

## Corrosive aggressiveness of water production due to the SRB and CO<sub>2</sub>

**Antonio De Turrís<sup>1\*</sup>, Matilde de Romero<sup>1</sup>, Sankara Papavinasam<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Centro de Estudios de Corrosión, Escuela de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería,  
Universidad del Zulia. Maracaibo 10482, Venezuela.

Telefax 0058 261 7598784. \* deturrisajo@gmail.com

<sup>2</sup>CANMET Materials Technology Laboratory.

183 Longwood Road South, Hamilton, Ontario L8P 0A1, Canadá

### Abstract

In this study the corrosive aggressiveness of a production water due to the presence of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) and sulfate-reducing bacteria (SRB) was investigated, using a rotating cage according to ASTM G202. pH, concentrations of planktonic bacteria, content of sulfides, sulfates, iron, calcium and magnesium were measured every 24 h during the tests, at the end of the experiment sessile bacteria count, weight loss of carbon steel coupons and attack morphology of the surface by scanning electron microscopy were determined. The findings show that at concentrations between 25-100% v/v CO<sub>2</sub> in the gas phase on the medium decreased the pH to 4,3 and inhibited the planktonic and sessile SRB growth, and for a 10% CO<sub>2</sub>, the planktonic SRB increased to  $\geq 10^9$  cells/mL and sessile to  $\geq 10^6$  cel/cm<sup>2</sup>. Under this condition, a non-protective iron sulfide (mackinawite) layer formed on the coupon surface which turned out to be non-protective as small pits were detected over the entire surface of the coupon.

**Keywords:** synthetic produced water, sulphate-reducing bacteria, CO<sub>2</sub>, aggressiveness, mackinawite.

## Agresividad corrosiva de un agua de producción por efecto de las BSR y el CO<sub>2</sub>

### Resumen

En esta investigación se determinó la agresividad corrosiva de un agua de producción por efecto de la presencia del dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) y de bacterias sulfato-reductoras (BSR), utilizando una caja rotatoria según la norma ASTM G202. Se midieron el pH, las concentraciones de bacterias planctónicas, el contenido de sulfuro, sulfato, hierro, calcio y magnesio cada 24 h durante las pruebas, y al final del experimento se determinó el conteo de bacterias sésiles, la pérdida de peso en cupones de acero al carbono y la morfología de ataque de la superficie mediante microscopía electrónica de barrido. Se obtuvo que a concentraciones entre 25-100% v/v de CO<sub>2</sub> en la fase de gas disminuyó el pH del medio hasta 4,3 inhibiéndose el crecimiento de BSR planctónicas y sésiles; y para un 10% de CO<sub>2</sub>, se obtuvo un crecimiento de BSR planctónicas de  $\geq 10^9$  cel/mL y sésiles de  $\geq 10^6$  cel/cm<sup>2</sup>. Se determinó la formación de una película superficial de sulfuro de hierro (mackinawita) que resultó ser no protectora pues se detectaron pequeñas picaduras en toda la superficie del cupón.

**Palabras clave:** agua de producción sintética, bacterias sulfato-reductoras, CO<sub>2</sub>, agresividad, mackinawita.

## Introducción

Un factor importante en la degradación de tuberías utilizadas en el manejo de aguas de producción, es la corrosión por picaduras; la cual es influenciada por múltiples parámetros de construcción, físicos, químicos, operacionales y en particular por la presencia de gases disueltos como CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S y O<sub>2</sub>, además de Bacterias Sulfato-Reductoras (BSR) [1].

Estudios realizados en Estados Unidos demuestran que los costos anuales por corrosión a nivel industrial oscilan entre 1-5% del PIB de cada nación, y de esos costos de un 15-30% están asociados a corrosión inducida microbiológicamente (CIM) [2, 3].

La corrosión microbiológica del acero se manifiesta como una forma de ataque localizado por picaduras, debido al desarrollo de una biopelícula superficial. La condición anaeróbica de las tuberías de transporte de crudo, frecuentemente enfrentan la producción de biopelículas las cua-

les casi invariablemente contienen BSR que son la principal causa de MIC por el efecto del H<sub>2</sub>S, el cual precipita formando sulfuros de hierro con la biopelícula. Estos sulfuros de hierro son catódicos con respecto al acero y pueden por tanto incrementar la corrosión en sitios anódicos [4].

La corrosión por CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S del acero se conoce desde hace muchos años y aun continúa siendo un problema importante en la industria petrolera, debido a su alta incidencia bajo diferentes mecanismos de acción; lo cual, junto a CIM por BSR, afectan la industria petrolera. En las Tablas 1 y 2 se muestran las reacciones químicas que ocurren en las soluciones acuosas en presencia de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S.

Las sales de calcio y magnesio en el agua de producción junto a la presencia de CO<sub>2</sub> generan la formación de incrustaciones, además de una pérdida de transferencia de calor en los sistemas de intercambio o taponamiento de los sistemas de bombeo y distribución, incrementando las pérdidas de energía [5-9].

