

---

# EFECTO SINÉRGICO DE LAS BACTERIAS SULFATO-REDUCTORAS Y EL CO<sub>2</sub> EN AGUA DE PRODUCCIÓN SOBRE LA CORROSIÓN DEL ACERO AL CARBONO

---

Antonio J. De Turrís S., Matilde F. de Romero, Sankara Papavinasam y Lisseth Ocando

## RESUMEN

Se analizó el efecto del CO<sub>2</sub> y de un cultivo mixto de bacterias reductoras de sulfato (BSR) aisladas de un campo de la industria petrolera sobre la corrosión general y localizada del acero al carbono en agua de producción sintética. Los experimentos se realizaron en una caja rotatoria. El agua de producción sintética fue saturada con varias concentraciones de CO<sub>2</sub>. Durante las pruebas se midió el pH, se contabilizaron las BSR planctónicas, y las concentraciones de iones de sulfuro, sulfato, Fe, Ca y Mg en la solución. Después de los experimentos, se contabilizaron las BSR sésiles y la pérdida de masa en los

cupones de acero al carbono; se identificaron los productos de corrosión mediante microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X, y se determinó la morfología de corrosión usando un microscopio óptico, un microscopio electrónico de barrido y un perfilómetro láser. Se encontró que las velocidades de corrosión general y localizada del acero al carbono se duplican en soluciones con 10% de CO<sub>2</sub> y 10% de BSR en comparación con las soluciones que contienen solamente CO<sub>2</sub> o BSR (efecto sinérgico). Altas concentraciones de CO<sub>2</sub> inhibieron el crecimiento de BSR planctónicas y sésiles.

## SYNERGIC EFFECTS OF SULFATE-REDUCING BACTERIA AND CO<sub>2</sub> IN PRODUCED WATER ON CARBON STEEL CORROSION

Antonio J. De Turrís S., Matilde F. de Romero, Sankara Papavinasam and Lisseth Ocando

## SUMMARY

The effects of CO<sub>2</sub> and of a mixed culture of sulfate-reducing bacteria (SRB) isolated from an oil industry field on general and localized corrosion of carbon steel in synthetic produced water were analyzed. The experiments were carried out in a rotating cage. The synthetic produced water was saturated with various CO<sub>2</sub> concentrations. During the trials the pH was measured, planktonic SRB were counted and the concentrations of sulfur, sulfate, Fe, Ca and Mg ions were measured in the solution. After the experiments, sessile SRB and mass loss in the carbon steel coupons were measured, the corrosion prod-

ucts were identified by scanning electron microscopy and X-ray diffraction, while the corrosion morphology was determined by optical microscopy, scanning electron microscopy and also using a laser profilometer. It was found that the general and localized corrosion rate of carbon steel are doubled in solutions containing 10% CO<sub>2</sub> and 10% SRB in comparison with the solutions containing either CO<sub>2</sub> or SRB (synergistic effect). High CO<sub>2</sub> concentrations inhibited planktonic and sessile SRB growth.

---

## Introducción

La corrosión interna, especialmente la corrosión localizada por picadura, es uno de los mecanismos de falla predominantes en las instalaciones de producción de petróleo y gas. Varios factores influyen en la corrosión interna, entre ellos el CO<sub>2</sub> y las

bacterias, particularmente las bacterias reductoras de sulfato (BSR; Kermani *et al.*, 1997). Varios estudios (Karl, 2003; Pots *et al.*, 2003; Hernández *et al.*, 2004; Roberge, 2007) han indicado que los costos anuales debido a la corrosión pueden variar entre 1 a 5% del PIB de un país, y que del 15 al 30% de

estos costos pueden estar asociados a la corrosión inducida microbiológicamente (MIC). Las BSR utilizan el sulfato, tiosulfato y sulfitos como receptores de electrones y la materia orgánica como fuente de energía para el crecimiento. Estas bacterias prefieren compuestos de bajo peso molecular tales como ácidos

orgánicos (láctico, pirúvico, fórmico y acético) o alcoholes (etanol, propanol) como fuente de carbono (Rzeczycka *et al.* 2005). En general, los estudios de campo de MIC se basan en pruebas microbiológicas y técnicas gravimétricas en el que se establece el tiempo experimental basado en la cinética de creci-

---

## PALABRAS CLAVE / Agua de Producción Sintética / Bacterias Sulfato-Reductoras / Corrosión Inducida Microbiológicamente / Makinawita / Morfología de Ataque /

Recibido: 04/06/2012. Modificado: 07/03/2013. Aceptado: 14/03/2013.

**Antonio J. De Turrís S.** Ingeniero Químico, Especialista en Ingeniería de Procesos, Maestría en Ingeniería Química y Doctor en Ingeniería, La Universidad del Zulia (LUZ), Venezuela, Profesor e Investigador, LUZ, Venezue-

la. Dirección: Centro de Estudios de Corrosión, Facultad de Ingeniería, LUZ. Apartado Postal 10482. Maracaibo, Venezuela. email: deturrisajo@gmail.com

**Matilde F. de Romero.** Ingeniera Química, Doctora en Electroquí-

mica Fundamental y Aplicada, LUZ, Venezuela, Profesora e Investigadora, LUZ, Venezuela.

**Sankara Papavinasam.** M.Sc. en Química, Madurai Kamaraj University, India. M.Phil. en Cinética, Annamalai University, India. Ph.D. en Electroquí-

mica, Bangalore University, India, Investigador, CANMET-MTL, Canadá.

