**JUAN SEBASTIÁN OTÁLORA VARGAS**

**UD18229SCH26062**

**AIU CURRICULUM DESING – STUDIES OF BACTERIA IN OIL**

**Student’s Profile**

**My Life in Buenos Aires, Argentina**

**ATLANTIC INTERNATIONAL UNIVERSITY**

**HONOLULU, HAWAI**

**WINTER 2012**

INDICE

**1. INTRODUCCIÓN**……………………………………………………………………………………………………………………………..…….……….4

**2. DESCRIPCIÓN Y ANÁLISIS GENERAL**……………………………………………………………………………………………..……………….4

2.1 Microorganismos y Bacterias……………………….………………………………………………………………………………..…………….4

2.1.1 Microorganismos encontrados en agua en el campo petrolero. ………………..…………………………………………….4

2.1.2 Clasificación de Bacterias. …………………………………………………………………………………….………………………………….4

2.1.2.1 Forma y Tamaño. ………………………………………………………………………………………………………………………………….4

2.1.2.2 Crecimiento. …………………………………………………………………………………………………………………………………………5

2.1.2.3 Requerimiento de Oxígeno. …………………………………………………………………………………………………………………..5

2.1.3 Bacterias que causan problemas. …………………………………………………………………………………………………………….5

2.1.3.1 Bacterias Sulfato Reductoras (BSR). ………………………………………………………………………………………………………6

2.1.3.1.1 Tipos de Bacterias Sulfato Reductoras. ………………………………………………………………………………………………6

2.1.3.1.1.1 Efecto de la Salinidad. ……………………………………………………………………………………………………………………..7

2.1.3.1.1.2 Efecto de la presión y el pH. ……………………………………………………………………………………………………………7

2.1.3.1.1.3 Nutrición. ………………………………………………………………………………………………………………………………………..7

2.1.3.1.1.4 Efecto del oxígeno disuelto. …………………………………………………………………………………………………………….8

**3. ACTUALIZACIÓN, DISCUSIÓN Y RECOMENDACIÓN**.….………………………………………………………………………………….8

3.1 LA CORROSIÓN QUÍMICA Y BACTEREOLÓGICA DEL AGUA. ………………………………………………………………………….8

3.1.1 Principios de Corrosión. ……………………………………………………………………………………………………………………………8

3.1.2 Electrolito. ……………………………………………………………………………………………………………………………………………….9

3.1.3 Ánodo, Cátodo y Electrolito. ……………………………………………………………………………………………………………………9

3.1.4 Oxígeno Disuelto – O2………………………………………………………………………………………………………………………………9

3.1.5 Dióxido de Carbono - CO2……………………………………………………………………………………………………………….………10

3.1.3 Ácido Sulfhídrico Disuelto – H2S. …………………………………………………………………………………………………….………11

3.2 CORROSIÓN EROSIONAL EN SISTEMAS DE INYECCIÓN DE AGUA. ………………………………………………………..……13

3.3 CORROSIÓN MICROBIOLÓGICA (MIC). ………………………………………………………………………………………………………14

3.3.1 Depolarización Catódica. ……………………………………………………………………………………………………………………….14

3.3.2 Formación de Áreas Ocluidas. ……………………………………………………………………………………………………………….14

3.3.3 Fijado de Sitios Anódicos. ………………………………………………………………………………………………………………………14

3.4 Bactérias.................................……………………………………………………………………………………………………………………15

3.4.1 Bactérias Sulfato Reductoras (BSR)....……………………..………………………………………………………………………………16

3.4.1.1 Hábitat de las bacterias sulfatoreductoras (BSR).…………………………………………………………………………………16

3.4.2 Biocidas. Tipos de Selección……………………………………………………………………………………………………………………16

3.4.3 Monitoreos de BSR…………………………………………………………………………………………………………………………………18

3.4.4 Monitoreo de Corrosión. ………………………….……………………………………………………………………………………………20

3.4.4.1 Técnicas de Monitoreo de Corrosión……………………………………………………………………………………………………20

**4. CONCLUSIONES**…………..……………………………………………………………………………………………………………………………..22

1. **BIBLIOGRAFIA**……………..…………………………………………………………………………………………………………………………….22
2. **INTRODUCCIÓN.**

La materia a desarrollar es “Studies of Bacterias in Oil”, el mismo tiene los siguientes objetivos:

* Realizar un estudio de las bacterias presentes en el Sistema de petróleo.
* Estudiar la metodología de análisis en laboratorio de las bacterias
* Estudiar qué químicos biocidas ayudan a eliminar/controlar el crecimiento de las bacterias
* Estudio de sólidos suspendidos

1. **DESCRIPCIÓN Y ANÁLISIS GENERAL.**

**2.1 Microorganismos y Bacterias.**

Parte del conocimiento sobre el comportamiento de microorganismos en agua es extremadamente importante debido a que su presencia puede causar corrosión y/o taponamiento en equipos o líneas de conducción. Son simplemente una de las causas de taponamiento o condiciones corrosivas.

**2.1.1 Microorganismos encontrados en agua en el campo petrolero.**

Las bacterias comprenden la principal clase de microorganismos de interés en tratamiento de agua.

La célula bacteriana tiene una estructura apenas visible examinada en microscopio electrónico. En su exterior Tiene una pared celular que le da forma a la célula. Dentro de la pared celular hay una membrana semipermeable que rodea el contenido de la célula bacterial y controla selectivamente el pasaje de substancias entre la célula y su ambiente exterior. La célula está llena de agua que contiene sus diferentes minerales y químicos.

La mayoría de las especies son móviles, es decir que se propulsan a través de uno o más flagelos que rotan, funcionando como motores fuera de borda.

**2.1.2 Clasificación de Bacterias.**

**2.1.2.1 Forma y Tamaño.**

Las bacterias son extremadamente pequeñas (alrededor de 0.5 micrómetros de diámetro) y existen miles de especies. Las bacterias tienen formas de esferas, bastones rectos o bastones curvos.

1. Una sola bacteria esférica: coco

Un racimo o cadena de cocos es llamado streptococo, mientras que un plano de cocos es llamado staphilococo.

1. Bastón recto: bacilo
2. Bastón curvo:

Vibrio: una sola curva en forma de “C”

Sigmoid: forma de “S”

Spirillum: dos o más curvas en forma de espiral o tornillo.