Tabla 1  
Reacciones químicas que ocurren en las soluciones acuosas del CO<sub>2</sub>

Nombre	Reacción	
Disolución del CO <sub>2</sub>	$CO_2(g) \leftrightarrow CO_2(L)$	(1)
Hidratación del CO <sub>2</sub>	$CO_2 + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3$	(2)
Disociación del ácido carbónico	$H_2CO_3 \leftrightarrow H^+ + HCO_3^-$	(3)
Disociación del anión bicarbonato	$HCO_3^- \leftrightarrow H^+ + CO_3^{2-}$	(4)
Disociación del agua	$H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$	(5)
Oxidación del hierro	$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$	(6)
Evolución de hidrógeno	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	(7)
Reacción global	$Fe + CO_2 + H_2O \rightarrow Fe^{2+} + CO_3^{2-} + H_2$	(8)

Tabla 2  
Reacciones químicas que ocurren en las soluciones acuosas del H<sub>2</sub>S

Nombre	Reacción	
Reacción Anódica	$4Fe \rightarrow 4Fe^{+2} + 8e^-$	(9)
Disociación del agua	$8H_2O \rightarrow 8H^+ + 8OH^-$	(10)
Reacción catódica	$8H^+ + 8e^- \rightarrow 8H$ (adsorbido)	(11)
Consumo bacteriano	$SO_4^{2-} + 8H \rightarrow S^{2-} + 4H_2O$	(12)
Producto de corrosión	$Fe^{+2} + S^{2-} \rightarrow FeS \downarrow$	(13)
Reacción global	$4Fe + SO_4^{2-} + 4H_2O \rightarrow 3Fe(OH)_2 \downarrow + FeS \downarrow$	(14)

## Metodología

### 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 el cual se prepararon varias cultivos mixtos concentrados cultivados en Postgate B, con cloruros (PGBCl) (Tabla 3), según la norma NACE TM0194, [10] refrigeradas a 4°C para su preservación y luego se prepararon los inóculos de las pruebas por centrifugación a 6000 rpm durante una hora para garantizar remover todo el consorcio bacteriano del medio de cultivo agotado, diluyendo el centrifugado sólido que contiene el consorcio bacteriano en agua de producción sintética (APS) fresca que sirve como medio de cultivo para preparar el inóculo en fase líquida e incubarlo a 37°C durante 48 h previas al inicio de cada prueba.

### Preparación del agua de producción sintética (APS)

El APS se preparó en base a la calidad del agua de producción natural (APN) (Tabla 1) de una estación de flujo del occidente Venezolano considerada agresiva por presentar problemas de corrosión, bacterias sulfato-reductoras, CO<sub>2</sub> y tendencia incrustante, siguiendo los lineamientos generales indicados en la norma ASTM D 1141[11]. Dado que solo se disponía de la caracterización inorgánica del agua; para garantizar el crecimiento de BSR, se adiciona lactato de sodio como carga orgánica equivalente a la recomendada por la norma NACE TM0194 para la preparación del medio de cultivo Postgate B y sulfato para garantizar la carga energética requerida por la bacteria BSR.

### Preparación del sistema para realizar pruebas con la caja rotatoria

Todas las pruebas se realizaron por duplicado con una baja velocidad de flujo (0,3048 m/s)

Tabla 3

Condiciones del agua de producción natural y reactivos para prepara APS y PGBCl

Calidad del agua de producción natural		Reactivos para preparar 1 L de APS		Reactivos para preparar 1L de PGB	
Parámetro	APN(mg/L)	Compuesto	Cantidad (g)	Compuesto	Cantidad (g)
pH	6,9	CaCl <sub>2</sub> 2H <sub>2</sub> O	43,7	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0,5
Dureza Total	36060	MgCl <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O	12,3	NH <sub>4</sub> Cl	1,0
Dureza Cálcica	29800	FeSO <sub>4</sub> 7H <sub>2</sub> O (mg)	9	CaSO <sub>4</sub> 2H <sub>2</sub> O	1,3
Dureza Magnésica	6260	NaCl	17,5	MgSO <sub>4</sub> 7H <sub>2</sub> O	2,0
Sulfato	191	MgSO <sub>4</sub> 7H <sub>2</sub> O	0,5	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O <sub>3</sub> Na	2,8
Calcio	11920	NaHCO <sub>3</sub>	0,7	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> NNaO <sub>4</sub>	1,0
Magnesio	1521	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O <sub>3</sub> Na (mL)	5,0	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S	0,1
Bicarbonatos	505			C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub>	0,1
Alcalinidad Total	414			FeSO <sub>4</sub> 7H <sub>2</sub> O	0,5
Hierro	1,8			NaCl	25,3
Sodio	7625			Resarzurina (mL)	0,5
Cloruro	36873			Agua Destilada (mL)	1000
SDT	70833				
Conductividad (mS/cm)	85,0				
SRB planctónicas (cel/mL)	10 <sup>6</sup> -10 <sup>8</sup>				
SRB sésiles (cel/cm <sup>2</sup> )	10 <sup>6</sup>				

para simular la condición más crítica a nivel de campo para el crecimiento de BSR, a presión atmosférica y 37°C. Las pruebas se realizaron utilizando una caja rotatoria según las normas ASTM G 170 [12], ASTM G 184[13] y ASTM G 202 [14] con 8 cupones por prueba de 34,14 cm<sup>2</sup> de área; de acero al carbono según la composición indicada en la Tabla 4, los cuales se prepararon según lo indicado en las normas ASTM G 01 [15] y ASTM G31 [16] con papel de lija desde 240 hasta 600 de granulometría y garantizando la asepsia de los mismos exponiendo a luz ultravioleta al menos por 2 horas antes de cada prueba.