**Lisseth Ocando.** Ingeniera Química, Maestría en Corrosión, LUZ, Venezuela, Profesora e Investigadora, LUZ, Venezuela.

# EFEITO SINÉRGICO DAS BACTÉRIAS SULFATO-REDUTORAS E O CO<sub>2</sub> EM ÁGUA DE PRODUÇÃO SOBRE A CORROSÃO DO AÇO CARBONO

Antonio J. De Turris S, Matilde F. de Romero, Sankara Papavinasam e Lisseth Ocando

## RESUMO

Analisou-se o efeito do CO<sub>2</sub> e de um cultivo misto de bactérias redutoras de sulfato (BSR) isoladas de um campo da indústria petrolífera sobre a corrosão, geral e localizada, do aço carbono em água de produção sintética. Os experimentos se realizaram em uma caixa rotatória. A água de produção sintética foi saturada com várias concentrações de CO<sub>2</sub>. Durante as provas foi medido o pH, contabilizadas as BSR planctónicas, e as concentrações de íons de sulfuro, sulfato, Fe, Ca e Mg na solução. Depois dos experimentos, se contabilizaram as BSR sésseis e a perda de massa nos cupons de aço carbono;

se identificaram os produtos de corrosão mediante microscopia eletrônica de varredura e difração de raios X, e se determinou a morfologia de corrosão usando um microscópio óptico, um microscópio eletrônico de varredura e um perfilômetro laser. Encontrou-se que as velocidades de corrosão, geral e localizada, do aço carbono se duplicam em soluções com 10% de CO<sub>2</sub> e 10% de BSR em comparação com as soluções que contêm somente CO<sub>2</sub> o BSR (efeito sinérgico). Altas concentrações de CO<sub>2</sub> inibiram o crescimento de BSR planctónicas e sésseis.

miento de los microorganismos planctónicos. Sin embargo, una característica básica de MIC es la formación de una biopelícula sobre la superficie metálica (microorganismos sésiles). Estudios realizados (Hernández *et al.*, 2004), han determinado que la cinética de crecimiento bacteriano sésil es diferente a la de los microorganismos planctónicos y que el periodo de incubación para el crecimiento bacteriano sésil es relativamente largo. Una vez que la biopelícula se forma, la superficie metálica es susceptible a la corrosión localizada. El objetivo de este trabajo fue investigar la influencia relativa de las BSR y el CO<sub>2</sub> sobre la corrosión del acero al carbono.

## Metodología Experimental

### Activación del cultivo mixto de BSR (CMBSR) y preparación de inóculos

Se utilizó un cultivo mixto de BSR (CMBSR) aislado del agua de producción de una estación de flujo del occidente venezolano, con una alta salinidad, con el cual se prepararon varias madres en PGB con cloruros (PGBCI), según la norma NACE TM0194 refrigeradas a 4°C. Luego se prepararon los inóculos de las pruebas por centrifugación a 6000rpm durante una hora y diluyendo el centrifugado en agua de producción sintética (APS) e incubándolo a 37°C durante 48h previas al inicio de cada prueba. El APS se preparó en base a la calidad del agua de producción natural

(APN) considerada agresiva por presentar problemas de corrosión, bacterias sulfato-reductoras, CO<sub>2</sub> y tendencia incrustante, según la norma ASTM D 1141.

### Efecto sinérgico de las BSR y el CO<sub>2</sub> en la corrosión del acero al carbono en agua de producción

Para el desarrollo de cada prueba que se muestra en la Tabla I se dispuso previamente de lo siguiente: inóculos del CMBSR con 48h de incubación, APS, tubos con medio de cultivo Postgate B con 16000ppm de cloruros (PGBCI) para las diluciones seriadas y buffer de fosfato salino anaeróbico (PBSa) para el sonicated de cupones. Todas las pruebas se realizaron por duplicado con una baja velocidad de flujo (0,9m·s<sup>-1</sup>=100rpm) para simular la condición más crítica a nivel de campo para el crecimiento de BSR, a presión atmosférica, 37°C y

tiempos de exposición de 96h. Las pruebas se realizaron utilizando una caja rotatoria según las normas ASTM G 170, ASTM G 184 y ASTM G 202 (ASTM 2006a, 2006b, 2009) con ocho cupones por prueba de 34,14cm<sup>2</sup> de área de acero al carbono los cuales se prepararon superficialmente según lo indicado en las normas ASTM G 01 y ASTM G31 (ASTM 2003, 2004). Para las pruebas sin BSR se utilizaron 4 litros de APS y para las pruebas con BSR se utilizaron 3,6 litros de APS inculada con 0,4 litros (10%) de CMBSR con 48h de activación en APS. Para las pruebas con CO<sub>2</sub> se utilizaron mezclas CO<sub>2</sub>/Ar 100/0, 50/50, 25/75, 10/90 para determinar la máxima cantidad de CO<sub>2</sub> con la cual se garantiza un crecimiento de BSR a nivel planctónico y sésil similar al campo. La desaeración del APS y del cilindro de la caja rotatoria antes y durante las pruebas se realizó con Ar a razón de 1h·l<sup>-1</sup> de solución y/o volumen del recipiente según lo indicado en la norma ASTM G 202 (ASTM 2009).

### Crecimiento planctónico y sésil del CMBSR

Se seleccionaron muestras de agua del reactor cada 24h, durante las 96h de la prueba, para monitorear el comportamiento en el tiempo del crecimiento planctónico

co por dilución seriada. Al final de cada prueba se sonicó un cupón manteniendo un suministro de energía equivalente a 2880J para el desprendimiento de las BSR sésiles en PBSa y posteriormente se realizó dilución seriada para el conteo de BSR.

### pH, sulfuro, sulfato, Fe, Ca y Mg

Se seleccionaron muestras de agua del reactor cada 24h, durante las 96h de la prueba, para monitorear el comportamiento en el tiempo del pH, el contenido de sulfuro, sulfato, Fe, Ca y Mg.