**2.1.2.2 Crecimiento.**

La razón por la cual las bacterias pueden causar tantos problemas es que ellas pueden multiplicarse a increíble velocidad. Algunas pueden duplicar su población en 20 minutos en condiciones ideales. Lo que significa que una sola bacteria puede convertirse en una colonia de millones en pocas horas. Un puñado de limo en el agua puede contener tantas bacterias como personas tiene el mundo.

Las bacterias pueden soportar un amplio margen de temperaturas (-10 a 99 ºC), PH (entre 0 y 10.5) y concentraciones de oxígeno (0 a 100%). Sin embargo, en sistemas acuosos, crecen mejor en PH entre 5 y 9 y temperaturas menores a 82 ºC. Prefieren aguas dulces pero pueden vivir bien en salmueras. Son extremadamente adaptables y fuertes.

Las bacterias pueden vivir tanto en grupos o colonias adheridas a superficies sólidas o suspendidas en agua. Las bacterias que se adhieren a las superficies son las llamadas **sésiles**. Cuando están suspendidas en agua se denominan **planctónicas**, o simplemente flotadoras.

La mayoría de las bacterias son sésiles. Se ha informado que en sistemas normales hay de 1000 a 10000 veces más bacterias adheridas que flotando en el agua. También se ha informado que a medida que la bacteria sésil crece produce una substancia pegajosa llamada polisacárido, que utiliza para adherirse a superficies sólidas. La continua producción de polisacáridos resulta en la formación de un “biofilm” que rodea y cubre la bacteria.

El biofilm puede espesarse (1 mm de espesor). Dentro de las capas de polisacáridos puede haber una comunidad entera de bacterias. Células de una especie a menudo existen en su propio estado en vecindad de células de otra especie, creando así una mezcla de poblaciones adherentes.

**2.1.2.3 Requerimiento de Oxígeno.**

Otro método de clasificación de bacterias de interés en el campo petrolero es de acuerdo a si esa bacteria requiere o no oxígeno para vivir. Estas caen en tres categorías:

1. Bacterias aerobias: necesitan oxígeno para crecer.
2. Bacterias Anaerobias: crecen mejor en ausencia de oxígeno.
3. Bacterias facultativas: crecen tanto en presencia como en ausencia de oxígeno.

**2.1.3 Bacterias que causan problemas.**

Como se estableció previamente, las bacterias pueden contribuir en el proceso de corrosión y taponamiento.

Las bacterias pueden afectar el proceso corrosivo en diferentes formas. Ellas pueden:

* Generar sulfuro de hidrógeno, incrementando la corrosividad del agua
* Producir enzimas que pueden incrementar la corrosión por participación directa en el proceso electroquímico de la corrosión.
* Producir ácidos orgánicos que inician o aceleran la corrosión en la superficie metálica debajo de la colonia.
* Oxidar hiero soluble en el agua, causando que precipiten y formen depósito (llamados tubérculos) esto acelera la corrosión a través de la concentración de células.
* Combinación de los procesos precedentes.

Taponamiento puede resultar de la actividad bacteriana debido a la formación de biomasa, generación de productos de corrosión (sulfuro de hierro) o precipitación de hierro soluble en agua.

**2.1.3.1 Bacterias Sulfato Reductoras (BSR).**

Las bacterias sulfato reductoras (BSR) causan probablemente problemas más serios en sistemas de inyección que cualquier otro microorganismo. Ellas reducen iones sulfatos y/o sulfitos a sulfuros produciendo H2S.

Existen 4 tipos de problemas causados por BSR en sistemas de inyección en el campo petrolero:

1. Pueden participar directamente en las reacciones de corrosión y causar pitting en la superficie debajo de la colonia.
2. La generación de H2S puede incrementar la corrosividad del agua, si el sistema ya era agrio (sour), el efecto es mínimo, pero si el sistema era dulce (sweet), la adición de H2S puede aumentar sustancialmente la tasa de corrosión causando pitting a través del sistema.
3. La presencia de BSR en un sistema originalmente libre, H2S crea posibilidad de cracking y ampollado en aceros al carbono.
4. Corrosión agria provoca formación de insolubles de sulfuro de hierro que es un excelente material taponante.

Las BSR son más fáciles de encontrar en áreas estancas o de baja velocidad y bajo incrustaciones o lodos. Lugares comunes para actividad bacteriana en sistemas de inyección son tanques, filtros y ”hoyos de ratas” en pozones.

**2.1.3.1.1 Tipos de Bacterias Sulfato Reductoras.**

Cerca de 9 familias o géneros de BSR son conocidas. Sin embargo, la mayoría de problemas de corrosión son atribuidos a dos familias *Desulfovibrio* y *Desulfotomaculum*. Algunas de las especies de estas familias son listadas en la siguiente tabla 1.

**Tabla1: Familias de BSR**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Género | Especie | Forma |
| Desulfovibrio | africans  desulfuricans  salexigens  vulgaris | bastón “S”  vibrio  vibrio  vibrio |
| Desulfotomaculum | nigrificans  orientis | bastón  bastón curvo |

Las BSR mas habitualmente encontrados en el campo petrolero pertenecen al género desulfovibrio. Desulfotomaculum pueden formar esporas. Una espora bacteriana es formada dentro del cuerpo de la bacteria. Las esporas son resistentes a la temperatura, ácidos, alcohol, desinfectantes, secando, freezados, y muchas otras condiciones adversas. Pueden durar cientos de años y luego germinar en condiciones favorables. Una espora tiene muchas de las características de una semilla pero no es una estructura reproductiva.

**2.1.3.1.1.1 Efecto de la Salinidad.**

Las BSR son encontradas en aguas naturales de todas las salinidades, desde cerca de cero hasta la saturación. Muchas Desulfovibrio son tolerantes a la sal y pueden crecer en concentraciones de sal (NaCl) tan altas como 100000 ppm. Concentraciones más altas tienden a limitar el crecimiento.

**2.1.3.1.1.2 Efecto de la presión y el pH.**

Las BSR como grupo son reportadas como que toleran temperaturas entre 4 y 77 ºC rango de pH de 5 a 9 y presiones de al menos 14500 psi. De todas formas, valores de temperatura, pH y presión para el crecimiento de estas bacterias en ambientes naturales son difíciles de predecir con algún grado de certeza. Por ejemplo, bacterias aisladas de cañerías de fondo de pozo, a temperaturas de 121 ºC no crecieron en el laboratorio por encima de los 88 ºC. Es más, la máxima temperatura a la que las BSR crecen aumenta con la presión.