La Figura 1 muestra un diagrama esquemático del sistema de la caja rotatoria a presión atmosférica. Se utilizó un volumen de 3,6L de APS con 10% (0,4L) de inóculo y tiempos de exposición de 96 h. La desaeración del APS y del cilindro de la caja rotatoria antes y durante las pruebas se realizó con argón a razón de 1 h/L de solución y/o volumen del recipiente según lo indicado en

la norma ASTM G 202 [14]. Al final de cada prueba se decaparon los cupones y se determinó la pérdida de masa según lo indicado en las normas ASTM G16 [17] y ASTM G46 [18].

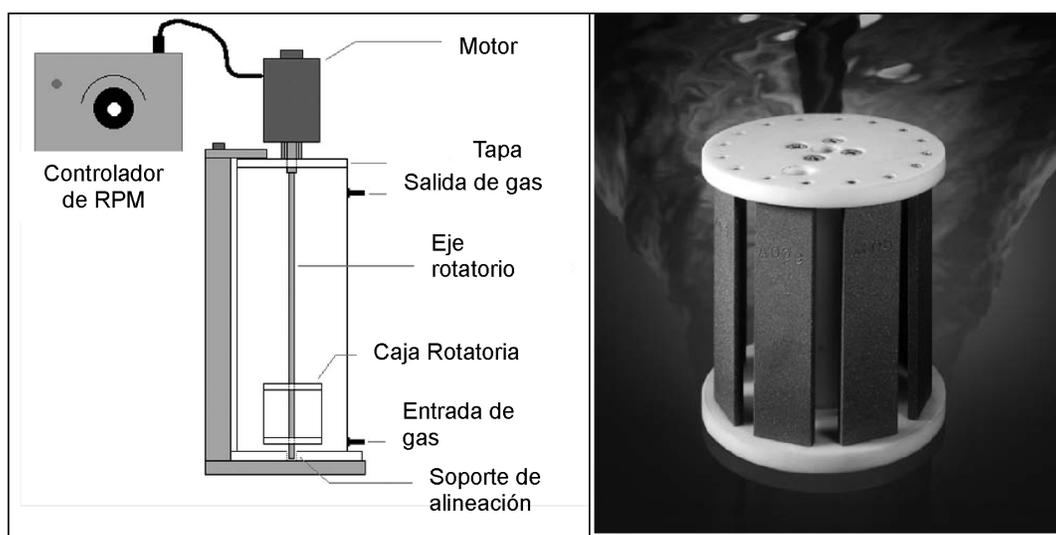
**Contaje poblacional de BSR**

Para el desarrollo de cada prueba se dispuso previamente de lo siguiente: inóculos del CMBSR con 48 h de incubación, APS, tubos con medio de cultivo Postgate B con 16000 mg/L de cloruros (PGBCl) para las diluciones seriadas y buffer de fosfato salino anaeróbico (BFSa) para el sonicado de cupones. Las biopelículas adheridas a la superficie del sustrato (bacterias sésiles) son normalmente el componente biológico más importante de la ecología bacteriana de un sistema en estudio. Las bacterias sésiles, se desprenden del cupón con el uso de un sonicador ultrasónico para desprender la biopelícula, la cual junto a los productos asociados a la misma deben estar com-

Tabla 4  
Análisis espectrográfico del acero al carbono utilizado en los cupones

C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Cu	Al	Nb	V
0,049	0,018	0,27	0,019	0,014	0,002	0,030	0,023	<0,001	<0,005
Ti	B	P	S	Sn	Co	Zr	Pb	Ca	
<0,002	<0,0005	0,009	0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,010	0,002	

Nota: Los valores de composición se expresan en % y el resto del balance es hierro como componente en mayor proporción.



1A: Diagrama esquemático del sistema de la caja rotatoria 1B: Cupones soportados en la caja rotatoria (vista frontal)

Figura 1. Caja rotatoria.

pletamente dispersos en una solución estéril de BFSa, puesto que provee un medio para mantener las bacterias vivas sin el aporte de nutrientes para su crecimiento. En este estudio se estandarizó el sonicado previamente con los siguientes parámetros: 100% de amplitud, 360 s de tiempo total, con 18 ciclos de 20 s cada uno con 10 s el sonicator encendido y 10 s apagado por cada ciclo para un total de energía suministrada de 2880 J. Posterior al sonicado se homogenizó el BFSa con la biopelícula removida y dispersada con la finalidad de tomar una muestra representativa (1 mL) para su posterior cuantificación bacteriana con la técnica de dilución seriada según lo recomendado por la norma NACE TM0194. Esta misma técnica de dilución seriada se utiliza para la cuantificación del crecimiento planctónico del reactor.