### Identificación de depósitos y productos de corrosión

Al final de cada prueba se realizó la identificación de depósitos y productos de corrosión a través del siguiente procedimiento:

1- Identificación de posibles compuestos depositados y productos de corrosión formados sobre los cupones, analizando el historial de las muestras en base a los medios utilizados, los componentes del metal base, el método de preservación de los depósitos y las posibles reacciones formadas por tipo de prueba.

2- Identificación de los elementos químicos que constituyen los depósitos y productos de corrosión formados sobre el cupón con un microscopio electrónico de barrido utilizando un detec-

TABLA I  
PRUEBAS REALIZADAS PARA DETERMINAR LA AGRESIVIDAD CORROSIVA DEL APS CON BSR Y CO<sub>2</sub> A CONDICIONES DINÁMICAS POR TÉCNICA GRAVIMÉTRICA

Prueba	APS (litros / %)	CMBSR (litros / %)	CO <sub>2</sub> (%)
A	4,0 / 100	0	0
B	3,6 / 90	0,4 / 10	0
C	4,0 / 100	0	10
D	3,6 / 90	0,4 / 10	10
E	3,6 / 90	0,4 / 10	25
F	3,6 / 90	0,4 / 10	50
G	3,6 / 90	0,4 / 10	100

tor de rayos X por dispersión de energía (MEB-EDS).

3- Distribución de los depósitos y productos de corrosión formados con un microscopio óptico a una magnificación de 7× para registrar el área cubierta de los cupones; así como, la coloración y apariencia de los mismos. También se utilizó un microscopio electrónico de barrido utilizando un detector de electrones retrodispersados (MEB-ERD) para realizar mapas de punto por EDS de los diferentes elementos identificados.

4- Identificación de biopelículas bacterianas formada sobre los cupones con un microscopio electrónico de barrido con magnificaciones entre 2500 y 10000×. También se realizó identificando la presencia de fósforo con un microscopio electrónico de barrido utilizando un detector de rayos X por dispersión de energía (MEB-EDS).

5- Identificación de los compuestos que constituyen los depósitos y productos de corrosión formados por difracción de rayos X (DRX).

#### Evaluación del daño por corrosión

Este procedimiento se divide en tres etapas: identificación, validación y cuantificación. Se identificó el tipo de daño por corrosión causado por los diferentes medios sobre cupones de acero al carbono, realizando barridos en toda la superficie de ambas caras del cupón antes y después de la exposición al medio con un microscopio óptico, con el cual se tomaron fotomicrografías con magnificaciones de 5 a 100×. La validación del tipo de daño por corrosión y determinación del diámetro promedio de las picaduras formadas se realizó con un microscopio electrónico de barrido a 200×. La cuantificación del daño por corrosión se

TABLA II  
CRECIMIENTO BACTERIANO EN APS CON BSR Y CO<sub>2</sub>

Prueba	% CO <sub>2</sub>	Inóculo (cel/ml)	BSR planctónica (cel/ml)		BSR sésil (cel/cm <sup>2</sup> )
			Inicial	Final	
A	0	0	0 / 0	0	
B	0	10 <sup>9</sup>	10 <sup>8</sup> / 10 <sup>8</sup>	10 <sup>6</sup>	
C	10	0	0 / 0	0	
D	10	10 <sup>9</sup>	10 <sup>8</sup> / 10 <sup>8</sup>	10 <sup>6</sup>	
E	25	10 <sup>8</sup>	10 <sup>7</sup> / 10 <sup>6</sup>	0	
F	50	10 <sup>10</sup>	10 <sup>8</sup> / 10 <sup>5</sup>	0	
G	100	10 <sup>8</sup>	10 <sup>7</sup> / 0	0	

realizó determinando la pérdida de masa de los cupones con balanza analítica, según lo indicado en las normas ASTM G 16 y ASTM G 46, la velocidad de corrosión por conversión y la densidad y profundidad de picaduras con un perfilómetro láser.

#### Resultados y Discusión

##### Efecto del CO<sub>2</sub> en el crecimiento de BSR planctónico y sésil

En la Tabla II se presentan los resultados obtenidos durante las pruebas para evaluar el efecto del CO<sub>2</sub> en el creci-

miento de BSR planctónicas y sésiles. En la Figura 1 se muestra el comportamiento del crecimiento bacteriano planctónico, del contenido de sulfuro, y sulfatos y del Fe en función del tiempo, variando el porcentaje de CO<sub>2</sub>.

Se observa que al disminuir el porcentaje de CO<sub>2</sub> en la caja rotatoria desde 100 a 25% (Pruebas D a G), ocurre una disminución en la pérdida de masa por estar expuesto los cupones a un medio menos corrosivo con un mayor pH, el cual se incrementa progresivamente al disminuir el porcentaje de CO<sub>2</sub>. Para concentra-

ciones de CO<sub>2</sub> entre 25 y 100% no existe crecimiento bacteriano planctónico ni sésil; por el contrario, las bacterias planctónicas disminuyeron progresivamente desde ≥10<sup>8</sup> cel/ml (inóculo) hasta 0 cel/ml para el caso 100% CO<sub>2</sub> por el bajo pH del medio (4,2). Esta muerte bacteriana es confirmada por la brusca reducción en el contenido de sulfuro del medio y al hecho de que permanece aproximadamente constante el contenido de sulfato. Adicionalmente, no se observó la formación de biopelículas sobre los cupones, confirmando que no existió crecimiento de BSR sésiles. El efecto del CO<sub>2</sub> sobre el crecimiento bacteriano es un efecto indirecto, puesto que la adición de CO<sub>2</sub> baja el pH del medio, y 5,5 es usualmente el pH más bajo que permite el crecimiento de BSR (Javaherdashti, 2008 y Videla, 1996). Algunas BSR sobreviven por debajo de este pH pero no son comunes. (Javaherdashti, 2008 y Videla, 1996).

