

EVALUACIÓN DE LA EFICIENCIA DE BIOCIDA COMO INHIBIDOR DE LA CORROSIÓN INDUCIDA POR MICROORGANISMOS

Y. Figueroa de Gil^{1*}, Y. Bruzual¹, G. López de Gómez², C. Rodríguez¹, J. L. Prin¹, N. Bravo¹

1.- Departamento de Ciencia de los Materiales. Laboratorio de Corrosión. Instituto de Investigación en Biomedicina y Ciencias Aplicadas (IIBCA), Universidad de Oriente. Venezuela.

2.- Escuela de Ingeniería y Ciencias Aplicadas. Departamento de Mecánica. Núcleo de Anzoátegui. Universidad de Oriente. Venezuela.

* e-mail: yelidegil@gmail.com

RESUMEN

El objetivo general del presente trabajo fue evaluar la eficiencia del biocida comercial sulfato de bis[tetrakis(hidroximetil)fosfonio] conocido como THPS, sobre la corrosión inducida por microorganismos específicamente bacterias sulfato reductoras (BSR), realizándose pruebas electroquímicas en medios preparados con y sin biocida para determinar la rapidez de la corrosión y eficiencia inhibidora del mismo. Adicionalmente, se realizó un estudio morfológico (MEB y EDS) de las superficies expuestas a fin de determinar la morfología superficial del ataque corrosivo, así como la composición y distribución de los productos de corrosión. Esto último se realizó ya que a pesar del uso intensivo de inhibidores en la producción de petróleo, en la mayoría de los casos el mecanismo de acción hacia los microconstituyentes del acero se desconoce. De las evaluaciones realizadas se dedujo que el biocida THPS resultó efectivo en el control del crecimiento de BSR, presentando una acción preferencial hacia las regiones perlíticas en el acero J55, que posiblemente por su heterogeneidad estructural facilita la nucleación y fijación de cristales del producto inhibidor de la acción bacteriana. Sin embargo, en las aguas sin THPS, estas mismas zonas perlíticas son sitios preferenciales para la formación de nichos de bacterias, ya que la morfología y topografía accidentada de estas regiones, constituyen una superficie perfecta para el anclaje del exopolímero excretado por las bacterias, sustancia que es vital para el hábitat bacteriano.

Palabras Claves: biocorrosión, biocida, THPS.

ABSTRACT

The general aim of the present work was to evaluate the efficiency of the commercial biocide named THPS or bis [(tetrakis (hydroxymethyl) fosfonio] sulfate, on the corrosion induced by microorganisms, specifically the type induced by sulfate reducing bacteria (SRB). Electrochemical tests in media prepared with and without THPS were carried out to determine the corrosion rate and the inhibiting efficiency of the product. In addition, a morphologic study (SEM and EDS) of the exposed surfaces was conducted in order to determine the surface morphology of the corrosive attack, as well as the composition and distribution of the corrosion products. The above mentioned, was carried out since in spite of the intensive use of inhibitors in the production of oil, in most cases the mechanism of action towards the steel microconstituent is not known. The evaluation results showed that THPS turned out to be effective in the control of BSR's growth. A preferential action towards the protection of pearlitic regions in the J55 steel was observed and this was possibly due to the structural heterogeneity of the pearlitic formations, which facilitate the nucleation and fixation of THPS crystals thus inhibiting the bacterial action. Nevertheless, in the waters without THPS, the same pearlitic zones were preferential sites for niches formations of bacterial habitats, may be due to the rough topography and morphology of these regions which constitute a perfect surface for the anchorage of the bacterial microorganism and their metabolic products.

Keywords: Biocorrosion, Biocide, THPS.

1. INTRODUCCIÓN

La mitigación de la corrosión es un elemento fundamental para la preservación de la integridad de los sistemas industriales en el mundo y representa uno de los principales costos de operación y mantenimiento en sistemas de producción, almacenamiento y transporte de crudo.