### **Ensayo para la selección del %CO<sub>2</sub>**

Se realizaron 4 pruebas por duplicado cada una para evaluar el efecto del CO<sub>2</sub> en el crecimiento de BSR planctónicas y sésiles. Se utilizaron mezclas de gases CO<sub>2</sub>/Argón en proporción 100/0, 50/50, 25/75 y 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. Con esta cantidad máxima de CO<sub>2</sub> se realizan posteriormente las pruebas de agresividad corrosiva. Se monitoreó el comportamiento en el tiempo del crecimiento planctónico; así como el pH, el contenido de sulfuro por el método del azul de metileno, sulfato, calcio, magnesio y hierro por espectroscopia de emisión atómica, y se determinó la pérdida de masa de cupones. Al final de la prueba se determinó el contenido de BSR sésiles.

Se realizó la curva de crecimiento de BSR planctónica en APS con 10% de CMBSR con un 10% de CO<sub>2</sub> y sin la presencia de CO<sub>2</sub> utilizando la caja rotatoria. Se tomaron muestras de agua del reactor cada 24 h, durante las 96 h de la prueba, para realizar conteo de BSR planctónico y al final de la prueba conteo de BSR sésiles.

### **Análisis de la agresividad corrosiva del APS con y sin presencia de BSR y CO<sub>2</sub>**

Se realizaron ensayos con y sin CO<sub>2</sub> en medio APS con CMBSR al 10% del volumen total del reactor (4L). La agresividad del medio se evaluó

cada 24 h integrando los análisis microbiológicos por conteo poblacional de CMBSR sésiles y planctónica, químicos por determinación de pH, sulfuros, sulfato, metales (Fe, Ca, Mg), gravimétrico (pérdida de masa de cupones), microscópica (morfología de depósitos y daños superficiales). Para la microscopía se utilizó un microscopio electrónico de barrido marca Hitachi S-3200N. Posteriormente aplicando la norma ASTM G1- se decaparon los cupones para observar la morfología de ataque. Es importante aclarar que la velocidad de corrosión no se midió sino que se calculó.

## **Resultados y discusión**

### **Selección del % CO<sub>2</sub> en el medio APS para análisis de agresividad. Efecto del CO<sub>2</sub> en el crecimiento de BSR planctónicas y sésiles**

De las 4 pruebas realizadas (Tabla 5), se evidenció que el %CO<sub>2</sub> tiene una influencia significativa en el pH del medio y por ende en el desarrollo celular. Se considerará el 10% CO<sub>2</sub> para los análisis de agresividad pautados cada 24 h hasta 96 h de monitoreo.

En la Tabla 5 se observa que al disminuir el porcentaje de CO<sub>2</sub> en la caja rotatoria desde 100% a 25%; 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 % de CO<sub>2</sub>. Para concentraciones de CO<sub>2</sub> entre 25-100% no existe crecimiento bacteriano planctónico ni sésil; por el contrario, las bacterias planctónicas disminuyeron progresivamente desde  $\geq 10^8$  cel/mL (inóculo) hasta 0 cel/mL para el caso 100% CO<sub>2</sub> por el bajo pH del medio (4,3).

Esta muerte bacteriana es confirmada por la brusca reducción en el contenido de sulfuro del medio y al hecho de que permanece aproximadamente constante su contenido de sulfato como se observa en la Figura 2. Adicionalmente no se observó la formación de biopelículas sobre los cupones confirmándose que no existió crecimiento de BSR sésiles.

Para un 10% de CO<sub>2</sub>, se obtuvo en promedio un pH de 5,8 lo que evitó la muerte bacteriana y permitió un crecimiento de las mismas tanto a nivel planctónico como sésil; así como, la forma-

Tabla 5  
Valores promedios de indicadores microbiológicos, químico y corrosivo del acero al carbono expuesto a diferentes %CO<sub>2</sub> durante 96 h

Prueba	% CO <sub>2</sub>	pH Final	Contaje Poblacional de BSR			Pérdida de masa (mg)
			Inóculo Inicial (cel/mL)	Planctónica Inicial/ Final (cel/mL)	Sésil Final (cel/cm <sup>2</sup> )	
A	100	4,3	10 <sup>8</sup>	10 <sup>7</sup> / 0	0	19,5
B	50	5,2	10 <sup>10</sup>	10 <sup>8</sup> /10 <sup>5</sup>	0	16,8
C	25	5,4	10 <sup>8</sup>	10 <sup>7</sup> /10 <sup>6</sup>	0	13,1
D	10	5,8	10 <sup>9</sup>	10 <sup>8</sup> /10 <sup>8</sup>	10 <sup>6</sup>	23,9