**2.1.3.1.1.3 Nutrición.**

Las bacterias absorben sus nutrientes directamente del ambiente que las rodea. Cada célula contiene enzimas que ayudan a romper las moléculas de nutrientes y obtener energía de ellas.

Cada célula contiene cientos de diferentes enzimas, cada cual es un efectivo catalizador para una reacción química específica. Sin embargo las enzimas trabajan en conjunto de manera coordinada para producir los materiales requeridos para el crecimiento celular y sus metabolismos.

Las BSR necesitan un número de nutrientes para sostener su crecimiento, algunos de los principales son:

-Carbono: Las BSR son heterótrofas, que significa que la mayoría del carbono celular es derivado de substancias orgánicas, generando CO2 cuando crecen. Utilizan materiales orgánicos disueltos en el agua como ácidos orgánicos o alcoholes como fuente de carbono. Aparentemente ellas no pueden utilizar hidrocarburos de petróleo como fuente de carbono.

-Nitrógeno y fósforo

-Hierro disuelto: Las BSR tiene requerimientos relativamente altos en concentraciones de hierro disuelto.

-Iones Sulfato, Sulfito, Bisulfito o Tiosulfato: A pesar de que el diagnóstico primario de que las BSR necesitan Sulfatos para reducir a sulfuros, ellas pueden crecer con sulfitos y otros compuestos de azufre.

La escasez de cualquiera de estos materiales limita el crecimiento de las BSR. La adición de secuestrantes de O2 o compuestos fosforados como los inhibidores de incrustación, pueden alentar el crecimiento de las bacterias si la concentración de fósforo o sulfatos fuera insuficiente en el medio, pero esto no es común en la mayoría de las aguas de inyección, que contiene altas concentraciones de nutrientes para el crecimiento de bacterias. Una fuente de nitrógeno es rara vez limitante para el crecimiento bacteriano, en los sistemas de agua de inyección. Por eso compuestos nitrogenados como los inhibidores de corrosión, no suelen estimular el crecimiento bacteriano.

**2.1.3.1.1.4 Efecto del oxígeno disuelto.**

BSR son encontradas en aguas superficiales oxigenadas en océanos. Sin embargo están presentes en pequeñas cantidades y no se multiplican a tasa apreciables. Pero si él esa agua es desaireado previo a su inyección, entonces ellas tienen un ambiente anaerobio ideal para su crecimiento. También es posible tener crecimiento en aguas aireadas con ayuda de bacterias aerobias. Las bacterias aerobias se establecen en las paredes y consumen el O2 mientras crecen. Un ambiente ideal para las BSR es creado debajo de la colonia de aerobias.

El sulfuro de hidrógeno disminuye la tasa de crecimiento y puede, a altas concentraciones, reducirlo a cero. Se cree que dicha disminución es causada por la reducción del hierro disuelto debido a la reacción con el H2S y la subsecuente precipitación de sulfuro de hierro.

**3. ACTUALIZACIÓN, DISCUSIÓN Y RECOMENDACIÓN.**

**3.1 LA CORROSIÓN QUÍMICA Y BACTEREOLÓGICA DEL AGUA.**

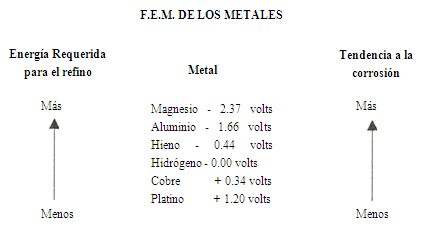
**3.1.1 Principios de Corrosión.**

La transformación de los óxidos de hierro naturales (hematita) en hierro se efectúa con el agregado de energía, esa misma energía es la que se libera cuando el hierro (del acero) vuelve a oxidarse por corrosión.

Prácticamente todos los problemas de corrosión que ocurren en la industria están originados en la presencia de agua, sea en forma líquida o como vapor. El fenómeno corrosivo es de naturaleza electro química (existe un flujo de corriente eléctrica o voltaje).

Diferentes metales requieren variadas cantidades de energía para su refino y por ende tienen diferentes tendencias a corroerse.

**Tabla 2: F.E.M.**



El voltaje es generado por un circuito eléctrico que consiste en tres partes:

**1 Ánodo:** Es la parte que se conoce (punto de disolución del metal y pasaje a solución), para el Hierro la reacción química se representa:

Fe (metal) ------ Fe+2 (a solución) + 2e- (al metal)

**2 Cátodo:** No hay disolución del metal pero suceden otras reacciones como:

2H+ + 2e- (del metal) H2 en pH ácido (< 7)

Es el pasaje de los electrones (e) desde el ánodo al cátodo a través del metal, el que genera una corriente eléctrica de sentido contrario (del cátodo al ánodo). Obviamente, el metal debe ser conductor de la corriente eléctrica.

**3.1.2 Electrolito.**

Cierra el circuito eléctrico. El agua pura es un electrolito pobre pero su conductividad aumenta con el contenido de sales disueltas.

**3.1.3 Ánodo, Cátodo y Electrolito.**

El ánodo, cátodo y electrolito constituyen una celda de corrosión. Las heterogeneidades del metal (inclusiones, precipitados, etc.) son las responsables del desarrollo de áreas anódicas porque la celda no es masiva al metal.

Por ejemplo, en el acero la celda de corrosión puede generarse entre hierro y carburo de hierro (Fe3C).

Cuanto más conductora es el agua, más fácil es el flujo de corriente y más rápida la velocidad de corrosión. La cantidad de metal que se disuelve es directamente proporcional a la corriente que circula entre ánodo y cátodo. Un ampere de corriente circulando por un año representa una pérdida de 10 Kg de hierro.

Usualmente, la velocidad de corrosión del acero aumenta con la disminución del pH aunque también existe corrosión a pH 13-14.

Los gases: oxigeno (O2), dióxido de carbono (CO2) y sulfuro de hidrogeno (SH2) disueltos en agua aumentan drásticamente la corrosión. Si los gases disueltos pudieran excluirse por completo y el pH del agua mantenerse cercano al neutro (7) las aguas serían escasamente corrosivas.

