# Evaluación de productos de corrosión de sulfuros de hierro generados por Bacterias Sulfato-Reductoras

Matilde F. de Romero<sup>1</sup>,\*, Lisseth Ocando<sup>1</sup>, Angeire Huggins<sup>1</sup>, José A. Henao<sup>2</sup>, Jines Contreras<sup>3</sup>, Miguel A. Ramos<sup>4</sup>, Juan C. De Jesús<sup>5</sup> e Ismael González<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Centro de Estudios de Corrosión (CEC), Universidad del Zulia (LUZ). <sup>2</sup>Laboratorio de Difracción de Rayos-X, Universidad Industrial de Santander (UIS). <sup>3</sup>Laboratorio de Cristalografía, Universidad de Los Andes (ULA). <sup>4</sup>Instituto Zuliano de Investigaciones Tecnológicas (INZIT). <sup>5</sup>Laboratorio de Análisis Superficial - PDVSA INTEVEP.

Recibido: 17-06-10 Aceptado 14-10-10

### Resumen

Este trabajo presenta la evaluación de los productos de corrosión de sulfuro de hierro generados sobre acero al carbono por la acción corrosiva de una cepa pura de Bacterias Sulfato-Reductoras (SRB), la *Desulfovibrio desulfuricans desulfuricans*, a diferentes tiempos de exposición, y su correlación con el contaje planctónico y sésil, la pérdida de peso y la morfología de ataque. Los resultados usando Difracción de Rayos-X (XRD) indicaron que el sulfuro de hierro identificado como Mackinawita predomina sobre otros compuestos de sulfuro de hierro; lo cual fue confirmado usando Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS); ya que los monosulfuros predominaron sobre los disulfuros. La correlación entre todas las variables medidas permitió demostrar que la Mackinawita formada bióticamente no protege al acero; debido a que la corrosión localizada generada por este tipo de bacterias se incrementó con el tiempo de exposición.

**Palabras clave:** bacterias sulfato-reductoras, *Desulfovibrio desulfuricans desulfuricans*, sulfuros de hierro, difracción de rayos-x, espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X.

### Evaluation of iron sulfide corrosion products produced by Sulfate Reducing Bacteria

### Abstract

This work presents the characterization of the iron sulfides corrosion products formed due to steel exposure to a pure culture of the Sulfate Reducing Bacteria (SRB) *Desulfovibrio desulfuricans desulfuricans*, at different periods and their correlation among sessile and planktonic counts, weight loss and morphological attack. X-Ray Diffraction (XRD) results indicated that Mackinawite is the predominant corrosion product generated by SRB and X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) results confirmed that monosulfides are the main products in comparison with disulfides. The correlation among all the measured variables demonstrated that biotically formed Mackinawite does not protect the steel, because localized corrosion was observed and increased with exposure time.

**Key words:** Sulfate Reducing Bacteria, *Desulfovibrio desulfuricans desulfuricans*, iron sulfide, x-ray diffraction, x-ray photoelectron spectroscopy.

\* Autor para la correspondencia: mati1956@cantv.net

### Introducción

Los estudios sobre Corrosión Inducida Microbiológicamente (MIC) por Bacterias Sulfato-Reductoras (SRB), productoras de H<sub>2</sub>S, se han incrementado recientemente debido a los grandes problemas que envuelve este fenómeno, principalmente para las industrias petroleras encargadas de la extracción del crudo, donde se han reportado fallas tanto interna como externamente de equipos y tuberías construidos de acero al carbono (1). Ahora bien, como todo proceso de corrosión la severidad de este fenómeno de MIC por SRB dependerá del tipo de producto de corrosión que predomine y de sus características, siendo en este caso los sulfuros de hierro los que mayoritariamente se encuentran, los cuales pudieran o no proteger al metal de la corrosión dependiendo de su estabilidad, adherencia, porosidad, entre otras características y, obviamente, del tipo de sulfuro. De allí, la importancia de su evaluación y su correlación con el fenómeno corrosivo.