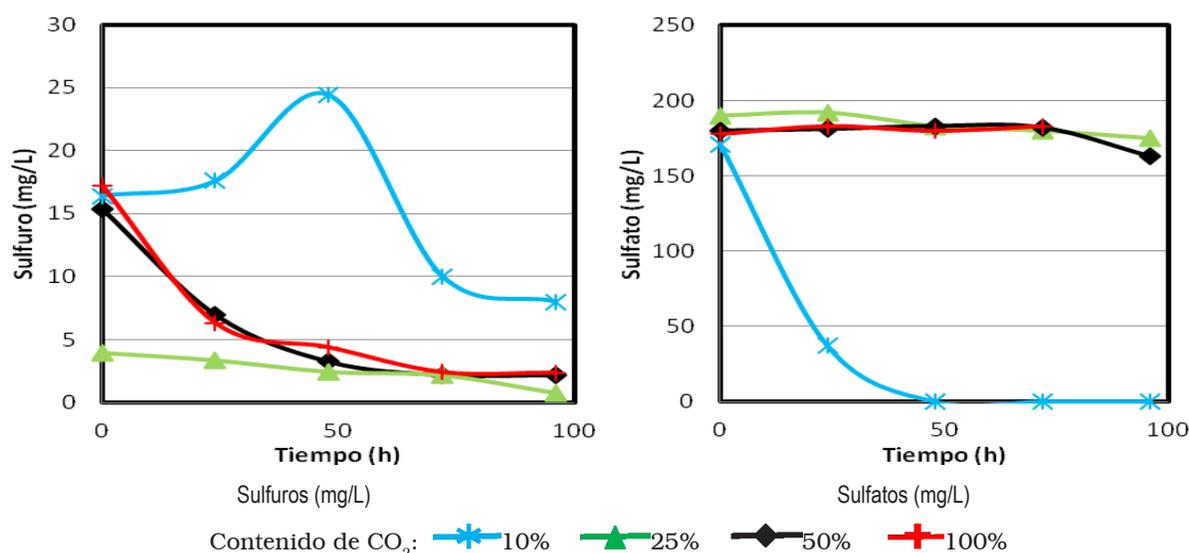


Figura 2. Comportamiento del contenido de sulfuro y sulfatos en función del tiempo variando el % CO<sub>2</sub>.

ción de biopelículas y un crecimiento sésil de 10<sup>6</sup> cel/cm<sup>2</sup> similar al de campo [19]; 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 y al H<sub>2</sub>S generado por las mismas. 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 posteriormente al agotarse el contenido de sulfato. En base a estos resultados es evidente que un pH de 5,8 es el mínimo que garantiza un crecimiento bacteriano importante puesto que no se generan daños a la estructura de las células.

### Crecimiento poblacional en medios con 10%CO<sub>2</sub>

La Tabla 6 muestra los valores del contaje bacteriano, contenido de sulfuros y pH obtenidos durante las pruebas de crecimiento realizadas. La Figura 3 muestra la curva de crecimiento planctónico del CMBSR junto al comportamiento de los sulfuros, sulfato y hierro en el tiempo. 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 observa un crecimiento planctónico desde 10<sup>8</sup> cel/mL a las 0 h hasta 10<sup>9</sup> cel/mL a las 48 h. El crecimiento planctónico disminuyó de 10<sup>9</sup> cel/mL a 10<sup>8</sup> cel/mL luego de las 48 h y se mantuvo en esta concentración hasta las 96 h de la prueba. El

Tabla 6  
Crecimiento bacteriano y contenido de sulfuros, hierro y sulfato en APS  
con 10 %SRB y 10%CO<sub>2</sub>

Prueba	Inóculo (cel/mL)	BSR Planctónica (cel/mL)					Sulfuro (mg/L)					BSR Sésil (cel/cm <sup>2</sup> )	final pH
		0 h	24 h	48 h	72 h	96 h	0 h	24 h	48 h	72 h	96 h		
Sin CO <sub>2</sub>	10 <sup>9</sup>	10 <sup>8</sup>	10 <sup>8</sup>	10 <sup>9</sup>	10 <sup>8</sup>	10 <sup>8</sup>	6,6	11,2	16,7	10,6	8,2	10 <sup>7</sup>	6,6
Con CO <sub>2</sub>	10 <sup>9</sup>	10 <sup>8</sup>	10 <sup>8</sup>	10 <sup>9</sup>	10 <sup>8</sup>	10 <sup>8</sup>	12,9	15,2	19,9	7,9	5,6	10 <sup>6</sup>	5,8

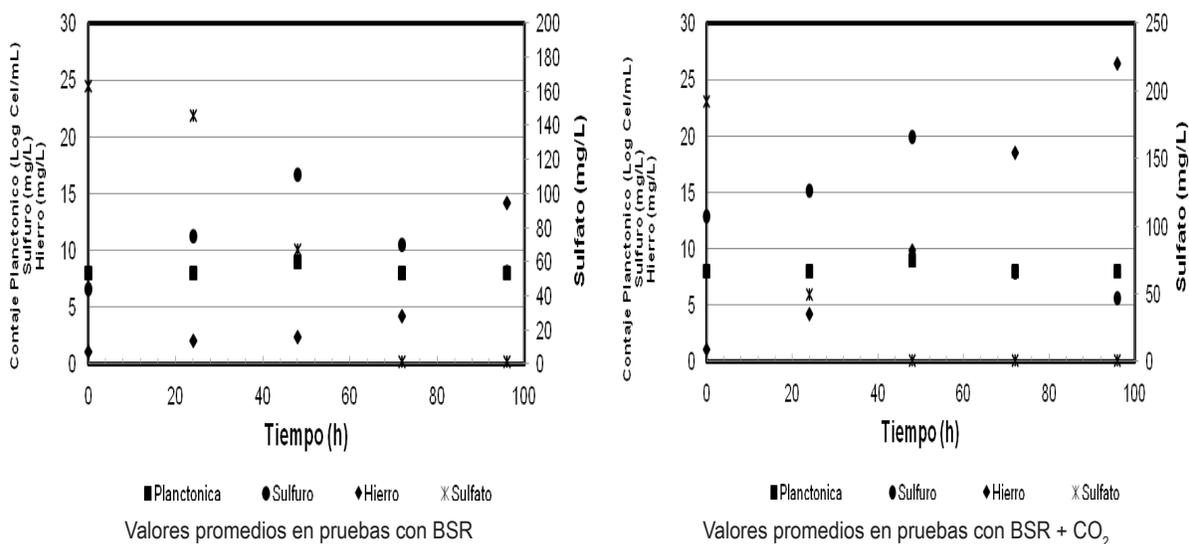


Figura 3. Concentración celular, sulfuro, sulfato e hierro vs tiempo, registrados en medios sin y con CO<sub>2</sub> al 10%.