La producción de gas y petróleo generalmente va acompañada de agua, la cual puede provenir de la formación, de la condensación, o del agua inyectada para mejorar su recuperación. Con frecuencia, los fluidos de producción también contienen bacterias y gases ácidos, tales como el sulfuro de hidrógeno (H_2S) y el dióxido de carbono (CO_2). Estos gases ácidos y las bacterias aumentan la corrosividad del agua contra el acero, y pueden reducir significativamente la vida operativa de las tuberías y equipos de producción.

Para controlar la corrosión, en la industria petrolera se usan inhibidores de corrosión, principalmente en las tuberías que llevan el petróleo y el gas de los pozos a las plantas de proceso. Anualmente, sólo en América del Norte, se invierten 1600 millones de dólares americanos aproximadamente en el consumo de inhibidores [1]. No existe, sin embargo, un solo inhibidor que se adapte a todas las situaciones. La eficiencia de un inhibidor depende no solamente de la cantidad y propiedades de los líquidos producidos ni de las propiedades del inhibidor mismo, sino también de la manera en que se aplica éste y de las condiciones de operación (temperatura, velocidad de flujo y presión) que tenga el sistema.

Cuando el número de bacterias y de otros microorganismos afectan un proceso industrial, es necesario controlarlo, para ello es indispensable el uso de biocidas, los cuales son productos químicos tóxicos para los microorganismos. Estos biocidas son utilizados a menudo para eliminar bacterias y otros organismos unicelulares del agua y son, generalmente, dosificados a un sistema para reducir eficaz y rápidamente la población microbiana [2].

Los biocidas de sulfato de tetrakis(hidroxi)metilfosfonio, conocido por el acrónimo THPS son soluciones acuosas que no contienen compuestos orgánicos volátiles. A causa de que el THPS está libre de halógenos, no contribuye a la formación de dioxinas. Por su baja toxicidad y fácil manejo cuando se compara con otros productos, el THPS proporciona la oportunidad de reducir el riesgo para la salud e incidentes con la seguridad. Debido a su excelente perfil medioambiental, el THPS ha sido aprobado para su uso en áreas sensibles a lo largo de todo el mundo y está reemplazando a productos alternativos más peligrosos.

El estudio que se presenta corresponde a la unidad de producción petrolera Jobo, ubicada en Morichal estado Monagas, la cual posee pozos productores de petróleo que cuenta con tuberías de acero al carbono API J55, que ante la agresividad del medio han presentado con frecuencia fallas de tubería ahuecada por corrosión por CO_2 , H_2S y bacterias. El objetivo general fue estudiar la eficiencia del biocida comercial THPS. Interesa determinar la velocidad de corrosión y como afecta el agua sin y con biocida a la superficie metálica y a los microconstituyentes del acero utilizado en las tuberías de producción.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Se analizó el agua proveniente de un pozo seleccionado para estudio, esto comprendió análisis fisicoquímico y análisis microbiológico para determinar las características del agua y la presencia de bacterias sulfato reductoras (BSR), las cuales se identificaron por diluciones seriadas (Norma API RP-38.) [3]. Se evaluó el biocida THPS, cuya fórmula es $[(CH_2OH)_4P]_2SO_4$, el cual fue adicionado a muestras de cortes de agua procedentes del yacimiento Jobo. Se prepararon dos series de dosificaciones a partir de una concentración de 100 ppm, y luego a diferentes concentraciones de estudio (10 ppm, 30 ppm y 50 ppm) y se incubaron a 30°C hasta observar la aparición de las colonias de color negro. Finalmente se utilizaron muestras extraídas de un tubo de producción para su estudio metalográfico (MEB y EDS) identificar los microconstituyentes presentes y luego someterlas a pruebas electroquímicas en los medios preparados con y sin biocida para determinar la rapidez de la corrosión y relacionar la velocidad de corrosión con la eficiencia inhibidora del THPS; esto se hizo mediante técnicas electroquímicas de polarización y comportamiento anódico-catódico. Adicionalmente, y para determinar el modo de acción de los medios preparados, se realizó un estudio morfológico (MEB y EDS) de las superficies expuestas a fin de determinar la morfología superficial del ataque corrosivo, así como

la composición y distribución de los productos de corrosión. Esto último se realizó ya que a pesar del uso intensivo de inhibidores en la producción de petróleo, en la mayoría de los casos el mecanismo de acción hacia los microconstituyentes del acero se desconoce.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