Para un 10% de CO<sub>2</sub> (Prueba D), se obtuvo en promedio un pH de 5,8 que evitó la muerte bacteriana y permitió un crecimiento de las mismas tanto a nivel planctónico como sésil, así como la formación de biopelículas y un crecimiento sésil de 10<sup>6</sup> cel/cm<sup>2</sup>, similar al observado en campo (Zambrano, 2008), implicando una mayor pérdida de masa en los cupones, puesto que los mismos estuvieron expuestos no solo a la acción corrosiva del CO<sub>2</sub>, sino también a la acción de las BSR sésiles. Este crecimiento importante de BSR a nivel planctónico y sésil se confirma con una reducción en el contenido de sulfato del medio y un incremento inicial del contenido de sulfuro hasta un máximo, disminuyendo poste-

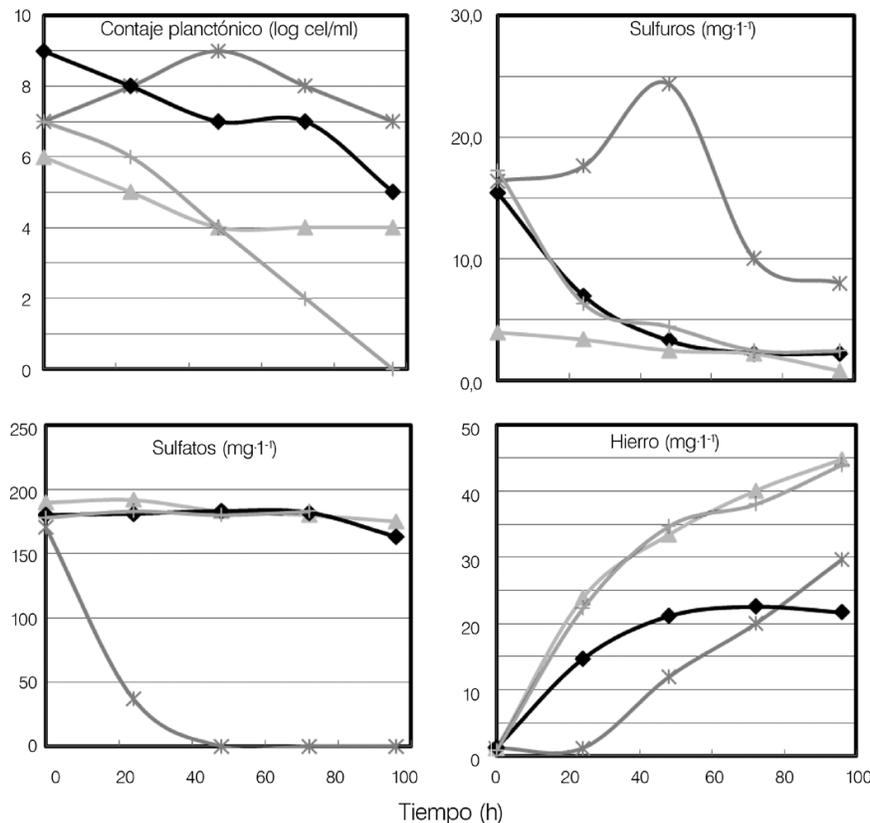


Figura 1. Comportamiento del crecimiento bacteriano planctónico, contenido de sulfuro, sulfatos y hierro en función del tiempo variando el % CO<sub>2</sub>. Contenido de CO<sub>2</sub>: ✱: 10%, ▲: 20%, ◆: 50%; +: 100%.

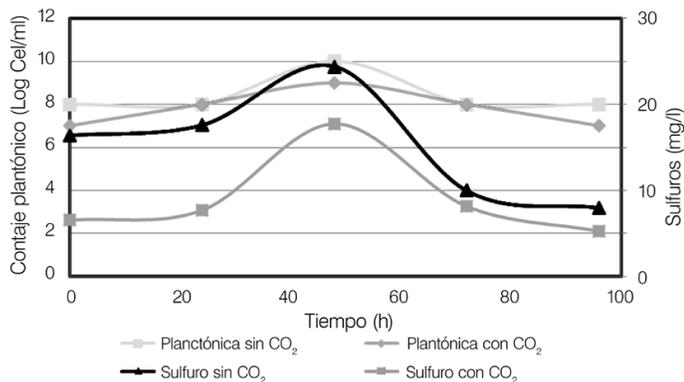


Figura 2. Curva de crecimiento del CMBSR planctónica y contenido de sulfuro en APS con 10% de inóculo en condiciones dinámicas sin y con CO<sub>2</sub>.

Tabla III  
pH Y CAMBIO DEL CONTENIDO DE SULFATO, CALCIO, MAGNESIO E HIERRO EN APS CON Y SIN BSR Y CO<sub>2</sub>

Prueba	% CO <sub>2</sub>	pH final	Sulfato (mg·l <sup>-1</sup> )	Calcio (mg·l <sup>-1</sup> )	Magnesio (mg·l <sup>-1</sup> )	Hierro (mg·l <sup>-1</sup> )
A	0	7,0	-3	-190	-25	7,8
B	0	6,6	-5	-666	-41	27,4
C	10	5,3	-192	-215	-32	13,1
D	10	5,8	-191	-836	-113	27,4
E	25	5,4	-14	-447	-56	12,8
F	50	5,2	-16	-343	-48	25,8
G	100	4,3	-5	-465	-46	36,9

riormente al agotarse el contenido de sulfato (de Romero *et al.*, 2010).