El proceso de formación y/o alteración de los sulfuros generalmente sigue el principio de "Ostwald" (2), el cual establece que los compuestos menos estables, y generalmente los sulfuros pobres, son precursores para la formación de compuestos finales más estables que pueden proteger al acero, dependiendo de aspectos como pH, oxígeno disuelto y niveles de sulfuros, entre otros. Estudios anteriores usando la cepa bacteriana Desulfovibrio desulfuricans desulfuricans (3), parecieran haber permitido determinar que los productos de sulfuro de hierro predominantes en el proceso de corrosión microbiana son la Mackinawita y la Pirita, aunque dependiendo de los procesos de sulfidación u oxidación pueden aparecer también la Greigita, la Esmitita, la Pirrotita, entre otros, todos a partir de la Mackinawita. Otros autores (4) han reportado que en ambientes abióticos anóxicos el crecimiento de sulfuros de hierro inicialmente se da por la aparición de zonas en forma de parches

compuestos por Mackinawita, en cuyos bordes se generan picaduras que posteriormente crecen debajo de las zonas antes mencionadas. Así mismo, observaron que la Mackinawita, la cual precipita a valores de pH comprendidos entre 6 y 8, está conformada por dos fases con tamaño de cristal diferente y que a medida que envejece el precipitado la fase menos cristalina disminuye. Igualmente, otras investigaciones abióticas (5), reportan que la Mackinawita es un producto de corrosión común, siendo difícil su diferenciación de la Pirrotita y otras formas de sulfuro, indicando que no existe una técnica aplicable a nivel de campo que pueda diferenciarla debido a su carácter ferromagnético; mientras que a nivel de laboratorio, la única forma positiva de hacerlo es mediante Difracción de Rayos-X (XRD). Neal y Col. en el 2001 (6), determinaron la presencia de Pirrotita hexagonal mediante la aplicación de XRD a los precipitados obtenidos sobre una muestra de Hematita ( $Fe_2O_3$ ), después de 3 meses de ensayo en un cultivo bacteriano de SRB compuesto de dos cepas de Desulfovibrio desulfuricans. A los 17 días de exposición solamente pudieron observar picos anchos en ángulos bajos, lo cual interpretaron como material amorfo. Varios autores (6,7) han reportado que la Pirita reemplaza a la Mackinawita por reacción entre FeS y  $S_8^{\circ}$  o  $S_n^{=}$ , siguiendo la ruta: amorfo FeS → Mackinawita → Greigita → Pirita. Videla y col. en el 2002 (8), mediante análisis químicos y estructurales de películas de sulfuros formadas biótica y abióticamente, realizados a través de las técnicas de XRD y XPS, demostraron que las películas están formadas por Mackinawita (FeS) y Pirita (FeS<sub>2</sub>). Sin embargo, en la película de sulfuro biótica la especie predominante fue FeS mientras que en la película abiótica predominó el FeS<sub>2</sub>.

Como puede observarse, las investigaciones de la corrosión sulfídrica abiótica parecieran apuntar a la Mackinawita como el principal producto de corrosión asociado a un proceso corrosivo activo. No obstante, en la corrosión sulfídrica generada por las SRB hay que profundizar sobre los productos que predominan y su carácter protector haciéndole seguimiento al proceso corrosivo, por lo que esta investigación estuvo dirigida a evaluar las características de los productos de corrosión generados con el tiempo sobre acero al carbono por la acción corrosiva de una cepa pura de SRB, empleando las técnicas de XRD y XPS y correlacionando los resultados con la morfología de ataque, la pérdida de peso y el crecimiento bacteriano.

### Materiales y métodos

### Microorganismos y medio de cultivo

En esta investigación se usó la cepa pura de SRB *Desulfovibrio desulfuricans desulfuricans*, para inducir la corrosión microbiológica de láminas de acero al carbono y evaluar los sulfuros de hierro formados durante dicho proceso. La cepa fue inoculada en el medio de cultivo selectivo para las SRB identificado como ATCC 1249. La determinación del número de bacterias sésiles presentes en la lámina en cada tiempo de evaluación se realizó mediante el desprendimiento de la biopelícula, por medio de un desmembrador ultrasónico, en un búfer fosfato salino anaeróbico (PBS).