**3.1.4 Oxígeno Disuelto** – **O2.**

Su solubilidad es función de la presión, temperatura y contenido de cloruros del agua.

El oxígeno es menos soluble en agua salada que en dulce, su corrosión ocurre según la reacción.

Ánodo: Fe Fe+2 + 2e-

Cátodo: O2 + 2H20 +4e+ 40H- (en medio alcalino).

O2 + 4H+ + 4e- 2H2O (en medio ácido).

Cuanto más oxidante sea el gas disuelto más fácilmente se combinará con los electrones en el cátodo. La reacción de corrosión procederá a una velocidad limitada principalmente por la velocidad a la cual el oxigeno difunde en el cátodo.

Pueden generarse celda de concentración (celdas de aeración diferencial), generadoras de pitting (ataque localizado, ver más adelante), por diferencias de concentraciones de oxígeno.

El oxígeno acelera la corrosión drásticamente bajo la mayoría de las circunstancias, lo hace actuando como un **"depolarizador catódico".** Esto significa que este se combina fácilmente con electrones en el cátodo y permite que la reacción de corrosión proceda a una velocidad limitada principalmente por la velocidad con la que el oxígeno puede difundir al cátodo. Sin oxígeno, la reacción de corrosión está limitada por la velocidad de producción de electrones por reacción con otras especies disueltas en el agua tales como los iones hidrógeno.

El ataque por oxígeno se presenta como pitting originado en una celda de aereación diferencial, una forma común es el "tubérculo de oxígeno".

**3.1.5 Dióxido de Carbono - CO2.**

El CO2 es altamente soluble en agua y reacciona para formar ácido carbónico, un ácido débil poco ionizado (los

ácidos fuertes como el sulfúrico o el clorhídrico se encuentran en agua totalmente ionizados).

CO2 + H2O H2CO3 H+ + HCO3-

HCO3 H+ + CO3-

Ha sido largamente reconocido que la velocidad de corrosión del hierro aumenta rápidamente con la disminución del pH del medio (se hace más ácido).

A temperaturas entre ambiente y unos 70°C el producto de reacción es:

Fe + HCO3 FeCO3 + H2

El carbonato de hierro (siderita) no forma películas eficientes protectoras y uniformes, frecuentemente se forman parches de carbonato semiprotector y puede generarse ataque localizado entre los parches y el acero (par galvánico).

A presión atmosférica (14.7 psia) el CO2 en equilibrio con el agua produce un pH de 4.0 a 100°F (38°C).

Las soluciones de CO2 en agua son más corrosivas que las de los ácidos fuertes a igual pH porque el pH refleja solamente la concentración real de ion hidrogeno (el pH de un ácido fuerte, por ejemplo 4 refleja toda la acidez disponible ­representada por H+ en las ecuaciones, mientras que en el del CO2 ionizado el pH corresponde solamente a la porción disociada de una mucha mayor cantidad de ácido).

Fe +2H2CO3 Fe (HCO3)2 + H2

Fe (HCO3)2 FeCO3 + H2

Aunque el CO2 no es un gas tan oxidante como el oxígeno también contribuye a la corrosión por pitting.

Así como el control de oxígeno es crítico en sistemas de inyección de agua, la presencia de CO2 es importante en pozos de gas debido a sus presiones parciales.

En circuitos de inyección de agua salada operando en condiciones efectivas, puede monitorearse agua con menos de 50 ppb de oxígeno y 80 - 100 ppm de dióxido de carbono en los que el pitting se encuentra controlado. En muchos casos el dióxido de carbono es también equilibrante de los carbonatos incrustantes.

Al igual que el oxígeno, los factores que gobiernan la solubilidad del CO2 son la presión, temperatura y composición del agua. La presión aumenta la solubilidad bajando el pH, la temperatura lo hace en forma inversa. Muchos minerales disueltos pueden regular el agua - efecto BUFFER previniendo la reducción del pH.

A diferencia del oxígeno disuelto, cuyo contenido en el agua se reduce con vacío, estripeo con nitrógeno y/o trata­miento químico, la descarbonatación no es un proceso habitual en la industria petrolera. El CO2 disuelto es equilibrante de las incrustaciones de carbonatos y su eliminación compromete el equilibrio.

La frontera entre la corrosión y las incrustaciones para el equilibrio carbónico es muy sutil, se podría decir que el productor debe convivir con el CO procurando controlar sus efectos corrosivos, pero no debe eliminarlo del agua.

La solubilidad del CO2 en agua, como en todos los gases es función de la presión parcial del CO2 en la atmósfera en contacto con el agua. En un sistema bifásico (gas + agua) la velocidad de corrosión aumenta con el aumento de la presión parcial de CO hasta estabilizarse a partir de unos 35 Kg/cm2 en valores alrededor de las 70 mpy (milésimas de pulgada por 2 año).

**3.1.3 Ácido Sulfhídrico Disuelto – H2S.**

Es un gas muy soluble en agua y cuando se disuelve se comporta como un ácido débil causando pitting. En presencia de C02 y muy bajas concentraciones de oxígeno la combinación de los tres gases es altamente corrosiva. Este es el caso más frecuente en muchos sistemas de inyección de agua en las cuencas Golfo San Jorge y Noroeste.

Puesta en forma simple la reacción es:

H2S + Fe (metal) +H2O FeS (sulfuro de hierro) + H2

El sulfuro formado se deposita adhiriéndose al acero (puede crear celdas con el mismo) o bien viaja como sólido en suspensión en el agua.

El sulfuro en el agua está presente en tres formas:

a) Sulfuro total, que incluye H2S y HS, así como sulfuros solubles en ácido, presentes en los STS.

b) Sulfuro disuelto, que permanece en solución luego de separados los STS.

c) Sulfuro de hidrógeno no ionizado que pueden calcularse a partir de la concentración de sulfuro disuelto, el pH de la muestra y la constante de ionización practica del H2S.

Además de generar sulfuro de hierro, el HS produce otras formas de corrosión (no usuales en sistemas de agua con bajas concentraciones de H2S disuelto - menores\ 10 mg/lt) tales como quebrantamiento por hidrogeno y cracking por sulfuros.

El H2S puede provenir del reservorio (bacterias o sulfuros inorgánico s) o ser de origen bacteriano por proliferación en lugares estancos de los circuitos.

La "incrustación" de sulfuro de hidrógeno es catódica con respecto al acero generando celdas de corrosión en las cuales el acero es el ánodo y el depósito adherido el cátodo.