#### Agresividad corrosiva del APS por BSR y CO<sub>2</sub>

**Comportamiento del crecimiento planctónico y sétil del CMBSR, contenido de sulfuro y sulfato.** La Tabla II muestra el crecimiento bacteriano obtenido durante las pruebas. La Figura 2 muestra la curva de crecimiento planctónico del CMBSR junto al comportamiento de los sulfuros y la Figura 3 muestra el comportamiento del contenido de sulfato y Fe. Para las pruebas con BSR con y sin CO<sub>2</sub> utilizando un inóculo concentrado en bacterias de 10<sup>9</sup> cel/ml se observó un crecimiento planctónico desde 10<sup>8</sup> cel/ml a las 0h hasta 10<sup>9</sup>-10<sup>10</sup> cel/ml a las 48h. El crecimiento planctónico disminuyó a 10<sup>7</sup>-10<sup>8</sup> cel/ml luego de las 48h y se mantuvo en esta concentración hasta las 96h de la prueba. El crecimiento bacteriano sétil al final del ensayo (96h) estuvo en el orden de 10<sup>6</sup> cel/cm<sup>2</sup> tanto en las

pruebas con y sin CO<sub>2</sub> similar a lo obtenido a nivel de planta.

La concentración de sulfuro mostró un incremento promedio desde 12,1 hasta 16,6 mg·l<sup>-1</sup>, para luego disminuir progresivamente hasta un valor de 6,7ppm al final del ensayo. La disminución del crecimiento de BSR obtenido se debe al agotamiento de los sulfatos en el medio, el cual se reduce de 163 a 35mg·l<sup>-1</sup> en las primeras 48h y luego a 0,6mg·l<sup>-1</sup> a las 96h, debido a que es consumido por las BSR presente en el medio para su crecimiento (Javaherdashti, 2008 y Videla, 1996). Las bacterias planctónicas se mantuvieron constantes luego de las 48h, posiblemente por utilizar otro compuesto como aceptor de electrones sin producción neta de sulfuros o debido a que en esta etapa la cantidad de sulfato que requieran para su proceso desasimilatorio es mínimo, lo cual ha sido reflejado por otros investigadores (Pots *et al.*, 2002; Videla 1996). En las pruebas con APS con y sin CO<sub>2</sub>, no se observó reducción apreciable en el contenido de sulfato debido a que no hay presencia bacteriana.

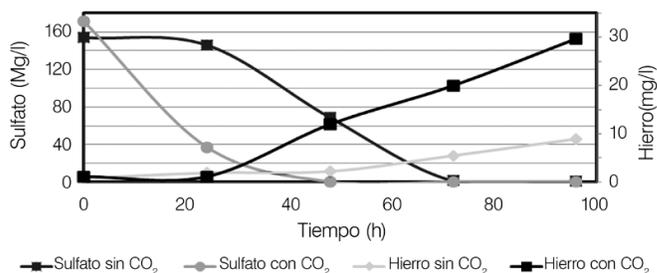


Figura 3. Comportamiento de contenido de sulfato y del hierro en APS con 10% de inóculo en condiciones dinámicas sin y con CO<sub>2</sub>.

**Comportamiento del pH y contenido de Fe, Ca y Mg.** En la Tabla III se observa que el pH del medio se mantuvo neutro para las pruebas con solo APS, ácido para las pruebas con 10% de CO<sub>2</sub> (pH 5,3), en un intervalo ligeramente ácido de 6,6 para las pruebas con BSR sin CO<sub>2</sub> y un pH ácido de 5,8 para las pruebas con BSR y 10% de CO<sub>2</sub>. Cabe destacar que la presencia de BSR en el medio de APS con CO<sub>2</sub> tiende a incrementar ligeramente el pH con respecto al medio de APS con CO<sub>2</sub>.

Como se observa en la Figura 3, el contenido de hierro total se incrementó rápidamente a partir de las 48h debido al proceso de corrosión de los cupones por la acción de los diferentes medios estudiados, siendo mayor para las pruebas con CO<sub>2</sub>, asociado a la mayor corrosión de los cupones obtenidos en estas pruebas.

En las pruebas con APS y CO<sub>2</sub> con y sin la adición de BSR, se observa una reducción importante en el contenido de calcio y magnesio debido a su precipitación, principalmente como carbonatos de calcio y magnesio (Tabla III).

**Identificación de depósitos y productos de corrosión.** Los espectros obtenidos por EDS con MEB y con DRX (Tabla IV), además de la presencia de los componentes del metal base Fe y Mn<sub>2</sub>C<sub>3</sub>, arrojaron la precipitación de CaCO<sub>3</sub> en todas las pruebas, debido a la tendencia incrustante del APS, acelerada por la presencia del CO<sub>2</sub> y del ión bicarbonato en el agua. También se observa la precipitación de Ca(SO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O sobre todo en las pruebas sin BSR,

debido a la presencia de sulfatos en el medio sin ser consumidos por no estar presentes las BSR. En las pruebas con BSR se observa la formación de sulfuros de hierro, particularmente Mackinawita asociada a la presencia de sulfuros por la acción bacteriana y del hierro producto de la corrosión de los cupones. También se observó un pico de fósforo en el espectro con EDS-MEB; el cual se asocia a la presencia de células bacterianas de BSR, dado que todos los organismos vivos contienen adenosin trifosfato (ATP) y puesto que la muestra no estuvo contaminada con ninguna otra fuente de fósforo (Little *et al.*, 2006). Se observó la formación de una biopelícula asociada al crecimiento bacteriano (Figura 4; Javaherdashti, 2008).