### Materiales y experimentos

Se utilizaron láminas de acero al carbono AISI 1010 preparadas según la norma ASTM G1-03 (9). Para el estudio "ex situ" de los sulfuros de hierro, se estandarizó un procedimiento para la manipulación de las muestras; ya que los sulfuros son altamente susceptibles a la oxidación. Se usaron distintas sustancias orgánicas que permitieran preservar las muestras sin alterar los resultados de los análisis por XRD y XPS, tales como parafina (Fisher Scientific, grado reactivo) y glicerina (Sigma-Aldrich, grado reactivo). Todos los resultados de los análisis de sulfuros con el tiempo (3, 6, 9, 12, 15, 18, 21 y 24 horas/ 2, 5, 10, 40 y 80 días), se complementaron con datos de contaje bacteriano sésil y planctónico, mediciones de pérdida de peso del metal y morfología de ataque, lo cual permitió establecer una correlación entre todas estas variables.

### Análisis a través de XRD

Para el análisis de sulfuros de hierro mediante la técnica de XRD, se usaron los equipos D/MAXIIIB de RIGAKU y Phillips PW-1205/25 con los siguientes parámetros: CuK $\alpha$ 1, 40 KV, 40 mA y barrido angular de  $2\theta$  desde 10° hasta 70°. Los análisis se realizaron directamente sobre las láminas de acero al carbono expuestas al ataque bacteriano apropiadamente preservadas, excepto para las láminas de 80 días donde se preparó una pastilla con los productos de corrosión. El análisis cualitativo de las fases presentes en la muestra se realizó mediante la comparación del patrón de difracción observado experimentalmente con los reportados en la base de datos PDF-2 del International Centre for Diffraction Data (ICDD) (10).

### Análisis a través de XPS

Para los análisis de XPS se usó el equipo Leybold Analizador Specs GmbH. Modelo Phoibos 150, con radiación no-monocromatizada provista por un ánodo de Al (1486.6eV) operado aproximadamente a 300 W. Se utilizó una energía de paso del analizador de 50 eV y el procesamiento de los espectros se operó empleando software comercial CASA XPS.

## Morfología de ataque por microscopía óptica

El ataque generado de la cepa *Desulfovibrio desulfuricans* sobre las láminas de acero al carbono, se observó a través de un microscopio óptico de luz invertida Olympus CK40M.

### Pérdida de peso

La pérdida de peso de las láminas de acero se determinó usando una balanza analítica (marca Ohaus Adventurer, ± 0,0001 g) para medir el peso inicial y final (luego del decapado) de las láminas expuestas a la acción de la *D. desulfuricans* en cada tiempo de exposición. Es importante destacar que los resultados de este parámetro se expresan aquí en peso perdido en el tiempo, en lugar de expresar velocidad de corrosión, ya que en la corrosión microbiana el ataque es de tipo localizado.

### **Resultados y discusión**

### Preservación de productos de sulfuros de hierro

La figura 1 muestra los resultados obtenidos usando la parafina como medio de preservación de los sulfuros de hierro; donde se observa que aun cuando las señales del hierro permanecieron inalteradas, la Parafina presenta una banda ancha entre 10 y 22° de 2 $\theta$ , lo cual oculta las señales de los sulfuros de hierro de interés tal como la Mackinawita, que casualmente posee su señal de mayor intensidad en este rango. Luego, se evaluó la glicerina, resultando que la misma no genera cambios apreciables con respecto al patrón obtenido para la lámina de acero al carbono a 44,5° y 66,7°, reportadas en la tarjeta PDF-2 Nº 010-71-4648. Es importante destacar que, según Mcmurry (11), cuando un compuesto orgánico es irradiado con radiación electromagnética la energía absorbida puede ocasionar que los enlaces se muevan o vibren vigorosamente dependiendo de la longitud de los mismos. Es de esperarse entonces que ocurran distintos comportamientos cuando diferentes tipos de enlaces químicos interactúan con una misma fuente de radiación. En este caso, la parafina y la glicerina presentan enlaces químicos distintos, covalente y covalente polar, respectivamente, y por lo tanto se atribuye la diferencia apreciada entre las señales emitidas por las sustancias preservantes a sus diferentes tipos de enlaces e interacción de los mismos con el haz de ravos X. Por lo anterior, la glicerina fue la sustancia utilizada para preservar de la oxidación a los sulfuros de hierro y al acero.