crecimiento bacteriano sésil al final del ensayo (96 h) estuvo entre 10<sup>6</sup>-10<sup>7</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 [9].

La concentración de sulfuro en las pruebas sin CO<sub>2</sub> mostró un incremento promedio desde 6,6 hasta 16,7 mg/L a las 48 h, para luego disminuir progresivamente hasta un valor de 8,2 mg/L al final del ensayo, debido a que por la caja rotatoria se hizo circular un flujo continuo de argón y/o CO<sub>2</sub> para simular las condiciones a nivel de planta y mantener las condiciones de anaerobiosis en el sistema; lo cual arrastra parte del H<sub>2</sub>S generado por las bacterias. El contenido de sulfuro también se redujo debido a la precipitación del mismo como sulfuro de hierro asociado a la corrosión de los cupones. El comportamiento del sulfuro en las pruebas con CO<sub>2</sub> fue similar al descrito anteriormente. La disminución del crecimiento de SRB obtenido se debe al agotamiento de los sulfatos en

el medio el cual se reduce de 163 mg/L a 1,5 mg/L a las 96 h para las pruebas sin CO<sub>2</sub> y de 192,5 mg/L a 1,3 mg/L para las pruebas con CO<sub>2</sub> debido a que es consumido por las SRB presentes en el medio para su crecimiento como se muestra en la Figura 3.

Las bacterias se mantuvieron constantes en 10<sup>8</sup> cel/mL luego de las 48 h, 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 requieren para su proceso desasimilatorio es mínimo lo cual ha sido reflejado por otros investigadores [4, 20]. El contenido de hierro (Fe<sup>+2</sup>) soluble se incrementó rápidamente a partir de las 48 h debido al proceso de corrosión de los cupones por la acción de los diferentes medios estudiados [21, 22], como se muestra en la Figura 3, siendo mayor para las pruebas con CO<sub>2</sub>, asociado a la mayor corrosión de los cupones obtenidos en estas pruebas.

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

En la Tabla 7 se presenta la pérdida de masa promedio de 7 cupones por prueba en la caja rotatoria con la desviación estándar. Se observa que la pérdida de masa más baja de 5,4 mg se obtuvo en las pruebas con solo APS, donde se mantuvo un pH neutro durante toda la prueba. Al inyectar un 10% de CO<sub>2</sub> al APS se triplica la pérdida de masa por ser un medio más agresivo con un pH de 5,3 por la presencia del CO<sub>2</sub>. Al inocular el APS con un 10% de BSR, el pH del medio se mantuvo ligeramente ácido en 6,6 en promedio y la pérdida de masa alcanzó un valor de 10,7 mg por la acción agresiva de las bacterias.

La pérdida de masa más alta de 23,9 mg se obtuvo para las pruebas con APS inoculada con 10% de CMBSR y 10% de CO<sub>2</sub>, alcanzándose un pH ligeramente ácido de 5,8 debido al efecto sinérgico de ambos factores agresivos (BSR y CO<sub>2</sub>). La pérdida de masa en las pruebas con APS con y sin CO<sub>2</sub> está asociada principalmente a una corrosión uniforme, en las pruebas con APS más BSR está asociada principalmente a una corrosión localizada y en las pruebas con APS mas BSR y CO<sub>2</sub>,

está asociada a un ataque mixto constituido por una corrosión uniforme y corrosión localizada por picaduras.

En la Tabla 8 se observa que 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. En todas las pruebas se observa un incremento del contenido de hierro disuelto en el medio debido al proceso corrosivo que sufren los cupones por la acción de los diferentes medio estudiados y una mayor precipitación del hierro en las pruebas con la presencia de BSR por la formación de sulfuros de hierro que precipitan.

### Morfología de ataque de cupones con el MEB

En la Figura 4 se presentan micrografías con MEB con ampliaciones a 200X de cupones expuestos a las diferentes condiciones. Se observa que en presencia de APS (Figura 4A); no se observan picaduras en los cupones por lo que la pérdida de masa obtenida obedece a una corrosión unifor-

Tabla 7  
Agresividad corrosiva de APS sin y con BSR y/o CO<sub>2</sub>

Prueba	Condición	Pérdida de masa (mg)	Desviación Estándar	Velocidad de Corrosion (mpy)	pH final
A	APS	5,4	0,7	0,71	7,0
B	APS + CO <sub>2</sub>	15,2	1,2	2,10	5,3
C	APS + BSR	10,7	1,4	1,46	6,6
D	APS + BSR + CO <sub>2</sub>	23,9	0,9	3,23	5,8