Aunque no es frecuente la corrosión generalizada en el manejo de aguas para inyección, la manifestación más usual es la corrosión bajo la forma de pitting. El pitting es una forma localizada de corrosión, como tal, la celda de corrosión que se forma está concentrada por regiones "preferenciales". Los PITS (perforaciones) que se forman son varias veces más profun­das que las pérdidas de material que produce la corrosión generalizada.

Como dijimos antes, cuando el H2S se disuelve en agua se comporta como ácido débil:

H2S + H2O HS- + H+ + H2 O

El grado de disociación es función del pH del agua, a los pH normalmente hallados (5 - 8) las aguas "agrias" contienen H S Y HS- (ion hidrosulfuro).

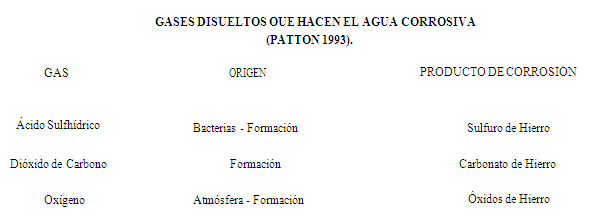
La tabla 1, resume la actividad de los tres gases que hemos visto en relación a su corrosividad. Existen tres razones para mantener un control efectivo de corrosión:

* Obtener un servicio aceptable durante la vida del equipo.
* Minimizar la generación de sólidos suspendidos.
* Prevenir la pérdida de agua al medio ambiente.

La elección del acero para conducción del agua es siempre una decisión de compromiso. Sin embargo, aun cuando es posible obtener un servicio aceptable del equipo es prácticamente imposible mantener la calidad del agua durante toda la vida del proyecto.

Los productos de corrosión contribuyen a la formación de sitios preferenciales para la actividad bacteriana y aunque los sólidos suspendidos, en general, precipitan en el sistema de superficie, contribuyen a una pobre calidad de agua y al taponamiento de los pozos inyectores.

**Tabla 3: Gases Disueltos que causan corrosión**



**3.2 CORROSIÓN EROSIONAL EN SISTEMAS DE INYECCIÓN DE AGUA.**

Las bajas velocidades promueven la deposición de sólidos y el crecimiento bacteriano en los sistemas de inyección. La practica recomendada (Patton) es velocidades mínimas de agua de 1 m/seg (3 ft / seg). Las altas velocidades aceleran las reacciones de corrosión controladas por la transferencia de masa incluyendo la corrosión por oxígeno disuelto y los biocidas oxidan les (cloro por ejemplo).

Cuando la velocidad aumenta, aún el límite práctico de las 20 ppb de oxígeno puede resultar inaceptable.

Si el agua es corrosiva, los efectos combinados de la erosión y corrosión pueden ser devastadores. La erosión no es un tema tratado en sistemas de inyección de agua, por cuanto las largas distancias a recorrer usualmen­te imponen H.P. excesivos aunque el uso de líneas de conducción no metálicas ha reactivado su estudio. velocidades mayores a 3 m/s aunque no son frecuentes on shore si lo son offshore donde los recorridos son cortos y los caudales elevados.

Trabajos efectuados por CONOCO en los '60 indicaron que el agua de mar conteniendo menos de 20 ppb de oxígeno disuelto, produce en el acero al carbono niveles de corrosión cercanos a 1 mpy (a pH próximo a 8 y velocidades menores a 3 fr/s). La experiencia posterior ha convertido estos valores casi en regla operativa.

**3.3 CORROSIÓN MICROBIOLÓGICA (MIC).**

Es la corrosión influenciada en alguna forma por la presencia de actividad microbiología o sus metabolitos.

En la mayoría de los casos, la MIC está acompañada simultáneamente con otras formas de corrosión por rendija (Crevice), ataque ácido de los subdepósitos, celdas de concentración por oxígeno, pitting carbónico etc.

Los microorganismos que pueden participar en la MIC son anaeróbicos, aeróbicos, formadores de limo, productores de ácido, reductores de sulfatos y nitratos, oxidantes de hierro y reductoras del mismo. Estos grupos fisiológicos actúan en comunidades.

La adherencia inicial de los microbios puede estar relacionada a corrosión preexistente, factores metalúrgicos (solda­duras, inclusiones) y otras condiciones locales (regiones estancas), Pope (1990) propuso un modelo general para MIC cons­tituido por tres fases:

**Fase 1:** Reconocimiento de sitios adecuados.

**Fase 2:** Formación de colonias y rendijas, comienzo de formación de ánodo (se sospecha que en la Zona el pH es cercano a 4).

**Fase 3:** Formación del nódulo sobre un pit MADURO.

Según este modelo, el simple tratamiento químico no será suficiente para resolver el problema si la MIC se encuentra en fase 3. Veamos los mecanismos que impulsan las tres fases:

**3.3.1 Depolarización Catódica.**

Mecanismo propuesto por Von Wolzgen Kuhr en 1934 y basado en que la velocidad de corrosión está limitada por la disociación del hidrogeno en las áreas catódicas, asume que las bacterias (sulfato reductoras) consumen ese hidrogeno (su enzima hidrogenasa) depolarizando el cátodo (efecto similar al descripto en corrosión por oxígeno disuel­to).

**3.3.2 Formación de Áreas Ocluidas.**

Una vez que la colonia bacteriana selecciona los sitios de asentamiento produce polímeros adherentes que atraen otras masas biológicas debajo de ellas, se forman celdas de concentración de oxigeno y comienza la corrosión.

**3.3.3 Fijado de Sitios Anódicos.**

Se inicia el pitting (picado localizado) aunque la comunidad permanece adherida, su progenie puede buscar otros sitios de colonización. Recordamos que las bacterias sésiles se adhieren a las superficies mientras que las PLANKTONICAS "viajan" por el agua. Más del 20 % de la MIC se presenta como pitting. La mayoría de los productos finales de MIC son ácidos grasos de cadena corta (el más común es el acético).