### Identificación de productos de corrosión de sulfuros de hierro

Los resultados para los tiempos correspondientes a 3, 6, 9, 12, 15, 18, 21 y 24 horas de exposición no mostraron una señal



Figura 1. Evaluación de la parafina y la glicerina como agentes preservantes de productos de sulfuros de hierro. Nótese que la glicerina no genera cambios apreciables con respecto al patrón obtenido para la lámina de acero al carbono a 44,5° y 66,7°, reportadas en la tarjeta PDF-2 No. 010-71-4648. importante en valores cercanos a  $20^\circ$  de  $2\theta$ , mientras que a tiempos más largos de 2, 5,10 y 40 días de exposición (figura 2), se observan unas pequeñas señales a valores aproximados de 17,068°, 30,094° y 38,989° de  $2\theta$ , correspondientes a la Mackinawita, pero un poco más definidos por el uso de un monocromador que aumentó la relación señal/ruido. Estos resultados pueden indicar que a tiempos mayores de 1 día, se favorece el crecimiento de los cristales debido a que existen suficientes iones ferrosos, H<sub>2</sub>S y mayor tiempo para la conformación de los mismos. El difractograma correspondiente a los 40 días de exposición fue muy parecido al obtenido para la muestra de 5 y 10 días, pero en este caso las bandas (o picos) de Mackinawita fueron más intensas e incluso en valores cercanos a 50,453°. Específicamente a 52,957°, se observó una nueva señal correspondiente a un nuevo plano cristalográfico formado dentro del arreglo atómico de los cristales de Mackinawita, como consecuencia de la mayor disponibilidad de iones ferrosos provenientes de la disolución del acero; acelerada por la formación de celdas galvánicas al desprenderse la Mackinawita, la cual genera una capa sobre el metal base poco adherente y no protectora (3).

A los 80 días de exposición, ahora realizando el análisis directamente sobre el producto de corrosión y no sobre la lámina de acero corroída, la fase predominante continúa siendo la Mackinawita (figura 3). No se detectaron bandas o picos correspondientes a Pirita, lo cual puede ser atribuido a estar presente en menor proporción y a ser cristales muy pequeños.

Finalmente, la tabla 1 muestra los cambios en los valores de las intensidades relativas (en unidades relativas, UA) de las señales de la Mackinawita obtenidas con el tiempo, donde se observa el aumento progresivo de las mismas.

De acuerdo con estos resultados, puede decirse que la Mackinawita es el producto de corrosión predominante de la acción corrosiva de la cepa *D. desulfuricans* sobre el acero al carbono en un medio rico en iones ferrosos; lo cual concuerda con las conclusiones a las que llegó Wang (12) al trabajar con agua de mar modificada con nutrientes como medio de cultivo para SRB, a las cuales estuvo expuesto el acero 10CrMoAl y donde se identificó, a través de XRD, a la Mackinawita como producto en mayor proporción. Cabe destacar que Benning (13) establece que la Mackinawita en soluciones



Figura 2. Resultados de Difracción de Rayos-X (XRD) para muestras de 2, 5, 10 y 40 días de exposición.



Figura 3. Resultados de Difracción de Rayos-X (XRD) para la muestra de 80 días de exposición.

con sulfuros y a bajas temperaturas puede mantenerse por un período de hasta 4 meses. Esto pudiese explicar el por qué, aun cuando el tiempo de exposición a las SRB fue largo, la Mackinawita sigue presente como producto de corrosión principal del acero en presencia de estas bacterias.