De la muestra de agua recolectada se pudo determinar que efectivamente se detectaron la presencia de grupos bacterianos anaeróbicos reductores de sulfato, donde el número de colonias presentes alcanzó un crecimiento de 100 000 BSR/ml como se puede constatar en la Fig.1. en la cual se puede observar el ennegrecimiento del agua y sedimento, que se produce generalmente, por la descomposición anaeróbica de compuestos orgánicos que contienen azufre o por la reducción bacteriana del sulfato resultando ser un gas ácido altamente corrosivo soluble en agua como lo es el sulfuro de hidrógeno (H_2S), donde se comporta como un ácido fuerte. Este compuesto precipita al combinarse con metales pesados y forma, en la mayoría de los casos, una película negra de sulfuro de hierro (FeS), ocasionando pérdidas localizadas de metal.

En la tabla 1, se muestran los resultados del THPS evaluado en las aguas de producción, a dosis de 10, 30 y 50 ppm y un tiempo mínimo inhibitorio de 21 días (3 semanas), presentando un control total en el crecimiento de colonias de BSR en las tres semanas de incubación disminuyéndola de 100 000 BSR ml^{-1} a 0 BSR ml^{-1} con las concentraciones de biocida de 30 y 50 ppm, teniendo una eficiencia del 100% y disminuyendo la eficiencia en un mínimo porcentaje en dosis de 10 ppm, el cual presentó un control total en el crecimiento de colonias en los 21 días de incubación de 100 000 BSR ml^{-1} a 10 BSR ml^{-1} que no es considerada como factor de crecimiento. Por otro lado, la capacidad de penetración de este biocida cumple con el criterio pre-establecido y, por lo tanto, deben ser evaluados en las industrias petroleras que presentan problemas de corrosión por BSR debido a su gran efectividad por sus componentes esenciales aptos para este tipo de bacterias. Las concentraciones obtenidas en esta investigación son consideradas a nivel de laboratorio, por lo que es interesante determinar la capacidad de penetración del biocida en el campo.

Los ensayos electroquímicos se iniciaron mediante la determinación del potencial a circuito abierto hasta que el sistema alcanzara un potencial estable. Los potenciales de corrosión medidos respecto a la condición del biocida, muestran un recorrido hacia la parte mas positiva, este cambio en el potencial es característico de biocidas de tipo anódico/catódico, las velocidades de corrosión van disminuyendo cuando se incrementa la dosis del biocida que forman una película protectora resistente que posee la capacidad para adaptarse al consorcio bacteriano, en este caso BSR, que reduce drásticamente el proceso de corrosión. (Fig 2). De las pruebas electroquímicas, se determinó que la velocidad de corrosión se reduce en 39,27% al utilizar el THPS con la dosificación óptima de 30 ppm, donde se encontró una eficiencia de inhibición 100 %. (Tabla 2).

En las superficies expuestas a las aguas con THPS se observaron picaduras diminutas en las zonas ferríticas, especialmente en zonas con inclusiones o impurezas ricas en aluminio; sin embargo, las regiones perlíticas no presentaron picaduras y fueron cubiertas por un producto constituido principalmente por P, S, Cl y Ca (Fig. 3).

De estas observaciones se dedujo que el biocida utilizado tiene una acción preferencial hacia las regiones perlíticas, que posiblemente por su heterogeneidad estructural facilita la nucleación y fijación de cristales del producto inhibidor de la acción bacteriana. Sin embargo, en las aguas sin THPS, estas mismas zonas perlíticas son sitios preferenciales para la formación de nichos de bacterias, ya que la morfología y topografía accidentada de las regiones perlíticas, constituyen una superficie perfecta para el anclaje del exopolímero excretado por las bacterias, que es vital para el habitat bacteriano. Cabe destacar, que estas observaciones estarían en concordancia con lo establecido por Dugstad [4], quien estudió la corrosión de aceros al carbono y determinó que el grado de protección de un inhibidor aumenta con todos aquellos factores que restrinjan el transporte de productos de reacción de la superficie y que puedan servir de anclaje a los productos de corrosión que forman una barrera protectora entre el metal y el medio.