En la técnica de recuento mediante extinción por dilución, para la cuantificación de bacterias totales o aeróbicas se utiliza un medio de cultivo a base de glucosa y peptona con su pH ajustado a 7.4. Originalmente, la manifestación positiva de presencia bacteriana es la aparición de TURBIDEZ en el frasco, un desarrollo que han adoptado muchos proveedores de caldos ha sido el agregado de indicador rojo de fenol al medio de cultivo. Este indicador es de color rojo a pH 7.4 pero vira al amarillo al pH ácido, cuando el caldo da positivo, son los ácidos grasos que mencionamos más arriba los que hacen cambiar el color del caldo de rojo a amarillo.

Como hemos dicho antes, la corrosión MIC se genera por diferentes tipos de bacterias actuando "en concierto" en su efecto corrosivo. Estas comunidades bacterianas mantienen su relación especial funcionando dentro de la matriz del biopolímero:

**3.4 Bacterias.**

BIOFILM. El biofilm constituye un medio dentro del global en el que se encuentra y es sobre este que deben actuar los biocidas.

Las **bacterias** puede influenciar el proceso corrosivo de varias formas:

* Utilizando Oxigeno: Cuando los microorganismos aeróbicos comienzan a colonizar una superficie, su actividad metabólica remueve oxígeno del medio local y las áreas deficientes en oxígeno resultan polos de celdas de concentración de corro­sión.
* Utilizando Hidrogeno: El consumo de hidrogeno resulta en la depolarización del cátodo lo cual acelera la corrosión.
* Produciendo Metabolitos Corrosivos: Los productos del metabolismo son ácidos orgánicos e inorgánicos que aceleran la corrosión.
* Generando Celdas de corrosión: El biofilm puede concentrar sobre el metal iones específicos que desplazan el potencial de la superficie metálica creando celdas de concentración. Ciertos microorganismos también pueden metabolizar recubrimientos protectores e inhibidores.
* Precipitando Sulfuros Metálicos: Los sulfuros metálicos depolarizan el cátodo y aceleran el flujo de protones y electrones.

Los **Biocidas** funcionan dañando las membranas celulares de las bacterias, penetrando la bacteria y alterando la función metabólica celular, para lograr lo antedicho el biocida debe contactar la bacteria en suficiente concentración para reaccionar con los sitios susceptibles sobre los microorganismos (concentración letal). La mayoría de las bacterias son sésiles, en un sistema típico puede haber 1.000 a 10.000 veces más bacterias sésiles (adheridas) que planctónicas (flotando en el agua).

**3.4.1 Bacterias Sulfato Reductoras (BSR).**

La bacterias sulfatoreductoras (SRB) son, probablemente las que causan los mayores problemas en sistemas de inyec­ción de agua. Reducen sulfato o sulfito a sulfuroso Proliferan en salinidades desde cero a saturación, temperaturas entre 4 - 75°C y rangos de pH entre 5 y 9. Pueden desarrollarse en presiones de hasta 14.000 psi. Se nutren de materia orgánica tal como ácidos o alcoholes pero no parece que puedan metabolizar hidrocarburos.

**3.4.1.1 Hábitat de las bacterias sulfatoreductoras (BSR).**

Las BSR producen su propio hábitat de crecimiento. Los biofilms contienen carbono orgánico y están totalmente ausentes de oxigeno (obsérvese que la creencia histórica que las SRB son estrictamente anaeróbicas es correcta, sin embargo, pueden estar presentes en aguas con importantes contenido de oxígeno disuelto en tanto se creen condiciones de existencia de hábitats a lo largo del circuito).

Cuando el biofilm crece, forman esqueletos protectores de turbulencias y altas velocidades, creando regiones de insta­lación de bacterias sésiles.

La producción de ácido sulfhídrico que permea por el biofilm conduce, en presencia de hierro disuelto a la formación de sulfuros de hierro. Este sulfuro, combinado con incrustaciones y arena "atrapa" materia orgánica y aumenta el hábitat.

En similitud a los hormiguicidas que deben llegar al interior del nido, el biocida debe penetrar esas masas celulares que también interfieren en la llegada de cualquier inhibidor de corrosión al acero.

El incremento de la población planctónica esta directamente ligado a la población sésil.

**3.4.2 Biocidas. Tipos de Selección.**

Los biocidas deben seleccionarse de acuerdo al siguiente criterio:

**Eficiencia:** Debe tener habilidad para matar bacterias planctónicas y sésiles, para ello debe requerirse una mínima concentración y tiempo de contacto.

**Economía:** Sobre la base costo/litro y costo/m2 y costo/año.

**Seguridad en el manejo:** Compatibilidad con los fluidos del sistema: Solubilidad, coeficiente de partición, pH, presencia de H2S, dureza, temperatura, iones metálicos y sulfatos, STD.

**Compatibilidad con otros químicos:** Secuestrantes de oxígeno, inhibidores de corrosión e incrustaciones, desemulsionantes, etc.

**Manipuleo:** Corrosividad sobre metales y elastómeros, estabilidad térmica y punto de congelación.

Los tipos de biocidas más empleados en el tratamiento de aguas de inyección y las ventajas y desventajas de su uso se describen en la Tabla 4.

**Tabla 4: Técnicas de Monitoreo Bacteriano**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Tipos** | **Ventajas** | **Desventajas** |
| 1.- Oxidantes | Activos en amplio espectro, económicos | Inefectivos en biofilms |
| Cloro - Bromo | (cloro). |  |
| Dióxido de Cloro | Sensible al pH, buen oxidante de  , | Tóxicos y costosos |
|  | Biomasa, tolera materia orgánica, disuelve sulfuro |  |
|  | hierro. |  |
| 2.- No Oxidantes |  |  |
| Aldehídos | Activos en amplio espectro, insensible a | Se des activa con aminas |
| Glutaraldehido | sulfuros, no iónico = compatible, tolera | primarias y secuestrantes de |
| (pentanodio 1) | STD y dureza. | Oxigeno. |
| Acroleína | Amplio espectro, penetra depósitos y | Difícil manipuleo. Reactivo |
| (2 propena1) | disuelve sulfuroso | c/sec. Oxígeno. Altamente |
|  |  | tóxico. |
| Aminas | Amplio espectro, persistencia, | Inactividad por aguas |
| Cuaternarias | propiedades surfactantes. | Salinas, espuman. |
| Aminas | Amplio espectro, algo inhibidores, | Incompatibles e/prod. |
| Diaminas | efectivos sulfuros, surfactantes. | aniónicos, sensible altas STD |
| Compuestos de Azufre |  |  |
| Isotiazolona | Amplio espectro, compatible agua salina, | Incompatibles con |
|  | buena actividad | antisésil.Sulfuros. |
| Carbamatos | Efectivos c/SRB | Requieren altas |
|  |  | concentraciones |
|  |  | Reaccionan e/metales |
| Sales de Fosfonio | Amplio espectro, baja toxicidad, |  |
| Cuaternarias | no afectado por S=. |  |

El tratamiento de aguas involucra el monitoreo de ciertos parámetros operativos, muchos de los cuales son análisis del agua vinculados con la eficiencia de los productos químicos de tratamiento.