Los resultados obtenidos para esta parte de la investigación concuerdan con lo establecido anteriormente en otras investigaciones (3), donde se indica que en presencia de SRB ocurre un proceso de transformación de los sulfuros de hierro más estables, como la Pirita, a otros menos estables, Mackinawita en este caso. Este hecho ocasiona que las películas de sulfuros de hierro

Т	abla	1	

Intensidades de las señales de Mackinawita para los tiempos de exposición a la cepa *D. desulfuricans*: 1, 2, 5, 10, 40 y 80 días

1 Día		2	Días	5 Días		
$2 \theta$	Intensidad (UA)	$2 \theta$	Intensidad (UA)	2 θ	Intensidad (UA)	
17,397	98	17,627	112	17,605	164	
29,721	58	30,105	70	30,166	72	
34,198	69	34,422	63	34,523	38	
35,264	71	35,558	62	35,516	30	
38,711	59	39,032	57	38,935	53	
43,418	48	43,466	37	43,381	30	
49,266	37	49,527	70	49,486	68	
50,058	34	50,356	44	50,316	39	
52,797	30	52,899	29	52,826	33	
10 Días		40	) Días	80 Días		
2 θ	Intensidad (UA)	$2 \  heta$	Intensidad (UA)	$2 \theta$	Intensidad (UA)	
17,474	181	17,537	214	17,608	530	
29,928	110	29,979	110	30,094	442	
34,484	72	34,435	73	34,501	178	
35,515	67	35,565	53	35,650	-	
38,905	85	38,888	89	38,989	559	
43,499	43	43,474	39	43,560	-	
49,479	93	49,461	91	49,591	863	
50,305	57	50,362	50	50,453	637	
52,899	51	52,957	37	53,031	366	

no provean protección para el acero ya que, como se explicó anteriormente, la Mackinawita es un producto poroso y poco adherente y favorece el ataque localizado por efecto galvánico.

#### Identificación con XPS

Con esta técnica se estudió el efecto de la glicerina como agente preservante. Para ello, se compararon los resultados de una muestra con 10 días de exposición sin preservar con una muestra del mismo tiempo de exposición debidamente preservada con glicerina (figura 4). Al realizar la deconvolución de las bandas en la región S 2p, se observó en la muestra no preservada, aparte de las bandas características de monosulfuros y disulfuros, una banda correspondiente a sulfito, lo cual implica la oxidación de la muestra. No obstante, en la muestra preservada se pudieron identificar las bandas de monosulfuros y disulfuros, pero no la del sulfito. Debido a esto, se concluyó que la glicerina puede ser usada como agente preservante de la oxidación para las muestras de sulfuros de hierro. Cabe destacar que esto aplica cuando transcurre un corto periodo de tiempo entre la toma de la muestra y su análisis (menos de 15 días), ya que en algunos ensayos se detectó oxidación de las muestras cuando transcurrió una largo tiempo para realizar los análisis mediante la técnica de XPS.

Por otro lado, los análisis de las muestras de 5, 10, 15 y 20 días, en la región S 2p (figura 5), evidenciaron la presencia de monosulfuros, principalmente a 160 eV, y disulfuros a 162 eV (solapándose, probablemente, con la banda de monosulfuros en todas las muestras). En la tabla 2 se reportan los valores porcentuales de hierro (Fe) y azufre (S) obtenidos en cada tiempo de exposición. Al analizar los porcentajes de sulfuros con respecto al tiempo, se puede observar cómo a medida que disminuye la cantidad de monosulfuros el porcentaje de disulfuros aumenta, estando siempre los monosulfuros en mayor proporción.



Figura 4. Comparación de resultados de XPS para una muestra de 10 días sin preservar y una de 10 días preservada con glicerina.



Figura 5. Comparación de resultados de XPS en la región de S 2p para las muestras de 5,10, 15 y 20 días de exposición a la cepa *D. desulfuricans.* 

Tabla 2 Análisis por componentes de cada una de las muestras de 5, 10, 15 y 20 días de exposición a la cepa *D. desulfuricans* por la técnica de XPS