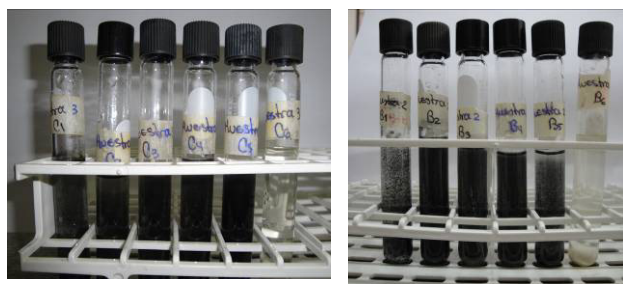


Figura 1. Crecimiento bacteriano 100 000 BSR ml⁻¹

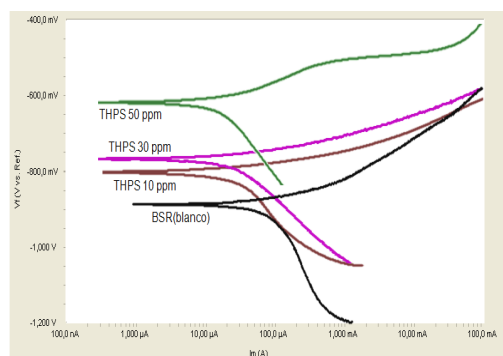


Figura 2. Curvas de polarización potenciodinámica del acero al carbono J-55 en medio BSR con THPS.

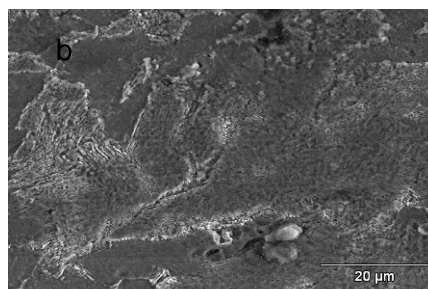
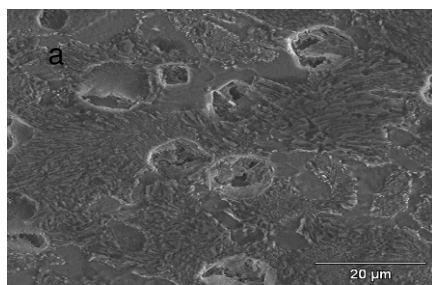


Figura 3. Morfología superficial de las muestras expuestas al agua de yacimiento. (a) Sin biocida. (b) Con biocida THPS.

Tabla 1. Concentración mínima inhibitoria a un tiempo de 21 días del biocida a base de THPS presentando el número de BSR ml⁻¹

Semanas de tratamiento	10ppm	30 ppm	50 ppm
1	10	0	0
2	10	0	0
3	10	0	0

Tabla2. Parámetros electroquímicos del acero J-55 en medio de BSR con de dosis de biocida THPS.

Biocida THPS (ppm)	I_{corr} ($\mu A cm^{-2}$)	E_{corr} (mV)	V_{corr} ($mm años^{-1}$)
Blanco	76,10	-869,0	$896,7 \times 10^{-3}$
10	40,70	-804,0	$472,7 \times 10^{-3}$
30	30,30	-764,0	$351,8 \times 10^{-3}$
50	22,80	-614,0	$264,8 \times 10^{-3}$

4. REFERENCIAS

- [1]. Hopkins P, Unger M. Curso de integridad en evaluación de defectos en ductos de transporte de hidrocarburos. Fundación Concalidad, Tecniconrol, Penspen Integrity. Cap J,. p. 2, Bogotá, Colombia, 2005.
- [2]. Chapman, J. Int. Biodet. Biodeg., 2003, (51): 133-138.
- [3]. Norma API RP-38. "Recommended Practice for Biological Analysis of Subsurface Injection Waters". Third Edition CIT. INTEVEP. 1975.
- [4]. A. Dugstad. CORROSION. National Association of Corrosion Engineers. (31). Houston Texas, 1998