**Evaluación del daño por corrosión.** La cuantificación del daño por corrosión general se realizó determinando la pérdida de masa con balanza analítica en siete cupones por cada prueba, por duplicado. Los valores de velocidad de corrosión se calcularon en función de la pérdida de masa, el área de los cupones y el tiempo de exposición de los mismos. La Tabla V presenta la pérdida de masa, desviación estándar y velocidad de corrosión general promedio por prueba, así como la variación de la densidad de picaduras determinada con el perfilómetro láser. También se muestra el aporte en la pérdida de masa por efecto del APS (prueba A), BSR (prueba B) y CO<sub>2</sub> (prueba C) debido a cada uno de estos parámetros y se expresa como un porcentaje de la pérdida de masa debido a todos los parámetros juntos (prueba

TABLA IV  
VALORES DEL ÁNGULO 2θ DE COMPONENTES IDENTIFICADOS POR DRX  
EN APS CON Y SIN BSR Y CO<sub>2</sub>

Nº PDF	Componente	2θ	Sin exponer	APS Prueba A	APS + CO <sub>2</sub> Prueba B	APS + BSR Prueba C	APS + BSR + CO <sub>2</sub> Prueba D
01-072-2617	Ca(SO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O	11,048		11,12	11,12		11,14
00-007-0043	Fe(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	14,046		14,14			
01-089-2738	FeS	17,558				17,4	17,5
04-012-0489	CaCO <sub>3</sub>	29,41		29,38	29,46	29,92	29,36
04-012-4920	MgCO <sub>3</sub>	36,191		36,24	36,16		
04-007-1048	Mn <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	38,232	38,26	38,16	38,26	38,88	38,22
04-002-8917	Fe	44,581	44,64	44,62	44,66	44,54	44,64
04-002-8917	Fe	64,88	64,94	64,90	64,96	64,84	64,98

D). Para las pruebas B y C la pérdida de masa debido al APS (prueba A) se restó de la pérdida de masa total de la prueba. El aporte en la pérdida de masa debido al efecto sinérgico del APS, BSR y CO<sub>2</sub> se calculó restando el porcentaje de pérdida de masa debido a cada factor individual del 100%, donde el 100% corresponde a la pérdida de masa para la prueba D.

En las Figura 5 y 6 se presentan fotomicrografías obtenidas mediante microscopio óptico y MEB, respectivamente, de los cupones de acero al carbono sin exponer y con 96h de exposición al APS con BSR y CO<sub>2</sub>. En los cupones con exposición solo al APS y al APS + CO<sub>2</sub>, se apreció la superficie limpia y con marcas propias remanentes del proceso de acondicionamiento superficial de los cupones. La pérdida de masa arrojada por los cupones de las pruebas con solo APS obedece a una corrosión general asociada a la agresividad del APS con un alto contenido de sólidos totales disueltos. En

las pruebas con APS + CO<sub>2</sub> adicional a una mayor corrosión general producto del menor pH presente en el medio (Revie, 2011), se aprecia pequeñas cantidades de puntos de picadura en ciertas zonas de la superficie del cupón. En las pruebas con exposición al APS + BSR, se evidencia un incremento en la cantidad de picaduras en una proporción superficial importante de los cupones. En estos cupones se obtuvo una menor pérdida de masa comparada con las pruebas con APS + CO<sub>2</sub>. Este comportamiento obedece a la formación de sulfuros de hierro no protectores y exopolímero producto de la acción bacteriana que implica una reducción de la corrosión general, asociada a la interferencia de estas barreras entre el metal y el APS agresiva. Sin embargo, estos FeS y exopolímero formados

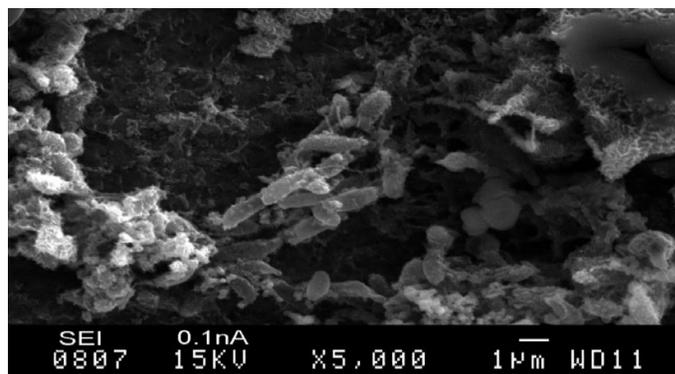


Figura 4: Fotomicrografía obtenida por MEB donde se observa la biopelícula con BSR.

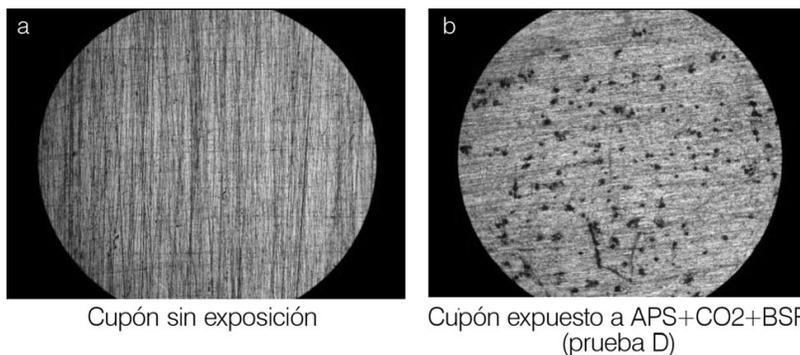


Figura 5. Morfología de ataque obtenida mediante microscopio óptico de los cupones de acero al carbono (5×).

