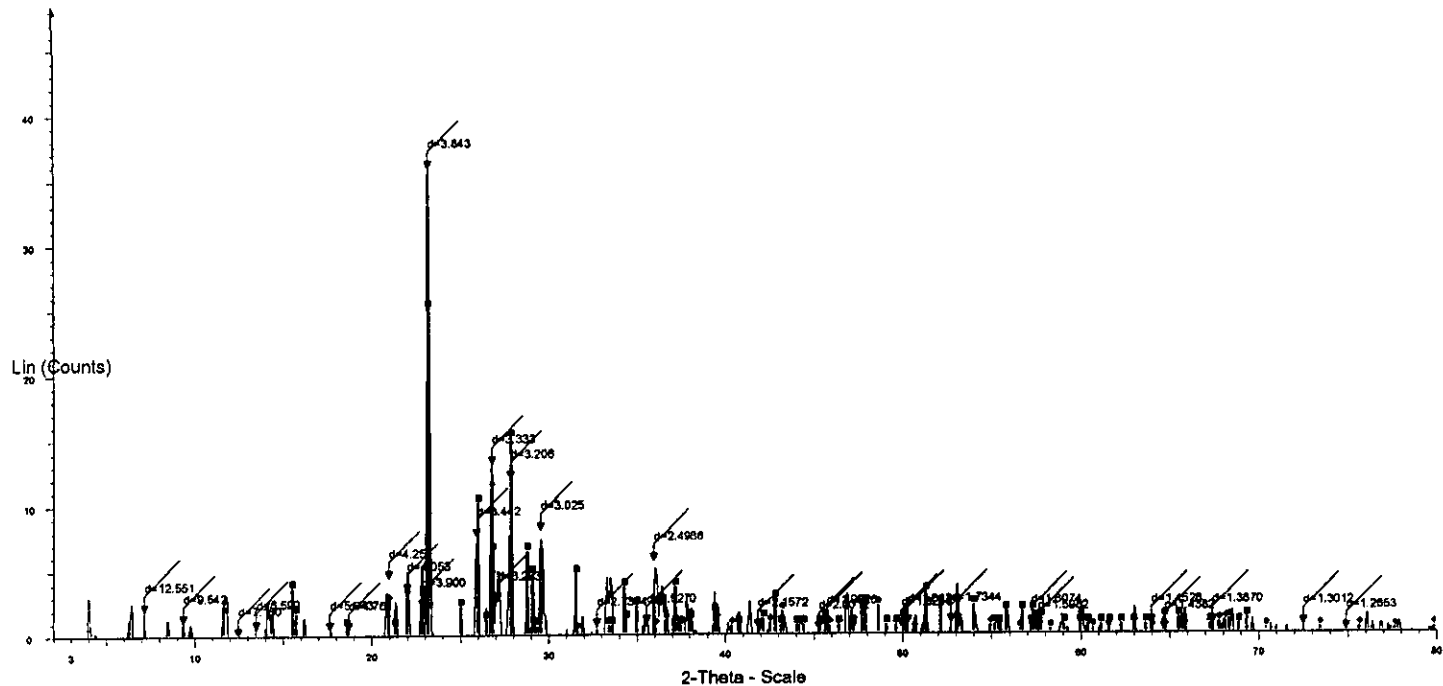


- File: C23.RAW - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 80.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 0.3 s - Temp.: Room - Time Started: 0 s - 2-Theta: 2.000 ° - Theta: 1.00
 Operations: Background 1.000,1.000 | Smooth 0.150 | Import
 24-0073 (D) - Mackinawite, syn - FeS_{0.9} - Y: 78.18 % - d x by: 1.000 - WL: 1.54056
 16-0713 (I) - Greigite - Fe₃S₄ - Y: 67.27 % - d x by: 1.000 - WL: 1.54056
 33-0664 (*) - Hematite, syn - Fe₂O₃ - Y: 21.82 % - d x by: 1.000 - WL: 1.54056
 08-0247 (I) - Sulfur, syn - S - Y: 7.27 % - d x by: 1.000 - WL: 1.54056