Algunos análisis pueden ser efectuados con métodos portátiles y otros, como el caso que trataremos pueden presentar un espectro muy grande de posibilidades.

**3.4.3 Monitoreos de BSR.**

Existen muchos microorganismos (bacterias, levaduras, algas y organismos superiores) que reducen sulfatos y algu­nos de ellos incorporan azufre orgánico al protoplasma el cual puede reducirse a sulfuro de hidrógeno (H2S). Sin embargo, solamente un muy reducido grupo de bacterias reduce directamente sulfatos a H2S.

Estos microorganismos usan el sulfato principalmente como aceptor de hidrógeno, de allí su denominación genérica de reductoras de sulfato (B.S.R) - (bacteria sulphate reducers).

Emplear la formación de H2S como criterio de detección de ocurrencia y actividad de BSR no es seguro por los motivos expuestos.

Según Postgate (1951), 100 mg/l de sulfatos en el agua proveen una concentración óptima de crecimiento de BSR y se ha encontrado que la velocidad de proliferación no se retarda sino hasta que los sulfatos llegan a ser menores a 10 mg/l en el agua.

El monitoreo de sulfatos en el agua podría, al menos en teoría ser factible, sin embargo dos inconvenientes se aprecian a simple vista:

* El análisis de sulfato es poco preciso en la actualidad.
* A falta de sulfatos las BSR pueden recurrir a sulfitos, tiosulfatos, y otras especies como dadoras de electrones.

Se han detectado aguas con actividad bacteriana tan severa que se reportaron en la misma 2400 mg/l de sulfuros totales. El modelo de corrosión bacteriano expuesto por Van der Vlugt (1934) puede resumirse en la reacción:

4Fe+Na2SO4 +4H2O FeS + 3Fe(HO)3 + 2NaOH

**(A) (B) (C)**

Observando los productos de reacción, se deduce que la corrosión bacteriana podría monitorearse:

**(A)** Midiendo la variación del sulfuro de hierro formado.

**(B)** Midiendo la variación del hierro disuelto (o sus compuestos formados).

**(C)** Midiendo la variación del pH (el hidróxido de sodio eleva el pH del agua).

Veamos las limitaciones de cada alternativa: el pH en un circuito de agua puede variar por muchas causas todas independientes una de otra, el hidróxido de hierro es importante si existe corrosión por oxígeno o dióxido de carbono disueltos, factores independientes de la cuestión bacteriana.

Finalmente, el sulfuro de hierro, si bien es un indicador de actividad bacteriana, no lo es en forma directamente proporcional.

A diferencia de otros productos químicos, no se acostumbra a monitorear bactericidas en el agua. Si se está seguro que la reacción que se utilizará para medir la concentración del bactericida, no la dan otros productos químicos dosificados al agua, su monitoreo es perfectamente factible. Sin embargo la existencia del químico en el agua no garantiza el logro del objetivo.

La demanda de cloro es una determinación en la que se obtiene la concentración de cloro por encima de la cual no hay consumo del mismo por parte del agua tratada (se utiliza en tratamiento de aguas potables y tratamiento de agua de mar para inyectar debido a la elevada carga biológica que ambas contienen). Si fuera posible efectuar algo similar con los bactericidas el problema estaría resuelto.

Es posible conocer la dosificación óptima de químico en condiciones de referencia (kill test) pero imposible de trasladar el resultado a un circuito abierto en el cual existen infinitos puntos estancos de proliferación bacteriana. Sin embargo algo es cierto, si a 5 Km del punto de dosificación, no se encuentra bactericida en el agua, es probable que allí o más adelante empiecen los problemas de crecimiento bacteriano. Por ese solo motivo es necesario, aunque no suficiente, el monitoreo del bactericida en el agua.

Todos los bactericidas están formados por grupos funcionales característicos, por ejemplo: aminas, aldehídos. Aun­que existen métodos analíticos para monitorear esos grupos funcionales, siempre es más conveniente consultar primero al proveedor del químico, quien, suele disponer de técnicas más sencillas y específicas para el seguimiento de su producto.

En 1975, fue presentado el análisis ATP, veamos algunas características del mismo. El ATP (adenosintrifosfato) es la fuente primaria de energía bioquímica en todo proceso vivo. Las BSR utilizan ATP para reducir los sulfatos a sulfuros, el ATP es también destruido dentro de los 20 seg. de muerta la célula y su cantidad es constante en una relación ATP: volumen celular de 1: 1.

El método de análisis del ATP se basa en su determinación enzimática. Dos enzimas (luciferina y luciferasa) reaccionan con el ATP en presencia de oxígeno para producir una FOSFORESCENCIA proporcional al ATP existente en la muestra y esa fosforescencia es medida en un instrumento óptico. El método ATP mide la actividad bacteriana total. Mediante esta técnica es posible determinar la extensión de la contaminación bacteriana y evaluar bactericidas.

Existe una profunda discusión acerca del conteo de bacterias planctónicas (flotantes) para el monitoreo de la corro­sión microbiológica (MIC). En realidad una muestra de "agua planctónica "no refleja exactamente la situación existente en las superficies metálicas que se desea proteger. Además, en el mecanismo de la corrosión intervienen bacterias que no pueden ser cultivadas fuera de su hábitat natural.

Los microbicidas solamente matan a los organismos cuando los contactan (penetran su célula) de tal forma que si las masas orgánicas no son removidas, los químicos no llegan a las superficies metálicas que deben proteger. Para la remoción de esas masas es útil el "chancho" (scraper pig) y eventualmente mezclas de ácidos con surfactantes.

El exacto rol de las bacterias en la corrosión no está totalmente entendido, si bien se conocen muchos procesos metabólicos, es muy complejo el estudio de la actuación bacteriana "en concierto".