Tabla 8  
pH y variación del contenido calcio, magnesio e hierro en APS con y sin BSR y CO<sub>2</sub>

Prueba	Condición	pH Final Promedio	Precipitación Calcio Promedio (mg/L)	Precipitación Magnesio Promedio (mg/L)	Hierro Soluble Promedio (mg/L)	Hierro Precipitado Promedio (mg/L)
A	APS	7,0	190	25	7,8	1,8
B	APS + CO <sub>2</sub>	5,3	666	41	24,3	6,1
C	APS + BSR	6,6	215	32	13,1	8,5
D	APS + BSR + CO <sub>2</sub>	5,8	836	113	25,3	21,9

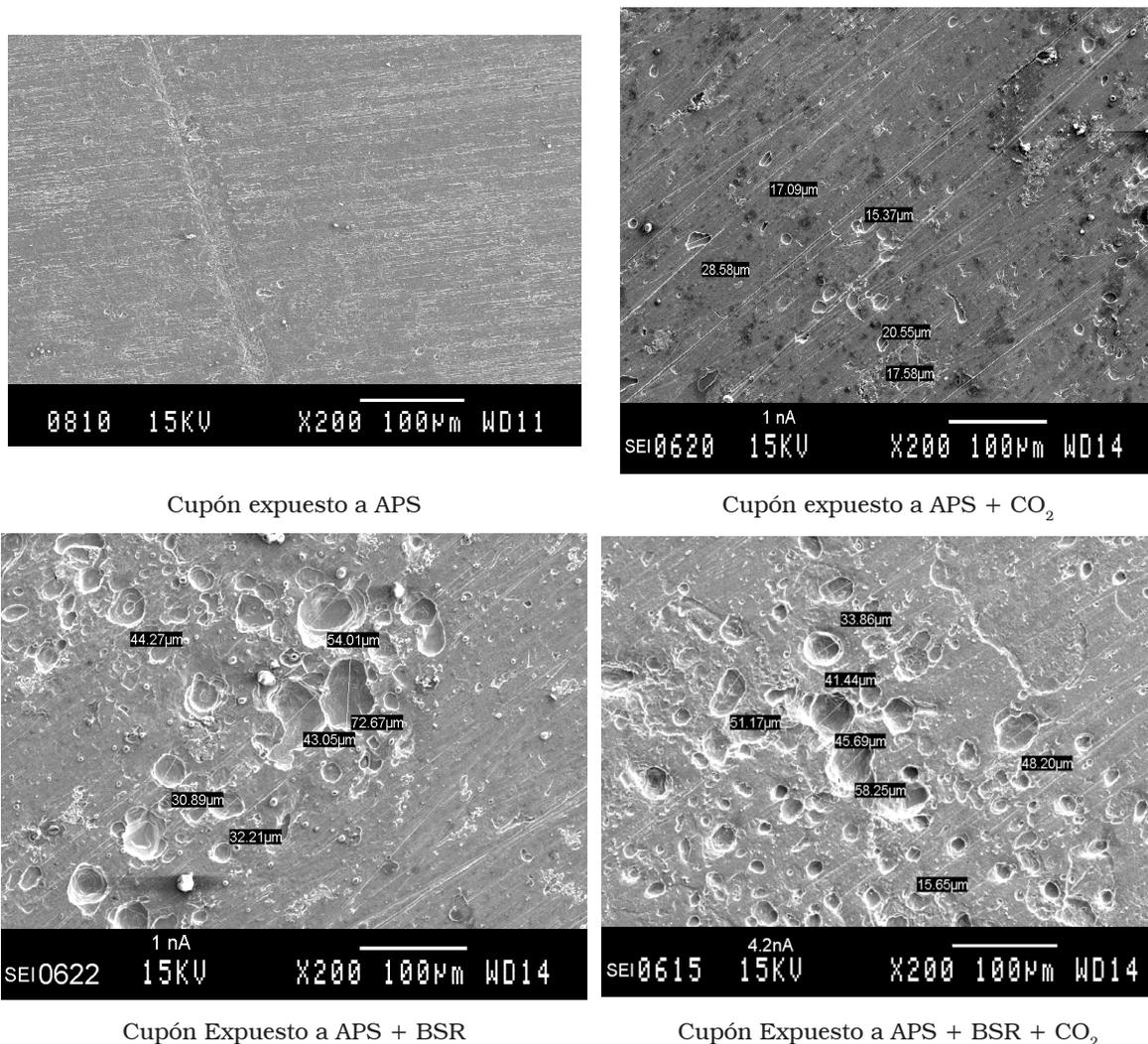


Figura 4. Micrografías con MEB a 200 X para cupón expuestos en pruebas con APS, APS + CO<sub>2</sub>, APS + BSR y APS + BSR + CO<sub>2</sub>.

me asociada a la agresividad propia del medio. En presencia de APS + CO<sub>2</sub> (Figura 4B); se observa 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 asociadas al ataque localizado del CO<sub>2</sub>. En presencia de APS + BSR (Figura 4C); se obtiene un incremento importante en la cantidad y diámetro 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) debido a los microánodos que forman los sulfuros de fierros.

Para la mezcla APS + BSR + CO<sub>2</sub> (Figura 4D) se obtuvo también un incremento importante en la cantidad 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

Una concentración de CO<sub>2</sub> superior al 10% v/v genera un pH ácido adverso al crecimiento de BSR planctónicas y sésiles inhibiendo su crecimiento.