Muestra	Especie	BE (eV)	%At			Muestra	Especie	BE (eV)	%At		
5 días	Na 1s	1070,1	0,63			10 días	Na 1s	1070,1	0,28		
	Fe 2p3/2	707,1	1,56	S/Fe	2,82		Fe 2p3/2	708,6	1,64	S/Fe	2,77
	0 1s	531,1	24,32				0 1s	530,6	24,24		
	N 1s	398,6	6,49				N 1s	398,6	5,72		
	Ca 2p	346,5	0,61				Ca 2p	346,2	0,72		
	C 1s	284,6	61,99	%S			C 1s	284,6	62,88	%S	
	S 2p	160,2	3,19	72,3%	М		S 2p	160,3	3,05	67,4%	М
	S 2p	162,4	1,22	27,7%	D		S 2p	162,5	1,48	32,6%	D
15 días	Na 1s	1070,1	0,40			20 días	Na 1s	1070,6	0,41		
	Fe 2p3/2	709,1	1,34	S/Fe	2,22		Fe 2p3/2	709,6	1,39	S/Fe	1,92
	0 1s	531,1	26,12				0 1s	531,1	26,85		
	N 1s	399,1	3,76				N 1s	399,6	4,84		
	Ca 2p	346,6	1,68				Ca 2p	346,5	1,88		
	C 1s	284,6	63,70	%S			C 1s	284,6	61,95	%S	
	S 2p	160,4	2,05	68,6%	М		S 2p	160,1	1,80	67,4%	М
	S 2p	162,6	0,94	31,4%	D		S 2p	162,3	0,87	32,6%	D

BE: Energías de Ligadura. %At: Porcentaje Atómico. M: Monosulfuros. D: Disulfuros.

Cabe destacar que en la literatura (8) se reporta que los monosulfuros están asociados a las fases cristalinas Mackinawita (FeS) y el disulfuro más estudiado corresponde a la fase cristalina Pirita (FeS<sub>2</sub>); cuya formación se ve afectada por la presencia de SRB (comparada con procesos abióticos), como consecuencia aparente de la nucleación de la misma sobre las superficies internas y externas de las celdas del monosulfuro precursor (14). Además es aceptado que las especies de azufre con estados de oxidación intermedios entre sulfatos y sulfuros son importantes en el proceso de formación de disulfuros como la Pirita (15-17).

De acuerdo con los resultados obtenidos mediante XPS, que complementan los de XRD, se pudo confirmar que en el proceso de corrosión microbiológica del acero al carbono por SRB la fase en mayor proporción es la Mackinawita.

### Correlación entre los productos de corrosión de sulfuros de hierro con el crecimiento sésil y planctónico de las SRB y la morfología de ataque

Los resultados obtenidos para el contaje sésil, demostraron que la cepa tuvo un crecimiento progresivo durante el período inicial de 24 horas hasta llegar a una fase donde el crecimiento se mantuvo constante hasta los 2 días de exposición  $(1\times10^8$ cel/mL). Finalmente, a los 80 días de exposición el contaje disminuyó hasta  $1\times10^3$ cel/mL. El comportamiento descrito por el crecimiento sésil de la cepa *D. desulfuricans* estuvo íntimamente relacionado con las fases contempladas en la literatura (18) para la formación de la biopelícula. Por otra parte, a partir del primer día de exposición la pérdida de peso aumentó progresivamente hasta valores de 71 mg, aproximadamente, a los 80 días de exposición, lo cual se correspondió con la morfología de ataque de las láminas de acero expuestas a las bacterias, donde se puede observar que el ataque es severo y en forma de hoyuelos aislados o en cadenetas, aumentando con el tiempo. Las figuras 6 y 7 muestran la correlación de estas variables.



Figura 6. Correlación entre productos de corrosión de sulfuros de hierro, crecimiento sésil y planctónico de la cepa la cepa *Desulfovibrio desulfuricans*, pérdida de peso y morfología de ataque (a 100X) para el acero en los tiempos de exposición de 1, 2 y 5 días.



Figura 7. Correlación entre productos de corrosión de sulfuros de hierro, crecimiento sésil y planctónico de la *Desulfovibrio desulfuricans*, pérdida de peso y morfología de ataque (a 100X) para el acero en los tiempos de exposición de 10, 40 y 80 días.

### Conclusiones

La glicerina preserva los productos de corrosión de sulfuros de hierro generados bióticamente y no induce alteraciones en los resultados de XRD ni en los de XPS.

Para los tiempos menores de 1 día, se detectó una leve señal que puede ser atribuida a la fase Mackinawita, conformada por poca cantidad de cristales muy pequeños. Mientras que para tiempos de exposición comprendidos entre 1 y 80 días, la fase Mackinawita aumenta en cristalinidad y tamaño, ya que se generan más planos de difracción evidenciado por el aumento en la intensidad de dichas señales.