El crecimiento de material celular tiene consecuencias tanto sobre las superficies metálicas o instalaciones de tra­tamiento (filtros por ejemplo) como dentro del reservorio porque causa daño a la formación.

El desarrollo de masas microbianas que se adhieren a la superficie metálica produce fuertes condiciones reductoras debajo de ellas y causa un flujo de corriente entre las áreas menos oxigenadas y las más oxigenadas (celdas de aireación diferencial).

**3.4.4 Monitoreo de Corrosión.**

No es recomendable que se emplee una sola técnica de monitoreo de corrosión. Según el tipo de corrosión que se sospeche es conveniente adoptar al menos dos técnicas. La tabla 4 resume las diferentes técnicas disponibles en la actuali­dad.

**3.4.4.1 Técnicas de Monitoreo de Corrosión.**

Nunca confíe en un método único de monitoreo de corrosión, use varias técnicas simultáneamente y, si es posible, mantenga registros con pasión.

**Tabla 5**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **METODO** | **MEDIDA** | **COMENTARIO** |
| Cupones | Promedio de corrosión | Debe instalarse donde la |
|  | por pérdida de peso. | corrosión ocurre. |
| Niples | Definen el patrón de | Muy útil en sistemas |
|  | ataque. Puede pesarse. | de superficies difíciles |
|  |  | de remover. |
| Polarización | Mide velocidad de | Requiere fluido conductor |
| Lineal | corrosión instantánea. | (agua). Puede tener problemas |
|  | en medios agrios. |  |
| Polarización | Estima corrosión general | Usado primariamente |
| Potenciodinámica | y pitting. | para evaluar inhibido res. |
| Resistencia | La resistencia cambia | No se usa en sistemas |
| Eléctrica | con el elemento que se corroe. | Agrios debido a la |
|  | por corrosión general. | conductividad del |
|  |  | Sulfuro de hierro. |
| Electrodo de | La velocidad de aumento | Apto en sistemas agrios |
| Hidrógeno | de presión es proporcional | debe ser compensado |
|  | a la velocidad. | por temperatura. |
| Gases | Directa | Existen niveles |
| (02, H2S, C02) |  | aceptables de no corrosión. |
| Análisis de Hierro | . | No es cuantitativo en sistemas |
| Disuelto. |  | oxigenados o agrios. |
| Actividad | . | A menudo ligado al proceso |
| Bacteriana |  | corrosivo. |

Resulta conveniente citar algunas conclusiones de estudios hechos para vincular la cuestión bacteriana y el daño a la formación que su crecimiento pudiera ocasionar:

SBR formadoras de esporas, pueden sobrevivir, proliferar y permanecer activas en condiciones de reservorio (aprox .70 grados centígrados).

En reservorios con moderadas y altas porosidad, las SBR son transportadas y dispersadas a la misma velocidad que el frente de agua .Las SRB pueden dañar al reservorio por formación de biomasa y sulfuros metálicos. (Rosnes et al- SPE PE may 1991).

El daño se debió a un revoque externo con invasión somera (l cm) .Sobre el medio poroso se encontraron STS y sulfuroso Luego del tratamiento con ácido clorhídrico y dióxido de cloro, se removieron sulfuros y biomasa .Un backflow del pozo inyector indicó 61 % de pirita, mackinawita y marcasita (Cavallaro et al. -BIP junio 2001).

La producción de polisacáridos celulares es significativa en el DF por bacterias. El daño es pronunciado en testigos de alta permeabilidad donde el daño ocurrió con producción de polisacáridos.

En bajas permeabilidades, el daño de formación es por polisacáridos y bacterias .La permeabilidad con polisacáridos resultó 10 veces menor que sin polisacáridos. (Lappan, Fogler -SPEPE may 1992).

El deterioro de permeabilidad está limitado a 5-6 "(en alta permeabilidad) ya 2 "(en baja permeabilidad) .El DF por bacterias puede tratarse como SKIN EFFECT. Las bacterias pueden penetrar el medio poral, el deterioro de K ocurrirá a mayor K que a baja K. (Kalish et al. IPT-july 1964).

El mezclado de aguas ricas en sulfato con aguas de formación que contengan sustratos carbonosos facilita el agriamiento de las aguas en la zona de mezcla (crecimiento exponencial de bacterias) las diferencias de temperatura entre pozo inyector (30 grados) y pozo productor (80 grados) por ejemplo, hacen que se desarrollen micronichos de SRB de baja temperaturas con aquellas de baja temperatura. (Mc. Govern - World Expro) al -SPE PE may 1991).

**4. CONCLUSIONES**

Con el presente estudio se analiza los distintos tipos bacterias presentes en el agua de producción, las propiedades, características y comportamiento de los mismos en sistemas aerobios y anaerobios.

También se analizó cuales son los distintos tipos de tratamiento químicos, en este caso los biocidas y las características de los mismos, para poder dosificarlos en Plantas de Inyección de agua de producción, y tener el sistema controlado en cuanto al crecimiento bacteriano que se puede presentar en los sistemas de petróleo.

Para poder realizar determinar cuál es el mejor químico Biocida para utilizar en las Plantas de Tratamiento de Agua-Petróleo, es necesario realizar las metodologías de ensayo de botella y posteriormente el ensayo de campo, así se podrán seleccionar los mejores biocidas que se podrán utilizar en una Planta de proceso.

**5. BIBLIOGRAFIA.**

* TORTORA, José. Bacterias: Introducción a la Microbiología, Editorial Panamericana, Argentina, Buenos Aires, Febrero de 2011.
* BRIONES, Roberto. Microbiología: Bacterias en Agua, Editorial UNC, Argentina, Buenos Aires, Marzo de 2010.
* CINDEFI. Tratamiento Microbiológico del Agua, Argentina, Editorial CINDEFI, Argentina, Buenos Aires, Octubre de 2010.
* YPF. Manual de Selección y Control de Productos Químicos, Argentina, Buenos Aires, Julio de 2011.
* ELLEBBERGER, Robert: Análisis de aguas para recuperación secundaria, Editorial YPF, Argentina, Buenos Aires, Marzo 2010.
* CARVALLO, Curci: The Role of Bacteria in the corrosion of Oil Field Equipament, Editorial IAPG, Argentina, Buenos Aires, Marzo de 2008.
* BOIVIN, J. ;Oil Industry Biocides, Editorial MP, Argentina, Buenos Aires, Junio 2009.