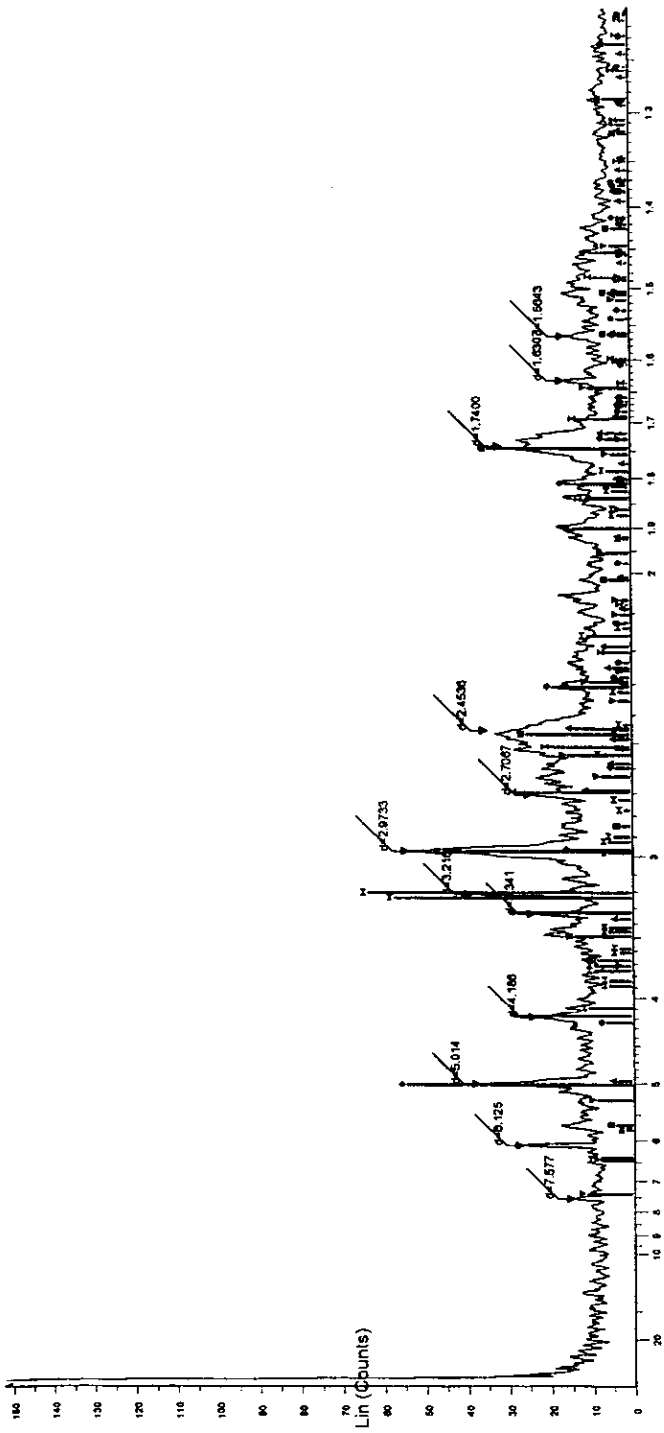
ESTA TESIS NO DEBE
 SALIR DE LA BIBLIOTECA



- 33-0684 (*) - Hematite, syn - Fe_2O_3 - Y: 36.36 % - d x by: 1.000 - WL: 1.54056
 Operations: Background 1.000,1.000 | Smooth 0.150 | Import
- 24-0073 (D) - Mackinawite, syn - FeSO_4 - Y: 52.73 % - d x by: 1.000 - WL: 1.54056
 16-0713 (I) - Greigite - Fe_3S_4 - Y: 98.18 % - d x by: 1.000 - WL: 1.54056
 29-0713 (I) - Goethite - $\text{FeO}(\text{OH})$ - Y: 50.00 % - d x by: 1.000 - WL: 1.54056
 08-0247 (I) - Sulfur, syn - S - Y: 50.00 % - d x by: 1.000 - WL: 1.54056
 08-0098 (N) - Lepidocrocite - $\text{FeO}(\text{OH})$ - Y: 16.36 % - d x by: 1.000 - WL: 1.54056
 19-0629 (*) - Magnetite, syn - Fe_3O_4 - Y: 50.00 % - d x by: 1.000 - WL: 1.54056



[A] - File: C17.RAW - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 80.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 0.3 s - Temp.: Room - Time Started: 0 s - 2-Theta: 2.000 ° - Theta: 1.00
 Operations: Background 1.000,1.000 | Smooth 0.150 | Import
 [B] 08-0247 (I) - Sulfur, syn - S - Y: 69.82 % - d x by: 1.000 - WL: 1.54056
 [C] 33-1161 (D) - Quartz, syn - SiO₂ - Y: 30.91 % - d x by: 1.000 - WL: 1.54056
 [D] 24-0027 (D) - Calcite - CaCO₃ - Y: 16.38 % - d x by: 1.000 - WL: 1.54056



d - Scale

- ☒ - File: C-38.RAW - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 80.000 ° - Step: 0.0 ☒ [09-0478 (1) - Anorthoclase, disordered - (Na,K)(Si3Al)O8 - Y: 12.73 % - d x by: 1.00
- Operations: Smooth 0.150 | Import
- ☐ 16-0713 (1) - Greigite - Fe3S4 - Y: 9.09 % - d x by: 1.000 - WL: 1.54056
- ☐ 24-0073 (D) - Mackinawite, syn - Fe5O9 - Y: 10.91 % - d x by: 1.000 - WL: 1.54056
- ☐ 33-1161 (D) - Quartz, syn - SiO2 - Y: 5.45 % - d x by: 1.000 - WL: 1.54056
- ☐ 29-0713 (1) - Goethite - Fe(OH) - Y: 5.45 % - d x by: 1.000 - WL: 1.54056
- ☐ 34-1266 (N) - Akaganellite-M, syn - Fe(OH) - Y: 5.45 % - d x by: 1.000 - WL: 1.540
- ☐ 33-0684 (*) - Hematite, syn - Fe2O3 - Y: 5.45 % - d x by: 1.000 - WL: 1.54056