La técnica de XPS permitió identificar mayoritariamente monosulfuros (Mackinawita) y en menor grado disulfuros (Pirita) asociados a la corrosión microbiológica del acero al carbono, permitiendo concluir que en la corrosión microbiológica del acero expuesto a la cepa *D. desulfuricans* en un medio rico en iones ferrosos, los monosulfuros se encuentran en mayor proporción que los disulfuros; lo cual se mantiene en el tiempo.

En periodos de exposición comprendidos entre 1 y 80 días, la pérdida de peso de las láminas de acero al carbono expuestas a las SRB se incrementa debido a que la Mackinawita es un compuesto no protector.

### Agradecimientos

A FONACIT por el soporte financiero suministrado a través del proyecto G-200001606. A la Unidad de Caracterización y Estructura de Materiales del Instituto Zuliano de Investigaciones Tecnológicas (IN-ZIT), al Grupo de Investigación en Química Estructural de la Universidad Industrial de Santander (UIS), al Laboratorio de Análisis Superficial de PDVSA-INTEVEP y al Laboratorio de Cristalografía de la Universidad de Los Andes (ULA).

### **Referencias bibliográficas**

- ZAMBRANO, O. Tratamiento químico para el control de corrosión e incrustación en una unidad de explotación de crudo (Para obtener el título de Ingeniero Químico). Facultad de Ingeniería. Universidad del Zulia. Maracaibo (Venezuela). 157 pp. 2008.
- MCNEIL, M. B., ODOM, A. L. en: KEARNS, J.R., LITTLE, B.J., editors. *Microbiologi* cally influenced corrosion testing STP 1232. American Society for Testing and Materials. Philadelphia (USA). 173-179. 1994.
- DE ROMERO, M. Estudio mecanístico de la acción de las BSR en la corrosión del acero al carbono utilizando permeación de hidrógeno y polarización catódica (Para obtener el título de Dr. en Electroquímica Fundamental y Aplicada). Facultad de Ciencias. Universidad de Los Andes. Mérida (Venezuela). 226 pp. 2003.
- VERA, J. KAPUSTA, S., HACKERMAN, N. J Electrochem Soc. 133 (3): 461-467. 1986.
- 5. SMITH, S., PACHECO, J. *Corrosion 2002.* Paper No. 02241. Houston (USA). 2002.
- NEAL, A., TECHKARNJANARUK, S., DOHNALKOVA, A., MCCREADY, D., PEY-TON, B., GEESY, G. *Geochim Cosmochim Acta* 65 (2). 223-235. 2001.
- MARQUIS, F.D.S. en: SEQUEIRA, C.A.C. AND TILLER, A. K, editors. *Microbial Corrosion*. Elsevier Applied Science. London (UK). 125-151. 1988.
- VIDELA, H. A., SWORDS C., EDYVEAN R. Corrosion 2002. Paper N° 02557. Huston (USA). 2002.
- 9. ASTM G1-03. Standard Practice for Preparing, Cleaning and Evaluation Corrosion Test Specimens. ASTM. 2003.
- PDF-ICDD. Powder Diffraction File (Set 1-51), International Centre for Diffraction Data. Pensilvania (USA). 19073-3273. 2001.

- MCMURRY, J. Organic Chemistry. Cornell University. 5<sup>th</sup> edition. 1999.
- WANG, H., LIANG, CH. J Iron Steel Res, Int. 14(1). 74-78. 2007.
- BENNING, L., BARNES, H., WILKIN R. Chem Geol 167. 25-51. 2000.
- RICKARD, D., MORSE, J. Mar Chem 97(3-4). 141-197. 2005.
- DONALD, R., SOUTHAM, G. Geochim Cosmochim Acta. 63. 2019-2023. 1999.
- 16. BERNER, R. Am J Sci. 265. 773-785. 1967.
- 17. BERNER, R. Am J Sci. 268. 1-23. 1970.
- CONN, E. *Bioquímica Fundamental*. Limusa, 3<sup>era</sup> Edición. México (México). 1984.