TABLA V  
EFECTO DEL CO<sub>2</sub> Y BSR EN LA PÉRDIDA DE MASA DEL ACERO  
AL CARBONO EN APS

Prueba	% CO <sub>2</sub>	Pérdida de masa (mg)	Desviación estándar	Velocidad de corrosión general (mpy)	Δ Densidad de picaduras (pic/mm <sup>2</sup> )	Aporte a pérdida de masa (%)
A	0	5,4	0,7	0,71	0	22,6 <sup>(1)</sup>
B	0	10,5	1,4	2,10	0,7	41,0 <sup>(1)</sup>
C	10	15,2	1,2	1,46	2,6	22,2 <sup>(1)</sup>
D	10	23,9	0,9	3,23	3,5	14,2 <sup>(2)</sup>
E	25	13,1	1,1	1,9	ND	ND
F	50	16,8	1,8	2,3	ND	ND
G	100	19,5	0,8	2,6	ND	ND

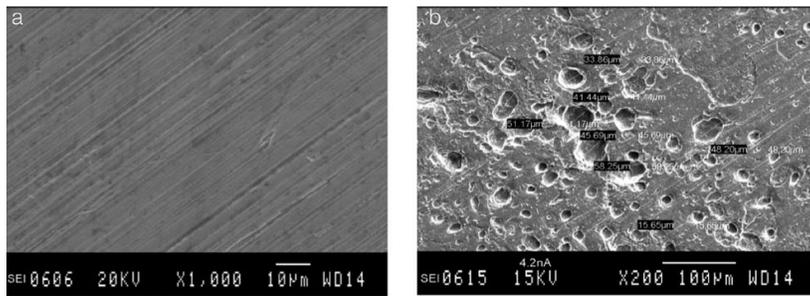
<sup>(1)</sup> El aporte en la pérdida de masa por efecto del APS (Prueba A), BSR (Prueba B) y CO<sub>2</sub> (Prueba C) debido a cada parámetro se expresa como un porcentaje de la pérdida de masa debido a todos los parámetros juntos (Prueba D). Para las pruebas B y C la pérdida de masa debido al APS (prueba A) se restó de la pérdida de masa total de la prueba.

<sup>(2)</sup> Este valor representa el aporte en la pérdida de masa debido al efecto sinérgico del APS, BSR y CO<sub>2</sub>. Este valor se calculó restando el % de pérdida de masa debido a cada factor individual del 100%, donde el 100% corresponde a la pérdida de masa para la prueba D.

aceleran la corrosión localizada debajo de los depósitos o producto de la ruptura de estas capas de FeS.

En los cupones expuestos al APS + BSR + CO<sub>2</sub> (Figura 5b y 6b), se aprecia una mayor cantidad de picaduras en toda la superficie de los cupones. En estas pruebas se obtuvo la mayor pérdida de masa de los cupones debido al efecto sinérgico del crecimiento de BSR y a la presencia del CO<sub>2</sub> en el

medio. En ausencia de CO<sub>2</sub> y BSR (prueba A), la cual se considera como condición base, la pérdida de masa y la velocidad de corrosión general fue la más baja registrada (5,4mg) y no se observó presencia de corrosión localizada por picaduras. Al inyectar un 10% de CO<sub>2</sub> (prueba B) al APS, se triplicó la pérdida de masa (15,2mg) y la velocidad de corrosión general (corrosión dulce) por ser un medio más agresivo con un pH de 5,3. En esta prueba hubo una mayor tendencia a la corrosión general pero se evidenció también la presen-



Cupón sin exposición

Cupón expuesto a APS+BSR+CO<sub>2</sub> (prueba D)

Figura 6. Fotomicrografías obtenidas mediante MEB de los cupones de acero al carbono (200×).

cia de corrosión localizada por picaduras debido al ligero incremento en la densidad de picaduras observado. Al inocular el APS con un 10% de CMBSR (prueba C), la pérdida de masa alcanzó un valor de 10,7mg. La presencia de BSR incrementó tanto la velocidad de corrosión general como la velocidad de corrosión por picaduras (MIC). En esta prueba hubo una mayor tendencia a la corrosión localizada por picaduras debido al importante incremento en la densidad de picaduras observado. La pérdida de masa más alta (24,2mg) se obtuvo para las pruebas con APS inoculada con 10% de CMBSR y 10% de CO<sub>2</sub> (prueba D). La presencia simultánea de BSR y 10% de CO<sub>2</sub> incrementó sinérgicamente la pérdida de masa, la velocidad de corrosión general y la velocidad de corrosión por picaduras. Bajo estas condiciones la densidad de picaduras fue mayor y las picaduras fueron más profundas. El daño individual generado por el APS, CO<sub>2</sub> y BSR fue de 22,6%, 41,0% y 22,2% respectivamente. El efecto sinérgico de estos tres factores combinados generó un daño de 14,2%.

Las fotomicrografías obtenidas por MEB y los barridos con el perfilómetro láser de cupones expuestos a las diferentes condiciones arrojaron que en presencia de APS se obtiene una reducción de la densidad de picaduras de los cupones debido a una corrosión uniforme asociada a la agresividad propia del medio. En presencia de APS + CO<sub>2</sub>, se obtiene un pequeño incremento

en la variación de la densidad de picaduras asociado a una corrosión mixta principalmente de naturaleza uniforme sobre toda la superficie con formación de pequeñas picaduras ( $\leq 20\mu\text{m}$  de diámetro en promedio) en ciertas zonas del cupón. En presencia de APS + BSR; se obtiene un incremento importante en la variación de la densidad de picaduras debido a una corrosión mixta, principalmente de naturaleza localizada sobre toda la superficie con formación de picaduras importantes ( $\geq 50\mu\text{m}$  de diámetro en promedio). Para la mezcla APS + BSR + CO<sub>2</sub> se obtuvo también un incremento importante en la variación de la densidad de picaduras debido a una corrosión mixta con una tendencia proporcional tanto uniforme por la acción del CO<sub>2</sub> como una corrosión por picadura ( $\geq 50\mu\text{m}$  de diámetro).