El APS en presencia de CO<sub>2</sub> genera una corrosión mixta principalmente de naturaleza uniforme con micropicaduras ( $\leq 20 \mu\text{m}$ ), mientras que en presencia de BSR y CO<sub>2</sub> se genera una corrosión mixta principalmente de naturaleza localizada con picaduras de  $\geq 50 \mu\text{m}$  en promedio.

En presencia de BSR, se forma una película superficial no protectora de sulfuro de hierro (mackinawita) y se forman una cantidad importante de picaduras en toda la superficie del metal.

El APS simulada es incrustante por el alto contenido de Ca, Mg y Cl, lo cual influye en el comportamiento corrosivo de la misma.

## Referencias

1. Kermani M.B., Smith L.M.: "CO<sub>2</sub> Corrosion Control in Oil and Gas Production: Design Considerations," European Federation of Corrosion Publications. Vol. 23 (1997) 4-34.
2. Karl Fink J., "Oil Field Chemicals", 1<sup>st</sup> ed. Elsevier Science, Vermont, p. 67-107, 2003.
3. Roberge P.R., "Corrosion Inspection and Monitoring", 1<sup>st</sup> ed. John Wiley & Sons Inc., New Jersey, 2007.
4. Pots B.F.M., Kapusta S.D., John R.C., Simon Thomas M.J.J., Rippon I. J., Whitham T.S., Girgis M., "Improvements on de Waard-Milliams corrosion prediction and applications to corrosion management", NACE CORROSION/03, paper N° 02235, Houston, TX, 2003.
5. Rzeczycka M.; Blaszyk M.: "Growth and Activity of Sulphate-Reducing Bacteria in Media Containing Phosphogypsum and Different Sources of Carbon", Polish Journal of Environmental Studies, Vol. 14, No 6 (2005) 891-895.
6. Revie R. W.; Uhlig H.: "Uhlig's Corrosion Handbook", Tercera Edición. New Jersey, EEUU. John Wiley & Sons, Inc. 2011.
7. Kermani M.B.; Morshed A. (2003), "Carbon Dioxide Corrosion in Oil and Gas Production – A Compendium", Corrosion, Vol. 59, No. 8, pp 659-683.
8. Kemmer F. N.; McCallion J.: "Manual del Agua su Naturaleza, Tratamiento y Aplicaciones. Nalco Chemical Company", Tomo III, Mexico, DF, McGraw Hill, 1989.
9. Zambrano, O.: "Tratamiento químico para el control de corrosión e incrustación en una unidad de explotación de crudo", Trabajo Especial de Grado presentado para el grado de Ingeniero Químico, Universidad del Zulia, Facultad de Ingeniería, Maracaibo, Venezuela, 2008. 1-152.
10. NACE TM0 194 (2004), "Standard Test Method. Field Monitoring of Bacterial Growth in Oilfield Systems" (Houston, TX: NACE).
11. ASTM D-1141-98 (2008), "Standard Practice for the Preparing of Substitute Ocean Water" (West Conshohocken, PA: ASTM).
12. ASTM G 170-06 (2006), "Standard Guide for Evaluating and Qualifying Oil Field and Refinery Corrosion Inhibitors in the Laboratory" (West Conshohocken, PA: ASTM).
13. ASTM G 184-06 (2006), "Standard practices for Evaluating and Qualifying Oil Field and Refinery Corrosion Inhibitors Using Rotating Cage" (West Conshohocken, PA: ASTM).
14. ASTM G 202-09 (2009), "Standard Test Method for Using Atmospheric Pressure Rotating Cage" (West Conshohocken, PA: ASTM).
15. ASTM G 1-03 (2003), "Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens" (West Conshohocken, PA: ASTM).
16. ASTM G 31-72 (2004), "Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals" (West Conshohocken, PA: ASTM).
17. ASTM G 16-95 (2010), "Standard Guide for Applying Statistic to Analysis of Corrosion Data" (West Conshohocken, PA: ASTM).
18. ASTM G 46-94 (2005), "Standard Guide for Examination and Evaluation of Pitting Corrosion" (West Conshohocken, PA: ASTM).
19. Vílchez A., Efectos de las bacterias sulfato-reductoras en la corrosividad de las aguas de formación de una estación de flujo de PDVSA Occidente. Trabajo de Grado de Magister Scientiarum en Corrosión. (Maracaibo, Zulia: Universidad del Zulia, 2010), 1-158.
20. Videla H.A., "Manual of Biocorrosion", 1<sup>st</sup> ed. Lewis Publisher, Boca Raton, FL, 1996.
21. De Romero M., Pérez O., de Rincón O., Campos W., "Importancia de la microscopía electrónica de barrido en el mecanismo de acción

- 
- de las bacterias sulfato-reductoras”, Acta Microscópica Vol. 19, No 1, (2010) 119-129.
22. De Romero M., “The mechanism of SRB action in MIC based on sulphide corrosion and iron sulphide corrosion products”, NACE CORROSION/05, paper N° 05481 Houston, TX, 2005.

Recibido el 4 de Septiembre de 2013

En forma revisada el 20 de Octubre de 2014