### Conclusiones

1- El acero al carbono es susceptible a la corrosión cuando se exponen en agua de producción sintética conteniendo disuelto solo CO<sub>2</sub> o BSR. La susceptibilidad a la corrosión localizada por picaduras es mayor en el APS con BSR que con CO<sub>2</sub>.

2- La presencia de 10% SRB o 10% CO<sub>2</sub> en agua de producción puede incrementar la pérdida de masa en dos y tres órdenes de magnitud, respectivamente, mientras que la acción conjunta de ambos factores la incrementa en cinco órdenes, lo cual evi-

dencia un efecto sinérgico aditivo debido a la agresividad corrosiva de ambos factores.

3- Un incremento en la concentración de CO<sub>2</sub> por encima del 25% reduce el crecimiento de BSR y al 100% de CO<sub>2</sub> no existe crecimiento bacteriano, ni planctónico ni sésil. La disminución en el crecimiento de BSR implicó una disminución de la susceptibilidad a la corrosión, pero no eliminó la corrosión del acero al carbono.

### REFERENCIAS

- ASTM (1999a) *G 16-95* (Reapproved 1999) *Standard Guide for Applying Statistics to Analysis of Corrosion Data*. American Society for Testing and Materials. West Conshohocken, PA, EEUU. 13 pp.
- ASTM (1999b) *G 46-94 Standard Guide for Examination and Evaluation of Pitting Corrosion*. American Society for Testing and Materials. West Conshohocken, PA, EEUU. 7 pp.
- ASTM (2003) *G-1-03 Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens*. American Society for Testing and Materials. West Conshohocken, PA, EEUU. 8 pp.
- ASTM (2004) *G 31-72 Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals*. American Society for Testing and Materials. West Conshohocken, PA, EEUU. 8 pp.
- ASTM (2006a) *G 170-06 Standard Guide for Evaluating and Qualifying Oil Field and Refinery Corrosion Inhibitors in the Laboratory*. American Society for Testing and Materials. West Conshohocken, PA, EEUU. 16 pp.
- ASTM (2006b) *G 184-06 Standard practices for Evaluating and Qualifying Oil Field and Refinery Corrosion Inhibitors Using Rotating Cage*. American Society for Testing and Materials. West Conshohocken, PA, EEUU. 6 pp.
- ASTM (2008) *D-1141-98 Standard Practice for the Preparing of Substitute Ocean Water*. American Society for Testing and Materials. West Conshohocken, PA, EEUU. 15 pp.
- ASTM (2009) *G 202-09 Standard Test Method for Using Atmospheric Pressure Rotating Cage*. American Society for Testing and Materials. West Conshohocken, PA, EEUU. 5 pp.
- and Materials. West Conshohocken, PA, EEUU. 5 pp.
- de Romero M, Ocampo L, Huggins A, Henao JA, Contreras J, Ramos MA, De Jesús JC, González I (2010) Evaluación de productos de corrosión de sulfuros de hierro generados por bacterias sulfato-reductoras. *Ciencia 18*: 304-311.
- Kemmer FN, McCallion J (1989) *Manual del Agua. Su Naturaleza, Tratamiento y Aplicaciones*. Tomo III. Nalco Chemical Company. McGraw Hill. México. pp 43.1-43.20.
- Hernández MJ, Zabala G, Ruiz N, Juárez C, García R, Padilla A (2004) Microbial consortium influence upon steel corrosion rate, using polarization resistance and electrochemical noise techniques. *Electrochim. Acta 49*: 4295-4301.
- Javaherdashti R (2008) Microbiologically influenced corrosion: an engineering insight. 1<sup>a</sup> ed. Springer. Londres, RU. 178.
- Fink JK (2003) *Oil Field Chemicals*. 1<sup>a</sup> ed. Elsevier. Burlington, VE, EEUU. pp 67-107.
- Kermani MB, Smith LM (1997) *CO<sub>2</sub> Corrosion Control in Oil and Gas Production: Design Considerations*. European Federation of Corrosion Publications 23. pp. 4-34.
- Little BJ, Lee JS, Ray RI (2006) Diagnosing Microbiologically Influenced Corrosion: A State-of-the-Art Review. *Corrosion 62*: 1006-1017.
- NACE (1994). Standard TM0194-94. Item No. 21224. In: *Field Monitoring of Bacterial Growth in Oilfield Systems*. NACE Int. Houston, TX, EEUU. pp 1-15
- Pots B, John R, Rippon I, Simon M, Kapusta S, Girgis M, Whitham T (2002) Improvements on de Waard-Milliams corrosion prediction and applications to corrosion management. *Corrosion 2002*: 02235/1-02235/19.
- Revie RW, Uhlig H (2011) *Uhlig's Corrosion Handbook*. 3a ed. Wiley. Hoboken, NJ, EEUU. pp 229-243, 549-599, 1021-1032.
- Roberge PR (2007) *Corrosion Inspection and Monitoring*. 1<sup>a</sup> ed. Wiley. Hoboken, NJ, EEUU. pp. 233-301.
- Rzeczycka M, Blaszczyk M (2005) Growth and activity of sulphate-reducing bacteria in media containing phosphogypsum and different sources of carbon. *Pol. J. Env. Stud.* 14: 891-895.
- Videla HA (1996) *Manual of Biocorrosion*. CRC. Boca Raton, FL, EEUU. 254 pp.
- Zambrano O (2008) *Tratamiento Químico para el Control de Corrosión e Incrustación en una Unidad de Explotación de Crudo*. Tesis. Universidad del Zulia. Venezuela. 152 pp.